

T.C.

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

2-AMİNOTİAZOLÜN POLİMERLEŞTİRİLMESİ VE
POLİ(2-AMİNOTİAZOL)'ÜN MODİFİYE ELEKTROT OLARAK
KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

HAKAN ÇİFTÇİ

MART 2009

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürünün onayı.

19/03/2009

Doç. Dr. Burak BİRGÖREN
Müdür V.

Bu tezin Doktora tezi olarak Kimya Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumu ve Doktora tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Ahmet M. ÖNAL

Prof. Dr. Gülsu AKIN ÖKTEM

Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM

Doç. Dr. Hasan Nur TESTERECİ

ÖZET

2-AMİNOTİAZOLÜN POLİMERLEŞTİRİLMESİ VE POLİ(2-AMİNOTİAZOL)'ÜN MODİFİYE ELEKTROT OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

ÇİFTÇİ, Hakan

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Doktora tezi

Danışman: Prof. Dr. Zeki ÖKTEM

Ortak Danışman: Doç. Dr. Hasan Nur TESTERECİ

Mart 2009, 140 sayfa

Bu çalışmada 2-aminotiazol, AT, elektrokimyasal ve kimyasal yöntemlerle polimerleştirilmiştir. Her iki yöntemde de polimerleşme verimine etki eden faktörler incelenmiş ve elde edilen polimerlerin yapısal ve termal özelliklerinin analizleri ile polimerleşme mekanizmaları belirlenmeye çalışılmıştır. Sentezlenen polimerler Pt ve camısı karbon elektrotlarının modifiye edilmesinde kullanılmıştır. Üzerleri poli(2-aminotiazol) kaplanarak hazırlanan modifiye elektrotlar Ag^+ ve Cu^{2+} iyonu analizlerinde kullanılmıştır.

Dönüşümlü voltametri çalışmaları sonucunda AT'nin yükseltgenme potansiyeli (+)2800 mV olarak bulunmuştur. Polimerleşmeler asetonitril-tetrabütülamonyum tetrafloroborat, $CH_3CN-TBABF_4$, çözücü-elektrolit çifti içerisinde (+)2800 mV sabit potansiyelde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen poli(2-aminotiazol)'ün, PAT-EP, sayı ortalama molekül kütlesi, M_n , 7322

g/mol olarak bulunmuştur. PAT-EP'nin FT-IR ve ¹H-NMR analizleri polimerleşmenin tiazol halkasına bağlı –NH₂ grupları üzerinden ilerlediğini göstermiştir. Camı geçiş sıcaklığı, T_g, 140°C olarak bulunan PAT-EP'nin iletkenliği ise 10⁻⁶ S/cm değerlerinde ölçülmüştür. PAT-EP'nin I₂ ile doplandığında ise iletkenliğinin 10⁻³ S/cm değerlerine çıktığı da bulunmuştur.

Elektrokimyasal polimerleşmenin yanı sıra AT, FeCl₃·6H₂O ile kimyasal olarak da polimerleştirilmiştir. AT'nin 1,4-dioksan içerisinde FeCl₃·6H₂O ile polimerleştirilmesiyle elde edilen poli(2-aminotiazol)'ün, PAT-KP, M_n değeri ise 28517 g/mol olarak bulunmuştur. PAT-KP'nin FT-IR ve ¹H-NMR analizleri elektrokimyasal polimerleşmenin aksine, kimyasal polimerleşmenin tiazol halkasının açılması ile ilerlediğini göstermiştir. Termal analiz çalışmaları PAT-KP'nin T_g değerinin 126°C olarak gösterirken polimerin iletkenliği ise 10⁻⁴ S/cm olarak ölçülmüştür.

Anodik sıyırma voltametri çalışmaları PAT-EP'nin DMSO çözeltisi damlatılarak ve çözücüsü buharlaştırılarak yüzeyi polimer filmle kaplanan camı karbon elektrotu, PAT-CK elektrotu, ile sabit potansiyel uygulayarak polimer filmle kaplanan Pt elektrotu, PAT-Pt elektrotu, kullanılmıştır. PAT-CK elektrotu Cu²⁺ iyonu analizlerinde PAT-Pt elektrotu ise Ag⁺ iyonu analizlerinde kullanılmıştır. Çalışmalar PAT-CK elektrotunun Cu²⁺ iyonu analizlerinde kullanılabileceğini, PAT-Pt elektrotunun ise yüksek Ag⁺ iyonu duyarlılığına sahip olduğunu göstermiştir.

Anahtar kelimeler: 2-Aminotiazol, Poli(2-aminotiazol), Elektrokimyasal Polimerleşme, İletken Polimer, Sıyırma Voltametri

ABSTRACT

POLYMERIZATION OF 2-AMINOTHIAZOLE AND INVESTIGATION OF THE USABILITY OF POLY(2-AMINOTHIAZOLE) AS MODIFIED ELECTRODE

ÇİFTÇİ, Hakan

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, Ph. D. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Zeki ÖKTEM

Co-Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hasan Nur TESTERECİ

March 2009, 140 pages

In this study 2-aminothiazole, AT, was polymerized by electrochemical and chemical methods. For each method, the factors affecting the yield of the polymerization were examined. In order to find out the polymerization mechanism, structural and thermal properties of the polymers were analyzed. Obtained polymers were used in the modification of Pt and glassy carbon electrodes, also. The modified electrodes were prepared by forming a poly(2-aminothiazole) film on the electrode surfaces and used in the measurement of Ag^+ and Cu^{2+} ions.

Oxidation potential of AT was determined by the cyclic voltammetry measurements as (+)2800 mV. Electrochemical polymerization was studied in acetonitrile-tetrabutylammonium tetrafluoroborate, $\text{CH}_3\text{CN-TBABF}_4$, solvent-electrolyte couple at (+)2800 mV. The number average molecular weight, M_n , of the obtained poly(2-aminothiazole), PAT-EP, was found to be 7322 g/mol. FT-IR and $^1\text{H-NMR}$ analyses indicated a polymerization

mechanism that proceeds through the reaction of -NH_2 groups of the thiazole ring. Glass transition temperature, T_g , and conductivity of PAT-EP were measured as 140°C and 10^{-6} S/cm respectively. It was found that the conductivity of PAT-EP increased up to 10^{-3} S/cm upon I_2 doping.

Beside the electrochemical polymerization, AT was polymerized chemically by using $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, also. M_n of poly(2-aminothiazole), PAT-KP, which was obtained from the polymerization of AT in 1,4-dioxane with $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, was found to be 28517 g/mol. On the contrary of electrochemical polymerization, FT-IR and $^1\text{H-NMR}$ analyses indicated a polymerization mechanism that proceeds by the opening of thiazole ring. Thermal studies indicated the T_g of PAT-KP as 126°C while the conductivity was measured as 10^{-4} S/cm.

The modified glassy carbon electrode, PAT-CK, which was prepared by forming a polymer film on the electrode surface by dropping and evaporating the DMSO solution of PAT-EP and the modified Pt electrode, PAT-Pt, which was prepared by forming a polymer film on the electrode surface by applying a constant potential, were used in the anodic stripping voltammetry studies. PAT-CK electrode was used for the measurement of Cu^{2+} ions while the measurement of Ag^+ ions was conducted with PAT-Pt electrode. Studies showed that PAT-CK electrode could be used for the measurement of Cu^{2+} ions and high sensitivity of PAT-Pt electrode toward Ag^+ ions.

Key Words: 2-Aminothiazole, Poly(2-aminothiazole), Electrochemical Polymerization, Conducting Polymer, Stripping Voltammetry

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmalarımda bana destek olan ve her konuda yardımını gördüğüm danışman hocam Sayın Prof. Dr. Zeki ÖKTEM'e sonsuz teşekkür ederim. Ayrıca ortak danışman hocam Sayın Doç. Dr. Hasan Nur TESTERECİ'ye ve Tez İzleme Komitesinde bulunan ve görüşleri ve yardımlarıyla çalıőmalarıma katkıda bulunan Sayın Prof. Dr. Ahmet ÖNAL hocama ve yine desteklerini gördüğüm Sayın Prof. Dr. Gülsu AKIN ÖKTEM hocama teşekkür ederim.

Çalıőmalarım boyunca desteklerini aldığım çalışma arkadaşlarıma da teşekkür ederim.

Ayrıca çalıőmalarım boyunca desteklerini benden esirgemeyen anneme, babama, eőime ve kızıma ayrı ayrı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Polimerlerde Elektriksel İletkenlik	2
1.1.1. İletkenlik Mekanizması	4
1.2. İletken Polimer Hazırlanmasında Doplama İşlemi.....	6
1.2.1. Polaron ve Bipolaron Oluşumu	7
1.3. İletken Polimerler	10
1.3.1. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları	17
1.4. Elektrokimyasal Polimerleşme	19
1.4.1. Yükseltgenme-İndirgenme Davranışının Belirlenmesi	20
1.4.2. Elektroliz	22
1.4.3. Elektrot, Çözücü ve Elektrolit	23
1.5. Politiazoller.....	24
1.6. İletkenlik Ölçüm Teknikleri	29
1.7. Modifiye Elektrotlar	30
1.8. Sıyırma Yöntemleri	33
1.9. Çalışmanın Amacı.....	36
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	37

2.1. Kimyasallar	37
2.2. DV, SPE ve ASV Ölçümleri	38
2.3. Elektroliz	39
2.4. Kimyasal Polimerleşme	40
2.5. Örneklerin Yapısal, Termal ve İletkenlik Analizleri	41
2.5.1. Klor ve Demir Analizleri	42
2.6. Sayı Ortalama Molekül Kütlesinin Belirlenmesi	43
2.7. Anodik Sıyırma Voltametri	44
2.7.1. Cu ²⁺ Analizleri	44
2.7.1.1. PAT-CK Elektrotunun Hazırlanması	44
2.7.1.2. PAT-CK Elektrotunun Zenginleştirilmesi ve Cu ²⁺ Analizleri	45
2.7.2. Ag ⁺ Analizleri	46
2.7.2.1. PAT-Pt Elektrotunun Hazırlanması	46
2.7.2.2. PAT-Pt Elektrotunun Zenginleştirilmesi ve Ag ⁺ Analizleri	46
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	48
3.1. Dönüşümlü Voltametri Sonuçları	48
3.2. Poli(2-aminotiazol)	57
3.2.1. Poli(2-aminotiazol)'ün Elektrokimyasal Sentezi	57
3.2.2. Poli(2-aminotiazol)'ün Kimyasal Sentezi	58
3.2.3. Sıcaklık Etkisi	59
3.2.4. Monomer Değişimi Etkisi	63
3.2.5. Elektrolit Etkisi	65
3.2.6. Polimer Oluşumunun Zamanla Değişimi	65
3.2.7. FeCl ₃ ·6H ₂ O Değişiminin Polimerleşme Verimine Etkisi	67
3.2.8. Post Polimerleşme	68

3.3. Molekül Kütlesi ve Elementel Analiz Sonuçları	68
3.4. FT-IR Analizleri	80
3.5. ¹ H-NMR Analizleri ve Polimerleşme Mekanizması	84
3.6. UV Analizleri	94
3.7. İletkenlik Ölçümleri	95
3.8. Poli(2-aminotiazol)'ün Termal Özellikleri	95
3.9. Poli(2-aminotiazol)'ün SEM Analizleri	99
3.10. PAT-CK elektrotunun Cu ²⁺ İyonu Analizlerinde Kullanılması	100
3.10.1. Cu ²⁺ İle Zenginleştirmeye Çözelti pH'sının Etkisi	105
3.10.2. Cu ²⁺ İle Zenginleştirmeye Süre Etkisi	106
3.10.3. Cu ²⁺ İle Zenginleştirmeye Cu ²⁺ Derişimi Etkisi	107
3.11. PAT-Pt Elektrotunun Ag ⁺ İyonu Analizlerinde Kullanılması	108
3.11.1. Ag ⁺ İle Zenginleştirmeye Çözelti pH'sının Etkisi	118
3.11.2. Ag ⁺ İle Zenginleştirmeye Süre Etkisi	119
3.11.3. Ag ⁺ İle Zenginleştirmeye Ag ⁺ Derişimi Etkisi	120
3.11.4. PAT-Pt Elektrotunun Seçicilik Özelliklerinin Belirlenmesi	121
3.11.4.1. PAT-Pt Elektrotunun Ag ⁺ Duyarlılığına Ni ²⁺ Etkisi	122
3.11.4.2. PAT-Pt Elektrotunun Ag ⁺ Duyarlılığına Co ²⁺ Etkisi	123
3.11.4.3. PAT-Pt Elektrotunun Ag ⁺ Duyarlılığına Al ³⁺ Etkisi	125
3.11.4.4. PAT-Pt Elektrotunun Ag ⁺ Duyarlılığına Cu ²⁺ , Pb ²⁺ Etkisi ...	125
4. SONUÇLAR	129
KAYNAKLAR	133

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL

1.1. Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde band aralığı.....	5
1.2. Maddelerin iletkenlik değerleri.....	5
1.3. Poliasetilen üzerinde doplama ile oluşan hata merkezleri.....	8
1.4. Polaron ve bipolaron yapılarında band modeli	9
1.5. Atlama kuralına göre iletkenlik	10
1.6. Heteroaromatik halkasal bileşiklerin polimerleşme mekanizması	12
1.7. Anilinin elektrokimyasal polimerleşme mekanizması	14
1.8. Poliemeraldin tuzu oluşum mekanizması	14
1.9. 2-Aminoflorenin elektrokimyasal polimerleşme mekanizması	16
1.10. DV Hücresi.....	21
1.11. H-Tipi elektroliz hücresi.....	22
1.12. 2-Amino-4-feniltiazol ve 2-amino-4-(4-metoksifenil)tiazolün polimerleşme mekanizması.....	27
1.13. Dört nokta iletkenlik ölçüm tekniği.....	30
1.14. Film kaplı elektrotlarda olası tepkime mekanizmaları.....	32
3.1. 2-Aminotiazolün DMSO içindeki dönüşümlü voltamogramı.....	49
3.2. 2-Aminotiazolün DMF içindeki dönüşümlü voltamogramı.....	49
3.3. 2-Aminotiazolün dönüşümlü voltamogramı	51
3.4. 2-Aminotiazolün çok döngülü dönüşümlü voltamogramı	51
3.5. Poli(2-aminotiazol)'ün çok döngülü dönüşümlü voltamogramı	52
3.6. AT'nin $\text{CH}_3\text{CN}+\text{BF}_3$ -dieterat içindeki dönüşümlü voltamogramı	53
3.7. HCl(aq) çözeltisinde AT'nin dönüşümlü voltamogramı.....	53

3.8. Akım fonksiyonunun tarama hızı ile değişimi	56
3.9. Maksimum pik akımının tarama hızı ile değişimi.....	56
3.10. PAT-EP oluşumunun sıcaklıkla değişimi	60
3.11. $\ln(1/1\text{-dönüşüm})\text{-zaman}$ eğrisi	62
3.12. $\ln k\text{-(}1/T\text{)}$ eğrisi	62
3.13. PAT-KP oluşumunun sıcaklıkla değişimi.....	63
3.14. PAT-EP oluşumunun AT deşişimi ile değişimi	64
3.15. PAT-KP oluşumunun AT deşişimi ile değişimi	64
3.16. PAT-EP oluşumunun zamanla değişimi.....	66
3.17. PAT-KP oluşumunun zamanla değişimi.....	66
3.18. PAT-KP oluşumunun $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ deşişimi ile değişimi	67
3.19. PAT-EP'nin donma noktası alçalması deşişim eğrisi.....	69
3.20. PAT-KP'nin donma noktası alçalması deşişim eğrisi.....	70
3.21. Poli(2-aminotiazol)- FeCl_3 örneğinin EDS spektrumu	78
3.22. 2-Aminotiazolün FT-IR spektrumu	81
3.23. Poli(2-aminotiazol)-EP- <i>film</i> 'in FT-IR spektrumu	82
3.24. Poli(2-aminotiazol)-EP- NaClO_4 'ün FT-IR spektrumu.....	83
3.25. Poli(2-aminotiazol)-EP- <i>çözelti</i> 'nin FT-IR spektrumu.....	83
3.26. Poli(2-aminotiazol)-KP'nin FT-IR spektrumu	84
3.27. 2-Aminotiazolün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	85
3.28. Poli(2-aminotiazol)-EP- <i>film</i> 'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	86
3.29. Poli(2-aminotiazol)-EP- <i>çözelti</i> 'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	86
3.30. Poli(2-aminotiazol)-EP- NaClO_4 'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	87
3.31. 2-Aminotiazolün elektrokimyasal polimerleşmesi.....	88
3.32. Poli(2-aminotiazol)-KP'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	90

3.33. UV spektrumları	94
3.34. PAT-EP'nin DSC termogramı.....	96
3.35. PAT-KP'nin DSC termogramı.....	96
3.36. PAT-EP'nin TGA/DTA termogramı.....	97
3.37. PAT-KP'nin TGA/DTA termogramı.....	99
3.38. a) PAT-EP ve b) PAT-KP'nin SEM fotoğrafı	100
3.39. 0.1 M NaCl(aq) çözeltisinin dönüşümlü voltamogramı	101
3.40. 1.8×10^{-4} M Cu(NO ₃) ₂ (aq) çözeltisinin dönüşümlü voltamogramı.....	102
3.41. Cu ²⁺ zenginleştirilmiş PAT-CK'nın NaCl(aq)'daki DV'si.....	103
3.42. PAT-ITO-EP elektrotunun EDS spektrumu	104
3.43. PAT-CK elektrotunun Cu ²⁺ duyarlılığına pH etkisi.....	105
3.44. PAT-CK'nın Cu ²⁺ duyarlılığına zenginleştirme süresi etkisi.....	106
3.45. PAT-CK'nın Cu ²⁺ duyarlılığına Cu ²⁺ derişimi etkisi.....	107
3.46. PAT-Pt elektrotunun KNO ₃ (aq)'daki DV'si.....	108
3.47. 3×10^{-4} M AgNO ₃ çözeltisinin Pt elektrotlu DV'si	110
3.48. Ag ⁺ ile zenginleştirilmiş PAT-Pt elektrotunun KNO ₃ (aq)'daki DV'si	110
3.49. PAT-ITO elektrotunun EDS spektrumu	111
3.50. Ag ⁺ ile zenginleştirilmiş PAT-Pt elektrotunun DV'si.....	113
3.51. Ag ⁺ ile zenginleştirilmiş (+)500 mV ön potansiyelli PAT-Pt'nin DV'si..	113
3.52. Ag ⁺ ile zenginleştirilmiş (-)500 mV ön potansiyelli PAT-Pt'nin DV'si..	114
3.53. Ön potansiyelin PAT-Pt elektrotunun Ag ⁺ duyarlılığına etkisi.....	115
3.54. PAT-Pt elektrotunun FT-IR spektrumu	117
3.55. PAT-Pt elektrotunun Ag ⁺ duyarlılığına pH etkisi.....	119
3.56. PAT-Pt elektrotunun Ag ⁺ duyarlılığının zamanla değişimi	120
3.57. PAT-Pt elektrotunun Ag ⁺ duyarlılığına Ag ⁺ derişimi etkisi.....	121

3.58. PAT-Pt elektrotunun Ag^+ duyarlılığına Ni^{2+} etkisi	123
3.59. PAT-Pt elektrotunun Ag^+ duyarlılığına Co^{2+} etkisi	124
3.60. PAT-Pt elektrotunun Ag^+ duyarlılığına Cu^{2+} etkisi	127
3.61. PAT-Pt'nin Ag^+ duyarlılığına Co^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} ve Cu^{2+} etkisi	128

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE

1.1. Bazı iletken polimerlerin yapıları	3
3.1. Farklı çözücü-elektrolit çiftlerinde AT'nin DV sonuçları	55
3.2. AT'nin farklı başlatıcılarla polimerleştirilmesi.....	58
3.3. Elementel analiz sonuçları	71
3.4. Ni ²⁺ iyonunun PAT-Pt elektrotunun Ag ⁺ duyarlılığına etkisi.....	122
3.5. Co ²⁺ iyonunun PAT-Pt elektrotunun Ag ⁺ duyarlılığına etkisi.....	124
3.6. Al ³⁺ iyonunun PAT-Pt elektrotunun Ag ⁺ duyarlılığına etkisi	125
3.7. Cu ²⁺ iyonunun PAT-Pt elektrotunun Ag ⁺ duyarlılığına etkisi	126

1.GİRİŞ

Polimerler ilk kullanımlarından bu yana yalıtkan malzemeler olarak bilinmişler ve bu amaçla kullanılmışlardır. 1970'li yıllardan sonra bazı polimerlerin elektrik akımını iletebildikleri gözlenmiştir. Polimerlerin metallere göre daha hafif olmaları, daha kolay şekillendirilebilmeleri, ucuz olmaları ve metallerdeki korozyon problemlerinin polimerlerde görülmemesi gibi nedenlerle iletken polimerler üzerine çalışmalar birçok araştırmacının ilgi odağını oluşturmuştur.

İletken polimer filmlerin, yük taşıma mekanizmalarını açıklayabilmek amacıyla iki farklı model geliştirilmiştir. Bu modellerden birinde polimer zinciri üzerindeki yükler ve eşleşmemiş elektronlar büyük oranda monomer birimleri üzerinde delokalize olduğu ve delokalize band modelinin elektriksel iletkenliği sağlamada asıl işlevci olduğu kabul edilirken diğer modelde polimer zinciri üzerindeki yüklerin lokalize halde bulunduğu kabul edilmektedir.

Günümüzde polipirol, polianilin, politiyofen, polifuran gibi çok sayıda polimerin iletken olduğu bilinmekte ve bazılarının toz, süspansiyon, film ya da levhalar halinde ticari üretimleri yapılmaktadır^(1,2). Polipirol ve polianilin iletken polimerler içinde özel yerleri olup her iki polimer de organik metal olarak adlandırılmaktadır.

Uygun elektron alıcı ya da vericilerle yük transferi gerçekleştirebilen konjuge sistemler ya da yapısındaki elektronlarla yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayabilen polimerler iletken polimerler olarak tanımlanmaktadır.

Bilinen en eski iletken polimerlerden biri olan polianilin ilk olarak 1862 yılında H. Letheby⁽³⁾ tarafından sentezlenmiştir. Standart koşullarda anilinün yükseltgenmesiyle elde edilen maddeye anilin siyahı denilmiş ve boya ve baskı çalışmalarında kullanılmıştır. İletken polimerlerin araştırılması 1970'li yıllarda başlamış ve bu alanda en büyük gelişme H. Shirakawa ve arkadaşlarının⁽⁴⁾ poliasetilen filmlerin iyot, flor ve klor buharına tutularak yükseltgendiğinde polimerin iletkenlik değerlerinin 10^9 kat artarak 10^5 S/cm seviyelerine çıktığını bulmaları ile olmuştur. H. Shirakawa ve arkadaşları, bu buluşlarından dolayı 2000 yılı Kimya Nobel ödülünü almışlardır. İletken olduğu bilinen bazı polimerlerin yapıları Çizelge 1.1'de gösterilmiştir.

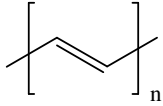
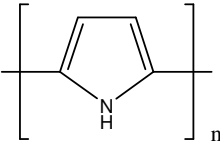
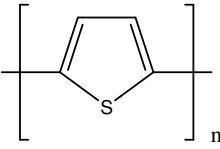
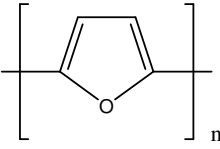
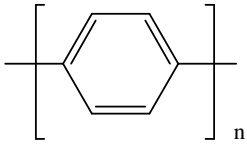
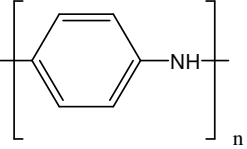
1.1. Polimerlerde Elektriksel İletkenlik

Yapılan ilk çalışmalarda iletken polimer sentezi polimerlerin metal tozları ile karıştırılarak iletkenliğin polimer örgüsüne sokulan metal faz üzerinden sağlanması ile gerçekleştirilmiştir. Uygulanan diğer bir yöntemde ise polimerler çeşitli tuzlarla karıştırılarak iyonik iletkenlikten yararlanılmıştır. Her iki yöntemde de yalıtkan polimer, iletkenliği sağlayan diğer bileşen için taşıyıcı fazı oluşturmaktadır. Ancak, bu yöntemlerle hazırlanan sistemlerin iletkenliklerinin metallere göre çok düşük düzeylerde kaldığı bildirilmiştir⁽⁵⁾.

Polimerin elektriksel iletkenlik gösterebilmesi için polimer zincirlerinde zincir boyunca elektronların taşınmasını sağlayacak uygun yapının olması gerekir. Böyle bir yapı, zincir yapısında konjuge çift bağlar bulunduran polimerler için geçerlidir. Ancak, yapıda bulunan konjugasyon yüksek iletkenlik için yeterli değildir. Konjuge çift bağ içeren polimerlerin

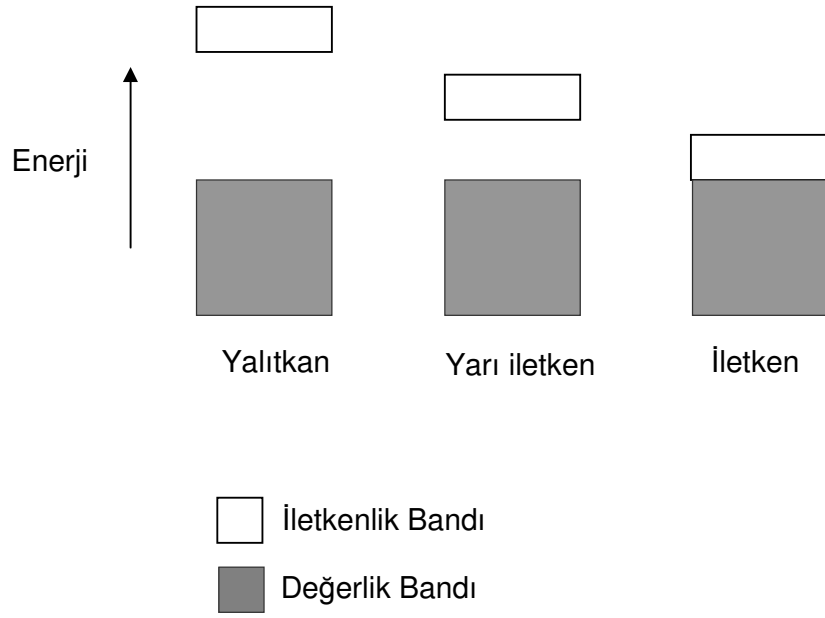
iletkenliklerinin artırılması için doplanmaları gerekir. Doplama işlemiyle polimere iletkenliği artıracak elektronlar verilebilirken polimerden elektronlar da alınabilmektedir. Polimerin elektron kaybetmesi yapısında pozitif yüklü merkezlerin oluşmasına neden olmaktadır. Pozitif yüklü bir merkeze elektron geçişi olurken elektronunu veren noktada yeniden pozitif yüklü bir merkez oluşmaktadır. Elektron geçişlerinin zincirler boyunca ve zincirler arasında art arda tekrarlanmasıyla ise elektrik iletilmektedir⁽⁵⁾.

Çizelge 1.1. Bazı iletken polimerlerin yapıları

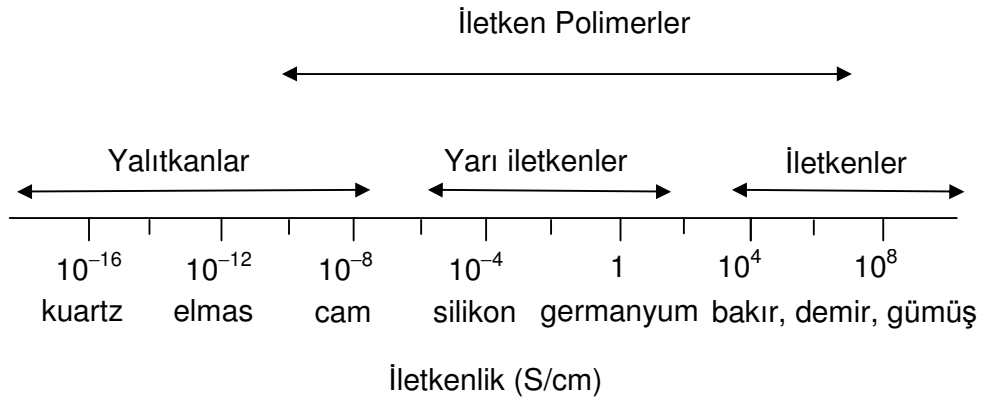
Polimer	Yapı	Dopant	İletkenlik ($S \cdot cm^{-1}$)
Poliasetilen		I_2, Br_2, AsF_5	1×10^4 (4,6)
Polipirol		BF_4^-, BF_3	$10^{-1} - 10^2$ (7,8)
Politiyofen		I_2	8×10^1 (9)
Polifuran		BF_4^-, ClO_4^-	$(2-8) \times 10^1$ (10,11)
Polifenil		AsF_5	3×10^{-1} (12)
Polianilin		HCl, I_2	$(1-5) \times 10^1$ (13,14)

1.1.1. İletkenlik Mekanizması

İletkenliği sağlayan ve serbest hareket eden elektronlar enerjilerine göre belirli bir enerji düzeyinde hareket ederler. İki atomlu bir molekülde atomlar bağ yaptıklarında iki farklı enerji düzeyi oluştururlar. Bu enerji düzeylerinden elektronların bulunabileceği enerji düzeyine bağ enerji düzeyi (bağ orbitali) ve elektronların bulunmadığı boş enerji düzeyine de karşı bağ enerji düzeyi (karşı bağ orbitali) denir. Bağ enerji düzeyindeki elektronlar ısı ve ışık etkisiyle yeterli enerjiyi alarak yüksek enerji seviyesinde bulunan karşı bağ enerji düzeyine çıkabilirler. Molekln yapısındaki atom sayısı arttıka yapıya yeni bağ ve karşı bağ enerji düzeyleri eklenir. Sonsuz sayıda atomdan oluşan moleküllerde ise, bağ ve karşı bağ enerji düzeyleri kendi ilerinde ayırt edilemeyen, sürekli görünümde olan ve band adı verilen enerji düzeylerini oluştururlar. Bağ orbitallerinin oluşturduğu banda değerlik (valans) bandı, karşı bağ orbitallerinin oluşturduğu banda ise iletkenlik bandı adı verilmektedir. Bu iki band arasındaki aralığa band aralığı (band eşiği) ve bu aralığı geçmek için gerekli olan enerjiye ise band eşik enerjisi denilmektedir. Yalıtkan, yarı-iletken ve iletkenlerdeki değerlik ve iletkenlik bandları, band aralıkları ile birlikte enerjilerine göre Şekil1.1'de gösterilmiştir. İletken polimerler, metaller ve yalıtkanlar arasında bir iletkenlik değerine sahip olabilen malzemeler olup iletkenlikleri doplamayla metallerin iletkenliklerine yakın değerlere çıkarılabilmektedir⁽¹⁵⁾ (Şekil 1.2).



Şekil 1.1. Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde band aralığı



Şekil 1.2. Maddelerin iletkenlik değerleri⁽¹⁶⁾

1.2. İletken Polimer Hazırlanmasında Doplama İşlemi

İletken polimer hazırlamada doplama, iletkenliği artırmak amacıyla konjuge π -bağlara sahip bir polimerin uygun bir reaktif ile indirgenmesi ya da yükseltgenmesi işlemidir⁽¹⁷⁾. Doplama işleminde kullanılan indirgen ya da yükseltgen reaktife dopant adı verilir. Polimerler ışınlama, iyon değişimi, elektrokimyasal, gaz fazında ve çözültide olmak üzere çeşitli yöntemlerle doplanabilmektedir⁽¹⁸⁾. Doplama ile polimerlerin değerlik bandındaki elektronlar ya yükseltgen bir reaktif ile koparılıp değerlik bandı pozitif hale getirilmekte ya da indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına bir elektron verilmektedir. Bu işlemler, yükseltgenmeye karşılık olmak üzere p-türü doplama ve indirgenmeye karşılık olmak üzere n-türü doplama olarak isimlendirilir. Doplama işleminde dopant molekülleri ile zincirlerdeki atomlar arasında yer değişimi gerçekleşmez. Dopant molekülleri sadece elektronların enerji bandlarından geçişlerini kolaylaştırır.

Fotodoplama yönteminde dopant kullanılmaz. Polimer, sahip olduğu band eşiği enerjisinden çok daha yüksek enerjili radyasyona tutularak elektronların band eşiğini geçmesi sağlanır⁽¹⁹⁾. Kimyasal doplama işleminde ise AsF_5 , SbF_5 , AlCl_3 , FeCl_3 , ZrCl_4 , Br_2 ve I_2 gibi birçok molekül dopant olarak kullanılmaktadır⁽²⁰⁻²³⁾. AsF_5 ve I_2 ilk kullanılan yükseltgen dopantlardır⁽⁶⁾. Ayrıca, HCl , HNO_3 ve H_2SO_4 gibi kuvvetli asitlerin de proton dopantları olarak kullanıldığı bildirilmiştir⁽¹⁾.

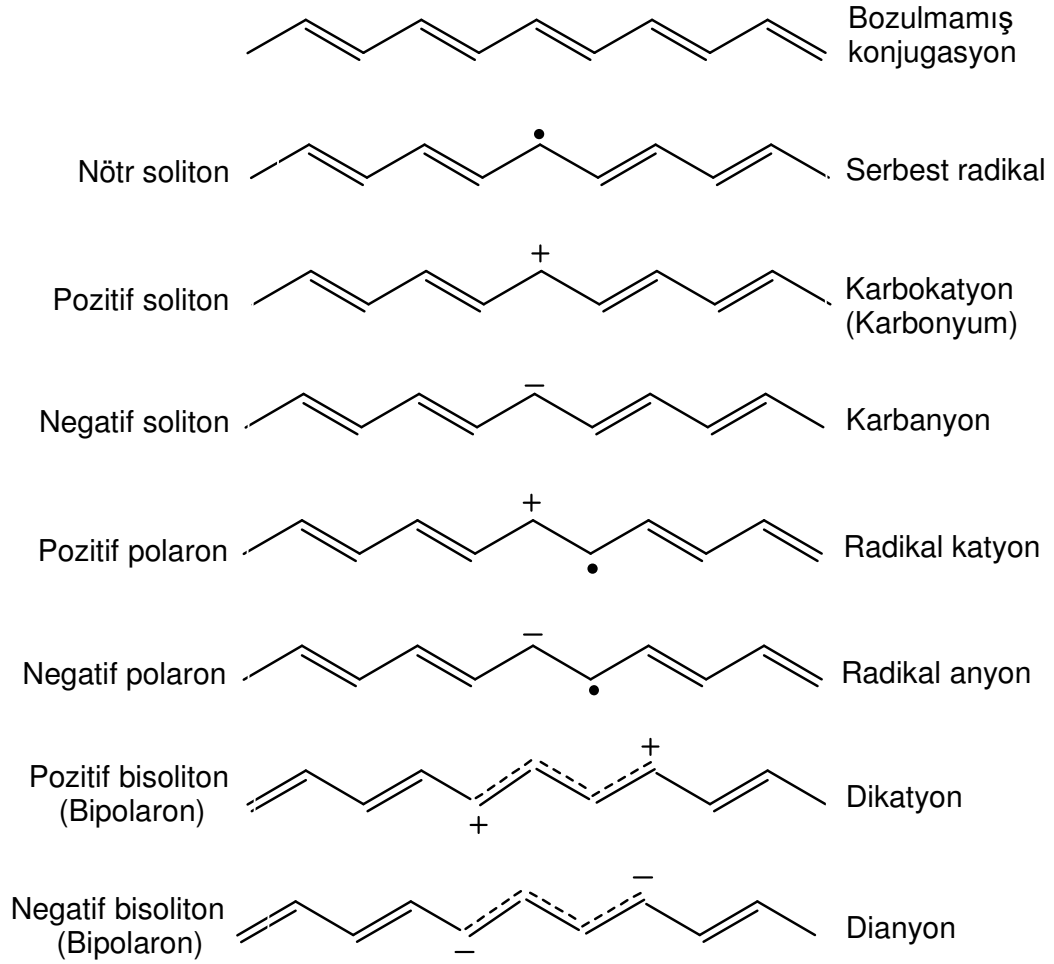
Elektrokimyasal doplama işleminde, polimerin yükseltgenmesi ya da indirgenmesi elektrik akımı ile sağlanır ve karşıt iyon elektrik alanı ile elektrolit çözültisinden elektrotlara çekilir. Elektron alıcı bir grubun polimere

doplanması diğler bir deyişle polimerin yükseltgenmesi anotta gerçekleşir. Polimere uygulanan potansiyel yeterli olmadığında elektrokimyasal doplama durur. Elektrokimyasal doplama kimyasal doplamaya benzer bir şekilde ilerler. Ancak, elektrokimyasal doplamada polimerin yükseltgenme ya da indirgenmesi güç kaynağı ile sağlanırken gerekli karşıt iyon destek elektrolitten sağlanır⁽⁸⁾.

Bir yarı iletkende elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına çıkmasıyla sistemde bir değışiklik gözlenmez. Ancak, iletken polimerlerde elektriksel uyarma ile zincirden zincire yük transferi gerçekleşirken polimer zincirleri üzerinde bazı hata merkezleri oluşur. Farklı spin-yük konfigürasyonuna sahip bu hatalar soliton ya da polaron olarak adlandırılır. Poliasetilen zinciri üzerinde doplama ile oluşan bazı hata merkezleri Şekil 1.3'de gösterilmiştir.

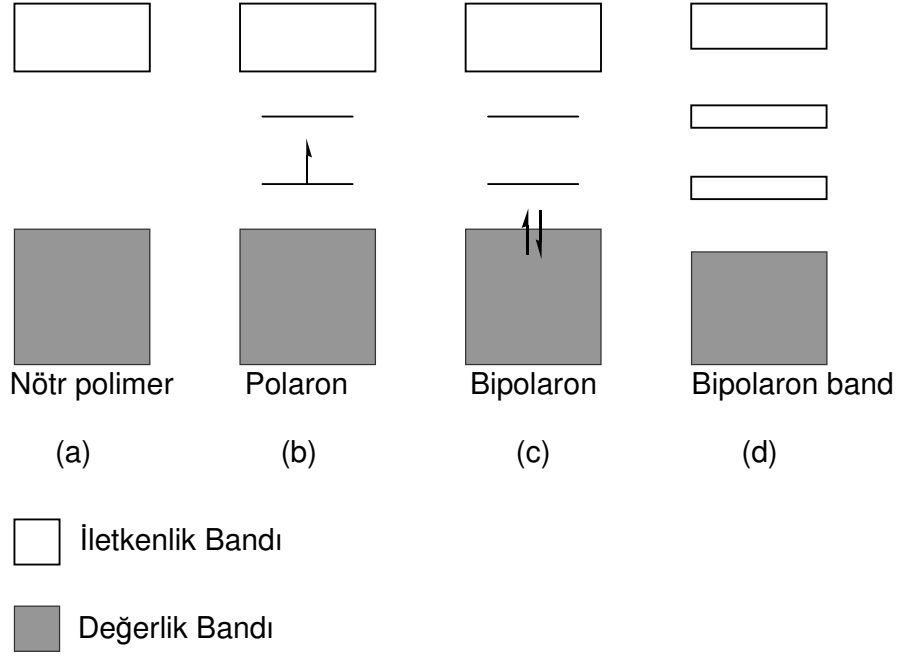
1.2.1. Polaron ve Bipolaron Oluşumu

Konjuge π -bağlara sahip bir polimerin yükseltgenmesi çift bağın açılmasına ve zincir üzerinde pozitif yüklü bir radikalın oluşumuna neden olur. İletken polimerlerde, polimer zinciri üzerinde yer alan bu yük taşıyıcıları polaron ya da radikal katyon olarak tanımlanır. Her bir polarondan bir tane gelmek üzere iki radikalın birleşmesi yeni bir π -bağı meydana getirir (bipolaron)⁽²⁴⁾. Bu şekilde oluşan bipolarondaki π -bağın enerjisi iki radikal katyon bağından daha kararlıdır. Hata merkezlerinde polaronun enerji düzeyleri, band aralığında simetrik olarak iletkenlik ve değerlik bandına yakın konumlarda yer alır (Şekil 1.4.b).



Şekil 1.3. Poliasetilen üzerinde doplama ile oluşan hata merkezleri

Elektriksel iletkenlik polimer zinciri içerisindeki kusurlu yerler üzerinden ilerlediği öngörülen “spinsiz iletkenlik” kavramıyla yapılır. Bu kavrama göre, poliasetilene doplama ile verilen elektron, iletkenlik bandı yerine band aralığında bulunan bir ara enerji düzeyine yerleşir ve radikal-anyon oluşturur (Şekil 1.4.b). Bu radikal-anyona polaron ya da negatif polaron denir. Polaronun band aralığındaki enerji düzeyinde π -bağının iki elektronuyla birlikte dışarıdan verilen tek elektron bulunur. İkinci bir elektronun polarona

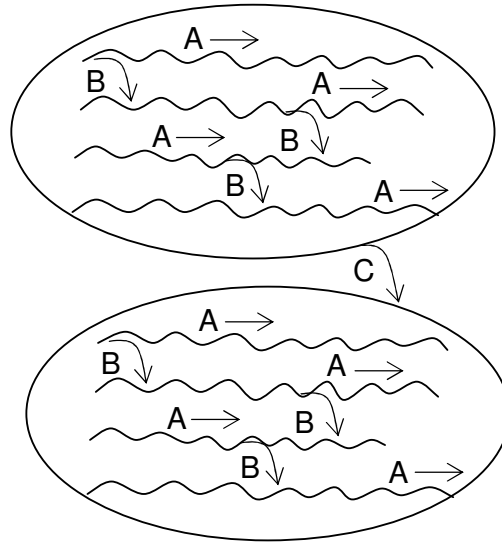


Şekil 1.4. Polaron ve bipolaron yapılarında band modeli

verilmesiyle bipolaron olarak adlandırılan dianyon oluşur. Bipolaron eşleşmemiş elektron içermez. Ancak, band aralığında bulunan elektronlar iletkenlik bandıyla aralarında bulunan düşük enerji düzeyini kolayca atlayarak iletkenlik bandına geçebilirler. Böylece, iletkenlik serbest elektronlara gereksinim kalmadan sağlanmış olur.

Poliasetilenden bir elektron koparıldığında bir radikal-kasyon (pozitif polaron), ikinci elektronun koparılmasıyla dikasyon (pozitif bipolaron) oluşur (Şekil 1.3). Polaron ve bipolaronlar poliasetilen zinciri boyunca hareket edebilirler. Bu hareketler karşıt iyonların hareket yeteneğine yakından bağlıdır. Genellikle karşıt iyonlar yeterince hareketli olmadıklarından polaron ya da bipolaron hareketlerini yavaşlatırlar. Polaron ya da bipolaron karşıt iyonlara yakın oldukları bir alanda hızla hareket edebilmeleri için zincirler

arasında yeterli miktarda karşıt iyonun bulunması gerekir. Bu da dop düzeyinin yüksek tutulmasıyla sağlanabilmektedir⁽⁵⁾. Solitonların aksine polaronlar ilk enerji engeli aşılmadıkça hareket edemezler ancak, atlama (hopping) hareketi yapabilirler⁽²⁵⁾. Atlama mekanizmasına göre yük taşıyıcılarının hareketi zincir boyunca, zincirler arası ve polimer blokları arası olmak üzere üç şekilde gerçekleşebilmektedir (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Atlama kuralına göre iletkenlik

A: Zincir boyunca, B: Zincirler arası, C: Bloklar arası yük transferi

1.3. İletken Polimerler

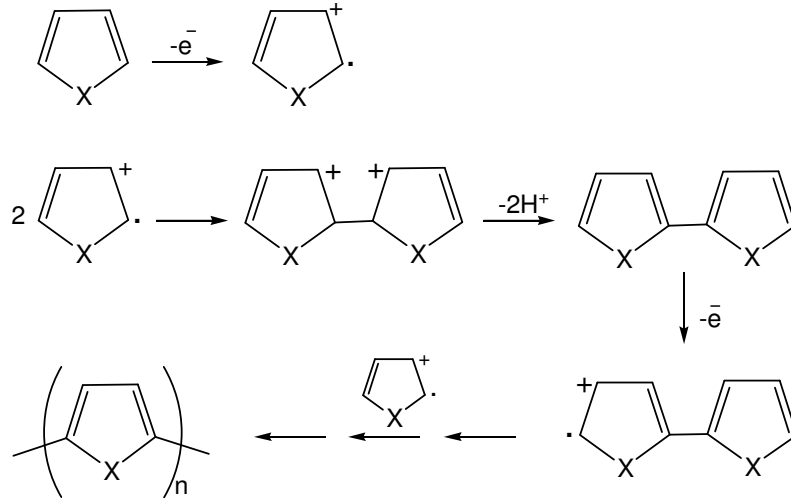
İletken polimerler arasında polifuran, politiyofen, polipirol ve polianilin iletkenlik özellikleri ile araştırmacıların oldukça ilgisini çekmiş ve birçok araştırmaya konu olmuş iletken polimerlerdir. İletken polimer sentezinde kimyasal yöntemler kullanılabilmesine rağmen birçok çalışmada, katalizöre

ihtiyaç olmaması, çok az miktarda monomer kullanılması, tepkime hızının kontrol edilebilmesi, film halinde polimer elde edilebilmesi ve polimer film kalınlığının ayarlanabilmesi gibi avantajlarından dolayı genellikle elektrokimyasal yöntemler tercih edilmiştir⁽²⁶⁾.

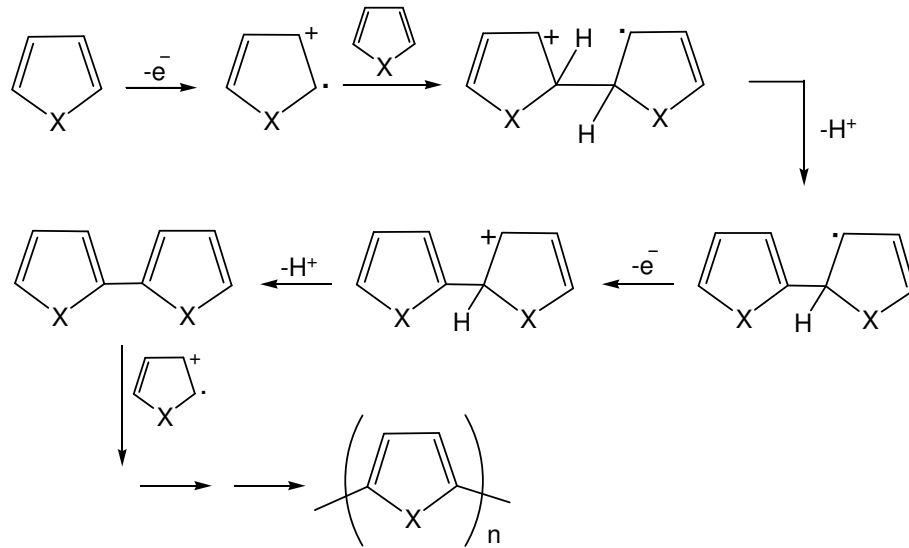
Furan, pirol ve tiyofen gibi beş atomlu heteroaromatik halkasal bileşiklerin elektrokimyasal polimerleşmeleri için iki farklı polimerleşme mekanizması ileriye sürülmüştür^(27,28). Radikal birleşme mekanizmasında, monomer ya da daha büyük moleküllerin yükseltgenmesiyle radikal-kasyon oluşmakta ve radikallerin birleşmesiyle dimerleşme ya da polimerleşme gerçekleşmektedir (Şekil 1.6.a). Radikal katılım mekanizmasında ise, radikal-kasyonun monomer ile tepkimesi sonucu polimerleşme gerçekleşmektedir (Şekil 1.6.b).

Polifuran film ilk kez G. Touillon ve F. Garnier⁽¹¹⁾ tarafından sentezlenmiş ve 10^{-3} - 10^{-5} S/cm gibi düşük elektriksel iletkenliğe sahip olduğu bildirilmiştir. Polifuranın iletkenliğini artırmak amacıyla yapılan daha sonraki elektrokimyasal çalışmalarda ise iletkenliğin dopant iyonuna bağlı olarak değiştiği bulunmuş ve çeşitli tetraalkilamonyum tuzları ile yapılan doplamalarda iletkenliği 10^{-6} -80 S/cm arasında değişen ve BF_4^- ile yapılan çalışmalarda ise iletkenliği 20 S/cm'e kadar çıkan polifuran örneklerinin elde edildiği bildirilmiştir^(2,10,11,29-31). Kimyasal yöntemlerle elde edilen polifuran örneklerinin iletkenliklerinin ise genellikle 10^{-5} - 10^{-6} S/cm aralığında olduğu bildirilmiştir^(32,33).

A.



B.



Şekil 1.6. Heteroaromatik halkasal bileşiklerin polimerleşme mekanizması

A. Radikal birleşme, **B.** Radikal katılım mekanizması

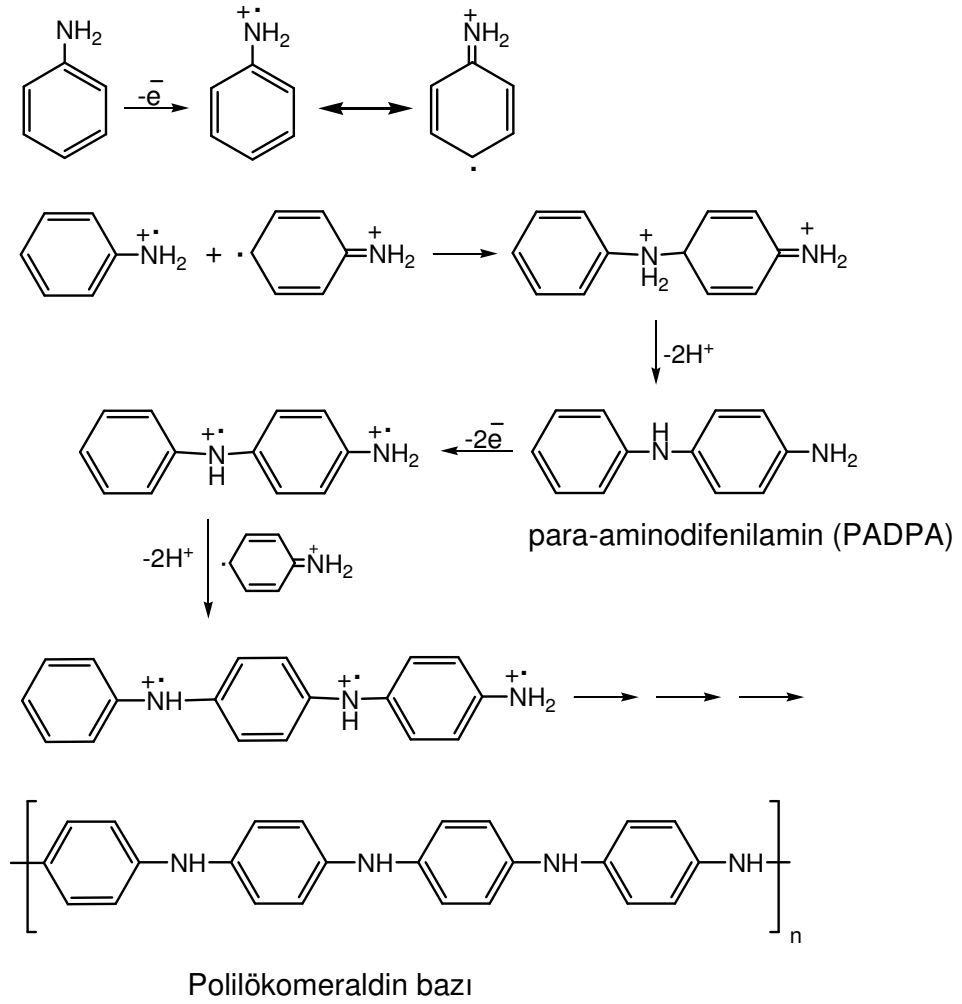
X= O: Furan, S: Tiyofen, N: Pirool

F. Girard ve arkadaşları⁽³⁴⁾ (+)0.65 V sabit potansiyelde TiO₂ kaplı cam elektrot ve amonyumtetratimolibdat, (NH₄)₂MoS₄, ile gerçekleştirdikleri elektrokimyasal polimerleşmelerden elde ettikleri polipirol-MoS₄²⁻ polimerini dönüşümlü voltametri yöntemiyle incelemişler ve polimerin (-)0.1 V potansiyelde yükseltgendiğini, (-)0.44 V potansiyelde ise indirgendiğini ve polimerin iletkenliğinin 2.6x10⁻² S/cm olduğunu bildirmişlerdir.

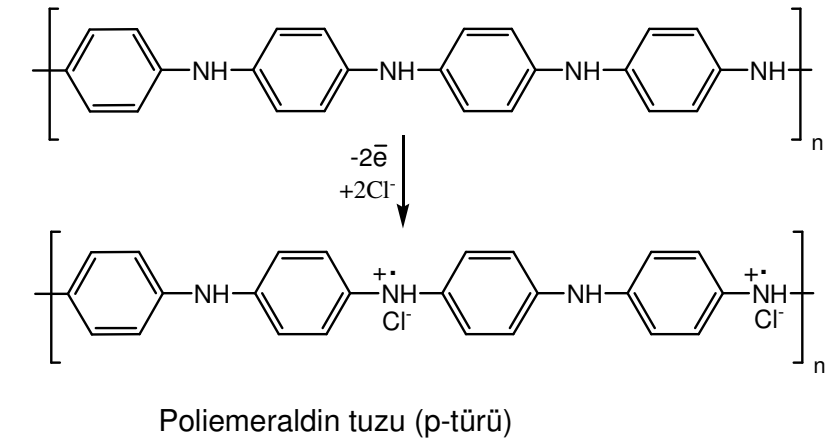
H₃PO₄(aq) çözeltisinde elektrokimyasal olarak polimerleştirilen tiyofenin iletkenliğinin organik çözücü kullanılarak elde edilene göre daha düşük olduğu ve 0.1-1 S/cm değerlerinde bulunan iletkenliğin iyot ile doplama sonucunda 80 S/cm'e çıktığı bildirilmiştir⁽⁹⁾.

En çok çalışılan monomerlerin başında gelen anilin kimyasal ve elektrokimyasal polimerleşmesi için benzer mekanizmalar ileriye sürülmüştür⁽³⁵⁾. D. N. Debarnot ve F. P. Epailard⁽³⁶⁾ tarafından önerilen elektrokimyasal mekanizmada anilin yükseltgenerek katyon-radikali oluşturmakta ve halka üzerinde radikal düzenlenmesi ile polimerleşme radikal birleşme mekanizmasıyla amin köprüleri oluşturarak ilerlemektedir (Şekil 1.7).

Nötr polianilin, polilökomeroldin bazı, iletkenliğinin 10⁻⁵ S/cm değerinden daha düşük olduğu ve asidik ortamda kimyasal ya da elektrokimyasal olarak yükseltgendiğinde emeraldin tuzunu oluşturduğu ve iletkenliğinin 15 S/cm'e kadar çıktığı da bildirilmiştir⁽³⁷⁾ (Şekil 1.8).



Şekil 1.7. Anilinın elektrokımyasal polımerleşme mekanızması



Şekil 1.8. Poliemeraldin tuzu oluşum mekanızması

Anilinin sulu çözeltilerde HCl, HNO₃ ve H₂SO₄ gibi elektrolitler ile elektrokimyasal yöntemle polimer oluşturduğu ve elde edilen ürünlerin iletkenliklerinin 0.01-0.74 S/cm arasında değiştiği de bildirilmiştir⁽²⁴⁾. Anilinin p-toluensülfonik asit, H₂SO₄, HCl, H₃PO₄ ve HCOOH gibi asitler içeren sulu çözeltilerde 5°C'da (NH₄)₂S₂O₈ ile kimyasal polimerleşmesinden elde edilen polianilin tuzlarının iletkenliklerinin ise 4.6x10⁻⁶-1.7x10⁻¹ S/cm arasında değiştiği ve örneklerin iletkenliklerinin sıcaklık arttıkça azaldığı bildirilmiştir⁽¹³⁾.

E. Erdem ve arkadaşları⁽³⁸⁾, anilini dikarboksilli asit varlığında K₂Cr₂O₇, KMnO₄, K₂S₂O₈, KIO₃ ve FeCl₃ kullanarak kimyasal olarak polimerleştirmişler ve en yüksek iletkenlik değerine sahip polianilini K₂Cr₂O₇ kullanarak elde ettiklerini ve iletkenliğinin 10⁻³ S/cm değerinde olduğunu bildirmişlerdir. Polianilin örneklerinin TGA termogramlarında üç basamaklı bir kütle kaybının olduğunu ve 110°C'a kadar olan ilk kütle kaybının polimerdeki suyun uzaklaşmasından, 110-300°C arasında olan ikinci kütle kaybının polimer yapısındaki dopant moleküllerinin uzaklaşmasından ve 450-600°C arası gözledikleri kütle kaybının ise polimerin bozunmasından kaynaklandığını bildirmişlerdir.

T. İmamoğlu ve arkadaşları⁽³⁹⁾, 2-aminofloreni HClO₄ varlığında etilalkol/su çözeltilisinde doymuş kalomel referans elektroda karşı (+)0.7 V sabit potansiyelde polimerleştirmişler ve poli(2-aminofloren)'in iletkenliğinin 10⁻⁵ S/cm olduğunu bildirmişlerdir. Polimerleşmenin floren halkasına bağlı -NH₂ grupları üzerinden ilerlediğini ileriye sürüp anilin polimerleşmesine benzer bir polimerleşme mekanizması önermişlerdir (Şekil 1.9). Ayrıca, ITO üzerine kapladıkları polimere UV-VIS spektrofotometresinde anodik

1.3.1. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

İletken polimerler şarj edilebilen pillerde, çeşitli sensörlerin yapımında, elektronik cihazlarda, fotoelektrokimyasal hücrelerde, elektrokromik cihazlarda, iyon seçici elektrot yapımında, kontrollü salınım çalışmalarında ve korozyon inhibitörü gibi birçok alanda kullanılmaktadır. İletken polimerlerin metallere daha hafif olmaları ve yüksek hücre kapasitesine sahip olmaları gibi bazı avantajları şarj edilebilir piller için uygun materyaller olmalarını sağlamıştır⁽⁴⁰⁾. Bu amaçla iletken polimerler arasında polipirol ve polianilin yaygın olarak kullanılmaktadır⁽⁴¹⁾. Şarj edilebilen pillerde iletken polimerler katot olarak kullanılırken Li, Zn gibi metaller de anot olarak kullanılmaktadır. Ancak, literatürde her iki elektrotun polimer olduğu bazı çalışmalar da bildirilmiştir⁽⁴²⁻⁴⁵⁾.

Son yıllarda güneş enerjisinin fotoelektrokimyasal piller ile kimyasal enerjiye ya da elektrik enerjisine dönüştürülebilmesi ve bu tür pillerin üretilmesinin basit ve maliyetinin düşük olması nedeniyle ilgi çeken uygulama alanlarından biri olmuştur. Ancak, kullanılan yarı iletken maddelerin band boşluklarının dar olması fotokimyasal olarak bozunmalarına neden olmakta ve bu pillerin uygulama alanlarını sınırlamaktadır. Bu nedenle kullanılan yarı iletken maddelerin korunması amacıyla elektrotların üzeri polianilin ve polipirol gibi iletken polimerlerle kaplanarak fotokimyasal bozunmaları en az seviyeye indirilmekte ve kararlılıkları arttırılmaktadır⁽⁶⁾.

Korozyon önleyici olarak iletken polimerlerin kullanılması 1985 yılında A. G. Mac Diarmid⁽⁴⁶⁾ tarafından önerilmiştir. Önceleri, polianilin korozyon önleyici olarak birçok çalışmaya konu olurken daha sonralarda çeşitli

polianilin kompozitleri ve politiyofen gibi diğler iletken polimerlerin de korozyon önleyici olarak çalışıldığı bildirilmiştir^(47,48).

İletken polimerler gaz sensörü, pH sensörü ve biyosensör yapımında da kullanılmaktadır. Endüstride havaya salınan SO₂ ve NO₂ gibi hava kirliliğine neden olan toksik gazların yayılımı ciddi çevre problemleri oluşurmaktadır. Hava kirliliğine neden olan bu gazların kolay bir şekilde belirlenebilmeleri ve ölçülebilmeleri amacıyla politiyofen ve türevleri^(49,50), polipiroller^(51,52) ve polianilin ve kompozitleri^(53,54) gibi birçok iletken polimer çeşitli sensörlerin geliştirilmesinde kullanılmıştır.

Kimyasal tepkimelerde çözelti pH'sının büyük öneme sahip olmasından dolayı kontrol altında tutulması çok önemlidir. Optik pH sensörlerin hazırlanmasında iletken polimerlerin kullanımı pH ölçümlerinde organik boyalara olan ihtiyacı ortadan kaldırmıştır. Çeşitli organik materyaller arasında sulu ortamda en uygun pH algılayıcısı olarak polianilin belirlenmiştir^(55,56). Polianilinden yapılmış optik pH sensörleri geliştirme çalışmalarında, 2-12 pH aralığında polianilin filmlerin 30 dakika süreyle suda oldukça kararlı oldukları bildirilmiştir^(57,58). Z. Jin ve arkadaşları⁽⁵⁹⁾ ise oda sıcaklığında kimyasal olarak sentezledikleri polianilin filmlerin kararlılıklarını 12 saate kadar arttırdıklarını bildirmişlerdir. Farklı bir çalışmada ise, optik pH sensörlerin bir ayın üzerinde bir süre boyunca performanslarında herhangi bir düşüş olmadan kullanılabileceği bildirilmiştir⁽⁶⁰⁾. Belirtilen çalışmalarda çözelti pH'sı, pH değişimlerinde hızlı ve tersinir bir şekilde renk değiştiren polianilin filmin absorbansı ölçülerek belirlenmiştir. Polianilin elektronik spektrumunda

gözlenen bu değişime yapıda bulunan imin gruplarının farklı pH'larda farklı protonlanma derecelerinin neden olduğu da ileriye sürülmüştür⁽⁶¹⁾.

İletken polimerler çeşitli organik, inorganik, biyolojik molekül ve iyonlara karşı seçici geçirgen olmaları nedeniyle inert elektrotlar üzerine film halinde kaplanarak farklı özellikli modifiye elektrotların hazırlanmasında da kullanılmaktadırlar. Bu tür elektrotlar endüstriyel analizlerde, çevre, tıp ve su sertlik ölçümleri gibi geniş uygulama alanlarında kullanılmaktadırlar⁽⁶⁰⁾.

1.4. Elektrokimyasal Polimerleşme

Elektrokimyasal polimerleşme ilk kez 1900'lerin başlarında denenmiş olmasına rağmen G. Parravano'nun⁽⁶²⁾ çalışmalarını gerçekleştirdiği 1950'li yıllara kadar geri planda kalmıştır. 1960'ta J. Breitenbach⁽⁶³⁾ tetrabütülamonyum tuzlarını elektrolit olarak kullanarak ilk elektrokimyasal katyonik polimerleşmeyi gerçekleştirmiştir. Üretime yönelik çalışmalar ise 1960'lardan sonra başlamıştır⁽⁶⁴⁾.

Bir çözeltiden akım geçirildiğinde, çözelti bileşenlerine bağlı olarak polimerleşmeyi başlatacak radikal ya da iyonlar oluşur. Bu yolla gerçekleştirilen polimerleşmeler elektrokimyasal polimerleşme olarak adlandırılır. Elektrokimyasal polimerleşme sistemi monomer, elektrolit ve çözücüyü içeren bir hücre, üç elektrot ve bir güç kaynağından oluşur. Elektroliz esnasında her bir elektron transferi için kimyasal bir tepkime gerçekleşir. Elektrot potansiyeli kontrol edilemediğinde elektrokimyasal yapının değişimi ve daha ileri yükseltgenme ya da indirgenme ile istenmeyen yan ürünlerin oluşumu gerçekleşebilmektedir. İstenen tepkime elektrot

potansiyelinin ayarlanmasıyla seçilebilse de, elektrokimyasal tepkime ile ürün eldesi elektrotlardaki aşırı potansiyel, iyonların elektrotlara yaptıkları göç, maddenin elektrot yüzeyine adsorpsiyonu ve elektrot yüzeyinden difüzyonuna bağlıdır. Bu etkenlerin bazıları elektrolizde kullanılan elektrotları, çözücüyü ya da elektroliti değiştirerek kontrol altına alınabilmektedir.

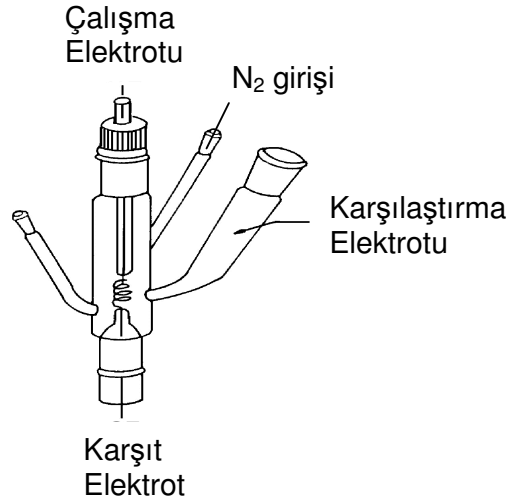
Sistemden elektrik akımı geçirilerek başlatılan elektrot tepkimeleri çözelti içinde ya da elektrot yüzeyinde devam eder. Monomerin indirgenmesi ya da yükseltgenmesine göre bir radikal anyon ya da bir radikal katyon oluşabilir. Radikallerin birleşmesiyle oluşan dianyon ya da dikatyon ise katılma tepkimeleri ile polimerleşebilmektedir. Elektrokimyasal yöntemlerle polimerleşme, doğrudan elektron transferi ya da dolaylı elektron transferi olmak üzere iki şekilde başlatılabilmektedir^(65,66). Zincir sonlanma ya da zincir transfer tepkimeleri ise, kimyasal polimerleşmelerdeki alışlagelmiş şekillerde olabileceği gibi elektrot tepkimeleri sonucunda da oluşabilmektedir.

1.4.1. Yükseltgenme-İndirgenme Davranışının Belirlenmesi

Elektrokimyasal polimerleşme monomerin indirgendiği ya da yükseltgendiği potansiyelde gerçekleştirilir. Bu nedenle elektroliz işleminden önce monomerin indirgenme ya da yükseltgenme potansiyelinin belirlenmesi gerekir. İndirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin belirlenmesinde en çok dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılmaktadır.

Voltametri yönteminde çalışma elektrotunun potansiyeli karşılaştırma elektrotuna göre belirli hızlarda değiştirilirken hücreden geçen akım ölçülerek yükseltgenmenin ya da indirgenmenin maksimuma ulaştığı elektrot

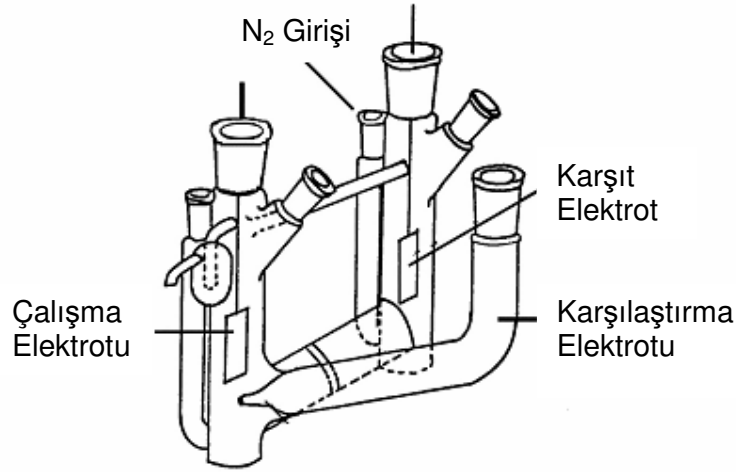
potansiyeli belirlenir⁽⁶⁷⁾. Dönüşümlü voltametri, elektroaktif parçacıkların incelenmesinde kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemle maddelerin geniş bir potansiyel aralığında indirgenme-yükseltgenme davranışları izlenebilmektedir. Bir dönüşümlü voltametri hücresi çalışma, karşıt ve karşılaştırma elektrotu olmak üzere üç elektrotlu bir sistemdir (Şekil 1.10). Dönüşümlü voltamogram, DV, çalışma ve karşılaştırma elektrotları arasındaki potansiyel bir potansiyostat yardımıyla belirlenen aralıklarda zamana karşı taranırken, çalışma elektrotundan geçen akımın potansiyele karşı bir bilgisayar ya da yazıcı tarafından çizilmesiyle elde edilir. Elektron aktarım potansiyeli ya da elektrokimyasal polimerleşme potansiyeli, akımda gözlenen değişimin tepe noktasından belirlenir^(68,69).



Şekil 1.10. DV Hücresi

1.4.2. Elektroliz

Elektrokimyasal polimerleşmenin temel değişkenleri potansiyel, akım, derişim, sıcaklık ve zamandır. Bu değişkenler arasındaki ilişki ise hangisinin kontrol edildiğine bağlıdır. Sabit monomer derişimli bir elektroliz çözeltilinde, potansiyostat kullanarak potansiyel ya da galvanostat kullanarak akım kontrol edilebilir. Potansiyel kontrolü ile gerçekleştirilen elektrolizlerde, indirgenme yükseltgenme tepkimelerinin gerçekleştiği çalışma elektrotunu, hücrenin akım taşıyıcı elektrotu olan karşıt elektrotu ve çalışma elektrotunun potansiyelinin ya da elektroliz potansiyelinin ayarlanmasında kullanılan karşılaştırma elektrotunu içeren üç elektrotlu elektroliz hücresi kullanılır⁽⁷⁰⁾. Akım kontrollü elektrolizler ise çalışma ve karşıt elektrotların bulunduğu iki elektrotlu sistemlerde gerçekleştirilmektedir. Tipik bir H-tipi elektroliz hücresi Şekil 1.11'de verilmiştir.



Şekil 1.11. H-Tipi elektroliz hücresi

Elektrokimyasal polimerleşme akım kontrollü ve potansiyel kontrollü olmak üzere iki şekilde yapılabilmektedir. Sabit akım elektrolizinde karşıt elektrotla çalışma elektrotu arasındaki akım sabit tutulurken elektrotlar arasındaki potansiyelin değişimi serbest bırakılır. Bu işlem ya bir galvanostat ya da el ile kontrol edilen bir güç kaynağı ile gerçekleştirilir. Yöntem olarak basit olmasına rağmen monomerin yanı sıra çözücü, elektrolit ya da oluşan ürünler indirgenebilmekte ya da yükseltgenebilmektedir. Sabit potansiyel elektrolizinde bir potansiyostat yardımıyla çalışma elektrotunun potansiyeli karşılaştırma elektrotuna karşı sabit tutulur. Kullanılan potansiyel monomerin dönüşümlü voltametri yöntemiyle belirlenen yükseltgenme ya da indirgenme potansiyeli olmalıdır. Genellikle, uygun potansiyelerde monomerin indirgenmesi ya da yükseltgenmesi sağlanabilir. Dolayısıyla yöntem polimerleşmenin başlatılmasında seçici olup, istenmeyen maddelerin aktivasyonuna izin vermeyebilmektedir⁽⁷⁰⁻⁷²⁾.

1.4.3. Elektrot, Çözücü ve Elektrolit

Elektrokimyasal polimerleşmelerde monomerin elektrota tutunması (adsorpsiyon), yük transferi ve ürünlerin yüzeyden ayrılması (desorpsiyon) kullanılan elektrot yüzeyinin elektronik yapısı ve morfolojisinden etkilenir. Bu nedenle, anodik yükseltgenmeler için genellikle platin ve altın, bazı uygulamalarda ise karbon ya da grafit tercih edilmektedir⁽⁶⁹⁾. Katot seçimi ise metallerin hidrojen aşırı potansiyeli dikkate alınarak yapılır. Yüksek hidrojen aşırı potansiyeline sahip olması nedeniyle genellikle cıva kullanımı tercih edilmektedir. Yaygın olarak kullanılan diğer metaller ise kurşun, bakır, kalay, demir, alüminyum, platin ve nikedir. Elektrot seçiminde aranan diğer

özellikler ise, elektrotun iyi bir iletken, elektro-inert, sert ve mümkünse yüzeyinin etkin bir katalizör olmasıdır.

Genel olarak çözücü ve elektrolit çalışılan potansiyel aralığında elektroinert olmalıdır⁽⁷⁾. Çözücü monomeri tamamen çözmeli, düşük viskoziteli olmalı ve polimerleşmenin herhangi bir anında tepkimeye katılmamalıdır. Elektrolitler ise çözeltiye yüksek iletkenlik sağlamalı ve çözücüde çözünmelidir⁽⁷⁾. Ayrıca, elektrolitin ayrışma derecesi, hareketliliği, protik aktivitesi ve iyon çifti oluşturma eğilimi de önemlidir. Protik çözücülerde kullanılacak elektrolitler çok sayıda olmakla beraber aprotik çözücülerde bu sayı sınırlıdır. Aprotik çözücülerde genellikle yüksek çözünürlüğü ve potansiyel aralığından dolayı tetrabütülamonyum tuzları kullanılmaktadır⁽⁶⁸⁾.

1.5. Politiazoller

Tiazol, yapısında kükürt ve azot bulunduran 5 üyeli halkasal aromatik bir bileşiktir. 2-Aminotiazolün korozyon önleyici olarak⁽⁷³⁾ ve 2-aminotiazol ile modifiye edilmiş silika jelin mazottan⁽⁷⁴⁾, mazotla karıştırılan alkolden⁽⁷⁵⁾ ve sulu ortamlardan⁽⁷⁶⁾ Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) gibi ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında ve tiazollerin antitümör ve antibakteriyel özelliklerinden dolayı biyolojik çalışmalarda kullanıldıkları bildirilmiştir^(77,78). Kükürt içeren monomerlerin yüksek reaktivlikleri ve bu monomerlerden elde edilen polimerlerin biyo-uyumluluk ve optik özelliklerinden dolayı birçok araştırmacının ilgisini kükürt içeren monomerlerin polimerleştirilmesi üzerine yoğunlaşmasına neden olmuştur⁽⁷⁹⁾. Yapılan araştırmalar literatürde tiazol ve türevlerinin polimerleşmesi ile ilgili az sayıda çalışma bulunduğunu göstermiştir.

A. Bolognesi ve arkadaşları⁽²⁰⁾, 2,5-dibromotiazolü etilmagnezyum bromür-tetrahidrofuran içinde polimerleştirmişler ve elde ettikleri polimerin iletkenliğinin 10^{-12} S/cm düzeylerinde olduğunu ve polimerin AsF_5 ile doplandığında iletkenliğin 10^{-7} S/cm'e ve Na-benzofenon ile doplandığında ise 10^{-8} S/cm düzeylerine çıktığını bildirmişlerdir.

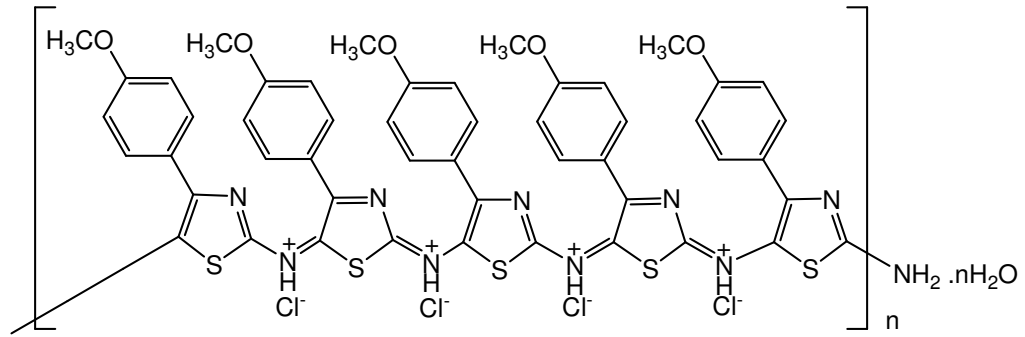
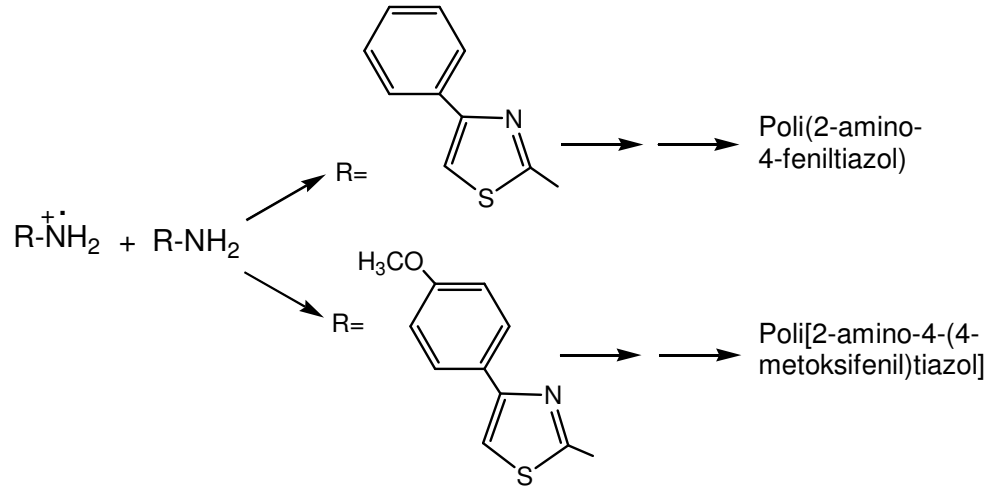
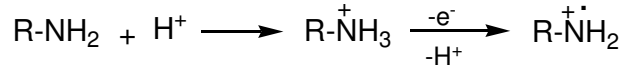
T. Maruyama ve arkadaşları⁽⁸⁰⁾, poli(tiazol-2,5-diyl), PTz, poli(4-metiltiazol-2,5-diyl), PMeTz, ve poli(4,4'-dimetil-2,2'-bitiazol-5,5-diyl)'i, PMeBTz, Ni kompleksleri varlığında dibromotiazollerin polikondenzasyonu ile sentezlemişlerdir. Örneklerin ışık saçılması yöntemiyle belirledikleri molekül kütlelerinin (M_w) PMeBTz için 3.2×10^3 g/mol ve PTz için ise 5.9×10^4 g/mol olduğunu ve sodyum dop edilmiş politiazollerin iletkenlik değerlerinin 10^{-4} S/cm düzeylerinde olduğunu bildirmişlerdir. Başka bir çalışmada ise, 2,5-diaminotiazol ile tereftalik asitin kondenzasyonu ile sentezlenen poliamitin DMSO, DMF ve N-metil-2-pirolidon gibi aprotik polar çözücülerde çözüldüğü, 600°C civarında polimerin %95'inin parçalandığı ve camsı geçiş ve erime sıcaklıklarının sırasıyla 82.15 ve 310.73°C olduğu bildirilmiştir⁽⁵⁷⁾. Bitiazol ve tetratiapentalenin 70°C'da 4 saat süreyle DMSO çözeltisindeki kondenzasyonu ile polimerleştirildiği çalışmada ise, elde edilen polimer $FeSO_4$ ve $NdCl_3$ ile karıştırarak %50-55 verimle polimer- Fe^{2+} ve polimer- Nd^{3+} kompleksleri hazırlamış ve hazırlanan komplekslerin farklı manyetik özellikler gösterdiği bildirmiştir⁽⁸¹⁾.

M. Catellani ve arkadaşları⁽⁸²⁾, tiazolo(4,5-d)tiazolü THF içinde n-bütillityum eteral ve $CuCl_2$ kullanarak polimerleştirmişler ve elde ettikleri polimeri AsF_5 buharına tutarak p-türü doplama işlemi gerçekleştirmişlerdir.

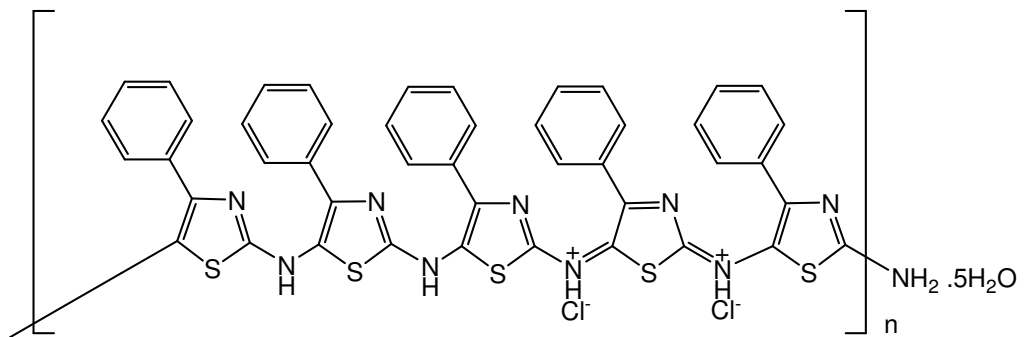
Doplama sonucunda polimerlerin iletkenliğinin 10^{-12} S/cm düzeylerinden 10^{-5} S/cm düzeylerine çıktığını bildirmişlerdir. Dönüşümlü voltametri tekniğiyle benzonitril içinde SCE elektrotuna (doymuş kalomel elektrotu) karşı yaptıkları çalışmalarda ise monomerin yükseltgenme potansiyelinin (+)3.6 V olarak bulunduğu ancak, elektrokimyasal polimerleşmenin gerçekleşmediği bu nedenle polimerin IR spektrumunda 2860 ve 2960 cm^{-1} 'de gördükleri C-H bandlarına dayanarak, yükseltgenme pikinin tiazol halkasının açılmasından olabileceğini bildirmişlerdir.

J. Chang ve arkadaşları⁽⁸³⁾, 2-bromotiazolün asetonitril içinde camı karbon elektrot üzerinde elektrokimyasal olarak indirgenmesini dönüşümlü voltametri tekniği ile çalışmışlar ve 100 mV/s tarama hızında SCE elektrotuna karşı 2-bromotiazole ait (-)1.97 V ve (-)2.78 V potansiyelde tersinir olmayan iki indirgenme piki gözlemişlerdir. (-)1.97 V'taki pikin tiazol halkasından bromür kopmasına, (-)2.78 V'taki pikin ise tiazolün indirgenmesine ait olduğunu ileriye sürmüşlerdir.

S. M. Sayyah ve arkadaşları^(84,85) 2-amino-4-(4-metoksifenil)tiazolü HCl(aq) çözeltisinde ve 2-amino-4-fenil tiazolü HCl(aq) ve Na_2SO_4 'ın bulunduğu çözeltide elektrokimyasal olarak polimerleştirmişler, polimerleşmelerin aktivasyon enerjilerini sırasıyla 66.91 ve 61.04 kJ/mol, polimerlerin M_n değerlerini sırasıyla 96953 ve 73561 g/mol olarak bulmuşlar ve polimerleşmelerin $-\text{NH}_2$ grupları üzerinden ilerlediğini bildirmişlerdir (Şekil1.12).



Poli[2-amino-4-(4-metoksifenil)tiazol]



Poli(2-amino-4-feniltiazol)

Şekil 1.12. 2-Amino-4-fenil tiazol ve 2-amino-4-(4-metoksifenil)tiazolün polimerleşme mekanizması

2-Aminotiazolün elektrokimyasal polimerleşmesi amonyum okzalat içeren sulu çözeltide (-)0.20-(+)1.40 V arasında 100 mV/s tarama hızında çok döngülü tarama ile Pt elektrot üzerinde çalışılmıştır⁽⁸⁶⁾. Birinci döngüde (+)0.88 V'ta görülen monomerin yükseltgenme pikinin ikinci döngüde görülmemesi elektrotun düşük iletkenlikli polimerle kaplanmasına bağlanmış ve verilen voltamogramda herhangi bir yükseltgenme piki görülmeyen (+)1.3 V'un ise radikal-katyonların temiz elektrot yüzeyi ile birleştiği potansiyelin olabileceğini bildirmişlerdir. Poli(2-aminotiazol)'ün monomersiz çözeltide (-)0.2-(+)1.2 V arasında çalıştıkları çok döngülü voltamogramından polimerin (+)1.0 V'ta yükseltgendiğini ve yeterince belli olmayan bir pikle 0.00 V civarında da un-dop olduğunu ileriye sürmüşlerdir. DSC ve TGA çalışmalarına dayanarak polimerin bozunmasının 210-230 °C'da başladığını ve 600 °C'da polimerin %60'ının bozunmuş olduğunu belirtmişlerdir. Yaygın çözücülerde çözünmediği, sadece bazik çözeltide çözüldüğü ve 1.8×10^{-6} S/cm gibi bir iletkenliğe sahip olduğu belirtilen polimerin, bahsedilen absorpsiyon bandlarının belirgin olmadığı UV-VIS spektrumuna dayandırılarak polimerin yüksek konjugasyona sahip olduğu da ileriye sürülmüştür. UV-VIS ve FTIR analizlerine dayanarak ileriye sürdükleri mekanizmada, amin bileşikleri için daha önce ileriye sürülmüş mekanizmalara benzer şekilde amin grubunun yükseltgenmesi ile radikal katyon oluşumu, radikal katyon ile nötr bir molekülün tepkimesi ve bir elektron iki proton kaybı ile nötr bir dimer, trimer ya da polimerin oluşumu şeklinde ilerleyen bir polimerleşme mekanizması önermişlerdir.

1.6. İletkenlik Ölçüm Teknikleri

Bir polimerin elektriksel iletkenliği akım yoğunluğunun, J, elektrik alanına, E, oranı şeklinde tanımlanır (eşitlik 1.13).

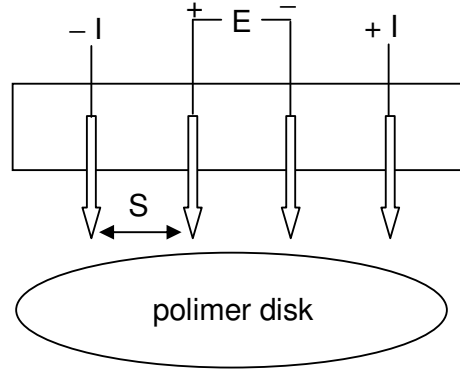
$$\sigma = J/E \quad 1.13$$

İletken polimerlerin yaygın çözücülerdeki zayıf çözünürlüğü iletkenlik ölçümlerinin katı halde çalışılmasındaki en önemli nedenlerden biridir. Polimerlerin iletkenlikleri hem doğru akım, DC, hem de alternatif akım, AC, kullanarak dört nokta (four-probe) ya da iki nokta (two-probe) iletkenlik ölçüm tekniği ile belirlenebilmektedir.

Van der Pauw⁽⁸⁷⁾ tarafından geliştirilen dört nokta ölçüm tekniğinde, sıkıştırılarak disk haline getirilmiş bir polimer örneğe yerleştirilen dört elektrotun ikisine belirli bir potansiyel uygulanırken diğer ikisinden geçen akım ölçülür ve iletkenlik eşitlik 1.14'e göre hesaplanır.

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi d} \frac{I}{E} \quad 1.14$$

Eşitlikte d, örneğin kalınlığını, E, uygulanan potansiyeli, I, uygulanan potansiyele karşı geçen akımı ve σ , $S \cdot cm^{-1}$ cinsinden örneğin iletkenliğini göstermektedir. Dört nokta iletkenlik ölçüm tekniği şematik olarak Şekil 1.13'de gösterilmiştir.



Şekil 1.13. Dört nokta iletkenlik ölçüm tekniği

I=Akım, E=Potansiyel, S=Elektrotlar arası mesafe

1.7. Modifiye Elektrotlar

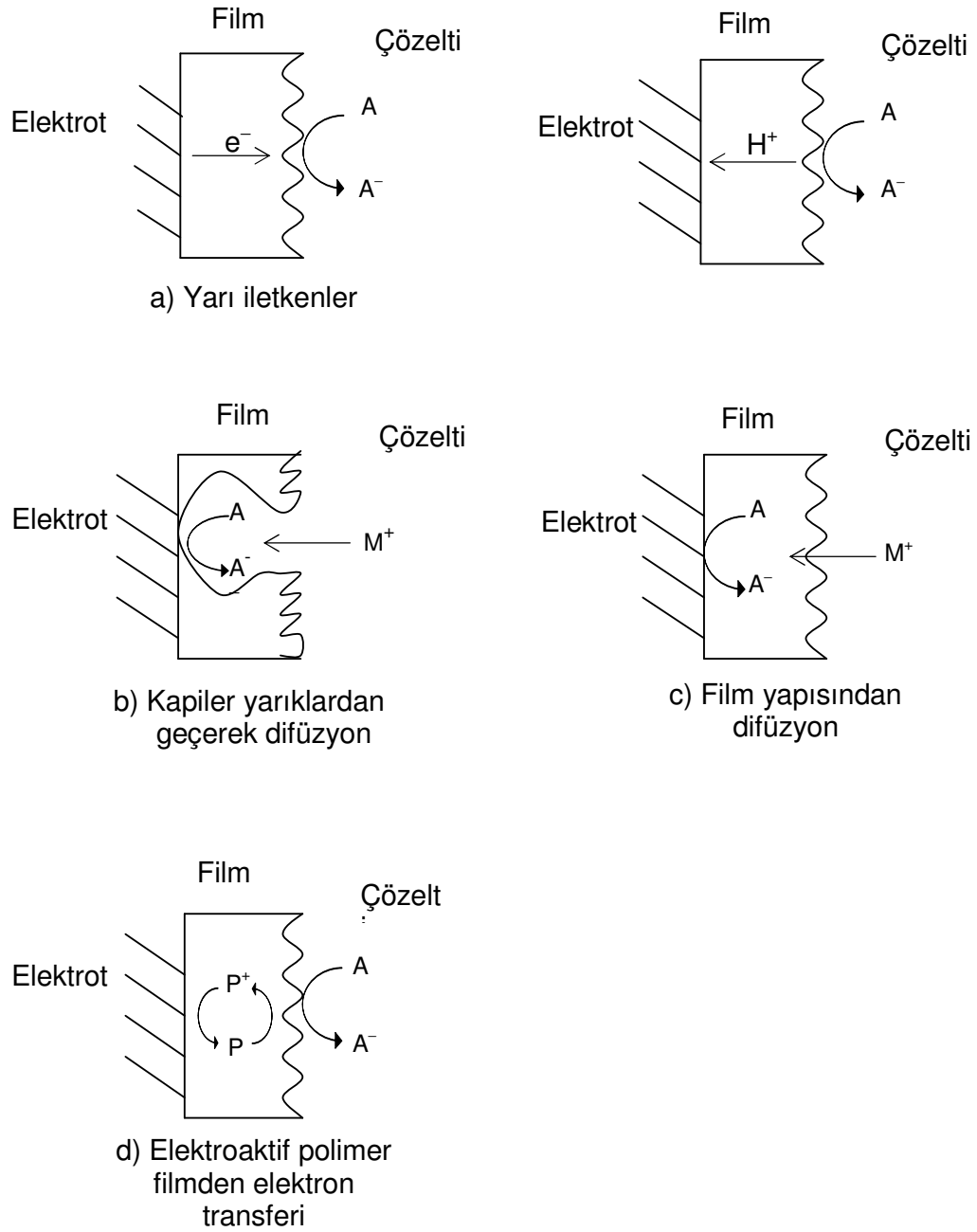
Modifiye elektrotlar elektrosentez ve elektrokataliz çalışmalarında giderek artan bir ilgi görmektedir⁽⁸⁸⁾. Modifiye elektrotlarda elektrot yüzeyine kaplanan maddenin elektrotun iletkenliğini kaybettirmemesi gerekir. Bu nedenle kaplama ya iletken olmalıdır ya da elektrotun iletkenlik özelliklerini yitirmeyeceği bir şekilde kaplanmalıdır. Bu amaçla pirol, tiyofen ve anilin gibi elektrokimyasal yöntemlerle elektrot yüzeyinde iletken polimer film oluşturabilen aromatik bileşikler modifiye elektrotların hazırlanmasında kullanılmaktadır⁽⁸⁹⁻⁹¹⁾.

Elektrot yüzeyinde oluşturulan polimer filmin çalışılan ortamda çözünmemesi ve kararlı olması gerekir. Polimer kaplamaların elektrokimyasal tepkimelere etkisi incelenmiş ve elektroaktif maddelerin tepkimeleri için dört farklı mekanizma önerilmiştir (Şekil 1.14)⁽⁹²⁾. Bunlar, a) elektroaktif maddenin film-çözelti ara yüzeyindeki tepkimesi, b) filmdeki ince kanallardan difüzleneren elektroaktif maddenin elektrot yüzeyindeki tepkimesi, c) elektroaktif maddenin

çözeltidekinden farklı bir difüzyon hızıyla polimer filmde elektrot-film ara yüzeyine difüzyonu sonucu oluşan elektrokimyasal tepkime ve d) filmdeki elektroaktif grupların indirgenip ya da yükseltgenerek elektrokimyasal tepkimeye eşlik etmesidir. Bu tür elektron transferleri polimer elektroaktif olduğu zaman gerçekleşebilmektedir.

Polimer kaplı elektrotlar, polimer elektrotlar, elektrokimyasal tepkime hızının denetlenmesi gibi istenilen bazı özelliklerin eldesinde, elektron aktarım tepkimelerinin hızlandırılmasında, seçimli biriktirme ve elektrot yüzeyine biyolojik reaktiflerin tutturulmasıyla elde edilen biyosensörlerle yapılan çalışmalarda ve eser miktardaki iyonların seçimli ve duyarlı olarak belirlenmelerinde kullanılmaktadırlar^(93,94).

N. F. Atta ve arkadaşları⁽⁹⁵⁾ Bi, Pb, In, Sn ve Cd'dan oluşan metal alaşımı (+)1.65 V sabit potansiyel uygulayarak önce poli(3-metiltiyofen) ile daha sonra (+)2.0 V sabit potansiyelde poli(3-metiltiyofen) üzerine poli(dibenzo-18-taç-6) kaplayarak polimer elektrot hazırlamış ve hazırladıkları polimer elektrotun 1×10^{-7} - 1×10^{-2} M arası S^{2-} iyonu derişimlerinde, biyolojik ortamlarda da etkili olmak üzere, S^{2-} iyonları için seçici elektrot olarak kullanılabileceğini bildirmişlerdir. Farklı çalışmalarda, polipirol ile modifiye edilmiş seramik karbon elektrotun ve glikoz oksidaz enzimi immobilize edilmiş polipirol filmlerden hazırlanmış biyosensörlerin glikoz ölçümlerinde kullanıldığı da bildirilmiştir^(96,97).



Şekil 1.14. Film kaplı elektrotlarda olası tepkime mekanizmaları.

A: Elektroaktif maddeler, M^+ : Karşıt iyon, e^- : Elektron,
P: Polimer

1.8. Sıyırma Yöntemleri

Bu yöntemde analizi yapılacak madde genellikle karıştırılan bir çözeltilde elektroliz yoluyla elektrot üzerinde biriktirilir. Belirli süre sonunda birikmiş madde voltametrik analizlerle belirlenir. Voltametrik ölçümler esnasında madde elektrot yüzeyinden çözünür ya da sıyırılır. Bu nedenle bu çalışmalara sıyırma yöntemleri adı verilir.

Anodik sıyırma yönteminde kullanılan elektrot biriktirme basamağında katot, maddenin ilk haline yükseltildiği sıyırma basamağında ise anottur.

Katodik sıyırma yönteminde ise kullanılan elektrot biriktirme basamağında anot, sıyırma basamağında ise katot olarak kullanılır. Biriktirme basamağında uygulanan elektrokimyasal ön deriştirme ile 10^{-6} - 10^{-9} M derişimli çözeltilerin analizleri yapılabilecek şekilde elektrot yüzeyindeki madde derişimi çözeltideki madde derişiminden çok daha büyük olur. Bu nedenle sıyırma yöntemleri ile çözeltilerdeki eser miktardaki maddeler yüksek doğrulukla analiz edilebilmektedir^(70,98,99). Adsorpsiyon sıyırma yöntemleri de anodik ve katodik sıyırma yöntemlerine oldukça benzemektedir. Bu yöntemde elektrot analitin karıştırılan çözeltilisine birkaç dakika süre ile daldırılır ve analitin elektrot yüzeyine birikmesi elektrolitik olarak değil, fiziksel adsorpsiyonla meydana gelir. Çözeltilinin karıştırılması ile hızlanan adsorpsiyonda, yeterli miktarda madde birikimi 10^{-7} M çözeltilerde 1-5, 10^{-9} M çözeltilerde ise 10-20 dakikada gerçekleştiği bildirilmiştir. Adsorplanmış madde ve miktarı voltametrik ölçümlerle belirlenir⁽⁹⁹⁾.

F. Y. Song ve K. K. Shiu⁽¹⁰⁰⁾, polipirol film ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot kullanarak Ag^+ iyonu analizlerini çalışmışlar ve Ag^+ iyonu

çözeltisine daldırarak zenginleştirdikleri polipirol elektrotlarla yaptıkları ölçümlerde zenginleştirme süresi, çözelti pH'sı, polipirol film hazırlama ve kaplama şartları ile ölçümü etkileyebilecek girişim yapan iyonların etkilerini incelemişlerdir. Polipirol elektrotun çalışma aralığını 2-150 μM Ag^+ olarak bildirmişlerdir.

Benzer bir çalışmada camsı karbon elektrot elektrokimyasal olarak Eriokrom Blue-Black B ile doplanmış polipirol film ile kaplanmış ve elektrot diferansiyel puls voltametri tekniği ile Ag^+ iyonu analizlerinde kullanılmıştır. Ag^+ iyonu analizine Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının 1×10^{-2} M gibi yüksek derişimlere kadar girişim yapmadıkları, buna karşın Ag^+ iyonu ile eş molar derişimlerdeki Hg^{2+} iyonlarının girişim yaptığı bildirilmiştir⁽⁹⁵⁾.

H. Zejli ve arkadaşları⁽¹⁰¹⁾, politiyofen ile modifiye edilmiş platin elektrot kullanarak (-)0.5 V'ta politiyofen-Pt elektrot üzerinde indirgedikleri Ag^+ iyonlarının yükseltgenmelerini diferansiyel puls voltametri yöntemi ile çalışmışlar ve gümüşün yükseltgenme potansiyelini (+)0.17 V olarak bulmuşlardır. Ölçümlere pH, çeşitli metal iyonlarının girişimi ve destek elektrolitin etkilerini incelemiş ve 0.07-1.0 mg/L Ag^+ iyonu derişimlerinde derişimin pik akımı ile doğrusal arttığını bildirmişlerdir.

M. Kavanoz ve arkadaşları⁽¹⁰²⁾ polivinilferrosen ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrot kullanarak anodik sıyırma voltametri yöntemiyle Au^{3+} ölçümleri yapmışlardır. Polimer elektrotu, camsı karbon elektrotun polivinil ferrosenin klorometan çözeltisine batırıp çözücünün elektrot yüzeyinden buharlaştırılmasıyla hazırlamışlar ve elektrotun NaCl çözeltisinde (+)0.55 V'ta

yükseltgendiğini ve (+)0.32 V'ta da indirgendiğini bildirmişlerdir. Polimer elektrot zenginleştirme amacıyla Au^{+3} çözeltisinde 5 dakika bekletildiğinde 0.125 mM, 60 dakika bekletildiğinde ise 0.0156 mM derişimli altın çözeltilerinin analizlerinde kullanılabileceğini bildirmişlerdir. Ayrıca, Au^{3+} analizlerine Cu^{2+} iyonlarının girişim yaptığı ve 20 mM'dan daha derişik Cu^{2+} içeren çözeltilerde Au^{3+} analizinin yapılamadığını bildirmişlerdir.

1.9. Çalışmanın Amacı

Bu çalışma elektrokimyasal ve kimyasal başlatıcılar kullanılarak poli(2-aminotiazol)'ün sentezi ve poli(2-aminotiazol)'ün Pt ve camsı karbon elektrot yüzeyine kaplanmasıyla oluşturulacak elektrotların bazı metal iyonu analizlerinde kullanılması olmak üzere iki bölümden oluşmaktadır.

Birinci bölümde, kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenen poli(2-aminotiazol)'ün yapısal analizleri ile polimerleşme mekanizmalarının belirlenmesi ve elde edilen polimerlerin özelliklerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla, 2-aminotiazolün $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile kimyasal yöntemle ve önceden belirlenen yükseltgenme potansiyelinde elektrokimyasal yöntemle polimerleştirilmesi planlanmıştır. Bunların yanı sıra, polimerleşmelere monomer derişimi ve sıcaklık etkilerinin belirlenmesi, polimerleşme veriminin zamanla değişiminin incelenmesi ve başlatıcı derişiminin katyonik polimerleşme verimine etkisinin çalışılması planlanmıştır. Ayrıca, polimerleşme mekanizmalarının ve elde edilen ürünlerin iletkenlik değerleri ile termal özelliklerinin belirlenmesi de amaçlanmıştır.

İletken polimerlerin önemli kullanım alanlarından biri de iyon seçici elektrot olarak kullanılmalarıdır. Bir destek elektrot üzerine iletken polimer kaplanarak elde edilen elektrotlar çeşitli biyolojik, organik ve anorganik molekül ve iyonlara karşı seçici olabilmektedir. Çalışmanın ikinci bölümünde, Pt ve camsı karbon elektrotlarının yüzeyleri poli(2-aminotiazol) ile kaplanarak hazırlanan polimer elektrotların bazı ağır metal iyonlarına karşı duyarlılık ve seçiciliğinin belirlenmesi amaçlanmış ve elektrot özelliklerine girişim yapabilecek bazı metallerin etkilerinin çalışılması da planlanmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kimyasallar

%90 saflıktaki 2-aminotiazol, Fluka Chemika firmasından alınmış ve metanol içerisinde kristallendirilerek saflaştırılmıştır. Elektroliz çalışmalarında elektrolit olarak kullanılan analitik saflıktaki tetrabütilamonyum perklorat, TBAP, Fluka Chemika ve tetrabütilamonyum tetrafloroborat, TBABF₄, Merck A.G. firmasından alınmış ve alındıkları saflıkta kullanılmışlardır. NaClO₄ ise Merck A.G. ürünü olup 110°C'da 1 gün bekletilerek suyu uzaklaştırıldıktan sonra kullanılmıştır.

AT'nin kimyasal polimerleşmesinde etkin başlatıcıları belirlemek amacıyla kullanılan analitik saflıktaki AlCl₃, FeCl₃·6H₂O, ZnCl₂, SnCl₄, H₂SO₄ Merck A.G. firmasından H₃PO₄ ve HClO₄ ise Riedel-de Haën firmasından sağlanmıştır. Anodik sıyırma voltametri, ASV, çalışmalarında kullanılan analitik saflıktaki KNO₃, NaCl, AgNO₃, Al(NO₃)₃, Cu(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, Co(NO₃)₂ ve Pb(NO₃)₂ Merck A.G. firmasından alınmış ve alındıkları saflıkta kullanılmışlardır.

Analitik saflıkta kullanılan çözücüler; asetonitril, aseton, dimetilformamit, DMF, Merck A.G. firmasından, diklorometan, DCM, BDH Limited Poole, 1,4-dioksan Carlo Erba, metanol ve dimetilsülfoksit, DMSO, ise Riedel-de Haën firmalarından sağlanmıştır. Asetonitril CaH₂ üzerinden distillendikten sonra diğer çözücüler ise alındıkları saflıkta kullanılmıştır.

2.2. DV, SPE ve ASV Ölçümleri

Dönüşümlü voltametri, DV, sabit potansiyel elektrolizi, SPE, ve anodik sıyırma voltametrisi, ASV, çalışmalarında bilgisayar kontrollü Bank Elektronik Potentiostat Wenking POS 88 ve Gamry R600 model potansiyostat cihazları kullanılmıştır.

DV ölçümleri, çalışma ve karşıt elektrot olarak Pt tel ve karşılaştırma elektrotu olarak Ag/AgCl elektrotu kullanılan 5 mL hacimli bir DV hücresinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.10). Ölçümler oda sıcaklığında ve 0.1 M elektrolit ve 0.1 M 2-aminotiazol derişimli çözeltiler ile gerçekleştirilmiştir. DV ölçümlerinde CH₃CN, DMSO, DCM ve DMF gibi farklı organik çözücülerin kullanılmasının yanı sıra çeşitli sulu çözeltiler de kullanılmıştır. Organik çözücülerde elektrolit olarak TBABF₄, TBAP, NaClO₄ ve TBABF₄+BF₃ kullanılırken, sulu çözeltilerde ise H₃PO₄, HClO₄ ve H₂SO₄ kullanılmıştır. AT'nin yükseltgenme/indirgenme davranışı ile çözücü-elektrolit çiftinin çalışılan potansiyel aralığında herhangi bir tepkime verip vermediği de DV ölçümleri ile belirlenmiştir.

ASV çalışmalarında elektrotun metal ile zenginleştirilmesi ve sıyırma işlemlerinde karşıt elektrot olarak Pt tel, karşılaştırma elektrotu olarak da Ag/AgCl elektrotu kullanılmıştır. Poli(2-aminotiazol), PAT, kaplı elektrotların hazırlanmasında destek elektrot olarak 2 mm çapında Pt elektrot (CHI 102) ve 3 mm çapında camsı karbon elektrot (CHI 104) kullanılmıştır. Polimer elektrotun elektrokimyasal yöntemle hazırlanmasında ve metalin elektrottan sıyırılmasında 10 mL hacimli DV hücresi, elektrotun metal ile zenginleştirilmesi çalışmalarında ise 50 mL hacimli üç boyunlu bir hücre

kullanılmıştır. Voltametrik ölçümler esnasında alınan ölçümlerin doğruluğunu artırmak amacıyla karşılaştırma ve çalışma elektrotları arasındaki mesafe mümkün olduğunca yakın tutulmuştur.

Çalışmalarda tel ya da levha olarak kullanılan Pt elektrotlar her çalışma öncesinde bek alevinde yakılarak temizlenirken sıyırma çalışmalarında kullanılan destek elektrotların temizlenmesinde partikül büyüklüğü 1 µm olan toz alümina kullanılmıştır.

2.3. Elektroliz

AT'nin elektrolizi sabit potansiyelde, N₂ gazı atmosferi altında ve sabit sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Elektrolizlerde H tipi elektroliz hücresi, karşıt ve çalışma elektrotu olarak 1 cm² yüzey alanlı Pt levha ve karşılaştırma elektrotu olarak da Ag/AgCl elektrotu kullanılmıştır. Elektrolizler, AT derişimi 0.2 M ve TBABF₄ derişimi 0.1 M olan 25 mL hacimli CH₃CN çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Elektroliz çözeltisi, anot ve katot bölümleri sıkıştırılmış cam filtre ile ayrılmış olan elektroliz hücresine konulduktan sonra, çözelti seviyelerinin eşitlenmesi ve çözeltinin termal dengeye gelmesi için belirli bir süre sabit sıcaklık banyosunda bekletilmiştir. Elektroliz öncesi çözünmüş O₂ gazını uzaklaştırmak amacıyla çözeltilerden 10 dakika süreyle N₂ gazı geçirilmiş ve çözelti üzerinden N₂ gazı geçirilmeye elektroliz süresince de devam edilmiştir. Sabit potansiyelin uygulanması ile anot yüzeyinde kahverengi-siyah renkli bir ürün oluşmuş ve oluşan ürün miktarı gözle görülebilecek şekilde zamanla artmıştır. Artan koyu renkli katı ürünün anot yüzeyinden koparak çözeltilere aktığı ve çözeltilerde çözünmediği gözlenmiştir. Ayrıca elektroliz tepkimesi ilerledikçe, açık sarı renkli olan anot çözeltisinin

kahverengi-siyaha dönüştüğü de görülmüştür. Elektrot yüzeyinde oluşan polimerik film, PAT-EP-*film*, vakum altında kurutulduktan sonra elektrottan kazınarak alınmıştır. Az miktarda elde edilen çözeltideki katı polimerik ürün ise, PAT-EP-*çözelti*, santrifüjlenerek ayrılmış ve birkaç kez CH₃CN ile yıkandıktan sonra vakum altında kurutulmuştur. Geride kalan çözeltide çözünmüş polimerik bir ürün elde edilememiştir. Elde edilen polimerler karıştırılmamış ve ayrı ayrı belirlenen miktarlarından toplam dönüşüm yüzdesi hesaplanmıştır. Belirtilmediği sürece analizlerde elektrot yüzeyinden elde edilen polimer, PAT-EP-*film*, kullanılmıştır.

2.4. Kimyasal Polimerleşme

AT, FeCl₃·6H₂O ile 1,4-dioksan içinde havaya açık olarak polimerleştirilmiştir. Polimerleşmeler geri soğutucu bağlanıp sabit sıcaklık banyosuna yerleştirilmiş polimerleşme tüplerinde gerçekleştirilmiştir. Polimerleşme çözeltileri tepkime süresince karıştırılmıştır. Polimerleşme, termal dengeye getirilmiş AT'nin 1,4-dioksan içerisindeki 0.2 M'lık çözeltisine aynı sıcaklıktaki FeCl₃·6H₂O'ın 1,4-dioksan içerisindeki 0.05 M'lık çözeltisinin karıştırılmasıyla başlatılmıştır. Toplam 25 mL hacimli çözeltilerle gerçekleştirilen polimerleşmelerde, başlatıcı eklenmesiyle açık sarı olan monomer çözeltisinin rengi çok kısa sürede kahverengi-siyaha dönüşmüştür. Polimerleşme sonunda elde edilen kahverengi-siyah renkli katı polimerik ürün santrifüjlenerek çözeltilerden ayrılıp birkaç defa önce su sonra aseton ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde kurutulmuştur. Çözünmüş olarak kalan ürün ise, aseton ile çöktürüldükten sonra santrifüjlenerek çözeltilerden ayrılmış ve birkaç defa su ve aseton ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde

kurutulmuştur. Genellikle çöktürülemeyecek kadar az miktarlarda oluştuğu gözlenen çözünmüş ürün, elde edilebildiği deneylerde ana ürüne katılmamış sadece miktarsal olarak verim hesaplamalarında kullanılmıştır.

2.5. Örneklerin Yapısal, Termal ve İletkenlik Analizleri

Sentezlenen polimerlerin yapısal analizleri ve iletkenlik ve termal özelliklerinin belirlenmesinde çeşitli cihazlar kullanılmıştır;

Elementel analizler LECO, CHNS 932 ve Elementar Analysensysteme GMBH vario MICRO CHNS model elementel analiz cihazları ile gerçekleştirilmiştir.

FT-IR spektrumları Jasco, FT-IR-480 Plus model FT-IR spektrofotometresi ile alınmıştır. Spektrumlar KBr diskler kullanılarak elde edilmiştir.

¹H-NMR spektrumları örneklerin d-DMSO çözeltileri ile Bruker Instrument-NMR (DPX-400) spektrofotometresi ile alınmıştır.

UV-Vis spektrumları 200-1100 nm dalga boyları arasında Shimadzu 1800 model UV-Vis spektrofotometresi ile alınmıştır.

Altın kaplanmış polimer örneklerinin yüzey analizleri JSM 5600 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve yüzeylerinin analizi ise IXRF EDS Systems marka enerji dağılım spektrometresi (energy dispersive spectrometer) ile gerçekleştirilmiştir.

PAT örneklerinin termal özellikleri DSC ve TGA/DTA analizleri ile belirlenmiştir. DSC termogramları Perkin Elmer Diamond DSC, Pyris series

cihazı ile 0-200°C aralığında, 10°C/dak ısıtma hızında alınmıştır. TGA/DTA analizleri ise Dupont 950 model Termogravimetric Analyzer cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Çeşitli PAT örneklerinin iletkenliklerinin belirlenmesinde Entek firması/Ankara tarafından üretilen dört nokta iletkenlik ölçüm cihazı kullanılmıştır. Disk haline getirilen polimer örneklerinin kalınlıkları yardımıyla cihazdan iletkenlik değerleri direkt olarak okunmuştur.

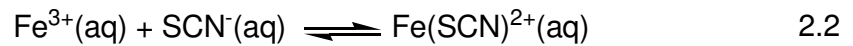
2.5.1. Klor ve Demir Analizleri

FeCl₃.6H₂O kullanarak gerçekleştirilen polimerleşmelerden elde edilen polimerlerin ve ayrıca polimerleşme çözeltisindeki demir ve klor miktarları analizlerle belirlenmiştir.

Klor analizleri Volhard yöntemiyle gerçekleştirilmiştir⁽¹⁰³⁾. Buna göre, 6 M HNO₃(aq) çözeltisinde belirli miktarda polimer çözünerek elde edilen asidik polimer çözeltisine belirli miktarda 0.1 M Fe(NO₃)₃(aq), nitrobenzen ve fazla miktarda 0.05 M AgNO₃(aq) ilave edilmiş ve çözelti kuvvetlice karıştırılarak AgCl(k) olarak çökmeyen Ag⁺ fazlası 0.05 M KSCN(aq) ile eşitlik 2.1'e göre titre edilmiştir.



Ag⁺ iyonlarının tamamının titre edildiği eşitlik 2.2'ye göre oluşan Fe(SCN)²⁺'nin kırmızı renginden anlaşılmıştır. Örneklerin klor miktarları harcanan KSCN miktarlarından hesaplanmıştır.



Polimerleşme çözeltisindeki klor miktarı, oluşan HCl'in NaOH ile titre edilmesiyle belirlenmiştir. Bu amaçla polimer çözeltiden çöktürerek uzaklaştırıldıktan sonra çözeltinin belirli bir miktarı su ile seyreltilmiş ve çözeltiye fenolftalein indikatörü ilave edildikten sonra 0.1 M NaOH ile titre edilmiştir.

Demir analizleri için, polimer örneği belirli miktarda 2.0 M HCl içinde çözünürken, polimerleşme çözeltisi ise belirli miktarda 2.0 M HCl çözeltisi ile karıştırılmıştır. Elde edilen çözeltilerin belirli miktarına 1.5 M KSCN ilave edilmiş ve eşitlik 2.3'e göre oluşan kırmızı renkli çözeltinin absorbansı maksimum dalga boyunda ($\lambda=468$ nm) ölçülmüştür.



Çözeltilerin demir miktarları standart Fe^{3+} çözeltileri ile oluşturulan kalibrasyon eğrisinden bulunmuştur.

2.6. Sayı Ortalama Molekül Kütlesinin Belirlenmesi

Sentezlenen polimerlerin sayı ortalama molekül kütleleri, M_n , kriyoskopi yöntemiyle belirlenmiştir. Ölçümler örneklerin DMSO çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Kriyoskopi hücresi olarak vakumlanmış ceketli ve çözeltilerin nem çekmesi önlenebilen havaya kapalı bir hücre kullanılmıştır. Soğutma işlemi hücrenin bir buz-su banyosuna daldırılması ile gerçekleştirilmiştir. Çözeltiler bir mekanik karıştırıcı yardımıyla sabit hızda karıştırılmış ve çözelti sıcaklıkları Beckman termometresi ile ölçülmüştür.

Ölçümler esnasında aşırı soğuma ve bunu takip eden çözücü kristalizasyonundan dolayı oluşan sıcaklık yükselmeleri gözlenmiş ve elde

edilen donma noktaları değerlerinin tekrarlanabilirlikleri çözeltilerin birkaç kez eritilip dondurulmasıyla kontrol edilmiştir.

2.7. Anodik Sıyırma Voltametrisi

2.7.1. Cu²⁺ Analizleri

Cu²⁺ analizlerinde destek elektrot olarak camsı karbon elektrot kullanılmıştır. 0.2 M AT ve 0.1 M TBABF₄ içeren asetonitril çözeltilisinde, önce (+)2800 mV sabit potansiyelde 30 saniye süreyle elektroliz yapılarak camsı karbon elektrotun yüzeyi ince poli(2-aminotiazol), PAT-EP-*film*, ile kaplanmıştır. Ancak, oluşturulan filmin elektrot yüzeyine iyi yapışmadığı ve analiz esnasında elektrot yüzeyinden koparak uzaklaştığı görülmüştür. PAT filmin elektrot yüzeyine daha iyi yapışmasını sağlamak amacıyla aynı işlem (+)2500 mV potansiyelde de gerçekleştirilmiş ancak beklenen yapışma gerçekleşmemiştir. Bu nedenle camsı karbon elektrotun modifiye edilmesinde damlatma yönteminin kullanılmasına karar verilmiştir. Bu amaçla, 0.2 M AT ve 0.1 M TBABF₄ içeren asetonitril çözeltilisinin 72 saat süreyle (+)2800 mV'ta gerçekleştirilen sabit potansiyel elektrolizinden elde edilen PAT-EP, camsı karbon elektrotunun modifiye edilmesinde kullanılmıştır. Cu²⁺ iyonu analizleri elektrotun hazırlanması, zenginleştirme ve bakırın PAT-CK elektrotundan uzaklaştırılması (sıyırma) basamakları olmak üzere üç aşamada gerçekleştirilmiştir.

2.7.1.1. PAT-CK Elektrotunun Hazırlanması

SPE ile elde edilen PAT-EP örneğinin hazırlanan 0.01 g PAT/mL derişimli DMSO çözeltilisinden 2 damla 3 mm çapındaki camsı karbon

elektrotun (CHI104) yüzeyine damlatılmış ve çözücünün buharlaşması için oda sıcaklığında bekletilmiştir. Polimer iyice kuruyup elektrot yüzeyinde ince bir film oluşturduktan sonra elde edilen PAT film kaplı camsı karbon elektrotu, PAT-CK elektrotu, deiyonize suya daldırarak yıkanmış ve Cu^{2+} iyonu analizlerinde kullanılmıştır.

2.7.1.2. PAT-CK Elektrotunun Zenginleştirilmesi ve Cu^{2+} Analizleri

PAT-CK elektrotu, belirli Cu^{2+} derişimli 0.1 M NaCl(aq) çözeltisinde, çözelti belirli bir hızda karıştırılırken, belirli sürelerde (-)700 mV sabit potansiyel uygulayarak Cu^{2+} iyonlarının elektrokimyasal olarak PAT-CK elektrotunun üzerine indirgenmesi ile zenginleştirilmiştir. Farklı sürelerde gerçekleştirilen zenginleştirme işlemlerinde karşılaştırma elektrotu olarak Ag/AgCl ve karşıt elektrot olarak da Pt tel kullanılmıştır. Bakır ile zenginleştirilmiş PAT-CK elektrotu sıyırma işleminden önce yüzeyde kalabilecek Cu^{2+} iyonlarını uzaklaştırmak amacıyla 3-4 kez deiyonize suya daldırarak yıkanmıştır. 0.1 M NaCl(aq) çözeltisinde gerçekleştirilen sıyırma işlemlerinde çalışma elektrotu olarak bakır ile zenginleştirilmiş PAT-CK elektrotu, Ag/AgCl elektrotu karşılaştırma ve Pt tel de karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. (-)700 ve (+)600 mV potansiyel aralığında ve 50 mV/s tarama hızında gerçekleştirilen sıyırma çalışmalarında bakır ile zenginleştirilmiş PAT-CK elektrotunun dönüşümlü voltamogramı alınarak elektrot üzerindeki bakırın yükseltgenme potansiyeli ve yükseltgenme esnasındaki akım değişimi belirlenmiştir.

PAT-CK elektrotunun bakır ile zenginleştirilmesinde çözelti pH'sı tampon çözeltiler kullanarak belirlenmiştir. Bu amaçla kullanılan tampon çözeltiler;

pH=1-2, 0.2 M KCl / 0.2 M HCl tampon çözeltisi,

pH=3-4, 0.1 M potasyumhidrojen ftalat / 0.1 M HCl tampon çözeltisi,

pH=5.0, 0.1 M potasyumhidrojen ftalat / 0.1 M NaOH tampon çözeltisi,

pH=6-7, 0.1 M potasyum hidrojen ftalat / 0.1 M NaOH tampon çözeltisidir.

2.7.2. Ag⁺ Analizleri

AT, Pt destek elektrotu üzerine elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiş ve elde edilen polimer film kaplı Pt elektrotu, PAT-Pt elektrotu, Ag⁺ iyonu analizlerinde kullanılmıştır. Anodik sıyırma voltametri, ASV, çalışmaları, Cu²⁺ iyonuna benzer şekilde, PAT-Pt elektrotunun hazırlanması, PAT-Pt elektrotunun Ag⁺ iyonu ile zenginleştirilmesi ve zenginleştirilmiş PAT-Pt elektrotundan Ag⁺ iyonlarının uzaklaştırılması (sıyırma) olmak üzere üç aşamada gerçekleştirilmiştir.

2.7.2.1. PAT-Pt Elektrotunun Hazırlanması

PAT-Pt elektrotu, 2 mm çapında Pt elektrot üzerine AT'nin sabit potansiyelde polimerleştirilmesiyle hazırlanmıştır. 0.2 M AT ve 0.1 M TBABF₄ içeren asetonitril çözeltisinde, (+)2500 mV sabit potansiyelde 30 saniye süreyle elektroliz yapılarak Pt elektrotun yüzeyi ince PAT film ile kaplanmıştır. Elde edilen polimer filmi kaplı modifiye elektrot, PAT-Pt elektrotu, deiyonize su ile yıkanıp 5 dakika deiyonize su içinde bekletildikten sonra kullanılmıştır.

2.7.2.2. PAT-Pt Elektrotunun Zenginleştirilmesi ve Ag⁺ Analizleri

PAT-Pt elektrotunun Ag⁺ iyonu ile zenginleştirilmesi, belirli bir hızda karıştırılan belirli Ag⁺ iyonu derişimli 0.2 M KNO₃(aq) çözeltilisine PAT-Pt elektrotunun belirli bir süre daldırılması ile gerçekleştirilmiştir. Gümüş ile zenginleştirilen elektrot, yüzeyde kalabilecek Ag⁺ iyonlarını uzaklaştırmak amacıyla en az 3 kez deiyonize suya daldırarak yıkanmış ve daha sonra sıyırma hücresine yerleştirilmiştir. 0.2 M KNO₃(aq) çözeltisi içeren sıyırma hücresinde çalışma elektrotu olarak gümüş ile zenginleştirilmiş PAT-Pt elektrotu, karşılaştırma elektrotu olarak Ag/AgCl ve karşıt elektrot olarak da Pt tel kullanılmıştır. Gümüş ile zenginleştirilmiş PAT-Pt elektrotunun (-)500 ve (+)800 mV potansiyel aralığında ve 50 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı alınarak polimer üzerine tutunmuş olan Ag⁺ iyonlarının tekrar çözeltiliye geçmeleri sağlanırken (sıyırma) Ag⁺ iyonunun yükseltgenme potansiyeli de belirlenmiştir. Sıyırma çalışmalarında, Ag⁺ derişimine bağlı olarak yükseltgenme piki akımındaki değişim ve pik akımına farklı değişkenlerin etkileri incelenmiştir.

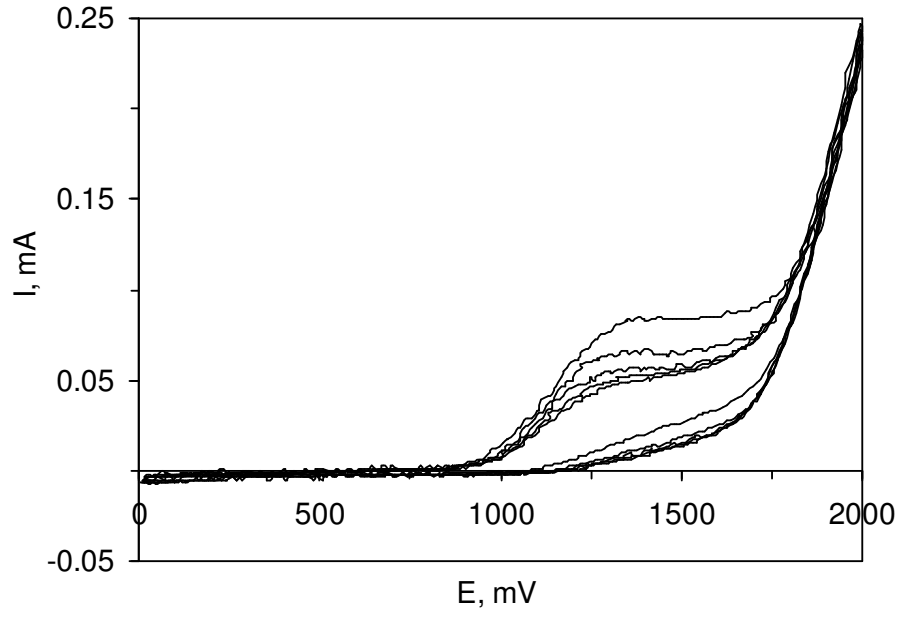
Aynı deney setlerinde yapılan her analiz sonunda, elektrotta kalıp bir sonraki analizü olumsuz yönde etkileyebilecek gümüşün uzaklaştırılması amacıyla PAT-Pt elektrotu 0.2 M KNO₃(aq) çözeltisinde (+)500 mV potansiyelde 5 dakika süreyle elektroliz edilmiştir. Farklı deney setlerinde ise, elektrotun önceki deneylerden gümüş taşıma ihtimalini dikkate almamak için PAT-Pt elektrotunun yeniden hazırlanması tercih edilmiştir. Yeni bir elektrot hazırlamadan önce destek elektrot parçacık büyüklüğü 1 µm olan toz alümina ile temizlenmiştir.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

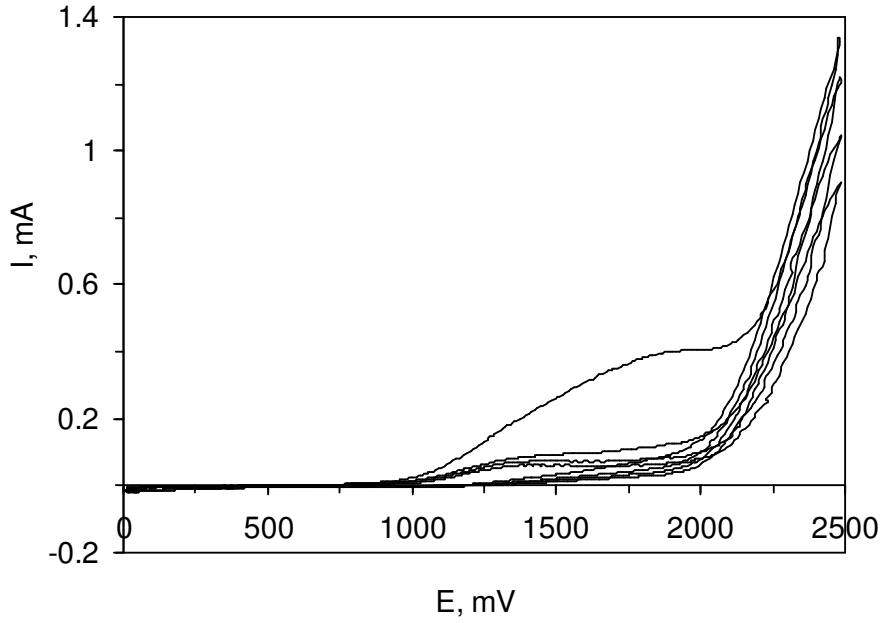
3.1. Dönüşümlü Voltametri Sonuçları

2-Aminotiazolün, AT, çeşitli çözücü-elektrolit çifti içerisindeki yükseltgenme/indirgenme davranışı dönüşümlü voltametri, DV, yöntemiyle çalışılmıştır. Elektrokimyasal polimerleşmelerde kullanılacak uygun çözücü-elektrolit çiftlerinin belirlenmesi amacıyla çeşitli çözücü-elektrolit çiftleri denenmiştir. Çalışmalarda, ortamdaki gelebilecek piklerin monomere ait piklerle karıştırılmaması amacıyla kullanılan çözücü-elektrolit çiftlerinin çalışılan potansiyel aralıklarında elektro-inert oldukları yapılan ön analizlerle belirlenmiştir. DMSO-TBAP çözücü-elektrolit çifti ile gerçekleştirilen DV çalışmalarında monomerin (+)1300 mV'ta yükseltgendiği gözlenmiştir (Şekil 3.1). Ancak, bu potansiyelde yapılan elektrolizlerden çözelti rengi açık kahverengiye dönüşmüş olmasına rağmen herhangi bir ürün elde edilememiştir.

DMF-TBAP ile yapılan DV çalışmalarında çözücü elektrolit çiftinin voltamogramından farklı olarak, çözeltiye monomer eklendiğinde (+)1800 mV'ta bir pik gözlenmiştir. Ancak bu potansiyelde yapılan elektroliz çalışmalarından da herhangi bir ürün elde edilememiştir (Şekil 3.2).

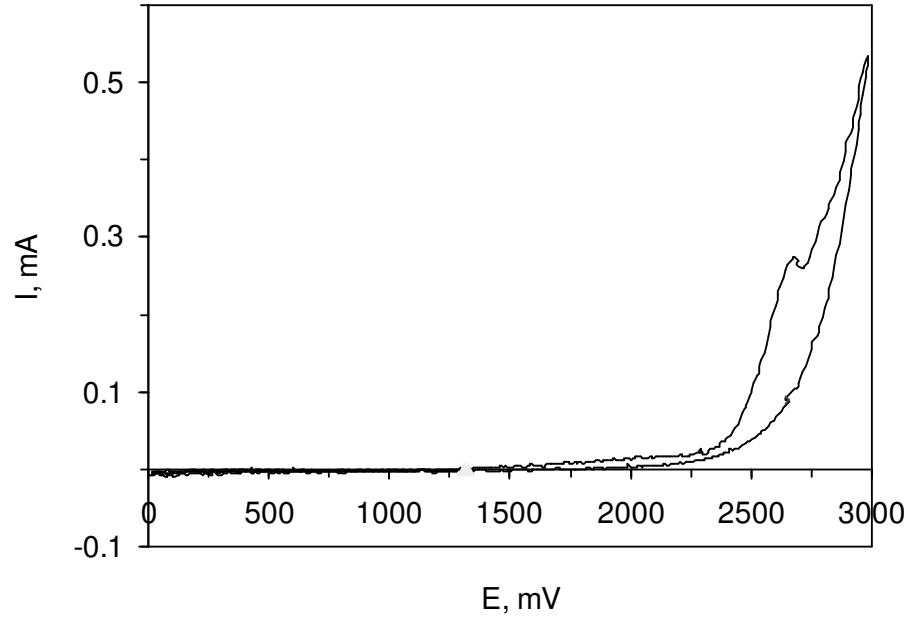


Şekil 3.1. 2-Aminotiazolün DMSO içindeki dönüşümlü voltamogramı
 $C_{AT}=0.1$ M, $C_{TBAP}=0.1$ M, Tarama hızı=50 mV/s



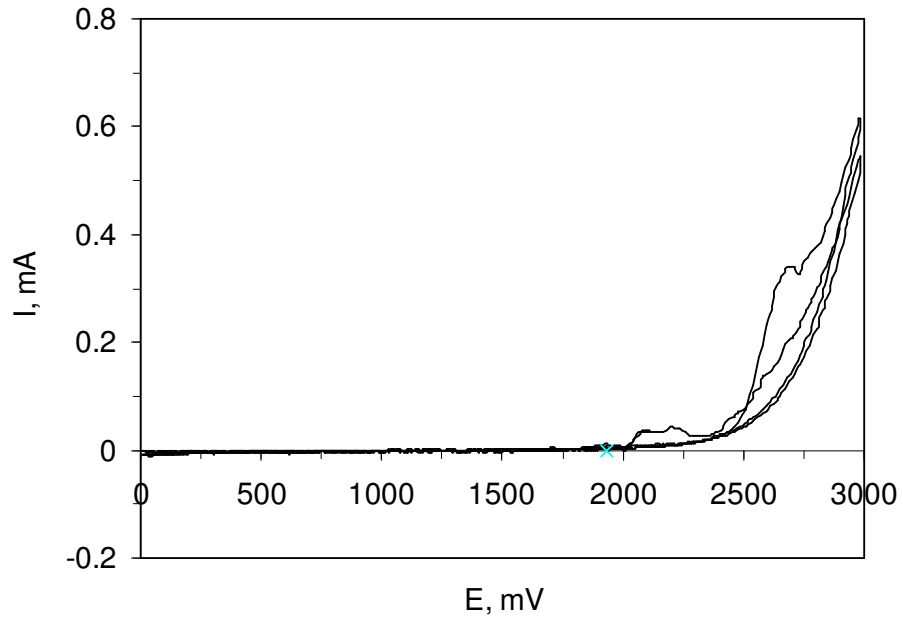
Şekil 3.2. 2-Aminotiazolün DMF içindeki dönüşümlü voltamogramı
 $C_{AT}=0.1$ M, $C_{TBAP}=0.1$ M, Tarama hızı=50 mV/s

Farklı çözücü-elektrolit çiftleri ile gerçekleştirilen DV çalışmalarında ürün oluşumu CH_3CN 'in çözücü olarak kullanıldığı analizlerde gözlenirken diğer çözücülerle yapılan çalışmalarda ortama monomer eklendiğinde 1000-2000 mV potansiyel aralığında monomere ait yükseltgenme piki gözlenmesine rağmen, belirlenen yükseltgenme potansiyellerinde gerçekleştirilen elektrolizlerden herhangi bir ürün elde edilememiştir. CH_3CN 'in çözücü olarak kullanıldığı çalışmalarda, çözücü-elektrolit çiftinin 0-(+)3 V potansiyel aralığında elektro-inert olduğu belirlendikten sonra AT'nin $\text{CH}_3\text{CN-TBABF}_4$ çifti içinde çözülerek hazırlanan çözeltisinin 50 mV/s tarama hızında DV'si çalışılmış ve (+)2800 mV'ta monomere ait yükseltgenme piki gözlenmiştir (Şekil 3.3). Birden fazla döngülü voltametri çalışmalarında birinci döngüden sonra (+)2800 mV'taki pikin kaybolduğu ve (+)2200 mV'ta yeni bir pikin oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 3.4). (+)2200 mV'ta yapılan elektrolizlerden ve (+)2800 mV potansiyel uygulayarak başlatılan ve 10 dakika sonunda potansiyelin (+)2200 mV'a düşürülmesi ile devam ettirilen elektrolizlerden son derece düşük verimler elde edilmiştir. Polimerin yükseltgenme piki ise (+)1300 mV'ta görülmüştür (Şekil 3.5)⁽⁸⁶⁾. Bu nedenle (+)2200 mV'ta gözlenen pikin dimer, trimer gibi küçük moleküllerin yükseltgenmesinden dolayı oluşabileceği düşünülmüştür.



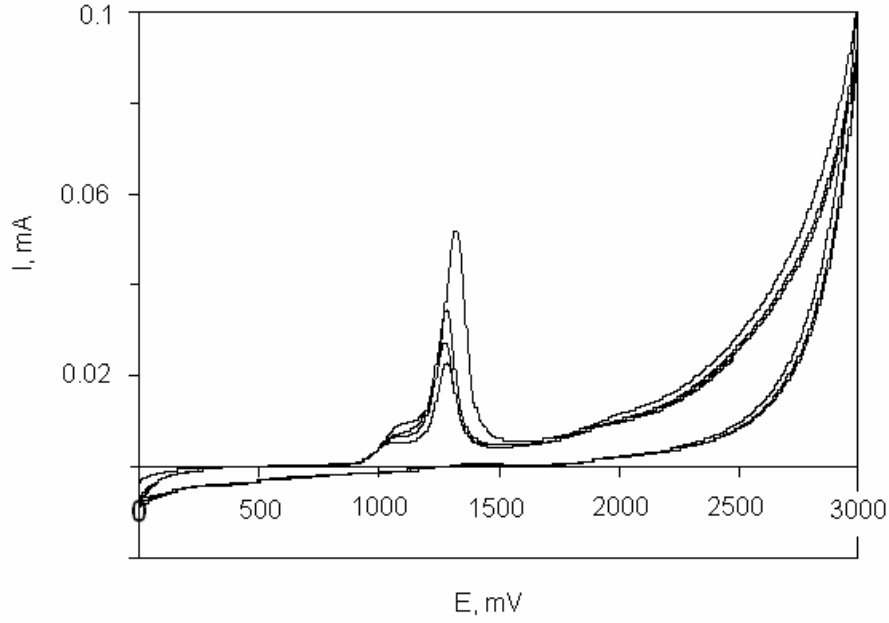
Şekil 3.3. 2-Aminotiazolün dönüşümlü voltamogramı

$C_{AT}=0.1$ M, $C_{TBABF_4}=0.1$ M, Çözücü= CH_3CN , Tarama hızı=50 mV/s



Şekil 3.4. 2-Aminotiazolün çok döngülü dönüşümlü voltamogramı

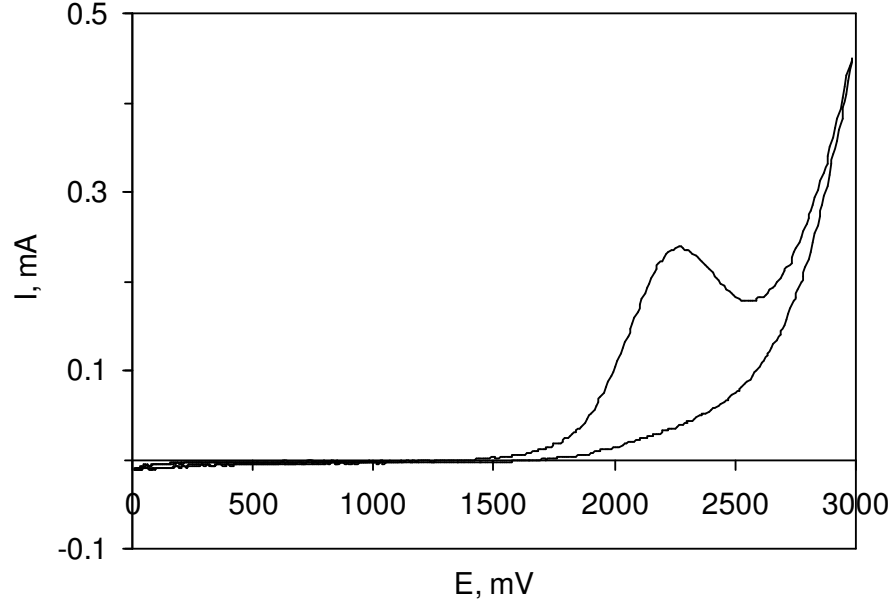
$C_{AT}=0.1$ M, $C_{TBABF_4}=0.1$ M, Çözücü= CH_3CN , Tarama hızı=50 mV/s



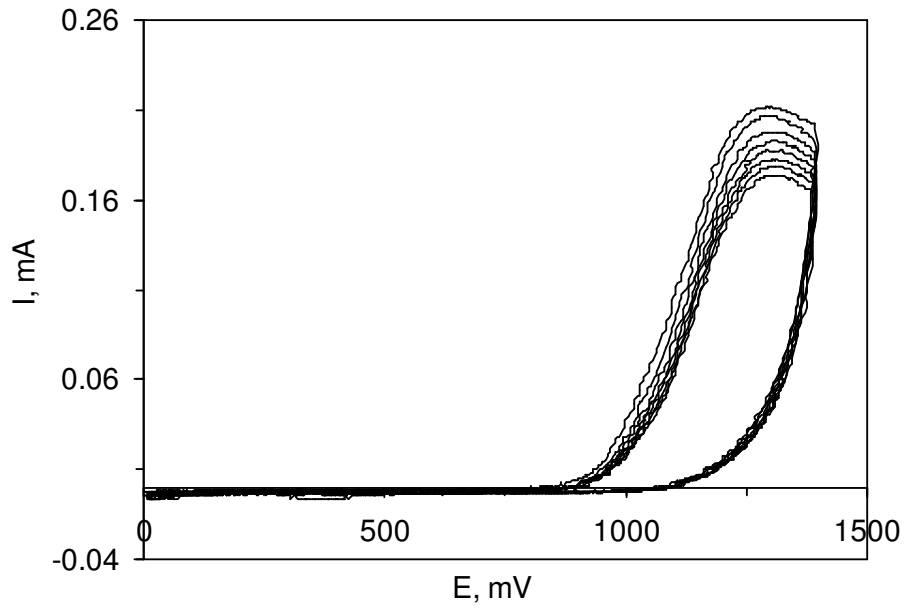
Şekil 3.5. Poli(2-aminotiazol)'ün çok döngülü dönüşümlü voltamogramı.
 $C_{\text{TBABF}_4} = 0.1 \text{ M}$, Çözücü= CH_3CN , Tarama hızı= 50 mV/s

AT'nin (+)2800 mV'ta gözlenen yükseltgenme potansiyelini daha düşük değerlere çekebilmek amacıyla DV çözeltisine damla damla 1-2 mL BF_3 -dietileterat eklenmiştir. Çözeltiye BF_3 -dietileterat eklenmesi AT'nin yükseltgenme potansiyelini (+)2300 mV seviyelerine düşürmüştür (Şekil 3.6). Ancak, bu potansiyelde gerçekleştirilen elektrolizlerden de hiçbir ürün elde edilememiştir.

AT'nin yükseltgenme/indirgenme davranışı sulu çözeltilerde de çalışılmış ve yükseltgenme potansiyeline $\text{HCl}(\text{aq})$, $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$, $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$ ve $\text{HClO}_4(\text{aq})$ asitlerinin etkileri incelenmiştir. Sulu çözeltilerden alınan DV'lerde monomere ait yükseltgenme pikleri görülmüştür. Ancak, belirlenen yükseltgenme potansiyellerinde yapılan elektroliz çalışmalarında herhangi bir ürün oluşumu gözlenememiştir. AT'nin $\text{HCl}(\text{aq})$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.6. AT'nin $\text{CH}_3\text{CN}+\text{BF}_3$ -dietileterat içindeki dönüşümlü voltamogramı
 $C_{\text{AT}}=0.1 \text{ M}$, $C_{\text{TBABF}_4}=0.1 \text{ M}$, Çözücü= CH_3CN , Tarama hızı= 50 mV/s



Şekil 3.7. $\text{HCl}(\text{aq})$ çözeltisinde AT'nin dönüşümlü voltamogramı
 $C_{\text{AT}}=0.1 \text{ M}$, $C_{\text{HCl}}=0.1 \text{ M}$, Tarama hızı= 50 mV/s

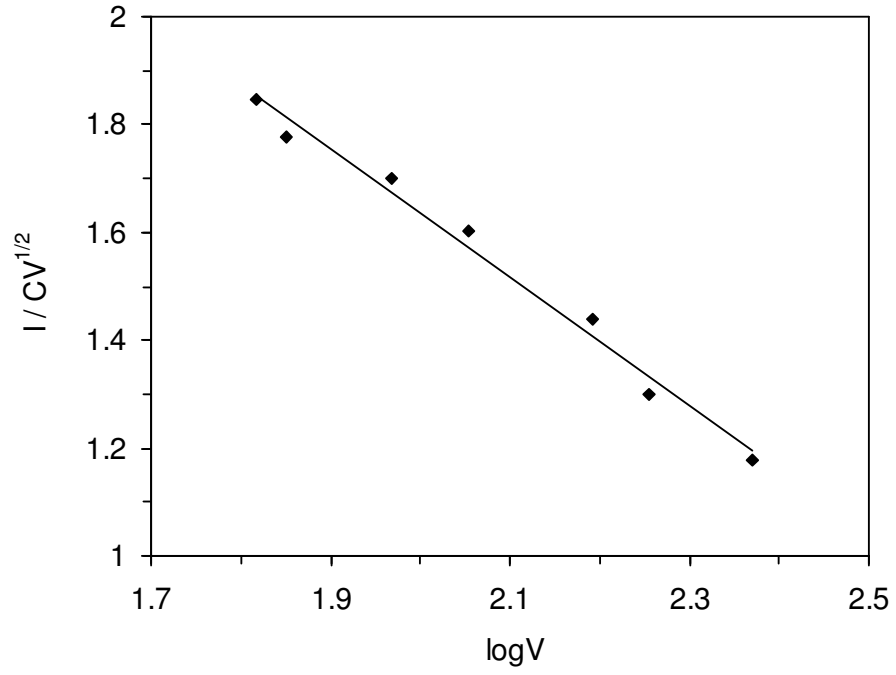
Elde edilen DV sonuçları dikkate alınarak, elektrokimyasal polimerleşmelerin CH₃CN-TBABF₄ çözücü elektrolit çifti içinde ve (+)2800 mV sabit potansiyelde gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.

Elektrokimyasal polimerleşmelerde kullanılacak uygun çözücü-elektrolit çiftlerinin belirlenmesi amacıyla denenen çözücü-elektrolit çiftleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

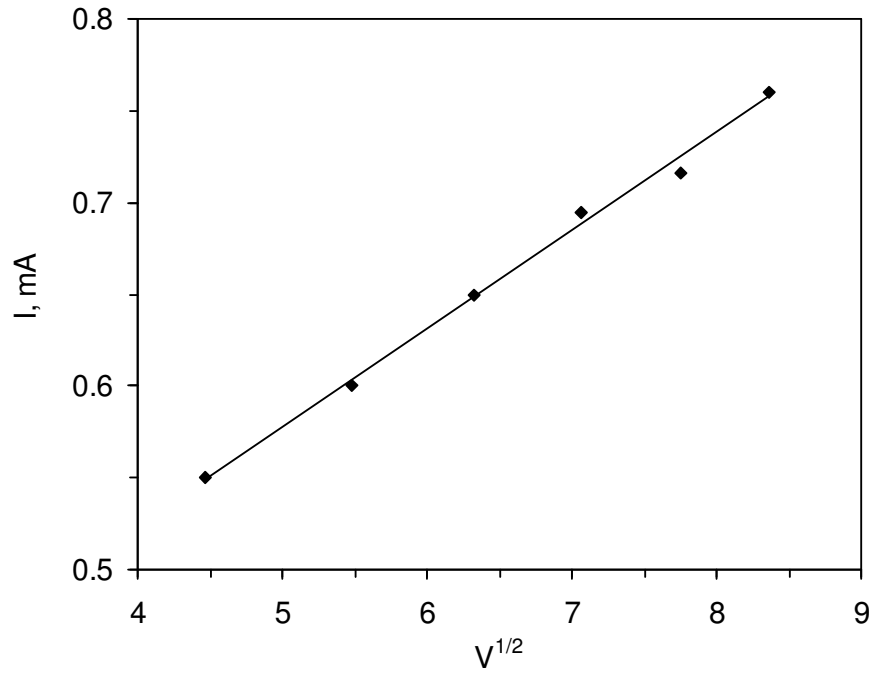
AT'nin CH₃CN-TBABF₄ çözücü-elektrolit çifti içinde (+)2800 mV'ta gözlenen yükseltgenmesi farklı tarama hızlarında gerçekleştirilen DV analizleri ile incelenmiştir. Nicholson Shain⁽¹⁰⁴⁾ kriterlerine göre, farklı tarama hızlarında elde edilen yükseltgenmelerin değişen pik akımlarından faydalanarak oluşturulan $I/CV^{1/2}$ 'ye (I=Maksimum Akım, mA, C=Derişim, M, V=Tarama hızı) karşı log V grafiğinin negatif eğimi (+)2800 mV'ta karşılaştırma elektrotuna karşı tersinir bir elektron transferinin olduğunu göstermiştir (Şekil 3.8). Ancak, DV'de herhangi bir tersinir pikin gözlenmemesi, yükseltgenmeyi takip eden hızlı bir kimyasal tepkimenin gerçekleştiğinin göstergesi olarak kabul edilmiştir. Ayrıca, (+)2800 mV'ta pik akımının, tarama hızının kareköküne, $V^{1/2}$, karşı çizilen grafiğin doğrusal olması da difüzyon kontrollü bir elektron transfer tepkimesinin gerçekleştiğini göstermiştir (Şekil 3.9).

Çizelge 3.1. Farklı çözücü-elektrolit çiftlerinde AT'nin DV sonuçları

Çözücü	Elektrolit	Elektrot	Yükseltgenme Potansiyeli, mV	Ürün Oluşumu
CH ₃ CN	TBABF ₄	Pt	2800	Var
CH ₃ CN	TBABF ₄	C	2800	Var
CH ₃ CN	TBAP	Pt	2800	Var
CH ₃ CN	NaClO ₄	Pt	2800	Var
CH ₃ CN	TBABF ₄ +BF ₃	Pt	2270	Yok
CH ₃ CN	TBABF ₄ +SnCl ₄	Pt	-	Yok
CH ₃ CN+DMSO	TBAP	Pt	1700	Yok
DCM	TBAP	Pt	2200	Yok
DMSO	TBAP	Pt	1350	Yok
DMSO	TBAP	C	1320	Yok
H ₂ O	H ₂ SO ₄	Pt	1100	Yok
H ₂ O	HCl	Pt	1300	Yok
H ₂ O	HCl	C	1300	Yok
H ₂ O	HClO ₄	Pt	1100	Yok
H ₂ O	H ₃ PO ₄	Pt	1100	Yok
H ₂ O+ CH ₃ OH	HClO ₄	Pt	-	Yok
H ₂ O+ CH ₃ OH	HClO ₄	C	1200	Yok
DMF	TBAP	Pt	1700	Yok



Şekil 3.8. Akım fonksiyonunun tarama hızı ile değişimi
 $C_{AT}=0.05$ M, $C_{TBABF_4}=0.1$ M, Çözücü= CH_3CN



Şekil 3.9. Maksimum pik akımının tarama hızı ile değişimi

3.2. Poli(2-aminotiazol)

2-Aminotiazolün, AT, polimerleşmesi kimyasal ve elektrokimyasal olmak üzere iki farklı yöntemle çalışılmıştır. Her iki yöntemle de gerçekleştirilen polimerleşmelere farklı değişkenlerin etkileri incelenmiş ve sentezlenen polimerlerin yapısal analizlerinden polimerleşme mekanizmaları belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak verilmiş ve tartışılmıştır.

3.2.1. Poli(2-aminotiazol)'ün Elektrokimyasal Sentezi

Elektrokimyasal polimerleşmeler (+)2800 mV sabit potansiyelde, CH₃CN-TBABF₄ çözücü elektrolit çifti içinde gerçekleştirilmiştir. Çalışma ve karşıt elektrot olarak Pt elektrot, karşılaştırma elektrotu olarak da Ag/AgCl elektrotu kullanılmıştır. Elektrolizler N₂ gazı atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Elektroliz başlatıldıktan birkaç dakika sonra anot üzerinde kahverengi-siyah madde oluştuğu, daha uzun sürelerde ise anottan kopan maddelerin dağılarak anot çözeltisini de kahverengi-siyah renge dönüştürdüğü gözlenmiştir. Elektroliz sonunda elektrot üzerindeki madde kurutulduktan sonra elektrottan kazınarak, çözeltiliye dağılan kısım ise santrifüjlenerek çözeltiden ayrılmış ve CH₃CN ile yıkandıktan sonra kurutulmuştur. Elde edilen madde miktarlarından dönüşüm yüzdeleri hesaplanmıştır.

3.2.2. Poli(2-aminotiazol)'ün Kimyasal Sentezi

AT'nin 1,4-dioksan ve CH₃CN çözeltileri içindeki kimyasal polimerleşmesi çeşitli Lewis asitleri ile denenmiştir. Bu amaçla AlCl₃, FeCl₃·6H₂O, ZnCl₂ ve SnCl₄ gibi Lewis asitlerinin yanı sıra, H₂SO₄, H₃PO₄, HClO₄ gibi protonlu asitlerde başlatıcı olarak kullanılmıştır. Bunlardan bazıları hiçbir ürün oluşturmazken en yüksek verim 1,4-dioksan çözeltisinde FeCl₃·6H₂O ile elde edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. AT'nin farklı başlatıcılarla polimerleştirilmesi

Çözücü	Başlatıcı	Ürün Oluşumu
CH ₃ CN	H ₂ SO ₄	Yok
CH ₃ CN	HClO ₄	Yok
CH ₃ CN	H ₃ PO ₄	Yok
CH ₃ CN	SnCl ₄	Çok az
CH ₃ CN	FeCl ₃ ·6H ₂ O	Var
CH ₃ CN	AlCl ₃	Yok
CH ₃ CN	ZnCl ₂	Yok
1,4-dioksan	H ₂ SO ₄	Yok
1,4-dioksan	HClO ₄	Yok
1,4-dioksan	H ₃ PO ₄	Yok
1,4-dioksan	SnCl ₄	Yok
1,4-dioksan	FeCl ₃ ·6H ₂ O	Var
1,4-dioksan	ZnCl ₂	Yok

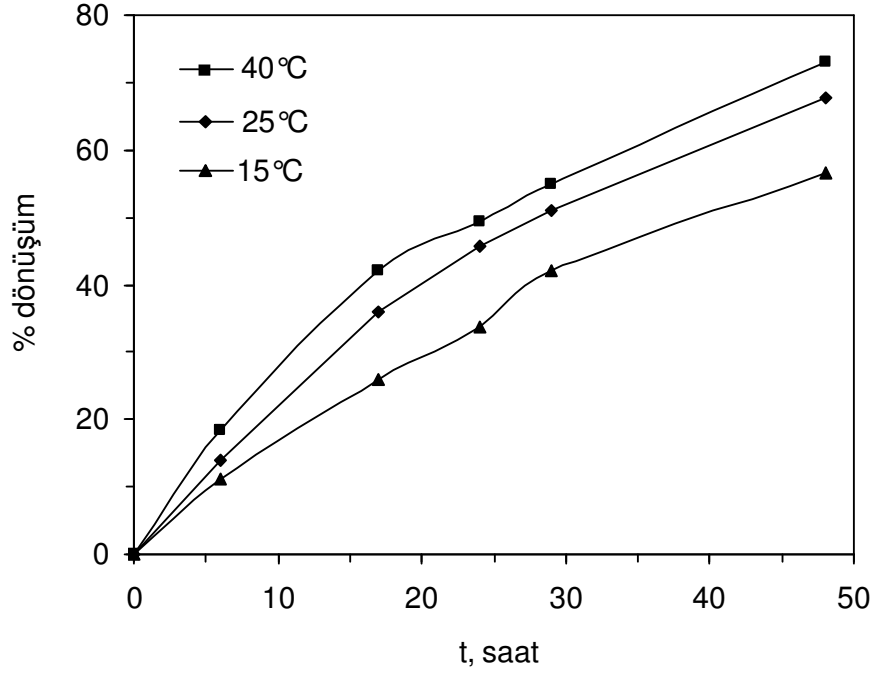
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak yapılan polimerleşme çalışmalarında CH_3CN ve 1,4-dioksan kullanıldığında her iki çözücüde de ürün oluşumu gözlenmiş ancak, 1,4-dioksan kullanıldığında daha yüksek verim elde edilmiştir. Ayrıca, 1,4-dioksanın kaynama noktasının CH_3CN 'in kaynama noktasından daha yüksek olması daha geniş bir sıcaklık aralığında çalışma imkanı vereceğinden çalışmalarda çözücü olarak 1,4-dioksan kullanılması tercih edilmiştir.

Kimyasal polimerleşmeler $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile 1,4-dioksan çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Başlatıcı ilavesiyle açık sarı renkli monomer çözeltisi siyaha dönüşmüştür. Polimerleşme sonunda oluşan katı ürün santrifüjlenerek, çözülmüş ürün ise aseton ile çöktürülerek elde edilmiştir. Aseton ile yıkanıp kurutulan maddelerin miktarlarından dönüşüm yüzdeleri hesaplanmıştır.

3.2.3. Sıcaklık Etkisi

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen elektrokimyasal polimerleşmelerle sıcaklığın polimerleşme verimine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan tepkime kinetiği ve Arrhenius parametreleri belirlenmeye çalışılmıştır. Sonuçlar, AT'nin elektrokimyasal polimerleşmesinden, EP, elde edilen poli(2-aminotiazol)'e, PAT-EP, dönüşümün çalışılan sıcaklık aralığında sıcaklıkla arttığını göstermiştir (Şekil 3.10).

Arrhenius parametrelerinin hesaplanabilmesi için tepkimenin birinci dereceden olduğu kabul edilerek aşağıdaki çıkarım yapılmıştır;



Şekil 3.10. PAT-EP oluşumunun sıcaklıkla değişimi

$$C_{AT}=0.2 \text{ M}, C_{TBABF_4}=0.1 \text{ M}$$

Birinci dereceden olan tepkimelerin genel hız ifadesi, eşitlik 3.1'de verilmiştir.

$$\frac{d[M]}{d[t]} = -k[M] \quad 3.1$$

Eşitlik 3.1'in her iki tarafının integrali alınıp düzenlendiğinde eşitlik 3.2 elde edilir.

$$\ln \left(\frac{M_o}{M} \right) = kt \quad 3.2$$

M_o =Monomerin başlangıç derişimi,

M =t anında ortamdaki monomer derişimidir.

$$\text{Dönüşüm} = \frac{M_o - M}{M_o} = 1 - \left(\frac{M}{M_o} \right) \quad 3.3$$

Eşitlik 3.3'e göre verilen dönüşüm, eşitlik 3.2'de kullanıldığında hız eşitliği aşağıdaki şekilde elde edilir (Eşitlik 3.4).

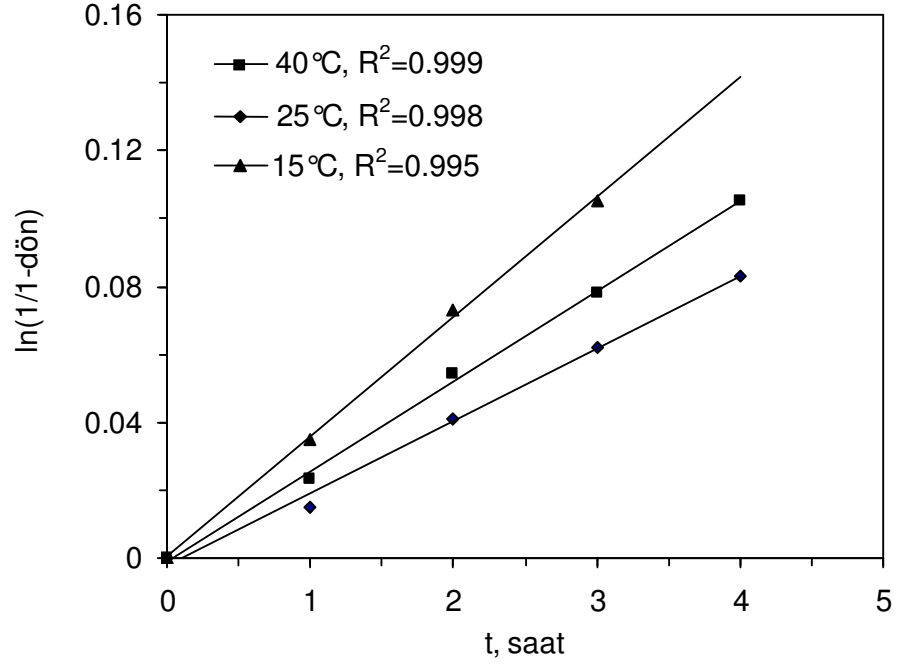
$$\ln \left(\frac{M_o}{M} \right) = \ln \left(\frac{1}{1-\text{dönüşüm}} \right) = kt \quad 3.4$$

Eşitlik 3.4'e göre $\ln(M_o/M)$ ya da $\ln(1/1-\text{dönüşüm})$ zamana karşı grafiğe geçirilmiş ve elde edilen eğrilerin başlangıç eğimlerinden tepkimelerin hız sabitleri, k , belirlenmiştir (Şekil 3.11). Bulunan k değerlerinin Arrhenius eşitliğine göre (Eşitlik 3.5), $1/T$ 'ye karşı $\ln k$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen eğrinin eğiminden de polimerleşmenin aktivasyon enerjisi 13.5 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.12).

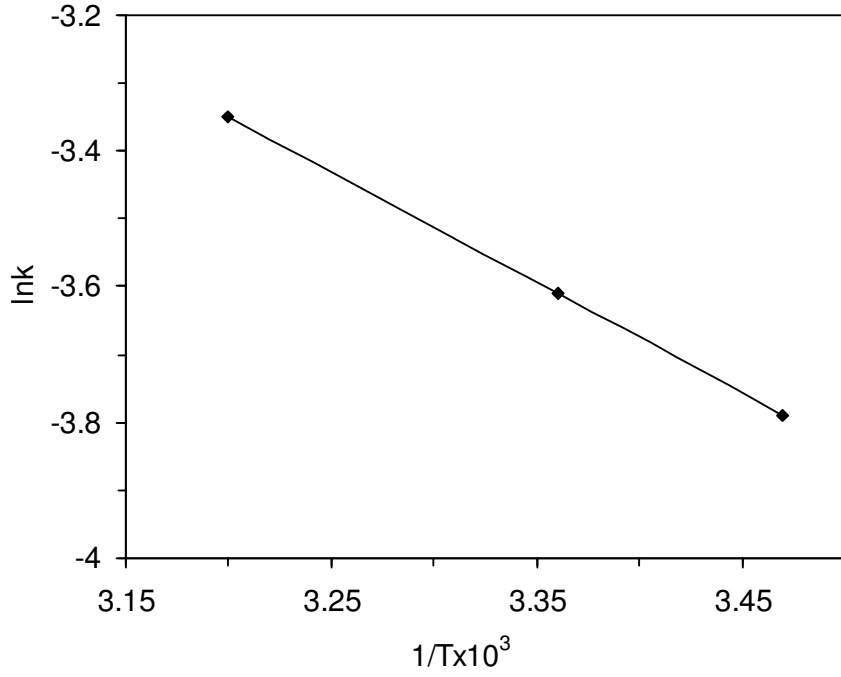
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad 3.5$$

Elde edilen pozitif aktivasyon enerjisi sıcaklıkla arttığı gözlenen polimer oluşumu ile uyumludur.

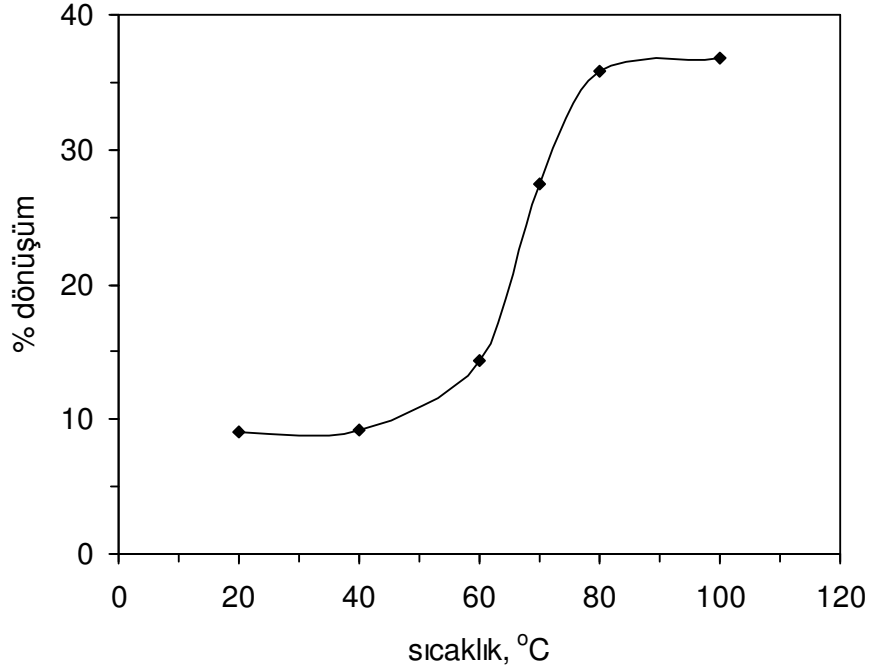
AT'nin $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile kimyasal olarak polimerleştirilmesinde, KP, poli(2-aminotiazol), PAT-KP, oluşumuna sıcaklığın etkisi farklı sıcaklıklarda 72 saat süreyle polimerleştirilen 0.2 M AT ve 0.05 M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ derişimli çözeltiler ile çalışılmıştır. Sıcaklığın artmasıyla polimere dönüşümün arttığı ve belirli bir sıcaklıktan sonra sabit kaldığı gözlenmiştir (Şekil 3.13). Elde edilen sonuçlara göre KP çalışmalarının en yüksek verimin elde edildiği 80°C 'da yürütülmesine karar verilmiştir.



Şekil 3.11. $\ln(1/1\text{-dönüşüm})$ -zaman eğrisi



Şekil 3.12. $\ln k - (1/T)$ eğrisi ($R^2=1$, Eğim= -1.629)



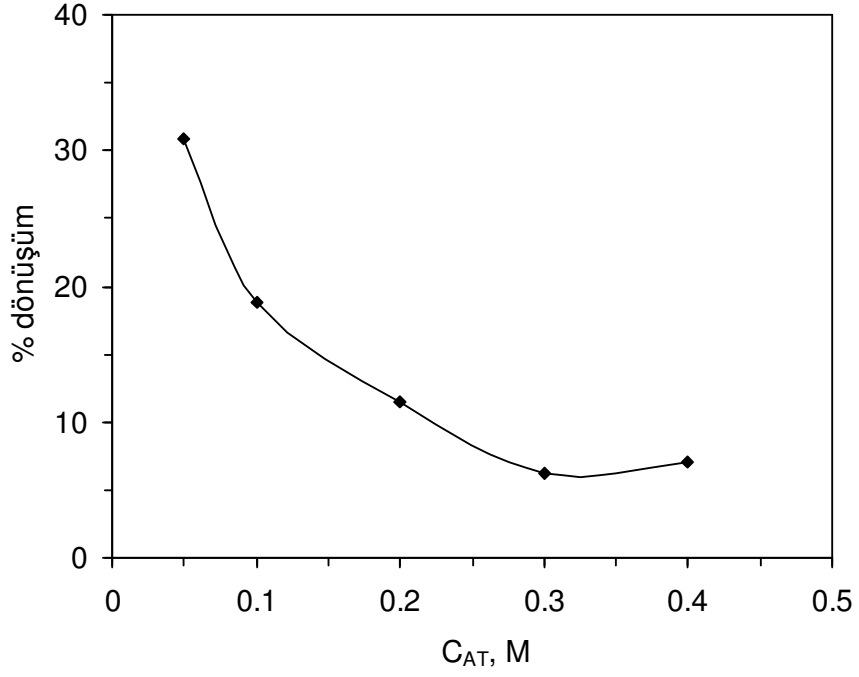
Şekil 3.13. PAT-KP oluşumunun sıcaklıkla değişimi

$$C_{AT}=0.2 \text{ M}, C_{FeCl_3 \cdot 6H_2O}=0.05 \text{ M}, t=72 \text{ saat}$$

3.2.4. Monomer Derişimi Etkisi

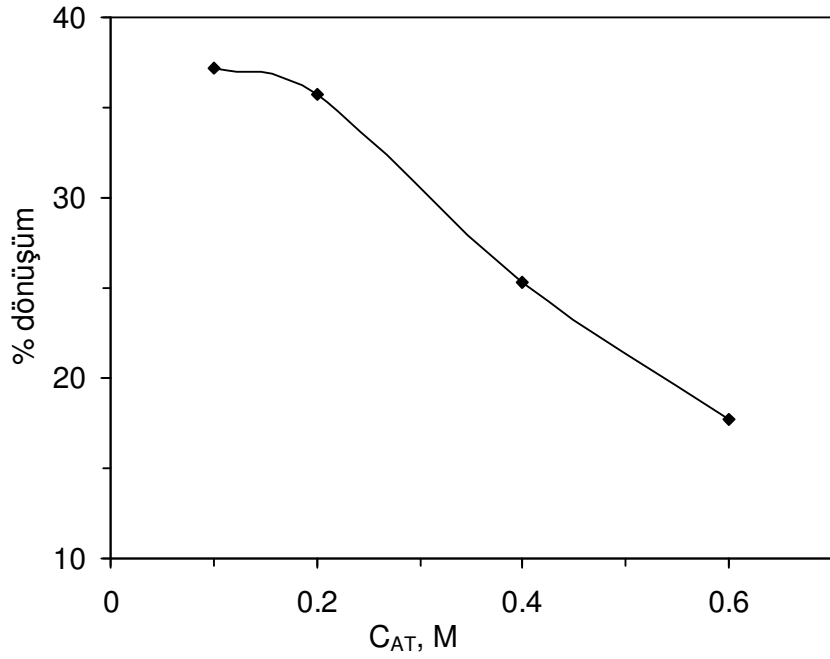
AT derişiminin elektrokimyasal polimerleşme verimine etkisi, farklı monomer derişimli çözeltilerin oda sıcaklığında 6 saat süreyle gerçekleştirilen sabit potansiyel elektrolizleri ile çalışılmıştır. Monomer derişiminin artması ile dönüşümün azaldığı ve belirli bir değerden sonra sabit kaldığı gözlenmiştir (Şekil 3.14).

AT derişiminin kimyasal polimerleşme verimine etkisi ise, farklı monomer derişimli çözeltilerin 80°C'da 72 saat süreyle polimerleştirilmesiyle incelenmiştir. AT'nin kimyasal polimerleşmesinde de, elektrokimyasal polimerleşmesine benzer şekilde, monomer derişimi arttıkça polimer oluşumunun azaldığı görülmüştür (Şekil 3.15).



Şekil 3.14. PAT-EP oluşumunun AT derişimi ile değişimi

$C_{TBABF_4} = 0.1 M$, $T = 25^\circ C$, $t = 6$ saat



Şekil 3.15. PAT-KP oluşumunun AT derişimi ile değişimi

$C_{FeCl_3 \cdot 6H_2O} = 0.05 M$, $t = 72$ saat, $T = 80^\circ C$

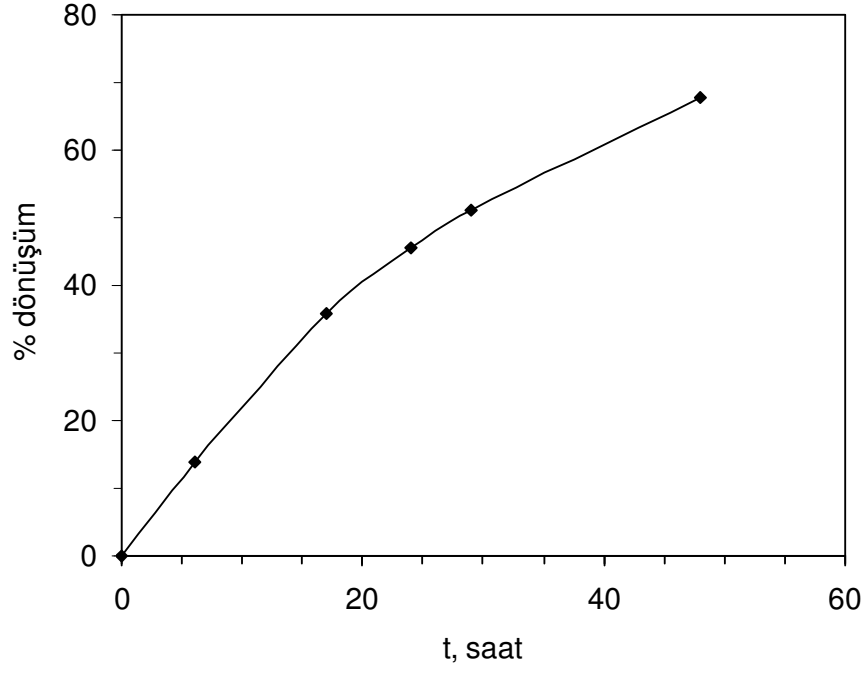
Elde edilen sonuçlara göre, kimyasal polimerleşmelerde yüksek polimerleşme verimi elde edilen 0.2 M AT derişimli çözeltiler esas alınmış ve her iki yöntemle de çalışılan polimerleşmelerde 0.2 M AT derişimli çözeltiler kullanılmıştır. Her iki yöntemde de monomer derişimi arttıkça çökmeyen ve elde edilemeyen yağimsı bir ürün oluşumunun arttığı gözlenmiştir. Bu nedenle, artan monomer derişimi ile gözlenen polimer oluşumundaki düşüş, monomer derişimine bağlı olarak transfer tepkimelerinin ve buna bağlı olarak da düşük molekül kütleli ürün oluşumunun arttığını düşündürmüştür.

3.2.5. Elektrolit Etkisi

AT'nin elektrokimyasal polimerleşme verimine TBABF₄ ve TBAP elektrolitlerinin etkileri incelenmiştir. Elektrolizler (+)2800 mV potansiyelde, 40°C'da ve 17 saat süreyle 0.2 M AT ve 0.1 M elektrolit derişimli çözeltilerle gerçekleştirilmiştir. TBABF₄ ile %42, TBAP ile ise %41.5 dönüşüm elde edilmiştir. Her iki elektrolit için de elde edilen eşit dönüşüm değerleri çalışılan koşullarda elektrolit olarak TBABF₄ ya da TBAP kullanımının polimerleşme verimini etkilemediğini göstermiştir. Buna rağmen, elektrolit miktarlarını dikkate alarak, çalışmalarda TBABF₄ kullanımı tercih edilmiştir.

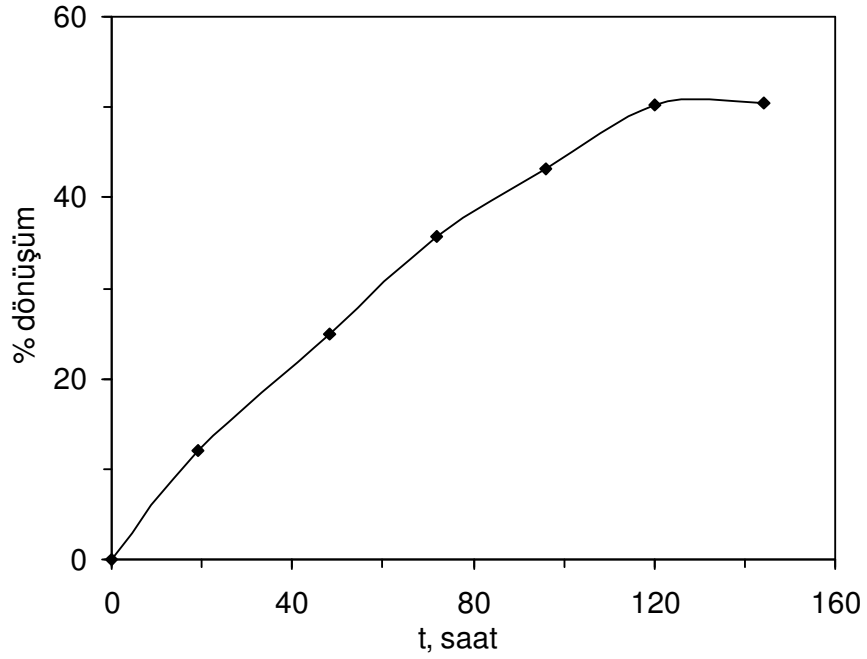
3.2.6. Polimer Oluşumunun Zamanla Değişimi

25°C'da PAT-EP oluşumunun zamanla değişimi çalışılmış ve polimere dönüşümün zamanla arttığı bulunmuştur (Şekil 3.16). 80°C'da 0.2 M AT derişimli çözeltilerle gerçekleştirilen kimyasal polimerleşmelerde de, elektrokimyasal polimerleşmeye benzer şekilde polimere dönüşümün zamanla arttığı ve 120 saat sonunda %50 gibi bir değere ulaşmış ve sabit kaldığı bulunmuştur (Şekil 3.17).



Şekil 3.16. PAT-EP oluşumunun zamanla değişimi

$C_{AT}=0.2$ M, $C_{TBABF_4}=0.1$ M, $T=25^\circ\text{C}$

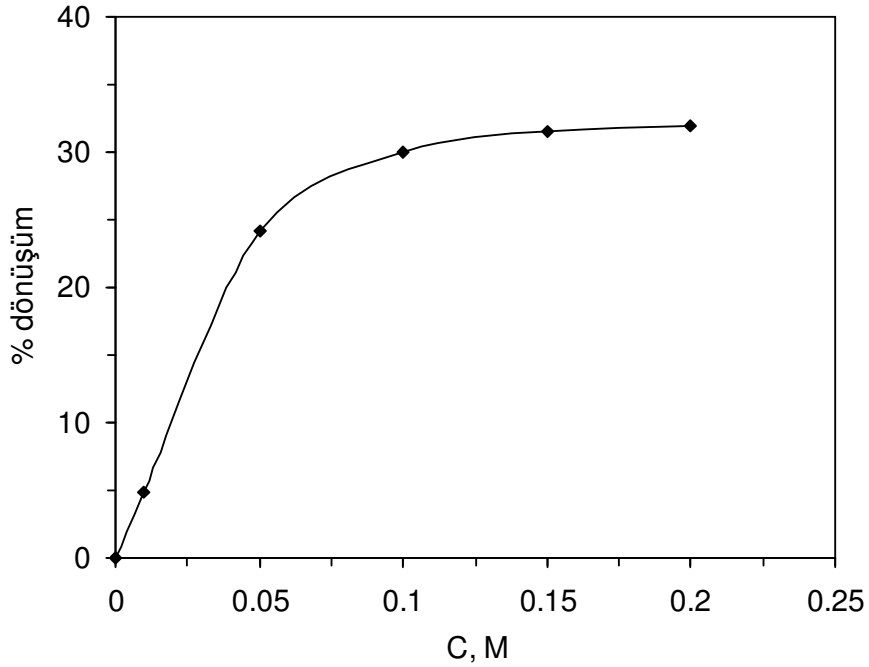


Şekil 3.17. PAT-KP oluşumunun zamanla değişimi

$C_{AT}=0.2$ M, $C_{FeCl_3 \cdot 6H_2O}=0.05$ M, $T=80^\circ\text{C}$

3.2.7. FeCl₃·6H₂O Derişiminin Polimerleşme Verimine Etkisi

80°C'da 24 saat süreyle, farklı FeCl₃·6H₂O derişimleriyle gerçekleştirilen çalışmalarla, başlatıcı derişiminin polimerleşme verimine etkisi araştırılmıştır. Dönüşümün FeCl₃·6H₂O derişimi ile belirli bir değere kadar arttığı ve daha sonra sabit kaldığı görülmüştür (Şekil 3.18). FeCl₃·6H₂O miktarına bağlı olarak yağimsı ürün oluşumunda gözlenen artışın artan başlatıcı miktarı ile düşük molekül kütleli ürün oluşumundaki artışa bağlı olduğu düşünülmüştür.



Şekil 3.18. PAT-KP oluşumunun FeCl₃·6H₂O derişimi ile değışimi
C_{AT}=0.2 M, T=80°C, t=24 saat

3.2.8. Post Polimerleşme

(+)2800 mV sabit potansiyelde 25°C'da 6 saat süreyle yapılan elektrokimyasal polimerleşmeden sonra elektroliz durdurulmuş ve çözelti 20 saat 25°C sabit sıcaklıkta bekletilmiştir. Bekleme süresi sonunda oluşan polimerik ürün santrifüjlenerek ayrılmış ve CH₃CN ile yıkanarak vakum etüvünde kurutulmuştur. Çalışılan EP koşullarında, 6 saat ve 26 saat süreyle gerçekleştirilen elektrolizlerden elde edilen dönüşüm değerleri sırasıyla %14.0 ve %48.6'dır. Elektrolizi 6 saat sonunda durdurup 20 saat 25°C'da bekletildikten sonra elde edilen dönüşüm ise %16.4 olarak bulunmuştur. Sonuçlar post polimerleşmenin gerçekleşmediğini göstermiştir.

3.3. Molekül Kütlesi ve Elementel Analiz Sonuçları

PAT-EP ve PAT-KP'nin sayı ortalama molekül kütleleri, M_n, kriyoskopi yöntemiyle, örneklerin DMSO çözeltilerinin tekrarlanabilir donma noktalarından hesaplanmıştır. Kriyoskopi sabiti, K_f, önceki çalışmalarda süblimleştirilerek saflaştırılan naftalinin DMSO içerisinde hazırlanan standart naftalin çözeltileri ile belirlenmiş ve eşitlik 3.6'ya göre MΔT'nin C'ye karşı çizilerek elde edilen eğrinin eğiminden -54.182°C·g/mol olarak bulunmuştur⁽¹⁰⁵⁾.

$$K_f = \frac{M\Delta T}{C} \quad 3.6$$

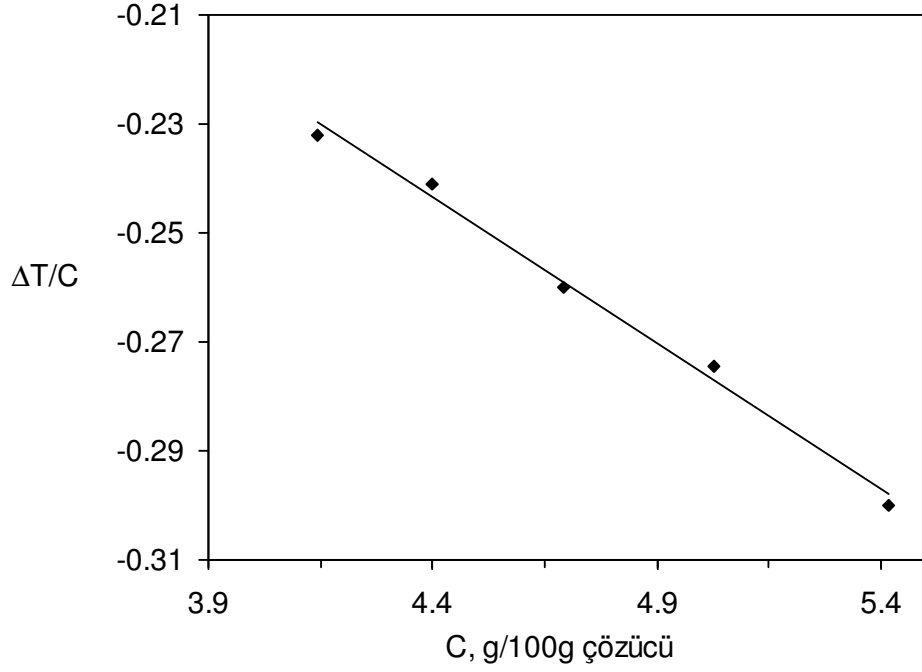
M = naftalinin molekül kütlesi

ΔT = donma noktası alçalması

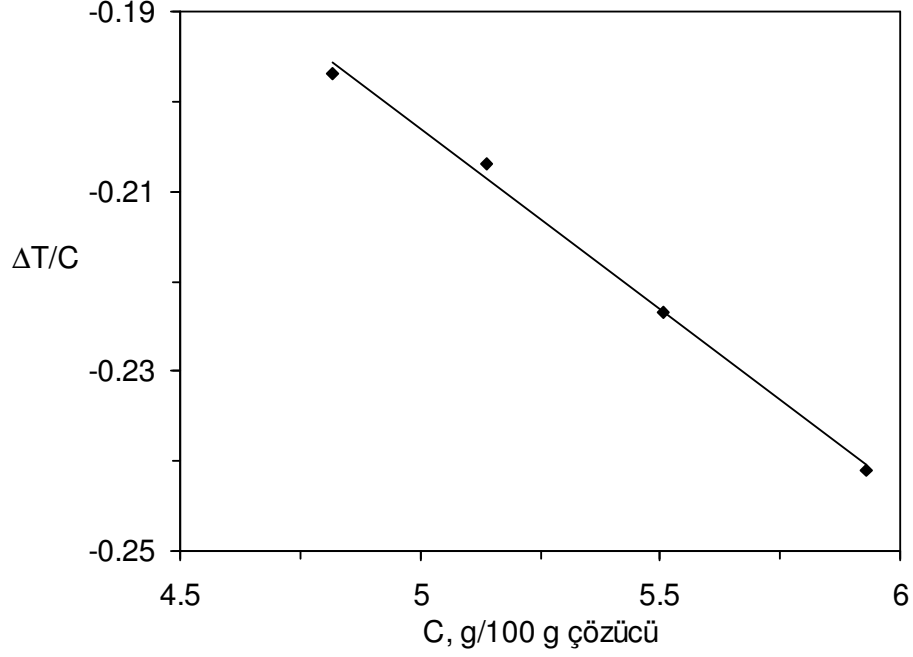
C = 100 g çözücüde çözünen madde miktarı

M_n değerleri eşitlik 3.7'ye göre $\Delta T/C$ 'ye karşı C 'nin çizilmesiyle oluşturulan eğrilerin keşişim noktalarından PAT-EP için 7322 g/mol ve PAT-KP için 28517 g/mol olarak hesaplanmıştır (şekil 3.19 ve 3.20).

$$M_n = \frac{K_f}{(\Delta T/C)_{C=0}} \quad 3.7$$



şekil 3.19. PAT-EP'nin donma noktası alçalması derişim eğrisi
Keşişim noktası= -0.0074 , $R^2=0.992$



Şekil 3.20. PAT-KP'nin donma noktası alçalması derişim eğrisi

Kesişim noktası=-0.0019, $R^2=0.996$

PAT-EP ve PAT-KP'nin elementel analiz sonuçları Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Elementel analiz sonuçlarına göre PAT-EP'nin yapısındaki %20'yi aşan bir kısım ve PAT-KP'nin %30'a varan bir kısmı C, H, N ve S elementlerinden oluşmamaktadır. Sonuçların doğruluğundan emin olmak için ilk ölçümlerden farklı zamanlarda yeniden analiz yaptırılmış ve ürünlerin %20-30'luk bir kısımlarının C, H, N ve S elementlerinden oluşmadığı görülmüştür. Hesaplamalar her iki ölçümün ortalaması alınarak yapılmıştır.

Çizelge 3.3. Elementel analiz sonuçları

	Anlz. No	%C	%H	%N	%S	%Fe ¹	%Cl ²
2-Aminotiazol, C ₃ H ₄ N ₂ S (hesaplanan)	-	35.95	4.00	27.96	31.96	-	-
Poli(2-aminotiazol)-EP	I	30.04	4.01	18.94	18.50	-	-
	II	34.04	3.74	21.02	20.13	-	-
	Ort.	32.04	3.88	19.98	19.32	-	-
Poli(2-aminotiazol)-EP (hesaplanan)	-	26.90	3.09	19.90	19.32	-	-
Poli(2-aminotiazol)-KP	I	28.55	2.63	18.61	20.64	21.90	10.00
	II	28.46	2.69	18.62	20.74	25.24	11.00
	Ort.	28.51	2.66	18.62	20.69	23.57	10.50
Poli(2-aminotiazol)-KP (hesaplanan) ³	-	28.47	2.56	18.08	20.69	16.50	10.50

¹ Demir iyonu miktarı KSCN ile spektrofotometrik olarak ölçülmüştür.

² Klorür iyonu miktarı Volhard Yöntemi ile belirlenmiştir.

³ Yapıda ayrıca 1,4-dioksandan gelen yaklaşık %3.48 oksijen bulunmaktadır.

PAT-EP'nin kriyoskopi ölçümlerinden 7322 g/mol olarak bulunan M_n değeri ve elementel analiz sonuçları dikkate alınarak yapılan hesaplamalara göre polimerin yapısındaki elementlerin miktarları,

$$n_C = \frac{32.04}{100} \times 7322 \times \frac{1}{12.01} = 195.33 \cong 195 \text{ mol C,}$$

$$n_H = \frac{3.88}{100} \times 7322 \times \frac{1}{1.01} = 281.20 \cong 281 \text{ mol H,}$$

$$n_N = \frac{19.98}{100} \times 7322 \times \frac{1}{14.01} = 104.42 \cong 104 \text{ mol N ve}$$

$$n_S = \frac{19.32}{100} \times 7322 \times \frac{1}{32.06} = 44.12 \cong 44 \text{ mol S olarak hesaplanmıştır.}$$

Polimerleşme ortamındaki tek kükürt kaynağı monomerdir. Polimerleşme tepkimelerinde kükürt kaybı olmadığı kabul edilecek olursa, her kükürt atomu polimerleşmeye katılan bir 2-aminotiazol halkasını gösterecektir,

$$n_S = \text{polimerleşmeye katılan tiazol halkalarının toplam mol sayısı.}$$

Dolayısıyla, bulunan S miktarına dayanarak basit formülü $C_3H_4N_2S$ olan AT'nin yapısından PAT-EP'de olması gereken C, N ve H atomlarının miktarı,

$$n_C = 3 \times n_S = 3 \times 44 = 132 \text{ mol C,}$$

$$n_H = 4 \times n_S = 4 \times 44 = 176 \text{ mol H ve}$$

$$n_N = 2 \times n_S = 2 \times 44 = 88 \text{ mol N olmalıdır.}$$

Elementel analizlerden elde edilen değerlerle S miktarına göre hesaplanan değerler arasındaki fark hata sınırları içinde olmayıp, monomerden farklı C, H ve N içeren maddelerin de polimer içinde bulunduğu ya da polimerleşmeye katıldığını göstermiştir. Elde edilen değerlerle hesaplanan değerler arasındaki fark polimerleşmeye katılan diğer maddelerin C, H ve N miktarlarını göstermektedir. Buna göre polimer zincirlerindeki fazlalık,

$$n_C(\text{fazla}) = 195 - 132 = 63 \text{ mol C,}$$

$$n_H(\text{fazla}) = 281 - 176 = 105 \text{ mol H ve}$$

$$n_N(\text{fazla}) = 104 - 88 = 16 \text{ mol N'dir.}$$

Çözeltide N kaynağı olabilecek maddelerden diğeri ise polimerleşmelerde elektrolit olarak kullanılan TBABF₄'tür. Her bir N fazlalığının bir tetrabütilamonyum iyonuna karşılık geldiği kabul edilecek olursa polimerdeki C fazlalığının (bütil grubundaki C miktarı)x(bütil grubu miktarı)x(N miktarı)=4x4x16=256 mol C olması gerekmektedir. Hesaplamalarla belirlenen C fazlalığı ise sadece 63 mol olup, $n_C/n_N=63/16\cong 4$ oranı her fazla azot için 4 C bulunabileceğini, 4 C'nin ise sadece 1 bütil grubu oluşturabileceğini göstermektedir. Tetrabütilamonyum iyonunun bir 1° amin oluşturuncaya kadar bütil gruplarını kaybedebileceği düşünülmemektedir.

Çözeltide N kaynağı olabilecek diğeri bir madde ise çözücü olarak kullanılan ve ortamda çok miktarda bulunan asetonitrildir, AN. Vakum altında iyice kurutulmuş örneklerde bu kadar çok çözücü molekülünün zincirler arasında hapsolması mümkün değildir. Ayrıca, çözücünün uzaklaştırılmasında sorun olsaydı farklı zamanlarda yapılan elementel analizlerinden çok farklı sonuçların elde edilmesi gerekirdi. Bu nedenle elde edilen değerler çözücünün elektroliz esnasında bir şekilde polimerleşme tepkimelerine katılabilmiş olabileceğini işaret etmektedir. Daha önce asetonitril içinde, 4-allil-1,2-dimetoksi benzen ile yapılan çalışmalarda da H. N. Testereci ve arkadaşları⁽¹⁰⁶⁾ asetonitrilin elektrokimyasal polimerleşmeye katılabileceğini ileriye sürmüşlerdir. Buna göre, polimerin yapısında fazla olarak hesaplanan her N atomu polimerleşme tepkimesine katılmış bir CH₃CN molekülünü gösterecektir. Dolayısıyla,

$n_N(\text{fazla}) = \text{Polimerleşmeye katılan CH}_3\text{CN'in toplam mol sayısı} = 16 \text{ mol}$
CH₃CN ile polimere katılacak C ve H sayısı ise,

$$n_{\text{C}}(\text{CH}_3\text{CN'den})=2 \times 16=32 \text{ mol C ve}$$

$$n_{\text{H}}(\text{CH}_3\text{CN'den})=3 \times 16=48 \text{ mol H'dir.}$$

Buna göre, elementel analizlerle belirlenen S atomu miktarı esas alınarak yapılan hesaplamalar sonucunda polimerdeki atomların toplam mol sayıları,

$$n_{\text{S}}=44 \text{ mol S}$$

$$n_{\text{C}}(\text{toplama})=3n_{\text{S}}+2n_{\text{AN}}=132+32=164 \text{ mol C,}$$

$$n_{\text{H}}(\text{toplama})=4n_{\text{S}}+3n_{\text{AN}}=176+48=224 \text{ mol H ve}$$

$$n_{\text{N}}(\text{toplama})=2n_{\text{S}}+n_{\text{AN}}=88+16=104 \text{ mol N'dir.}$$

Bu sonuçlara göre hesaplanan %değerler Çizelge 3.3'de verilmiştir. Hesaplamalar analizlerin % değerleri ile uyumludur. %C ve %H değerlerinde gözlenen sapmalar ise, elementel analiz ve kriyoskopi ölçümlerinden gelen hatalar ile polimer içine hapsolmuş ya da doplanmış oldukları spektroskopik analizlerle de belirlenmiş olan, elektrolit moleküllerinin neden olduğu sapmalardır. Genel olarak sonuçlar, ortalama bir PAT-EP zincirinin 44 tiazol halkasından oluştuğunu ve her bir zincirin yapısına bir şekilde girmiş 16 CH₃CN molekülünün bulunduğunu göstermiştir. Buna göre zincir üzerinde yaklaşık her 3 tiazol halkasına 1 CH₃CN molekülü düşmektedir.

Elementel analiz sonuçlarının PAT-EP için işaret ettiği diğer bir özellik ise, ortalama %24.78'lik bir kısmının C, H, N, ve S elementlerinden oluşmadığıdır. Literatür verilerine ve polimerin iletken olma özelliğine dayanarak, bu kayıp miktarın elektroliz ortamında polimer zincirlerine bağlanan ve dopant etkisi yapan BF₄⁻ iyonlarından kaynaklandığı düşünülebilir⁽¹⁰⁷⁾. Buna göre zincir başına düşen BF₄⁻ miktarı,

$$n_{\text{BF}_4^-} = \frac{24.78}{100} \times 7322 \times \frac{1}{86.81} = 20.90 \cong 21 \text{ mol BF}_4^-$$

BF_4^- 'ün zincir üzerindeki halka dışı amin gruplarına bağlanabileceği dikkate alındığında,

$$\begin{aligned} \text{Halka dışı amin grupları sayısı} &= \text{Toplam N sayısı} - \text{Halka içi N sayısı} \\ &= 104 - 44 = 60 \text{ mol'dür.} \end{aligned}$$

Bu sonuca göre zincir üzerinde, tiazol halkalarını bağlayan yaklaşık her üç amin grubuna bir BF_4^- iyonu bağlanırken, elementel analiz sonuçlarına göre tetrabütilamonyum iyonları BF_4^- iyonları ile birlikte polimere taşınmamıştır.

Elementel analiz sonuçları $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile gerçekleştirilen polimerleşmelerde de, elektrokimyasal polimerleşmelere benzer şekilde elde edilen polimerin, PAT-KP, yaklaşık %29.52'lik bir kısmının C, H, N ve S elementlerinden oluşmadığını göstermiştir (Çizelge 3.3). Kriyoskopi ve elementel analiz sonuçları dikkate alınarak PAT-KP'nin yapısındaki C, H, N ve S elementlerinin miktarları,

$$n_{\text{C}} = \frac{28.51}{100} \times 28517 \times \frac{1}{12.01} = 676.95 \cong 677 \text{ mol C,}$$

$$n_{\text{H}} = \frac{2.66}{100} \times 28517 \times \frac{1}{1.01} = 751.04 \cong 751 \text{ mol H,}$$

$$n_{\text{N}} = \frac{18.62}{100} \times 28517 \times \frac{1}{14.01} = 379.01 \cong 379 \text{ mol N ve}$$

$$n_S = \frac{20.69}{100} \times 28517 \times \frac{1}{32.06} = 184.04 \cong 184 \text{ mol S olarak hesaplanmıştır.}$$

AT'nin yapısından, $C_3H_4N_2S$, $\frac{n_N}{n_S} = 2$ olmalıdır. Elementel analiz

sonuçlarına göre de bu oran,

$$\frac{n_N}{n_S} = \frac{379}{184} = 2.06 \cong 2 \text{ 'dir.}$$

Elementel analizlerden azot/kükürt oranının yapıya uygun olarak elde edilmesi, polimerleşme esnasında monomerin yapısında N ya da S içeren herhangi bir grubun kopmadığını göstermiştir. PAT-EP için yapılan yaklaşımlara benzer şekilde, elde edilen S miktarı polimerleşmeye katılmış AT miktarına eşit olacaktır. Buna göre,

Polimerleşmeye giren tiazol halkalarının toplam mol sayısı $= n_S = 184$ mol'dür.

Ayrıca, AT'nin yapısından, $C_3H_4N_2S$, polimer zincirinde olması gereken C, N ve H atomlarının miktarları,

$$n_C = 3 \times n_S = 3 \times 184 = 552 \text{ mol C,}$$

$$n_H = 4 \times n_S = 4 \times 184 = 736 \text{ mol H ve}$$

$$n_N = 2 \times n_S = 2 \times 184 = 368 \text{ mol N olmalıdır.}$$

Hesaplamalar, beklenmedik bir şekilde karbon miktarında,

analizle bulunan n_C - hesaplanan $n_C = 677 - 552 = 125$ mol C fazlalığı olduğunu göstermiştir.

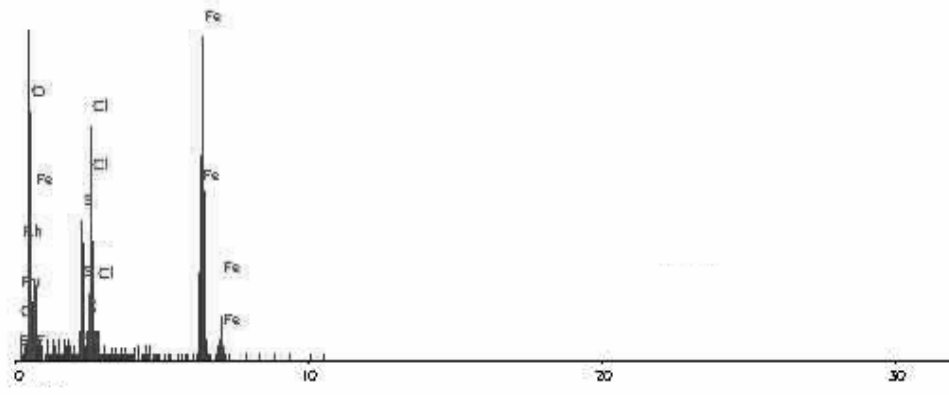
Polimerleşme ortamında karbon fazlalığına neden olabilecek tek karbon kaynağı polimerleşmelerde çözücü olarak kullanılan ve ortamda bol miktarda bulunan 1,4-dioksandır, $C_4H_8O_2$. Buna göre, $125/4 = 31.25$, yaklaşık

31 mol 1,4-dioksanın, doğrudan zincir üzerindeki pozitif bir merkeze ya da $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ya koordine olarak zincir yapısına girmiş olabileceği düşünülmektedir. 1,4-Dioksan ile polimerde bulunması gereken oksijen miktarı ise,

$$n_{\text{O}} = 2 \times n_{\text{dioksan}} = 2 \times 31 = 62 \text{ mol O ve } \% \text{O} = 3.48 \text{ olmalıdır.}$$

Beklenmedik diğer bir sonuç ise H miktarında gözlenmiştir. Polimerde fazlalık olarak görünen her C atomunun CH_2 yapısında olduğu düşünülecek olursa, analizle bulunan ile hesaplanan H miktarları arasındaki farkın $125 \times 2 = 250$ mol H olması gerekirken gözlenen fark sadece 15 mol'dür.

Elementel analiz sonuçlarında görülen %29.52'lik eksikliğin, literatür verilerine ve polimerin iletken olma özelliğine dayanarak polimer zincirlerine bağlanan ve dopant etkisi yapan $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'dan kaynaklanabileceği düşünülmüştür⁽¹⁰⁷⁾. PAT-KP'nin zincirleri arasına hapsolmuş ya da bir şekilde yapıya girmiş demir miktarını belirlemek amacıyla belirli miktardaki iki polimer örneği, 10 mL 3 M HCl(aq) içinde, bir geri soğutucu altında biri 2 gün diğerinde ise 15 dakika olmak üzere karıştırılmışlardır. Ekstre işlemi sonunda polimerin tamamı çözünmüş olan çözeltilerin belirli miktarları, belirli miktarlarda 2.0 M KSCN ile karıştırılmış ve UV-Vis spektrofotometresinde Fe(III) iyonları için belirlenen maksimum absorbansın gözlendiği 468 nm'de ölçülmüş ve hazırlanmış olan kalibrasyon eğrisinden demir miktarları hesaplanmıştır. Sonuçlar, PAT-KP'deki demir miktarını ortalama %23.57 olarak göstermiştir. PAT-KP içindeki demir ve klor elementlerinin varlığı EDS analizleriyle de belirlenmiştir (Şekil 3.21).



Şekil 3.21. Poli(2-aminotiazol)-FeCl₃ örneğinin EDS spektrumu

Polimer içindeki klor miktarını belirlemek için, PAT-KP'nin 6 M HNO₃ içinde çözülerek elde edilen çözeltinin klor miktarı Volhard Yöntemi ile belirlenmiştir⁽¹⁰³⁾. Analizler, polimer üzerinde ortalama %10.5 Cl bulunduğunu göstermiştir. Elementlerin (C, H, N, S, Fe, Cl ve O) toplam değerleri %100'ü aşmış olmasına rağmen, ortalama %108±2'lik değer ile deneysel hata sınırları içerisinde olarak kabul edilmiştir. Buna göre PAT-KP'deki demir ve klor miktarları,

$$n_{\text{Fe}} = \frac{23.57}{100} \times 28517 \times \frac{1}{55.85} = 120.35 \cong 120 \text{ mol Fe ve}$$

$$n_{\text{Cl}} = \frac{10.50}{100} \times 28517 \times \frac{1}{35.45} = 84.47 \cong 84 \text{ mol Cl'dür.}$$

Bu miktarlara göre $n_{\text{Cl}}/n_{\text{Fe}} = 84/120 \cong 2/3$ oranı, alınan FeCl₃·6H₂O'nun belirli bir kısmının polimerleşme esnasında bozunduğunu göstermiştir. Klorun ortamdaki, hem FeCl₃ olarak, hem de FeCl₃'ün bozunmasıyla farklı bir ürün oluşturarak uzaklaşabileceği düşünülmüştür.

PAT-KP'nin yapısında kayıp olarak görülen hidrojenlerin, bu kadar klorür iyonu kaybı gerçekleşen bir ortamda, HCl oluşturarak polimerden uzaklaşabileceği ve buna göre de,

Çözeltide olması beklenen $n_{\text{HCl}} = \text{Kayıp } n_{\text{H}} = \text{Kayıp } n_{\text{Cl}} = 250 - 15 = 235$ mol'dür.

Alınan toplam klorun, çözeltide HCl oluşturması beklenen miktarı ise,

$$\% \text{Cl} = \frac{n_{\text{H}}(\text{kayıp})}{n_{\text{Cl}}(\text{toplam})} \times 100 = \frac{235}{383} \times 100 = \%61.36 \text{ 'dır.}$$

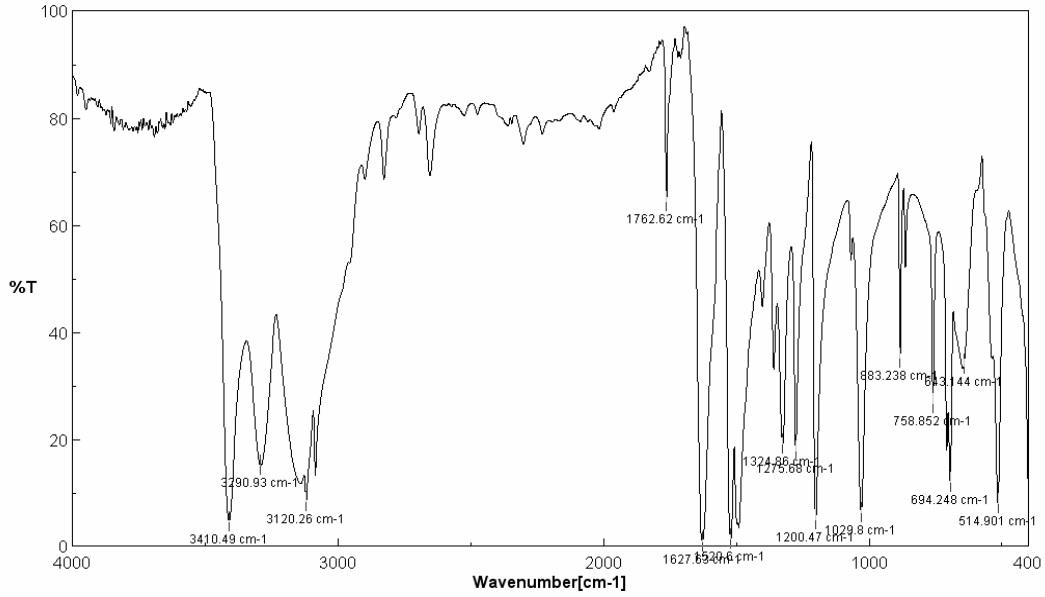
Bu sonuçlara göre polimerleşme çözeltisinin asidik olması gerektiği düşünülmüştür. Bu düşüncüyü doğrulamak amacıyla, benzer koşullarda 3.5 saat sürdürülen bir polimerleşme gerçekleştirilmiş ve polimerleşme sonunda oluşan ürün belirli miktardaki asetonla çöktürüldükten sonra, süzülerek alınan çözelti 0.1 M NaOH ile titre edilmiştir. Titrasyon sonuçları beklenen sonuca uygun şekilde, alınan toplam klorun %60.48'inin çözeltide HCl olarak bulunduğunu göstermiştir. Bu sonuçlara göre, polimerleşme esnasında $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'daki Cl'un yaklaşık %60'ı AT ya da PAT-KP'den hidrojen alarak HCl oluşturmaktadır. Bu nedenle de elementel analiz sonuçlarından, PAT-KP'nin beklenen yapısından yaklaşık %60 daha az hidrojen elde edilmiştir. Titrasyon sonuçlarını, dolayısıyla yapının beklenenden %60 daha az hidrojen içereceğini ve 1,4-dioksan ile gelen H miktarını dikkate alarak yapılan hesaplamalardan elde edilen %H=2.56 değerinin, %2.66 olan elementel analiz ortalaması ile son derece uyumlu olduğu görülmüştür (Çizelge 3.3).

Aynı polimerleşme çözeltisindeki Fe(III) miktarı da analiz edilmiş ve alınan demirin sadece %3.7'sinin çözeltide kaldığı bulunmuştur. Çözeltide $n_{\text{Cl}}/n_{\text{Fe}}=47.5$ olması, sonuçların hata sınırları içinde olmadan çözeltideki klor

fazlalığını göstermiştir. Geriye kalan %96.3'lük demirin tamamının polimer üzerinde olduğu kabul edilecek olursa, $n_{Cl}/n_{Fe}=1.11$ oranı elde edilir. Polimerin klor ve demir analizlerinden elde edilen 2/3 oranı da dikkate alındığında, polimerdeki klor/demir oranı ortalama $n_{Cl}/n_{Fe}=0.91\pm 0.2$ olarak elde edilir. Bu sonuçlara göre polimerdeki her Fe atomuna bir Cl atomunun bağlı olduğu kabul edilebilir. %N elementel analizlerle belirlenen ortalama %S değerinden, %C elementel analizlerle belirlenen ortalama %S değeri ve PAT-KP'ye katılan 1,4-dioksan miktarı dikkate alınarak, %H titrasyonla belirlenen HCl oluşumu ve PAT-KP'ye katılan 1,4-dioksan miktarından, %O değeri 1,4-dioksan miktarından ve %Fe değeri titrasyon sonuçları ile uyumlu olduğu için %Cl=10.5 değerini doğru kabul edip $n_{Cl}/n_{Fe}=1$ oranından hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 3.3'de verilmiştir. Elde edilen %100.3'lük toplam değer yapılan analiz ve yaklaşımların doğruluğunun göstergesi olarak kabul edilmiştir.

3.4. FT-IR Analizleri

Sentezlenen polimerlerin yapısal özellikleri FT-IR analizleri ile çalışılmıştır. AT'nin FT-IR spektrumunda 3410 ve 3290 cm^{-1} 'de görülen bandlar $-NH_2$ grubuna ait gerilim bandlarıdır (Şekil 3.22). N-H gerilimi, PAT-EP-*film*'in spektrumunda 3406 cm^{-1} 'de geniş tek bir band olarak görülmektedir (Şekil 3.23). Polimer içinde bulunan elektrolitin, TBABF₄, alkil gruplarının $-NH_2$ bandlarının yarılmalarını örtebileceği düşünülerek, TBABF₄ yerine alkil grubu içermeyen NaClO₄ kullanılarak SPE yapılmış ve elde edilen polimerin, PAT-EP-*NaClO₄*, spektrumunda da N-H gerilimi 3112 cm^{-1} 'de geniş tek bir band olarak görülmüştür (Şekil 3.24).



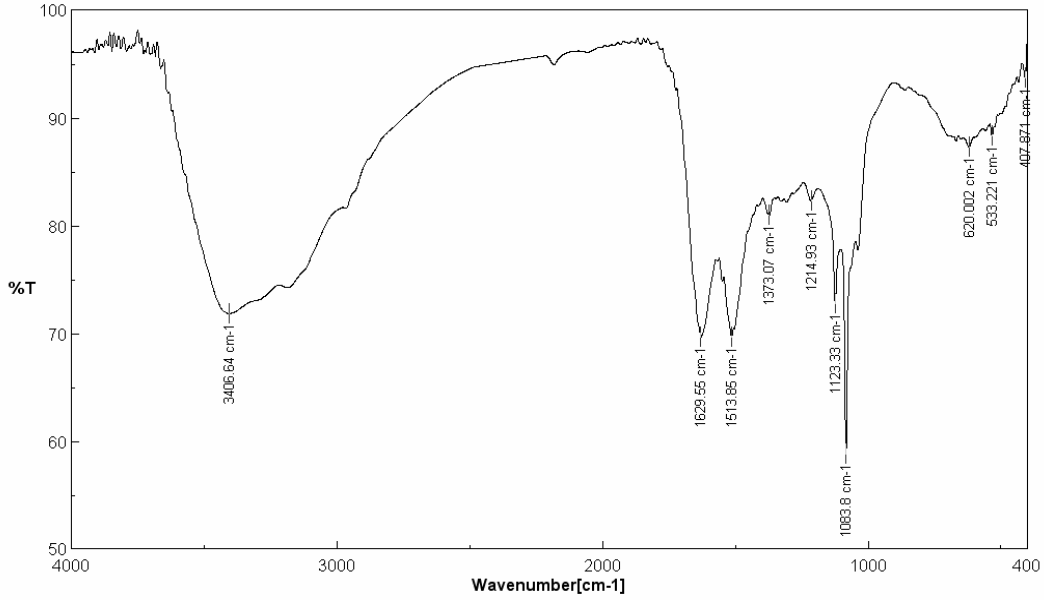
Şekil 3.22. 2-Aminotiazolün FT-IR spektrumu

AT'nin FT-IR spektrumunda 3410 ve 3290 cm^{-1} 'de görülen bandların PAT-EP-*film* ve PAT-EP- NaClO_4 'ün spektrumunda geniş tek bir band olarak gözlenmesi, polimerde $-\text{N}(\text{H})-$ bağlarının oluştuğunu göstermiştir.

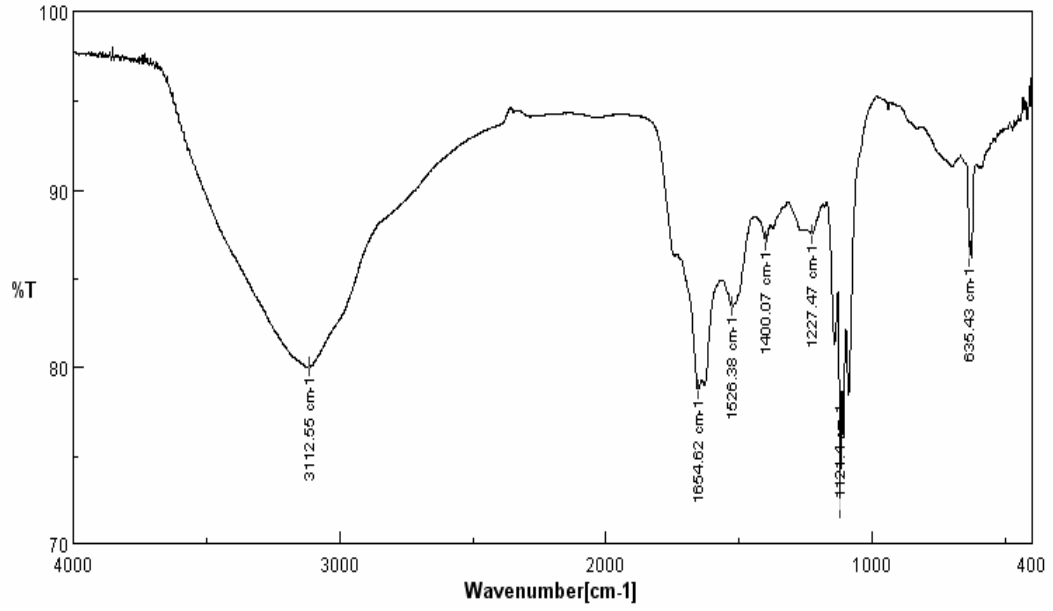
AT, PAT-EP-*film* ve PAT-EP- NaClO_4 'ün spektrumlarında sırasıyla 1627 cm^{-1} , 1623 cm^{-1} ve 1654 cm^{-1} 'de görülen bandlar C=N ve 1520 cm^{-1} civarında görülen bandlar ise C=C titreşimlerine ait bandlardır. C-N titreşimlerine ait bandlar 1360-1400 cm^{-1} arasında ve C-H titreşimlerine ait bandlar ise 1200-1230 cm^{-1} arasında görülmüştür. AT'nin spektrumunda 643 cm^{-1} 'de, PAT-EP-*film* ve PAT-EP- NaClO_4 'ün spektrumunda ise sırasıyla 620 cm^{-1} ve 653 cm^{-1} 'de görülen bandlar ise C-S titreşimine ait bandlardır. Polimerlerin spektrumlarında 1100 cm^{-1} civarında gözlenen keskin bandların ise, elektrolitten gelen polimere dop olmuş BF_4^- ve ClO_4^- anyonlarına ait

olduğu düşünölmüştür⁽¹⁰⁸⁻¹¹⁰⁾. Ayrıca, SPE esnasında elektrottan koparak anot çözeltisine düşen ve çözeltiden santrifüjlenerek alınan polimer örneklerinin de, PAT-EP-*çözelti*, FT-IR spektrumları alınmış ve PAT-EP-*film*'e benzer olduğu görölmüştür (Şekil 3.25).

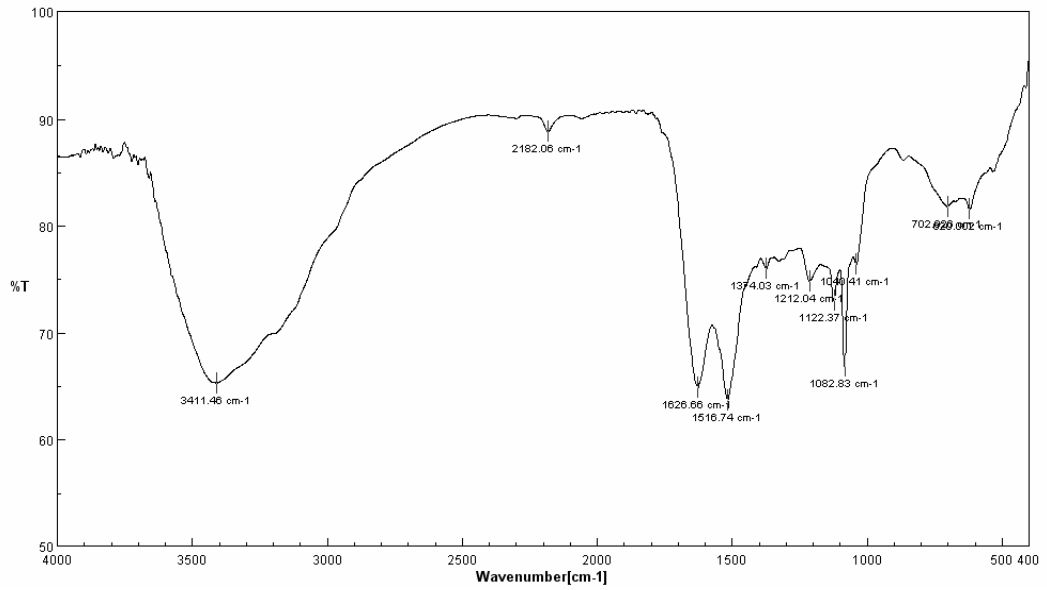
PAT-EP'nin spektrumuna benzer şekilde, PAT-KP'nin spektrumunda 3286 cm⁻¹ civarında gözlenen geniş tekli band, AT'nin kimyasal polimerleşmesinde de –N(H)– bağlarının oluştuğunu göstermiştir. Ayrıca, spektrumda 1620 cm⁻¹, 1510 cm⁻¹ ve 620 cm⁻¹'de gözlenen bandlar sırasıyla C=C, C=N ve C–S titreşimlerine ait bandlardır (Şekil 3.26).



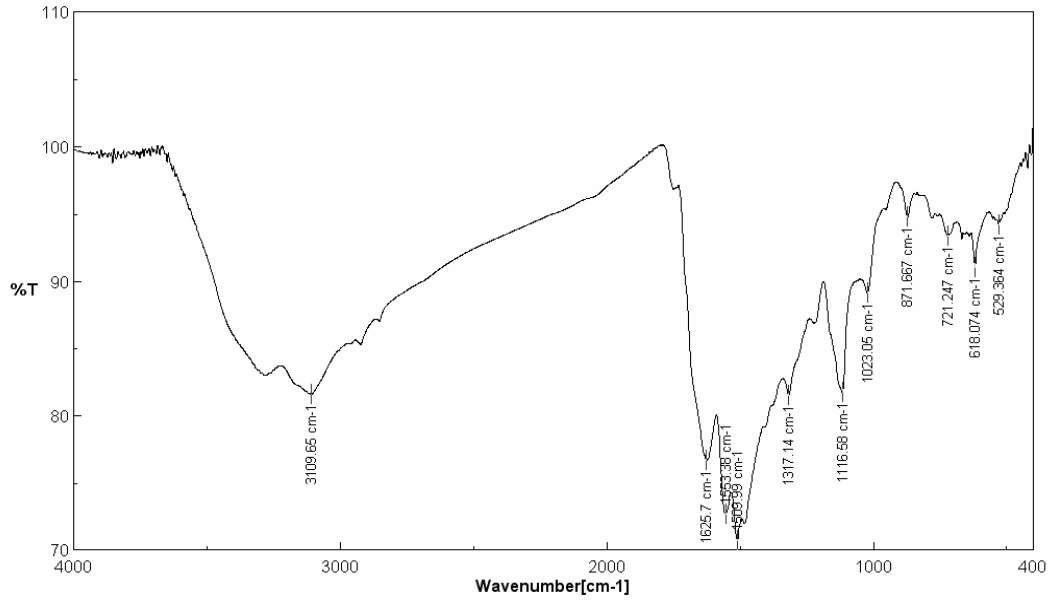
Şekil 3.23. Poli(2-aminotiazol)-EP-*film*'in FT-IR spektrumu



Şekil 3.24. Poli(2-aminotiazol)-EP-NaClO₄'ün FT-IR spektrumu



Şekil 3.25. Poli(2-aminotiazol)-EP-çözeltili'nin FT-IR spektrumu

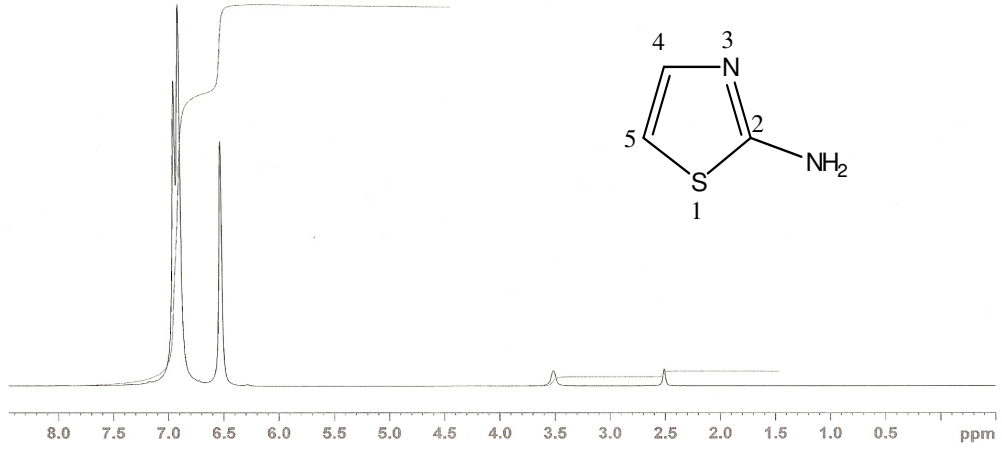


Şekil 3.26. Poli(2-aminotiazol)-KP'nin FT-IR spektrumu

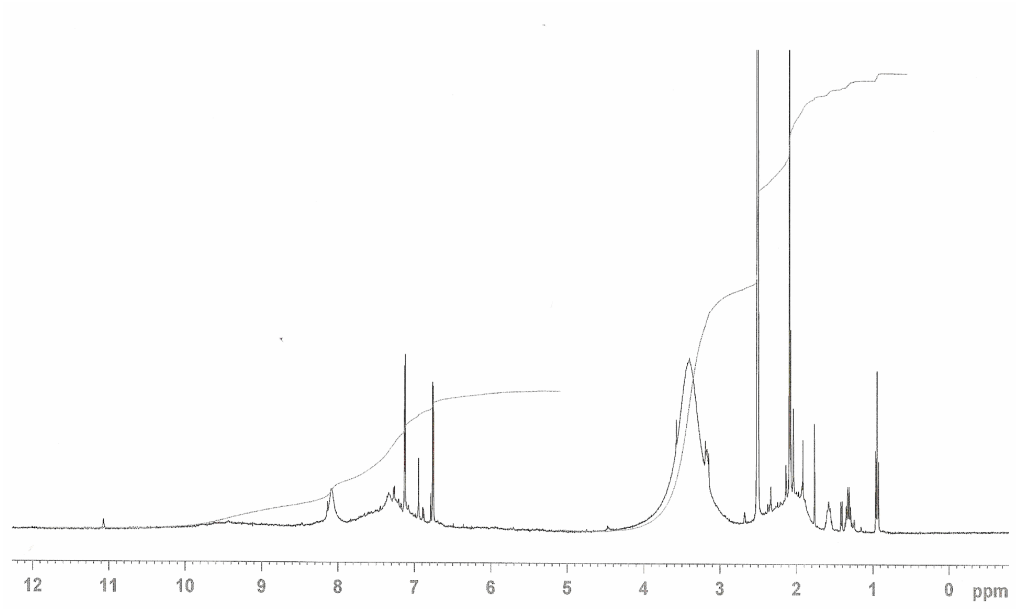
3.5. ¹H-NMR Analizleri ve Polimerleşme Mekanizması

Sentezlenen polimer örneklerinin yapısal analizleri, FT-IR analizlerinin yanı sıra ¹H-NMR analizleri ile de çalışılmıştır. Monomerin ¹H-NMR spektrumunda 6.53, 6.97 ve 6.92 ppm'de görülen pikler sırasıyla H5, H4 ve –NH₂ grubu protonlarına ait sinyallerdir (Şekil 3.27). PAT-EP-*film* ve PAT-EP-*çözelti* örneklerinin ¹H-NMR spektrumları PAT-EP-*NaClO₄*'ün spektrumu ile karşılaştırıldığında, film ve çözeltiden elde edilen polimerlerin spektrumlarında 1-4 ppm arasında görülen sinyallerin PAT-EP-*NaClO₄*'ün spektrumunda görülmemesi, 1-4 ppm arasındaki piklerin TBABF₄'ün alkil guruplarından kaynaklandığını göstermiştir (Şekil 3.28-3.30). Polimer spektrumlarında 2.5 ve 3.5 ppm'de görülen sinyaller sırasıyla *d*-DMSO'ya ve çözülmüş suya ait olan sinyallerdir. 7.0 ppm civarında görülen pikler ise =C(H)–N= ve –C(H)=N– gibi farklı çevreye sahip H4 protonundan

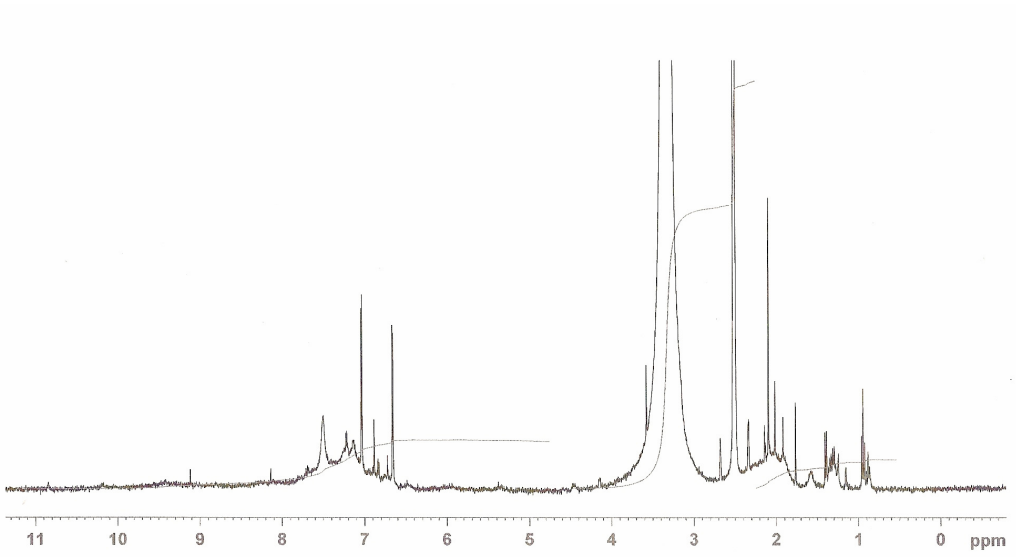
kaynaklanmaktadır. Bunların yanı sıra, yaklaşık 6.87 ppm'de görülen sinyalin aromatik halkaya bağlı $-NH_2$ protonlarına ve 1.75 ppm'de gözlenen sinyalin ise alifatik yapıya bağlı $-NH_2$ grubu protonlarına ait sinyallerin olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, polimer spektrumlarında 8.09 ppm, 7.55 ppm ve 5.75 ppm'de gözlenen sinyaller de polimer zincirlerindeki N-H protonlarına ait sinyaller olarak yorumlanmıştır.



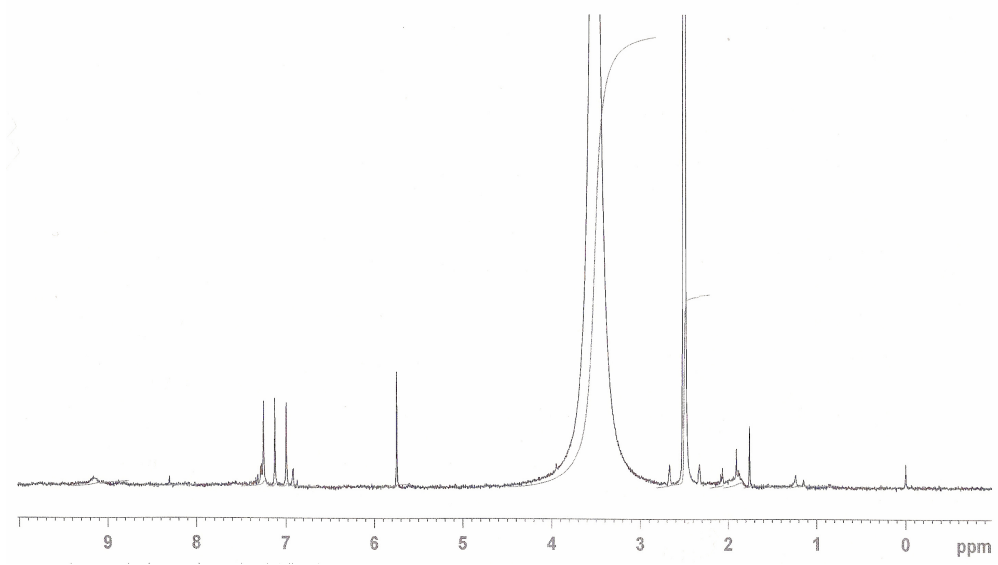
Şekil 3.27. 2-Aminotiazolün 1H -NMR spektrumu



Şekil 3.28. Poli(2-aminotiazol)-EP-*film*'in ^1H -NMR spektrumu

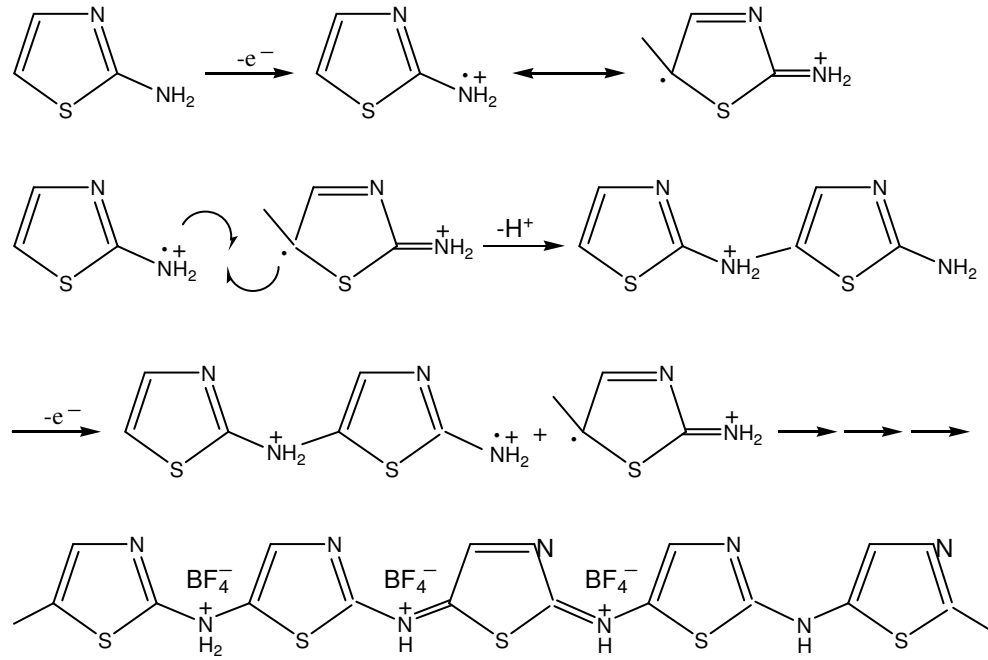


Şekil 3.29. Poli(2-aminotiazol)-EP-*çözelti*'nin ^1H -NMR spektrumu



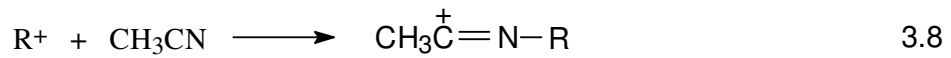
Şekil 3.30. Poli(2-aminotiazol)-EP- $NaClO_4$ 'ün 1H -NMR spektrumu

FT-IR ve 1H -NMR çalışmaları polimer üzerinde $-N(H)-$ bağlarının oluştuğunu, dolayısıyla polimerleşmenin $-NH_2$ gurupları üzerinden ilerlediğini göstermiştir. DV ve spektroskopi bulgularını dikkate alarak oluşturulan elektrokimyasal polimerleşme mekanizması Şekil 3.31'de verilmiştir. Polimerleşmenin (+)2800 mV'ta AT'nin yükseltgenip amin grubu üzerinde bir radikal-kasyon oluşturması ile başladığı ve polimerleşmenin radikal-kasyonun molekül üzerindeki düzenlenmesi sonrası radikal birleşme mekanizması ile ilerlediği düşünülmektedir. Başlangıç pH'sı yaklaşık 8.4 olan polimerleşme çözeltisinin SPE sonunda anot çözeltisinin pH'sının 5.4'e düşmüş olması, moleküler düzenlenme sonucu ortamın asidik olması beklentisini, dolayısıyla mekanizmada önerilen proton kopmasını desteklemektedir.

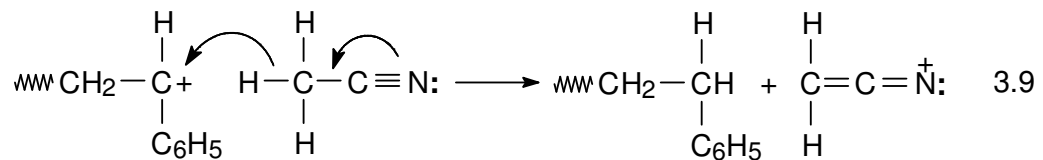


Şekil 3.31. 2-Aminotiazolün elektrokimyasal polimerleşmesi

Elementel analiz sonuçları PAT-EP'nin yapısına ihmal edilemeyecek miktarda CH_3CN 'in girdiğini göstermiştir. M. Fleischmann ve D. Pletcher⁽¹¹²⁾, alifatik hidrokarbonların 2 elektronlu bir yükseltgenmeyle CH_3CN ile eşitlik 3.8'de gösterildiği şekilde tepkimeye girebileceğini ileriye sürmüşlerdir.

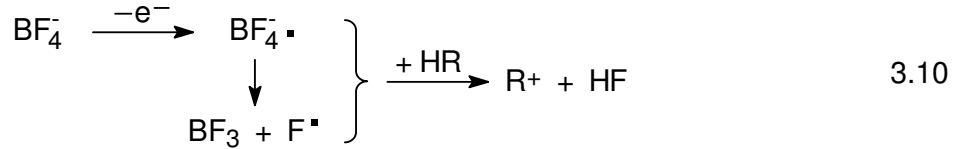


Akbulut ve arkadaşları⁽¹¹²⁾, stirenin CH_3CN içinde çalıştıkları polimerleşmesinde, sonlanmanın çözücüye transfer tepkimesi ile gerçekleştiğini ve CH_3CN üzerinde oluşan karbonyum iyonunun yeni bir polimerleşme tepkimesini başlatabileceğini ileriye sürmüşlerdir (eşitlik 3.9).



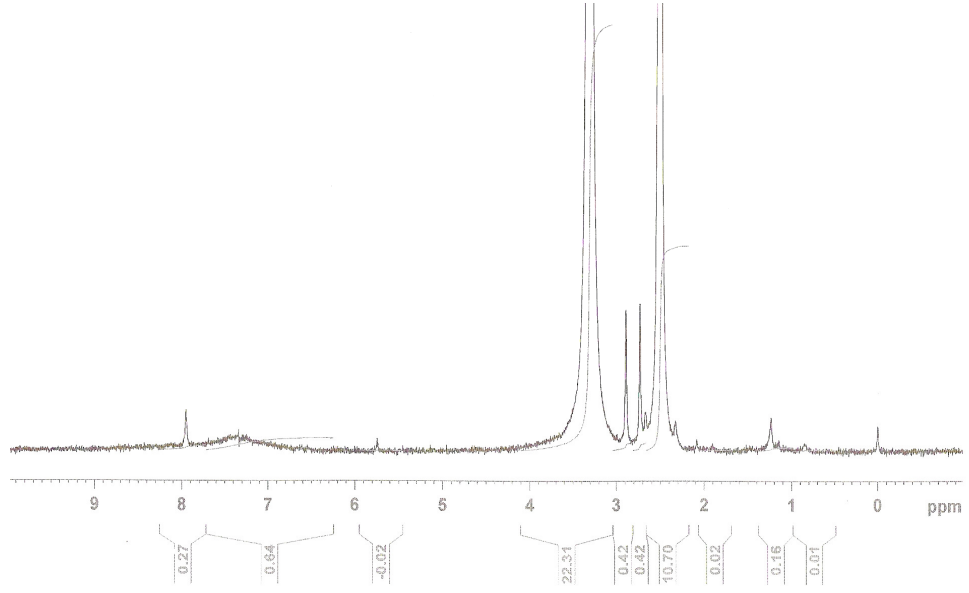
B. M. Tidswell ve A. G. Doughty⁽¹¹³⁾ TBABF₄ ile çalıştıkları stirenin elektrokimyasal polimerleşmesinde, polimer üzerinde B ya da F bulunmadığını belirtip aşağıdaki mekanizmayı önermişlerdir (Eşitlik 3.10).

HR: monomer



NaClO₄ ile gerçekleştirilen SPE'den elde edilen polimerin NMR spektrumu (Şekil 3.30), polimerin yapısında –CH₃ gruplarının bulunmadığını göstermiştir. Bu nedenle eşitlik 3.8'deki gibi bir mekanizmayla CH₃CN'in polimerleşmeye katılması beklenmemektedir. FT-IR analizlerinin polimerin yapısında –C≡N gruplarının bulunmadığını göstermiş olması, asetonitrilin polimerin yapısına –CH₂–C≡N şeklinde de girmediğini göstermiştir. Bu nedenle asetonitrilin PAT-EP'nin yapısına eşitlik 3.9 ve 3.10'da verilen mekanizmalara benzer şekilde katılabileceği düşünülmektedir (HR, asetonitril). Asetonitrilin, 4-allil-1,2-dimetoksibenzenin elektrokimyasal polimerleşmesinde de polimerleşmeye katıldığı önceki çalışmalardan bilinmektedir⁽¹⁰⁵⁾.

FeCl₃·6H₂O ile gerçekleştirilen polimerleşmelerden elde edilen PAT-KP'nin *d*-DMSO çözeltisinden alınan ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.32'de verilmiştir. Spektrumda 2.5 ve 3.3 ppm'de gözlenen sinyaller sırasıyla *d*-DMSO ve çözülmüş suya ait sinyallerdir. AT'nin spektrumunda 6.5-7.0 ppm arasında görünen H4, H5 ve –NH₂ protonlarına ait sinyallerin PAT-KP'nin

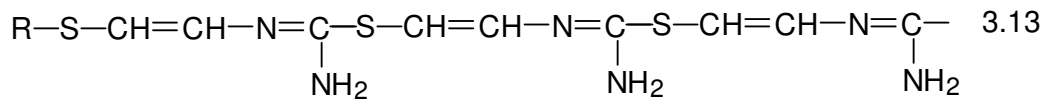
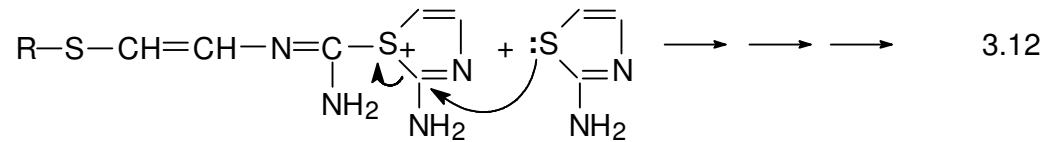
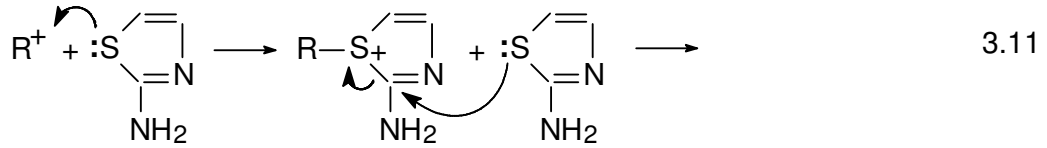


Şekil 3.32. Poli(2-aminotiazol)-KP'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

spektrumunda görülmemesi polimerleşme esnasında AT halkasının açıldığını göstermiştir. Bunlardan farklı olarak PAT-KP'nin spektrumunda 7.9, 2.9, 2.7 ve 1.2 ppm'de sinyaller görülmüştür. 7.9 ppm'deki sinyal N-H, 2.9 ppm'deki sinyal $-\text{C}=\text{CH}-\text{N}=\text{}$, 2.7 ppm'deki sinyal $-\text{S}-\text{CH}=\text{C}-$ ve 1.24 ppm'deki sinyal ise halka açılması sonucu oluşan $-\text{SH}$ protonuna ait sinyaller olarak yorumlanmıştır. Amin tuzları (1° , 2° , 3°) yaklaşık 8.5-6.0 ppm arasında geniş bir pik olarak görülürler⁽¹¹⁴⁾. Elementel analiz sonuçları PAT-KP'nin yapısında Fe, Cl ve 1,4-dioksan bulunduğunu göstermiştir (Bölüm 3.3). $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yapıya giren dioksanla oluşması beklenen CH_2 pikleri çözücü sinyali tarafından bastırıldığı için görülememektedir. Diğer taraftan PAT-KP'nin iletken olması (Bölüm 3.7), polimerin PAT-EP'ye benzer bir şekilde amin grupları üzerinden doplanmış olabileceğini düşündürmüştür (Şekil 3.31). Bu nedenle, yaklaşık 6.8-7.8 ppm arasında görülen geniş sinyalin

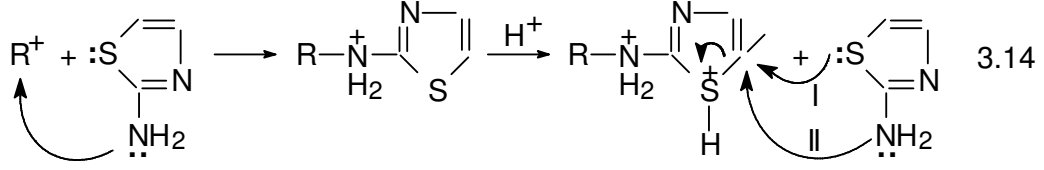
zincir üzerinde oluşan amin tuzlarına ait N-H sinyali olduğu kararına varılmıştır.

¹H-NMR ve FT-IR analizleri, AT'nin FeCl₃·6H₂O ile polimerleşmesinin EP'den farklı olarak AT halkasının açılarak ilerlediğini göstermiştir. Spektroskopik analizlerle polimer üzerinde belirlenen bağ ve gruplar dikkate alınarak aşağıdaki polimerleşme tepkimeleri önerilmiştir. Buna göre, polimerleşme başlatıcının katyonu oluşturması ile başlamaktadır. Oluşan katyon, R⁺, başlatıcının herhangi bir kısmı ya da monomer üzerinde oluşmuş bir katyon olabilir. Halka açılımı ile ilerleyen bir polimerleşme ancak, katyon ve AT halkasındaki S ya da -NH₂ gruplarının tepkimesi ile gerçekleşebilir. S'nin tepkimesi ile gerçekleşmesi beklenen tepkimeler eşitlik 3.11 ve 3.12' de ve oluşması beklenen zincir yapısı ise eşitlik 3.13'te verilmiştir.



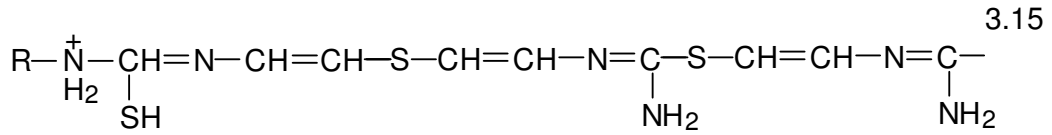
-NH₂ grubunun tepkimesi ile ilerleyen polimerleşme mekanizmasında S'nin protonlanması için gereken H⁺ asidik ortamdan ya da oluşan -NH₂⁺

grubundan sağlanabilir. Oluşan monomer katyon diğer bir AT molekülünün S ya da $-NH_2$ grubuyla tepkimeye girebilir (Eşitlik 3.14).



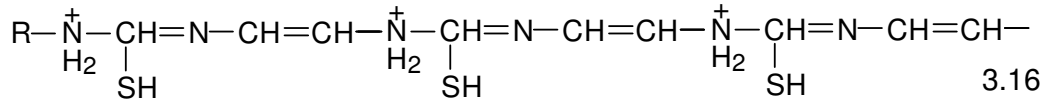
S'nin tepkimesiyle gerçekleşen tepkime eşitlik 3.12'de verilen mekanizmaya benzer şekilde ilerleyecektir. Oluşması beklenen ürünün yapısı da (Eşitlik 3.15) eşitlik 3.13'te verilen yapıya benzer olacaktır.

I.

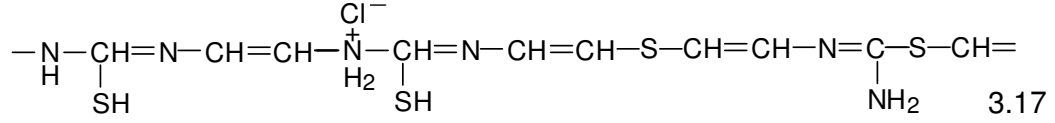


$-NH_2$ grubunun tepkimesiyle elde edilecek polimerin yapısında ise, başlatıcıdan gelebilecek negatif bir anyonun ya da polimerin yapısında bulunduğu analizlerle belirlenen Cl^- anyonunun bağlanabileceği pozitif yüklü $-NH_2^+$ grupları oluşacaktır (Eşitlik 3.16). Bazı $-NH_2^+$ gruplarının proton vererek amin grubuna dönüşebilmesi ise HCl oluşumuna neden olacaktır.

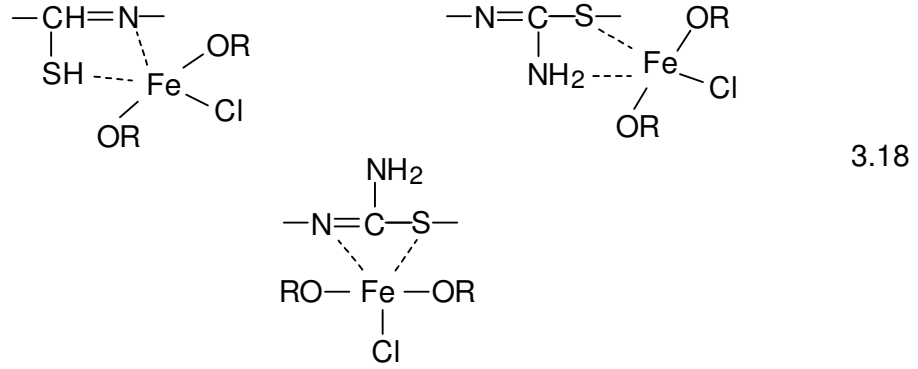
II.



PAT-KP'nin zincir yapısının ise, eşitlik 3.12 ve 3.14'te verilen tepkimelerin rastgele oluşumuyla belirlendiği düşünülmektedir (Eşitlik 3.17).



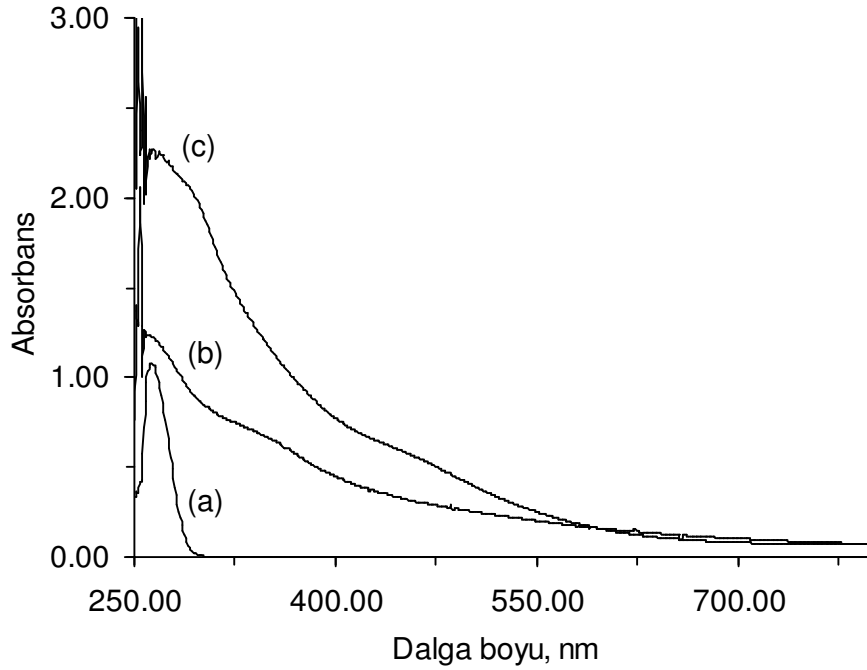
PAT-KP'nin yapısında belirlenen demir iyonlarının, eşitlik 3.18'de gösterilen yapılara benzer şekilde, zincir üzerinde bağ yapmamış elektronları bulunan heteroatomlara koordine olarak yapıya girdiği ve üzerine bağlanmış ya da koordine olmuş belirli miktardaki dioksani da yapıya taşımış olabileceği düşünülmektedir.



Bu şekilde çözümlenen kimyasal polimerleşme mekanizması, elektrokimyasal polimerleşmede CH_3CN 'in PAT-EP'nin yapısına nasıl girdiğine de açıklık getirmektedir. Buna göre, eşitlik 3.9 ve 3.10'da oluşumu gösterilen $\text{CH}_2=\text{C}=\text{N}^+$, eşitlik 3.11 ve 3.14'te verilen tepkime mekanizmalarına benzer bir şekilde polimer zincirine katılmaktadır. PAT-EP'nin spektroskopik analizlerinde $-\text{SH}$ grubu görülmemesi, CH_3CN 'in katılımında halka açılımının gerçekleşmediğini, dolayısıyla polimerleşmenin CH_3CN katılımından sonra serbest $-\text{NH}_2$ grubunun yükseltgenmesiyle devam ettiğini düşündürmektedir (Şekil 3.31).

3.6. UV Analizleri

AT, PAT-EP ve PAT-KP'nin DMSO çözeltisi içerisinde çalışılan UV spektrumları Şekil 3.33'de verilmiştir. AT'nin spektrumunda tiazol halkasına ait $\pi-\pi^*$ geçişi 267 nm'de gözlenmiştir. AT'nin spektrumundan farklı olarak, PAT-EP'nin spektrumunda 370 nm'de ve PAT-KP'nin spektrumunda ise 470 nm'de geniş bandlar görülmüştür. Polimer spektrumlarında gözlenen geniş bandların polimer zincirlerindeki konjugasyondan dolayı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.33. UV spektrumları

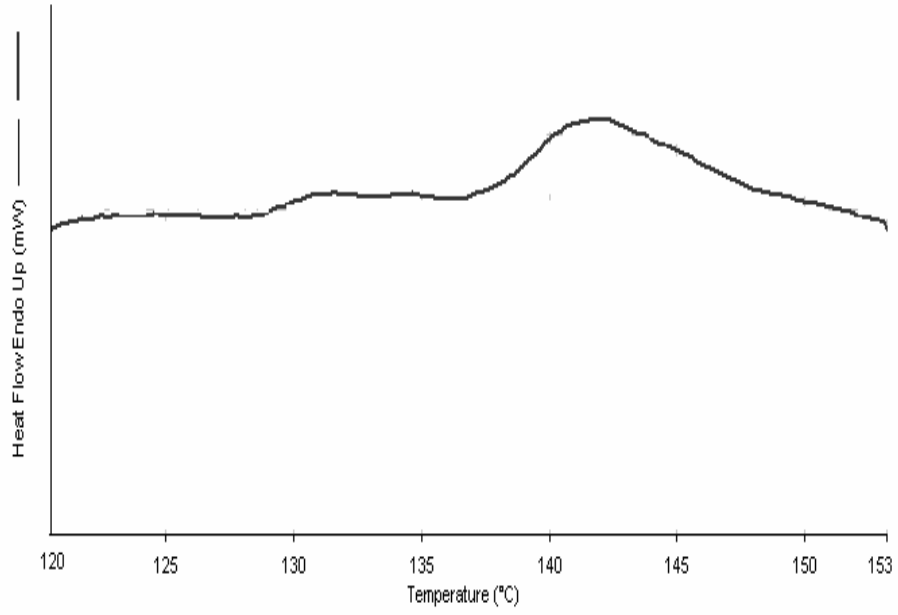
a) AT, b) PAT-EP, c) PAT-KP

3.7. İletkenlik Ölçümleri

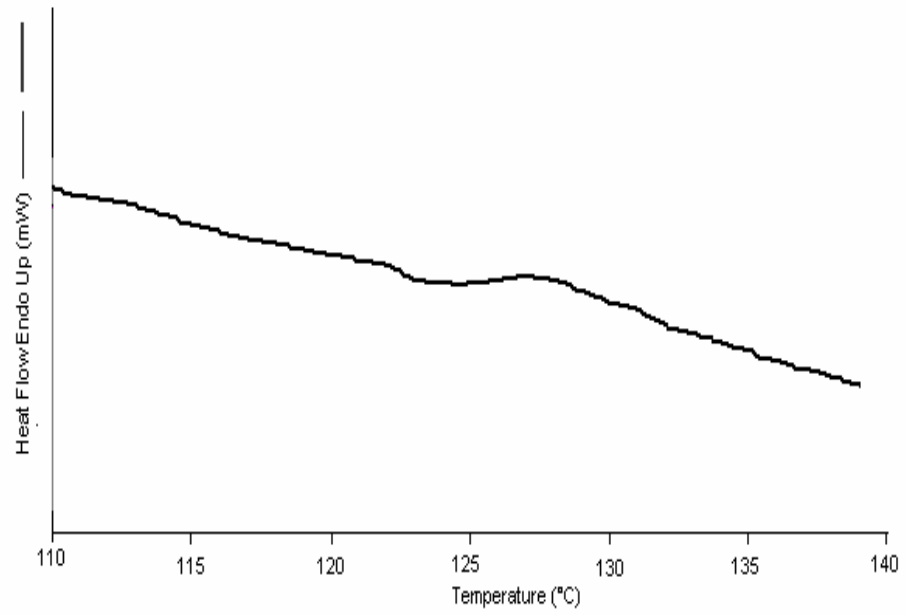
Disk olarak kalıplanmış PAT örneklerinin iletkenlikleri dört nokta iletkenlik tekniğiyle ölçülmüştür. PAT-EP'nin iletkenliği 10^{-6} S/cm düzeyinde ölçülmüştür. PAT-EP'nin iletkenliğini artırmak amacıyla örnekler 55°C'da vakum altında 30 dakika süreyle iyot buharında bekletilerek doplanmış ve iyot ile doplamanın PAT-EP'nin iletkenliğini 10^{-3} S/cm düzeyine çıkarttığı bulunmuştur. PAT-KP'nin iletkenliği ise 3×10^{-4} S/cm olarak ölçülmüştür.

3.8. Poli(2-aminotiazol)'ün Termal Özellikleri

PAT örneklerinin termal özellikleri DSC ve TGA/DTA çalışmaları ile belirlenmiştir. PAT-EP'nin DSC termogramında, ilk taramada 130 ve 139°C'da iki endotermik geçiş gözlenmiştir (Şekil 3.34). 70 ve 150°C arasında yapılan ikinci ya da üçüncü taramalardan sonra 130°C'da gözlenen geçiş kaybolmuştur. Kaybolan bu geçiş sıcaklığı, PAT-EP içine hapsolmuş düşük molekül kütleli uçucu kısmın buharlaşmasına bağlanmıştır. 139°C'da görülen ikinci geçiş ise 70 ve 150°C arasında tekrarlanan ısıtma ve soğutma işlemlerinden etkilenmemiştir. Bu nedenle bu sıcaklık polimerin camsı geçiş sıcaklığı olarak alınmıştır. 180-190°C'a kadar ısıtılan örneklerin bir sonraki taramalarında herhangi bir geçişin görülmemesi ise polimerin yüksek sıcaklıklarda bozunduğunu göstermiştir.



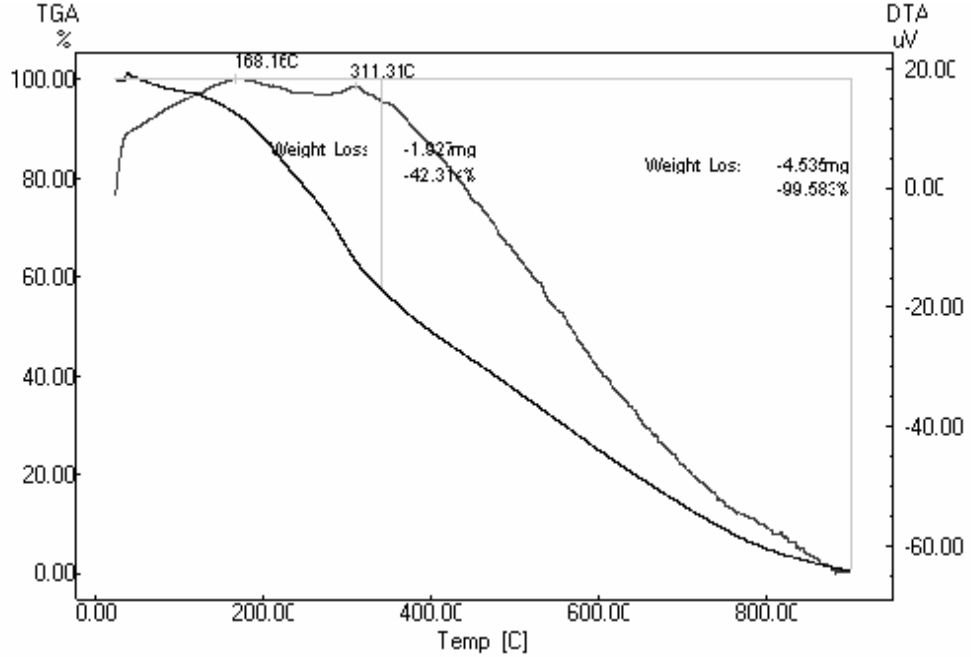
Şekil 3.34. PAT-EP'nin DSC termogramı



Şekil 3.35. PAT-KP'nin DSC termogramı

PAT-KP'nin DSC termogramında yaklaşık 126°C'da endotermik bir sıcaklık geçişi görülmüştür (Şekil 3.35). Tekrarlanan ısıtma ve soğutma işlemlerinden etkilenmeyen bu geçiş polimerin camsı geçiş sıcaklığı olarak alınmıştır.

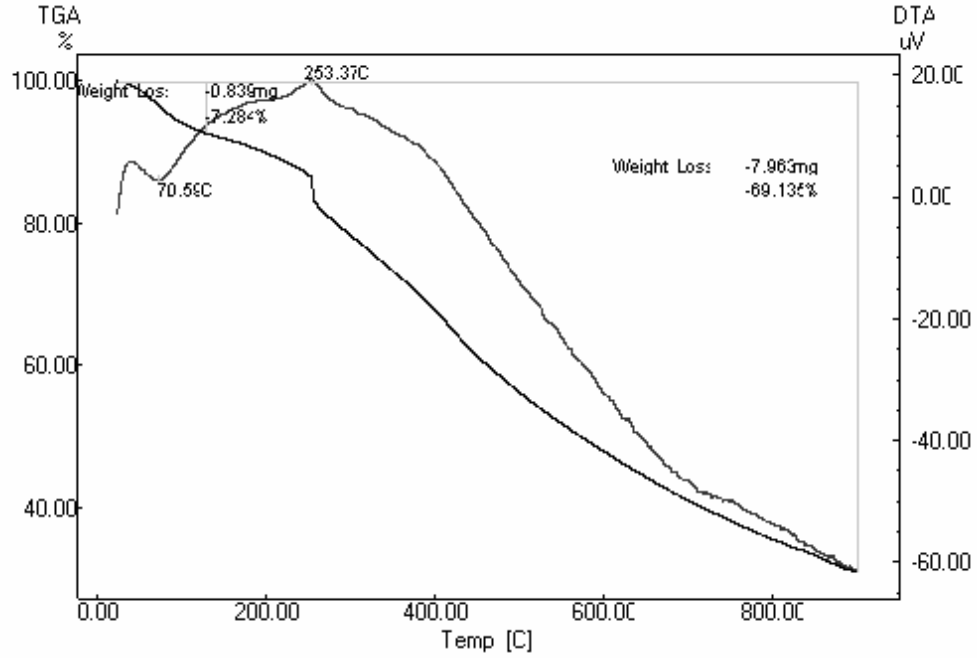
TGA/DTA analizleri PAT-EP'nin sıcaklığa karşı kütle kaybının üç basamakta gerçekleştiğini göstermiştir (Şekil 3.36). 170°C'a kadar görülen birinci basamakta %5'lik bir kütle kaybı olmuştur. Bu kütle kaybına polimer molekülleri arasında hapsolmuş küçük molekül kütleli uçucuların uzaklaşmasının ve 180°C'a çıkıldığında DSC termogramında gözlenen Tg geçişinin kaybolması nedeniyle, az da olsa polimerin bozunmasının da neden olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.36. PAT-EP'nin TGA/DTA termogramı

İkinci basamak 170-310°C arasında görülmüştür. Bu basamakta polimerin kütle kaybı %42'ye çıkmıştır. Bu kütle kaybına polimerdeki dopant iyonlarının, BF_4^- , bu sıcaklıklar arasında uzaklaşmalarının neden olduğu düşünülmektedir^(115,116). Ancak, elementel analiz sonuçlarına göre PAT-EP'nin yaklaşık %24.78'lik bir kısmını dopant anyonları oluşturmaktadır. Bu nedenle ikinci basamakta polimer, BF_4^- iyonlarının uzaklaşmasının yanı sıra zincir bozunması ile de kütle kaybına uğramaktadır. PAT-EP'nin bozunmasını gösteren ve 310°C'da başlayan üçüncü basamakta ise, 900°C'a çıkıldığında polimerin tamamının bozunduğu görülmüştür.

PAT-KP'nin TGA/DTA termogramı da, PAT-EP'nin termogramına benzer şekilde PAT-KP'nin kütle kaybının üç basamakta gerçekleştiğini göstermiştir (Şekil 3.37). İlk kütle kaybı 70°C'da gözlenirken yaklaşık %7'lik bir kütle kaybının olduğu birinci basamak 250°C'a kadar devam etmiştir. 250-400°C arasında görülen ikinci basamakta kütle kaybı yaklaşık %33'tür. Sonuçlar, PAT-KP'nin PAT-EP'ye göre daha yüksek sıcaklıklara dayanıklı olduğunu göstermiştir. 900°C'a kadar devam eden üçüncü basamakta polimerin %70'inin bozunmuş olması da bu sonucu desteklemiştir. PAT-KP'nin PAT-EP'ye göre daha yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmasına PAT-KP'nin molekül kütlesinin daha büyük olmasının yanı sıra, zincirler arası koordinasyonla bir çapraz bağlayıcı gibi davranan Fe(III) iyonlarının da katkı yaptığı düşünülmektedir.

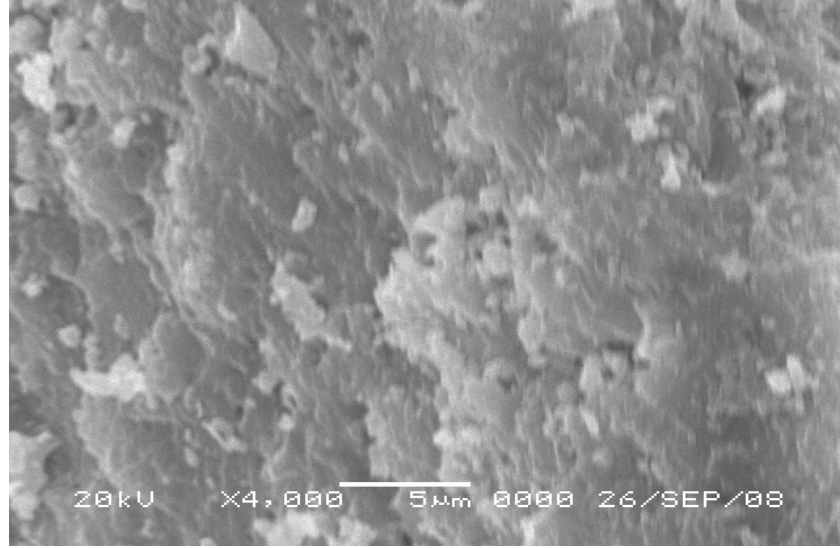


Şekil 3.37. PAT-KP'nin TGA/DTA termogramı

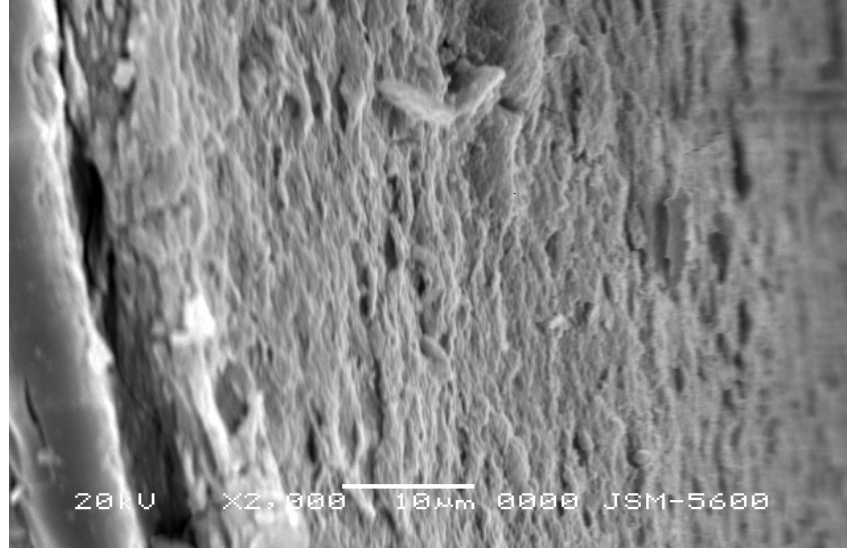
3.9. Poli(2-aminotiazol)'ün SEM Analizleri

PAT örneklerinin yüzey özellikleri SEM analizleri ile çalışılmıştır. Örneklerin SEM fotoğrafları her iki yöntemle elde edilmiş polimerlerin pürüzlü bir yüzey yapısına sahip olduklarını göstermiştir (Şekil 3.38).

a)



b)



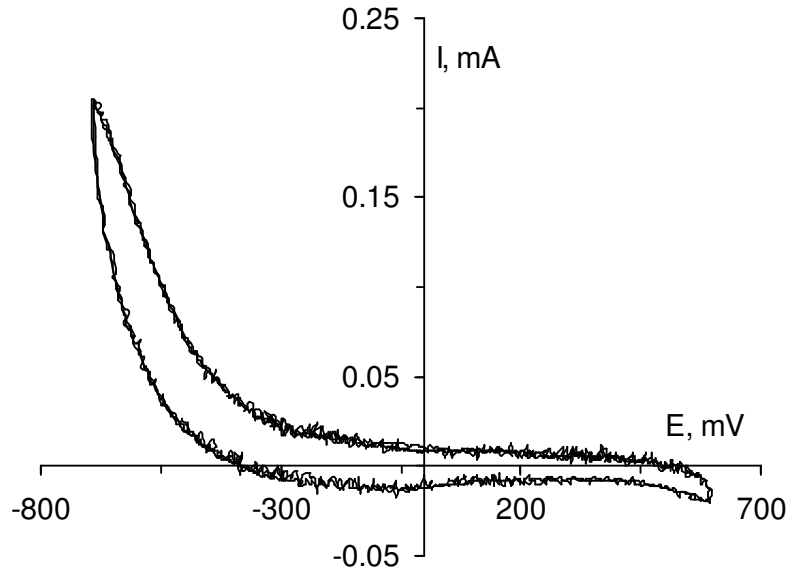
Şekil 3.38. a) PAT-EP ve b) PAT-KP'nin SEM fotoğrafı

3.10. PAT-CK elektrotunun Cu^{2+} iyonu Analizlerinde Kullanılması

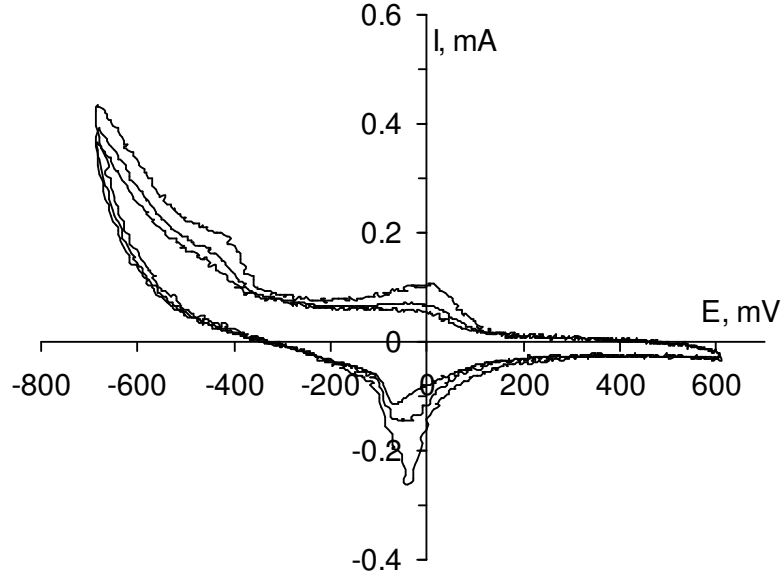
Cu^{2+} iyonu analizlerinde üzerinde PAT film oluşturulmuş camı karbon elektrotu, PAT-CK elektrotu, kullanılmıştır. Elektrotun hazırlanmasında 24 saat (+)2800 mV sabit potansiyelde sentezlenmiş PAT kullanılmıştır. Bu amaçla, PAT'ın 0.01 g/mL derişimli DMSO çözeltilisinden 2 damla camı

karbon, CK, elektrotu üzerine damlatılmış ve çözücü buharlaştırılarak elektrot yüzeyinde film oluşturulmuştur. Hazırlanan PAT-CK elektrotu anodik sıyırma voltametri yöntemiyle Cu^{2+} iyonu analizlerinde kullanılmıştır.

Çalışmalarda elektrolit olarak NaCl kullanılmıştır. 0.1 M NaCl(aq) çözeltisinin DV'si çalışılan potansiyel aralığında NaCl'ün elektro-inert olduğunu göstermiştir (Şekil 3.39). CK elektrotunun Cu^{2+} iyonu çözeltisindeki davranışını belirlemek amacıyla, CK elektrotu ile 1.8×10^{-4} M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ çözeltisinin (-)700 ve (+)600 mV arasında DV'si çalışılmış ve Cu^{2+} iyonlarının (+)7 ve (-)420 mV'ta indirgendiği ve (-)30 mV'ta da yükseltgendiği görülmüştür (Şekil 3.40).

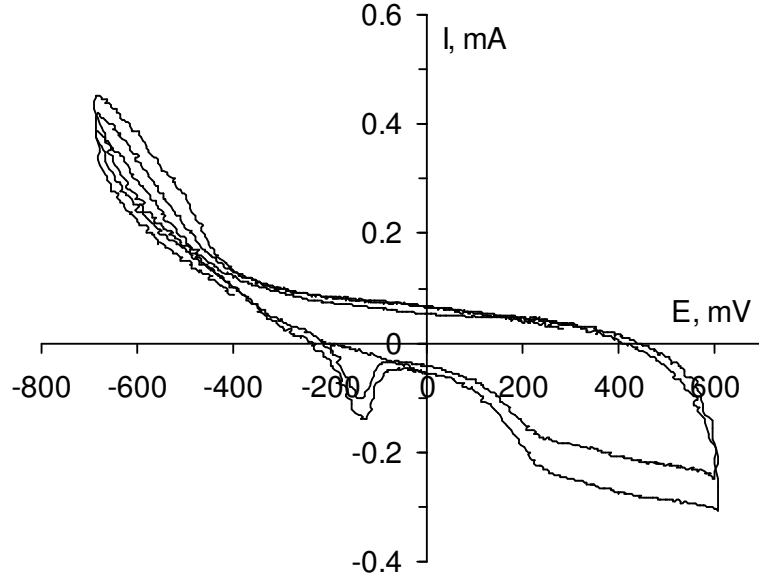


Şekil 3.39. 0.1 M NaCl(aq) çözeltisinin dönüşümlü voltamogramı
Elektrot=Camsı karbon, Tarama hızı=50 mV/s



Şekil 3.40. 1.8×10^{-4} M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ çözeltisinin dönüşümlü voltamogramı
Elektrot=Camsı karbon, Tarama hızı=50 mV/s

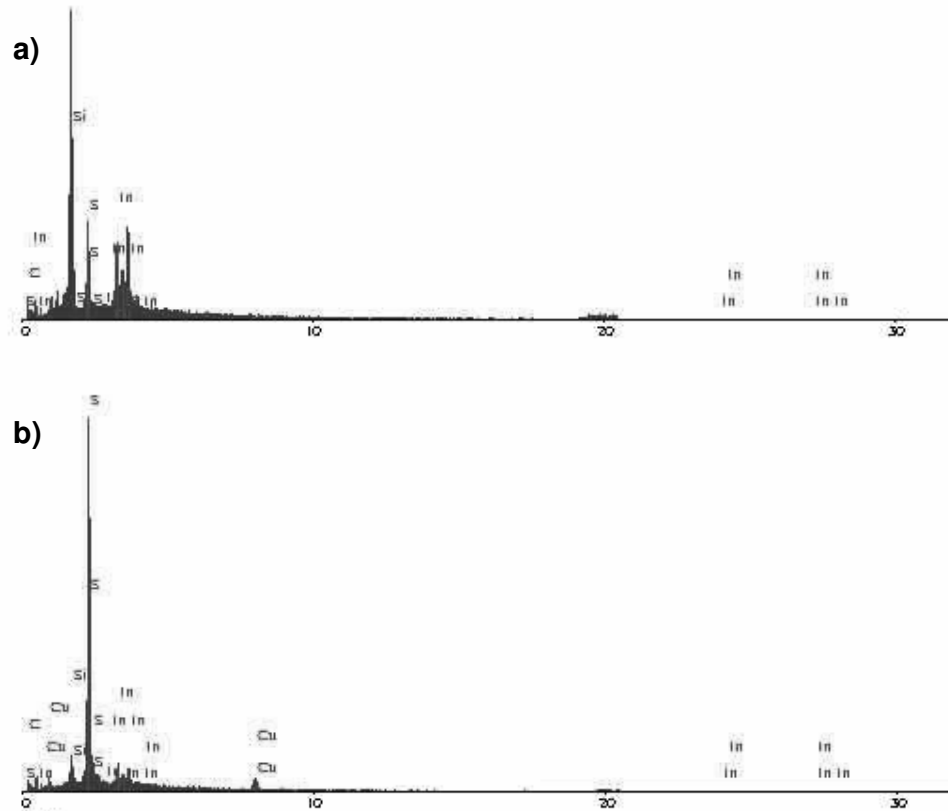
PAT-CK elektrotu, Cu^{2+} iyonu analizlerindeki davranışını belirlemek amacıyla, 1.0×10^{-3} M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ çözeltisinde 5 dakika (-)700 mV potansiyelde bekletilerek Cu biriktirilmiştir. Deiyonize suya birkaç kez daldırılarak yıkanan elektrot, sıyırma çözeltisinde, 0.1 M $\text{NaCl}(\text{aq})$, (-)700 ve (+)600 mV potansiyel aralığında 3 döngülü voltametri çalışmasında kullanılmış ve elektrot yüzeyindeki indirgenmiş bakırın (-)125 mV'ta yükseltgendiği görülmüştür (Şekil 3.41). PAT-CK elektrotu ile yapılan analizlerde, CK elektrotu ile yapılan analizlere göre yükseltgenme potansiyelinin (-)30 mV'tan (-)125 mV'a kaydığı ve maksimum yükseltgenme pik akımının az da olsa düştüğü gözlenmiştir. Bu gözlemlere rağmen, PAT ile kaplamanın CK elektrotunun özelliklerini çok fazla geliştirmemiş olsa da PAT-CK elektrotunun Cu^{2+} iyonlarının analizlerinde kullanılabileceği görülmüştür.



Şekil 3.41. Cu^{2+} zenginleştirilmiş PAT-GK'nın $\text{NaCl}(\text{aq})$ 'daki DV'si
 $C_{\text{NaCl}}=0.1 \text{ M}$, Zenginleştirme potansiyeli= $(-)$ 700 mV, $t=5 \text{ dak}$

Sıyırma yöntemiyle Cu^{2+} iyonu analizlerinde elektrot üzerindeki bakırın yükseltgenip indirgenebileceği $(-)$ 700- $(+)$ 600 mV potansiyel aralığı çalışma aralığı olarak seçilmiştir. PAT-GK elektrotunun Cu^{2+} ile zenginleştirilmesi $(-)$ 700 mV sabit potansiyelde yapılmış ve zenginleştirilmiş elektrottan Cu^{2+} iyonlarını yeniden oluşturmak için yapılan sıyırma çalışmaları ise $(-)$ 700 mV $(+)$ 600 mV arasında (pozitif yöne doğru) yapılan DV çalışmaları ile gerçekleştirilmiştir. Cu^{2+} analizlerine zenginleştirme süresinin, zenginleştirme çözeltisi pH'sının ve Cu^{2+} derişiminin etkileri incelenmiştir. Ancak, elektrot yüzeyinde oluşturulan filmin kalınlığının ve kalınlık dağılımının hazırlanan her yeni elektrotta farklılık gösterebilmesi tekrarlanabilen sonuçların eldesinde sorun yaratmıştır. Bu nedenle elde edilen sonuçlar mutlaka ikinci bir deneyle kontrol edilmiş ve gerek görüldüğünde uyumlu sonuçlar elde edilinceye kadar deney tekrarı yapılmıştır.

PAT-CK elektrotunun Cu^{2+} iyonları ile zenginleştirilmesi EDS analizleriyle de gözlenmiştir. İki ayrı ITO elektrotu damlatma yöntemiyle PAT-EP ile kaplanmıştır. Hazırlanan elektrotlardan, PAT-ITO-EP, biri 20 dakika 3.0×10^{-4} M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisinde (-)700 mV sabit potansiyelde bekletilerek elektrot üzerine Cu^{2+} iyonlarının indirgenmesi sağlanmıştır. 20 dakika sonunda birkaç kez deiyonize suya daldırarak yıkanan PAT-ITO-EP elektrotu kurutulmuş ve elektrotların EDS spektrumları alınmıştır. Analiz sonuçları işlem uygulanmamış elektrotta bakırın bulunmadığını gösterirken, Cu^{2+} iyonu çözeltisinde SPE uygulanmış elektrotun spektrumunda bakır sinyallerini göstermiştir (Şekil 3.42).

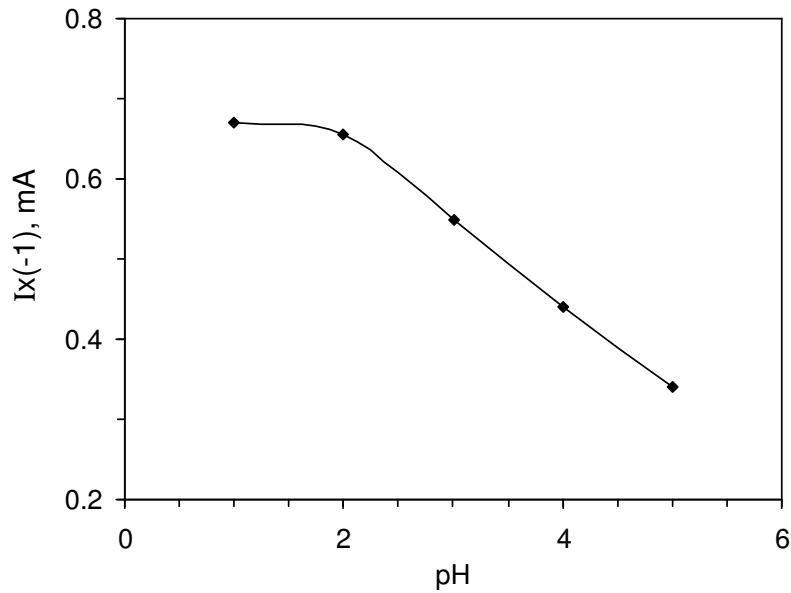


Şekil 3.42. PAT-ITO-EP elektrotunun EDS spektrumu

a) PAT-ITO-EP, b) Cu^{2+} ile zenginleştirilmiş PAT-ITO-EP

3.10.1. Cu²⁺ İle Zenginleştirmeye Çözelti pH'sının Etkisi

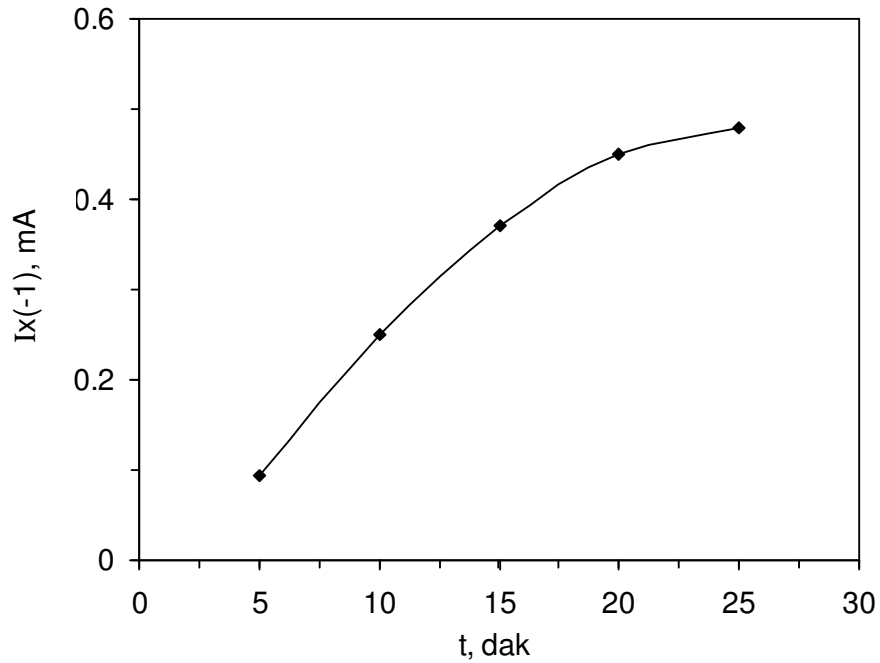
PAT-CK elektrotu ile yapılan Cu²⁺ iyonu analizlerinde zenginleştirme çözeltisi pH'sının maksimum pik akımına etkisi farklı pH'lara tamponlanmış çözeltilerde yapılan analizlerle çalışılmıştır. Tampon çözeltilerle pH'sı belirlenmiş, Cu(NO₃)₂ derişimi 2.0x10⁻⁴ M ve NaCl derişimi 0.1 M olan sulu çözeltilerde, PAT-CK elektrotu 2 dakika süreyle (-)700 mV sabit potansiyelde bekletilerek zenginleştirilmiştir. Bakır ile zenginleştirilen elektrot, 0.1 M NaCl(aq) çözeltisinde (-)700-(+)600 mV arasında uygulanan sıyırma işleminde kullanılmış ve yükseltgenme pikinden elde edilen maksimum akım değerlerinin pH'a karşı çizilmesiyle Cu²⁺ analizlerine pH etkisi takip edilmiştir. pH-maksimum pik akımı eğrisi PAT-CK elektrotunun Cu²⁺ iyonuna karşı en yüksek duyarlılığı pH 1 ve 2 arasında gösterdiği ve artan pH ile duyarlılığının azaldığını göstermiştir (Şekil 3.43). Bu nedenle devam eden çalışmalarda pH'sı 1'e tamponlanmış zenginleştirme çözeltileri kullanılmıştır.



Şekil 3.43. PAT-CK elektrotunun Cu²⁺ duyarlılığına pH etkisi
C_{Cu(NO₃)₂} = 2.0x10⁻⁴ M, C_{NaCl} = 0.1 M, t=2 dak

3.10.2. Cu²⁺ İle Zenginleştirmeye Süre Etkisi

PAT-CK elektrotunun Cu(NO₃)₂(aq) çözeltisinde yapılan zenginleştirme işlemi süresinin Cu²⁺ analizlerine etkisi, (-)700 mV sabit potansiyelde farklı sürelerde gerçekleştirilen zenginleştirmelerden elde edilen elektrotlarla çalışılmıştır. Sıyırma çalışmalarından elde edilen maksimum pik akımlarının zamana karşı çizilmesiyle zenginleştirme süresinin PAT-CK'nın Cu²⁺ duyarlılığına etkisi belirlenmiştir. Elde edilen eğriden PAT-CK elektrotunun Cu²⁺ iyonlarına karşı duyarlılığının zenginleştirme süresiyle yavaşlayarak arttığı ve 20 dakikadan sonra büyük bir değişiklik göstermediği görülmüştür (Şekil 3.44). Bu nedenle sıyırma çalışmalarında 20 dakika süreyle zenginleştirilmiş PAT-CK elektrotları kullanılmıştır.

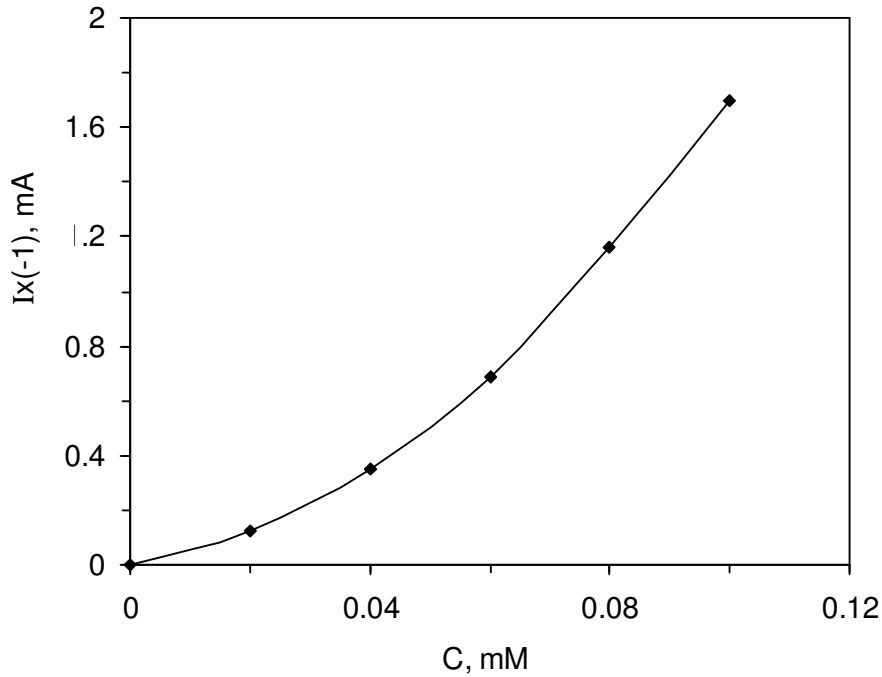


Şekil 3.44. PAT-CK'nın Cu²⁺ duyarlılığına zenginleştirme süresi etkisi

$$C_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ M}, C_{\text{NaCl}} = 0.1 \text{ M}, \text{pH} = 1.0$$

3.10.3. Cu^{2+} İle Zenginleştirmeye Cu^{2+} Derişimi Etkisi

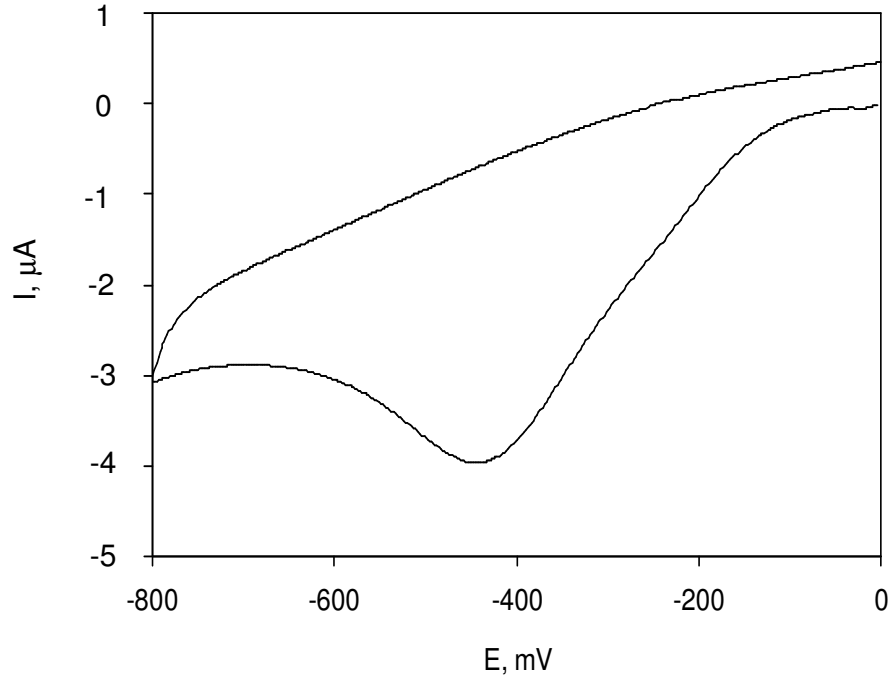
PAT-CK elektrotunun Cu^{2+} iyonlarına karşı duyarlılığına zenginleştirme çözeltisinin Cu^{2+} derişimi etkisi, pH'sı 1.0'a tamponlanmış farklı Cu^{2+} derişimli çözeltilerde çalışılmıştır. PAT-CK elektrotları, 20 dakika süreyle (-)700 mV sabit potansiyel uygulayarak zenginleştirilmiş ve sıyırma çalışmalarında kullanılmıştır. 0.1 M NaCl(aq) çözeltisinde gerçekleştirilen anodik sıyırma çalışmalarından elde edilen maksimum yükseltgenme pik akımı zenginleştirme çözeltisinin Cu^{2+} iyonu derişimine karşı çizilerek oluşturulan eğri, PAT-CK elektrotunun Cu^{2+} iyonlarına olan duyarlılığının Cu^{2+} derişimi ile arttığını göstermiştir (Şekil 3.45). Sonuçlar, belirlenen koşullarda hazırlanan PAT-CK elektrotunun 2.0×10^{-5} ve 10.0×10^{-5} M arasında Cu^{2+} iyonu derişimine sahip çözeltilerin Cu^{2+} iyonu derişimlerini belirlemede etkin olduğunu göstermiştir.



Şekil 3.45. PAT-CK'nın Cu^{2+} duyarlılığına Cu^{2+} derişimi etkisi
 $C_{\text{NaCl}}=0.1$ M, pH=1.0, t=20 dak

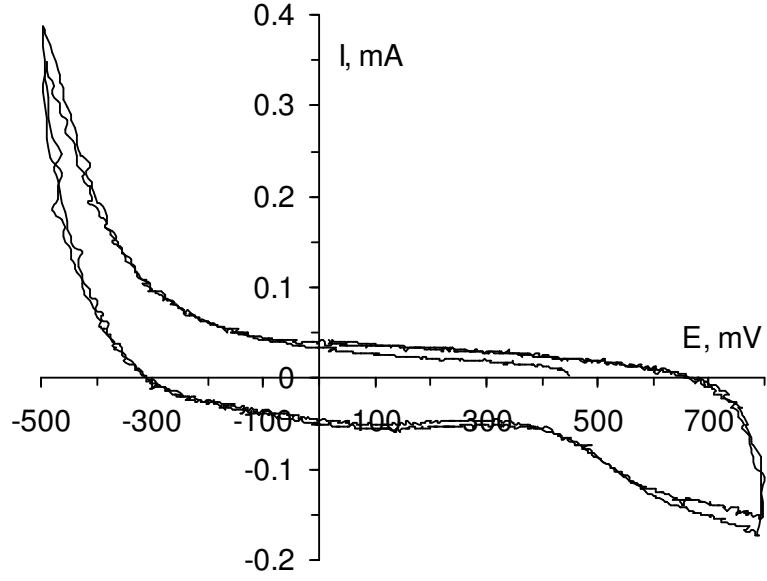
3.11. PAT-Pt elektrotunun Ag⁺ İyonu Analizlerinde Kullanılması

Pt elektrot üzerine (+)2500 mV sabit potansiyelde, elektrokimyasal yöntemle polimer kaplanarak hazırlanan PAT-Pt elektrotunun sulu çözeltilerdeki Ag⁺ iyonlarına karşı ilgisi araştırılmıştır. Çalışmalar (-)500 ve (+)800 mV potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Seçilen potansiyel aralığında sıyırma çözeltileri olarak kullanılan 0.2 M KNO₃ çözeltilisinin Pt elektrot kullanılarak alınan DV'sinde herhangi bir indirgenme-yükseltgenme piki görülmemiştir. PAT-Pt elektrotunun 0.2 M KNO₃ içindeki davranışını belirlemek üzere çalışılan DV'sinde ise, pozitif yönde yapılan potansiyel taramasında herhangi bir pik görülmezken negatif yönde yapılan taramada yaklaşık (-)445 mV'ta bir indirgenme piki görülmüştür (Şekil 3.46).

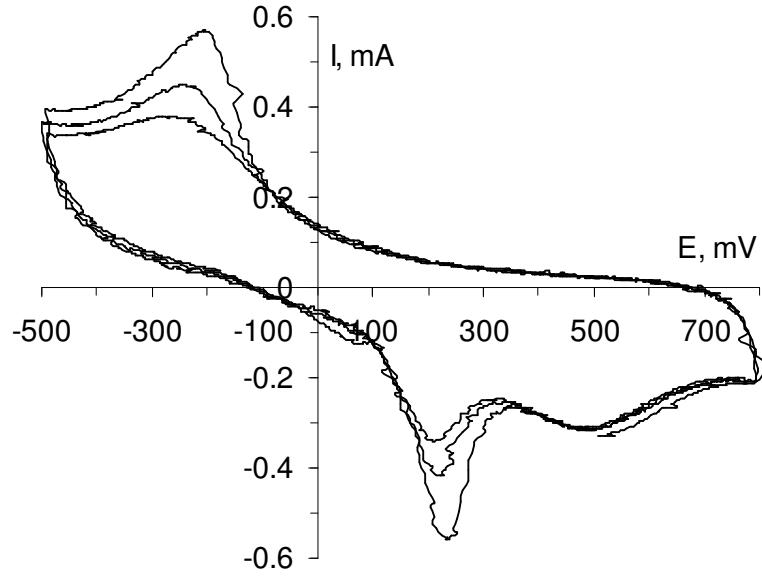


Şekil 3.46. PAT-Pt elektrotunun KNO₃(aq)'daki DV'si

PAT-Pt elektrotunun Ag^+ iyonuna karşı ilgisini belirlemek amacıyla elektrokimyasal olarak PAT-film ile kaplanan Pt elektrota, filmin yüzeye daha iyi tutunması amacıyla KNO_3 çözeltisinde 3 döngülü DV uygulanmıştır. Daha sonra elektrokimyasal olarak yapılan Cu^{2+} iyonu zenginleştirilmesinden farklı olarak, PAT-Pt elektrotu 3.0×10^{-4} M AgNO_3 çözeltisinde 5 dakika bekletilerek Ag^+ iyonu ile zenginleştirilmiş ve deiyonize suya birkaç kez daldırarak yıkanmıştır. Sıyırma çalışmaları 0.2 M KNO_3 çözeltisinde (-)500 ile (+)800 mV potansiyel aralığında, 50 mV/s tarama hızında uygulanan 3 döngülü DV'ler ile çalışılmıştır. Pt elektrotu kullanıldığında görülebilecek herhangi bir pikin yanılığa neden olmaması için 3.0×10^{-4} M AgNO_3 çözeltisinin 3 döngülü DV'si alınmıştır. Pt elektrot ile alınan voltamogramlarda herhangi bir indirgenme ya da yükseltgenme piki görülmemiştir (Şekil 3.47). PAT-elektrotu ile alınan voltamogramlarda ise, (-)210 mV'ta Ag^+ iyonlarının indirgendiği ve indirgenen Ag^+ 'nın belirli bir miktarının (+)240 mV'ta yeniden yükseltgendiği, indirgenme-yükseltgenme pikleri görülmüştür (Şekil 3.48). Görülen pikler PAT-Pt elektrotunun Ag^+ ile zenginleştirilebileceğini göstermiştir. İkinci ve üçüncü döngülerde pik akımında görülen düşüşler, polimere tutunmuş gümüşün belirli bir miktarının yükseltgenme esnasında sıyırma çözeltisine geçtiğini göstermiştir. Sonuçlar, Pt elektrotunun 3.0×10^{-4} M ve daha düşük Ag^+ derişimli çözeltilerde Ag^+ iyonlarının elektrokimyasal olarak belirlenmesinde kullanılamayacağını ancak, PAT-Pt elektrotunun Ag^+ iyonu düşük derişimli çözeltilerde Ag^+ iyonuna karşı son derece duyarlı olduğunu göstermiştir.



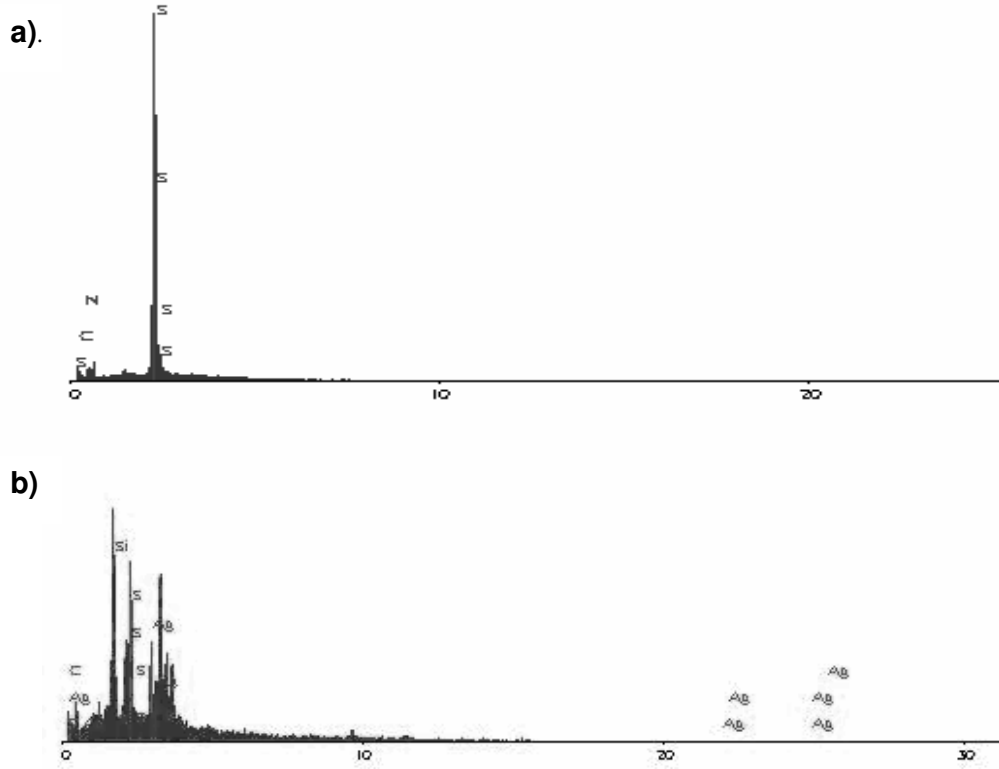
Şekil 3.47. 3.0×10^{-4} M AgNO_3 çözeltisinin Pt elektrotlu DV'si



Şekil 3.48. Ag^+ ile zenginleştirilmiş PAT-Pt elektrotunun $\text{KNO}_3(\text{aq})$ 'daki DV'si

$$C_{\text{AgNO}_3} = 3.0 \times 10^{-4} \text{ M, } t = 5 \text{ dak}$$

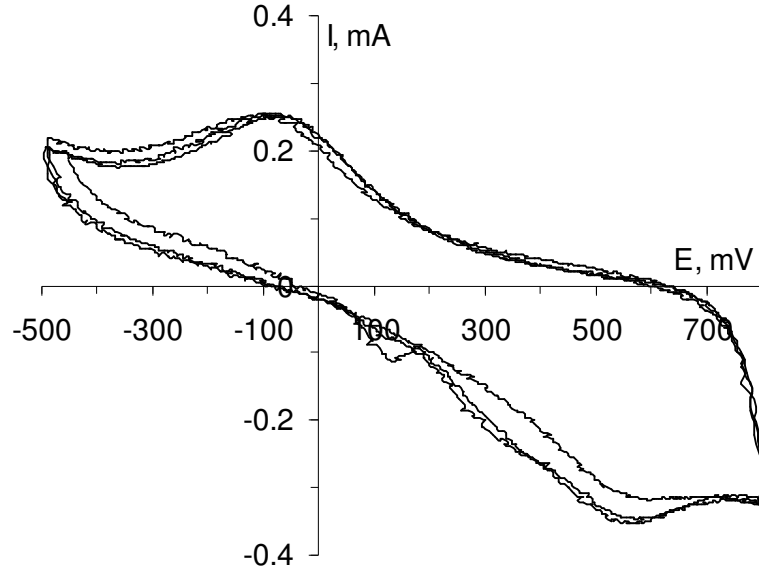
PAT-Pt elektrotunun Ag^+ iyonu ile zenginleştirilebileceği EDS analizleriyle de gösterilmiştir. İki ayrı ITO elektrotu elektrokimyasal olarak PAT ile kaplanmış ve elde edilen elektrotlardan, PAT-ITO-EP elektrotu, biri 5 dakika süreyle 3.0×10^{-4} M AgNO_3 çözeltisinde bekletilmiştir. 5 dakika sonunda deiyonize suya birkaç kez daldırarak yıkanan ve kurutulan PAT-ITO-elektrotlarının EDS spektrumları alınmıştır. Analiz sonuçları $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ çözeltisinde bekletilmiş elektrotun spektrumunda gümüş bulunduğunu göstermiştir (Şekil 3.49).



Şekil 3.49. PAT-ITO elektrotunun EDS spektrumu

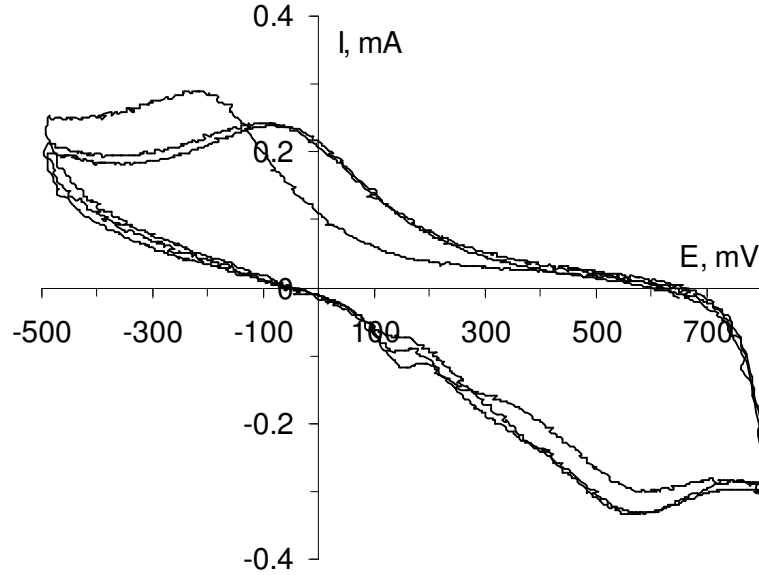
a) PAT-ITO-EP, **b)** Ag^+ ile zenginleştirilmiş PAT-ITO-EP

Yapılan ön çalışmalar PAT-Pt elektrotunun Ag^+ iyonuna karşı duyarlı olduğunu göstermiştir (Şekil 3.48). PAT-Pt elektrotuna polimerin Pt yüzeyine daha iyi tutunması düşüncesiyle, $\text{KNO}_3(\text{aq})$ çözeltisinde çok döngülü DV uygulanmıştır. Ancak, DV uygulanmamış PAT-elektrotunun Ag^+ duyarlılığının çok düşük olduğunun bulunmasıyla, (-)500-(+)800 mV arasında uygulanan 3 döngülü DV'nin elektrotu Ag^+ iyonlarına karşı aktifleştirdiği anlaşılmıştır. Bu nedenle, PAT-Pt elektrotunun aktifleşme potansiyelini belirlemek ve Ag^+ iyonlarının tutunabileceği aktif merkezleri ve dolayısıyla elektrotun Ag^+ iyonuna karşı olan duyarlılığını artırmak amacıyla, zenginleştirme işlemi öncesinde 0.2 M $\text{KNO}_3(\text{aq})$ çözeltisinde, hazırlanan iki PAT-elektrottan birine (+)500 mV, diğerine ise (-)500 mV olacak şekilde 5 dakika süreyle sabit potansiyel, ön potansiyel, uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar beklenildiği şekilde, pozitif yüklü Ag^+ iyonuna uygun olarak (+)500 mV ön potansiyel uygulaması PAT-Pt elektrotun Ag^+ duyarlılığında hiçbir değişiklik yapmazken (-)500 mV ön potansiyel uygulandığında elektrotun duyarlılığının yaklaşık 6-7 kat arttığını göstermiştir (Şekil 3.50-3.52). Bu sonuçlar, negatif potansiyel uygulandığında polimerin aktif merkezlerinin indirgenip Ag^+ iyonlarının tutunabileceği merkezler haline dönüştüğünü göstermiştir.



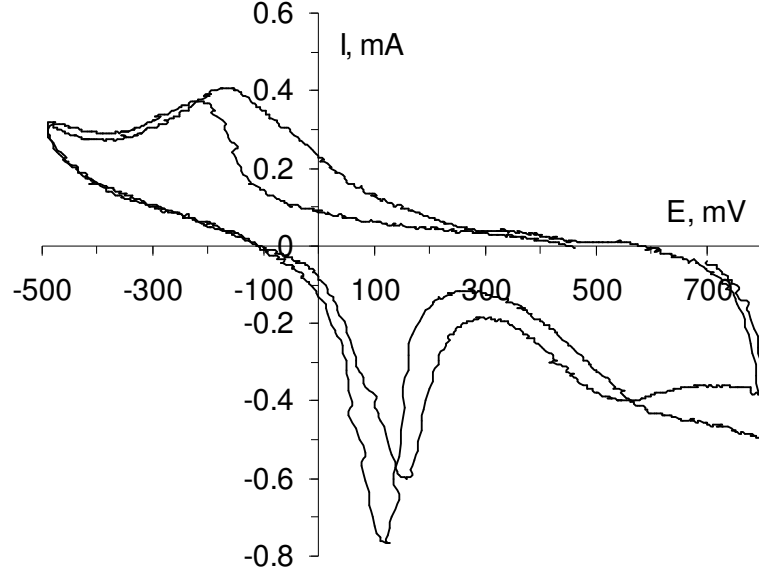
Şekil 3.50. Ag⁺ ile zenginleştirilmiş PAT-Pt elektrotunun DV'si

$$C_{\text{AgNO}_3} = 3.0 \times 10^{-4} \text{ M}, C_{\text{KNO}_3} = 0.2 \text{ M}$$



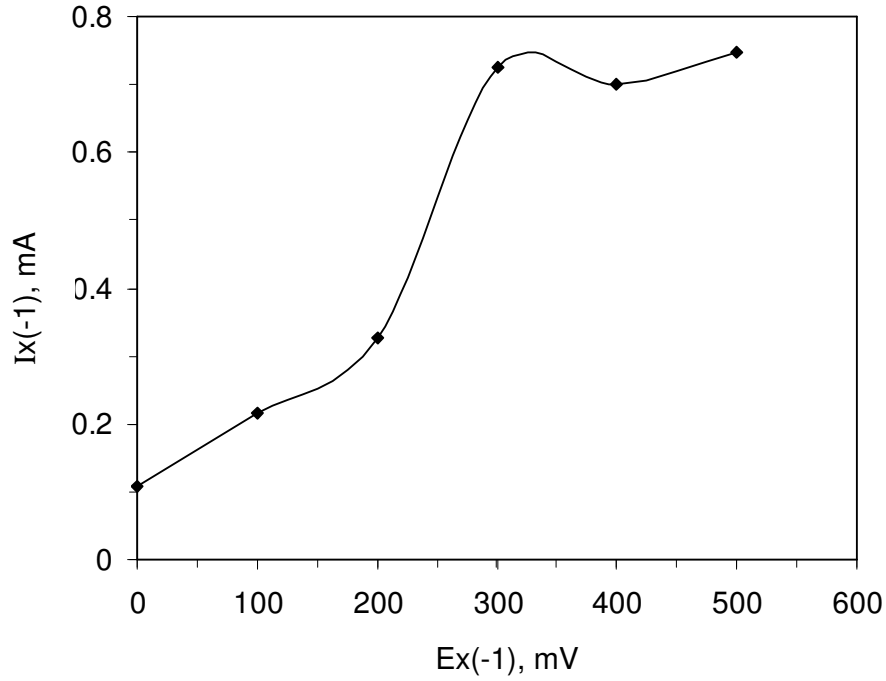
Şekil 3.51. Ag⁺ ile zenginleştirilmiş (+)500 mV ön potansiyelli PAT-Pt'nin

$$\text{DV'si } C_{\text{AgNO}_3} = 3.0 \times 10^{-4} \text{ M}, C_{\text{KNO}_3} = 0.2 \text{ M}$$



Şekil 3.52. Ag^+ ile zenginleştirilmiş (-)500 mV ön potansiyelli PAT-Pt'nin DV'si $C_{\text{AgNO}_3} = 3.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{KNO}_3} = 0.2 \text{ M}$

PAT-Pt elektrotunun Ag^+ duyarlılığına uygulanan negatif ön potansiyelin büyüklüğünün etkisini belirlemek amacıyla, PAT-Pt elektrotuna 0 ve (-)500 mV potansiyel aralığında 5 dakika süreyle farklı ön potansiyeller uygulanmış ve bu şekilde hazırlanan elektrotlar zenginleştirme çalışmalarında kullanılmışlardır. Sıyırma çalışmalarından elde edilen yükseltgenme piklerinin akım büyüklüklerinin uygulanan potansiyele karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşturulan eğriden, PAT-elektrotunun Ag^+ iyonuna karşı duyarlılığının (-)300 mV'ta maksimuma ulaştığı görülmüştür (Şekil 3.53).



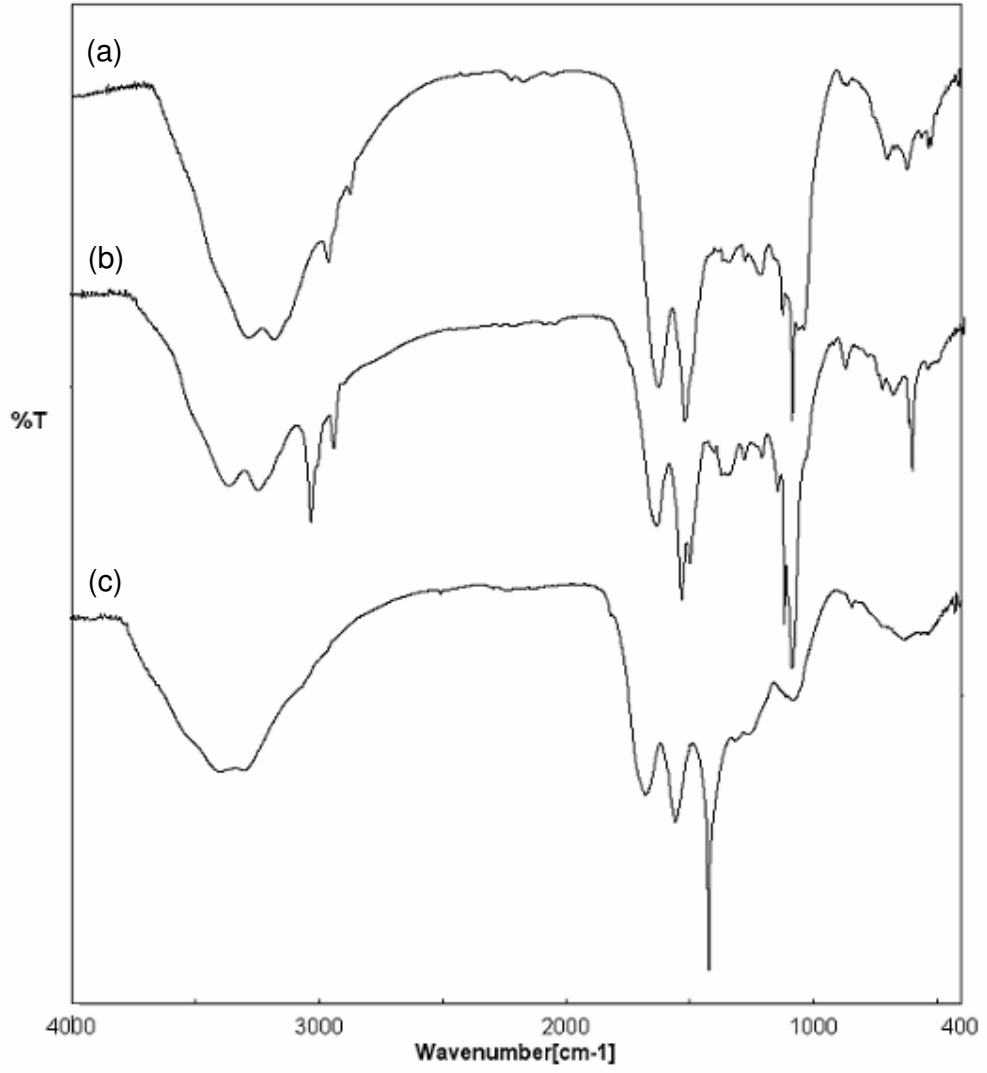
Şekil 3.53. Ön potansiyelin PAT-Pt elektrotunun Ag^+ duyarlılığına etkisi

$$C_{\text{AgNO}_3} = 3.0 \times 10^{-4} \text{ M}, C_{\text{KNO}_3} = 0.2 \text{ M}$$

PAT-Pt elektrotunun Ag^+ duyarlılığına negatif ön potansiyel uygulama süresinin etkisini belirlemek amacıyla PAT-Pt elektrotuna farklı sürelerde (-)500 mV ön potansiyel uygulanmış ancak pik akımında artış gözlenmedi tutarlı bir eğri elde edilememiştir. PAT-Pt elektrotunun 3 döngülü DV ile aktifleştirilerek yapılan analizlerde yaklaşık 0.6 mA'lık maksimum pik akımı elde edilirken (Şekil 3.48), elektrotun (-)500 mV uygulayarak aktifleştirilmesi ile yapılan analizlerden ise yaklaşık 0.8 mA'lık maksimum pik akımı elde edilmiştir (Şekil 3.52). Elde edilen değerlerin karşılaştırılabilir olması, DV yönteminin daha kısa süreli olması ve polimerin elektrot yüzeyine daha iyi tutunmasına katkı sağlayacağı düşüncesiyle (+)2500 mV'ta elektrokimyasal

olarak Pt elektrotun üzerinde PAT film oluşturularak hazırlanan PAT-Pt elektrotlarının, deiyonize suda yıkandıktan sonra 0.2 M KNO₃ çözeltisinde (-)500-(+)800 mV potansiyel aralığında 3 döngülü DV ile aktifleştirilmelerine ve bu işlemde sonra Ag⁺ ile zenginleştirilip Ag⁺ analizlerinde kullanılmalarına karar verilmiştir. PAT-Pt elektrotunu aktifleştirmek üzere uygulanan (-) ve (+) potansiyellerin polimerin yapısında neden olabilecekleri değişimleri belirlemek üzere ön potansiyel uygulanmış örneklerin FT-IR analizleri çalışılmıştır. (+)500 mV ön potansiyel uygulanmış örneğin spektrumunun PAT-EP-filmin spektrumu ile benzer olduğu görülmüştür (Şekil 3.54). (-)500 mV ön potansiyel uygulanmış örneğin spektrumunda ise, diğer spektrumlardan farklı olarak 2900 ve 1100 cm⁻¹'de görülen ve sırasıyla polimere dop olmuş elektrolitin -CH ve BF₄⁻ gruplarına ait bandlar olarak yorumlanan bandların şiddetlerinin çok azaldığı görülmüştür.

Olası bir yükseltgenme mekanizmasının PAT üzerinde oluşturacağı (+) yüklü merkezlerin (+) yüklü Ag⁺ iyonlarını etkilemesi, dolayısıyla PAT-Pt elektrotunun Ag⁺ iyonuna duyarlılığını artırması beklenmemektedir. Polimerin (-)500-(+)800 mV potansiyel aralığında yükseltgenmemesi, bunun aksine (-)445 mV'ta indirgenmesi (Şekil 3.46), (+) ön potansiyel uygulanmasıyla polimerde yapısal değişikliğin oluşmayacağını göstermiştir. Bu bulgu, (+) ön potansiyel uygulanmış örneğin ve PAT-EP-filmin yapılarının aynı olduğunu gösteren FT-IR analizleri ile de desteklenmiştir. Bu nedenle ön potansiyel uygulamadan AgNO₃ çözeltisine daldırılmış PAT-Pt elektrotun DV'sinde, sadece elektrot yüzeyine tutunmuş Ag⁺ iyonlarının indirgenmesi ve yükseltgenmesi izlenmektedir.



Şekil 3.54. PAT-Pt elektrotunun FT-IR spektrumu

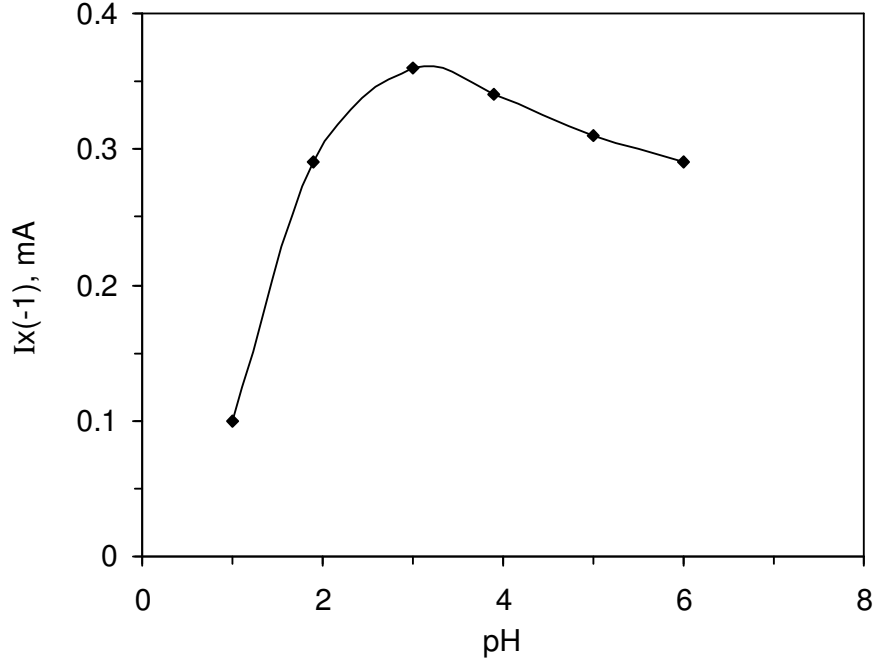
Uygulanan ön potansiyel **a)** 0 mV, **b)** (+)500 mV ve **c)** (-)500 mV

PAT-Pt elektrota negatif ön potansiyel uygulandığında ise, değişen FT-IR spektrumu ve PAT-Pt'nin artan Ag⁺ duyarlılığı polimerde yapısal değişikliklerin oluştuğunu göstermiştir. Elektrolit anyonunun, BF₄⁻, polimere -NH₂⁺ - grupları üzerinden tutunduğu ileriye sürülmüştür (Şekil 3.31). Buna göre, FT-IR spektrumları ile de uyumlu olacak şekilde, (-) potansiyel

uygulanmasıyla polimer üzerindeki pozitif gruplar indirgenecektir. Polimer üzerindeki pozitif merkezlerin ortadan kalkmasıyla polimere tutunamayacak olan BF_4^- anyonları büyük oranda çözeltiliye geçeceklerdir. Ag^+ iyonlarının serbest kalan $-\text{NH}-$ grupları ile oluşturacakları koordinasyonla da polimere daha çok Ag^+ iyonu bağlanacak ve dolayısıyla PAT-Pt elektrotunun Ag^+ iyonuna karşı daha duyarlı olacağı düşünülmektedir. Ön potansiyel uygulanmamış ya da (+) potansiyel uygulanmış elektrotlarda ise Ag^+ iyonlarının polimere az sayıdaki serbest $-\text{NH}-$, $-\text{NH}_2$ ya da $-\text{S}-$ grupları üzerinden bağlanabileceği düşünülmektedir.

3.11.1. Ag^+ İle Zenginleştirmeye Çözelti pH'sının Etkisi

Sıyırma çalışması öncesi gerçekleştirilen PAT-Pt elektrotunun Ag^+ iyonu ile zenginleştirilmesi işlemine zenginleştirme çözeltisi pH'sının etkisi, ilk pH'ları 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH ile ayarlanmış farklı pH'lardaki çözeltilerle çalışılmıştır. Zenginleştirmenin pH ile değişimi, aktifleştirilmiş bir PAT-Pt elektrotla gerçekleştirilen sıyırma çalışmalarından elde edilen maksimum pik akımının çözelti pH'sına karşı grafiğe geçirilmesi ile izlenmiştir. Sonuçlar, PAT-Pt elektrotunun Ag^+ iyonuna karşı ilgisinin pH=3'te maksimum düzeye çıktığını göstermiştir (Şekil 3.55). Ancak çalışmalar, gözlenen maksimum pik akımları arasında büyük farklılıklar olmaması nedeniyle asit ya da baz eklenmemiş ve pH'sı yaklaşık 5.2 olarak ölçülmüş olan $\text{AgNO}_3+\text{KNO}_3$ çözeltilisinde gerçekleştirilmiştir. Düşük pH'larda aktif merkezlerin protonlanmasıyla Ag^+ iyonlarının bağlanması engellenirken yüksek pH'larda görülen bağlanma miktarındaki düşüşün ise, artan pH ile birlikte Ag^+



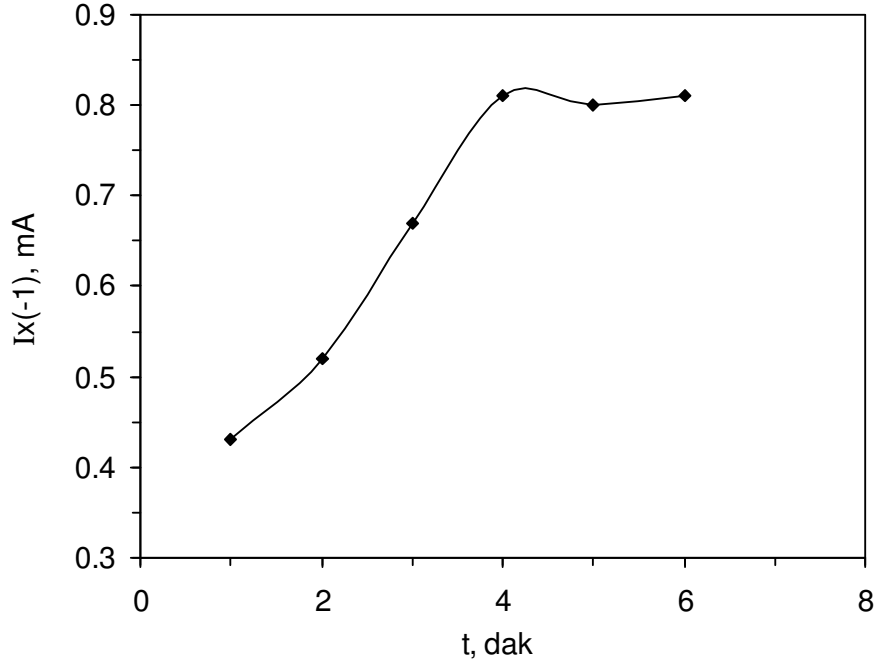
Şekil 3.55. PAT-Pt elektrotunun Ag^+ duyarlılığına pH etkisi

$$C_{AgNO_3} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}, C_{KNO_3} = 0.2 \text{ M}$$

iyonlarının su molekülleri tarafından daha fazla hidratlanmasından dolayı olabileceği düşünülmüştür.

3.11.2. Ag^+ İle Zenginleştirmeye Süre Etkisi

PAT-Pt elektrotunun Ag^+ iyonu ile zenginleştirilmesinin, aktifleştirilmiş elektrotun $AgNO_3$ çözeltisinde tutulma süresi ile değişimi farklı sürelerde gerçekleştirilen zenginleştirmeler sonunda yapılan sıyırma analizlerinden elde edilen maksimum yükseltgenme pik akımları ile izlenmiş ve zenginleştirmenin 4 dakika sonunda maksimum değere ulaştığı görülmüştür (Şekil 3.56). PAT-Pt elektrotunun Ag^+ ile zenginleştirilmesi çalışmalarda 5 dakika olarak uygulanmıştır.

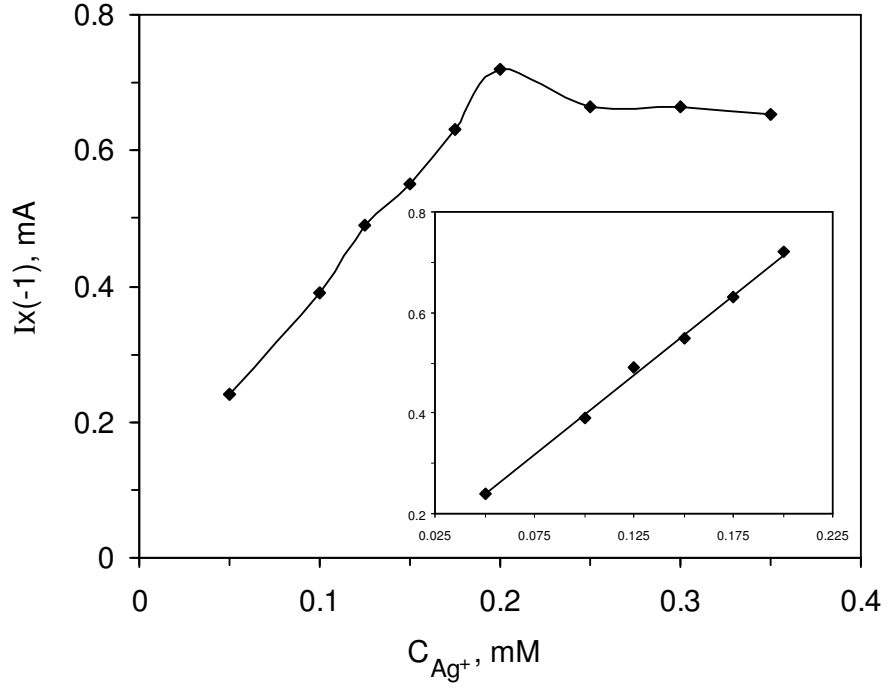


Şekil 3.56. PAT-Pt elektrotunun Ag^+ duyarlılığının zamanla değişimi

$$C_{\text{AgNO}_3} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}, C_{\text{KNO}_3} = 0.2 \text{ M}$$

3.11.3. Ag^+ İle Zenginleştirmeye Ag^+ Derişimi Etkisi

PAT-Pt elektrotunu Ag^+ iyonları ile zenginleştirmeye zenginleştirme çözeltilerinin Ag^+ derişimi etkisi farklı Ag^+ iyonu derişimli çözeltilerde 5 dakika süreyle zenginleştirilen aktifleştirilmiş PAT-Pt elektrotları ile çalışılmıştır. Sıyırma çalışmalarından elde edilen gümüşün maksimum yükseltgenme pik akımı, zenginleştirme çözeltilerinin Ag^+ derişimine karşı çizilerek elde edilen eğriden PAT-Pt elektrotuna tutunan Ag^+ miktarının artan Ag^+ iyonu derişimi ile arttığı ve yaklaşık $2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ Ag^+ derişiminden sonra sabit kaldığı görülmüştür (Şekil 3.57). 0.5×10^{-4} ve $2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ Ag^+ iyonu derişimleri arasında lineer olarak artan PAT-Pt elektrotunun Ag^+ duyarlılığı ($R^2=0.998$),



Şekil 3.57. PAT-Pt elektrotunun Ag^+ duyarlılığına Ag^+ derişimi etkisi

aktifleştirildikten sonra 5 dakika süreyle zenginleştirilmiş PAT-Pt elektrotunun yaklaşık 5-22 ppm Ag^+ iyonu derişimli çözeltilerin Ag^+ iyonu derişimlerini belirlemede etkin olduğunu göstermiştir.

3.11.4. PAT-Pt Elektrotunun Seçicilik Özelliklerinin Belirlenmesi

PAT-Pt elektrotuyla gerçekleştirilen Ag^+ iyonu analizlerine çözeltilerde bulunan Al^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının etkileri incelenmiştir. Aktifleştirilmiş PAT-Pt elektrotu 3.0×10^{-4} M $AgNO_3(aq)$ çözeltilinde 5 dakika süreyle zenginleştirildikten sonra 0.2 M $KNO_3(aq)$ çözeltilinde (-)500-(+)800 mV potansiyel aralığında DV'si çalışılmıştır. Daha sonra zenginleştirme çözeltilisine derişimi 3.0×10^{-4} M olacak şekilde girişim etkisi incelenecek iyon

ya da iyonlar eklenerek aynı şartlarda zenginleştirme ve sıyırma çalışmaları yapılmış ve Ag^+ iyonu analizine etkileri incelenmiştir.

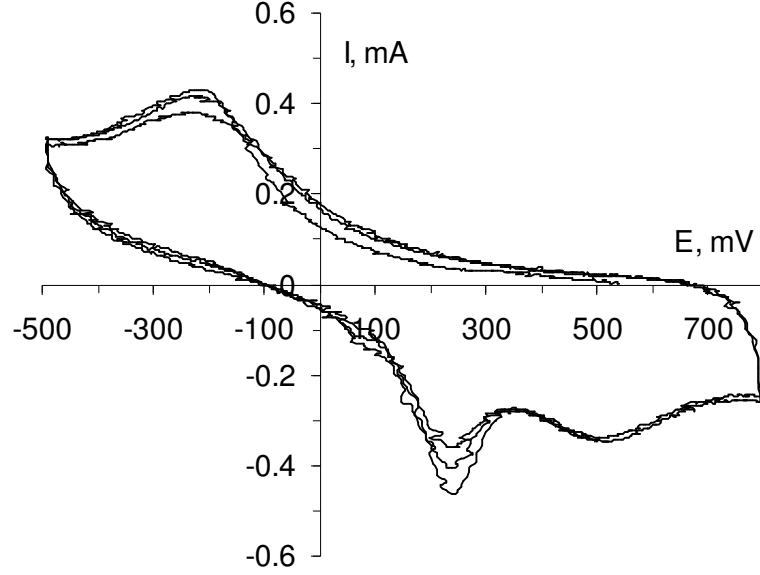
3.11.4.1. PAT-Pt Elektrotunun Ag^+ Duyarlılığına Ni^{2+} Etkisi

Ag^+ ve Ag^+ ile Ni^{2+} iyonları birlikte bulunan çözeltilerde zenginleştirilerek elde edilen PAT-Pt elektrotları ile yapılan sıyırma çalışmalarından elde edilen maksimum yükseltgenme pik potansiyeli ve pik akımı Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çalışılan derişim aralığında Ni^{2+} iyonunun maksimum pik akımında ve maksimum pik potansiyelinde önemli bir değişikliğe neden olmadığı görülmüştür (Şekil 3.58). Elde edilen sonuçlar çalışılan iyon derişimlerinde Ni^{2+} iyonunun PAT-Pt elektrotunun Ag^+ duyarlılığını etkilemediğini göstermiştir.

Çizelge 3.4. Ni^{2+} iyonunun PAT-Pt elektrotunun Ag^+ duyarlılığına etkisi

C_{Ag^+} , mM	$C_{Ni^{2+}}$, mM	Maksimum pik potansiyeli, V	Maksimum pik akımı, mA
-	0.30	-	-
0.30	-	0.24	(-)0.45
0.30	0.30	0.25	(-)0.46
0.30	0.60	0.24	(-)0.41
0.30	0.90	0.22	(-)0.47
0.30	1.20	0.21	(-)0.45



Şekil 3.58. PAT-Pt elektrotunun Ag^+ duyarlılığına Ni^{2+} etkisi

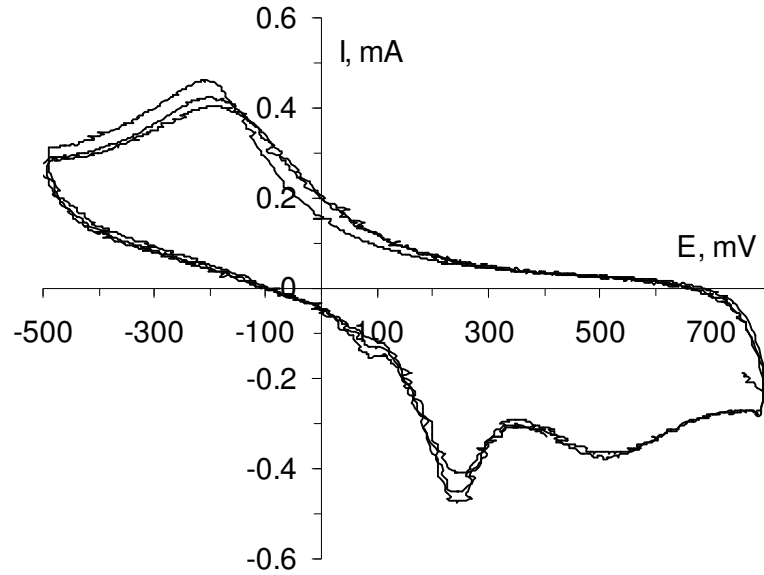
$$C_{\text{AgNO}_3} = 3.0 \times 10^{-4} \text{ M}, C_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2} = 3.0 \times 10^{-4} \text{ M}, t = 5 \text{ dak}$$

3.11.4.2. PAT-Pt Elektrotunun Ag^+ Duyarlılığına Co^{2+} Etkisi

Ag^+ ve Ag^+ ile Co^{2+} iyonları birlikte bulunan çözeltilerde zenginleştirilerek elde edilen PAT-Pt elektrotları ile yapılan sıyırma çalışmalarından elde edilen maksimum yükseltgenme pik potansiyeli ve pik akımı Çizelge 3.5'te verilmiştir. Ni^{2+} iyonu ile elde edilen sonuçlara benzer şekilde, çalışılan derişim aralığında Co^{2+} iyonunun da maksimum yükseltgenme piki potansiyelinde ve akımında önemli bir değişikliğe neden olmadığı görülmüştür (Şekil 3.59). Elde edilen sonuçlar çalışılan derişimlerde Co^{2+} iyonunun PAT-Pt elektrotunun Ag^+ duyarlılığını etkilemediğini göstermiştir.

Çizelge 3.5. Co^{2+} iyonunun PAT-Pt elektrotunun Ag^+ duyarlılığına etkisi

C_{Ag^+} , mM	$C_{\text{Co}^{2+}}$, mM	Maksimum pik potansiyeli, V	Maksimum pik akımı, mA
-	0.30	-	-
0.30	-	0.24	(-)0.45
0.30	0.30	0.25	(-)0.47
0.30	0.60	0.24	(-)0.53
0.30	0.90	0.22	(-)0.44
0.30	1.20	0.21	(-)0.44



Şekil 3.59. PAT-Pt elektrotunun Ag^+ duyarlılığına Co^{2+} etkisi

$C_{\text{AgNO}_3} = 3.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2} = 3.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $t = 5 \text{ dak}$

Çizelge 3.6. Al^{3+} iyonunun PAT-Pt elektrotunun Ag^+ duyarlılığına etkisi

C_{Ag^+} , mM	$C_{Al^{3+}}$, mM	Maksimum pik potansiyeli, V	Maksimum pik akımı, mA
-	0.30	-	-
0.30	-	0.24	(-)0.45
0.30	0.90	0.22	(-)0.44
0.30	1.20	0.21	(-)0.41

3.11.4.3. PAT-Pt Elektrotunun Ag^+ Duyarlılığına Al^{3+} İyonunun Etkisi

Ag^+ ve Ag^+ ile Al^{3+} iyonları birlikte bulunan çözeltilerde zenginleştirilerek elde edilen PAT-Pt elektrotları ile yapılan sıyırma çalışmalarından elde edilen maksimum yükseltgenme pik potansiyeli ve pik akımı Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Ni^{2+} ve Co^{2+} iyonları ile elde edilen sonuçlara benzer şekilde çalışılan derişim aralığında Al^{3+} iyonunun da maksimum yükseltgenme piki potansiyeli ve akımında önemli bir değişikliğe neden olmadığı görülmüştür. Elde edilen sonuçlar çalışılan iyon derişimlerinde Al^{3+} iyonunun PAT-Pt elektrotunun Ag^+ duyarlılığını etkilemediğini göstermiştir.

3.11.4.4. PAT-Pt Elektrotunun Ag^+ Duyarlılığına Cu^{2+} ve Pb^{2+} Etkisi

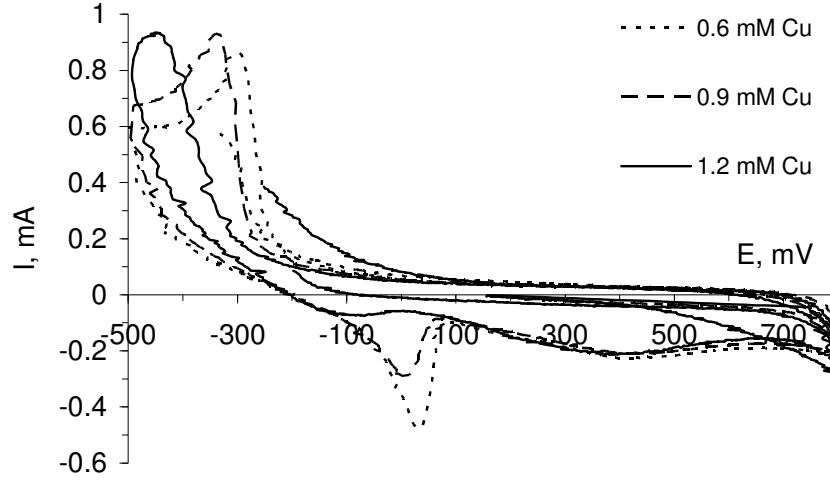
Ag^+ ve Ag^+ ile Cu^{2+} iyonları birlikte bulunan çözeltilerde zenginleştirilerek elde edilen PAT-Pt elektrotları ile yapılan sıyırma çalışmalarından elde edilen maksimum yükseltgenme piki potansiyeli ve akımı ise Çizelge 3.7'de verilmiştir.

Çizelge 3.7. Cu^{2+} iyonunun PAT-Pt elektrotunun Ag^+ duyarlılığına etkisi

C_{Ag^+} , mM	$C_{\text{Cu}^{2+}}$, mM	Maksimum pik potansiyeli, V	Maksimum pik akımı, mA
-	0.30	-	-
0.30	-	0.24	(-)0.45
0.30	0.60	0.04	(-)0.44
0.30	0.90	0.02	(-)0.25
0.30	1.20	-	-

Ag^+ analizleri yapıldığı çözeltide Cu^{2+} bulunduğunda çalışılan potansiyel aralığında Cu^{2+} iyonuna ait herhangi bir indirgenme ya da yükseltgenme piki gözlenmemiştir. Ancak, Cu^{2+} derişimi arttıkça Ag^+ iyonunun maksimum yükseltgenme pik potansiyelini ve akımını düşürdüğü ve yüksek Cu^{2+} derişimlerinde yükseltgenme pikinin tamamen kaybolduğu görülmüştür (Şekil 3.60). Elde edilen sonuçlar çalışılan Cu^{2+} derişimi aralığında, özellikle yüksek derişimlerde Cu^{2+} iyonlarının PAT-Pt elektrotunun Ag^+ iyonuna olan duyarlılığını ortadan kaldırdığını göstermiştir.

Pb^{2+} ile yapılan Ag^+ analizlerinde, Pb^{2+} iyonunun Cu^{2+} iyonuna benzer şekilde, PAT-Pt elektrotunun Ag^+ duyarlılığını olumsuz yönde etkilediği ve 0.30 mM Pb^{2+} derişiminde maksimum yükseltgenme pikini 0.07 V'a kaydırđığı ve pik akımını da 0.28 mA'e düşürdüğü görülmüştür.

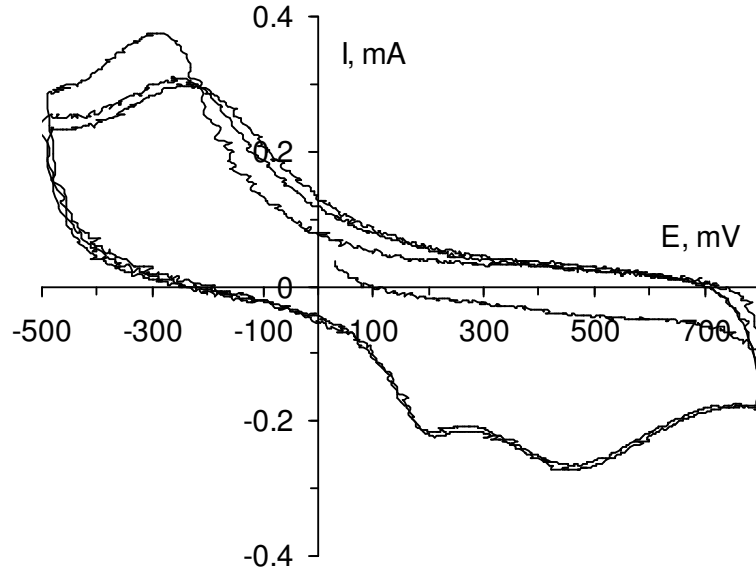


Şekil 3.60. PAT-Pt elektrotunun Ag^+ duyarlılığına Cu^{2+} etkisi
 $C_{\text{AgNO}_3} = 3.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $t = 5 \text{ dak}$

Çalışılan iyonlar arasında PAT-Pt elektrotunun Ag^+ duyarlılığına etki etmeyen iyonların tamamı Ag^+ ile aynı çözeltide olduklarında gösterecekleri etki iyonların $3.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ derişimli çözeltileri ile çalışılmıştır. 0.30 mM Ag^+ , Al^{3+} , Ni^{2+} ve Co^{2+} iyonlarının bulunduğu çözeltide zenginleştirilen elektrotla yapılan analizlerde, maksimum yükseltgenme pik potansiyeli ve akımında önemli bir değişiklik görülmemiştir. Ancak çözeltiliye Cu^{2+} derişimi 0.30 mM olacak şekilde $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ eklendiğinde, Cu^{2+} iyonlarının maksimum yükseltgenme piki potansiyeline önemli bir etki yapmazken pik akımını 0.22 mA 'e düşürdüğü görülmüştür (Şekil 3.61).

Eldedilen sonuçlar Co^{2+} , Ni^{2+} ve Al^{3+} iyonlarının PAT-Pt elektrotunun Ag^+ iyonu duyarlılığını çalışılan koşullarda etkilemediklerini ancak, Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının PAT-Pt elektrotunun Ag^+ duyarlılığını miktarlarına bağlı

olarak etkilediklerini göstermiştir. Co^{2+} , Ni^{2+} ve Al^{3+} iyonlarının polimer ve Ag^+ ile etkileşime girmezken Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının polimerdeki S atomları ve Ag^+ iyonlarını bağlayan ve çalışılan koşullarda yükseltgenip indirgenmeyen gruplarla kompleks yapılar oluşturdukları düşünülmektedir.



Şekil 3.61. PAT-Pt'in Ag^+ duyarlılığına Co^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} ve Cu^{2+} etkisi
 $C_{M^{n+}} = 3.0 \times 10^{-4}$ M, $C_{\text{KNO}_3} = 0.2$ M, $t = 5$ dak

4. SONUÇLAR

AT, CH₃CN-TBABF₄ çifti içerisinde (+)2800 mV sabit potansiyelde elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesinin yanı sıra, 80°C'da 1,4-dioksan çözeltisinde FeCl₃·6H₂O ile kimyasal olarak da polimerleştirilmiştir. Çalışmalarda polimerleşmelere etki eden faktörler ve elde edilen polimerlerin çeşitli özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca, elde edilen PAT ile Pt ve camı karbon elektrotları modifiye edilmiş ve modifiye elektrotlar Ag⁺ ve Cu²⁺ iyonları analizlerinde kullanılmıştır. Çalışmalardan şu sonuçlar elde edilmiştir;

- AT, CH₃CN-TBABF₄ çözücü elektrolit çifti içinde (+)2800 mV potansiyelde yükseltgenmiştir. (+)2800 mV'ta gerçekleştirilen SPE'lerden elde edilen PAT-EP ise (+)1300 mV'ta yükseltgenmiş ve (-)445 mV'ta da indirgenmiştir.
- AT, 0.1 M HCl(aq), H₂SO₄(aq), H₃PO₄(aq) ve HClO₄(aq) çözeltilerinde elektrokimyasal olarak polimerleşmemiştir.
- Polimerlerin DMSO çözeltileri ile yapılan kriyoskopi ölçümlerinden PAT-EP ve PAT-KP'nin molekül kütleleri sırasıyla 7322 ve 28517 g/mol olarak bulunmuştur.
- Her iki yöntemle de gerçekleştirilen polimerleşmelerde polimere dönüşüm zaman ve sıcaklıkla artmıştır. Artan FeCl₃·6H₂O miktarı da PAT-KP oluşumunu artırırken, artan monomer derişimi her iki yöntemde de polimere dönüşümü olumsuz etkilemiştir. Elektrokimyasal polimerleşmenin aktivasyon enerjisi 13.5 kJ/mol olarak bulunmuştur.

- PAT-EP'nin iletkenliği 10^{-6} S/cm ve PAT-KP'nin iletkenliği ise 10^{-4} S/cm değerlerinde ölçölmüştür. PAT-EP I_2 ile vakum altında doplandığında iletkenliğinin 10^{-3} S/cm değerine yükseldiği görölmüştür.
- FT-IR ve 1H -NMR analizleri PAT-EP oluşumunda polimerleşme tepkimesinin tiazol halkası açılmadan halkaya bağlı $-NH_2$ grupları üzerinden ilerlediğini, PAT-KP'nin oluşumunda ise tiazol halkasının açıldığını göstermiştir.
- Elementel, Volhard ve EDS analizleri PAT-KP'nin yapısında demir ve klor bulunduğunu göstermiştir. Ayrıca sonuçlar $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ile birlikte polimerin yapısına az miktarda 1,4-dioksanın da taşınmış olduğunu göstermiştir.
- DSC analizleri ile PAT-EP'nin T_g 'sinin $139^\circ C$ ve PAT-KP'nin T_g 'sinin ise $126^\circ C$ olduğu bulunmuştur. TGA analizleri her iki polimer için de üç basamaklı bir kütle kaybı göstermiş olmasına rağmen, PAT-KP'nin termal bozunuma daha dayanıklı olduğu görölmüştür.
- Sabit potansiyelde elde edilen PAT-EP'nin DMSO içindeki çözeltisi camsı karbon elektrot yüzeyine damlatılıp çözücünün uçurulmasıyla hazırlanan PAT-CK elektrotu anodik sıyırma voltametri yöntemiyle Cu^{2+} analizlerinde kullanılmıştır. PAT-CK elektrotu ile $(-700$ mV'ta yapılan zenginleştirme çalışmaları Cu^{2+} zenginleştirme süresinin 20 dakikada maksimuma ulaştığını göstermiştir.

- PAT-CK elektrotu ile yapılan çalışmalar CK elektrotunun PAT ile modifiye edilmesinin CK elektrotunun Cu^{2+} iyonlarına karşı olan hassasiyetini çok fazla değiştirmediğini ancak, CK elektrotu ile (-)30 mV'ta yükseltgenen bakırın modifikasyon sonrası (-)125 mV'ta yükseltgenmesi PAT-CK'nın CK'dan farklı özelliklere sahip bir elektrot olduğunu ve Cu^{2+} analizlerinde kullanılabileceğini göstermiştir.
- PAT-CK elektrotunun Cu^{2+} iyonlarına karşı duyarlılığı zenginleştirme çözeltisi pH'sı 1-2 arasında olduğunda maksimuma ulaşmaktadır. Elektrot çalışılan koşullarda, 2.0×10^{-5} ve 10.0×10^{-5} M derişim aralığında Cu^{2+} iyonu derişimlerini belirlemede etkindir.
- Pt üzerine sabit potansiyelde PAT kaplanarak hazırlanan PAT-Pt elektrotu Ag^+ analizlerinde kullanılmış ve Ag^+ iyonlarını belirlemede Pt elektrottan daha duyarlı olduğu görülmüştür. PAT-Pt elektrotunun Ag^+ iyonlarına karşı maksimum duyarlılığa elektrotun pH'sı 3'e ayarlanmış zenginleştirme çözeltisinde 4 dakika bekledikten sonra ulaştığı ve artan süre ile duyarlılığının sabit kaldığı bulunmuştur.
- PAT-Pt elektrotuna zenginleştirme işleminde öncesinde negatif ön potansiyel uygulandığında PAT-PT elektrotunun Ag^+ iyonlarına karşı duyarlılığının 6-7 kat arttığı gözlenmiştir.

- Çalışılan koşullarda, 0.5×10^{-4} ve 2.0×10^{-4} M Ag^+ iyonu derişimleri arasında PAT-Pt elektrotunun Ag^+ iyonu derişimlerini belirlemede etkin bir elektrot olduğu bulunmuştur.
- Zenginleştirme çözeltisinde bulunan Pb^{2+} ve Cu^{2+} iyonları PAT-Pt elektrotunun Ag^+ duyarlılığını derişimlerine bağlı olarak olumsuz yönde etkilerken, Ni^{2+} , Co^{2+} ve Al^{3+} iyonlarının herhangi bir etkiye neden olmadıkları görölmüştür.

KAYNAKLAR

1. P. D. Gaikwad, D. J. Shirale, V. K. Gade, P. A. Savale, H. J. Kharat, K. P. Kakde, S. S. Hussaini, N. R. Dhumane, M. D. Shirsat, Bull. Mater. Sci., **29**, 169(2006).
2. M. Kabasakaloğlu, M. Talu, B. Sarı, Appl. Surf. Sci., **218**, 84(2003)
3. H. Letheby, J. Chem. Soc., **15**,161(1862).
4. H. Shirakawa, E. J. Lois, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, J. C. S., Chem. Comm., 578(1977).
5. M. Saçak, Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara, 2002.
6. C. K. Chiang, C. R. J. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, Phys. Rev. Lett., **39**, 1098(1977).
7. W. Chen, G. Xue, Prog. Polym.Sci., **30**, 783(2005).
8. J. K. Xu, G. O. Shi, L. T. Qu, J. X. Zhang,. Synth. Met., **221**, 135(2003).
9. S. Dong, W. Zhang, Synth. Met., **30**, 359(1989).
10. H. S. Nalwa, Phys. Rev. B, **39(9)**, 5964(1989).
11. G. Tourillon, F. Garnier, J. Electroanal. Chem., **135**, 173(1982).
12. N. Toshima, S. Hara, Prog. Polym. Sci., **20**, 135(1995).
13. S. Palaniappan, B. H. Narayana, J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem., **32**, 2431(1994).
14. M. Gizdavic-Nikolaidis, G. A. Bowmaker, Polymer, **49**, 3070(2008).
15. H. Randriamahazaka, V. Noel, S. Guillerez, C. Chevrot, J. Elec. Chem., **585**, 157(2005).
16. S. Roth, W. Graupner, Synth. Met., **57**, 3623(1993).

17. T. Trung, T. H. Trung, *Electrochim. Acta*, **51**, 984(2005).
18. A. Bernasik, J. Haberko, J. Wlodarczyk-Miskiewicz, J. Raczowska, W. Luzny, A. Budkowski, K. Kowalski, J. Rysz, *Synth. Met.*, **53**, 516(2005).
19. N. Wallow, M. Bruce, *Polym. Preprints*, **32**, 191(1991).
20. A. Bolognesi, M. Catellani, S. Destri, W. Porzio, *Synth. Met.*, **18**, 129(1987).
21. H. K. Shim, S. K. Kim, Y. W. Park, *Bull. Corea. Chem. Soc.*, **11**, 11(1990).
22. C. K. Chiang, *Physica A*, **321**, 139(2003).
23. J. Jin, Y. H. Lee, K. S. Lee, S. K. Kim, Y. W. Park, *Synth. Met.*, **29**, 47(1989).
24. J. L. Bredas, G. B. Street, *Acc. Chem. Res.*, **18**, 309(1985).
25. C. Kittel, *Polarons, Introduction Solid State Physics*. 6th edition, 1986.
26. G. Zotti, *Electrochemical synthesis of polyheterocycles and their applications*. In: Nalwa H. S., editor. *Handbook of organic conductive molecules and polymers. Conductive polymers: synthesis and electrical properties*, Wiley, New York, 1997.
27. S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud, *Chem. Soc. Rev.*, **29**, 283(2000).
28. C. Visy, J. Lukkari, J. Kankare, *Synth. Met.*, **5**, 61(1994).
29. L. Li, W. Chen, N. Xu, Z. Xiao, G. Xue, *J. Mater. Sci.*, **39**, 2395(2004).
30. G. Zotti, G. Schiavon, N. Comisso, A. Berlin, G. Pagani, *Synth. Met.*, **36**, 337(1990).
31. X. Wan, F. Yan, S. Jin, X. Liu, G. Xue, *Chem. Mat.*, **11**, 2400(1999).

32. K. Yoshino, S. Hayashi, R. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**(12), L899(1984).
33. F. Benvenuti, A. M. Raspolli Galletti, C. Carlini, G. Sbrana, *Polymer*, **38**(19), 4973(1997).
34. F. Girard, G. Laperrière, D. Bélanger, *J. Electroanal. Chem.*, **334**, 35(1992).
35. E. P. Koval'chuk, S. Wittingham, O. M. Skolozdra, P. Y. Zavalij, I. Y. Zavalij, O. V. Reshetnyak, M. Seledets, *Mater. Chem. Phys.*, **69**, 154(2001).
36. D. Nicolas-Debarnot, F. Poncin-Epaillard, *Anal. Chim. Acta*, **475**, 1(2003).
37. J. Stejskal, I. Sapurina, J. Prokes, J. Zemek, *Synth. Met.*, **105**, 195(1999).
38. E. Erdem, M. Karakışla, M. Saçak, *Eur. Polym. J.*, **40**, 785(2004).
39. T. İmamoğlu, A. M. Önal, *Eur. Polym. J.*, **40**, 1875(2004).
40. J. Y. Lee, L. H. Ong, G. K. Chuah, *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 738(1992).
41. H. H. Rehan, *J. Power Sources*, **113**, 57(2003).
42. P. Novak, K. Mueller, K. S. V. Santhanam, O. Haas, *Chem. Rev.*, **97**, 207(1997).
43. J. Kan, H. Xue, S. Mu, *J. Power Sources*, **74**, 113(1998).
44. M. D. Levi, Y. Gofer, D. Aurbach, *Polym. Adv. Technol.*, **13**, 697(2002).
45. A. Mohammadi, O. Inganaes, I. Lundstroem, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 947(1986).

46. A. G. MacDiarmid, Short Course on Conductive Polymers, SUNY, New Platz-NY, 1985.
47. S. Prakash, R. K. C. Rao, M. Vijayan, *Electrochim. Acta*, **53**, 5704(2008).
48. E. Armelin, R. Pla, F. Liesa, X. Ramis, J. I. Iribarren, C. Aléman, *Corros. Sci.*, **50**, 721(2008).
49. P. N. Bartlett, S. K. Ling-Chung, *Sens. Actuators*, **20**, 287(1989).
50. M. J. Marsella, P. J. Carroll, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9832(1995).
51. P. Bruschi, F. Cacialli, A. Nannini, B. Neri, *Sens. Actuators*, **19**, 421(1994).
52. L. Torsi, M. Pezzuto, P. Iciliano, R. Rella, L. Sabbatini, L. Valli, P. G. Zambonin, *Sens. Actuators*, **48**, 362(1998).
53. M. Hirata, L. Sun, *Sens. Actuators A*, **40**, 159(1994).
54. K. Ogura, T. Saino, M. Nakayama, H. Shiigi, *J. Mater. Chem.*, **7**, 2363(1997).
55. D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, *Chem. Rev.*, **100**, 2537(2000).
56. A. A. Karyakin, M. Vuki, L. V. Lukachova, E. E. Karyakina, A. V. Orlov, G. P. Karpachova, J. Wang, *Anal. Chem.*, **71**, 2534(1999).
57. Z. Ge, C. W. Brown, L. Sun, S. C. Yang, *Anal. Chem.*, **65**, 2335(1993).
58. E. Pringsheim, E. Terpetschnig, O. S. Wolfbeis, *Anal. Chim. Acta*, **357**, 247(1997).
59. Z. Jin, Y. Su, Y. Duan, *Sens. Actuators B*, **71**, 118(2000).
60. B. Adhikari, S. Majumdar, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 699(2004).

61. J. C. Chiang, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **13**, 193(1986).
62. G. Parravano, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 628(1951).
63. J. Brietenbach, C. Srna, O. Olaj, *Macromol. Chem.*, **42**, 171(1960).
64. M. M. Baizer, *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1973.
65. J. M. Brietenbach, C. Srna, *Pure. Appl. Chem.*, **4**, 245(1962).
66. B. L. Funt, T. J. Blain, *J. Polym. Sci. A1*, **9**, 115(1971).
67. T. E. Edmons, *Chemical Sensors*, Chapman and Hall New York, USA.
68. D. K. Gosser, *Simulation and analysis of reaction Mechanism*, New York, 1993.
69. D. H. Evans, K. M. O'Connell, R. A. Petersen, M. J. Kelly, *J. Chem. Educ.*, **60**, 290(1983).
70. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., 2001.
71. H. Çiftçi, H. N. Testereci, *Polym. Bull.*, **52**, 33(2004).
72. A. Cihaner, A. M. Önal, *J. Electroanal. Chem.*, **571**, 159(2004).
73. J. Cruz, E. Garcia-Ochao, M. Castro, *J. Electrochem. Soc.*, **26(B)**, 150(2003).
74. P. S. Roldan, I. L. Alcantara, J. C. Rocha, C. C. F. Padilha, P. M. Padilha, *Ecl. Quim.*, **29(2)**, 33(2004).
75. P. S. Roldan, I. L. Alcantara, G. R. Castro, J. C. Rocha, C. C. F. Padilha, P. M. Padilha, *Anal. Bioanal. Chem.*, **375**, 574(2003).
76. I. L. Alcantara, P. S. Roldan, M. A. L. Margionte, G. R. Castro, C. C. F. Padilha, A. O. Florentino, P. M. Padilha, *J. Braz. Chem. Soc.*, **15(3)**, 366(2004).

77. X. Zhou, L. Shao, Z. Jin, J. B. Liu, H. Dai, J. X. Fang, *Heteroat. Chem.*, **18**, 55(2007).
78. A. Cukurovalı, İ. Yılmaz, M. Ahmedzade, S. Kırbağ, *Heteroat. Chem.*, **12**, 665(2001).
79. B. Ochiai, K. Yoshii, D. Nagai, T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **43**, 1014(2005).
80. T. Maruyama, H. Suganuma, T. Yamamoto, *Synth. Met.*, **74**, 183(1995)
81. W. Sun, L. J. Weng, B. He, D. Cen, Z. Shen, *React. Func. Polym.*, **55**, 249(2003).
82. M. Catellani, S. Destri, W. Porzio, B. Thémans, L. Brédas, *Synth. Met.*, **26**, 259(1988).
83. J. Chang, D. G. Peters, *J. Electroanal. Chem.*, **455**, 147(1998).
84. S. M. Sayyah, S. M. Kamal, S. S. Abd El-Rehim, *Int. J. Polym. Mater.*, **55**, 79(2006).
85. S. M. Sayyah, M. M. El-Deeb, S. S. Abdel-Rehim, *Int. J. Polym. Mater.*, **53**, 941(2004).
86. R. Solmaz, G. Kardaş, *Prog. Org. Coat.*, **64**, 81(2009).
87. L. J. Van der Pauw, *Philips Research Reports*, **13**, 1(1958).
88. G. Inzelt, *Mechanism of charge transport in polymer-modified electrodes*, *Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1994.
89. N. L. Pickup, J. S. Shapiro, D. K. Y. Wong, *Anal. Chim. Acta*, **364**, 41(1998).
90. G. Bereket, E. Hür, Y. Şahin, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 1233(2005).

91. T. Ahuja, I. A. Mir, D. Kumar, Rajesh, *Sens. Actuators B*, **134**, 140(2008).
92. P. J. Peerce, A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.*, **112**, 97(1980).
93. J. J. Xu, H. Y. Chen, *Anal. Chim. Acta*, **423**, 101(2000).
94. A. R. Zanganeh, M. K. Amini, *Electrochim. Acta*, **52**, 3822(2007).
95. N. F. Atta, A. Galal, H. B. Mark Jr., T. Yu, P. L. Bishop, *Talanta*, **47**, 987(1998).
96. F. Tian, G. Zhu, *Anal. Chim. Acta*, **451**, 251(2002).
97. M. Quinto, I. Losito, F. Palmisano, C. G. Zambonin, *Anal. Chim. Acta*, **420**, 9(2000).
98. D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, Fifth Edition, Saunders College Publishing, 1980.
99. M. Pesavento, G. Alberti, R. Biesuz, *Anal. Chim. Acta*, **631**, 129(2009)
100. F. Y. Song, K. K. Shiu, *J. Electroanal. Chem.*, **498**, 161(2001).
101. H. Zejli, J. L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, I. Naranjo-Rodriguez, K. R. Temsamani, *Talanta*, **71**, 1594(2007).
102. M. Kavanoz, H. Gülce, A. Yıldız, *J. Turk. Chem.*, **28**, 287(2004).
103. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Thomson Learning, Inc., 1991.
104. R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.*, **36**, 706(1964).
105. N. Ş. Demirci, *Eugenolün Elektrokimyasal Polimerleşmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2002.
106. H. N. Testereci, G. Akın-Öktem, Z. Öktem, *React. Funct. Polym.*, **61**, 183(2004).
107. H. Macit, S. Şen, M. Saçak, *J. Appl. Poly. Science*, **96**, 894(2005).

108. V. Papež, J. Electroanal. Chem., **282**, 123(1990).
109. M. Karakışla, L. Aksu, M. Saçak, Polym. Int., **51**, 1371(2002).
110. A. Cihaner, S. Tirkeş, A. M. Önal, J. Electroanal. Chem., **568**, 151(2004).
111. M. Fleischmann, D. Pletcher, Tetrahedron Lett., **60**, 6255(1968).
112. U. Akbulut, J. E. Fernandez, R. L. Birke, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **13**, 133(1975).
113. B.M. Tidswell, A. G. Doughty, Polymer, **12**, 431(1971).
114. R. M. Silverstein, Spectrometric Identification of organic Comounds, G. Clayton Bassler, Terence C. Morill, John Wiley & Sons, Inc., 1991.
115. T. C. Wen, L. M. Huang, a. Gopalan, Synth. Met., **123**, 451(2001).
116. B. Sarı, M. Talu, F. Yıldırım, E. K. Balcı, Appl. Surf. Sci., **205**, 27(2003).

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Ankara'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Ankara'da tamamladı. 1995 yılında Gazi Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünü kazandı ve 1999 yılında mezun oldu. Aynı yıl Kırıkkale Üniversitesi Kimya bölümünde araştırma görevlisi olarak göreve başladı. 2001-2003 yılları arasında Yüksek Lisans, 2005-2009 yılları arasında da Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında Doktora öğrenimini tamamladı.