

**PİRİDİN VE KİNOLİN DİAZONYUM TUZLARI İLE
KATI YÜZEYLERİN KOVALENT MODİFİKASYONU**

Ali YEŞİLDAĞ

Y. LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Yrd. Doç. Dr. Duygu EKİNCİ

2008

Her Hakkı Saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**PIRİDİN VE KİNOLİN DİAZONYUM TUZLARI İLE KATI
YÜZEYLERİN KOVALENT MODİFİKASYONU**

Ali YEŞİLDAĞ

KİMYA ANABİLİM DALI

ERZURUM

2008

Her hakkı saklıdır

Yrd. Doç. Dr. Duygu EKİNCİ'nin danışmanlığında, Ali YEŞİLDAĞ tarafından hazırlanan bu çalışma 25.08.2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Ümit DEMİR

İmza:

Üye : Yrd. Doç. Dr. Duygu EKİNCİ

İmza:

Üye : Yrd. Doç. Dr. Tevhit KARACALI

İmza:

Yukarıdaki sonucu onaylarım

(İmza)

.....
Enstitü Müdürü

ÖZET

Y. Lisans Tezi

PİRİDİN VE KİNOLİN DİAZONYUM TUZLARI İLE KATI YÜZEYLERİN KOVALENT MODİFİKASYONU

Ali YEŞİLDAĞ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Duygu EKİNCİ

Heterosiklik yapıdaki kinolin ve piridin moleküllerinin diazonyum tuzları ile camsı karbon (GC), silisyum ve demir elektrot yüzeylerinin elektrokimyasal olarak modifikasyonu dönüşümlü voltametri tekniğinden faydalanılarak araştırıldı. 0,10 M TBABF₄ içeren asetonitril çözeltisinde katodik yönde tarama yapıldığında, diazonyum tuzlarının indirgenmesinden kaynaklanan dönüşümsüz bir pikin varlığı belirlendi. Taramaya devam edildiğinde pikin şiddetinin hızla azalması elektrot yüzeylerinin kovalent bir şekilde modifiye edildiğini göstermektedir.

Kinolin ile modifiye edilen elektrotların diazonyum tuzu içermeyen elektrolit çözeltisinde anodik yönde voltamogramları alındığında, 1,04 V'da amino grubunun yükseltgenmesine karşılık gelen pikin gözlenmemesi, ancak kinolin halkasının yükseltgenmesinden kaynaklanan pikin (1,69 V) aynen gözlenmesi yüzeyin kararlı bir şekilde modifiye edildiğini ispat etmektedir.

Yüzey modifiye filmlerin karakterizasyonu dönüşümlü voltametri, ATR-FTIR ve XPS spektroskopik metotlardan faydalanılarak gerçekleştirildi. Ayrıca kinolin filmlerin optik özellikleri UV-vis ve lüminesans yöntemlerinden yararlanılarak araştırıldı.

2008, 97 sayfa

Anahtar Kelimeler: Modifikasyon, yüzey, kinolin, piridin, camsı karbon

ABSTRACT

Master Thesis

COVALENT MODIFICATION OF SOLID SURFACES BY PYRIDINE AND QUINOLINE DIAZONIUM SALTS

Ali YEŞİLDAĞ

Atatürk University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Duygu EKİNCİ

Electrochemical modification of electrode surfaces of glassy carbon (GC), silicon and iron by heterocyclic quinoline and pyridine molecules was investigated using cyclic voltammetry technique. When scanning performed through cathodic direction in acetonitrile solution including 0,1 M TBABF₄, presence of a irreversible peak was determined due to the reduction of diazonium salts. The quick decrease in the intense of the peak during scanning indicates the covalent modification of the electrode surfaces.

No peak was seen corresponding to the oxidation of the amino group at 1,04 V, but the peak corresponding to the oxidation of quinoline ring (1,69 V) was observed when the voltammogram of the electrodes, modified by quinoline, was performed through anodic direction in the electrolyte solution excluding diazonium salt. This demonstrates the stable modification of the surface.

Characterization of surface modified films was performed by means of the spectroscopic methods, including cyclic voltametry, ATR-FTIR and XPS. Optical properties of quinoline films was also investigated by UV-vis and luminescence spectroscopy.

2008, 97 pages

Keywords: Modification, surface, quinoline, pyridine, glassy carbon

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma Tübitak tarafından desteklenen 108T137'nolu Piridin tipi organometalik kompleksler ile karbon ve silisyum yüzeylerinin kovalent modifikasyonu isimli proje kapsamında Sayın Yrd. Doç. Dr. Duygu EKİNCİ yönetiminde, Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarında Gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarını örnek aldığım, çalışmalarında her türlü desteği sağlayan, her an derin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR'e çok teşekkür ederim.

Bu çalışma sırasında tez danışmanlığımı üstlenen, tezimin her aşamasında büyük emek ve titizlikle yardım eden, daima güler yüzlülük gösteren ve pozitif düşünceleriyle bana güç veren ve kendileriyle çalışmaktan gurur duyduğum saygıdeğer hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Duygu EKİNCİ'ye derin minnet ve şükranlarımı sunarım.

İlgi ve yardımlarından dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. Murat ALANYALIOĞLU'na, Sayın Yrd. Doç. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER'e, Sayın Arş. Gör. İbrahim ERDOĞAN'na, Sayın Arş. Gör. Faruk Pak'a ve çalışmalarım esnasında desteklerini ve yardımlarını gördüğüm Analitik Kimya Araştırma grubundaki bütün arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Lüminesans spektrumlarının alınmasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Yavuz ONGANER, Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa ARIK ve Sayın Arş. Gör. Kadem MERAL'a teşekkür ederim.

Atatürk Üniversitesi Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU'na desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Bölümün tüm imkanlarını sağlayan Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanlığına ve Kimya Bölüm Başkanlığına teşekkür ederim.

Sayın Arş. Gör. Murat GÜNEY'e, Sayın Arş. Gör. Mustafa ÇATIR'a, Sayın Arş. Gör. Murat ÇAKICI'ya Sayın Arş. Gör. Mahmut TOPRAK'a Arkadaşlarım Sayın Uzm. Murat ACAR'a, Sayın Deniz EKİNCİ'ye, Sayın Arş. Gör. Murat BALCI'ya, Sayın Cemalettin ALP'a, ve Sayın Hasan İLHAN'a,

Gösterdikleri güler yüz ve anlayışlarından dolayı bölümün bütün hocalarına, madde-malzeme temininde gösterdiği yardımlardan dolayı Depo Sorumlusu Sayın Fatih AKIN'a, Sayın Aydın AKIN'a ve Sayın Ali AHAT'a,

Çalışmalarımın her aşamasında maddi manevi yardım ve desteklerinin yanı sıra göstermiş oldukları sabır ve anlayıştan dolayı Annem ve Kardeşlerime çok teşekkür ederim.

Ali YEŞİLDAĞ

Temmuz 2008

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	15
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	40
3.1. Materyaller	40
3.1.1. Elektrokimyasal hücreler.....	40
3.1.2. Elektrotlar	41
3.1.3. Çözücü ve destekleyici elektrolit	46
3.1.4. Elektrokimyasal analizör (Potansiyostat).....	46
3.1.5. Diazonyum tuz sentezi ve ex-sitü ve in-sitü şartlarda elektrot yüzeylerinin modifikasyonu	47
3.2. Yöntemler	49
3.2.1. Elektrokimyasal yöntemler-voltametri.....	49
3.2.2. Moleküler absorpsiyon ve emisyonu dayanan yöntemler	55
3.2.2.a. Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-vis).....	55
3.2.2.b. Lüminesans spektroskopisi.....	58
3.2.2.c. İnfrared bölge (IR) spektroskopisi.....	63
3.2.3. Yüzey analiz yöntemleri.....	67
3.2.4. X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	68
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	70
4.1. Yüzeylerin Modifikasyonu İçin Kullanılan Moleküller: Piridin ve Kinolin.....	70
4.2. Piridin ve Kinolin Diazonyum Tuzlarının Sentezi ve Karakterizasyonu	71
4.3. Ex-situ Ortamda Kinolin İle Karbon Yüzeyinin Modifikasyonu	73

4.4. İn-sitü Ortamda Kinolin İle Elektrot Yüzeylerinin Kovalent Modifikasyonu	74
4.5. Kinolin İnce Filminin Elektrokimyasal Davranışı	77
4.6. Kinolin İnce Filminin Karakterizasyonu.....	79
4.7. Kinolin İnce Filminin Optik Özellikleri.....	80
4.8. İn-sitü Ortamda Piridin İle Elektrot Yüzeylerinin Kovalent Modifikasyonu ve Piridin İnce Filminin Karakterizasyonu.....	85
4.9. Piridin ve Kinolin Filmlerinin Elektroaktif Redoks Türlerine Karşın Bariyer Etkisi.....	88
5. SONUÇ	92
KAYNAKLAR	93
ÖZGEÇMİŞ	98

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	Absorbans
A	Elektrot yüzey alanı
b	Işının numune içinde aldığı yol uzunluğu
c	Konsantrasyon
d	Partikül boyutu
D	Difüzyon katsayısı
e	Elektron yükü
E	Potansiyel
E_p	Pik potansiyeli
E_{pa}	Anodik pik potansiyeli
E_{pc}	Katodik pik potansiyeli
$E_{1/2}$	Yarı pik potansiyeli
E^0	Standart elektrot potansiyeli
F	Faraday sabiti
FET	Alan etkili transistör
GC	Camsı karbon elektrot
h	Planck sabiti
I_p	Pik akımı
I_m	Maksimum akım
I_0	Başlangıç akımı
i	Akım
i_a	Anodik pik akımı
i_c	Katodik pik akımı
i_l	Limit akım
i_p	Pik akımı
J	Akım yoğunluğu
k	Hız sabiti
M	Metal atomu

M	Atom veya molekül ağırlığı
n	Elektron sayısı
OLED	Organik ışık saçan diyotlar
O _x	Yükseltgenme
P ₀	Gelen ışının gücü
P	Çıkan ışının gücü
Q	Yük
R	Partikül yarıçapı
Red	İndirgenme
r	Yarıçap
T	Geçirgenlik
t	Zaman
V	Potansiyel fark
v	Tarama hızı
ε	Dielektrik sabiti
ε	Molar absorpsiyon katsayısı
λ	Dalga boyu
Γ	Yüzey kaplanma miktarı
ΔE _p	CV'de [E _{pa} -E _{pc}]

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	İki metal veya yarıiletken arasında yer alan molekül.....	1
Şekil 1.2.	Moleküler elektronik ailesinin birer üyesi olan (a) konjuge polimerler, (b) yük transfer kompleksleri ve (c) karbon nanotüpler.....	2
Şekil 1.3.	Moleküler elektroniklerde kullanılabilecek çeşitli moleküller.....	3
Şekil 1.4.	İki p orbitali ve bir s orbitali sp^2 orbitallerini oluşturmak için hibritlemeye maruz kalır.....	3
Şekil 1.5.	(a) C=C çift bağı için olası uyarılmış haller ve (b) konjuge benzen halkası için delokalize π elektron bulutu	5
Şekil 1.6.	Organik materyal içeren bir devredeki kontak noktaları.....	6
Şekil 1.7.	(a) Yag asitleri, (b) organosilanlar ve (c) tiyoller kullanılarak elde edilen kendi kendine biriken tek tabakalar	7
Şekil 1.8.	Kendi kendine biriken tek tabakaların (SAM) oluşumu	8
Şekil 1.9.	Langmuir-Blodgett film dengesinin şematik gösterimi	9
Şekil 1.10.	Langmuir-Blodgett ince filmlerin hazırlanışı.....	10
Şekil 1.11.	Diazonyum tuzlarının elektrokimyasal redüksiyonu ile yüzeylerin modifikasyonu	12
Şekil 1.12.	Amin grubu içeren moleküllerin yükseltgenmesi ile elektrot yüzey modifikasyonu	13
Şekil 1.13.	Arilasetatların yükseltgenmesi ile elektrot yüzey modifikasyonu	13
Şekil 2.1.	GC elektrotun diazonyum tuzları ile modifikasyonu	15
Şekil 2.2.	0.1 M Bu_4NBF_4 içeren asetonitril içerisinde camı karbon elektrotta (a) 0.7 mM diazonyum tuzu içinde ve (b) yüzey modifikasyonu gerçekleştikten sonra () ve 6 ay sonra (), alınan dönüşümlü voltamogramlar	16
Şekil 2.3.	HOPG elektrot üzerinde 1,8 mM 4-nitrofenil diazonyum tetrafloroboratin (a) ACN içerisindeki ve (b) simülasyon voltamogramı...	18
Şekil 2.4.	4-nitrofenil ile modifiye edilmiş HOPG yüzeyinin XPS analizi	19

Şekil 2.5.	0.5 mM diazo-N,N-dietilanilin içeren 0.1mM Bu ₄ NBF ₄ /CH ₃ CN çözeltisinde HOPG elektrotta 100 mV/s tarama hızında alınan voltamogram	20
Şekil 2.6.	(A) 1 mM Fe(CN) ₆ ^{3-/4-} + 1mM KCl içeren çözeltide (a) boş HOPG üzerindeki voltamogram ve (b) diazo-N,N-dietilanilin ile modifiye edilmiş HOPG de alınan voltamogramlar (B) Fe(CN) ₆ ^{3-/4-} için heterojen hız sabitinin logaritmasına karşı tarama sayısının grafiği.....	21
Şekil 2.7.	(a) HOPG yüzeyinde 2 dönüşümlü taramadan sonra alınan STM görüntüsü ve (b) çözelti içerisindeki serbest radikallerin HOPG yüzeyine bağlı aril gruplarla etkileşimi.....	22
Şekil 2.8.	(a) ve (b) ex-sitü, (c) ve (d) ise in-sitü olarak sentezlenen diazonyum tuzları için alınan dönüşümlü voltamogramlar.....	24
Şekil 2.9.	Kimyasal olarak 4-nitrofenildiazonyum tuzunun radikal üzerinden mekanizması.....	24
Şekil 2.10.	Camsı karbon elektrotun 4-nitrofenildiazonyum tuzunun 0.1 M TEABF ₄ /CH ₃ CN çözeltisi içerisindeki voltamogramı.....	25
Şekil 2.11.	(a) 1 mM Fe(CN) ₆ ³⁻ ve (b) 1 mM Ru(NH ₃) ₆ ³⁺ içeren 0,1 M Bu ₄ NBF ₄ /CH ₃ CN içerisinde boş(), 4-karboksifenil() ve 4-nitrofenil() modifiye edilmiş camsı karbon elektrotta alınmış voltamogramlar	26
Şekil 2.12.	0,1 M Bu ₄ NBF ₄ /CH ₃ CN içerisinde 1 mM hidrokinon varlığında boş() 4-karboksifenil modifiye edilmiş() ve 4-nitrofenil modifiye edilmiş() camsı karbon elektrotta ait voltamogramlar.....	27
Şekil 2.13.	0,1 M Bu ₄ NBF ₄ /CH ₃ CN içerisinde 5 mM Fe(CN) ₆ ³⁻ varlığında camsı karbon elektrodun 4-karboksifenil modifiye edilmeden önce () ve modifiye edildikten () sonraki voltamogramı	28
Şekil 2.14.	1 mm çapındaki demir elektrotun (a) CH ₃ CN+0,1 M Bu ₄ NBF ₄ ve (b) 0,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde kaydedilen voltamogramı, tarama hızı V=0,02 V/s.....	30

Şekil 2.15.	1 mm çapındaki Demir elektrotun 2 mM (molekül 5)'in diazonyum tetrafloroborat CH_3CN içerisinde, tarama hızı $V=0,2 \text{ V/s}$ de, SCE referans elektrota karşın (a) birinci tarama, (b) ikinci tarama ve (c) 30 saniye elektrolizden sonra alınmış voltamogramlar.....	31
Şekil 2.16.	2 mM 4-nitrobenzen diazonyum tetrafloroboratın CH_3CN içerisinde, tarama hızı $V=0,2 \text{ V/s}$ de SCE referans elektrota karşın (a) camısı karbon elektrotta, (b) Demir elektrotta ve (c) 4-nitrofenil diazonyum tetrafloroborat ile modifikasyonu yapılmış demir elektrottaki voltamogramlar	32
Şekil 2.17.	3 mm çapındaki demir elektrodun (a) 2mM Antrakinonun $\text{CH}_3\text{CN}+0,1\text{M Bu}_4\text{NBF}_4$ içerisinde tarama hızı $V=0,2 \text{ V/s}$ de (b) Demir elektrodun 5 dakika 0,1N H_2SO_4 çözeltisine daldırıldıktan sonra 2mM Antrakinonun $\text{CH}_3\text{CN}+0,1\text{M Bu}_4\text{NBF}_4$ içerisinde alınmış voltamogramları.....	33
Şekil 2.18.	(a) $\text{CH}_3\text{CN}+0.1 \text{ M Bu}_4\text{NBF}_4$ içerisinde 2 mM 4-metilbenzen diazonyum(1.ve 4.tarama) ve (b) 4-perflorohegzilbenzen diazonyum (DC_6F_{13}) tetrafloroboratın demir elektrotlardaki voltamogramları.....	35
Şekil 2.19.	4-florofenil modifiye edilmiş karbon elektrotun $\text{CH}_3\text{CN}+0,1\text{M Bu}_4\text{NBF}_4$ içerisinde (a) birinci ve (b) ikinci taramada 200 V/s tarama hızında alınmış voltamogram.....	36
Şekil 2.20.	(a) 4-triflorobenzen diazonyum ve (b) pentaflorobenzen diazonyum modifiye edilmiş Demir elektrotlara ait FTIR spektrumları	37
Şekil 2.21.	(a) $450 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve (b) $1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 'lik yük uygulanarak yüzeye modifiye edilen bromobenzen için alınan AFM görüntüsü	38
Şekil 2.22.	Açık devre potansiyelinde arildiazonyum tuzlarının Si(111)yüzeyine modifikasyon şeması	39
Şekil 3.1.	(a) Kapalı üç elektrotlu bölünmemiş hücre ve (b) hücre standı.....	40
Şekil 3.2.	Bir gümüş/gümüş klorür referans elektrot	42
Şekil 3.3.	Camsı karbon çalışma elektrotu	44
Şekil 3.4.	Hidrojen sonlu Si(100) ve Si(111) yüzeylerin şematik gösterimi.....	45
Şekil 3.5.	Bir işlemsel yükselteçli potansiyostat	46
Şekil.3.6.	Piridin ve kinolin diazonyum tuzlarının kimyasal olarak sentezi	48

Şekil 3.7.	Elektrot yüzeylerinin in-sitü şartlarda modifikasyonu.....	49
Şekil 3.8.	Dönüşümlü voltametrde zamana bağlı potansiyel değişimi.....	51
Şekil 3.9.	(a) Dönüşümlü, (b) dönüşümsüz, (c) EC tip dönüşümlü voltamogramlar..	52
Şekil 3.10.	6,0 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 1,0 M olan KNO_3 içeren çözeltinin dönüşümlü voltamogramı, tarama hızı 50 mV/s	54
Şekil 3.11.	Moleküler absorpsiyon cihazları için genel şema	57
Şekil 3.12.	Singlet ve triplet haller	59
Şekil 3.13.	Işımalı ve ışısız geçişlerin genel olarak gösterimi.....	60
Şekil 3.14.	ATR ile ölçülen ince filmlerin yansıma absorpsiyonları için ışın yolu	65
Şekil 3.15.	Atomik kuvvet mikroskopunun şematik gösterimi	67
Şekil 3.16.	Tipik bir XPS spektrumu.....	69
Şekil 4.1.	(a) 6-aminokinolin ($CDCl_3$) ve (b) kinolindiazonyum tuzu (D_2O) için 200 MHz 1H -NMR spektrumu	71
Şekil 4.2.	Kinolin diazonyum tuzu (KBr üzerinde) için kaydedilen FTIR spektrumu.....	72
Şekil 4.3.	1,0 mM kinolindiazonyum tuzu içeren 0,1 M $TBABF_4+CH_3CN$ çözeltisinde 200 $mV.s^{-1}$ tarama hızında GC elektrotta kaydedilen voltamogram.....	73
Şekil 4.4.	GC yüzeyinin kinolindiazonyum tuzu ile modifikasyonunun şematik gösterimi	74
Şekil 4.5.	İn-situ ortamda kinolindiazonyum tuzu içeren asetonitril çözeltisinde, 200 $mV.s^{-1}$ tarama hızında (a) GC, (b) Si ve (c) Fe elektrotta kaydedilen voltamogramlar	75
Şekil 4.6.	Ex-sitü ve in-sitü ortamda aminokinolin bileşiğinin indirgenmesi	77
Şekil 4.7.	6-aminokinolin (—) ve kinolin/GC (---) için 0,10 M $TBABF_4$ içeren asetonitril çözeltisinde, 200 $mV.s^{-1}$ tarama hızında kaydedilen voltamogramlar	78
Şekil 4.8.	Kinolin yüzey filmlerinin oluşum sürecinin şematik gösterimi	78
Şekil 4.9.	(a) Si (100) elektrot yüzeyine 6-aminokinolin damlatılmış ve (b) kinolin ile elektrokimyasal olarak kaplanmış Si (100) elektrot yüzeyi için XPS spektrumları	81

Şekil 4.10. (a) Si (100) elektrot yüzeyine 6-aminokinolin damlatılmış ve (b) kinolin ile elektrokimyasal olarak kaplanmış Si (100) elektrot yüzeyinin N 1s bölgesini gösteren XPS spektrumları.....	82
Şekil 4.11. (a) Kinolin (KBr pellet) için geçirgenlik ve (b) kinolin/Si filmi için yansıma FTIR spektrumları	83
Şekil 4.12. Kinolin molekülü için asetonitril içerisinde alınan (a) absorpsiyon ve (b) emisyon spektrumu.....	84
Şekil 4.13. Kinolin/Si filmi için alınan emisyon spektrumu	84
Şekil 4.14. İn-situ ortamda piridindiazonyum tuzu içeren asetonitril çözeltisinde, 200 mV.s ⁻¹ tarama hızında (a) GC ve (b) Si elektrotta kaydedilen voltamogramlar.....	86
Şekil 4.15. Piridin ile elektrokimyasal olarak kaplanmış Si (100) elektrot yüzeyi için (a) geniş ve (b) N 1s bölgesini gösteren XPS spektrumları	87
Şekil 4.16. Boş (—), piridin (...) ve kinolin (---) modifiye GC elektrot için 1,0 mM ferrosen, 0,10 M TBABF ₄ içeren asetonitril çözeltisinde, 200 mV.s ⁻¹ tarama hızında	88
Şekil 4.17. Boş (—), piridin (...) ve kinolin (---) modifiye GC elektrot için 1,0 mM Ru(NH ₃) ₆ ³⁺ , 0,10 M KCl içeren sulu çözeltide, 200 mV.s ⁻¹ tarama hızında kaydedilen voltamogramlar.....	89
Şekil 4.18. Boş (—), piridin (...) ve kinolin (---) modifiye GC elektrot için 1,0 mM Fe(CN) ₆ ³⁻ , 0,10 M KCl içeren sulu çözeltide, 200 mV.s ⁻¹ tarama hızında kaydedilen voltamogramlar.....	90
Şekil 4.19. Boş (—), ve kinolin (---) modifiye GC elektrot 0,10 M KOH, saf su ve asetonitril çözeltisi ile yıkandıktan sonra 1,0 mM ferrosen, 0,10 M TBABF ₄ içeren asetonitril çözeltisinde, 200 mV.s ⁻¹ tarama hızında kaydedilen voltamogramlar	91

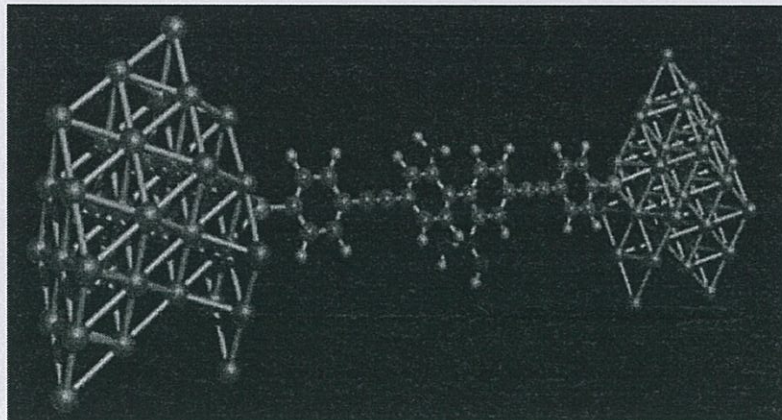
ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. GC ve HOPG yüzeylerinin modifikasyonu için kullanılan çeşitli diazonyum tuzları ve spektroskopik analiz sonuçları	17
Çizelge 2.2. Pinson ve grubu tarafından modifikasyon için kullanılan moleküller	30
Çizelge.2.3. Modifikasyonda kullanılan moleküller	34
Çizelge 2.4. İncelenen diazonyum tuzlarının karbon ve demir elektrotlarda kaydedilen redüksiyon pig pontansiyelleri	35
Çizelge 2.5. Demir elktrotların yüzeyine bağlanan fenil gruplarının FTIR spektrum değerleri	37
Çizelge 4.1. Kinolindiazonyum tuzunun farklı elektrotlarda belirlenen indirgenme pik potansiyelleri.....	76

1. GİRİŞ

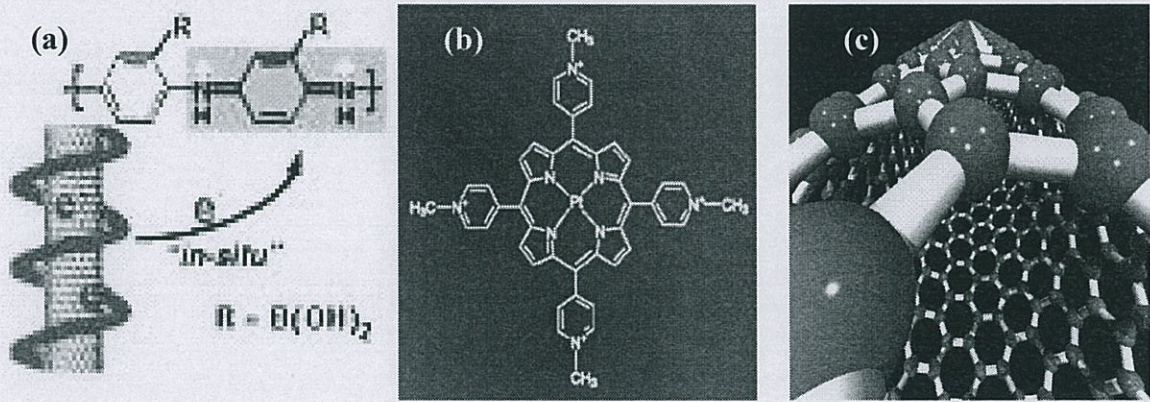
1950'li yılların başlarında ortaya çıkan ve bilimsel bir devrim olarak nitelenen mikroelettronikler ve yarıiletken teknolojisi her geçen gün biraz daha gelişmekte ve hızla yoluna devam etmektedir. Oldukça büyüleyici olan, fakat tam olarak anlaşılamayan bu sistemler günümüzde malzeme bilimi, telekomünikasyon, bilgisayar teknolojileri, otomotiv sanayi, tıp ve sağlık sektörü, havacılık ve uzay bilimleri gibi birçok alanda büyük adımların atılmasına neden olmuştur (McGahan and Vadosz 1993; Heler 1996; Toner and Buettner 1998; Chakraborty *et al.* 2000; Gorrigues *et al.* 2002; Trau *et al.* 2006).

Mikroelettronik endüstrisinin temel hedefi minyatürizasyon ve mikroelettronik çiplerin üretimidir. Bir elektronik devre için daha küçük terimi, daima daha yüksek hafıza yoğunluğu, daha hızlı cevap verme, daha az güç tüketimi ve daha yüksek performans anlamına gelmektedir (Barrett *et al.* 1993; Service 1996). Günümüz pazarında elektronik materyallerin kalbini oluşturan silikon endüstrisi amaçlanan moleküler veya atomik ölçeğe her geçen gün biraz daha yaklaşmaktadır. Ancak silikon devrelerin minyatürizasyonunun hem zor hem de oldukça pahalı olması bu materyallerin kullanımını sınırlamaktadır (Reyes *et al.* 2002). İşte bu noktada "moleküler elektronikler" silikona dayanan teknolojinin yerini alabilmek için önemli adaylar olarak ortaya çıkmıştır.



Şekil 1.1. İki metal veya yarıiletken arasında yer alan molekül

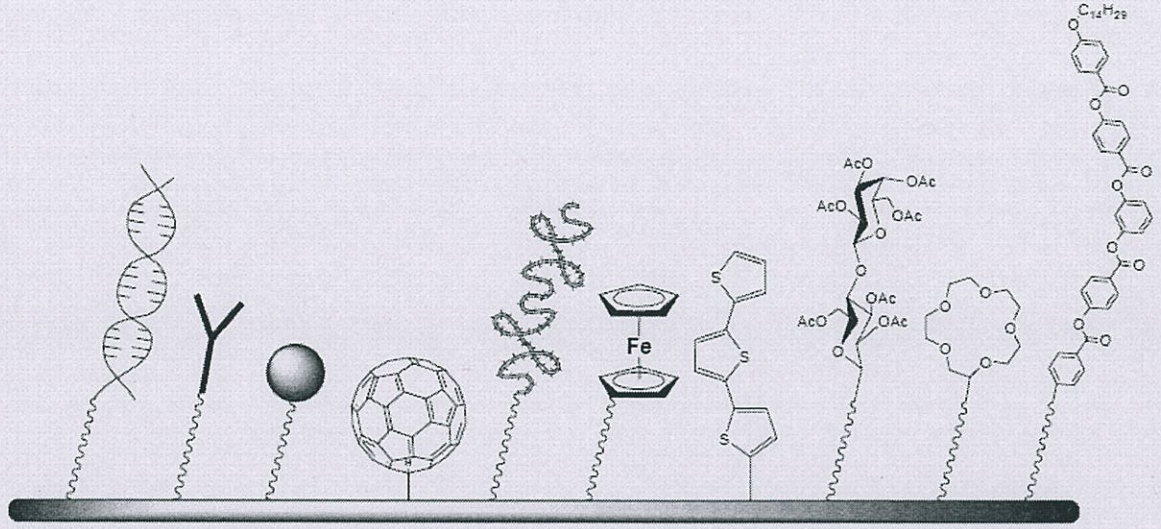
En basit şekliyle nanometre ölçekli elektronik komponentlerin fabrikasyonunda moleküllerin kullanıldığı sistemler olarak ifade edilen moleküler elektronikler (Şekil 1.1), kimya ve fiziğin temel prensiplerini alıp; bu prensipleri mekanik tasarım, yapısal analiz, materyal bilimi ve elektronik mühendisliğinin prensipleri ile birleştiren disiplinler arası bir alan olmuştur. Hemen hemen bir metal kadar iletken hale getirilebilen konjuge polimerler (Heeger *et al.* 2001), ilginç fotofiziksel ve fotokimyasal davranış sergileyen yük transfer kompleksleri (Manivann and Nagahoro 1993; Schouten *et al.* 1994), eşsiz mekaniksel, termal ve elektriksel özelliklere sahip ve çelikten on kat daha güçlü, altı kat daha hafif yapıya sahip olabilen karbon nanotüpler (Hoenlein *et al.* 2004) moleküler elektronik ailesinin birer üyesidir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Moleküler elektronik ailesinin birer üyesi olan (a) konjuge polimerler, (b) yük transfer kompleksleri ve (c) karbon nanotüpler

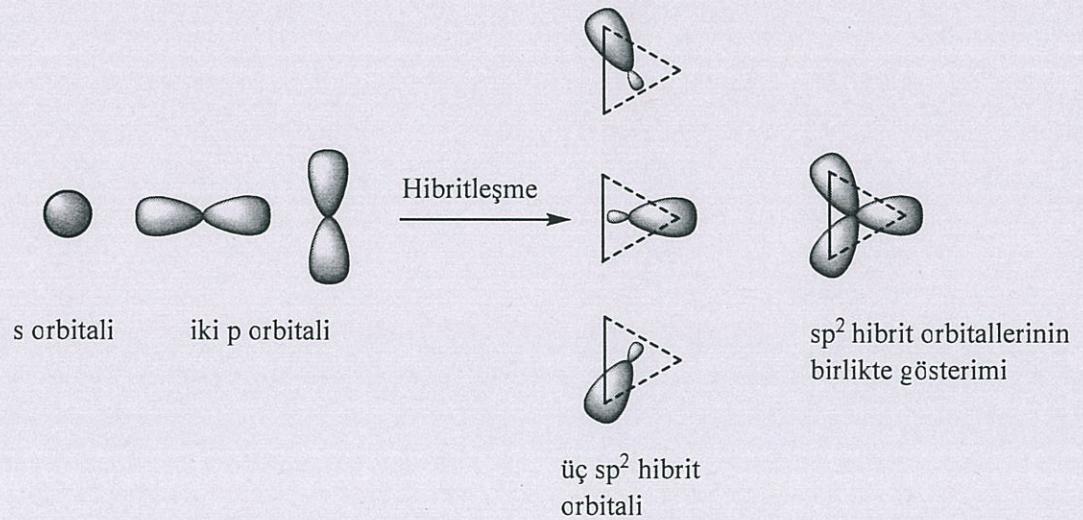
Moleküler mimarinin belki de en önemli avantajı, moleküler seviyede fulleren, ferrosen, oligotiyofenler, DNA, proteinler, karbonhidratlar gibi milyonlarca organik molekül kullanılarak istenilen elektronik ve optik özelliklere sahip çok özel materyallerin sentezlenebilmesidir (Şekil 1.3).

Bu mimari içerisinde yer alan organik moleküller çoğunlukla baskın element olarak sp^2 hibritleşmesi yapmış karbon atomlarından oluşmaktadır. Karbon atomu başka karbon veya başka element atomlarıyla çok değişik şekillerde, kovalent bağlar oluşturmak suretiyle, çok fazla sayıda farklı bileşiğin oluşmasına yol açabilmektedir (Fessenden 1990)



Şekil 1.3. Moleküler elektroniklerde kullanılabilecek çeşitli moleküller

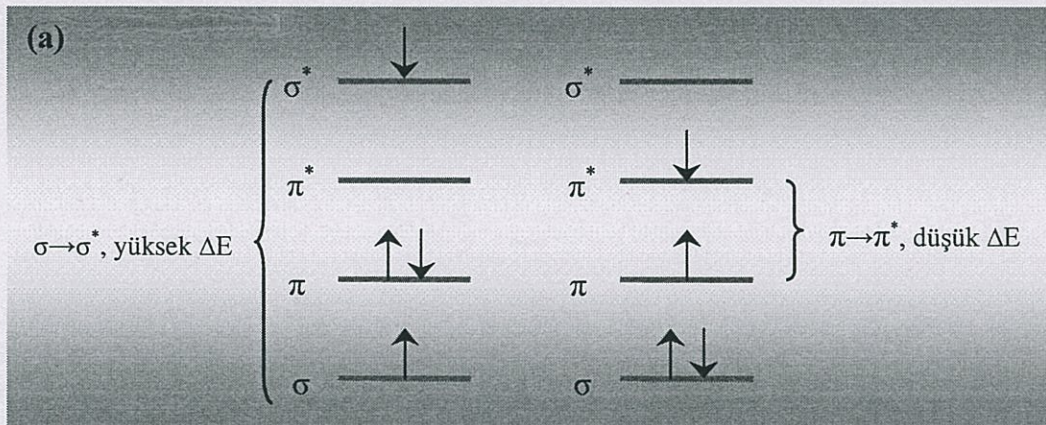
İki 2s ve iki 2p valans elektronu içeren karbon, sp^2 bağlayıcı orbitallerini oluşturmak için 2s orbitali ile 2p orbitallerinden ikisini melezleştirir (Şekil 1.4). Melezleşme için üç atomik orbital kullanıldığından, üç sp^2 orbitali oluşur. Karbon çekirdeği etrafındaki üç sp^2 orbitali birbirinden olabildiğince uzak olacak şekilde yerleşirler. Yani bu orbitaller bir düzlem içindedirler ve aralarındaki açı ideal olarak 120°'şer derecedir. Böyle sp^2 melezleşmesi yapmış karbon atomuna eşkenar karbon adı verilir.

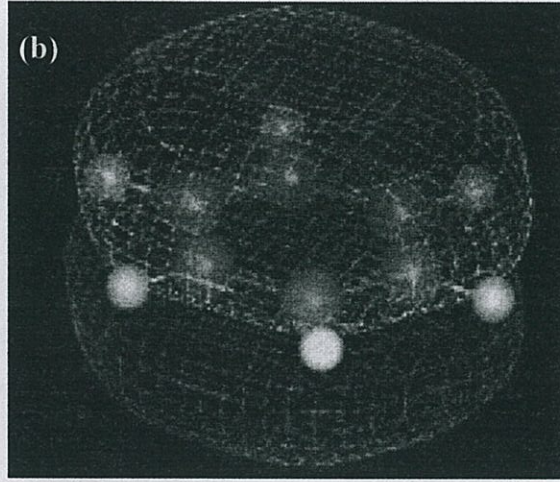


Şekil 1.4. İki p orbitali ve bir s orbitali sp^2 orbitallerini oluşturmak için hibritleşmeye maruz kalır

Hibritleşmeye dahil olmayan üçüncü 2p ($2p_z$) orbitali ise, sp^2 orbitallerinin oluşturduğu düzleme dik ve biri düzlemin altında diğeri üstünde olan iki loba sahip bir şekilde bulunmaktadır. Eğer bu p orbitalleri bir başka sp^2 hibritleşmesi yapmış karbon atomu ile veya bir başka komşu atom ile bir araya gelirse, p orbitalleri örtüşebilir. p orbitalleri yan yana bulunduklarından ve sigma bağlanmanın aksine tepeden örtüşemediklerinden yandan örtüşürler. Yandan örtüşmeyle oluşan bu bağa pi (π) bağı denir ve biri sigma bağları düzleminin altında ve diğeri üstünde olan iki parçadan meydana gelmiştir.

Molekülde sigma bağı elektronları çekirdeğe daha yakındır ve iki çekirdek arasında lokalize olmaktadır. Bu nedenle sigma elektronlarının uyarılması için büyük miktarda (>5 eV) enerji gerekir (Şekil 1.5.a). Oysa çekirdekten uzakta olan π bağları hareketli π elektronlarından oluşmuştur. π elektronları dış etkilere karşı sigma bağı elektronlarından daha duyarlıdır ve daha kolay polarlanabilirler. Kısacası, molekülde π bağı kimyasal bakımdan etkin bir bölgedir. Özellikle bu bağlar konjuge yapıda ise birbirlerinden bağımsız hareket edemezler ve her biri diğerinden elektronik olarak etkilenir. Böylece π bağları, sigma bağlarından farklı olarak, sadece birleştikleri atomları değil moleküldeki tüm atomları etkileyen delokalize elektron bulutu haline dönüşmüştür (Şekil 1.5.b). Sonuç olarak, moleküldeki elektriksel veya elektronik özellikler π bağlarından kaynaklanmaktadır.

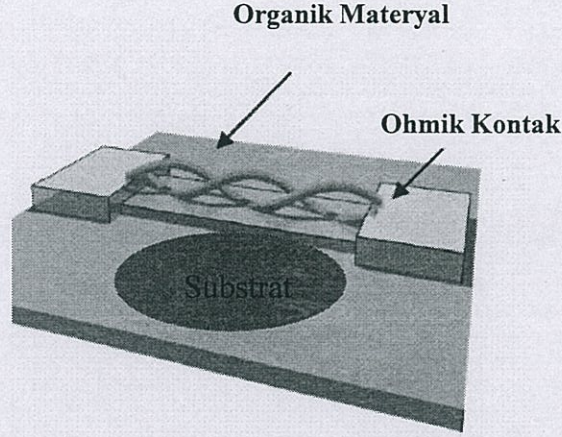




Şekil 1.5. (a) C=C çift bağı için olası uyarılmış haller ve **(b)** konjuge benzen halkası için delokalize π elektron bulutu

Konjuge bir molekül için elektronlarla dolu bağlayıcı π orbitali ile tamamen boş olan anti-bağlayıcı π^* orbitali arasındaki enerji bant-aralığı yaklaşık 1,5-3,5 eV arasında değişmektedir (Şekil 1.5.a). Bu değer organik ışık saçan diyotlar (OLED) (Houlding *et al.* 1990), fotovoltailer (Schlotter *et al.* 1986), alan etkili transistörler (FET) (Koezokaa *et al.* Tsumura 1987; Kobel 1988) gibi birçok yarıiletken teknolojisi için ideal bir bant aralığıdır.

Böylesine küçük bant-aralığı, büyük elektron afinitesi ve küçük iyonizasyon potansiyeline sahip organik yarıiletkenler içeren nano boyuttaki moleküler aygıtların kalitesini ve performansını artırmak için üretim esnasında dikkat edilmesi gereken iki önemli faktör vardır (Noufi *et al.* 1981). Bunlardan ilki geleneksel inorganik yarıiletkenlere benzer bir şekilde, yüksek bir şekilde düzenli ve kristalin tek tabaka veya sıralı bir kaç tabaka halinde moleküler filmler oluşturabilmektir. Diğer faktör ise molekül-substrat arasındaki elektriksel temasın minimum dirençle sağlanabilmesidir. Çünkü bir molekül, bir elektronik devre içerisine yerleştirildiği zaman, bir metal veya yarıiletken ile temas etmek zorunda kalacaktır (Şekil 1.6). Elektronik devrelerin birbirleriyle temas ettiği bu noktalar elektrik akışına karşın direnç oluşturan noktalardır. Devrede kontak ne kadar iyi ise o oranda direnç azalacak ve elektronik devrenin verimi artacaktır.



Şekil 1.6. Organik materyal içeren bir devredeki kontak noktaları

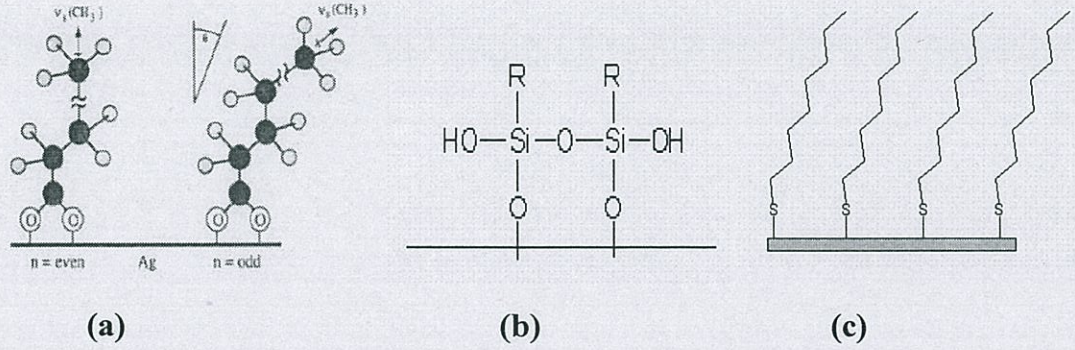
Bu tip problemlerin ortadan kaldırılabilmesi için, hem düzenli tek tabakaya sahip hem de substrata ilgisi olan moleküler filmler ile katı yüzeylerin modifikasyonu amaçlanmıştır. Katı yüzeylerin yapısı ve bu yüzeylerin kimyasal modifikasyonu hakkında birçok çalışma yapılmış ve birçok farklı yöntem geliştirilmiştir (Saby *et al.* 1997). Ancak literatürde sıklıkla tercih edilen ve araştırılan ince film teknolojileri üç ana başlık altında toplanabilir.

- Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalar (Self-assembled monolayers, SAMs)
- Langmuir-Blodgett Filmler (LB)
- Diazonyum tuzlarının indirgenmesi ile elektrot yüzey modifikasyonu

Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalar (SAM);

Kendi kendine birikme (self-assemble), katı yüzey üzerinde bir aktif surfaktantın adsorpsiyonu ile yoğun istiflenmiş ve oldukça düzenli organik tek tabakalar oluşturmak için genel sentetik bir yoldur. Kendiliğinden biriken tek tabakalar (SAM), geçen 15 yıl süresince çok çalışılan bir konu olması nedeniyle önemli dönüm noktaları kaydetmiş ve şu an düşünüldüğünden çok iyi bir noktaya gelmiştir. Bu konu ile ilgili ilk çalışma, 1946 yılında Zismanın metal yüzeyler üzerinde surfaktantların adsorbsiyonu ile tek

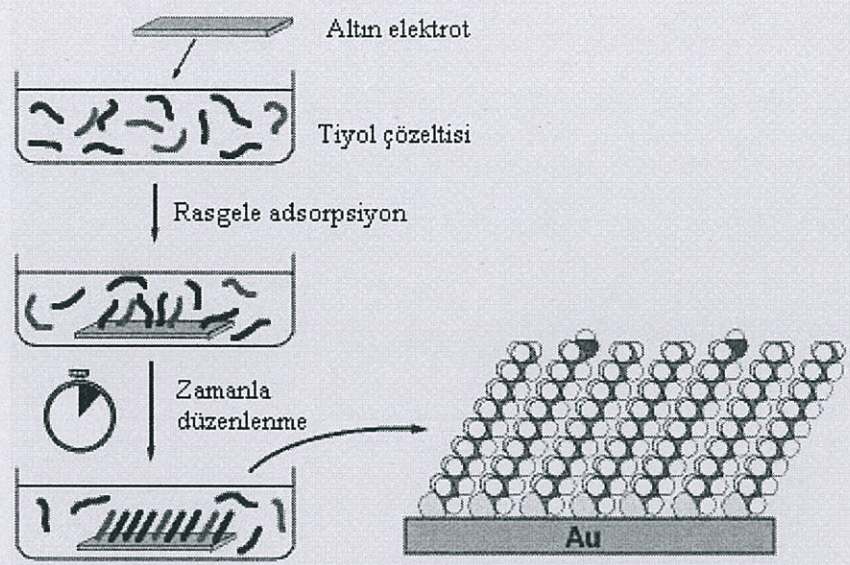
moleküler tabakaların hazırlanabileceğini keşfetmesi ile başlamıştır (Bigelow *et al.* 1946). Çalışmalar, Kuhn'nun hidrofor cam üzerine klorosilan türevlerinin adsorpsiyonu ve Nuzzo ve Allara'nın sulu çözeltiden di-n-alkildisülfidlerin altın üzerine adsorpsiyonu sonucu alkanetiyol SAM'lerinin oluşumu (Nuzzo and Allara 1983) ile devam etmiştir.



Şekil 1.7. (a) Yağ asitleri, (b) organosilanlar ve (c) tiyoller kullanılarak elde edilen kendi kendine biriken tek tabakalar

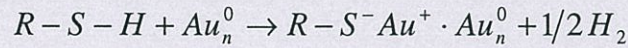
Böyle organize birikintiler hazırlayabilmek için silikon yüzeyler üzerinde silanlar (Silberzan *et al.* 1991), metal oksitler üzerinde yağ asitleri (Schlotter *et al.* 1986) ve soy metaller üzerinde tiyoller veya disülfidler (Bain *et al.* 1989) gibi birçok mümkün sistem vardır (Şekil 1.7). Onların arasında altın üzerinde uzun zincir alkanetiyoller kontrol edilebilen kalınlık ve arzulanan fonksiyona sahip tek tabakalar oluşturabilmek için mükemmel model sistemler olarak ortaya çıkmıştır (Swalen *et al.* 1987). Bu kararlı tek tabakalar pahalı ekipmanlar gerektirmeksizin uygun alkanetiyolun çözeltisine bir altın substrat daldırılarak kolayca hazırlanabilir (Şekil 1.8).

Altın yüzeyleri üzerine alkanetiyollerin adsorpsiyon kinetik çalışmaları iki aşamada adsorpsiyonun gerçekleştiğini göstermiştir (Bain *et al.* 1989). İlk adım, birkaç dakikada gerçekleşen oldukça hızlı bir aşamadır. İkinci adım ise, bağlanma açıları ve kalınlığın sınırlayıcı faktörler olduğu ve en az birkaç saat süren yavaş adımdır.



Şekil 1.8. Kendi kendine biriken tek tabakaların (SAM) oluşumu

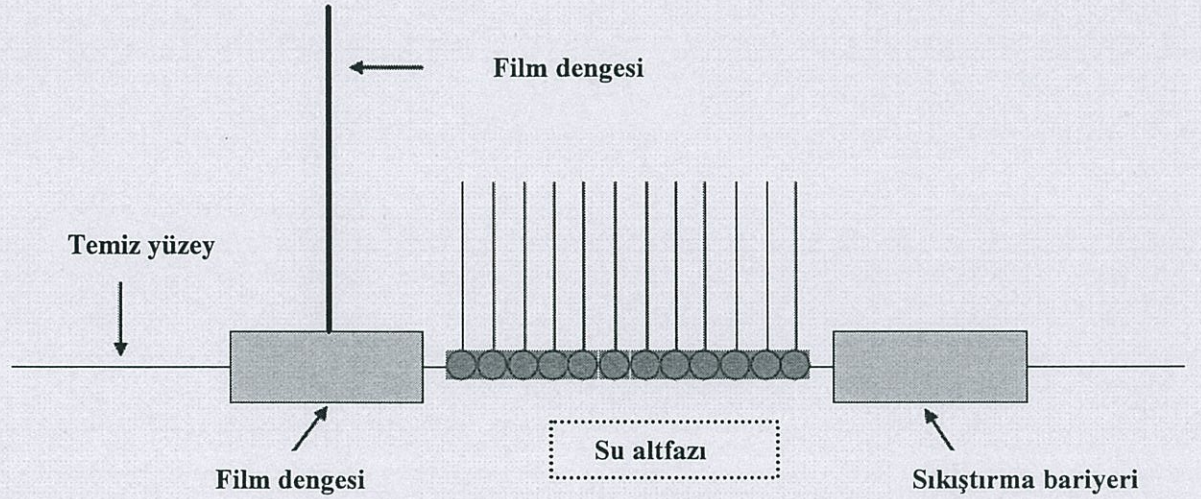
Başlangıç adım tiyol konsantrasyonuna bağlı olarak süresi değişen difüzyon kontrollü Langmuir adsorbsiyonu, sonuç adım ise yüzey kristalizasyon prosesi olarak tanımlanabilir. Düzensiz bir şekilde adsorblanan yapılar zamanla iki boyutlu kristal yapı oluşturur. Alkanetiyollerin altın yüzeyi ile reaksiyonu S-H bağının oksidatif ilavesi ve takibinde hidrojenin redüktif eliminasyonu olarak düşünülebilir (Demoz and Harrison 1993).



RS-H, H₂ ve RS-Au için bağ enerjileri karşılaştırıldığında (sırasıyla 87, 104 ve 140 kcal.mol⁻¹) altın yüzeyine alkanetiyolatın adsorbsiyonu için net enerji ekzotermiktir. (-5 kcal.mol⁻¹) (Schlenoff *et al.* 1995). Hem deneysel hem de teorik sonuçlar SAM'lerin oluşumu için yürütücü gücün alkanetiyollerin sülfür atomları ve substrat atomları arasındaki kimyasal bağ oluşumu ve alkil zincirler arasındaki hidrofobik etkileşimler olduğunu göstermektedir (Dubois *et al.* 1992).

Langmuir-Blodgett İnce Film Tekniği (LB);

Langmuir-Blodgett filmler, su-hava ara yüzeyindeki organik moleküllerin katı bir yüzeye transfer edilmesiyle elde edilen ince filmlerdir. 1917 de Irving Langmuir, yüzeylerde moleküler filmlerin özelliklerini anlama üzerine kurulmuş olan deneysel ve teorik bir görüş oluşturdu (Langmuir 1917). Langmuir, kendi adıyla anılan ve film tabakasının olduğu bir su yüzeyinden, temiz su yüzeyini ayıran bir dengecin var olduğunu belirterek bir film dengesi geliştirdi (Langmuir 1917). Bu yöntemle, su yüzeyindeki tabakanın hareketine bağlı olarak yüzey basıncını veya yüzey geriliminin değişimi doğrudan ölçülebilmektedir. Bu film dengesi Şekil 1.9'da görülmektedir.

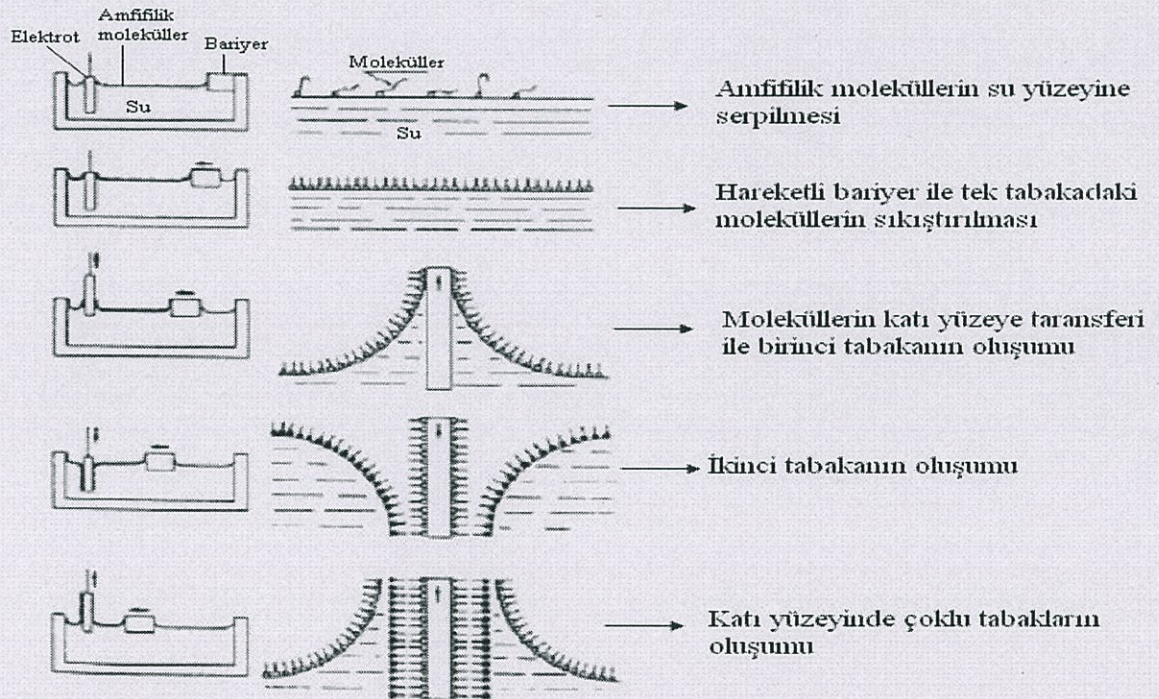


Şekil 1.9. Langmuir-Blodgett film dengesinin şematik gösterimi

Bu film dengesinin kullanımıyla, Langmuir uzun yağ asitlerinin filmindeki moleküllerinin zincir uzunluğuna bakılmaksızın yaklaşık 0.20 nm^2 'lik bir kesite sahip olduğunu buldu. Langmuir yüzeyde oluşan filmin bir molekül boyutunda oluştuğu ve bu moleküllerin suyu seven hidrofilik kısımları suya doğru, hidrofobik zincir kısımları ise yukarı doğru yönlendiğini belirledi. Moleküller arası kuvvetlerin bir biri ile temas halinde olan moleküller arasında etkisi belirlenmiştir. Bu bulgular su yüzeyindeki moleküler filmlerin yapısının kolaylıkla aydınlatılmasını sağlamakta ve ayrıca bazı

moleküllerin su yüzeyinde film oluştururken bazılarının oluşturmamasını anlamamıza yardım etmektedir.

Katı substrat yüzeyine tek tabakaların ardı ardına depozisyonuyla çoklu tabakaların veya tek tabakaların oluşturulmasını içeren bir makale, Langmuir ve Blodgett'in önderliğinde tek tabakaların veya su yüzeyinde oluşan moleküler filmlerin transferi şeklinde 1935 de yayınlanmıştır (Blodgett 1935). Bu başarı, katı bir yüzeye depozit edilen tek tabakaların, su yüzeyinde yüzen bir tabakayı ifade eden Langmuir filmin aksine Langmuir-Blodgett (LB) film olarak adlandırılmasına neden olmuştur.



Şekil 1.10. Langmuir-Blodgett ince filmlerin hazırlanışı

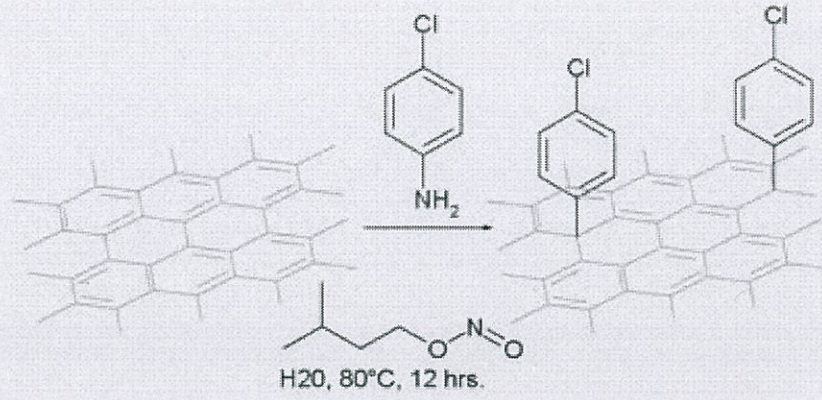
Şekil 1.10'da görüldüğü gibi Langmuir-Blodgett ince film tekniğinde suyu seven ve suyu sevmeyen kısımlara sahip moleküller bir şırınga yardımı ile su yüzeyine serilmektedir. Başlangıçta düzensiz bir şekilde moleküllerin suyu seven kısımları su yüzeyine, suyu sevmeyen kısımları ise yukarı doğru yönelmektedir. Langmuir-Blodgett ince film tekniğinde düzenli filmler elde etmek için hareketli bariyerler kullanılarak moleküller sıkıştırılır ve böylece katı substrata moleküllerin transferi gerçekleştirilir.

Langmuir-Blodgett ince film tekniğinde çoklu tabaka elde etmek de mümkündür. Çoklu tabaka elde etmek için, katı substrat çözeltiye tekrar tekrar daldırıp çıkarılmalıdır.

Kendi kendine biriken tek tabakalar (SAM) ve Langmuir-Blodgett ince film tekniği (LB) nanobilim ve nanoteknoloji çalışmaları için uygun yöntemler olması, organik tek tabaka filmin kalınlığının kontrol edilerek 5-10 nm arasında değişen kalınlığa sahip filmlerin oluşturulabilmesi, tüm yüzey üzerinde tek tabakaların homojen depozisyonu ve en önemlisi ultra yüksek vakum gerektirmeden (moleküler demet epitaksi, kimyasal buhar depozisyonu gibi) kolayca hazırlanabilme gibi bazı avantajlara sahiptir. Bununla birlikte, hem SAM hem de LB yapıları için molekül ile substrat arasındaki elektron transfer enerji bariyerinin oldukça yüksek olması, bu filmlerin elektron transfer özelliklerini negatif yönde etkilemektedir (Brooksby *et al.* 2005). Kendi kendine biriken tek tabakalarda Au-S bağının enerjisi ortalama 20-40 kcal/mol arasında değişirken; LB filmlerde molekül ile substrat arasındaki etkileşimin Au/tiyol bağından çok daha zayıf bir elektrostatik etkileşme (≤ 10 kcal/mol) olduğu bilinmektedir (Bernard *et al.* 2003). Ayrıca son zamanlarda yapılan çalışmalar, bu tarz tek tabakaların uzun süre kararlı olmadığını ve zamanla yapılarının değişebileceğini göstermektedir. Tüm bu kritik sorunlar, elektrot yüzeyi ile tek tabakayı oluşturan moleküller arasında daha kuvvetli bir kovalent bağ yaklaşımını ortaya çıkarmıştır. Böylesine bir bağ hem kuvvetli (80-100 kcal/mol) hem de kovalent karaktere sahip olan karbon-karbon veya karbon-silisyum bağı olabilir. Aril diazonyum tuzlarının elektrokimyasal redüksiyonu ile karbon veya silisyum yüzeylerin modifikasyonu, bu problemlerin üstesinden gelebilecek en iyi yöntemdir (Hitmi *et al.* (1992)).

Diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesi ile elektrotların modifikasyonu;

İlk olarak Delamar ve çalışma grubu tarafından ortaya atılan bu elektrokimyasal yüzey modifikasyonu öncelikle aromatik amino bileşiklerinin kimyasal bir reaksiyon ile diazonyum tuzuna dönüştürülmeleri ve daha sonrasında diazonyum tuzlarının redüksiyonu ile oluşan radikallerin elektrot yüzeylerine dönüşümsüz bağlanmalarını içermektedir (Şekil 1.11) (Delamar *et al.* 1992).



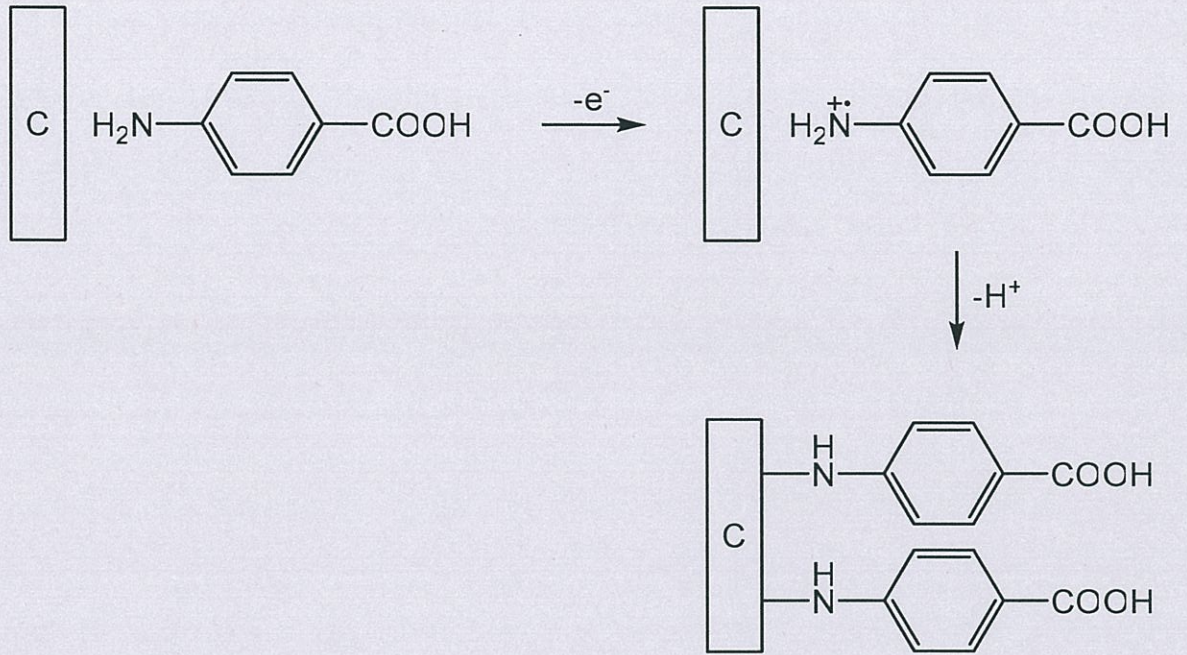
Şekil 1.11. Diazonyum tuzlarının elektrokimyasal redüksiyonu ile yüzeylerin modifikasyonu

Aromatik amin gruplarının diazonyum yolu ile karbon elektroda modifiye edilmesi desorpsiyonu zor olan kuvvetli ve kararlı tek tabakalar oluşturur (Delamar *et al.* 1992). Düşük maliyetli ve oldukça kolay olan bu yöntemle, karbon, silisyum, Cu, Fe, Pd ve GaAs gibi elektrotlarında atmosfer şartlarında uzun süre kararlı ve çok kuvvetli bir bağla modifikasyonunun sağlanabileceği ispat edilmiştir.

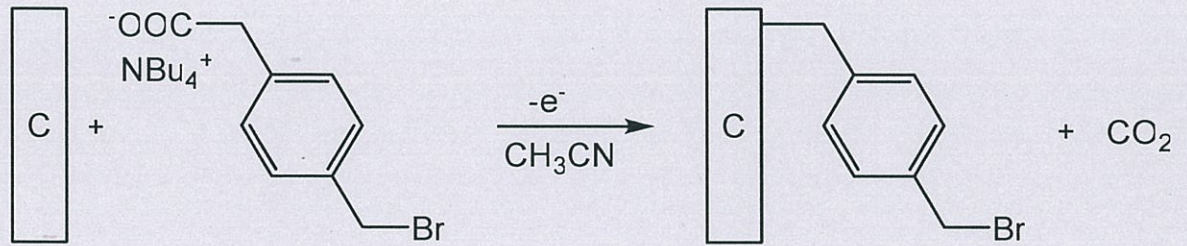
Son yıllarda aril diazonyum tuzlarının indirgenmesine benzer bir şekilde kovalent karakterli yüzey modifikasyonları sağlayabilmek için bir kaç farklı yöntem daha geliştirilmiştir. Bu metotlar amin grubu içeren moleküllerin ve arilasetatların yükseltgenmesi ile elektrot yüzey modifikasyonudur (Liu *et al.* 2000).

İlk yöntemde öncelikle aromatik amino bileşikleri elektrokimyasal olarak yükseltgenmektedir. İkinci aşamada ise oluşan radikal katyonların karbon elektroda bağlanması ve proton transferi ile kararlı karbon-azot bağının oluşumu gerçekleşmektedir (Şekil 1.12).

İkinci yöntemde de ilk yönteme benzer bir şekilde arilasetatların yükseltgenmesi gerçekleşmektedir. Yükseltgenme ile oluşan üründen karbondioksit çıkışı ile moleküller yüzeye karbon-karbon bağı ile bağlanmaktadır (Şekil 1.13).



Şekil 1.12. Amin grubu içeren moleküllerin yükseltgenmesi ile elektrot yüzey modifikasyonu



Şekil 1.13. Arilasetatların yükseltgenmesi ile elektrot yüzey modifikasyonu

Her iki yöntemin detaylı analizi, yüzey filmlerinin uzun süre kararlı olmadığını ve elektrot yüzeyinde kusurlu yapılar oluşturduğunu açıkça göstermektedir (Schoenfisch and Pemberton 1998).

Yüzey biliminin son on yıl içerisinde hızla ilerlemesi ve organik materyal teknolojisinin önemli gelişmeler kaydetmesi, bizi bu konuya yönlendiren ana etken olmuştur. Çalışmalarımızda piridin tipi molekülleri kullanarak, teknolojik olarak önemli karbon, silisyum ve demir yüzeylerinin diazonyum tuzlarının indirgenmesi yöntemi ile modifikasyonunu amaçladık. Literatürde azot grubu içeren heteroaromatik bileşiklerin

platin ve altın gibi substratlar üzerinde fiziksel adsorpsiyonuna dair çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Baranton *et al.* 2005). Ancak bu moleküller ile yüzeylerin kovalent modifikasyonunu içeren her hangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle piridin ve kinolin halkaları ile yüzeylerin kovalent modifikasyonu bir ilk olacaktır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

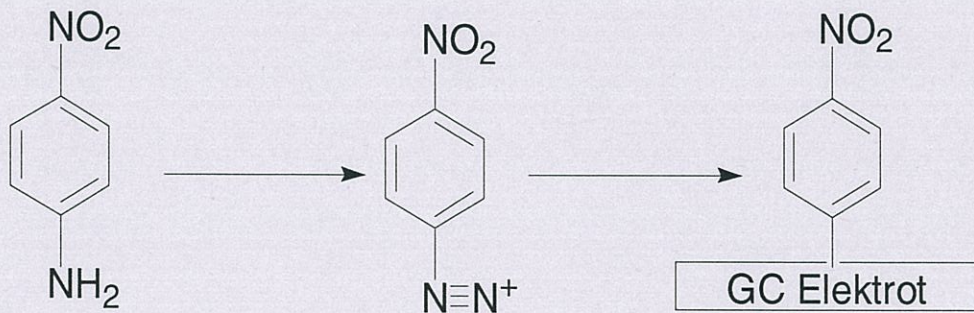
Diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesi ile ilgili çalışmalar çok sınırlı olmakla beraber her geçen gün artmaktadır. Bu konu ile ilgili kaynak özetleri iki ana başlık altında toplanabilir.

i- Diazonyum tuzlarının redüksiyonu ile ex-sitü veya in-sitü olarak karbon elektrot yüzeylerinin kovalent modifikasyonu

ii- Diazonyum tuzlarının indirgenmesi ile Fe ve Si gibi farklı elektrot yüzeylerinin kovalent modifikasyonu

***i-* Diazonyum tuzlarının redüksiyonu ile ex-sitü veya in-sitü olarak karbon elektrot yüzeylerinin kovalent modifikasyonu;**

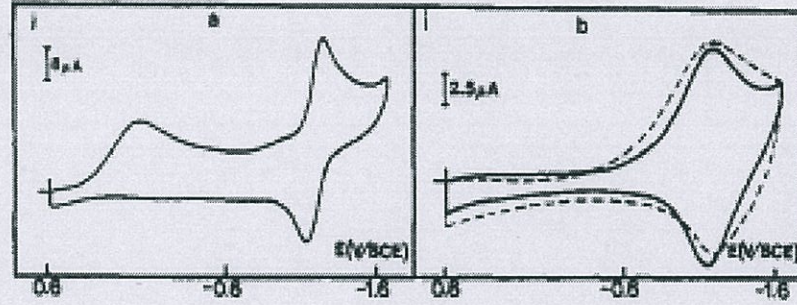
Karbon elektrot yüzeylerinin diazonyum tuzları ile modifikasyonu ilk kez Delamar ve grubu tarafından gerçekleştirildi (Delamar *et al.* 1992).



Şekil 2.1. GC elektrotun 4-nitrofenildiazonyum tuzu ile modifikasyonu

4-nitrofenil diazonyum tetrafloroborat tuzunun elektrokimyasal indirgenmesi 0,10 M Bu₄NBF₄ içeren asetonitril içerisinde camı karbon (GC) elektrot yüzeyinde dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir. 0,6 V başlangıç potansiyelinden -1,6 V dönüşüm potansiyeline kadar katodik yönde tarama yapıldığında, -0,04 V'da dönüşümsüz bir pik

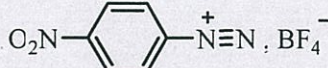
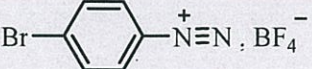
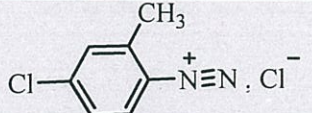
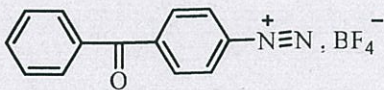
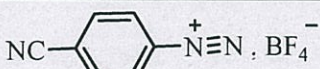
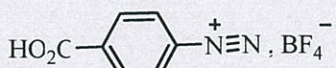
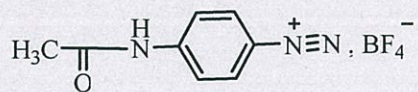
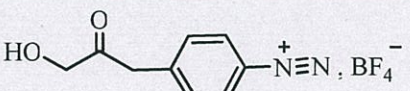
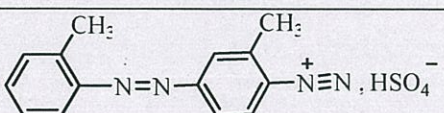
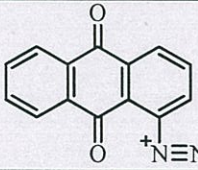
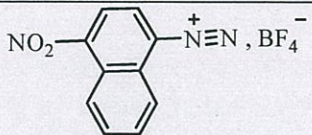
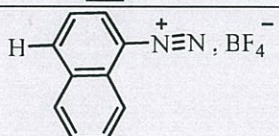
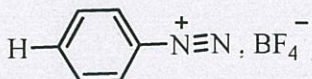
ve -1,8 V'da dönüşümlü bir pikin varlığı belirlenmiştir (Şekil 2.2.a). İlk dönüşümsüz pikin diazonyum tuzlarının indirgenmesinden kaynaklandığı, ikinci dönüşümlü pikin ise benzen halkasına bağlı nitro grubunun klasik redoks davranışı olduğu ifade edilmektedir.



Şekil 2.2. 0,10 M Bu_4NBF_4 içeren asetonitril içerisinde camsı karbon elektrotta (a) 0,7 mM diazonyum tuzu içinde ve (b) yüzey modifikasyonu gerçekleştikten sonra (—) ve 6 ay sonra (---), alınan dönüşümlü voltamogramlar

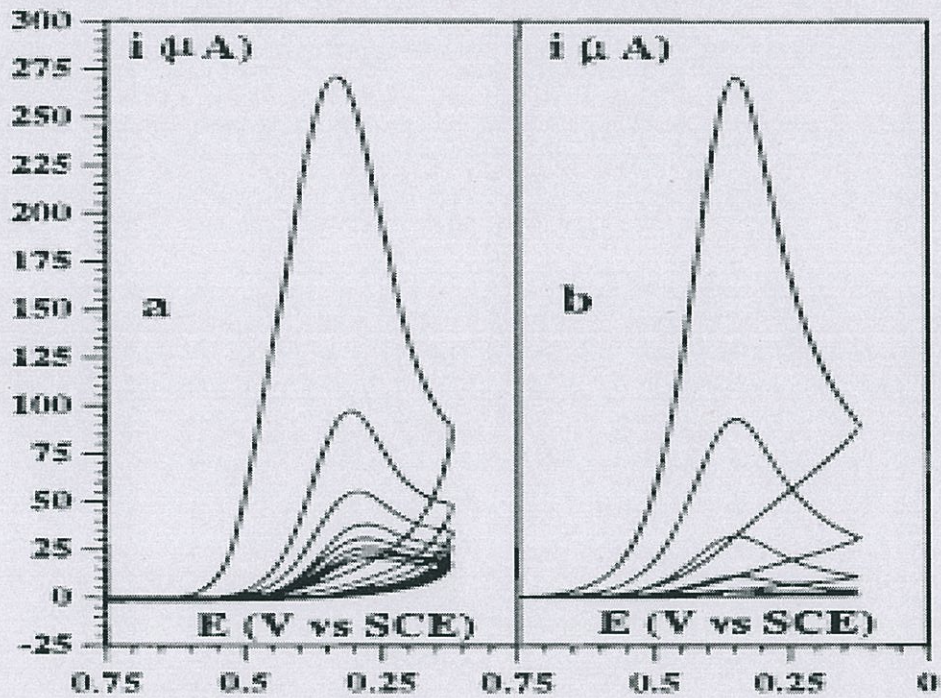
Modifiye edilmiş camsı karbon elektrotun etanol, benzen, dimetilformamit gibi çözücülerle ultrasonik banyoda temizlendikten sonra diazonyum tuzu içermeyen 0,1 M Bu_4NBF_4 içeren asetonitril içerisinde voltamogramı alındığında sadece nitro grubuna ait dönüşümlü pikler gözlenmiştir (Şekil 2.2.b). Ayrıca bu modifiye edilmiş camsı karbon elektrotun 6 ay gibi uzun bir süre atmosfer şartlarında bekletildikten sonra yeniden voltamogramı alındığında piklerde herhangi bir değişimin olmaması nitrofenil grubunun camsı karbon elektrot yüzeyine adsorpsiyondan ziyade, kuvvetli ve kararlı bir kovalent bağ oluşumu ile bağlandığını ispat etmektedir. 4-nitrofenil modifiye edilmiş camsı karbon elektrotun XPS spektroskopisi ile karakterizasyonu yapıldığında dönüşümlü voltametri tekniği ile sonuçları ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Camsı karbon elektrotun 4-nitrofenil diazonyum çözeltisine daldırıldıktan sonra 402 ve 406 eV'da kaydedilen XPS dataları sırasıyla diazonyum ve nitro gruplarına karşılık gelmektedir. Elektroliz yapıldıktan sonra yeniden XPS ölçümü alındığında 402 eV'daki diazonyum tuzlarına ait pikin kaybolması ve nitro grubuna ait 406 eV'daki pikin şiddetinin artması moleküllerin yüzeye bağlandığını göstermektedir. Benzer sonuçlar karbon fiber, toz karbon ve HOPG elektrotlarda da elde edilmiştir.

Çizelge 2.1. GC ve HOPG yüzeylerinin modifikasyonu için kullanılan çeşitli diazonyum tuzları ve spektroskopik analiz sonuçları

Diazonyum tuzu	Ep	XPS Sinyal (eV)	PMIRRAS Bantlar (cm ⁻¹)	E ⁰  -Ar 
1 	0,20	406, N _{1s} (NO ₂)	1485, 1265 (NO ₂)	-1,19(rev)
2 	0,02	71, Br _{3d} (Br)	-	-2,5(irr)
3 	-0,10	200, Cl _{2p} (Cl)	-	-
4 	0,09	-	-	-1,72(rev)
5 	0,16	-	-	-2,42(rev)
6 	0,10	288, C _{1s} (CO ₂ H)	1540 (CO ₂)	-
7 	-0,10	288, C _{1s} (CO) 400, N _{1s} (NH)	-	-
8 	-0,07	288, C _{1s} (CO)	-	-
9 	0,06	202, N _{1s} (N=N)	-	-1,39(irr)
10 	0,32	-	-	-0,94(rev)
11 	0,37	406, N _{1s} (NO ₂)	-	-1,09
12 	0,08	-	-	-2,49
13 	-0,06	-	-	-

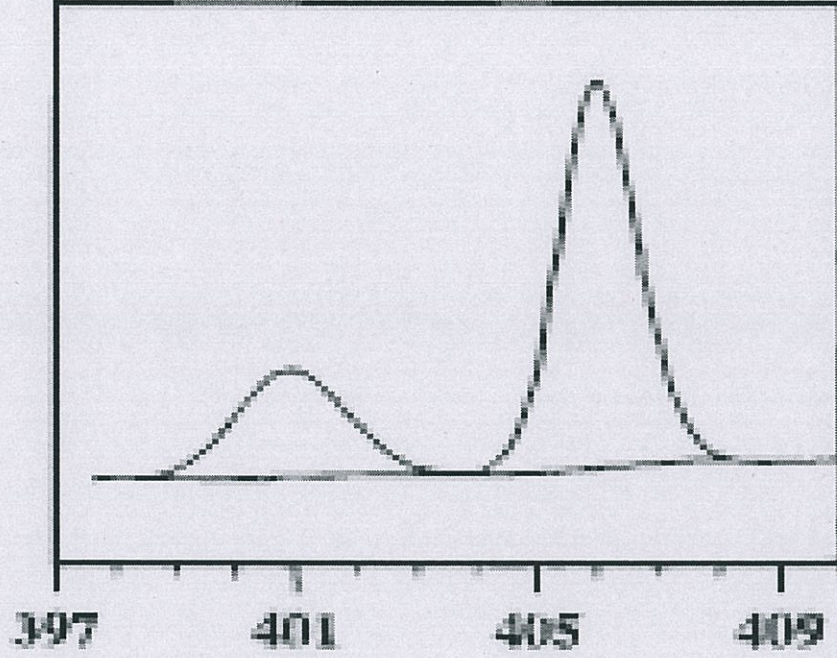
Delamar ve grubu tarafından yapılan başka bir çalışmada ise çeşitli diazonyum tuzları ile camı karbon (GC) ve yüksek bir şekilde yönelmiş pirolitik grafit (HOPG) elektrotların yüzey modifikasyonu dönüşümlü voltametri tekniğinden faydalanılarak gerçekleştirilmiştir (Çizelge 2.1) (Allongue *et al.* 1997)

Camsı karbon elektrotta 4-nitrofenil diazonyum tetrafloroborat (1)'ın ACN içerisinde voltamogramı alındığında yaklaşık 0 V'da diazonyum tuzlarının redüksiyonuna ait geniş ve dönüşümsüz pikin ikinci taramada tamamen kaybolduğu, ancak HOPG elektrot yüzeyinde bu pikin ikinci ve üçüncü taramalarda da gözlemlendiği belirtilmiştir (şekil.2.3).



Şekil 2.3. HOPG elektrot üzerinde 1,8 mM 4-nitrofenil diazonyum tetrafloroboratın (a) ACN içerisindeki ve (b) simülasyon voltamogramı

4-nitrofenil diazonyumtetrafloroborat ile modifiye edilmiş HOPG elektrotların XPS analiz sonuçları GC elektrotta yapılan çalışmaya benzer bir şekilde nitro grubuna ait 406 eV'daki pikin varlığını açık bir şekilde göstermektedir (Şekil 2.4).



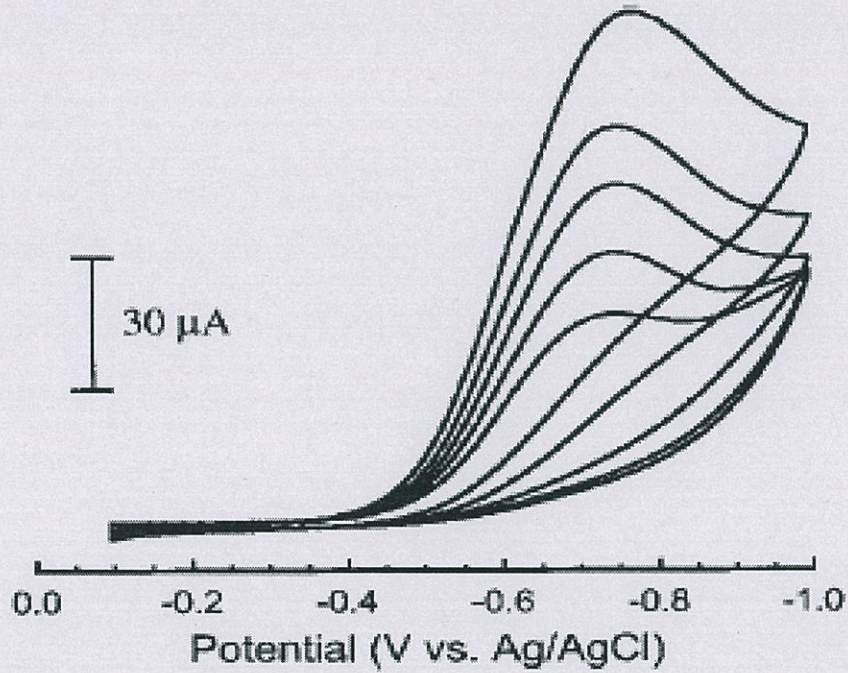
Şekil 2.4. 4-nitrofenil ile modifiye edilmiş HOPG yüzeyinin XPS analizi

Modifiye edilmiş camı karbon ve HOPG elektrotlarının karakterizasyon işlemleri dönüşümlü voltametri ve X-ışınları fotoelektron spektroskopisinin yanı sıra PMIRRAS (polarizasyon modülasyon infrared yansıma absorpsiyon spektroskopisi) ve RBS (Rutherford gerisapılım spektroskopisi) teknikleriyle yapılmıştır. Kullanılan bu spektroskopik tekniklerin tamamında katı yüzeyler ile aril diazonyum tuzları arasında kuvvetli bir bağın varlığı desteklenmektedir. Dönüşümlü voltametri sonuçlarından faydalanarak diazonyum tuzlarının indirgenmesi ile camı karbon elektrot yüzeyinde oluşan filmlerin maksimum yüzey konsantrasyonu sağladığını, 1 için $\Gamma^0 = 41 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ ve 11 için $\Gamma^0 = 15 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ olduğunu açıkça göstermektedir.

Bir başka çalışmada ise, N,N-dietilanilin (DEA) molekülü ile yüzeylerin modifikasyonu in-sitü ve ex-sitü olarak gerçekleştirilmiş ve karakterizasyon işlemi voltametri tekniği ve tarama tünelleme mikroskopu (STM) ile yapılmıştır (Karriuki and McDermott 1999).

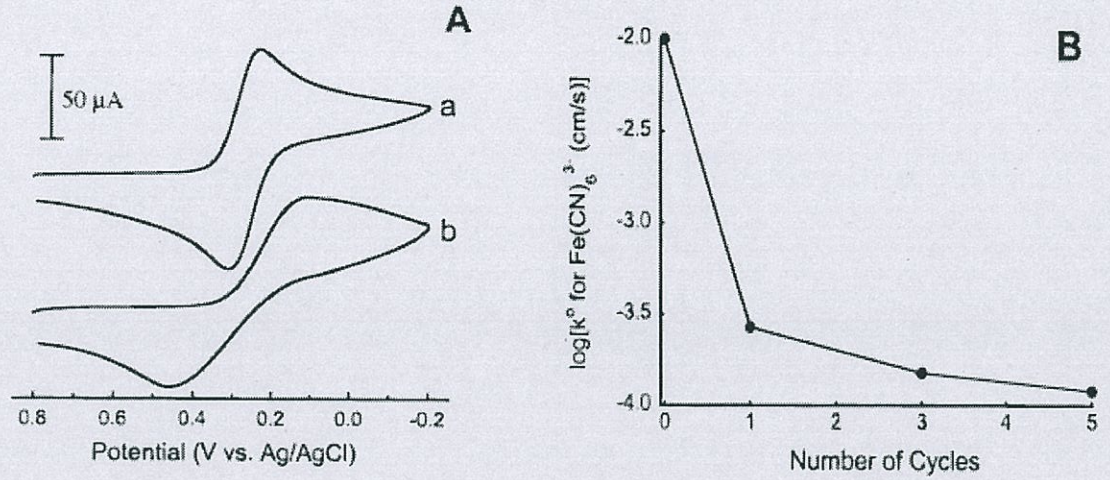
0,5 mM diazo-N,N-dietilanilin (DEA) içeren 0,1 M $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ çözeltisinin HOPG elektrotta 100 mV/s tarama hızında -0,1 V ile -1 V potansiyel aralığında

voltamogramı alınmış ve diazonyum tuzlarının indirgenmesinden kaynaklanan pik yaklaşık $-0,76$ V'da gözlenmiştir. Tarama sayısı arttıkça elektrot yüzeyi kaplandığı için piklerin şiddetinin giderek azaldığı ancak tam olarak kaybolmadığı belirtilmiştir (Şekil.2.5).



Şekil 2.5. 0,5 M diazo-N,N-diethylaniline içeren 0.1 M $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ çözeltisinde HOPG elektrotta 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram

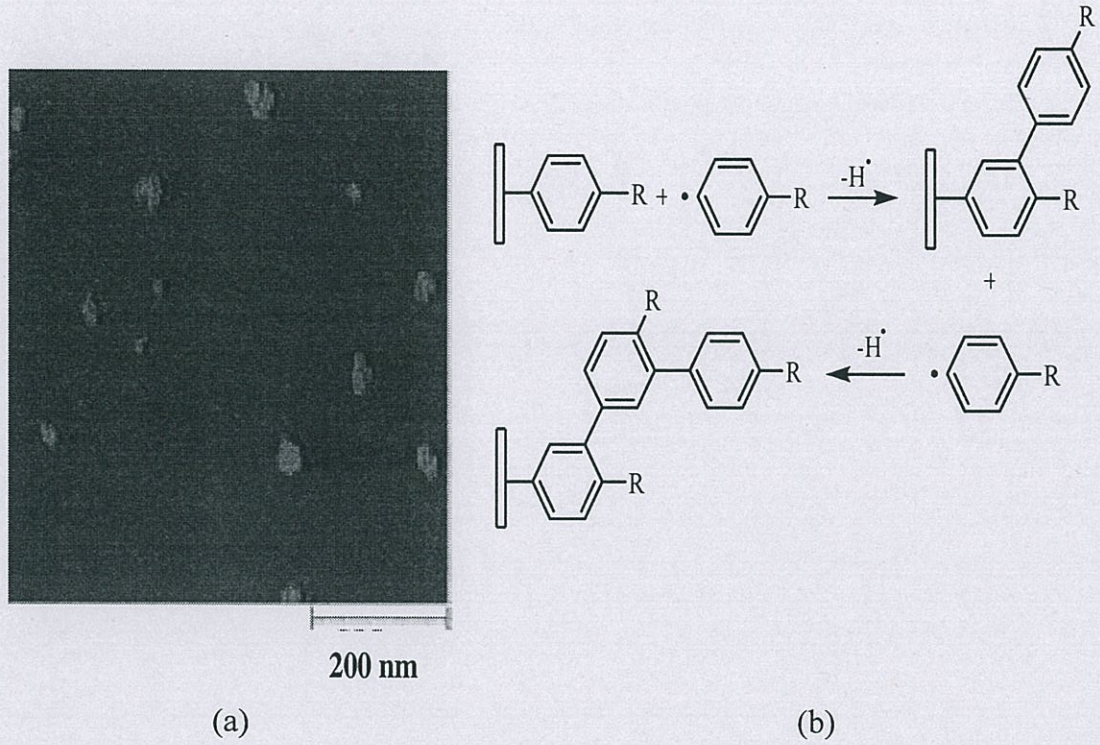
Ayrıca diazo-N,N-diethylaniline (DEA) ile modifiye edilen HOPG elektrotun redoks problemleri varlığında elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. 1 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks grubu için boş HOPG elektrotta voltamogram alındığında pik potansiyelleri arasındaki farkın (ΔE_p) 80 mV olduğu bulunmuştur (Şekil 2.6.A.a). Ancak DEA ile modifiye edilmiş HOPG için aynı çözeltide kaydedilen voltamogram için pik potansiyelleri arasındaki farkın (ΔE_p) 360 mV olarak bulunmuştur (Şekil 2.6.A.b). Bu durum DEA ile modifiye edilmiş HOPG'de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks çiftinin elektron transferinin sınırlandığını göstermektedir. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks çifti için Nicholson kriterlerine göre hesaplanan hız sabitinin tarama sayısına karşı grafiği ise elektron transfer hız sabitinin tarama sayısına bağlı olarak azaldığını göstermektedir (Şekil 2.6.B).



Şekil 2.6. (A) 1 mM $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ + 1 M KCl içeren çözeltide (a) boş HOPG üzerindeki ve (b) diazo-N,N-diethilanilin ile modifiye edilmiş HOPG de alınan voltamogramlar **(B)** $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ için heterojen hız sabitinin logaritmasına karşı tarama sayısının grafiği

DEA'nin aril filmleri düzenli grafit üzerinde (HOPG) çekirdekleşme ve gelişim mekanizmasının taramalı prob mikroskobu (SPM) ile analizi tarama sayısı ile film oluşumunun kontrol edilebileceğini göstermektedir. Çoğunlukla bazal düzlemde başlayan çekirdekleşmenin, hem iki hemde üç boyutlu düzlemde geliştiği ve oluşan çekirdek gelişim yüksekliğinin 0.7 nm'den 2.5 nm'ye kadar değiştiği belirlenmiştir (Şekil.2.7.a). Üç boyutlu gelişimin nedeni, çözeltide elektrokimyasal olarak oluşan serbest radikaller ile yüzeye bağlı tabaka arasındaki polimerizasyon tipi reaksiyona dayandırılmaktadır (Şekil 2.7.b).

Baranton ve Belanger tarafından daha sonra yapılan çalışmada GC elektrot yüzeylerinin modifikasyonu, para süstitüe anilin türevlerinin; 4-nitrofenil, 4-bromofenil, 4-klorofenil, 4-karboksifenil, 4-triflorometilfenil, 4-sulfofenil ve 4-N,N-diethilanilin diazonyum tuzları ile ex-sitü olarak gerçekleştirilmiştir (Baranton and Belanger 2005).



Şekil 2.7. (a) HOPG yüzeyinde 2 dönüşümlü taramadan sonra alınan STM görüntüsü ve **(b)** çözelti içerisindeki serbest radikallerin HOPG yüzeyine bağlı aril gruplarla etkileşimi

Ex-sitü olarak diazonyum tuzlarının sentezinde öncelikle sulu HBF_4 içerisinde para sübstitüe anilin türevleri çözülmüştür. Sıcaklık -3°C 'ye kadar düşürüldükten sonra ortama $\text{NaNO}_2/\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinden damla damla ilave edilmiş ve karışım süzülerek buzlu su ve soğuk eter ile yıkanmıştır. Katılar vakum altında iyice kurutulduktan sonra IR spektroskopisinden faydalanarak karakterize edilmiş ve diazonyumun tuzlarının oluştuğunu gösteren 2290 cm^{-1} 'deki pik gözlenmiştir.

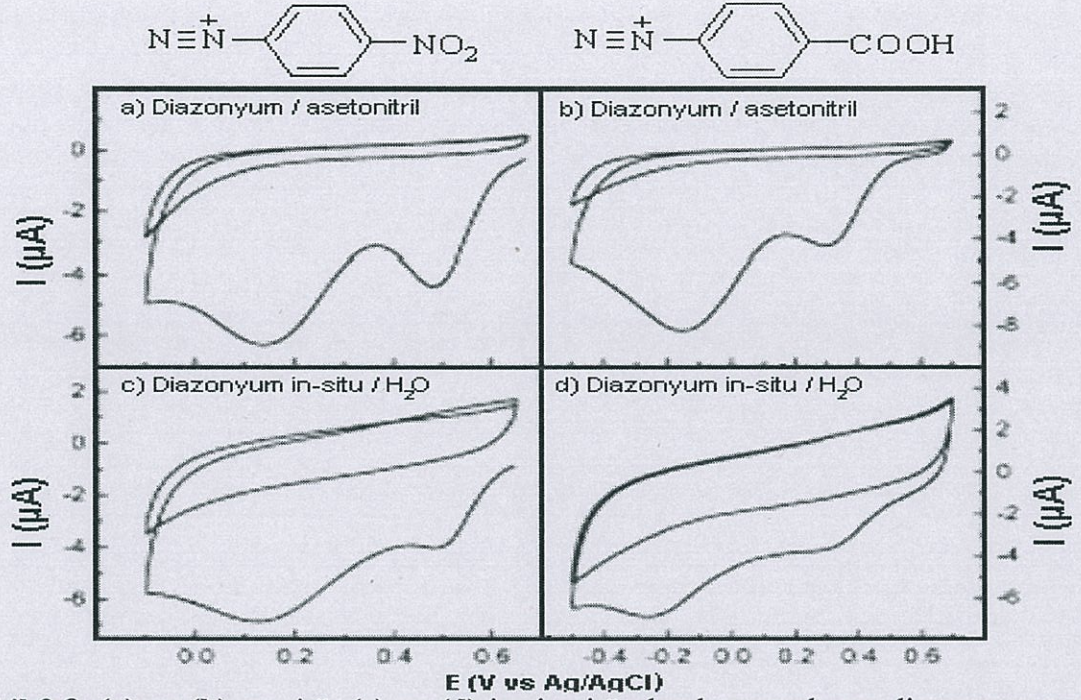
Ayrıca bu çalışmada camsı karbon elektrot yüzey modifikasyonunun in-sitü şartlarda sulu HCl çözeltisinde diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesi ile basit bir şekilde yapılabileceği gösterilmiştir. Saflaştırma ve ayırma işlemleri gerektirmeksizin kolay bir şekilde modifikasyon işleminin böylece yapılabileceği ispatlanmıştır. İn-sitü prosedürde p-sübstitüe anilin türevleri HCl içerisinde çözüldükten sonra ortama damla damla $\text{NaNO}_2/\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ilave edilmiştir. Birkaç dakika karıştırma işleminden sonra sabit indirgenme potansiyeli aralığında tarama yapılarak camsı karbon elektrot yüzey modifikasyonu in-sitü ortamda gerçekleştirilmiştir.

İn-sitü olarak kaydedilen dönüşümlü voltamogramların, ex-sitü olarak sentezlenmiş diazonyum tuzları için gözlenen voltamogramlarla uyumlu olduğu belirtilmiştir (Şekil 2.8).

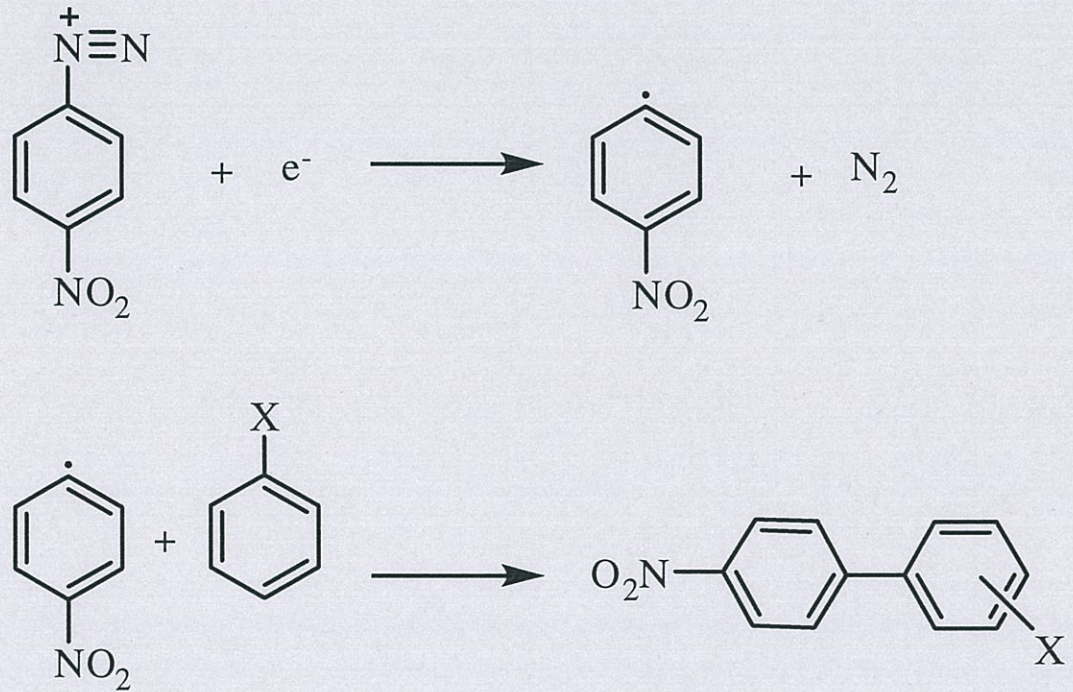
Elektrokimyasal olarak modifiye edilmiş GC elektrotların karakterizasyonunda dönüşümlü voltametri sonuçlarını destekleyen XPS analiz sonuçları arildiazonyum tuzlarının GC elektrotla dönüşümsüz ve kararlı bir bağ oluşturduğunu açıkça göstermektedir.

Saby ve grubu tarafından yapılan çalışmada camsı karbon elektrotların kovalent modifikasyonu 4-nitrofenil diazonyumtetrafloroborat ve 4-karboksifenil diazonyumtetrafloroborat ile elektrokimyasal olarak gerçekleştirilmiştir. Daha önce yapılan çalışmalar kimyasal olarak elde edilen 4-nitrofenil diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesiyle N_2 nin açığa çıkması sonucu radikallerin oluştuğunu ve bu radikallerin çok kararsız olması nedeniyle bir aromatik organik bileşik varlığında etkileşerek yeni kararlı bir yapı oluşturduğunu göstermektedir (Saby *et al.* 1997).

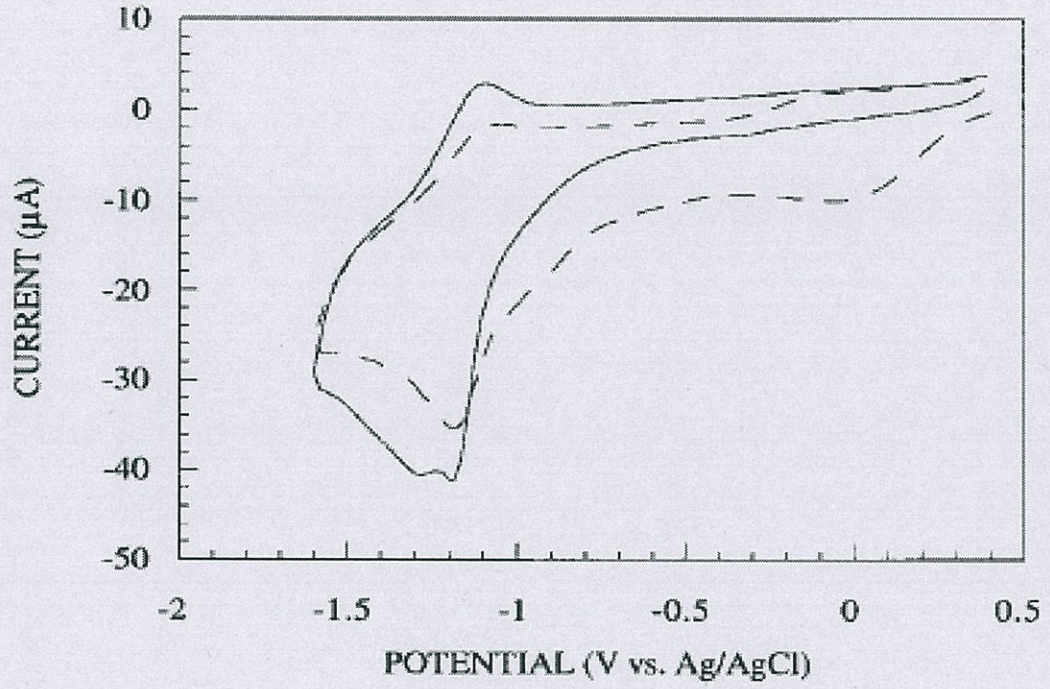
Camsı karbon elektrotlarında aromatik karaktere sahip olması yukarıdaki mekanizmaya göre camsı karbon elektrotların 4-nitrofenil veya 4-karboksifenil ile etkileşerek benzer bir şekilde kovalent bağ oluşturacağı iddia edilmektedir. Bu iddialarını desteklemek için 4-nitrofenil diazonyum tuzunun 0,1 M TEABF₄/CH₃CN çözeltisi içerisinde hazırlanmış, camsı karbon elektrot ile dönüşümlü voltametri tekniğinden faydalanarak voltamogramı alındığında yaklaşık -50 mV'da 4-nitrofenil diazonyum tuzlarına ait pik gözlenmiştir. Taramaya devam edildiğinde bu pikin azalarak altıncı taramada tamamen kaybolduğu yani camsı karbon elektrodun 4-nitrofenil ile kovalent bağ yaparak kaplandığı tespit edilmiştir (Şekil 2.9).



Şekil 2.8. (a) ve (b) ex-sitü, (c) ve (d) ise in-sitü olarak sentezlenen diazonyum tuzları için alınan dönüşümlü voltamogramlar



Şekil 2.9. Kimyasal olarak 4-nitrofenildiazonium tuzunun radikal üzerinden mekanizması



Şekil 2.10. Camsı karbon elektrotun 4-nitrofenildiazonyum tuzunun 0,1 M TEABF₄/CH₃CN çözeltisi içerisindeki voltamogramı

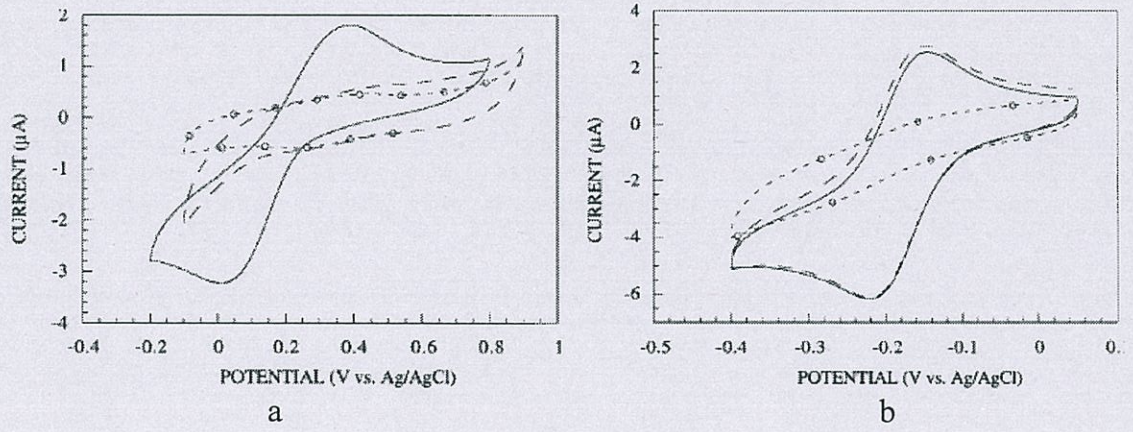
4-karboksifenildiazonyum tetrafloroboratın da benzer davranış sergilediği, ancak COOH grubunun NO₂ grubundan daha az elektron çekici olması nedeniyle beklendiği gibi 4-nitrofenildiazonyum tetrafloroborat'a ait indirgenme piki daha negatif bölgede, -160 mV'da gözlenmiştir.

4-nitrofenilin 0,1 M BuNBF₄/CH₃CN içerisindeki voltamogramının integrasyonundan yüzey kaplanma miktarı $\Gamma = 18 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ olarak bulunmuştur. Bu değer karbon yüzeyinde tek tabaka oluşumunu gösteren daha önceki makaleler ile iyi bir uyum içerisinde.

Dönüşümlü voltametri tekniğinden faydalanarak 4-nitrofenil veya 4-karboksifenil modifiye edilmiş camsı karbon elektrotlar için sulu ve susuz ortamlarda, ikisi inorganik, Fe(CN)₆³⁻ ve Ru(NH₃)₆³⁺, biri organik, hidrokinon ve bir diğeri organometalik, ferrosen

olmak üzere dört elektroaktif redoks tür probunun elektrokimyasal davranışı incelenmiştir.

4-nitrofenil yada 4-karboksifenil modifiye edilmeden önce ve sonra elektrotlar için $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ve $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ içeren çözeltilerde kaydedilen voltamogramlar şekil 2.10'da verilmektedir.

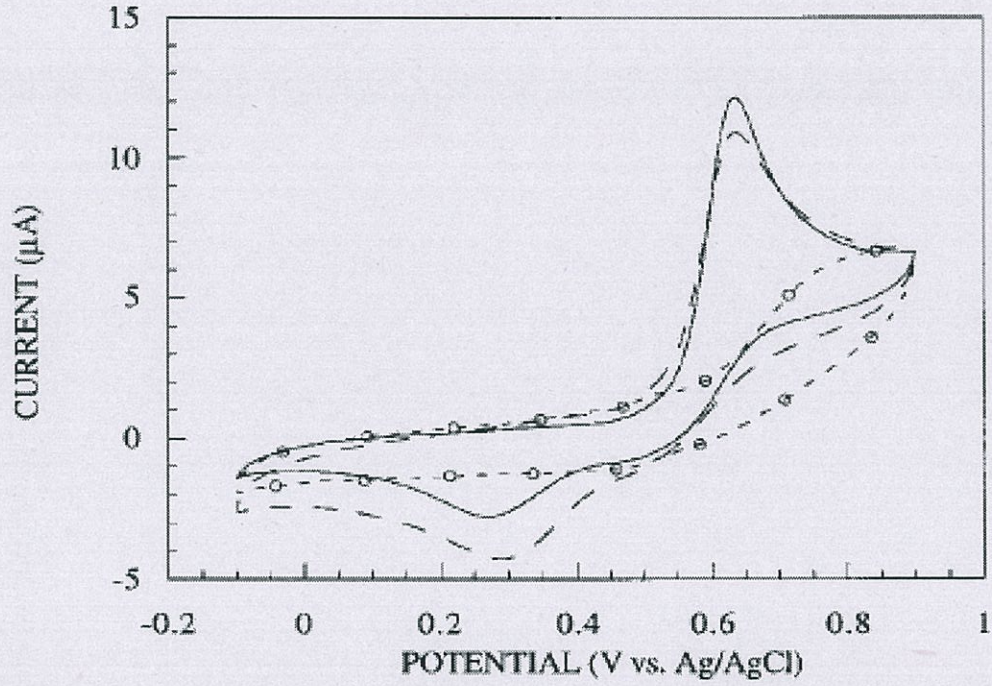


Şekil 2.11. (a) 1 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ve (b) 1 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ içeren 0,1 M $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ içerisinde boş (—), 4-karboksifenil (---) ve 4-nitrofenil (---) modifiye edilmiş camısı karbon elektrotta alınmış voltamogramlar

Camsı karbon elektrot 4-nitrofenil veya 4-karboksifenil ile modifiye edildiği zaman $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ün elektron alma ve verme davranışının tamamen engellendiği açıkça gözlenmiştir (Şekil 2.11.a).

$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ redoks çifti için 4-karboksifenil grupları ile modifiye edilmiş camısı karbon elektrotta alınan voltamogramın boş camısı karbon elektrotta kaydedilen voltamogram ile aynı olduğu görülmüş ve $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ in 4-karboksifenil gruplarından etkilenmeyerek camısı karbon elektrot ile serbestçe elektron transferini sağladığı tespit edilmiştir. Ancak $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ redoks çifti için 4-nitrofenil grupları ile modifiye edilmiş camısı karbon elektrotta voltamogram alındığında, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ nin elektron transferinin tamamen bloke olduğu belirlenmiştir.

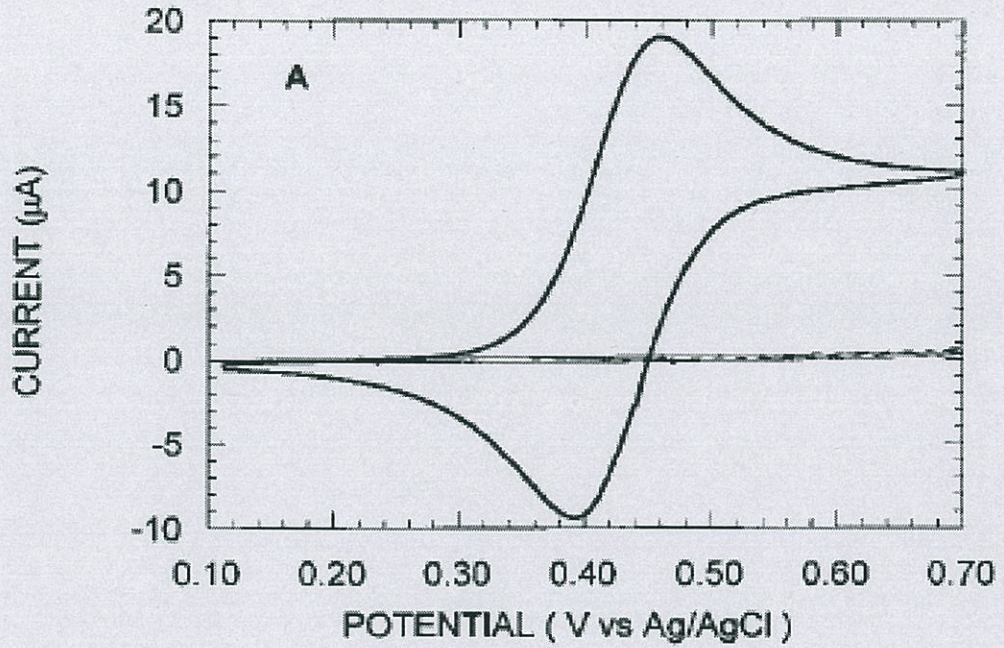
Organik elektroaktif tür olan hidrokinonun elektrokimyasal davranışının ise 4-karboksifenil gruplarından az etkilendiği fakat 4-nitrofenil gruplarından önemli bir şekilde etkilendiği gözlenmiştir (Şekil.2.12).



Şekil 2.12. 0,1 M $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ içerisinde 1 mM hidrokinon varlığında boş (—) 4-karboksifenil modifiye edilmiş (---) ve 4-nitrofenil modifiye edilmiş (···) camı karbon elektrota ait voltamogramlar

Süstitüe fenil gruplarının bloke etme davranışı susuz ortamda da değerlendirilmiştir.

Ferrisiyanür varlığındaki 4-karboksifenil modifiye edilmiş camı karbon elektrotun elektrokimyasal özellikleri incelendiğinde, piklerin tamamen yok olduğu gözlenmiştir (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. 0,1 M $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ içerisinde 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ varlığında camsı karbon elektrodun 4-karboksifenil modifiye edilmeden önce (—) ve modifiye edildikten (---) sonraki voltamogramı

4-nitrofenil veya 4-karboksifenil modifiye edilmiş camsı karbon elektrotların redoks problemleri varlığındaki farklı elektrokimyasal davranışı modifiye edilmiş yüzey ve elektroaktif redoks çiftleri arasındaki elektrostatik etkileşimlerle ve elektrolit/çözücü etkisi ile açıklanmaktadır.

4-karboksifenil filmleri ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrotun $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ varlığında elektrokimyasal prosesi etkilememesi, karbonil grubunun proton transferi ile oluşturduğu eksi yüklü COO^- grubunun artı yüklü $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ türlerini elektrostatik olarak elektrota doğru çekmesi ile açıklanmıştır. Benzer etki nedeni ile COO^- grubu negatif yüklü $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ iyonlarını iterek onların elektron transfer prosesini engellemektedir.

Marwan ve grubu tarafından 2005 yılında yapılan bir çalışmada aril diazonyum tuzları ile modifiye edilmiş GC elektrotlar kullanılarak Cu^{2+} ve Ru^{3+} iyonlarının sulu çözeltiden uzaklaştırılabileceği gösterilmiştir (Marwan *et al.* 2005). Bu çalışmada

öncelikle camı karbon elektrotlar, 5 mM 4-sülfonatfenil ve N,N-dietilanilin diazonyum tuzları içeren ortamda sırayla -0,7 ve -1,0 V değerlerinde potansiyel taraması yapılarak modifiye edilmiştir. Fonksiyonel hale getirilen elektrotlar metalik iyonlar içeren çözeltiye daldırılmış ve belli bir süre için bu çözeltilerde bekletilmiştir. Rutenyum adsorpsiyonu için 0,5 mM RuCl_3 içeren sulu çözeltiler kullanılmıştır. Ru-yüklü 4-sülfonatfenil modifiye elektrotun XPS spektrumu sırayla 285, 532, 400 ve 167 eV'da karakteristik C1s, O1s, N1s, ve S2p piklerini göstermektedir. Rutenyum türlerinin varlığı 463 ve 485 eV'da gözlenen pikler ile tespit edilmiştir. Süfonat-Ru modifiye edilmiş GC elektrotun elektrokimyasal aktivitesi 0,01 M H_2O_2 içeren fosfat tamponunda (pH=7) dönüşümlü voltametri ile incelenmiş ve voltamogramda yaklaşık 0,75 V'da H_2O_2 'nin oksidasyonuna karşılık gelen pikin varlığı bu elektrotun biyosensör olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

ii- Diazonyum tuzlarının indirgenmesi ile Fe ve Si gibi farklı elektrot yüzeylerinin kovalent modifikasyonu;

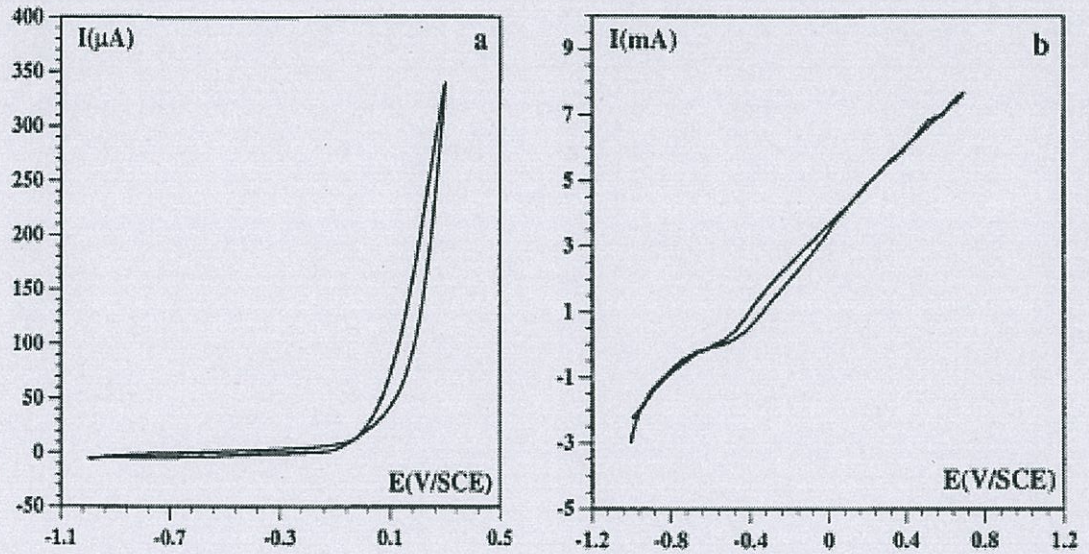
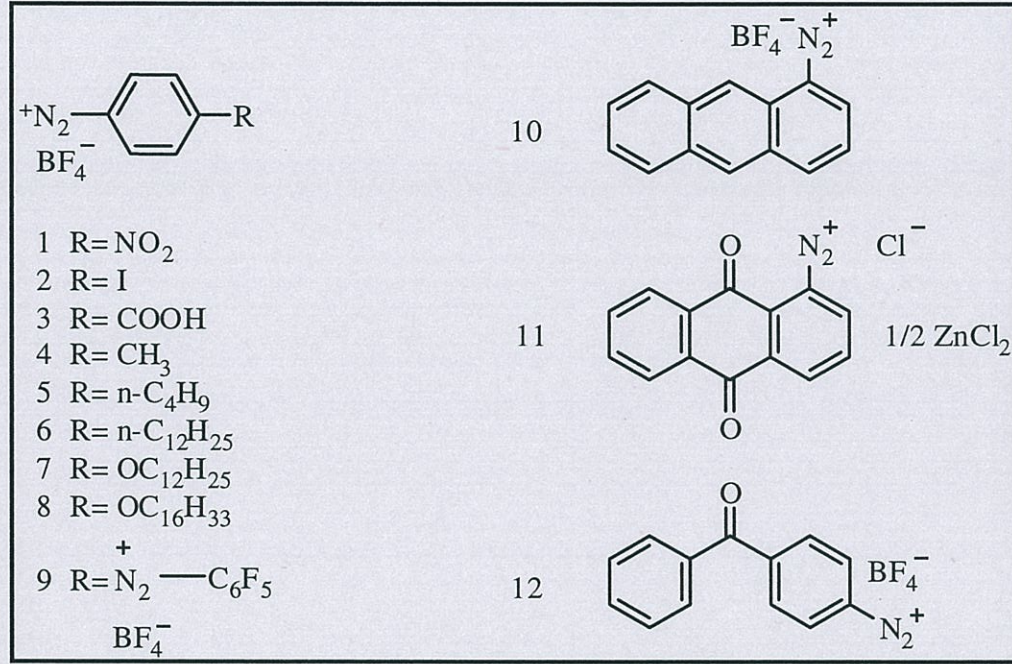
Arildiazonyum tuzlarının (asetonitril veya asidik ortamlarda) redüksiyonu ile karbon elektrot modifikasyonun yanı sıra demir elektrotların modifikasyonu 2001 yılında Pinson ve grubu tarafından araştırılmıştır (Pinson *et al.* 2001).

Bu çalışmada çizelge.2.2 de gösterildiği gibi 12 farklı molekülün diazonyum tuzları sentezlenerek demir elektrotların kovalent modifikasyonu gerçekleştirilmiştir.

Demir elektrotların modifikasyonu hem aprotik ($\text{ACN} + 0,1 \text{ M Bu}_4\text{NBF}_4$) hemde asidik ortamlarda gerçekleştirilmiştir.

Asetonitril içerisinde 0,1 M Bu_4NBF_4 içerisinde diazonyum tuzları varlığındaki demir elektrotta alınan dönüşümlü voltamogramlar demir elektrotun pozitif potansiyellerde oksidasyona uğraması nedeniyle potansiyel aralığının 0,1 ile -2,3 V/SCE arasında olması gerektiğini göstermektedir (Şekil 1.14).

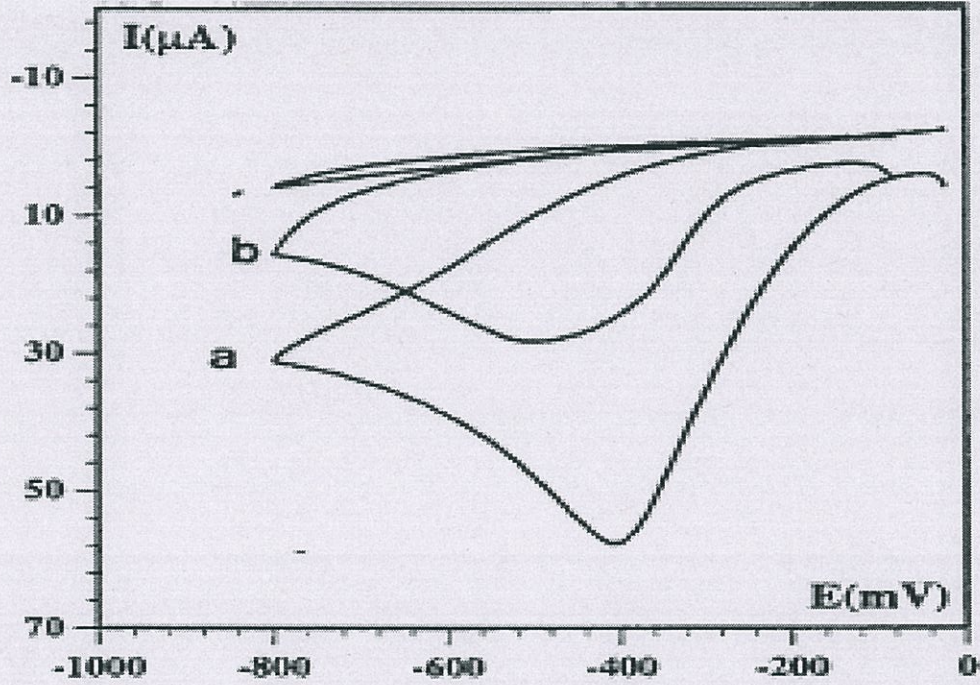
Çizelge 2.2 Pinson ve grubu tarafından modifikasyon için kullanılan moleküller



Şekil 2.14. 1 mm çapındaki demir elektrotun (a) CH₃CN+0,1 M Bu₄NBF₄ ve (b) 0,1 N H₂SO₄ içerisinde kaydedilen voltamogramı, tarama hızı V=0,02 V/s

Molekül 5'in voltamogramı alındığında ilk taramada diazonyum tuzlarının redüksiyonuna ait pikin oldukça negatif bölgede (-400 mV) ve belirgin bir şekilde

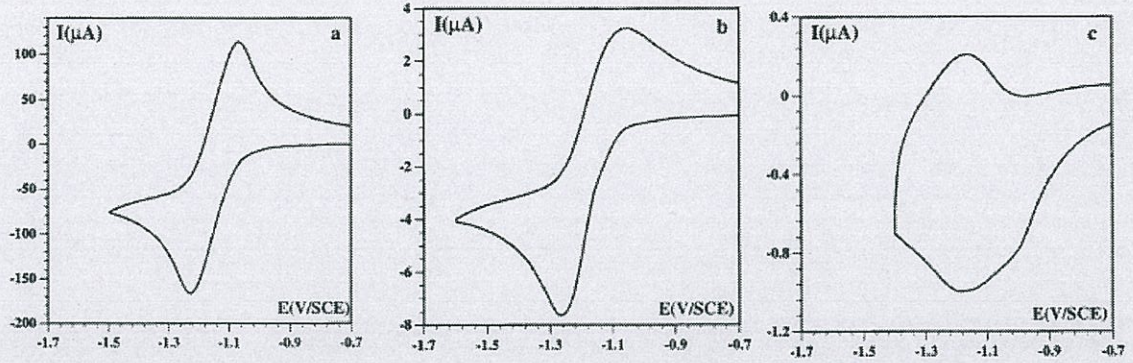
ortaya çıktığı gözlenmiştir (Şekil 2.15.a). İkinci taramada pikin azaldığı (şekil 2.15.b), ve 30 saniye elektrolizden sonra diazonyum tuzlarının redüksiyonuna ait pikin tamamen kaybolduğu tespit edilmiştir (Şekil 2.15c). Bu sonuçlar karbon elektrotların voltamogramları ile iyi uyum içindedir.



Şekil 2.15. 1 mm çapındaki demir elektrotun 2 mM molekül 5'in diazonyum tetrafloroborat CH_3CN içerisinde, tarama hızı $V=0,2 \text{ V/s}$ de, SCE referans elektrota karşın (a) birinci tarama, (b) ikinci tarama ve (c) 30 saniye elektrolizden sonra alınmış voltamogramları

4-Nitrobenzendiazonyum tetrafloroborat'ın demir elektrotta indirgenme davranışı incelendiğinde karbon elektrota benzer bir şekilde nitro grubunun karakteristik dönüşümlü piki belirgin bir şekilde gözlenmiştir.

Demir elektrot üzerinde 4-nitrobenzendiazonyum tetrafloroborat $-0,8 \text{ V}$ da 5 dakika elektroliz edildikten sonra ultrasonik banyoda aseton çözeltisinde temizlendi. Daha sonra modifiye elektrotun voltamogramı alındığında nitro grubuna ait dönüşümlü piklerin varlığı belirlendi (Şekil 2.16.c).



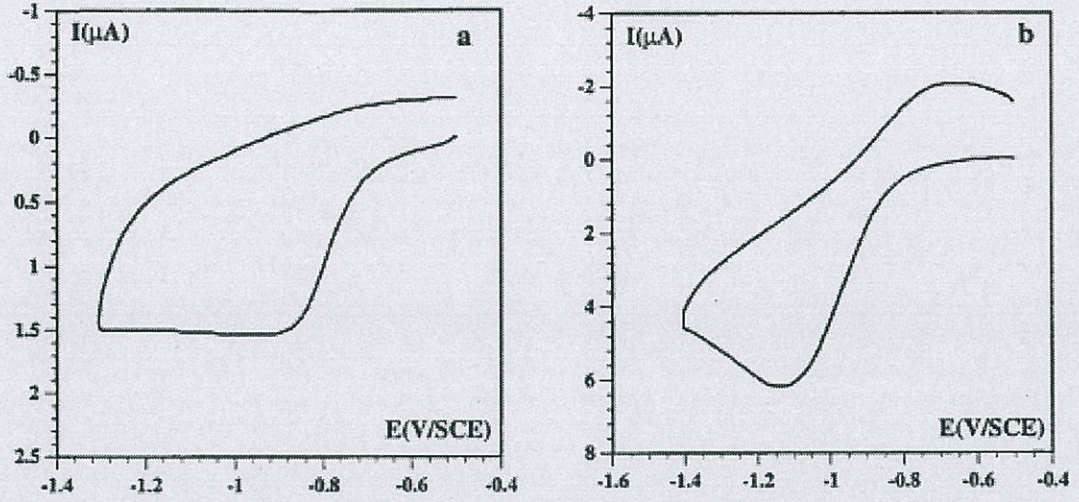
Şekil 2.16. 2 mM 4-nitrobenzen diazonyum tetrafloroboratin CH_3CN içerisinde, tarama hızı $V=0,2$ V/s de SCE referans elektrota karşın **(a)** camısı karbon elektrotta, **(b)** demir elektrotta ve **(c)** 4-nitrofenil diazonyum tetrafloroborat ile modifikasyonu yapılmış demir elektrottaki voltamogramlar

Bu sonuçlar nitrofenil gruplarının demir elektrotla ultrasonik banyoda kopamayacak kadar kuvvetli bir Fe-C bağı oluşturduğunu göstermektedir.

Bu Fe-C bağı organometalik çalışmalardan bilinen bir bağ olduğu için, X-ışınları fotoelektron spektroskopisi ile kolay bir şekilde karakterize edildi.

Şekil 2.17 de 4-nitrobenzendiazonyum tetrafloroborat ile modifiye edilmiş demir elektrotun antrakinonda alınan voltamogramlarda görüldüğü gibi aprotik çözücüde ve asidik ortamda alınan voltamogramların benzer olduğu sadece asidik ortamda elektron transfer hızının, radikal anyonların protonlanmasından dolayı aprotonik ortamdakine (CH_3CN) kıyasla çok daha yavaş gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Ayrıca bu çalışmada Çizelge 2.2 de gösterilen moleküllerin diazonyum tuzlarının redüksiyonu ile çelik elektrotların modifikasyonu yapılarak korozyonu önlemede uygun olup olmadıkları araştırılmıştır. Arildiazonyum tuzları ile çelik elektrotların modifikasyonu ile elde edilen tabakaların önemli bir şekilde korozyona karşı kullanılabileceği tespit edilmiştir.



Şekil 2.17. 3 mm çapındaki demir elektrodun (a) 2 mM Antrakinonun $\text{CH}_3\text{CN}+0,1\text{M Bu}_4\text{NBF}_4$ içerisinde tarama hızı $V=0,2 \text{ V/s}$ de (b) demir elektrodun 5 dakika 0,1 N H_2SO_4 çözeltisine daldırıldıktan sonra 2 mM antrakinonun $\text{CH}_3\text{CN}+0,1\text{M Bu}_4\text{NBF}_4$ içerisinde alınmış voltamogramları

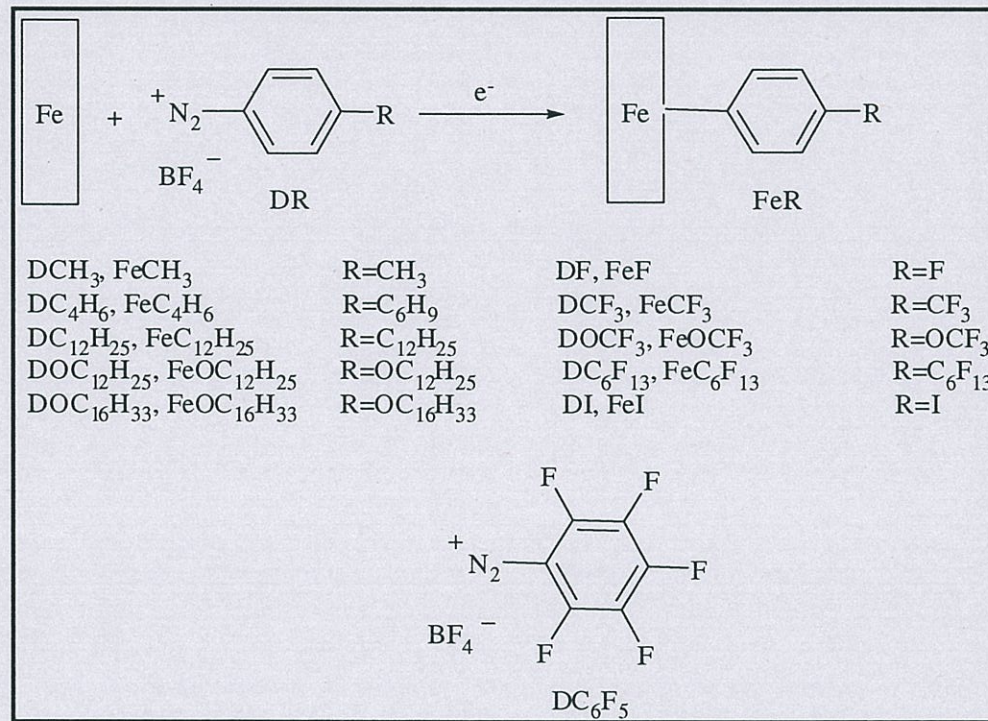
Pinson ve grubu tarafından yapılan başka bir çalışmada da demir elektrotların modifikasyonu, aril gruplarının para pozisyonunda alkil zincirler ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $-\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$, $-\text{OC}_{16}\text{H}_{33}$) ve halojen sübstitüentler ($-\text{I}$, $-\text{F}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{OCF}_3$, $-\text{C}_6\text{F}_{13}$, $-\text{C}_6\text{F}_5$) içeren moleküllerin diazonyum tuzları ile yapılmıştır (Çizelge 2.3) (Pinson *et al.* 2002).

Çizelge 2.3 de verilen molekülleri kullanarak demir elektrotların modifikasyonu ile elde edilen tabakaların aseton gibi çeşitli çözücülerle ultrasonik banyoda temizlenmesine rağmen kuvvetli ve kararlı Fe-C bağının varlığı kaydedilmiştir. Ayrıca bu tabakaların korozyonu önlemede önemli derecede etkili olduğu belirlenmiştir.

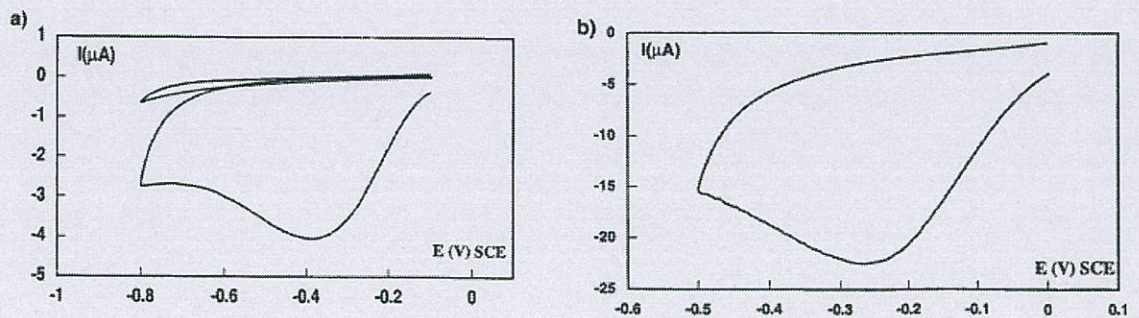
Bu çalışmada demir elektrotlar ve karbon elektrotların Çizelge 2.3 deki moleküllerle modifikasyonu yapıldıktan sonra karşılaştırma yaparak dönüşümlü voltametri, FTIR ve XPS ile karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Dönüşümlü voltametri tekniğinden faydalanarak demir elektrotta 4-metilbenzendiazyonyum (DCH_3) (Şekil 2.17.a) ve 4-perflorohekzilbenzen diazonyum (DC_6F_{13}) (Şekil 2.17.b) $\text{CH}_3\text{CN}+0,1 \text{ M Bu}_4\text{NBF}_4$ içerisinde alınan voltamogramları verilmiştir. Sonuçlar karbon elektrotta alınan

voltamogramlara benzer olarak diazonyum tuzlarının redüksiyonuna ait dönüşümsüz bir pikin olduğu ve taramaya devam edildiğinde bu pikin kaybolduğunu göstermektedir.

Çizelge.2.3. Modifikasyonda kullanılan moleküller



Şekil 2.18'de görüldüğü gibi elde edilen diazonyum tuzlarının redüksiyonuna ait pikin pik potansiyeli, molekülün ve moleküle bağlı grupların yapısına bağlı olarak değişmektedir.



Şekil 2.18. (a) $\text{CH}_3\text{CN}+0.1 \text{ M Bu}_4\text{NBF}_4$ içerisinde 2 mM 4-metilbenzen diazonyum (1.ve 4.tarama) ve **(b)** 4-perflorohekzilbenzen diazonyum (DC_6F_{13}) tetrafloroboratın demir elektrotlardaki voltamogramları

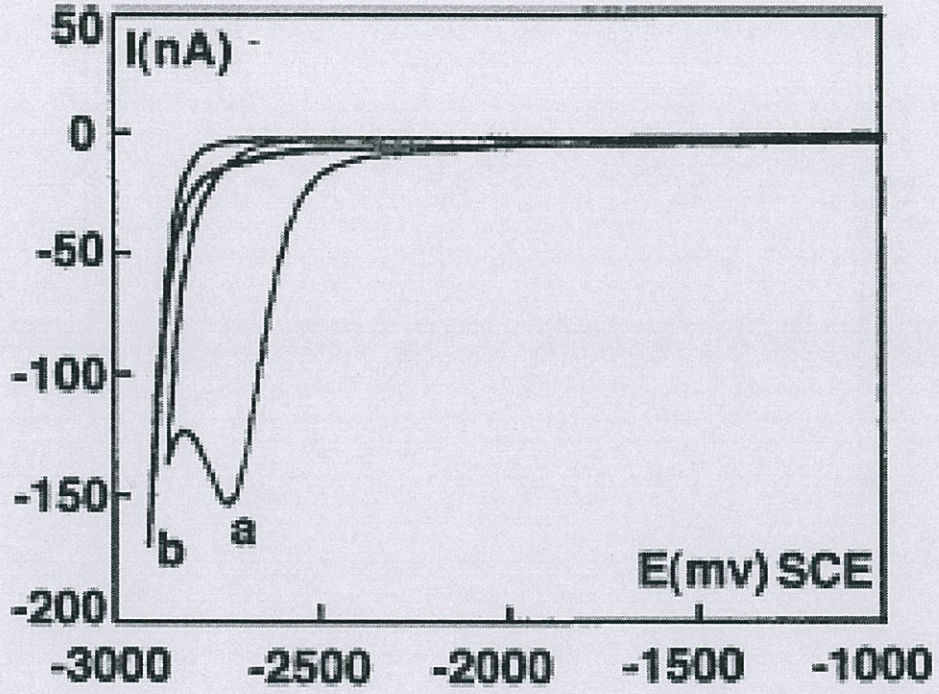
Çizelge 2.4. İncelenen diazonyum tuzlarının karbon ve demir elktrotlarda kaydedilen redüksiyon pik potansiyelleri

Diazonyum tuzları	Camsı karbon elektrot Ep (mV)	Demir elektrot Ep (mV)
DCH_3	-450	-460
DC_4H_9	-410	-410
$\text{DC}_{12}\text{H}_{25}$	-350	-400
$\text{DOC}_{12}\text{H}_{25}$	-350	-360
$\text{DOC}_{16}\text{H}_{33}$	-270	-320
DF	-470	-450
DCF_3	-50	-
DOCF_3	-28	-
DC_6F_{13}	-230	-270
DC_6F_5	-390	-
DI	-390	-300

Çizelge 2.4’de diazonyum tuzlarının hem karbon elektrotta hemde demir elektrotta kaydedilen redüksiyon pik potansiyelleri verilmiştir.

Karbon ve demir elektrotlardaki pik potansiyel değişimi uyum içindedir. Ancak karbon elektrotların uygulama potansiyel aralığı -2600 mV ile +2600 mV arasında değişirken, potansiyel aralığının demir elektrotların oksitlenmeden dolayı -2300 mV ile 0 mV arasında sınırlı olduğu tespit edilmiştir.

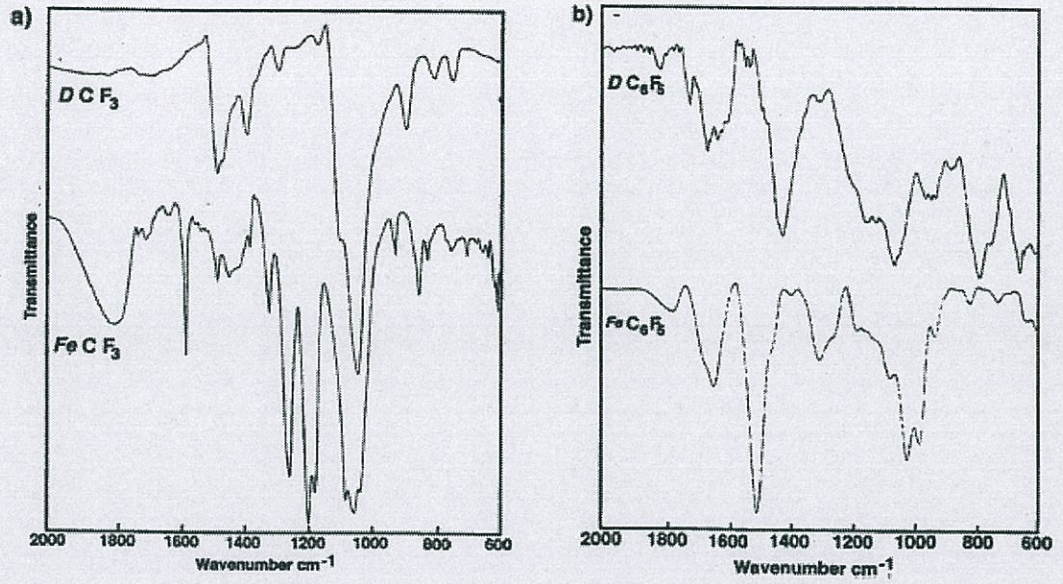
Şekil 2.19’de 4-florofenil modifiye edilmiş karbon elektrotun $\text{CH}_3\text{CN}+0,1 \text{ M NBu}_4\text{BF}_4$ içerisinde alınmış voltamogramı görülmektedir. Bu voltamogram incelendiğinde 4-florofenil modifiye edilmiş karbon elektrot yüzeyindeki floro sübstüentin indirgenmesine ait pik -2800 mV’da gözlenmiş olup ikinci taramada yüzeye bağlı aromatik grubun tamamen indirgenmesinden dolayı pik kaybolmuştur.



Şekil 2.19 4-florofenil modifiye edilmiş karbon elektrotun $\text{CH}_3\text{CN}+0,1\text{M Bu}_4\text{NBF}_4$ içerisinde (a) birinci ve (b) ikinci taramada 200 V/s tarama hızında alınmış voltamogramı

Diazonyum tuzları ile modifiye edilmiş demir elektrotların karakterizasyonu FTIR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir.

Şekil 2.20.a ve b'de 4-triflorobenzen diazonyum (DCF_3) ve pentaflorobenzen diazonyum (DC_6F_5) tetrafloroborat moleküllerine ait FTIR spektrumları verilmiştir. Ayrıca bu spektrumların bazı karakteristik bantları Çizelge 2.5'de verilmektedir.



Şekil 2.20. (a) 4-triflorobenzen diazonyum ve (b) pentaflorobenzen diazonyum modifiye edilmiş demir elektrotlara ait FTIR spektrumları

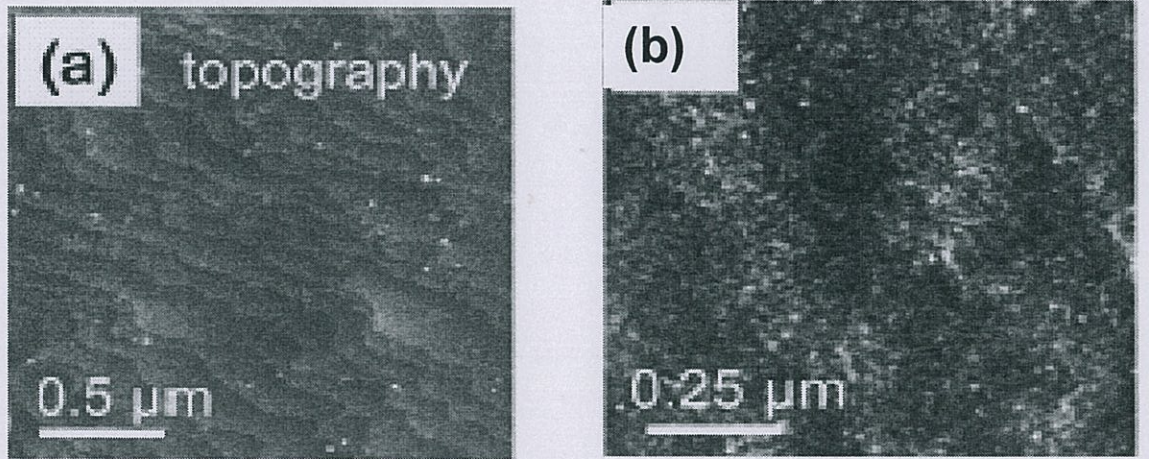
Çizelge 2.5. Demir elektrotların yüzeyine bağlanan fenil gruplarının FTIR spektrum değerleri

Diazoneum tuzları	CF gerilmesi (cm^{-1})	C=C gerilmesi (cm^{-1})	CH düzlem dışı deformasyon (cm^{-1})
FeF	1300	1490, 1570	840
DF	1250	1480, 1575	840
Florobenzen	1220	1500, 1600	805
FeCF ₃	1280	1470	800, 875
DCF ₃	1195, 1255, 1315	1480	840
Triflorotoluen	1135, 1180, 1320	1460	770
FeOCF ₃	1165, 1225	1410	670
DOCF ₃	1205, 1260	1440	745
Triflorometoksibenzen	1265	1395	695
FeC ₆ F ₅	1020	1410, 1670	-
DC ₆ F ₅	1050	1550, 1650	-
Pentaflorobenzen	1070	1410, 1535, 1645	-

Modifiye edilmiş demir elektrotların karakterizasyonunda XPS dataları kararlı Fe-C bağının ve demir yüzeyinde modifikasyonu yapılan moleküllerin varlığına ışık tutmaktadır.

Aril diazonyum tuzlarının indirgenmesi karbon ve demir elektrotlardan farklı olarak Si(111) elektrot yüzeyi üzerinde de incelenmiş ve GC elektrotlar ile benzer davranışlar sergilediği Allenge ve grubu tarafından ifade belirlenmiştir (Allengue *et al.* 2003).

Bu çalışmada H-sonlu silikon yüzeyler bromofenil ve bromobenzil diazonyum kationlarının elektrokimyasal redüksiyonu ile modifiye edilmiştir. Sonuçlar kritik yükten (Q^*) daha büyük bir elektrokimyasal yük uygulandığında çoklu tabaka filmlerinin oluşabileceğini göstermiş ve bu kritik yük değerlerinin, hem potansiyel hem de tuzun içerdiği fonksiyonel gruplarla ilişkili olduğu belirtilmiştir.

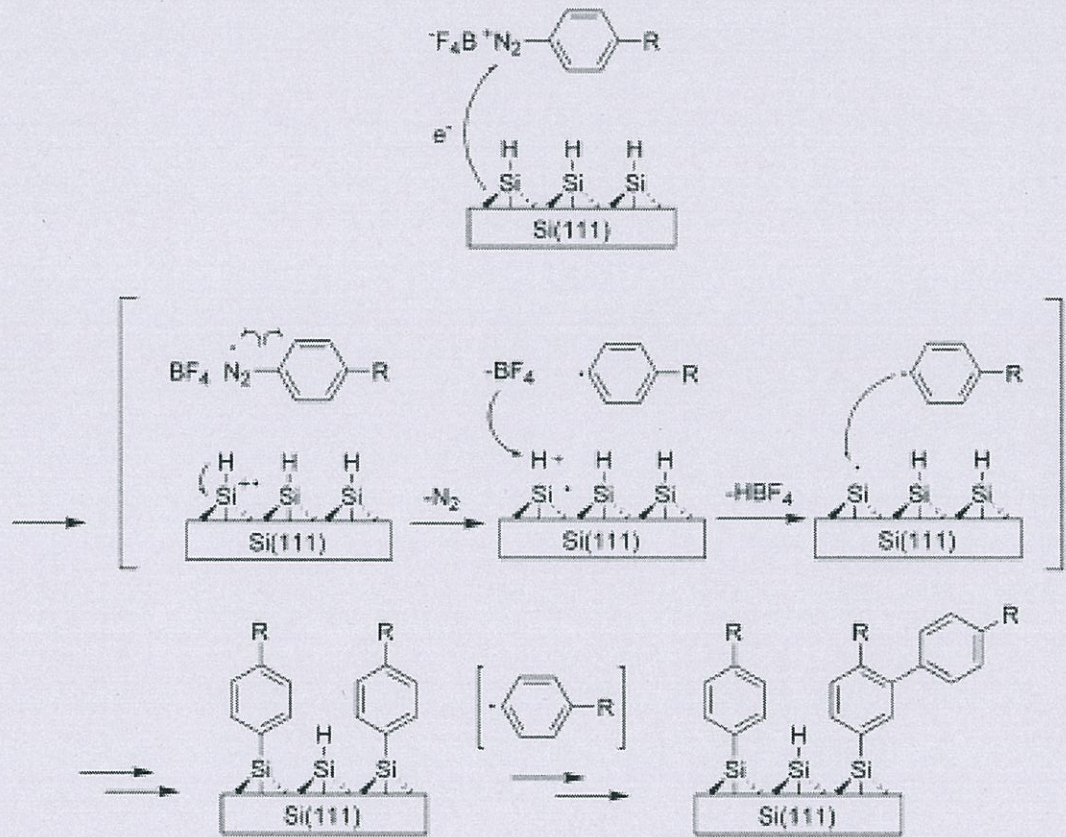


Şekil 2.21. (a) $450 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve (b) $1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 'lik yük uygulanarak yüzeye modifiye edilen bromobenzen için alınan AFM görüntüsü

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile yapılan analizler, deneysel olarak belirlenen bu Q^* değerlerinde (bromofenil için $Q^*=450 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) modifikasyon gerçekleştirildiği zaman, atomik bir şekilde düz Si (111) teraslarının varlığını göstermiştir (Şekil 2.21.a). $1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 'lik yük uygulandığında ise filmin pürüzlü bir yapı kazandığı tespit edilmiştir (Şekil 2.21.b).

Stewart ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada ise, silisyum (111) yüzeylerinin herhangi bir potansiyel uygulanmadan (açık devre potansiyeli) da modifiye edilebileceği bulunmuştur (Şekil 2.22) (Stewart *et al.* 2004). Bu yayında yüzeylerin kovalent modifikasyonu için yürütücü gücün, açık devre potansiyelinde arildiazonyum tuzlarının aktivasyonu olduğu belirtilmiştir.

ATR-FTIR yansıma spektrum sonuçları, modifikasyonda kullanılan moleküllerin yüzeydeki varlığı açık bir şekilde ispatlanmıştır. Ayrıca XPS ve elipsometri verileri bu oluşumu doğrulamaktadır.



Şekil 2.22. Açık devre potansiyelinde arildiazonyum tuzlarının Si(111) yüzeyine modifikasyon şeması

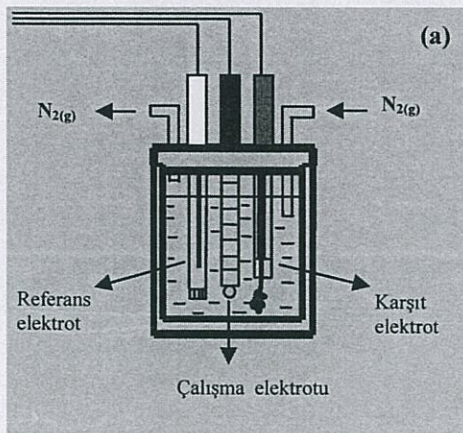
3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyaller

3.1.1. Elektrokimyasal hücreler

Elektrik akımı yardımı ile kimyasal dönüşümlerin sağlandığı elektron alışverişine dayanan işlemler, elektrokimyasal hücrelerde gerçekleştirilir. Analiz edilecek madde, çözücü, destekleyici elektrolit, elektrotlar ve bu elektrotların birbirine bağlandığı potansiyostat olarak adlandırılan bir dış devre elektrokimyasal hücreyi oluşturan kısımlardır.

Elektrokimyasal bir reaksiyon, iki elektrotlu veya üç elektrotlu hücrelerde yapılabilir. İki elektrotlu hücrelerde elektroaktif maddelerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli belirlenemediğinden ve potansiyel kontrollü elektroliz yapılamadığından dolayı elektrokimyasal çalışmalarda genellikle üç elektrotlu sistemler tercih edilir (Şekil 3.1). Üç elektrotlu hücrelerde, çalışma elektrotunun potansiyeli referans elektrotu karşın belirlendiği için reaksiyonun her safhasında elektrot potansiyeli bilinen bir değere sahiptir. Bu tür elektrokimyasal hücrelerde karşıt, çalışma ve referans elektrot, içinde elektroaktif tür ile destekleyici elektrolit içeren bir çözücü içerisinde daldırılmıştır.



Şekil 3.1. (a) Kapalı üç elektrotlu bölünmemiş hücre ve (b) hücre standı

Gerçekleştirilecek elektrokimyasal reaksiyonun türüne bağlı olarak açık veya kapalı tip hücreler kullanılabilir. Eğer reaksiyon esnasında oluşan ürünler veya ara ürünler hava oksijeninden etkileniyorsa kapalı tip hücreler tercih edilir.

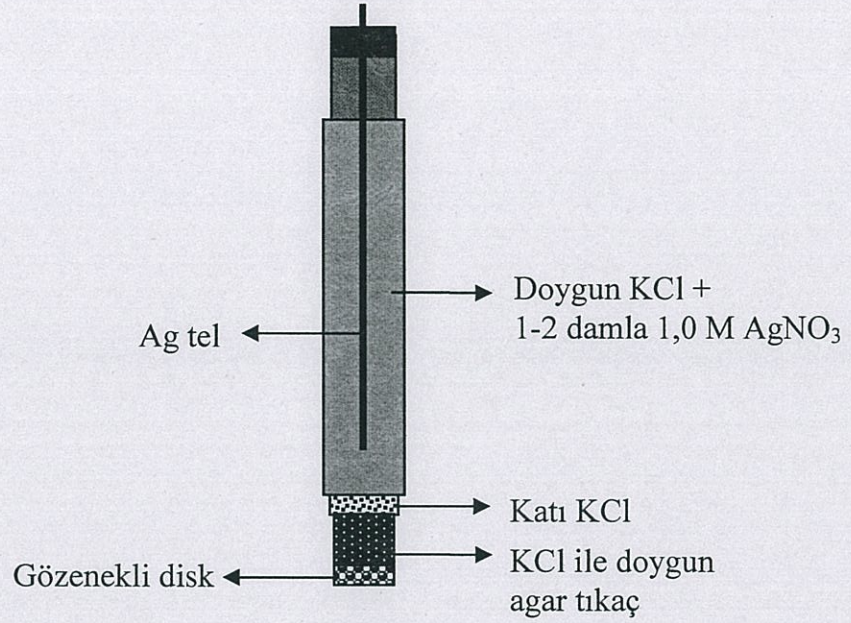
Elektrokimyasal çalışmalar, elektroaktif bileşenlerin hava ile oksidasyonunu engellemek amacıyla kapalı tipteki üç elektrotlu hücrede ve inert azot gazı atmosferinde gerçekleştirildi.

3.1.2. Elektrotlar

Üç elektrotlu bir hücrede çalışma, karşıt ve referans (Skoog *et al.* 1998) olmak üzere üç tip elektrot kullanılmaktadır.

i-Referans Elektrot: Çalışma elektrotunun potansiyelini belirlemek için potansiyostat tarafından potansiyeli referans olarak alınan elektrotlar referans elektrot olarak adlandırılır. Yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin tam olarak belirlenebilmesi, bağlantılardaki ve çözelti içindeki potansiyel kaybının önlenmesi ve ayrıca çözelti direncinin giderilmesi için referans elektrot kullanılmalıdır. Referans elektrotlar tüm voltametrik ölçümler için gereklidir.

Bilinen temel referans elektrotlardan birisi, standart hidrojen referans elektrottur (SHE). Geleneksel olarak standart hidrojen elektrotun potansiyeli tüm sıcaklıklarda sıfır volt olarak kabul edilir. Potansiyel ölçümlerinde kullanılan standart hidrojen elektrot, elektrot yüzeyinin hazırlanmasında ve reaktif aktivitelerinin kontrolünde karşılaşılan güçlükler nedeniyle uygulamada pek kullanışlı değildir. Bir referans elektrot kolay hazırlanabilmeli, belli bir akım aralığında tersinir davranmalı, gerilimin sıcaklıkla değişme katsayısı küçük olmalıdır. Sıralanan bu özelliklere tam olarak sahip olmayan standart hidrojen elektrotun yerini Hg, Ag gibi bir metal ile o metalin az çözünen tuzundan yapılmış, hazırlanması ve kullanımı daha kolay referans elektrotlar almıştır. En çok kullanılan referans elektrotlar, doymuş kalomel referans elektrot (DKE) ve gümüş-gümüş klorür (Ag/AgCl) referans elektrotlarıdır.



Şekil 3.2. Bir gümüş/gümüş klorür referans elektrot

Çok yaygın kullanılan Ag/AgCl referans elektrotu, elektrolitik yoldan AgCl ince tabakası ile kaplanan bir gümüş telin doymun potasyum klorür çözeltisine daldırılmasıyla elde edilir (Şekil 3.2). Ag/AgCl referans elektrotuna ait yarı hücre tepkimesi,



şeklindedir ve elektrot potansiyeli,

$$E = E^0_{\text{AgCl/Ag}} - 0.059 \log a_{\text{Cl}^-} \quad (3.2)$$

eşitliği ile verilir. Bu elektrotun potansiyeli standart hidrojen elektrota karşın 25 °C’de 0,199 V’dur.

Referans elektrotların potansiyeli zamanla değişebileceğinden dikkatli bir şekilde muhafaza edilmelidir. Ag/AgCl referans elektrotu kullanılarak ölçülen potansiyeller,

ölçülen değerden referans elektrotunun potansiyeli çıkartılmak suretiyle bulunabilir. Çalışmalarımızda laboratuvar şartlarında kolaylıkla hazırlanabilen ve oldukça kullanışlı olan Ag/AgCl/KCl (3,0 M) referans elektrotu kullanıldı.

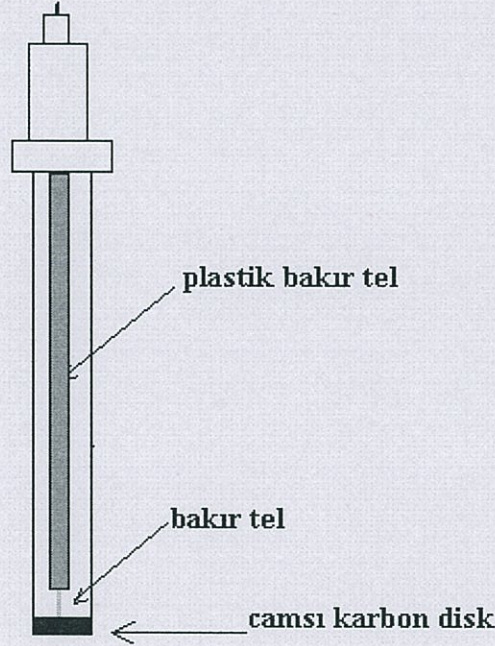
ii- Çalışma ve karşıt elektrotlar: Çalışma elektrotu, potansiyelin kontrol edildiği ve akımın ölçüldüğü elektrottur. Elektrokimyasal deneylerin birçoğu için, çalışma elektrotu altın, platin ve camısı karbon gibi “inert” bir materyaldir. Bu durumlarda, çalışma elektrotu, elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bir yüzey görevi üstlenir. Çalışma elektrotundaki elektron transferi nedeniyle oluşan elektriksel akım faradayik akım olarak tanımlanır. Çalışma elektrotundaki bu faradayik prosesle dengede olan karşı yöndeki elektron transferi karşıt elektrot tarafından sağlanır. Kısacası, karşıt elektrot devreyi tamamlamak için kullanılır.

Çalışma elektrotu referans elektrotun tersine kolayca polarize edilebilmeli yani gerilimi değiştirilebilmelidir. Elektrokimyasal bir hücrede çalışma elektrotu redüksiyon esnasında indirgenme reaksiyonunun cereyan ettiği katot olarak, oksidasyon esnasında ise yükseltgenme reaksiyonunun gerçekleştiği anot olarak görev yapmaktadır. Anodik ve katodik çalışmalarda elektrot materyalinin seçimi oldukça önemlidir (Weinberg 1972). Bundan dolayı elektrot materyali seçilirken aktivitesi ve yüzey morfolojisi göz önüne alınmalıdır. Katot materyali olarak civa, karbon, gümüş, demir, altın ve pek çok metal kullanılabilir. Anot materyali olarak da platin, karbon, altın veya çeşitli metal oksitler gibi daha sınırlı sayıda materyal kullanılır. Katot olarak kullanılan metaller, elektrolitik oksidasyon esnasında kolayca oksitlenebileceğinden anot olarak kullanılamazlar (Lund 1983).

Çalışmalarımızda camısı karbon disk, silisyum tabaka ve demir tel, çalışma elektrotu olarak kullanıldı.

Camsı karbon (GC) elektrot (Şekil 3.3) son on yılda elektroanalitik araştırmalarda çok fazla kullanılan bir elektrot olmuştur. Genellikle pahalı olmaması, oksitlenme kinetiğinin oldukça yavaş olması ve geniş potansiyel aralığında inert davranış

sergilemesi tercih edilme nedenleri olarak sıralanabilir. GC, poliakrilonitril veya fenolik aldehitler gibi yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerden yapılmaktadır. Böyle polimerler 600-800 C⁰'ye kadar ısıtıldığı zaman karbon haricindeki diğer elementler uçucu hale gelir ve bu muamele suresince hekzagonal sp² karbon bölgeleri oluşur. Daha sonra materyal yavaş bir şekilde basınç altında 1000, 2000 ve 3000 C⁰'ye kadar yavaş bir şekilde ısıtılır. Sonuç materyal kompozisyon, bağlanma ve direnç bakımından polikristalin grafitte benzerdir, fakat porozite, sertlik ve mekaniksel özellikler açısından oldukça farklıdır. GC'nin direnci çoğu elektroanalitik uygulamada ihmal edilebilecek kadar düşük bir değerdedir.

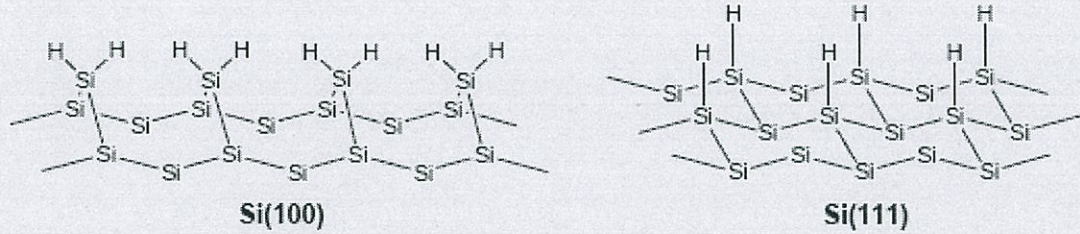


Şekil 3.3. Camsı karbon çalışma elektrotu

Elektrokimyasal analizlerde elektrot yüzeyinin temiz olması sonuçların güvenilirliği açısından oldukça önemlidir. Bu nedenle voltametrik ölçümlerden önce GC elektrotların yüzeyi aşağıda verilen prosedür izlenerek temizlendi.

- Al_2O_3 (1, 3 ve 10 μm) ile cilalama
- Pirana çözeltisinde (1:3, $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{SO}_4$) ve daha sonra saf su ile yıkama
- Doygun aktif karbon içeren asetonitril çözeltisinde ultrasonik banyoda 10 dk yıkama
- Sırasıyla saf su ve asetonitril içerisinde ultrasonik banyoda 10 dk yıkama

Endüstriyel uygulamalarda çoğunlukla taban olarak kullanılan silisyumun çok genel yüzey oryantasyonu Si(100) ve Si(111) seklindedir. Tek kristal silisyum yüzeyleri hava atmosferinde çok kolay bir şekilde okside olabilir ve sonuçta ince bir oksit tabakası oluşur. Oksitsiz hidrojen sonlu silikon yüzeyler yüksek vakum şartları altında atomik hidrojenin adsorpsiyonu ile oluşturulabilir. Hızlı ve etkili alternatif bir metot ise oksit tabakasının HF çözeltisi ile yıkanarak uzaklaştırılmasıdır. Ara yüzeydeki hidrojen atomları Si(100) yüzeyinde iki hidrojen atomuna bağlanırken (SiH_2), Si(111) yüzeyinde başlıca Si-H bağlanması gerçekleşmektedir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Hidrojen sonlu Si(100) ve Si(111) yüzeylerin şematik gösterimi

Çalışmalarımızda 100 oryantasyonuna sahip p-tipi (bor katkılı) silisyum (direnci 0,010-0,020 ohm.cm) elektrotlar kullanıldı. Modifikasyondan önce silisyum elektrotların temizlenmesi aşağıda verilen basamaklar izlenerek gerçekleştirildi.

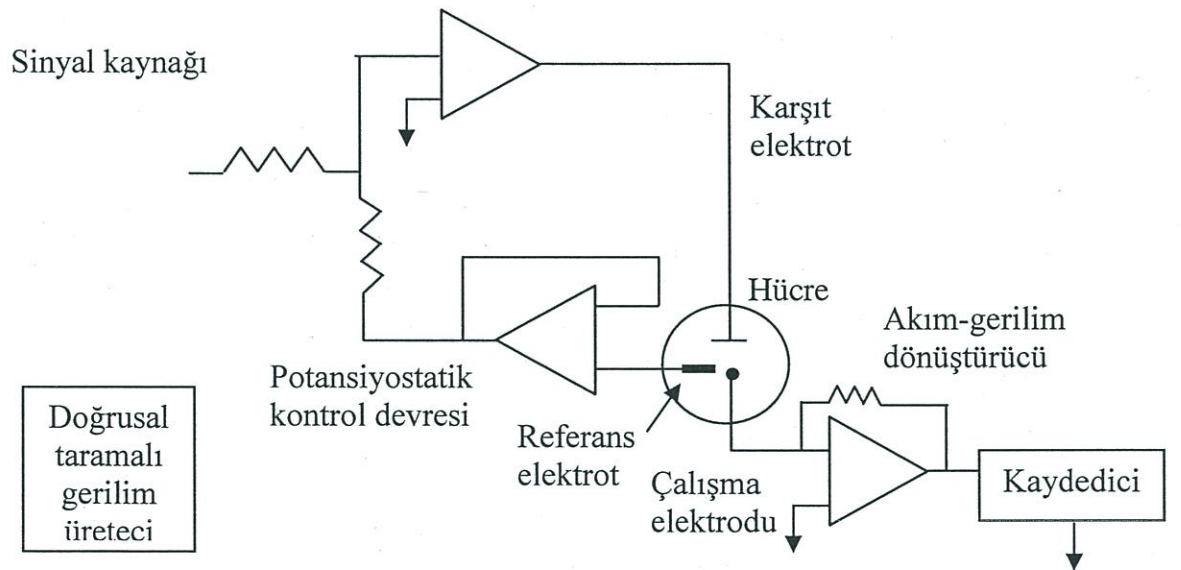
- Sırasıyla asetonitril, metanol ve saf su içerisinde ultrasonik banyoda 10 dk yıkama
- % 2'lik HF içerisinde ultrasonik banyoda 5 dk yıkama
- Yeniden su ve asetonitril çözeltisinde ultrasonik banyoda 10 dk yıkama
- Azot atmosferinde kurutma

3.1.3. Çözücü ve destekleyici elektrolit

Elektrokimya, incelenecek maddeyi çözebilecek kadar yüksek dielektrik sabitine, yüksek elektriksel iletkenliğe ve çok yüksek saflığa sahip çözücüler tercih edilir. Aynı zamanda kullanılacak bu çözücünün çalışılan potansiyelde inert olması yani çalışılan aralıkta reaksiyona girmemesi gerekir. Bu durum iletken tuz içinde geçerlidir. Çözücünün bu derece önemli olması nedeniyle, elektrokimyasal çalışmalardan önce detaylı bir şekilde çözücünün fiziksel ve kimyasal özellikleri araştırılmalıdır. Çalışmalarımızda çözücü olarak yüksek saflıkta saf su ve asetonitril (CH_3CN), destekleyici tuz olarak ise tetrabutylamonyum tetrafloroborat (TBABF_4) tuzu kullandı.

3.1.4. Elektrokimyasal analizör (Potansiyostat)

Potansiyostat, çalışma elektrotu ve referans elektrot arasındaki potansiyeli kontrol eden elektronik bir alettir. Potansiyostat bu kontrolü, karşıt elektrot vasıtasıyla hücre içinden akımı geçirerek sağlar. Hemen hemen bütün uygulamalarda, potansiyostat çalışma ve karşıt elektrot arasından geçen akımı ölçer. Bir potansiyostattaki kontrol edilebilen değişken, hücre potansiyeli ve ölçülebilen değişken ise hücre akımıdır. Elektroanalitik amaçlı olarak kullanılan bu cihazlar genel olarak dört ana bölümden oluşur (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Bir işlemsel yükselteçli potansiyostat

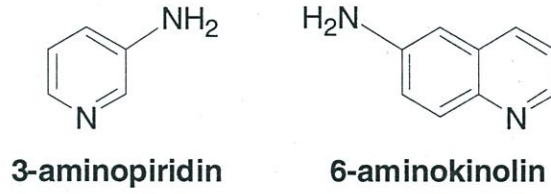
Cihazın sinyal jeneratörü, özellikleri incelenmek istenen numune ve tekniğe bağlı olarak AC (alternatif akım) veya DC (doğru akım) kaynağından oluşur. Elektroda uygulanan AC veya DC uyarma sinyali sonucu numune etkilenecek akım veya potansiyel şeklinde analitik bir sinyal oluşturur. Dedektörler tarafından bu analitik sinyal anlaşılabilir bir dille çevrilir. Genel olarak elektroanalitik tekniklerde, analitik sinyal elektrotlar vasıtasıyla elektrik akımına dönüştürülür.

Bu akım, sinyal işlemciye giriş sinyali olarak girer ve eğer değeri düşükse yükseltici vasıtasıyla artırılarak değişik işlemlere tabi tutulurlar. Elektroanalitik uygulamalarda kullanılan potansiyostatta sinyal jeneratöründen elde edilen sinyal potansiyostatik devreye verilir. Bu devreye elektrokimyasal bir hücre bağlıdır ve bu hücrede referans, çalışma ve karşıt elektrotlar bulunur. Referans elektrottan hiç akım geçmez, çünkü referans elektrotun bağlı olduğu devrenin yani, işlemsel yükselticinin giriş impedansı çok yüksektir. Ancak karşıt elektrottan akım geçer. Aslında sinyal karşıt elektrotta uygulanır ve bunun karşılığında çalışma elektrotunda meydana gelen akım bir işlemsel yükselticiyle yükseltilerek ölçülür.

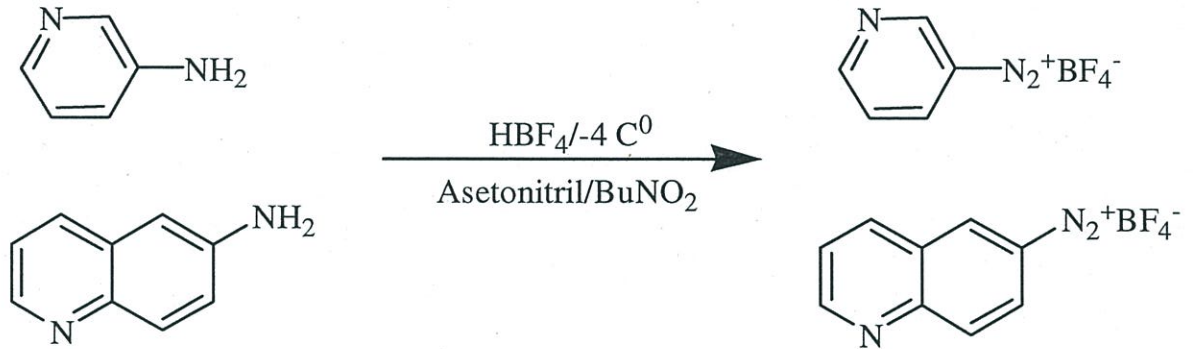
Elektrokimyasal çalışmalarda BAS100W marka işlemsel yükselteçli elektrokimyasal analizör kullanıldı. Bu potansiyostat yardımıyla dönüşümlü voltametri, doğrusal taramalı voltametri, kronoamperometri, polarografi, kulometri ve potansiyel kontrollü elektroliz gibi değişik teknikler kullanılarak elektrokimyasal analizler yapılabilir.

3.1.5. Diazonyum tuz sentezi ve ex-sitü ve in-sitü şartlarda elektrot yüzeylerinin modifikasyonu

Karbon, silisyum ve demir yüzeylerinin kovalent bir şekilde modifikasyonu için 3-aminopiridin ve 6-aminokinolin molekülleri kullanılacaktır. Bu bileşiklerin NH_2 grubu içermesi, çalışmamızın amacını oluşturan diazonyum tuzunu elde etme ve bu diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesiyle katı elektrot yüzeylerinin kolayca modifikasyonu açısından önemlidir.



Diazonyum tuz sentezi literatürde verilen prosedür ile gerçekleştirildi (Baranton and Belanger). İlk aşamada 6-aminokinolin veya 3-aminopiridin (0,01 mol) 6 ml HBF_4 içerisinde çözününceye kadar karıştırıldı ve bu esnada sıcaklık tuz-buz banyosuyla -4°C 'ye ayarlandı. Karıştırılan her bir çözeltiye 0,01 mol t-butilnitritin (BuNO_2) 3 ml asetonitril içerisindeki çözeltisinden damla damla ilave edildi. BuNO_2 ilavesinden sonra her bir çözelti 45 dakika karıştırıldı ve diazonyum tuzlarının çökmesi için $+4^\circ\text{C}$ 'de bekletildi (Şekil 3.6).

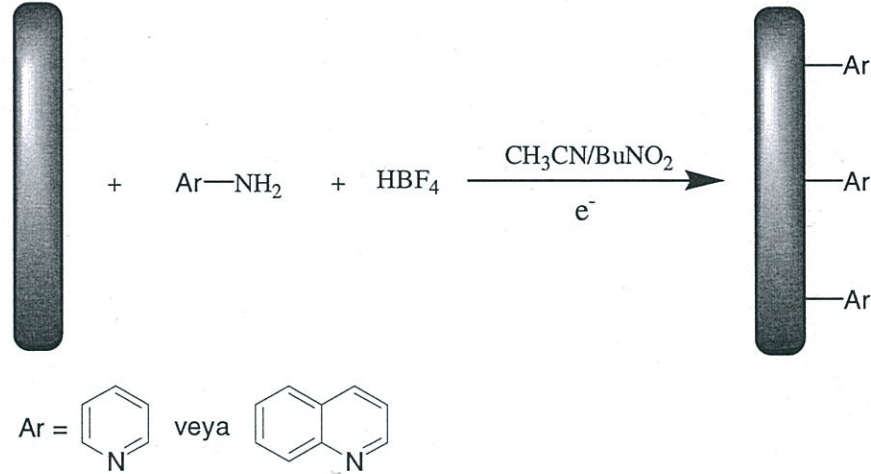


Şekil 3.6. Piridin ve kinolin diazonyum tuzlarının kimyasal olarak sentezi

Reaksiyon sonucunda piridin için diazonyum tuzuna karşılık gelen bir çökelek oluşumu belirlenmedi, kinolin için ise katıların oluşumu ancak üç hafta gibi uzun bir süre sonrasında belirlenebildi. Söz konusu çökelek eter ile yıkandıktan sonra modifikasyon işlemi için 0,1 M TBABF_4 içeren asetonitril içerisinde çözüldü. Bu çözelti kullanılarak voltametri tekniği ile diazonyum tuzunun indirgenme potansiyel aralığı belirlendi. Belirlenen potansiyel aralığında (başlangıç potansiyeli $+0,4\text{ V}$ ve dönüşüm potansiyeli $-1,3\text{ V}$) tarama yapılarak GC yüzeyin modifikasyonu elektrokimyasal indirgenme ile gerçekleştirildi.

Diazonyum tuzu sentezi esnasında, piridin ve kinolin gibi heteroatomlu halkaların çözünürlüklerinin fazla olması nedeniyle, oluşması beklenen tuzların su fazından alınabilmesi ve özellikle kinolin diazonyum tuzunun uzun süre kararlı olmaması gibi bazı problemlerle karşılaşıldığından, diazonyum tuzlarının elektrokimyasal hücre içerisinde in-sitü olarak sentezi yapıldı. İn-sitü şartlarda oluşan diazonyum katyonları ile elektrot yüzeylerinin modifikasyonu iki aşamada gerçekleştirildi (Şekil 3.7). Elektrokimyasal hücrede yapılan ilk aşamada 1,0 mM 3-aminopiridin veya 6-aminokinolin içeren HBF_4 çözeltisine 0,1 M BuNO_2 /asetonitril ilave edildi ve karışım $-4\text{ }^\circ\text{C}$ 'de karıştırıldı (Baranton *et al.* 2005).

İkinci aşamada ise bu çözelti içerisinde yer alan çalışma elektrotuna her bir tuzun indirgenmesi için gerekli olan potansiyel uygulanarak elektrot yüzeylerinin modifikasyonu gerçekleştirildi.



Şekil 3.7. Elektrot yüzeylerinin in-sitü şartlarda modifikasyonu

3.2. Yöntemler

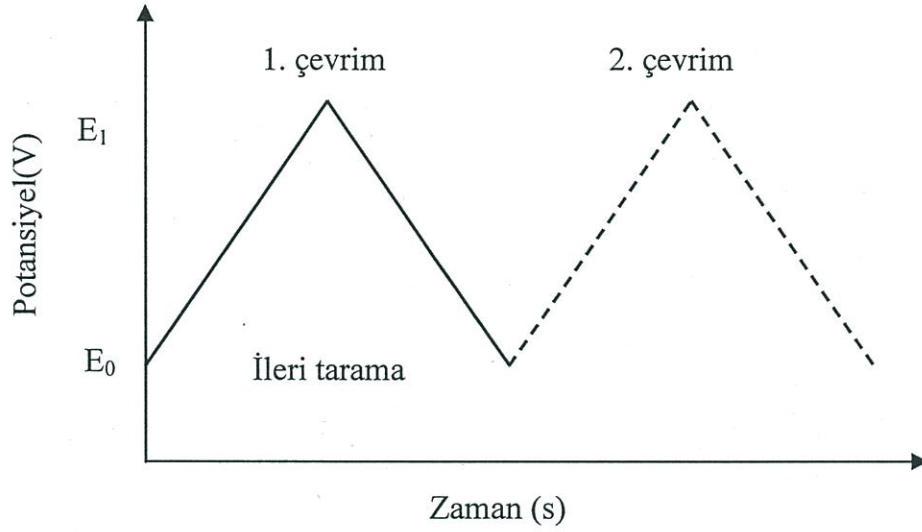
3.2.1. Elektrokimyasal yöntemler-voltametri

Voltametri, çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında değeri zamanla değişen potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesine dayanan ve analit hakkında bilgi

edinilen bir grup elektroanalitik yöntemi kapsar (Skoog *et al.* 1998). Genel olarak voltametrinde kullanılan çalışma elektrotları, polarizasyonu artırmak için yüzey alanları birkaç milimetre kare ve bazı uygulamalarda ise birkaç mikrometre kare veya daha küçük olan mikroelettrotlardır.

Tarihsel olarak voltametri, Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından 1920'lerin başlarında, voltametrinin özel bir tipi olan polarografi tekniğine dayanılarak geliştirilmiştir (Heyrovsky 1922). Voltametrinin hala önemli bir kolu olan polarografinin diğer voltametrik tekniklerden en büyük farkı ise çalışma elektrotu olarak damlayan civa elektrotun kullanılmasıdır. Voltametri, elektrokimyasal reaksiyonlarla ilgili kalitatif bilgilerin aydınlatılmasında kullanılan en yaygın tekniktir. Ayrıca voltametri, birçok analitik amaçlı çalışmanın yanı sıra çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının incelenmesi, yüzeydeki adsorbsiyon olaylarının araştırılması ve kimyasal olarak modifiye edilen elektrot yüzeylerinde cereyan eden elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması gibi amaçlar içinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Günümüzde özellikle ilaç endüstrisinde önemli olan birçok ürünün analizi voltametri ile yapılmaktadır. Ayrıca voltametri sıvı kromatografisi ile birleştirilerek, çeşitli kompleks karışımların analizinde kullanılabilecek güçlü sistemler geliştirilmiştir.

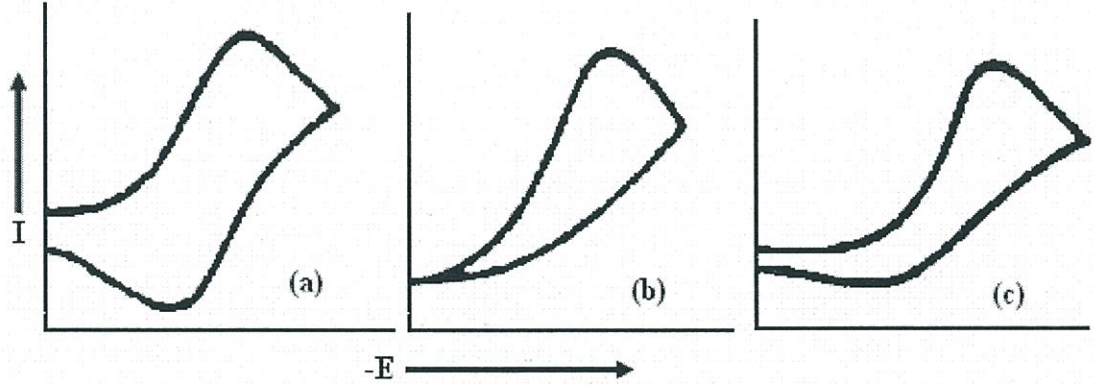
Voltametrinde elektrokimyasal hücreye değiştirilebilen potansiyel uyarma sinyalleri uygulanarak metodun temelini teşkil eden karakteristik akım-potansiyel eğrileri oluşturulur. Voltametri yöntemi uyarma sinyaline bağlı olarak doğrusal taramalı voltametri, dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametrisi ve kare dalga voltametrisi olmak üzere dört grup altında incelenir. Ancak, pratikte yaygın olarak üçgen dalga fonksiyonlu uyarma sinyali uygulanarak sigmoidal akım-potansiyel eğrilerinin elde edildiği dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmaktadır.



Şekil 3.8. Dönüşümlü voltametrde zamana bağlı potansiyel değişimi

Özellikle elektrokimyasal reaksiyonlarla ilgili kalitatif bilgilerin aydınlatılmasında kullanılan bu teknik de potansiyel bir başlangıç potansiyelinden (E_0) başlanarak belirli bir tarama hızıyla bir dönüşüm potansiyeline (E_1) kadar değiştirilir (Şekil 3.8). Dönüşüm potansiyeline ulaşıldığında beklemeksizin tekrar aynı doğrusal eğimle yani aynı tarama hızıyla başlangıç potansiyeline geri dönülür. Bu şekilde tarama istenildiği kadar tekrarlanır ve tarama hızı 0,01 mV/s'den 100000 V/s'e kadar değiştirilebilir. Tüm bu potansiyel taraması sonucunda çalışma elektrotunda meydana gelen akım potansiyele karşı grafik edilir. Bu akım-potansiyel eğrilerine voltamogram adı verilir.

Reaksiyon mekanizmasına bağlı olarak voltamogramlar, değişik şekiller almaktadır. Voltamogramlar; dönüşümlü, dönüşümsüz ya da yarı dönüşümlü (önce elektron transferi daha sonrada kimyasal reaksiyonun gerçekleştiği EC tipi dönüşümlü) olabilir. Genel olarak elektron transfer hızı, kütle transfer hızı ve elektrotta meydana gelen reaksiyonlar bir voltamogramın şeklini belirleyici unsurlardır.



Şekil 3.9. (a) Dönüşümlü, (b) dönüşümsüz ve (c) yarı dönüşümlü voltamogramlar

Dönüşümlü bir reaksiyon için voltamogram Şekil 3.9.a'daki gibidir.



İleri yöndeki taramada bir elektroredüksiyon meydana gelmişse, tarama tersine çevrildiği zaman oluşan pik indirgenme sırasında oluşan ürünün elektrotta yeniden yükseltgenmesi ile meydana gelir. Dönüşümlü voltametrde elde edilen pikin maksimum akım değeri I_p , Randles-Sevcik eşitliği (Eşitlik 3.4) ile verilir (Malachuk 1969). Sabit bir tarama hızı uygulandığında, I_p değeri maddenin derişimi ile orantılıdır ve bundan yararlanılarak nicel analiz yapılabilir.

$$I_p = 2.687 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (3.4)$$

Bu eşitlikte, I_p , pik akımı (amper); n , alınan-verilen elektron sayısı; A , elektrot yüzey alanı (cm^2); D , difüzyon katsayısı (cm^2/s); C , konsantrasyon (mol/cm^3); v , tarama hızı (V/s) olarak verilir.

Dönüşümsüz reaksiyonlarda (Şekil 3.9.b) ise, geri dönüşüm taramasında herhangi bir pik akımı gözlenmez. Tarama hızı ne olursa olsun geri dönüşüme ait herhangi bir pikin görülmemesi, burada gerçekleşen reaksiyonun tamamen dönüşümsüz olduğunu gösterir.



Önce elektron transferi daha sonra kimyasal reaksiyondan kaynaklanan yarı dönüşümlü voltamogram Şekil 3.9.c'deki gibi gösterilebilir. Küçük bir dönüşüm pikinin gözleendiği bu sistem için değişik tarama hızlarında yapılan denemelerde, yüksek hızlarda anodik pikin boyu katodik pike ulaşırken, düşük hızlarda anodik pik kaybolmaktadır. Bu durum reaksiyonun,



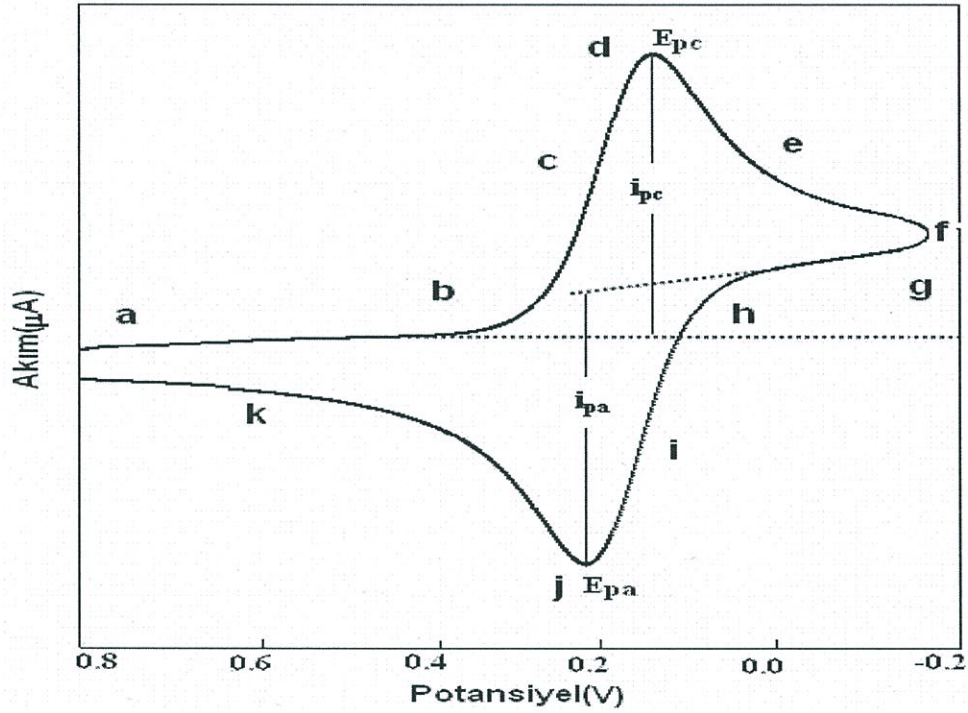
şeklinde olduğunu göstermektedir. Burada voltamogramın tarama hızına bağımlılığı elektron transfer hızı ile k_1 , hız sabitinin büyüklüğüne bağlıdır. Eğer k_1 çok küçükse, her zaman anodik pik gözlemek mümkündür. Çünkü, anodik pikin oluşumuna sebep olan materyal k_1 hızıyla henüz Z'ye dönüşmemiştir. k_1 'in büyük bir değere sahip olduğu durumda ise kısa bir sürede oluşan tüm redüktant Z'ye dönüşeceğinden düşük tarama hızlarında anodik pik gözlenmezken, yüksek tarama hızlarında küçük bir pik elde edilir. Kısacası, değişik tarama hızlarında alınan voltamogramlardaki pik akımları (I_p) karşılaştırılarak reaksiyon mekanizmaları aydınlatılabilir.

Dönüşümlü voltametrinin uygulamasına klasik bir örnek olarak 6,0 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ve 1,0 M olan KNO_3 içeren çözeltinin +0,8 V ile -0,2 V arasında, 50 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı şekil 3.10'da verilmektedir (Evans *et al.* 1983). Çalışma ve karşıt elektrot platin, referans elektrot ise doymuş kalomel elektrottur. +0,8 V'luk başlangıç potansiyelinde (a noktası) zayıf bir anodik akım gözlenir ve tarama devam

ettikçe hemen sıfıra iner. Bu ilk negatif akım, suyun yükseltgenerek oksijen vermesi sonucu oluşur. Katodik yöndeki taramada +0,7 ile +0,4 V arasında elektrot potansiyeli Fe^{+3} iyonlarının indirgenmesini sağlayacak kadar yeterince negatif olmadığından, b noktasına kadar herhangi bir akım gözlenmez. Potansiyel +0,4 V'a gelince Fe^{+3} elektroaktif türlerinin, Fe^{+2} türlerine indirgenmesi sebebiyle, bir katodik akım gözlenir. Burada çalışma elektrotu üzerinde meydana gelen reaksiyon;



şeklindedir.



Şekil 3.10. 6,0 mM $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ ve 1,0 M olan KNO_3 içeren çözeltinin dönüşümlü voltamogramı, tarama hızı 50 mV/s

Voltamogramda b'den d'ye kadar olan bölgede, Fe(CN)_6^{-3} 'ün yüzey derişimi gittikçe azalırken, akımda hızlı bir artış olur. Pik akımı iki bileşenden meydana gelir. Birisi, analitin yüzey derişimini Nernst eşitliğiyle verilen denge derişimine eşitlemek için gerekli başlangıç akım artışı, diğeri ise normal difüzyon kontrollü akımdır. Daha sonra

akım, difüzyon tabakasının genişlemesi sonucu hızla azalır (d noktasından f noktasına kadar). -0,2 V'da (f noktası) tarama yönü tersine çevrilir. Tarama, anodik yöne doğru çevrilmiş olmasına rağmen akım katodik olmaya devam eder. Çünkü, çalışma elektrotunun potansiyeli halen $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ 'ün indirgenmesine yetecek kadar negatiftir. Potansiyel Fe^{+2} iyonlarının yükseltgenmesini sağlayacak kadar pozitif olduğunda $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ 'ün indirgenmesi daha fazla devam etmez, akım sıfıra gider ve sonra anodik olur. Anodik akım, ileri yöndeki tarama sırasında yüzeye yakın bölgelerde biriken $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ 'ün yeniden yükseltgenmesi sonucu oluşur. Bu anodik akım sonucu anodik bir pik oluşur (j noktası) ve aynı şekilde Nernst difüzyon tabakasındaki iyonların konsantrasyonu azalacağından difüzyon etkisiyle k noktasına kadar akım azalır. Dönüşümlü bir elektrot reaksiyonu için anodik ve katodik pik akımları mutlak değer olarak yaklaşık birbirlerine eşittir. Ayrıca böyle bir sistem için, anodik pik potansiyeli, E_{pa} , ile katodik pik potansiyeli, E_{pc} , arasında $(0.059/n)$ V (n =transfer edilen elektron sayısı) değerinde bir potansiyel farkı olmalıdır ve bu iki pik potansiyelinin orta noktası, söz konusu redoks çiftinin formal potansiyeline (E^0) eşittir. Genel olarak tersinir bir elektrot reaksiyonu için pik akımı tarama hızı ile artmasına rağmen, pik potansiyeli tarama hızından bağımsızdır; fakat dönüşüm potansiyeli ve tarama sayısına bağlıdır.

3.2.2. Moleküler absorpsiyon ve emisyonu dayanan yöntemler

Kullanılan yöntemlerden, absorpsiyon ölçümüne dayananlar aşağıda ayrı ayrı açıklanmıştır.

3.2.2.a. Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-vis)

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



M ile $h\nu$ fotonu arasındaki reaksiyon ürünü, elektronik olarak uyarılmış M^* ile gösterilen türdür. Uyarılmış türlerin ömürleri kısa olup (10^{-14} s) çeşitli durulma süreçleriyle başka türlere dönüşürler. En yaygın durulma tipi uyarılma enerjisinin ısıya dönüştüğü durumdur.

UV ve görünür bölgede spektrofotometrik ölçümler nitel ve nicel analizde en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Maddenin ışığı soğurma (absorplama) derecesini ölçmek ve bundan yararlanarak derişimi saptamak için, soğurma ile derişim arasındaki ilişki bilinmelidir. Monokromatik (tek dalga boylu ışımaya) ve I_0 şiddetindeki bir ışık demeti, kalınlığı b cm olan bir tüpte bulunan çözeltideki herhangi bir molekül tarafından absorplandığında şiddeti azalır ve tüpü I şiddetinde terk eder. Moleküllerin seçilen dalga boyundaki ışığı absorplaması sonucu ortaya çıkan azalma Lambert-Beer eşitliği ile verilir.

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc = A \quad (3.10)$$

Bu eşitlikte, A ; absorbans, I_0 ; örnek kabına giren ışığın şiddeti, I ; örnek kabını terk eden ışığın şiddeti, ϵ ; Molar absorpsiyon katsayısı ($L/mol.cm$), b ; örnek kabının kalınlığı (cm), c ; derişim (mol/L)'dir.

Örnek kabını terk eden ve kaba giren ışık şiddetleri arasındaki orana geçirgenlik (T) denir.

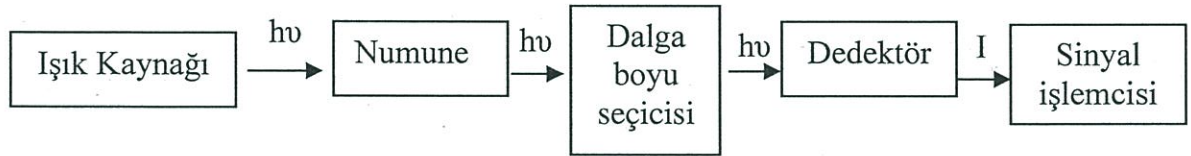
$$\frac{I}{I_0} = T = 10^{-\epsilon bc} \quad (3.11)$$

Absorbans ile geçirgenlik arasında,

$$A = -\log T = 2 - \log \% T \quad (3.12)$$

ilişkisi vardır ve %T, yüzde geçirgenlik adını alır.

Maddenin ışığı absorptlamasını incelemek için spektrofotometre adı verilen bir düzenek kullanılır (Şekil 3.11) ve başlıca ışık kaynağı, monokromatör, örnek kabı ve dedektörden oluşur. Bu tür cihazlarda, radyasyon kaynağı olarak UV ve görünür bölgede ışıma yapan tungsten, hidrojen veya döteryum ve ksenon lambalar gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Sıvı numuneler için örnek kabı olarak 200-320 nm dalga boyu aralığında kuartz, 320-700 nm aralığındaki bölgede ise cam küvetler kullanılabilir. Ayrıca katı numuneler için optikçe transparant elektrotlar (OTE) üzerine adsorplanmış katı materyaller ile ölçüm yapılabilir. Örneğin ışığı absorptlayıp absorptlamadığını anlamak için, ışık kaynağından gelen ışığın şiddeti dedektör ile ölçülür. UV ve görünür bölgede fotovoltaiik veya fotoiletken dedektörler, fototüpler ve fotoçoğaltıcı tüpler dedektör olarak kullanılmaktadır. Spektrofotometrelerde bu ana bileşenlerden başka ışığı toplamak, yansıtmak, bölmek amacıyla mercekler, aynalar, ışık bölücüler de kullanılır.

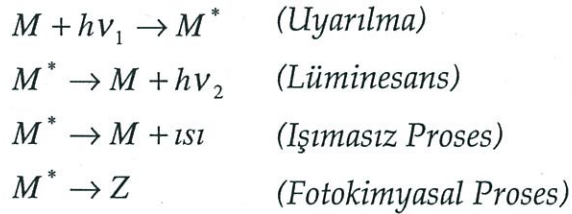


Şekil 3.11. Moleküler absorpsiyon cihazları için genel şema

Çeşitli kromofor grupların (bir molekülde belli bir dalgaboyu aralığındaki ışığın absorpsiyonundan sorumlu olan fonksiyonel gruplar) absorpsiyon bantları geniş oldukları için birbirleriyle örtüşürler ve bu nedenle UV ve görünür bölge spektroskopisi ile nitel analiz çok yapılmaz. Diğer taraftan bu yöntem nicel analiz için oldukça uygundur.

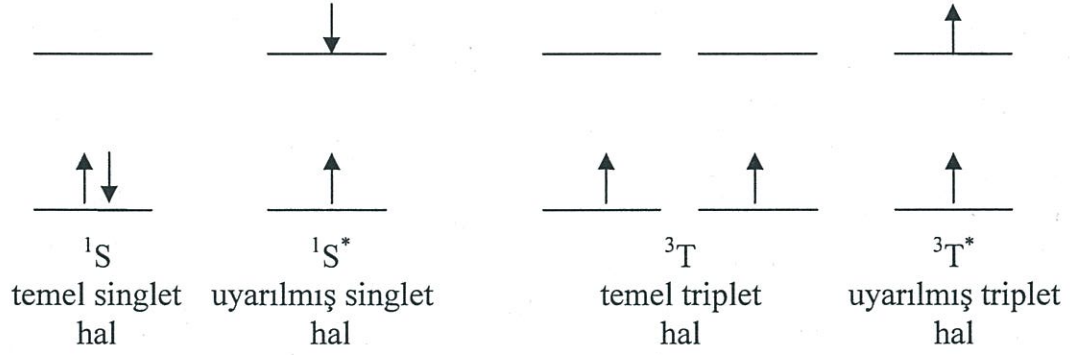
3.2.2.b. Lüminesans spektroskopisi

Moleküller uygun enerjideki fotonlarla etkileştiklerinde bu fotonları absorblayarak uyarılmış hale geçerler. Uyarılmış moleküller, bu kararsız durumdan fazla enerjilerini üç farklı şekilde atarak temel hale dönmek isterler. Molekül temel enerji düzeyine dönerken fazla enerjisinin tümünü veya bir kısmını ışık şeklinde atabilir ve böylece sistemden bir ışık yayılması (ışık emisyonu) gözlenir. Bu ışık yayılması olayına genel olarak lüminesans denir. Bir molekülün elektronik enerji düzeyleri, titreşim enerji düzeylerinin üst üste çakışmasına olanak sağlayacak kadar yakın ise ışık absorpsiyonu sonucu oluşan uyarılmış bir molekül fazla enerjisini tamamen veya kısmen ışımasıyla da atabilir. Durulma uyarılmış türlerin yeni türler oluşturmak için ayrışmasıyla da gerçekleşebilir. Bu tür işleme fotokimyasal reaksiyon denir.



Bu olaylar arasındaki farkın anlaşılması için singlet/triplet uyarılmış hallerin konfigürasyonu incelenmelidir.

Bir molekülün bir çift elektronundan biri daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılırsa ya bir singlet ya da bir triplet hal meydana gelir. Uyarılmış singlet halde, uyarılmış elektronun spini hala temel haldeki elektron ile eşleşmiş durumdadır. Bununla beraber triplet halde iki elektronun spinleri eşleşmemiş durumda ve böylece paralel durumdadırlar. Bu haller oklar spin yönünü göstermek üzere Şekil 3.12'de verilmektedir.

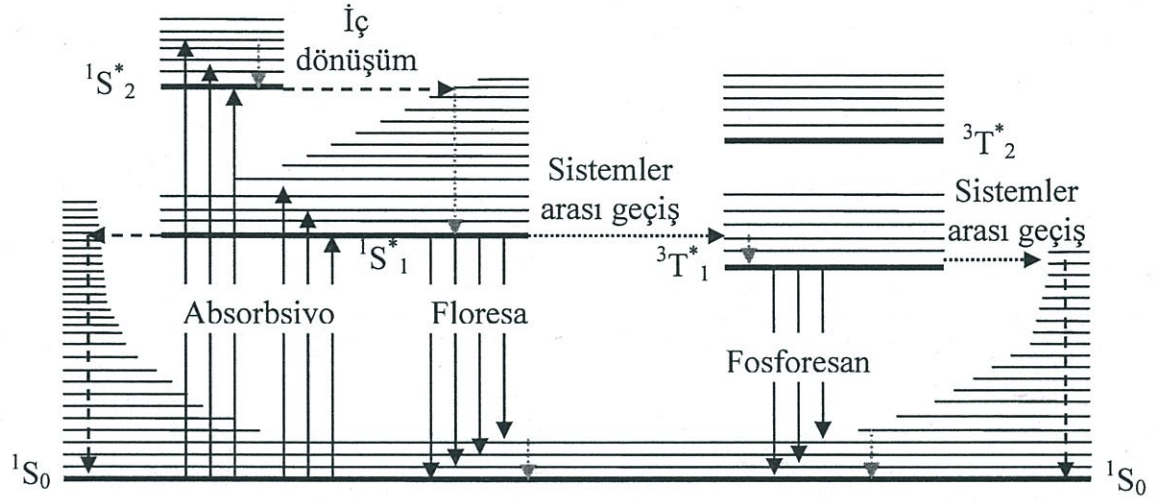


Şekil 3.12. Singlet ve triplet haller

Singlet/triplet geçişi singlet/singlet geçişine göre önemli derecede daha az olasıdır. Bunun sonucu olarak bir uyarılmış triplet halin ortalama ömrü 10^{-4} saniyeden bir kaç saniyeye kadar uzayabilir. Bir singlet halin ortalama ömrü ise 10^{-5} - 10^{-8} s kadardır. Ayrıca temel haldeki bir molekülün ışınlı, bir uyarılmış triplet hale uyarılması düşük bir olasılığa sahiptir.

Bir molekülde elektromanyetik radyasyonun absorpsiyonunun gerçekleşmesi ve bunun neticesinde gözlenebilecek olaylar şekil 3.13’de görülmektedir. Şekilde en alttaki koyu yatay çizgi, normal olarak singlet haldeki molekülün temel hal enerjisini göstermekte olup, S^0 ile ifade edilmiştir. Oda sıcaklığında bu hal, bir çözeltideki moleküllerin hemen tamamının enerjisini gösterir. En üstteki koyu çizgiler, üç uyarılmış elektronik halin temel titreşim halleri için enerji seviyelerini göstermektedir. Soldaki iki çizgiden birinci (S_1) ve ikinci (S_2) farklı elektronik singlet halleri gösterir. Sağdaki tek çizgi (T_1) birinci elektronik triplet halin enerjisini belirtmektedir.

Fotofiziksel prosesler uyarılmış haller arasındaki iç dönüşüm veya temel hal ile uyarılmış haller arasındaki transferler olarak tanımlanırlar. Önemli fotofiziksel prosesler sırasıyla şöyle açıklanabilir:



Şekil 3.13. Işımalı ve ışımasız geçişlerin genel olarak gösterimi

i-Absorpsiyon: Singlet temel halden singlet uyarılmış hale olan ve spektroskopik olarak müsaade edilen bir geçiştir.



Singlet/singlet absorpsiyonu 10^{-15} saniyelik bir zaman da gerçekleşir.

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



Bu ışımalı geçiş 10^{-8} saniyede gerçekleşir ve hız sabiti k_f şeklinde verilir.

iii- Fosforesans: Uyarılmış elektronik halin enerji kaybetmesi, fosforesans yoluyla da olabilir. Triplet bir halde sistemler arası geçişten sonra, fosforesans ile biraz daha sönüm gerçekleşir. Sistem triplet uyarılmış halden singlet temel hale ışımalı olarak geçiş yapar.



Bu olayın gerçekleşmesi için elektron spin değiştirmelidir. Bu nedenle yasaklanmış bir geçiş olarak bilinir. Sistemin uyarılmış singlet halden uyarılmış triplet hale geçiş yaptıktan sonra temel hale dönebilmesi için sınırlı sayıda proses vardır.

Bir triplet/singlet geçişi singlet/singlet dönüşümüne göre çok daha az mümkün olduğundan önceden belirtildiği gibi, uyarılmış triplet halin ömrü, emisyonu göre 10^{-4} saniyeden 10 saniye veya daha fazla süreye kadar olabilir. Böylece, böyle bir geçişten kaynaklanan emisyon, ışınlama kesildikten sonra biraz daha sürebilir. Bu prosesin hız sabiti k_p olarak verilir.

iv-Titreşimsel Durulma: Elektronik uyarılma sırasında bir molekül bir çok titreşim seviyesinden herhangi birine uyarılabilir. Ancak çözelti ortamında uyarılmış türlerin molekülleri ile çözücü molekülleri arasındaki çarpışmalar sonucu enerji kaybedilir. Titreşim enerji seviyeleri bakımından uyarılmış bir molekülün ortalama ömrü 10^{-12} s veya daha az olup, bu süre elektronik olarak uyarılmış bir halin ortalama ömründen önemli derecede daha kısa olduğundan, durulma işlemi çok etkilidir.

v-İç Dönüşüm: İç dönüşüm terimi, bir molekülün, ışın yaymadan daha düşük bir elektronik enerji seviyesine geçmesi ile ilgili molekül içi olayları ifade eder. İki elektronik enerji seviyesi, titreşim enerji seviyelerinde bir örtüşme görülecek kadar birbirlerine yakınsa, iç dönüşüm özellikle etkilidir.



Sistem temel hale geçerken sahip olduğu enerjiyi moleküler çarpışmalarla çevresine ısı şeklinde yaymaktadır. Bu ısı, sadece moleküllerin kinetik enerjilerinde bir artışa neden olacak kadardır. İç dönüşüm 10^{-12} saniyede gerçekleşir; hız sabiti k_{ic} olarak verilir.

vi-Dış dönüşüm: Uyarılmış bir elektronik halin sönümlenmesi, uyarılmış molekül ve çözücü veya diğer çözünenler arasındaki etkileşimi ve enerji aktarılmasını içerebilir. Bu olaylara topluca dış dönüşüm veya çarpışma ile sönüm denir. En düşük uyarılmış singlet ve triplet halden temel hale ışımasız geçiş, iç dönüşümle olduğu kadar dış dönüşüm ile de ilgili olabilir.

vii- Sistemler Arası Geçiş: Sistemler arası geçiş, uyarılmış bir elektronun spininin ters döndüğü bir olaydır ve molekülün multiplisitesinde bir değişme olur. Bu nedenle yasaklanmış bir geçiştir. İç dönüşümde olduğu gibi, eğer iki halin titreşim seviyeleri örtüşürse, bu geçişin olasılığı artar. Singlet/triplet geçişi bu duruma en güzel örnektir.



Burada en düşük singlet titreşim seviyesi, daha yüksek triplet titreşim seviyelerinin biri ile örtüşmektedir ve böylece spin halinde bir değişme daha muhtemeldir. Böyle bir olayın hız sabiti k_{isc} şeklinde gösterilir.

Sistemler arası geçiş, iyot veya brom gibi ağır atomları içeren moleküllerde çok yaygındır. Böyle atomların varlığında, spin/orbital etkileşimleri artar ve böylece spinde bir değişme daha tercih edilir. Çözeltide moleküler oksijen gibi paramanyetik türlerin varlığı da sistemler arası geçişi artırır ve floresans ta bir azalma meydana gelir.

Bir diğer sistemler arası geçiş olayı ise triplet uyarılmış halden singlet temel hale olan geçiştir.



Prosesin hız sabiti bir k_{isc}' şeklindedir.

3.2.2.c. İnfrared bölge (IR) spektroskopisi

Elektromanyetik spektrumun dalga boyu 0.78 μm ile 1000 μm arasında kalan bölgesine "İnfrared bölgesi" adı verilir. İnfrared absorpsiyon spektroskopisi aynı zamanda titreşim spektroskopisi olarak da adlandırılır. Bunun sebebi bu spektroskopinin temelini, infrared ışınlarının sadece molekülün titreşim hareketleri esnasındaki absorpsiyonuna dayanmasıdır. Burada kullanılan infrared ışınması UV ve görünür bölge ışınması gibi elektronik geçişleri sağlayacak kadar yüksek enerjili olmadığından dolayı ancak moleküldeki dönme ve titreşim düzeyleri arasındaki geçişleri sağlamaktadır (Skoog *et al.* 1998).

Bir molekülün infrared ışınını absorplayabilmesi için dipol momentinde net bir değişimin olması gerekmektedir. Molekül üzerine gönderilen infrared ışının frekansı, molekülün titreşim frekansına eşit olduğu zaman ancak bir absorpsiyon söz konusu olabilir. Örneğin HCl molekülünde, Cl elektronegatif bir element olduğu için H-Cl arasındaki bağ elektronları Cl atomu tarafından daha fazla çekilecektir. Yani simetrik bir yük dağılımı söz konusu olmayacak ve elektronlar Cl atomu etrafında yoğunlaşacaktır. Dolayısıyla polar HCl molekülü için net bir dipol momentten bahsedilebilir. O₂, N₂ ve Cl₂ gibi apolar moleküllerde titreşim ve dönme hareketleri sırasında net bir dipol moment değişimi olmadığı için, bu moleküller IR aktif değildir.

IR spektroskopisinde katı, sıvı, gaz ve çözelti halindeki örneklerin spektrumları alınabilir. İncelenecek numunelerin hazırlanması katı, sıvı ve gaz halindeki örnekler için farklılık gösterir. Bu yöntemde amaç herhangi bir bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak veya yapısındaki değişiklikleri incelemektir. Bileşiğin alınan IR spektrumu ile yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğuna dair bir bilgi edinilebilir. Bu yöntem tek başına aydınlatıcı olmamakla birlikte ancak diğer spektroskopik yöntemlerde destekleyici olarak kullanılmaktadır. Hem cihaz, hem de uygulama açısından infrared spektrumu yakın (0.78 μm -12.5 μm), orta (2.5 μm -15 μm) ve uzak (15 μm -1000 μm) infrared olmak üzere bölgeye ayrılır.

Uzak infrared bölgenin en önemli kullanım alanı, absorpsiyon ölçümlerine dayanan inorganik ve metal organik bileşiklerin yapılarının tayinidir. Orta infrared bölge ise, organik ve biyokimyasal maddelerin yapılarının aydınlatılmasında oldukça büyük bir öneme sahiptir. Spektrumun yakın infrared bölgesi (NIR), su, proteinler, düşük molekül kütleli hidrokarbonlar ve band aralığı enerjisi 1,5 eV'dan daha küçük olan yarıiletken maddelerin tayinlerinde kullanılır. Ayrıca, IR spektrumunda 4000-1300 cm^{-1} arasını kapsayan bölge foksiyonel grup bölgesi, 1300-400 cm^{-1} arasını kapsayan bölge ise küçük yapısal değişiklikleri veren parmak izi bölgesi olarak adlandırılır. Bir molekülün infrared absorpsiyon spektrumu, moleküller hakkında oldukça fazla bilgi edinilen spektrumlardan birisidir. Bir molekülün sadece optik izomerlerinin infrared spektrumları birbirinin aynısıdır. Bu nedenle erime noktası, kaynama noktası elementel analiz sonuçları kırılma indisi gibi bilgilerle birlikte kullanıldığı zaman infrared spektrumları maddenin nitel analizi açısından vazgeçilmez bir bilgi kaynağıdır. İnfrared spektrofotometresinin gaz kromatografi aleti çıkışına yerleştirilmesi ile birbirinden ayrılan bileşenlerin belirlenmesi de mümkündür. Bir tepkimede oluşan kimyasal değişimler, endüstride üretilen bir maddenin verimi ve bir maddede bulunan safsızlıkların veya katkı maddelerinin varlığı infrared spektrumları ile kolayca anlaşılabilir.

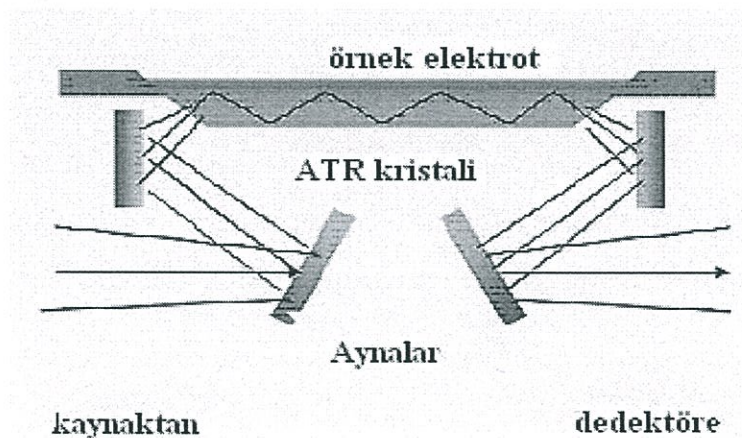
Moleküllerin infrared spektrumları yardımıyla yapılarının aydınlatılması bu yöntemin en yaygın olarak kullanıldığı alandır. Bilinmeyen maddelerin infrared spektrumları şüphelenilen maddelerin aynı koşullarda alınmış olan spektrumları ile veya kataloglarda bulunan spektrumlarla karşılaştırılır. Spektrumların özellikle parmak izi bölgesi kataloglardaki spektrumlar ile uyuşması gerekmektedir. Moleküldeki fonksiyonel grupların belirlenmesi ise, daha önceden bu gruplara ait infrared bantlarının hangi dalgaboyu aralıklarında gözlenebileceğini gösteren ve korelasyon tablosu adı verilen tablolar incelenerek tanımlanmalı ve ancak şüphelenilen moleküllerin spektrumları için kataloglara başvurulmalıdır.

Günümüzde infrared absorpsiyon ölçümlerinde başlıca üç tip ticari cihaz kullanılmaktadır. Bunlar; kalitatif çalışmalarda kullanılan ayrımlı (dispersif) optik ağılı

spektrofotometreler, hem kalitatif hem de kantitatif infrared ölçümlerinde kullanılan fourier dönüşümlü çok amaçlı cihazlar ve atmosferdeki birçok organik maddenin kantitatif tayininde kullanılmak üzere geliştirilmiş ayırimsız fotometreler. Bunlar içinde en yaygın olarak kullanılan fourier dönüşümlü spektrofotometreler olup hız, güvenilirlik, hassaslık ve kullanım kolaylıkları gibi oldukça üstün özelliklere sahiptir. Genel olarak spektroskopik yöntemlerde ışın şiddeti, frekansın veya dalga boyunun bir fonksiyonu olarak ölçülürken, FTIR'da zamanın bir fonksiyonu olarak alınır.

Son yıllarda cihaz üreticileri infrared absorpsiyon cihazlarının hücre bölmelerine bir adaptör ekleyerek fourier dönüşümlü spektrofotometreleri aynı zamanda yansıma spektrumu alabilecek hale getirmişlerdir. Bu durum FTIR spektroskopisine polimer filmler ve bir substrat üzerine depozit edilen organik filmler gibi katı numunelerin analizinin yapılabilmesi gibi önemli bir özellik kazandırmıştır.

FTIR spektroskopisinde özellikle azaltılmış toplam reflektans spektroskopisi (ATR) substratlar üzerinde ince filmlerin, tek atomik tabakaların ve bulk materyallerin analizi için kullanılan çok önemli bir tekniktir. Hiç bir ön hazırlık gerektirmeden numunelerin analizini sağlayan ATR tekniğinin temeli belirli bir geliş açısında örnek yüzeyinden yansıtılan enerjinin ölçümüne dayanır. Bir substrat yüzeyi üzerinde meydana gelen herhangi bir elektromanyetik veya fiziksel olay, genellikle gelen ışığın yansıma açısına, kırılma indisine, örneğin kalınlığına ve deneysel şartlara bağımlılık gösterir.



Şekil 3.14. ATR ile ölçülen ince filmlerin yansıma absorpsiyonları için ışın yolu

Yansıtıcı bir yüzey üzerinde oluşturulan ince bir film için, ATR ölçümü, "çift-yönlü geçirgenlik" olarak kabul edilip Şekil 3.14'de gösterildiği gibi şematize edilebilir.

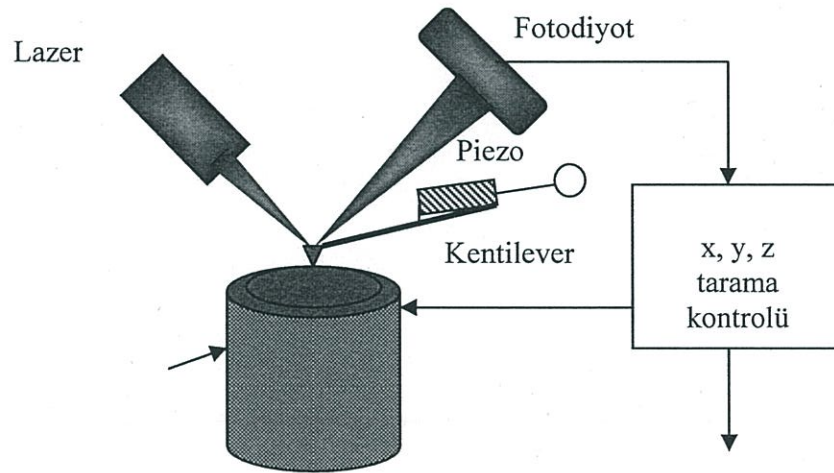
Burada I_0 ile temsil edilen ve θ_1 yansıma açısıyla gelen infrared ışığı n_2 kırılma indisine sahip ince filme gönderilir. Gönderilen bu IR ışının bir kısmı (I_R), spekül bileşen olarak bilinen θ_1 yansıma açısıyla geri yansıtılırken diğer kısmı da (I_T), θ_2 açısı ile örneğin içinde ilerler ve yansıtıcı substrat üzerinden geri yansıtılır. Bu yansımada yansıma açısı, ışın demetinin gelme açısına eşittir. Bu ışık demeti ince filmde geçtikçe infrared enerjisinin belirli dalga boyları absorplanır ve absorplanan bu dalga boylarındaki ışınların yansıma şiddeti absorplanmayan dalga boylarındaki ışınların yansıma şiddetinden daha küçüktür. Bundan dolayı, gelen ışın enerjisinin yansıyan kesri olan reflektans R , dalga boyu veya dalga sayısına karşı grafiğe geçirilirse, maddeler için görünüşte geçirgenlik spektrumuna benzeyen bir spektrum elde edilir. Genellikle yüksek kalitedeki spektrumlar, I_A 'nın şiddetinin spekül bileşen I_R 'ye kıyasla çok yüksek olduğu zaman beklenir.

Kalın filmler için spekül reflektans deneyleri, yansıyan ışığın spekül bileşeninin belirlenmesi için ilave hesaplamalar gerektirir. Yine, I_0 ile temsil edilen ve θ_1 yansıma açısıyla gelen IR ışığı n_2 kırılma indisine sahip filme gönderilirse gelen ışığın bir kısmı (I_R), spekül bileşen olarak bilinen θ_1 yansıma açısıyla geri yansıtılır. Gelen ışının diğer bir kısmı da (I_T), θ_2 açısı ile örneğin içinde yol alır. Yansıtılan veya geçen ışının miktarı daha yüksek geliş açısı ile artış gösterir. Üstelik, verilen herhangi bir dalga boyu için yüzeyin pürüzlülüğüne, örneğin kırılma indisine ve absorpsiyon katsayısına bağlı olarak yansıtılan ışığın miktarı değişim gösterir.

Optiksel amaçlı çalışmalarımızda oda sıcaklığında $2000-7800 \text{ cm}^{-1}$ spektral aralığında ölçüm yapan ve spekül yansıma adaptörlü "Pelkin-Elmer" marka "Spectrum-One" model FT-IR spektrofotometreler kullanıldı.

3.2.3. Yüzey analiz yöntemleri

Bir sıvı veya gazla temas halinde bulunan bir katının yüzeyi, genellikle kimyasal bileşim ve fiziksel özellikleri bakımından katının iç kısmından oldukça farklılık gösterir. Bu nedenle katı yüzey özelliklerinin karakterizasyonu, heterojen kataliz, yarı iletken ince film teknolojisi, korozyon ve adhezyon mekanizmaları, metal yüzeylerin aktivitesi ve biyolojik membranların davranış ve fonksiyonları ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda hayati bir öneme sahiptir. Günümüzde yüzey ayrıntılarını atomik boyutta incelemek mümkündür. Çok yüksek ayırıcılığa sahip taramalı prob mikroskopları (SPM) kullanılmak suretiyle yüzeyler hakkında ayrıntılı bilgiler elde edilmektedir (Skoog *et al.* 1998). Taramalı prob mikroskoplarından en yaygın kullanılanları, atomik kuvvet mikroskobudur (AFM). Bu teknik sayesinde yüzey morfolojisi, Å seviyesinden 100 μ 'a kadar ölçülebilir.



Şekil 3.15. Atomik kuvvet mikroskobunun şematik gösterimi

Atomik kuvvet mikroskobu ile hemen hemen her türlü numune yüzeyi hakkında morfolojik bilgi almak mümkündür. Bu yöntemle her türlü örneğin incelenmesinin nedeni, tip ile örnek arasındaki akım değil, elektrostatik, van der Waals, sürtünme ve manyetik kuvvet gibi elektrostatik güçlerin ölçülmesidir. AFM'de silikon, silikonoksit

veya silikonitritden yapılmış keskin bir tip kentilever adı verilen ve belli bir güç sabitine sahip materyale bağlanmıştır. Kentileverin yüzeye yaklaştırılması ile, tip ile yüzey arasında yukarıda bahsedilen güçler nedeniyle kentileverde bir eğilme olur ve bu eğilmenin ölçülmesi ile yüzey morfolojisi tespit edilir.

Şekil 3.15, ucu tutan denge çubuğunun sapmasının tayininde kullanılan en yaygın yöntemi şematik olarak göstermektedir. Bir lazer demeti denge çubuğu üzerindeki bir noktadan yansıtılarak hareketi tayin eden parçalara ayrılmış bir fotodiyota ulaşır. Daha sonra fotodiyot çıkışı, uca uygulanan kuvveti kontrol ederek kuvvetin sabit kalmasını sağlar. Bir atomik kuvvet mikroskobun performansı denge çubuğunun ve ucun fiziksel niteliklerine çok bağlıdır. Denge çubukları hayli küçük ve hassastırlar. Denge çubukları ortalama olarak on, yirmi mikrometre uzunluğunda, on mikrometreden daha az genişlikte ve yaklaşık bir mikrometre kalınlığındadır. Piramit veya konik şekilli uçların yüksekliği ve taban genişliği birkaç mikrometredir. Bu teknik bilim adamlarına bu güne kadar hiç ulaşılmamış ayırıcılıkta yüzey yapılarını görme olanağı sağlar.

Çalışmalarımızda yüzey morfolojisinin karakterizasyon amacıyla, “Molecular Imaging” marka “Picoscan” model AFM sistemi kullanıldı.

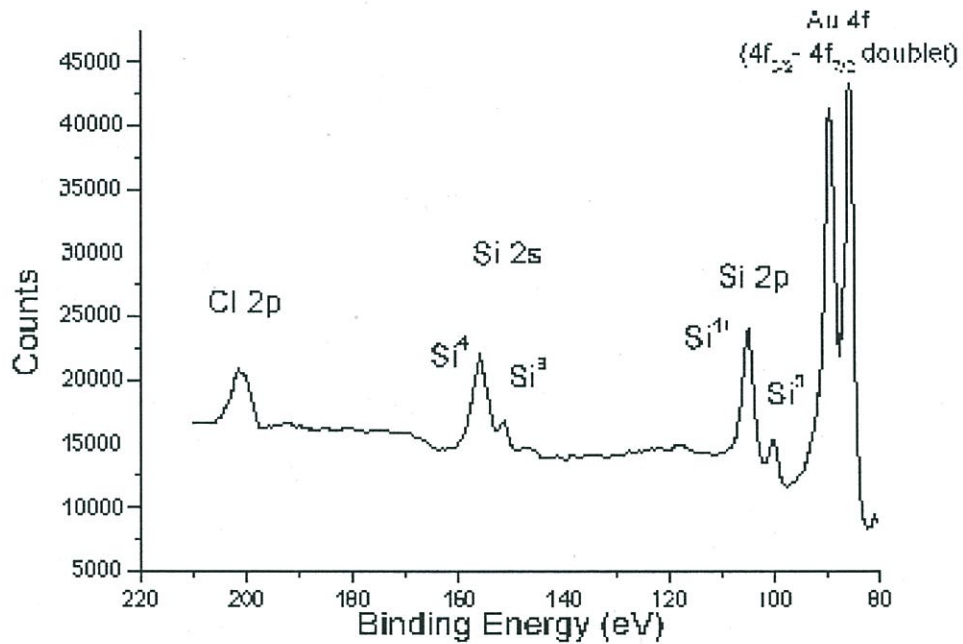
3.2.4. X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS)

XPS'nin kullanımına ilk öncülük eden, bu konudaki çalışmalarıyla daha sonra 1981 yılında Nobel ödülü kazanan İsveç'li fizikçi K.Siegbahn'dır (Siegbahn, et al. 1981).

Siegbahn bu tekniği kimyasal analizde elektron spektroskopisi (ESCA), olarak adlandırmıştır. Çünkü diğer elektron spektroskopilerin tersine, XPS sadece numunenin atomik bileşimi hakkında bilgi vermekle kalmaz, aynı zamanda incelenen elementin ait olduğu bileşiklerin yapısı ve elementlerin yükseltgenme basamağı hakkında bilgi sağlar (Skoog *et al.* 1998).

Bir yüzey analiz yöntemi olan XPS, yüzeyde bulunan atomların iç kabuklarındaki enerji seviyelerinde bulunan elektronların fotoelektrik olay sonucu uyarılması mantığına dayanır.

Bu seviyelerden uyarılan ve fotoelektron adı verilen elektronların kinetik enerjilerinden yola çıkarak Einstein prensibine göre bağlanma enerjileri (binding energy) hesap edilebilir ve aşağıda görüldüğü gibi spektrumlar elde edilebilir (şekil 3.17). Bağlanma enerjisi gerek çevresel etkenlere gerekse karakteristik özelliklere bağlı olduğu için, X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi sayesinde numunenin yüzeyi hakkında nitel ve nicel bilgiler elde edilebilir. Aşağıdaki spektrumdaki tepelerin (pik) enerjileri tespit edilerek numunenin hangi atomları içerdiği bulunabilir. Hatta, farklı değerliğe sahip atomların dahi Si^0 ve Si^{4+} 'da olduğu gibi ayrılması mümkündür. Ayrıca, tepe alanları karşılaştırılarak nicel bilgi elde etmek de mümkündür.



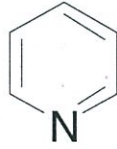
Şekil 3.17. Tipik bir XPS spektrumu

XPS ölçümleri Kratos marka Axis Ultra model bir elektron spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir.

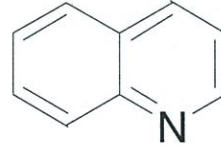
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Yüzeylerin Modifikasyonu İçin Kullanılan Moleküller: Piridin ve Kinolin

Katı yüzeylerin diazonyum tuzları ile kovalent modifikasyonu ve sonuç filmlerin elektrokimyasal ve optik özelliklerini incelemeye amaçladığımız bu tez kapsamında, yüzey modifikasyonu için basit fakat temelde önemli olan piridin ve kinolin gibi heterosiklik aromatik bileşikler kullanıldı.



piridin



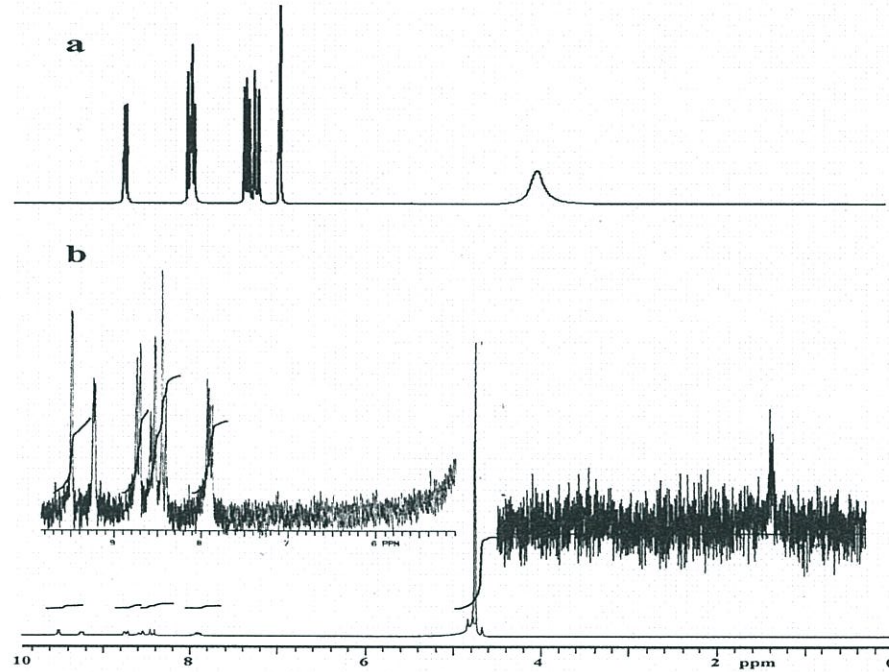
kinolin

Yapısal olarak sırasıyla benzen ve naftalin halkası ile ilişkili olan bu moleküller, hem endüstri hem de kimya laboratuvarlarında birçok organik molekülün başlangıç maddesi olmaları bakımından temel öneme sahiptir. Özellikle piridin birçok deneysel prosedürde ana reaktif olmasının yanı sıra aynı zamanda kullanışlı bir çözücüdür. Oldukça toksin bileşikler olduğu bilinmesine rağmen, piridin türevlerinin birçok ilâç sanayisinde karşımıza çıkmaktadır. Mesela; piridin türevlerinden nikotin asit dietilamid, kalbi kuvvetlendirici ilâç; izonikotin asit hidrazid ise tüberküloz tedavisinde kullanılmaktadır (Khatib *et al.* 2000; Linden *et al.* 2003; Timerbaev *et al.* 2006). Buna ilaveten, son yıllarda halkada azot atomu içeren bu moleküllerin, Cu, Co, Fe, Ni, Ru, Pd gibi çeşitli metallerle ligand olarak koordinasyon bileşikleri oluşturması ve sonuç komplekslerin mükemmel optik özellikleri nedeniyle teknolojinin gelişen alanlarında aday olarak gösterilmesi, onlara olan ilgiyi bir kat daha artırmıştır (Alessio *et al.* 1997; Lengo *et al.* 2001, Imamura *et al.* 2000; Tran 1997; Castriciano *et al.* 2002; Thomas and Allen 2002; Lensen *et al.* 2002).

4.2. Piridin ve Kinolin Diazonyum Tuzlarının Sentezi ve Karakterizasyonu

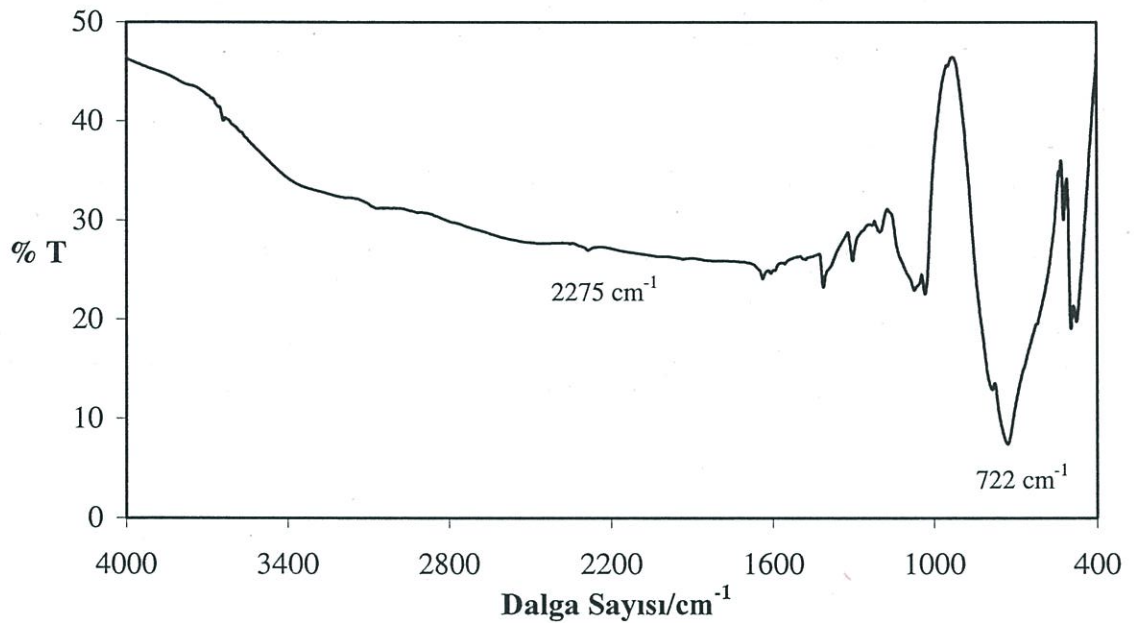
Piridin ve kinolindiazonyum tuzlarının sentezi 3-aminopiridin ve 6-aminokinolin çıkış bileşikleri kullanılarak HBF_4 içerisinde -4°C 'de gerçekleştirildi. 3-aminopiridin ve 6-aminokinolin içeren asidik homojen çözeltilere, BuNO_2 içeren asetonitril çözeltisi damla damla ilave edildi ve 45 dakika karıştırıldı. Genel aromatik amino bileşikler için bu süreçte diazonyum tuz oluşumuna karşılık gelen bir çökelek oluşumu rahatlıkla gözlenebilir (Baranton et al. 2005). Ancak gerçekleştirdiğimiz reaksiyonlar sonucunda, 3-aminopiridin çözeltisi için herhangi bir katı oluşumu belirlenemedi ve 6-aminokinolin çözeltisi için ise 20 gün gibi uzun bir süre sonrasında beyaz katıların varlığı gözlemlendi. Bu durum bazik özellik sergileyen piridin ($\text{pK}_a=5,17$) ve kinolin ($\text{pK}_a=4,94$) halkalarının asidik ortamda protonlanması ve oluşan tuzların sulu fazda çözünürlüğünün artmasıyla açıklanabilir.

Oda sıcaklığında oldukça kararsız olan kinolin diazonyum tuzu metilenklorür ile yıkandıktan sonra ^1H -NMR ve FTIR spektroskopisi ile karakterize edildi.



Şekil 4.1. (a) 6-aminokinolin (CDCl_3) ve (b) kinolindiazonyum tuzu (D_2O) için 200 MHz ^1H -NMR spektrumu

Şekil 4.1.a'da 6-aminokinolin'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verilmektedir. δ 7,3-8,2 ppm arasında multiplet olarak rezonans olan pikler aromatik halka protonları ve δ 4,2 ppm'de gözlenen yayvan pik ise NH_2 protonlarından kaynaklanmaktadır. kinolin diazonyum tuzunun $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Şekil 4.1.b) incelendiğinde ise aromatik halka protonlarının aynı bölgede rezonans olması, fakat NH_2 grubuna ait rezonansın gözlenmemesi molekülde amin grubunda bir değişimin olduğunu göstermektedir. Ancak NMR spektrumu sonuç ürünün yapısı hakkında kesin bir bilgi vermemektedir. Bu nedenle ürün yapısını daha detaylı karakterize edebilmek için FTIR spektroskopisi kullanıldı.

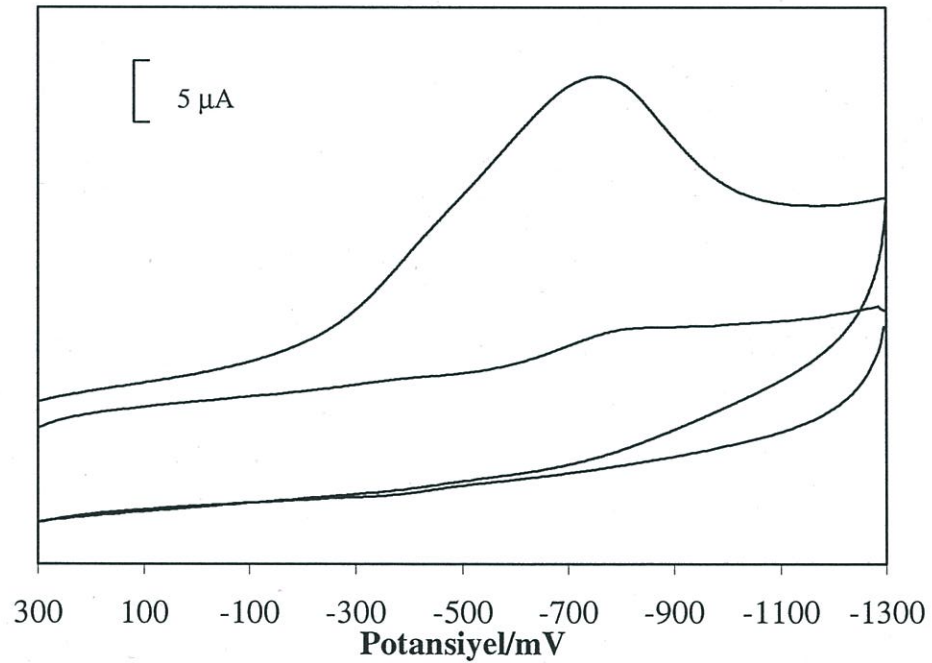


Şekil 4.2. Kinolin diazonyum tuzu (KBr üzerinde) için kaydedilen FTIR spektrumu

Kinolindiazoniyumtetrafloroborat tuzu için FTIR spektrumu şekil 4.2'de görülmektedir. Spektrumda 2275 cm^{-1} 'de $\text{N}=\text{N}$ gerilme moduna karşılık gelen pikin varlığı (Saby *et al.* 1997) diazonyum tuz oluşumuna işaret etmektedir. Ayrıca 722 cm^{-1} 'deki şiddetli bant karakteristik BF_4^- anyonundan kaynaklanmaktadır (El-Rahman and Schultze 1996).

4.3. Ex-situ Ortamda Kinolin İle Karbon Yüzeyinin Modifikasyonu

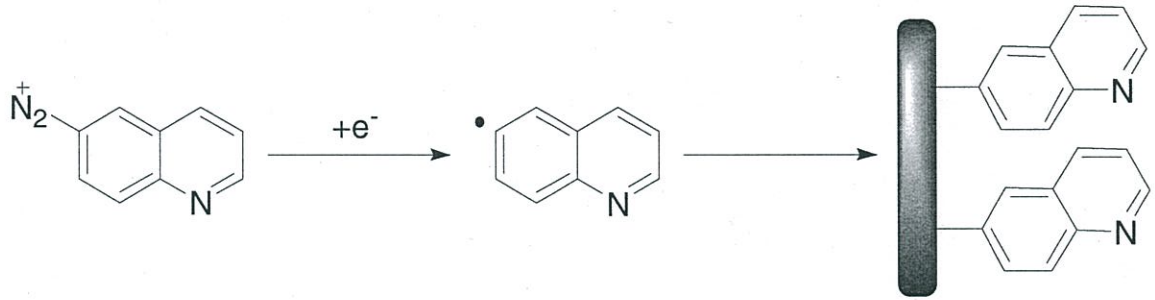
Diazonyum tuzları ile katı yüzeylerin kovalent modifikasyonu, onların karakteristik redoks davranışları sayesinde dönüşümlü voltametri tekniğinden faydalanılarak kolayca başarılabilir. 1,0 mM kinolindiazonyumtetrafloroborat tuzunun 0,1 M TBABF₄ içeren asetonitril çözeltisinde camı karbon (GC) elektrotta +0,3 ve -1,3 V potansiyel aralığında kaydedilen dönüşümlü voltamogramı şekil 4.3’de görülmektedir. İlk taramada Ag/AgCl/KCl (3,0 M) referans elektrotta karşın yaklaşık -0,76 V’da diazonyum tuzunun redüksiyonuna karşılık gelen geniş ve dönüşümsüz bir katodik pik belirlendi. Geleneksel arildiazonyum tuzlarının indirgenmesine oldukça benzeyen bu redoks dalgasının şiddeti devam eden taramalarda hızla azalmaktadır. Pik akımının azalması, kinolin radikallerinin karbon yüzeyine bağlanarak elektron transferini inhibe eden bir yüzey filmi oluşturmalarına atfedilebilir.



Şekil 4.3. 1,0 mM kinolindiazonyum tuzu içeren 0,1 M TBABF₄+CH₃CN çözeltisinde 200 mV.s⁻¹ tarama hızında GC elektrotta kaydedilen voltamogram

Diazonyum tuzunun elektrokimyasal redüksiyonu ile karbon yüzeyinin modifikasyonunun ilk basamağı oldukça reaktif kinolin radikallerinin oluşumudur

(Şekil 4.4). Üretilen bu radikaller sp^2 hibritleşmesi yapmış olan karbon elektrot yüzeyi ile birleşir ve böylece karbon elektrot ile kinolin radikali arasında bir kovalent bağ oluşumu gerçekleşir.



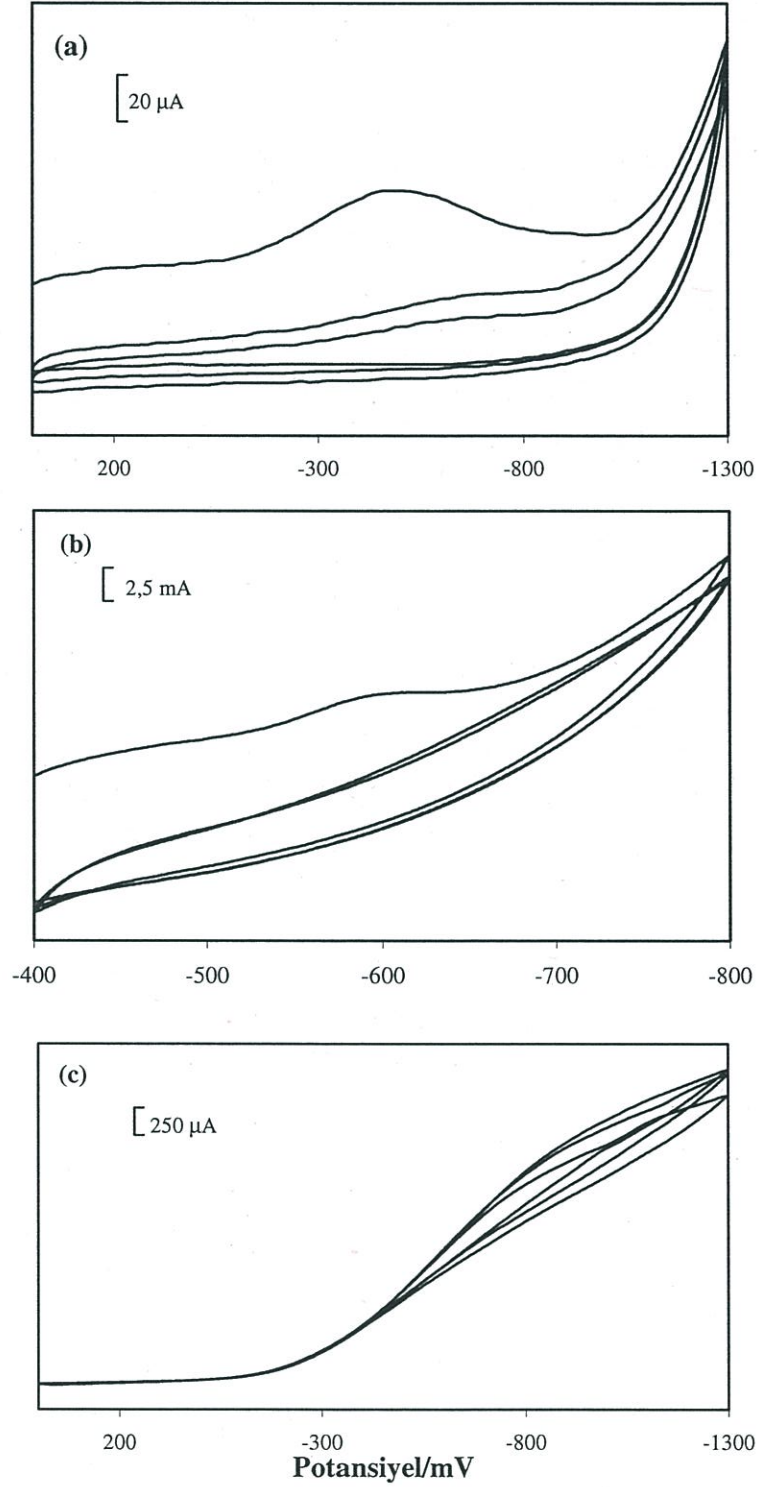
Şekil 4.4. GC yüzeyinin kinolindiazonyum tuzu ile modifikasyonunun şematik gösterimi

Bu yöntem ile başarılı bir şekilde GC elektrot yüzeyi ex-sitü şartlarda kinolin ile modifiye edildi. Ancak oda sıcaklığında kararsız bu diazonyum tuzunun üç hafta gibi uzun bir süre sonrasında elde edilebilmesi, piridindiazonyum tuzunun ise belirtilen şartlarda organik faza alınamaması; bizi in-sitü ortamda arildiazonyum tuzları ile yüzey modifikasyonu metoduna yönlendirdi. Belanger ve grubu tarafından geliştirilen bu yöntemde elektrokimyasal hücre içerisinde diazonyum tuzu kimyasal olarak sentezlenirken; aynı anda oluşan diazonyum tuzlarının elektrokimyasal bir şekilde indirgenmesi gerçekleştirilmektedir (Baranton *et al.* 2005). Sistemimiz için oldukça uygun olduğu düşünülen bu yöntem nedeniyle ex-sitü şartlarda yapılan çalışmalara bu aşamada bir son verilerek, detaylı araştırmalar hem piridin hem de kinolin için in-sitü şartlarda gerçekleştirildi.

4.4. İn-sitü Ortamda Kinolin İle Elektrot Yüzeylerinin Kovalent Modifikasyonu

Şekil 4.5’de susuz asidik ortamda in-sitü oluşan kinolindiazonyum tuzunun camısı karbon, silisyum ve demir elektrotlarda dönüşümlü voltamogramları görülmektedir. Her bir dönüşümlü voltamogramın ilk taraması diazonyum tuzundan radikallerin oluşumuna karşılık gelen dönüşümsüz tek bir redüksiyon dalgası sergiler. Devam eden taramalarda bu redoks dalgasının pik akımı GC ve Fe elektrotta (Şekil 4.5.a ve b) kinolin filminin

oluşumu nedeniyle azalmaktadır. Silisyum elektrotta ise artan tarama sayısına bağlı olarak pik akımındaki azalma diğer elektrotlara kıyasla oldukça yavaştır (Şekil 4.5.c).



Şekil 4.5. İn-situ ortamda kinolindiazonyum tuzu içeren asetonitril çözeltisinde, 200 mV.s^{-1} tarama hızında (a) GC, (b) Fe ve (c) Si elektrotta kaydedilen voltamogramlar

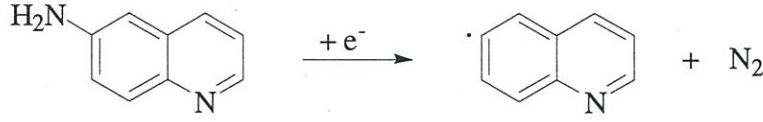
Genelde böyle bir elektrokimyasal kaplama prosedürü, elektrot materyalinin tipi, indirgenmeye maruz kalan elektroaktif molekülün yapısı ve indirgenme sonucu oluşan radikallerin elektrot yüzeyi üzerinde veya bulk çözelti içerisinde gerçekleştireceği kimyasal reaksiyonlar gibi bir çok faktör tarafından etkilenmektedir (Kariuki *et al.* 1999). Bu faktörler göz önüne alınacak olursa, tarama sayısına bağlı olarak her bir elektrotta farklı pik akım değişiminin gözlenmesi elektrot materyalinin yapısı ile ilişkilendirilebilir. Buna göre GC ve Fe yüzeylerinin yarıiletken yapıdaki Si yüzeyine kıyasla kinolin radikallerine karşın çok daha reaktif olduğu ve film gelişim prosesinin hızlı bir kinetikle gerçekleştiği söylenebilir (Kariuki *et al.* 1999). Bununla birlikte, GC, Fe ve Si elektrotlar için indirgenme pik potansiyellerinin negatif yöne doğru kayması da (Çizelge 4.1) aynı faktörün bir sonucudur. Aromatik karakter sergileyen GC elektrotta indirgenme rahatlıkla gerçekleşirken; Si gibi yüksek dirence sahip (0,010-0,020 ohm.cm) elektrotta indirgenme güçlkle gerçekleşecektir.

Çizelge 4.1. Kinolindiazonyum tuzunun farklı elektrotlarda belirlenen indirgenme pik potansiyeli

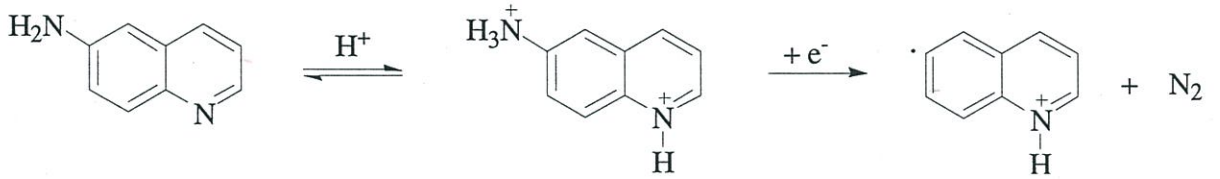
Elektrot materyali	GC	Fe	Si (quasi)
E_p/mV	-490	-590	-890

İn-sitü şartlarda oluşan kinolin diazonyum tuzunun GC elektrotta belirlenen dönüşümlü voltamogramı (Şekil 4.5.a) asetonitril içerisindeki diazonyum tuzu için kaydedilen voltamograma (Şekil 4.3) benzerdir. Ancak in-sitü ortamda kaydedilen voltamogram için redüksiyon pik potansiyeli (-490 mV) asetonitril içerisinde belirlenen redüksiyon pik potansiyeline (-770 mV) kıyasla daha pozitif bölgede yer almaktadır. Aynı molekül için aynı elektrotta indirgenme pik potansiyelinde ortaya çıkan bu fark protonlanmış kinolin türlerinin oluşumuyla açıklanabilir (Şekil 4.6). Çünkü in-sitü ortamda bazik davranış sergileyen kinolin molekülleri, ortama ilave edilen HBF_4 nedeniyle katyonik hal kazanacak ve böylece nötral moleküle kıyasla daha kolay elektron transfer prosesini gerçekleştirebilecektir.

ex-sitü ortam



in-sitü ortam



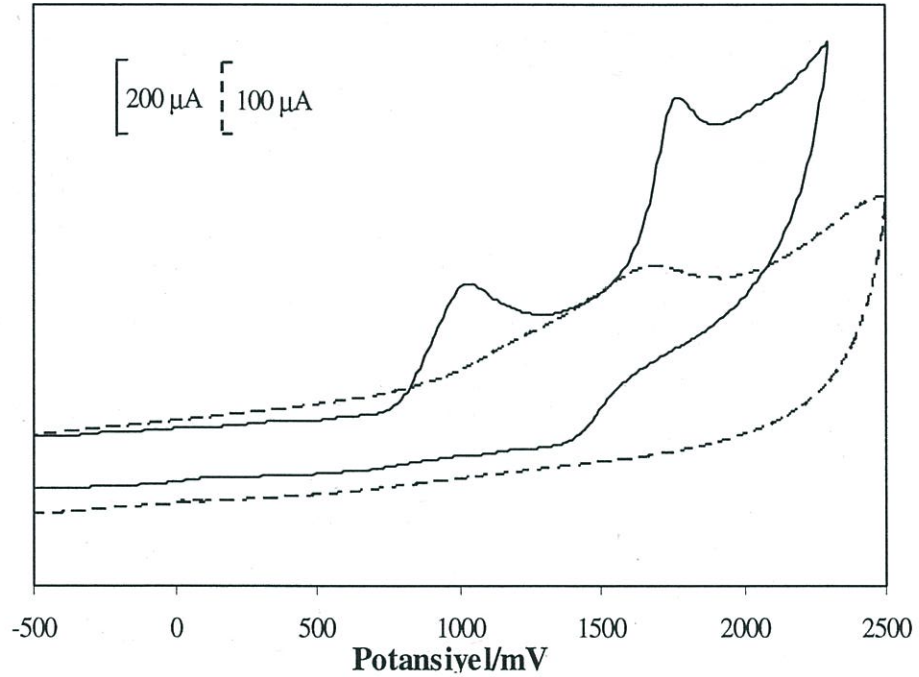
Şekil 4.6. Ex-sitü ve in-sitü ortamda aminokinolin bileşiğinin indirgenmesi

4.5. Kinolin İnce Filminin Elektrokimyasal Davranışı

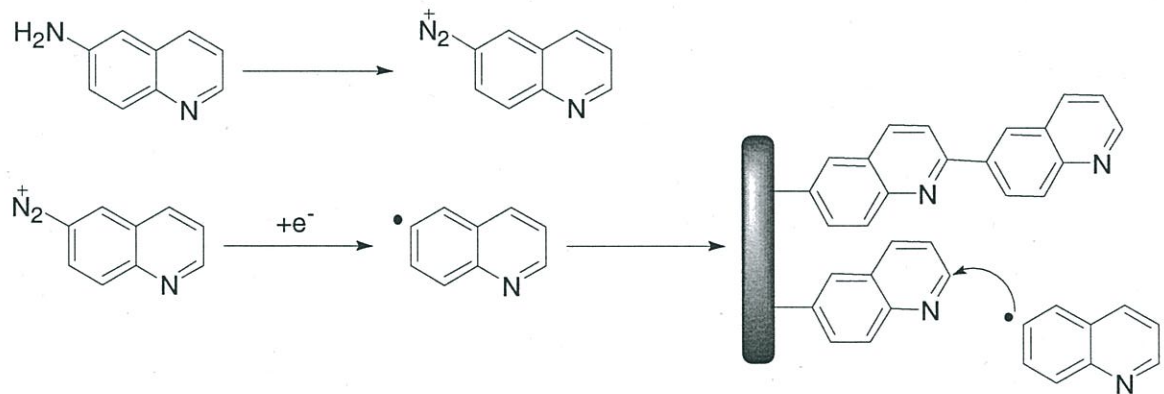
İn-sitü ortamda kinolindiazonyum tuzunun redüksiyonu ile oluşan film, asetonitril, aseton, etanol ve metanol gibi çözücülerin bir serisi ile ultrasonik banyoda yıkandıktan sonra saf destekleyici elektrolit çözeltisine transfer edildi ve elektrokimyasal davranışı dönüşümlü voltametri tekniği ile araştırıldı. Film için elde edilen voltamogram (Şekil 4.7.(---)), 6-aminokinolinin 0,1 M TBABF₄ içeren asetonitril içerisinde alınan voltamogramı (Şekil 4.7. (—)) ile karşılaştırıldığında +1,04 V'da gözlenen ilk pikin film voltamogramında olmadığı, ancak +1,78 V'da gözlenen ikinci pikin ise yaklaşık aynı potansiyelde (1,69 V) bulunduğu belirlendi.

El-Rahman ve Schultze tarafından 5-aminokinolinin elektropolimerizasyon davranışının detaylı bir şekilde incelendiği çalışmada, bu pikler sırasıyla amino grubu ve kinolin halkasının yükseltgenme pikleri olarak ifade edilmektedir (El-Rahman and Schultze 1996). Bizde 6-aminokinolin için karşımıza çıkan bu yükseltgenme piklerini benzer şekilde yorumlayacak olursak; halkadaki amino grubunun yüzey filminde bulunmadığı fakat kinolin halkasının ise elektrot yüzeyinde varlığını aynen koruduğu açıkça

söylenebilir. Üstelik pik potansiyelinde gözlenen negatif yöndeki kaymada, artan konjugasyonun bir sonucu olarak yüzeydeki kinolin moleküllerinin çözelti içerisindeki bir başka kinolin radikali ile birleşerek çoklu tabakalar oluşturduğuna işaret etmektedir (Şekil 4.8) (Adenier *et al.* 2006).



Şekil 4.7. 6-aminokinolin (—) ve kinolin/GC (---) için 0,10 M TBABF₄ içeren asetonitril çözeltisinde, 200 mV.s⁻¹ tarama hızında kaydedilen voltamogramlar



Şekil 4.8. Kinolin yüzey filmlerinin oluşum sürecinin şematik gösterimi

4.6. Kinolin İnce Filminin Karakterizasyonu

İnsitü oluşan kinolin diazonyum tuzunun elektrokimyasal indirgenmesi ile modifiye edilen Si (100) elektrot yüzeyi X-ışınları fotoelektron spektroskopisi ile karakterize edildi. Saf 6-aminokinolin damlatılmış ve kinolin ile elektrokimyasal olarak kaplanmış Si (100) yüzeyleri için tipik XPS spektrumu şekil 4.9'da verilmektedir.

Her iki spektrumda da 100, 285 ve 400 eV civarında karakteristik Si 2p, C 1s ve N 1s pikleri görülmektedir. Spektrumun N 1s bölgesi detaylı bir şekilde incelendiğinde (şekil 4.10); 6-aminokinolin çıkış molekülü damlatılmış Si(100) yüzeyi için 400,2 ve 404 eV da iki N 1s piki görülmektedir (Şekil 4. 10.a). bu pikler sırayla halkadaki piridinil azot atomu ve halkaya 6 pozisyonunda bağlı amino grubuna karşılık gelmektedir (jonathan *et al.* 2002). Yüzey spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.10.b) ise 400,2 eV'daki pik varlığını korurken, 404 eV'daki bant görülmemektedir. Bu sonuç amino grubu içermeyen kinolin halkaları ile yüzeyin modifikasyonuna işaret etmektedir.

Yüzey spektrumunda bu iki bantın yanı sıra, elektrot modifikasyonu ile C-N=N-C bağının varlığına atfedilen 413,8 eV'da yeni bir bandın varlığı belirlendi (Tao *et al.* 2003).

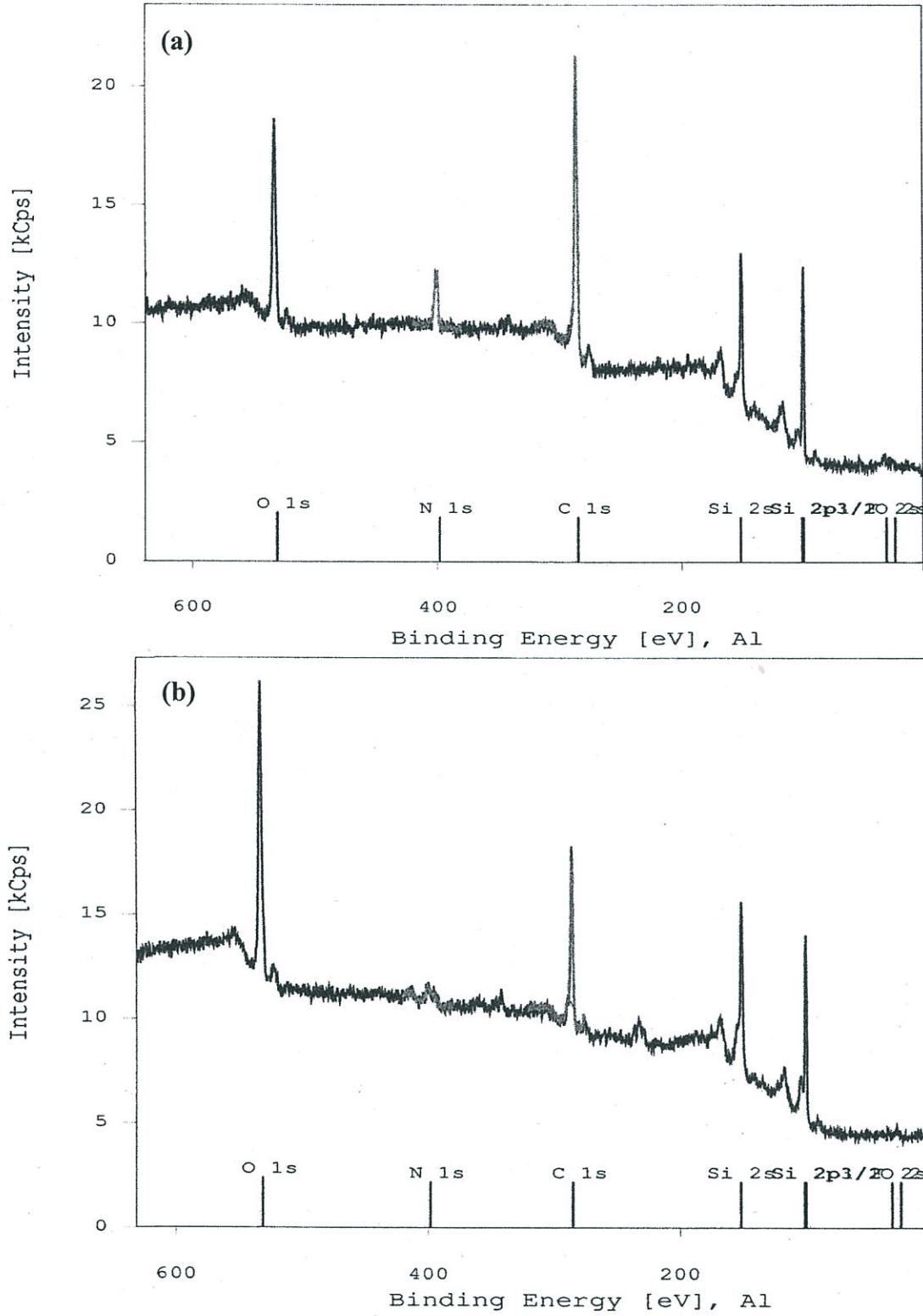
İnfrared spektroskopisi substratlar üzerindeki filmlerin araştırılması için geniş bir şekilde kullanılan önemli bir tekniktir. En basit seviyede yüzey üzerine adsorplanmış moleküllerin varlığı bulk molekül ve filmin infrared grup frekansları karşılaştırılarak belirlenebilir. Bu nedenle substrat yüzeyindeki kinolin filminin varlığı ve karakterizasyonu XPS yönteminin yanı sıra azaltılmış toplam reflektans fourier transform infrared (ATR-FTIR) spektroskopisi ile de gerçekleştirildi. Şekil 4.11. düşük frekans bölgesinde kinolinin KBr içerisindeki geçirgenlik spektrumu ile 300 tarama sonrasında silisyum yüzeyinde elde edilen sonuç filmin yansıma spektrumunu karşılaştırmalı olarak vermektedir. Her iki spektrumda belirlenen sinyaller hemen hemen aynıdır. Bulk kinolin spektrumunda (Şekil 4.11.a) 1450 ve 1600 cm^{-1} bölgesinde gözlenen pikler aromatik halka C=C gerilmesine karşılık gelmektedir. 862 ve 804 cm^{-1} 'de aromatik halka düzlem dışı salınım modları görülmektedir (Dickie *et al.* 2004;

Kariuki *et al.* 2001). Ayrıca 759 ve 737 cm^{-1} 'de orta şiddette aromatik C-H düzlem dışı gerilme bantları belirlendi. Film spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.11.b) 1570, 1501 ve 804 cm^{-1} 'deki bantların şiddeti büyük oranda azalmıştır. Ayrıca 1408 cm^{-1} 'de N=N kaplılığı nedeniyle yeni bir bandın varlığı belirlenmiştir. Bu değişim kinolin molekülleri ile yüzey arasında umulan kovalent bağlanmanın varlığını ve kinolin halkalarının kendi aralarında birleşerek polimerimsi ve çoklu tabaka bir film oluşturduğunu göstermektedir.

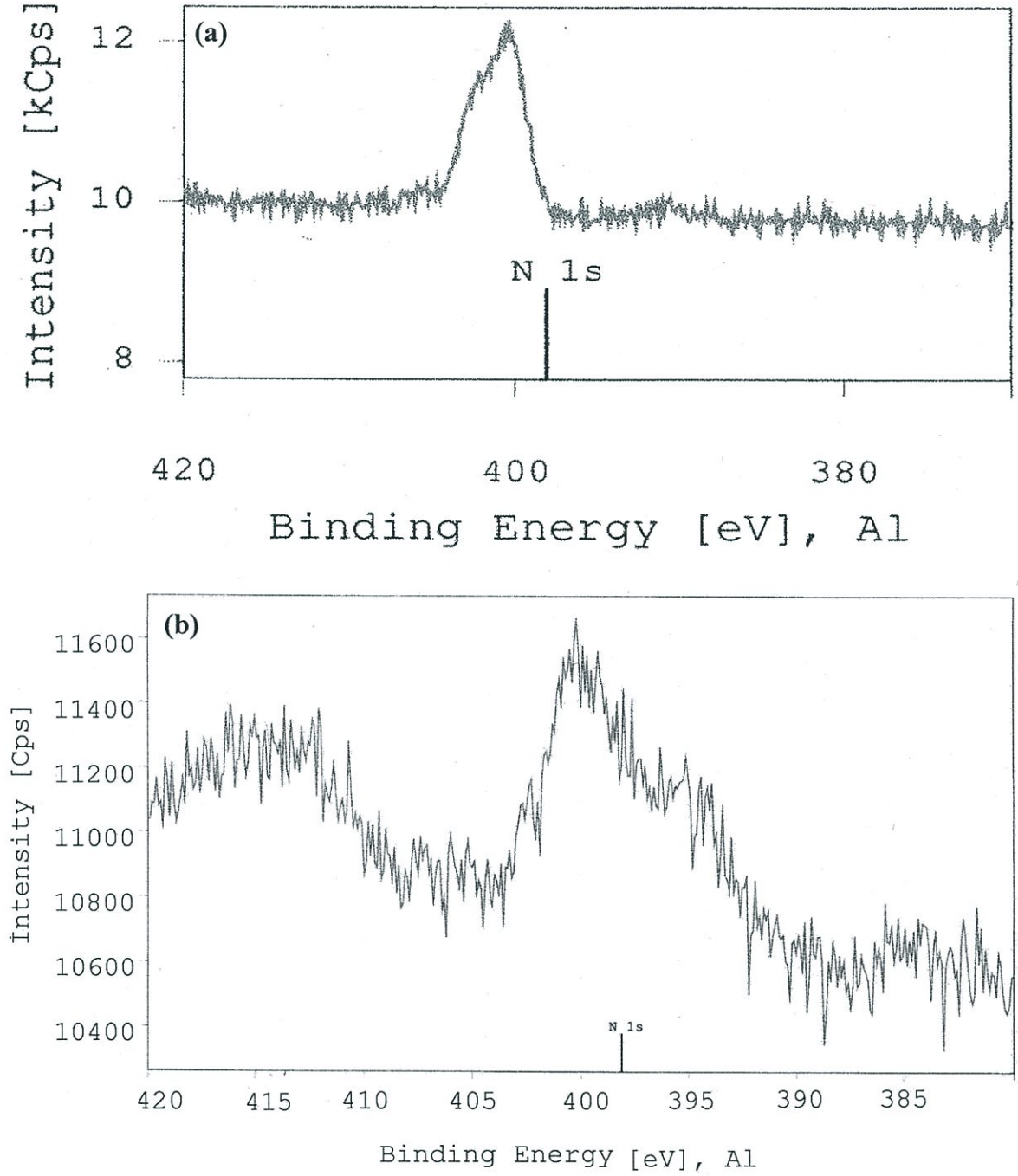
4.7. Kinolin İnce Filminin Optik Özellikleri

Şekil 4.9.a ve b sırasıyla kinolinin asetonitril içerisinde alınan absorpsiyon ve emisyon spektrumunu göstermektedir. Absorpsiyon spektrumunda (Şekil 4.12.a) aromatik halkanın etkisiyle $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan 224 ve 272 nm'de absorpsiyon bantları gözlenmektedir. Yüksek floresans şiddetine sahip olduğu bilinen kinolin molekülü (Sanchez and Ruiz 1996) için alınan emisyon spektrumu (Şekil 4.12.b), 300 nm dalga boyuna sahip radyasyon ile uyarıldığında 365 nm'de maksimuma sahip bir pik sergilemektedir.

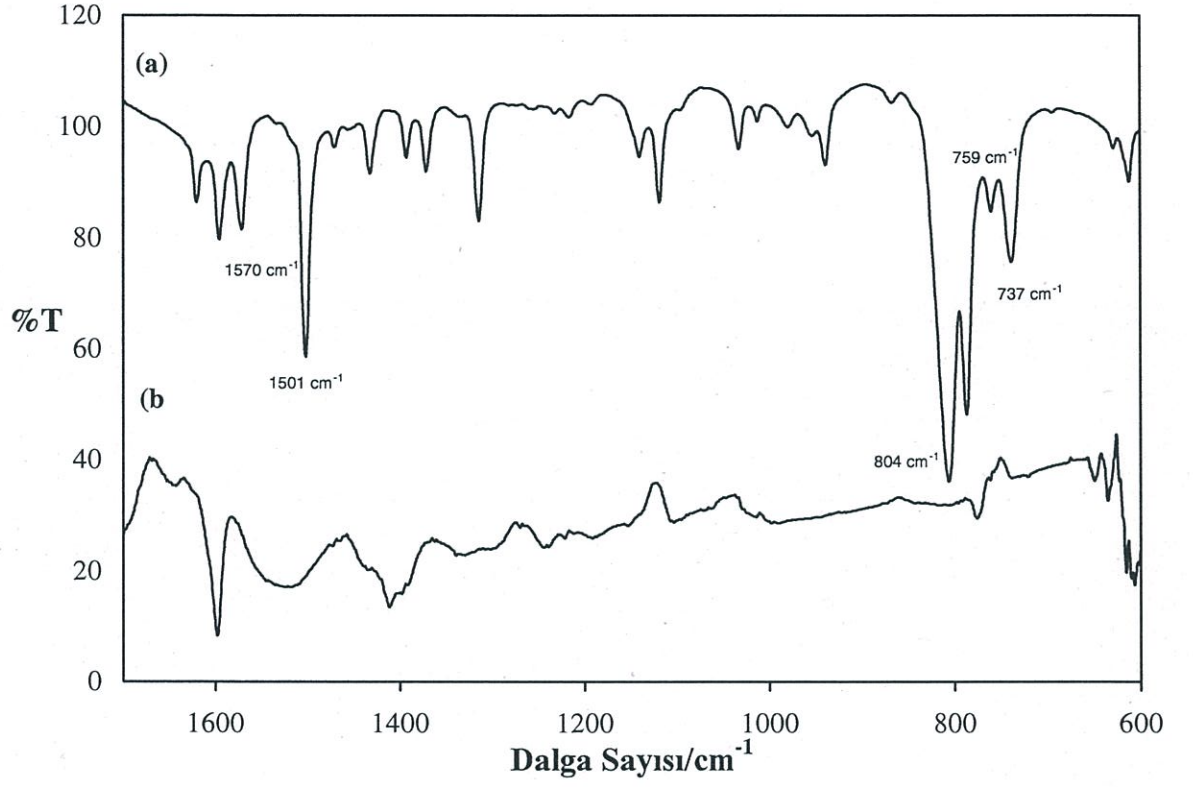
Silisyum yüzeyi üzerine modifiye edilen kinolin filmi için aynı şartlarda emisyon spektrumu (Şekil 4.10) alındığında ise kinolin için 365 nm'de gözlenen bantın yanı sıra yaklaşık 375 nm'de yeni bir bandın varlığı belirlendi. Yüksek dalga boyunda ortaya çıkan bu yeni bant kinoline kıyasla daha fazla π konjuge sistemi içeren yapıların oluşumu ile açıklanabilir. FTIR sonuçları ile uyumlu olan bu spektrum yüzeyde çoklu tabakaların oluşumunu bir kez daha ispat etmektedir.



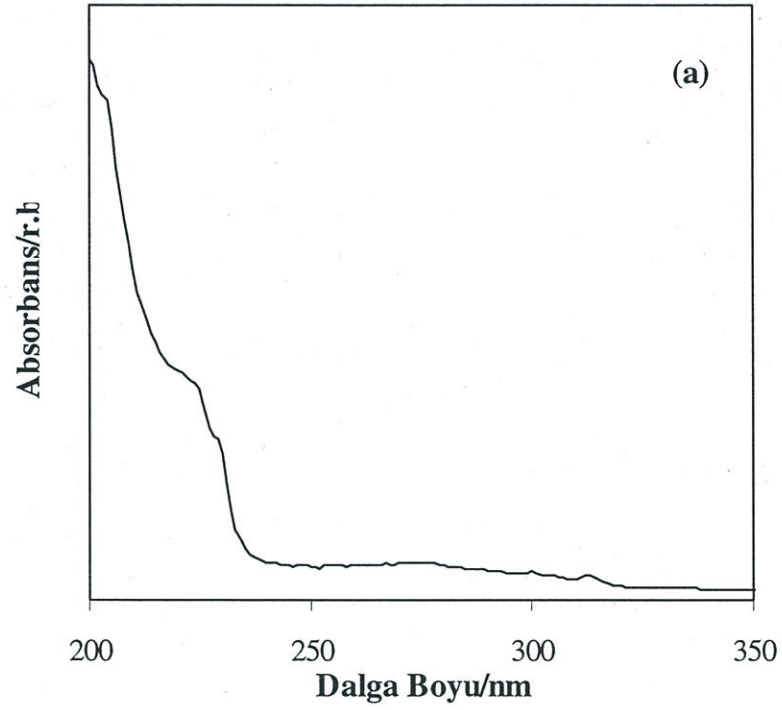
Şekil 4.9. (a) Si (100) elektrot yüzeyine 6-aminokinolin damlatılmış ve (b) kinolin ile elektrokimyasal olarak kaplanmış Si (100) elektrot yüzeyi için XPS spektrumları

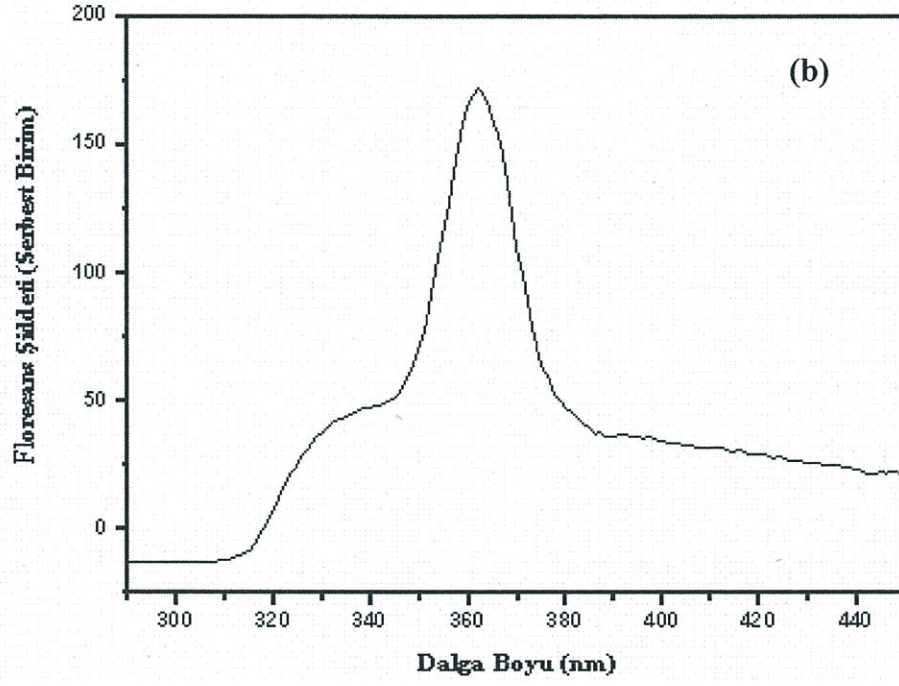


Şekil 4.10. (a) Si (100) elektrot yüzeyine 6-aminokinolin damlatılmış ve (b) kinolin ile elektrokimyasal olarak kaplanmış Si (100) elektrot yüzeyinin N 1s bölgesini gösteren XPS spektrumları

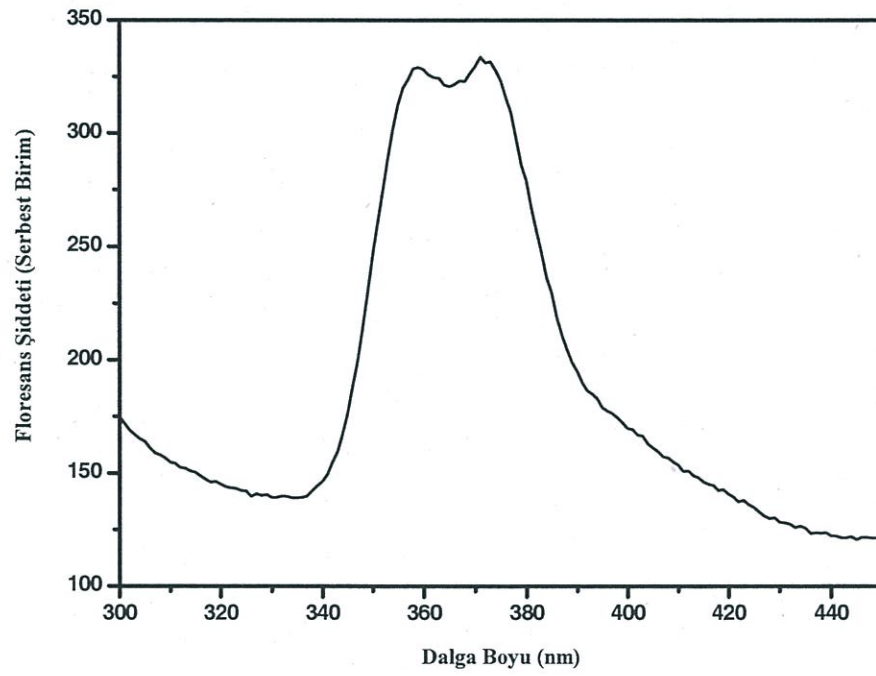


Şekil 4.11. (a) Kinolin (KBr pellet) için geçirgenlik ve (b) kinolin/Si filmi için yansıma FTIR spektrumları





Şekil 4.12. Kinolin molekülü için asetonitril içerisinde alınan (a) absorpsiyon ve (b) emisyon spektrumu



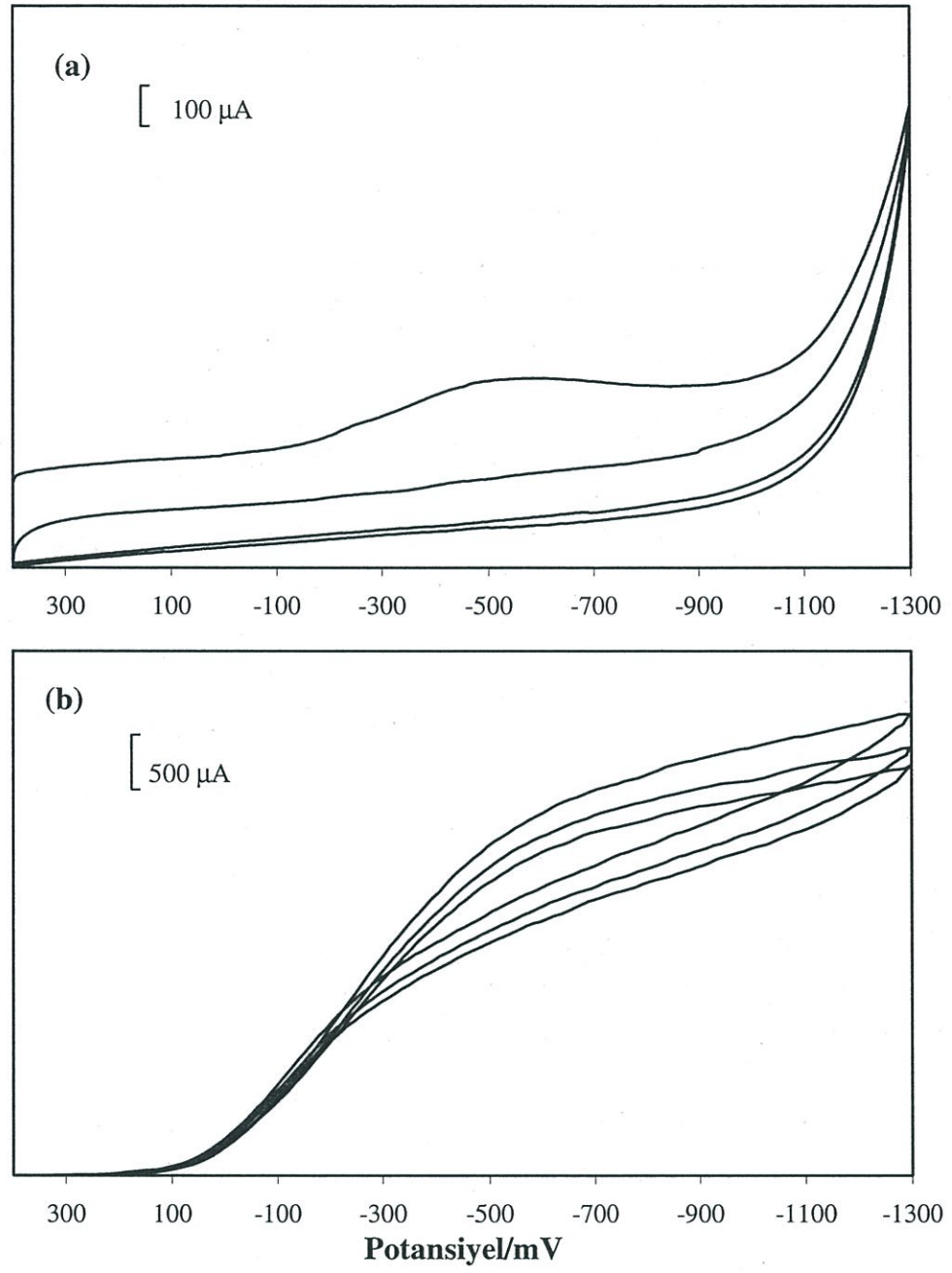
Şekil 4.13. Kinolin/Si filmi için alınan emisyon spektrumu

4.8. İn-sitü Ortamda Piridin İle Elektrot Yüzeylerinin Kovalent Modifikasyonu ve Piridin İnce Filminin Karakterizasyonu

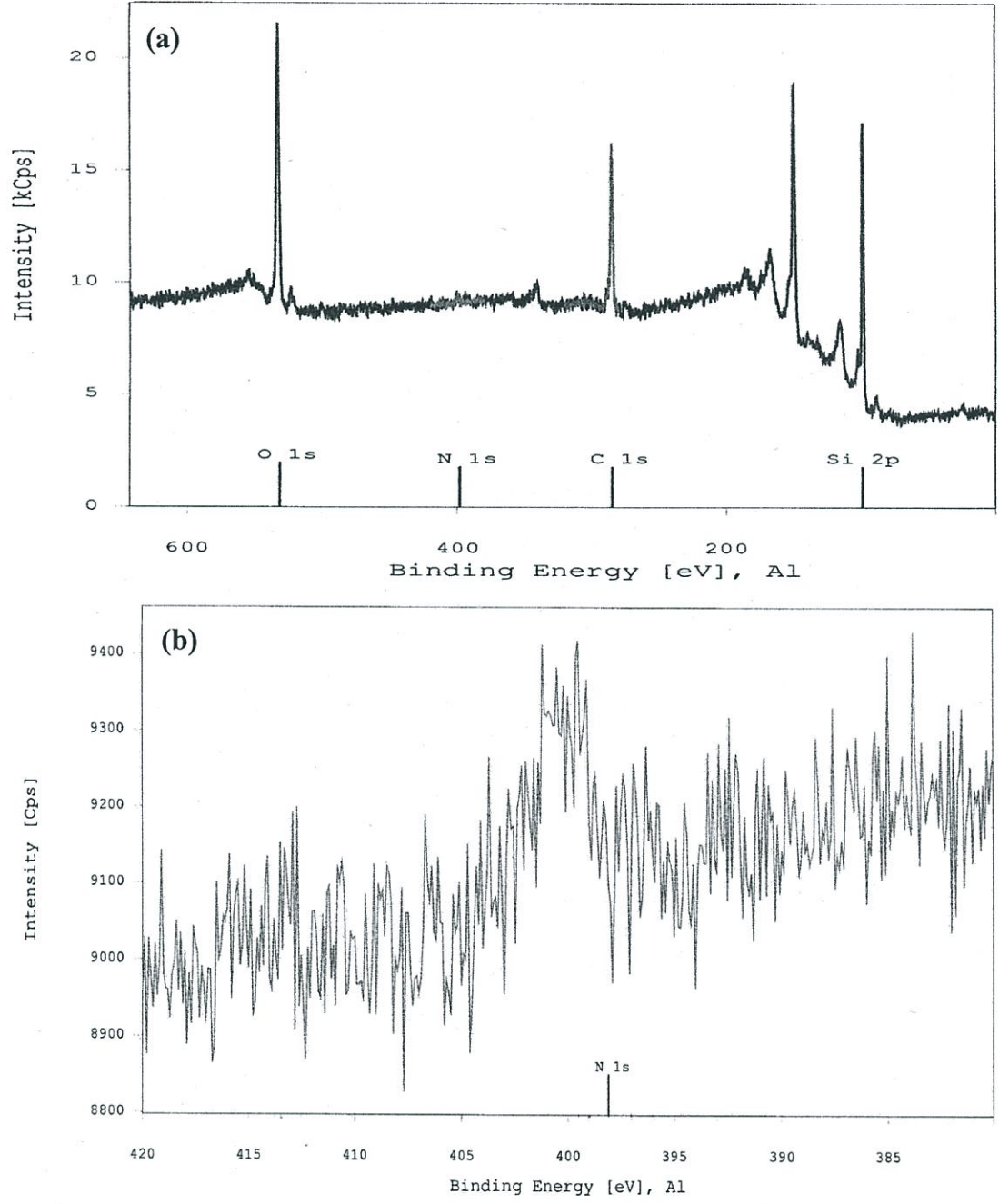
Herhangi bir sentez veya saflaştırma işlemi gerektirmeksizin azot atomu içeren kinolin molekülü ile in-sitü şartlarda yüzey modifikasyonunun başarılı bir şekilde yapılabileceğini belirledikten sonra, diazonyum tuzu sentezlenemeyen 3-aminopiridin molekülü içinde benzer çalışmalar gerçekleştirildi.

3-aminopiridin'in elektrokimyasal hücre içerisinde diazonyum tuzuna dönüştürüldükten sonra GC ve Si elektrotlarda elektrokimyasal olarak indirgenmesine karşılık gelen voltamogramlar şekil 4.15.a ve b'de görülmektedir. Her iki voltamogramda da sırasıyla kinoline benzer bir şekilde yaklaşık -550 ve -700 mV'da yerleşmiş geniş ve dönüşümsüz bir dalga gözlemlendi. İkinci ve daha sonraki taramalarda GC ve Si elektrotlarda piridindiazonyum tuzu için belirlenen elektrokimyasal davranış kinolindiazonyum tuzunun davranışı ile uyum içerisindedir.

Elektrokimyasal olarak Si (100) yüzeyi üzerine depozit edilen piridin ince filminin karakterizasyonu XPS spektroskopisi ile gerçekleştirildi. Kinoline benzer bir şekilde piridin ile kaplı Si (100) yüzeyi C 1s bölgesinde (285,2 eV) ve N 1s bölgesinde (400,2 eV) birer pik vermektedir (Şekil 4.16).



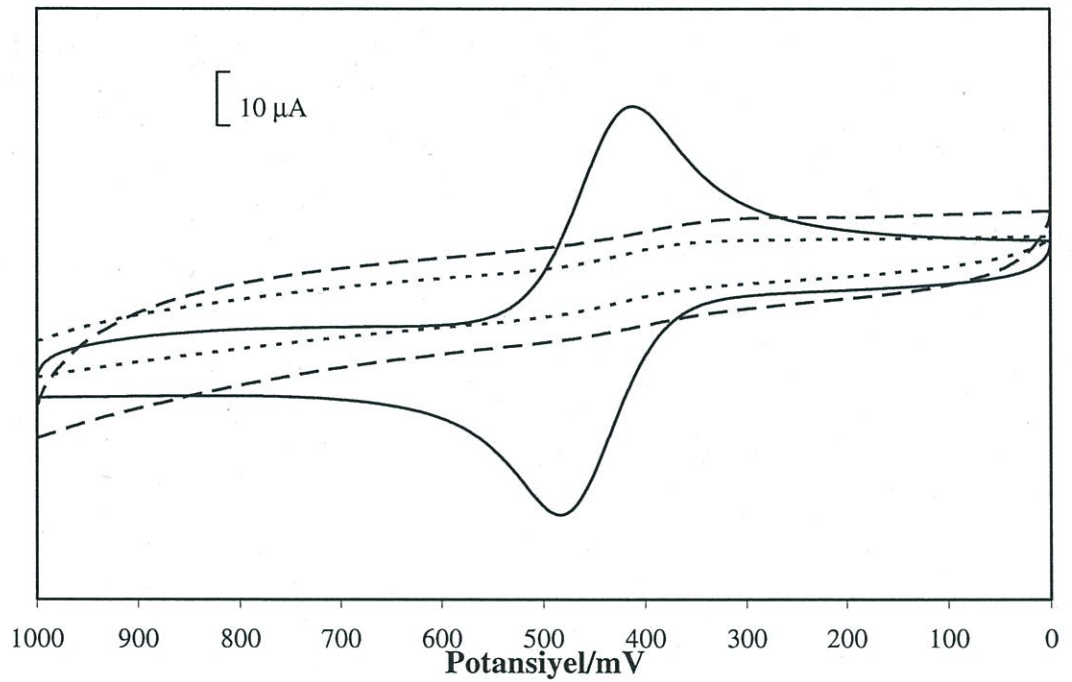
Şekil 4.14. İn-situ ortamda piridindiazonyum tuzu içeren asetonitril çözeltisinde, 200 mV.s⁻¹ tarama hızında (a) GC ve (b) Si elektrotta kaydedilen voltamogramlar



Şekil 4.15. Piridin ile elektrokimyasal olarak kaplanmış Si (100) elektrot yüzeyi için (a) geniş ve (b) N 1s bölgesini gösteren XPS spektrumları

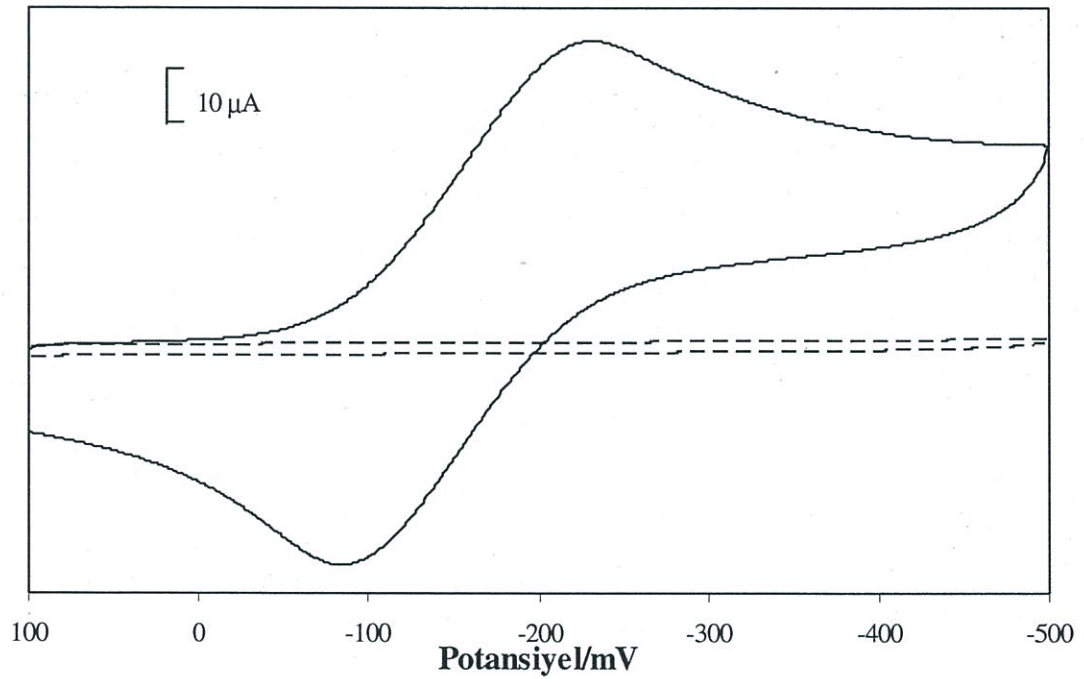
4.9. Piridin ve Kinolin Filmlerinin Elektroaktif Redoks Türlerine Karşın Bariyer Etkisi

Organik moleküller ile kaplı elektrotlarda elektroaktif türlerin dönüşümlü voltamogramının incelenmesi filmlerin varlığını ve onların bloke etme davranışını çalışmak için geleneksel bir yöntemdir. Bu nedenle kinolin ve piridin modifiye elektrotların dönüşümlü voltametri deneyleri sıklıkla araştırılan üç farklı elektroaktif tür için (ikisi pozitif yüklü $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ ve ferrosen ve diğeri negatif yüklü $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) susuz ve sulu ortamlarda incelendi. Şekil 4.14 boş, piridin ve kinolin ile modifiye edilen GC elektrotlar için 1,0 mM ferrosen (Fc^+) içeren asetonitril çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramları gösterir. Fc^+/Fc redoks sistemi boş GC elektrotta $E^0=450$ mV'da dönüşümlü bir redoks davranışı sergiler, Ancak aynı şartlar altında piridin ve kinolin ile modifiye GC yüzeyi organometalik redoks sisteminin oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonu için önemli bir bloke davranışı ortaya çıkarmaktadır.



Şekil 4.16. Boş (—), piridin (...) ve kinolin (---) modifiye GC elektrot için 1,0 mM ferrosen, 0,10 M TBABF₄ içeren asetonitril çözeltisinde, 200 mV.s⁻¹ tarama hızında kaydedilen voltamogramlar

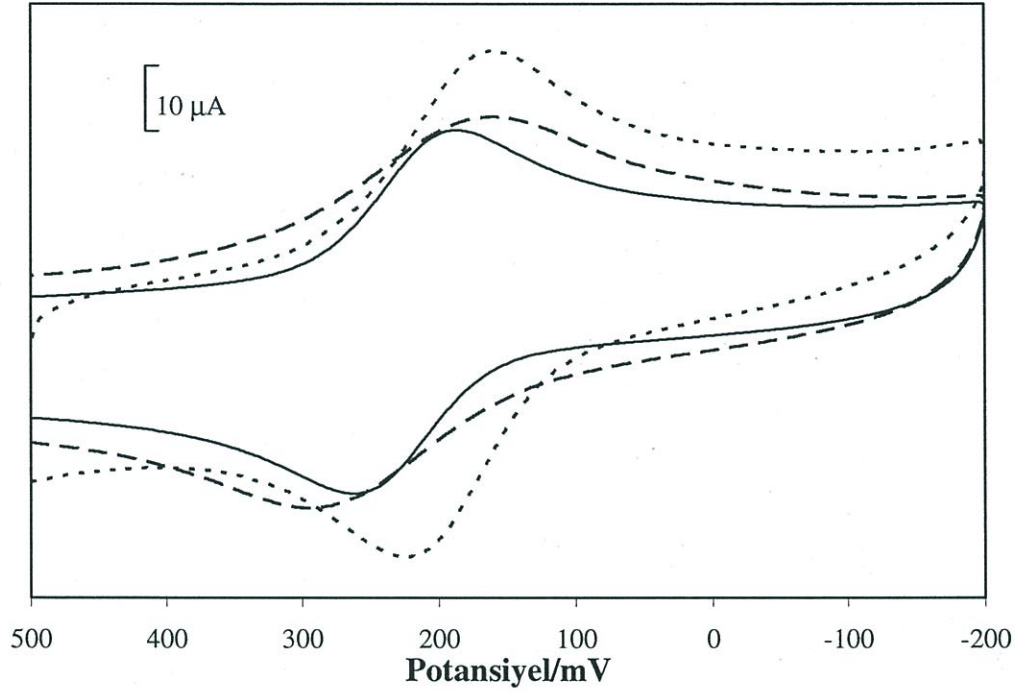
Benzer sonuçlar sulu ortamda $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ içeren çözeltide de belirlendi (Şekil 4.15). Üstelik, pozitif yüklü bu redoks türü için inhibisyon etkisi ferrosene kıyasla daha baskın bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Diğer yandan $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ redoks sistemi için hem piridin hem de kinolin modifiye GC elektrotlar için herhangi bir inhibisyon etkisi belirlenemedi (Şekil 4.19). Hatta boş GC elektrot ile karşılaştırıldığında film modifiye yüzeylerde elde edilen pik akımlarında azda olsa bir artış gözlemlendi.



Şekil 4.17. Boş (—), piridin (...) ve kinolin (---) modifiye GC elektrot için 1,0 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, 0,10 M KCl içeren sulu çözeltide, 200 mV.s^{-1} tarama hızında kaydedilen voltamogramlar

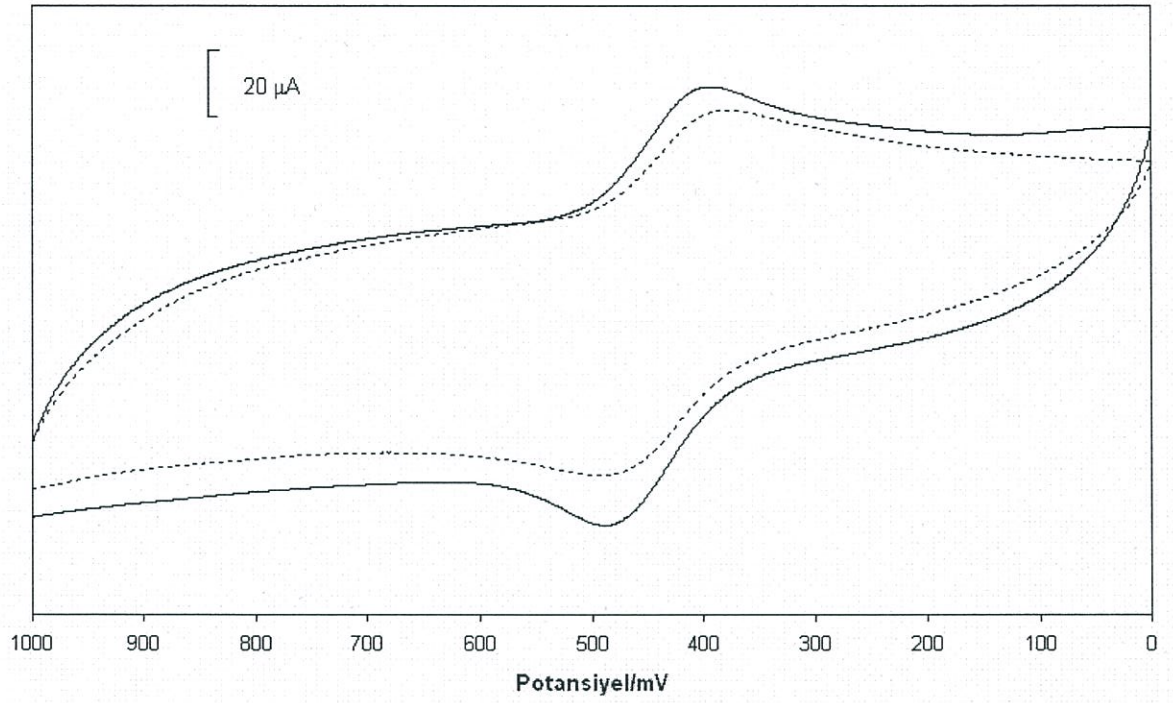
Kinolin ve piridin ile kaplı elektrotların üç farklı redoks sistemi varlığında sergiledikleri farklı bloke etme davranışları modifiye yüzey ve elektroaktif probe arasındaki elektrostatik etkileşmelerle açıklanabilir (Saby *et al.* 1997). İn-sitü şartlarda karbon elektrot yüzeyinin modifikasyonu gerçekleştirilirken bir yandan da bazık karaktere sahip yüzey filmlerinin protonasyonu meydana gelmektedir. Bu nedenle oluşan sonuç yüzey filmleri pozitif yüklüdür. Pozitif yüklü bu filmler $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ gibi negatif yüklü bir türün camsı karbon elektrot yüzeyine ulaşmasını engellemeyecek, hatta güçlü elektrostatik etki ile onun yüzeye ulaşmasını teşvik edecektir. Bu nedenle $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 'ün

her iki modifiye elektrot için voltametrik cevapları boş elektrotta belirlenen voltamogramlara benzemektedir. Kaplı yüzeyler için pik akımlarında belirlenen artışta porlu yapıya sahip modifiye film nedeniyle elektrot yüzey alanının artışıyla ilişkilendirilebilir (Saby *et al.* 1997).



Şekil 4.18. Boş (—), piridin (...) ve kinolin (---) modifiye GC elektrot için 1,0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, 0,10 M KCl içeren sulu çözeltide, 200 mV.s^{-1} tarama hızında kaydedilen voltamogramlar

Pozitif yüklü filmin $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ iyonları içeren çözeltide herhangi bir faradayik akım sergilememesi bu açıklamayı desteklemektedir. Bununla birlikte önerilen teoriyi açıklığa kavuşturabilmek için kinolin ve piridin ile kaplı GC elektrotlar sırasıyla 0,10 M KOH, saf su ve asetonitril çözeltisi ile yıkandıktan sonra yeniden ferrosen içeren sulu çözeltide voltamogramlar alındı (Şekil 4.20). Filmler için belirlenen voltametrik pik akımının boş GC elektrotta kaydedilen pik akımı ile hemen hemen aynı değerde olduğu belirlendi.



Şekil 4.19. Boş (—), ve kinolin (---) modifiye GC elektrot 0,10 M KOH, saf su ve asetonitril çözeltisi ile yıkandıktan sonra 1,0 mM ferrosen, 0,10 M TBABF₄ içeren asetonitril çözeltisinde, 200 mV.s⁻¹ tarama hızında kaydedilen voltamogramlar

5. SONUÇ

Piridindiazonyum tetrafloroborat ve kinolindiazonyum tetrafloroborat tuzlarının elektrokimyasal olarak indirgenmesi ile camı karbon (GC), silisyum ve demir elektrot yüzeylerinin kovalent modifikasyonu gerçekleştirildi. Bu modifiye edilmiş elektrotların karakterizasyon işlemleri dönüşümlü voltametri, ATR-FTIR ve XPS ile yapılarak yüzeylerin piridin ve kinolin molekülleri ile kovalent bağ oluşturarak modifikasyonun gerçekleştiği kanıtlandı.

Yüzeye modifiye edilmiş kinolin ve piridin filmlerin varlığı ve onların bloke etme davranışlarını incelemek için $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ gibi negatif yüklü ve $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, ferrosen gibi pozitif yüklü redoks problemleri varlığında sulu ve susuz ortamlarda dönüşümlü voltametri tekniği ile elektrokimyasal özellikleri incelenerek modifiye elektrotların pozitif yüklü $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ ve ferrosen için önemli bir bloke davranışı sergilerken negatif yüklü $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ için öyle bir davranışın olmadığı belirlendi.

KAYNAKLAR

- Adenier, A., Bernord, M.C., Chehimi, M.M., Cabet-Deliry, E., Desbot, B., Fagebaume, O., Pinson, J., Podvorica, F., 2001. Covalent Modification of Iron Surfaces by Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 4541-4549.
- Adenier, A., Combellas, C., Kanoufi, F., Pinson, J., Podvorica, F.I., 2006. Formation of Polyphenylene Films on Metal Electrodes by Electrochemical Reduction of Benzenediazonium Salts. *Chem. Mater.*, 18, 2021-2029.
- Alessio, E., Macchi, M., Heath, S.L., Marzilli, L.G., 1997. Ordered supramolecular porphyrin arrays from a building block approach utilizing pyridylporphyrins and peripheral ruthenium complexes and identification of a new type of mixed-metal building block. *Inorganic Chemistry*, 36, 5614-5623.
- Allongue, P., Delamar, M., Desbat, B., Fagebaume, O., Hitmi, R., Pinson, P., Saveant, J.M., 1997. Covalent Modification of Carbon Surfaces by Aryl Radicals Generated from the Electrochemical Reduction of Diazonium Salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 201-207.
- Allongue, P., Henry de Villeneuve, C., Cherouvrier, G., Cortes, R., Bernard, M.C., 2003. Phenyl layers on H₂/Si(111) by electrochemical reduction of diazonium salts: monolayer versus multilayer formation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 550-551, 161-174.
- Anariba, F., and McCreery, R. L., 2002. Electronic Conductance Behavior of Carbon – Based Molecular Junctions with Conjugated Structures. *J. Phys. Chem. B*, 106, 10355-10362.
- Bain, C.D., Troughton, E.B., Tao, Y.T., Evall, J., Whitesides, G.M., Nuzzo, R.G., 1989. Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold. *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 321-335.
- Bonello, J.M., Lindsay, R., Santra, A.K., Lambert, R.M., 2002. On the Orientation of Quinoline on Pd{111}: Implications for Heterogeneous Enantioselective Hydrogenation. *J. Phys. Chem. B*, 106, 2672-2679.
- Bernard, M.C., Chausse, A., Cabert-Deliry, E., Chemimi, M.M., Pinson, J., Podvorica, F., Vautrin-U, C., 2003. Organic Layers Bonded to Industrial, Coinage, and Noble Metals through Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Salts. *Chem. Mater.*, 15, 3450-3462.
- Bigelow, W.C., Pickett, D.L., Zisman, W.A., 1946. Oleophobic monolayers I. Films adsorbed from solution in non-polar liquids. *J. Colloid Interface*, 1, 513-515.
- Blodgett, K., 1935. Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface. *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1007-1022.
- Boukema, K., Chehimi, M.M., Pinson, J., Blomfield, C., 2003. X-ray Photoelectron Spectroscopy Evidence for the Covalent Bond between an Iron Surface and Aryl Groups Attached by the Electrochemical Reduction of Diazonium Salts. *Langmuir*, 19, 6333-6335.

- Brooksby, P.A., and Downard, A.J., 2004. Electrochemical and Atomic Force Microscopy Study of Carbon Surface Modification via Diazonium Reduction in Aqueous and Acetonitrile Solutions. *Langmuir*, 20, 5038-5045
- Brooksby, P.A., and Downard, A.J., 2005. Nanoscale Patterning of Flat Carbon Surfaces by Scanning Probe Lithography and Electrochemistry. *Langmuir*, 21, 1672-1675.
- Castriciano, M., Romeo, A., Remeo, A., Scolaro, L.M., 2002. Mesoscopic self-assemblies of platinum(II) complexes containing porphyrins. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 531-534.
- Chakraborty, I. Tang, W.C. Bame, D.T. Tang, T.K., 2000. MEMS micro-valve for space applications. *Sensors and Actuators A: Physical*, 83, 188-193.
- Chousse, A., Chehimi, M.M., Korsi, N., Pinson, J., Podvorica, F., Vautrin, U., 2002. The Electrochemical Reduction of Diazonium Salts on Iron Electrodes. The Formation of Covalently Bonded Organic Layers and Their Effect on Corrosion. *Chem. Mater.* 14, 392-400.
- Corker, G., Grant, B., Clecak, C., 1979. An Explanation of the Electrochromism of Lutetium Diphthalocyanine. *J. Electrochem. Soc.* 126, 1339-1343.
- Coulon, E., Pinson, J., 2002. Surface-Modified Carbon Felts: Possible Supports for Combinatorial Chemistry. *J. Org. Chem.*, 67, 8513-8518.
- Delamar, M., Desarmot, G., Fagebaume, O., Hitmi, R., Pinson, J., Saveant, J.M., 1997. Modification of Carbon Fiber Surfaces by Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts: Application to Carbon Epoxy Composites. *Carbon*, 35, 801-807.
- Delomorche, E., Michel, B., Kong, H., Gerber, C., 1994. Thermal Stability of Self-Assembled Monolayers. *Langmuir*, 10, 4103-4108.
- El-Rahman, H.A.A., Schultze, J.W., 1996. New quaternized aminoquinoline polymer films: electropolymerization and characterization. *J. Electroanalytical Chem.*, 416, 67-74.
- Evans, D.H., Oconnel, K.M., Peterson, R.A., Kelly, M.J. 1983. *Cyclic Voltammetry*. *J.Chem. Educ.*, 60, 290.
- Everett, W.R., and Fritsch-Faules, I., 1995. Factors that influence the stability of self-assembled organothiols on gold under electrochemical conditions. *Anal. Chim. Acta*, 307, 253.
- Fessenden, R.J., and Fessenden, J.S., 1990. *Organic Chemistry*. Pacific Grove, California.
- Garrett, D.J., Lehr, J., Miskelly, G.M., Downard, A.J., 2007. Microcontact Printing Using the Spontaneous Reduction of Aryldiazonium Salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 15456-15457.
- Ghilane, J., Delamar, M., Guilloux-Viry, M., Lagrost, C., Mangeney, C., Hapiot, P., 2005. Indirect Reduction of Aryldiazonium Salts onto Cathodically Activated Platinum Surfaces: Formation of Metal-Organic Structures. *Langmuir*, 21, 6422-6429.
- Gorrigues, M., Leclercq, J.L., Viktorovitch, P. , 2002. III-V Semiconductor based Moems devices for optical telecommunications. *Microelectronic Engineering*, 61-62, 933-945.
- Heeger, A.J., 2001. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials. *J.Phys. Chem. B*, 105, 8475-8491.

- Heler, M. J., An Active Microelectronics Device for Multiplex DNA Analysis. *Engineering in Medicine and Biology Magazine*, 15, 100-104.
- Heyrovsky, J., 1922. *Chem. Listy.*, 16, 256.
- Houlding, V.H., Nahata, A., Yardley, J.T., Elsenbaumer, R.L., 1990. Optical Third Harmonic Response of Amorphous Poly(3-methyl-4'-octyl-2,2'-bithiophene-5,5'-diyl) in Films. *Chemistry of Materials*, 2, 169-172.
- Kariuki, J.K., and McDermott, M.T., 1999. Nucleation and Growth of Functionalized Aryl Films on Graphite Electrodes. *Langmuir.*, 15, 6534-6540.
- Kariuki, J.K., and McDermott, M.T., 2001. Formation of Multilayers on Glassy Carbon Electrodes via the Reduction of Diazonium Salts. *Langmuir.*, 17, 5947-5951.
- Kelemen, S. R., Afeworki, M., Gorbaty, M. L., Kwiatak, P. J., 2002. XPS and ^{15}N NMR Study of Nitrogen Forms in Carbonaceous Solids. *Energy & Fuels*, 16, 1507-1515.
- Khatib, S., Tal, S., Godsi, O., Peksin, U., Eichen, Y., 2000. Site Selective Processes: A Combined Theoretical and Experimental Investigation of Thermally Activated Tautomerization Processes in 2(2,4-Dinitrobenzyl) Pyridine Derivatives., *Tetrahedron.*, 56, 6753-6771.
- Kobel, W., Kiess, H., Egli, M., 1988. Generation of micropatterns in poly(3-methylthiophene) films using microlithography: A first step in the design of an all-organic thin-film transistor. *Synth. Met.*, 22, 265.
- Koezuka, H., Tsumura, A., Ando, T., 1987. Field-effect transistor with polythiophene thin film. *Synth. Met.*, 18, 699.
- Langmuir, I., 1917. the constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 39, 1848-1906.
- Lengo, E., Minatel, R., Marzilli, L.G., Alessio, E., 2001. Metal-mediated self-assembly of molecular squares of porphyrins rimmed with coordination compounds. *European Journal of Inorganic Chemistry.*, 609-612.
- Lensen, M.C., Castriano, M., Coumans, R.G., Foekema, J., Rowan, A.E., Scolaro, L.M., Nolte, R.J.M., 2002. Hexakis (pyridyl-functionalized porphyrinato) benzene as a building block for the construction of multi-chromophoric arrays. *Tetrahedron Letters.*, 43, 9351-9355.
- Linden, A., Petridis, A., James, B.D., 2003. Bromothallate(III) Salts of Mono and Disubstituted Pyridinium Cations. *Helvetica Chimica Acta.*, 86, 711-725.
- Liu, J., Cheng, L., Liu, B., Dong, S., 2000. Covalent Modification of a Glassy Carbon Surface by 4-Aminobenzoic Acid and Its Application in Fabrication of a Polyoxometalates-Consisting Monolayer and Multilayer Films. *Langmuir.*, 16, 7471-7476.
- Lund, H., 1983. *Organic Electrochemistry*, Chapter 5, Dekker, New York.
- Imamura, T., and Fukushima, K., 2000. Self-assembly metallopyridylporphyrin oligomers. *Coordination Chemistry Reviews.*, 198, 133-156.
- Malachuk, P.A., 1969. *Anal. Chem.*, 41, 1493.
- Manivannan, A., Nagahara, L.A., Yanagi, H., Kouzaki, T., Ashida, M., Maruyama, Y., Hashimoto, K., Fujishima, A., 1993. Scanning tunneling microscopy observations of zincnaphthalocyanine on MoS_2 . *Thin Solid Films*, 226, 6-10.
- Marwan, J., Addou, T., Belanger, D., 2005. Functionalization of Glassy Carbon Electrodes with Metal-Based Species. *Chem. Mater.*, 17, 2395-2403.
- McCreedy, R.L., 2004. Molecular Electronic Junctions. *Chem. Mater.*, 16, 4477-4496.

- McGahan, A. M., Vadosz, L. L., Yoffie, D. B., 1993. Competing in the Age of Digital Convergence, , Ed. D. B, Yoffie Chapter 6.
- Noble Metals through Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Salts. *Chem. Mater.*, 15, 3450-1462.
- Noufi, R., Frank, A.J., Nozik, A.J., 1981. Rommel Noufi, Arthur J. Frank, Arthur J. Nozik. *J. Am. Chem. Soc.*, 103(7), 1849-1850.
- Nuzzo, R.G., and Allara, D.L., 1983. Adsorption of Bifunctional Organic Disulfides on Gold Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 4481-4483.
- Nuzzo, R.G., Fusco, D.L., Allara, D.L., 1987. Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 3. Preparation and Properties of Solution Adsorbed Monolayers of Organic Disulfides on Gold Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 2358-2368.
- Pinson, J., and Podvorica, F., 2005. Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts. *Chem. Soc. Rev.*, 34, 429-439.
- Reyes, D. R. Iossifidis, D. Auraux, P. A. Monz, A. , 2002. Micro Total Analysis Systems. 1. Introduction, Theory, and Technology. *Anal. Chem.*, 74, 2623-2636.
- Roscoe, S.B., Yitzchaik, S., Kakkar, A.K., Marks, T.J., Self-Assembled Chromophoric NLO-Active Structures Second-Harmonic Generation and X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Nucleophilic Substitution and Ion Exchange Processes on Benzyl Halide-Functionalized Surfaces. *Langmuir*, 12, 5338-5349.
- Saby, C., Ortiz, B., Champagne, G.Y., Belanger, D., 1997. Electrochemical Modification of Glassy Carbon Electrode Using Aromatic Diazonium Salts. 1. Blocking Effect of 4-Nitrophenyl and 4-Carboxyphenyl Groups. *Langmuir.*, 13, 6805-6813.
- Sanchez, F.G., and Ruiz, C.C., 1996. Intramolecular energy transfer in aqueous CTAB solutions. *Journal of Luminescence.*, 69, 179-186.
- Schlotter, N.E., Porter, M.D., Bright, T.B., Allara, D.L., 1986. Formation and structure of a spontaneously adsorbed monolayer of arachidic on silver. *Chem. Phys. Lett.*, 132, 93.
- Schouten, P.G., Warman, J.M., De Haas, M.P., Van Nostrum, C.F., Gelinck, G.H., Nolte, R.J.M., Copyn, M.J., Zwikker, J.W., Engel, M.K., Honack, M., Chang, H.Y., Ford, W.T., 1994. The Effect of Structural Modifications on Charge Migration in Mesomorphic Phthalocyanines. *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 6880-6894.
- Siegbahn, K. 1981. Atomic, Molecular and Solid State Structure , by Means of Electron Spectroscopy. *Science*, 217, 111.
- Silberzan, P., Leger, L., Ausseme, D., Benottor, J.J., 1991. Silanation of Silica Surfaces. A New Method of Constructing Pure or Mixed Monolayers. *Langmuir.*, 7, 1647-1651.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 1998. Principles of Instrumental Analysis. Ed. Harbor Drive, part IV. Orlando Florida.
- Stewart, M.P., Maya, F., Kosynkin, D.V., Dirk, S.M., Stopleton, J.J., McGuinness, C.L., Allara, D.L., Tour, J.M., 2004. Direct Covalent Grafting of Conjugated Molecules onto Si, GaAs, and Pd Surfaces from Aryldiazonium Salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 370-378.

- Swalen, J.D., Allara, D.L., Androje, J.D., Chandross, E.A., Garoft, S., McCarthy, J., Murrey, R. W., Rabolt, J.F., Yu, H., 1987. Molecular Monolayers and Films. *Langmuir*, 3, 932-950.
- Tao, F., Qiao, M. H., Wang, Z.H., Xu, GQ., 2003. Dative and Di- σ Binding States of Pyridine on Si(100) and Their Thermal Stability. *J. Phys. Chem. B*, 107, 6384-6390.
- Timerbaev, A.R., Hartinger, C.G., Aleksenko, S., Kepler, B.K., 2006. Interactions of Antitumor Metallodrugs with Serum Proteins: Advances in Characterization Using Modern Analytical Methodology. *Chem. Rev.*, 106, 2224-2248.
- Thomas, J.L., Allen, N.S., 2002. The degradation of dyed cotton fabrics by the sensitised production of singlet oxygen via an aqueous soluble phthalocyanine dye. *Dyes and Pigments*, 53, 195-217.
- Toner, M., and Buettner, H., 1998. Microfabrication in Biology and Medicine. *Biotechnol. Prog*, 14, 355-355.
- Tran, T.H., 1997. Assemblies of phthalocyanines with porphyrins and porphirazines: ground and excited state optical properties. *Coordination Chemistry Reviews*, 160, 53-91.
- Trau, D., Jiang, J. Sucher, N.J., 2006. Preservation of the Biofunctionality of DNA and Protein during Microfabrication. *Langmuir*, 22, 877-881.
- Tsumura, A., Koezuka, H., Ando, T., 1988. Polythiophene field-effect transistor: Its characteristics and operation mechanism. *Synth. Met.*, 25, 11.
- Weinberg, N.L., 1972. Simplified Construction of Electrochemical Cells. *J. Chem. Educ.*, 49, 120.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Şanlıurfa'da doğdu. İlk ve Orta Öğrenimini Şanlıurfa'da, Lise Öğrenimini Adana'da tamamladı. 2000 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2004 yılında mezun oldu. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Anabilim Dalı Analitik Kimya Bilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. Şu anda aynı anabilim dalında yüksek lisans eğitimine devam ediyor.