

**AMİD GRUPLARI İÇEREN AROMATİK VE
HETEROAROMATİK SONLU ALKANETİYOLLERİN
KENDİ KENDİNE BİRİKEN TEK TABAKALARININ
OLUŞUMU VE KARAKTERİZASYONU**

Züleyha KUDAŞ

**Y. LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Yrd. Doç. Dr. Duygu EKİNCİ

**2010
Her Hakkı Saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**AMİD GRUPLARI İÇEREN AROMATİK VE HETEROAROMATİK
SONLU ALKANETİYOLLERİN KENDİ KENDİNE BİRİKEN TEK
TABAKALARININ OLUŞUMU VE KARAKTERİZASYONU**

Züleyha KUDAŞ

KİMYA ANABİLİM DALI

ERZURUM

2010

Her hakkı saklıdır

Yrd. Doç. Dr. Duygu EKİNCİ danışmanlığında, Züleyha KUDAŞ tarafından hazırlanan bu çalışma 10.06.2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan :Prof. Dr. Ümit DEMİR

İmza:



Üye :Doç. Dr. Songül DUMAN

İmza:



Üye :Yrd. Doç. Dr. Duygu EKİNCİ

İmza:




Yukarıdaki sonucu onaylarım
(imza)

Prof. Dr. Ömer AKBULUT

Enstitü Müdürü

ÖZET

Y. Lisans Tezi

AMİD GRUPLARI İÇEREN AROMATİK VE HETEROAROMATİK SONLU ALKANETİYOLLERİN KENDİ KENDİNE BİRİKEN TEK TABAKALARININ OLUŞUMU VE KARAKTERİZASYONU

Züleyha KUDAŞ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Duygu EKİNCİ

Bu tez kapsamında, dört yeni tiyol molekülü [11-Merkapto-N-(naftil-1-yl) andekanamid (MNA), 11-Merkapto-N-fenildekanamid (MFA), 11-Merkapto-N-(piridin-3-yl) andekanamid (MPA) ve 11-Merkapto-N-(kinolin-6-yl) andekanamid (MKA)] sentezlendi ve bu tiyol moleküllerinin kendi kendine biriken tek tabakaları (SAMs) altın elektrotlar üzerinde oluşturuldu. Au-MNA, Au-MFA, Au-MPA ve Au-MKA SAM'lerinin blokasyon özellikleri pH'nın bir fonksiyonu olarak $K_3Fe(CN)_6$ ve $Ru(NH_3)_6Cl_3$ gibi redoks problemlerinin varlığında dönüşümlü voltametri kullanılarak açıklandı. Ayrıca bu SAM'lerin elektrokimyasal özellikleri ferrosen içeren aprotik asetonitrilde araştırıldı.

Organik ince filmlerin yüzey özellikleri X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile araştırıldı.

2010, 97 sayfa

Anahtar Kelimeler: Aromatik ve heteroaromatik sonlu tiyoller, dönüşümlü voltametri, XPS, Au elektrot

ABSTRACT

Master Thesis

FORMATION AND CHARACTERIZATION OF SELF ASSEMBLED MONOLAYERS OF ALKANETHIOLS TERMINATED AROMATIC AND HETEROAROMATIC CONTAINING AMID-GROUPS

Züleyha KUDAŞ

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

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Duygu EKİNCİ

In this study, four new thiols, [11-mercapto-N-phenylundecanamide (MFA), 11-mercapto-N-(naphthalen-1-yl)undecanamide (MNA), 11-mercapto-N-(pyridin-3-yl)undecanamide (MPA) and 11-mercapto-N-(quinolin-6-yl)undecanamide (MKA)], were synthesized, and self-assembled monolayers (SAMs) of these thiols were formed on gold electrodes. The blocking behaviour of Au-MNA, Au-MFA, Au-MPA and Au-MKA SAMs was examined with cyclic voltammetry in the presence of redox probes such as $K_3Fe(CN)_6$ and $Ru(NH_3)_6Cl_3$ as a function of pH. In addition, electrochemical behaviours of these SAMs was investigated in aprotic acetonitrile media containing ferrocene.

The surface properties of organic thin films were investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

2010, 97 pages

Keywords: Aromatic and heteroaromatic terminated thiols, cyclic voltammetry, XPS, Au electrode

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma Sayın Yrd. Doç. Dr. Duygu EKİNCİ yönetiminde, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

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.

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

Organik çalışmalarda ilgi yardım ve desteği ile bana yol gösteren Sayın Doç. Dr. Ramazan ALTUNDAŞ'a ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Serdar BURMAOĞLU'na çok teşekkür ederim.

İlgi ve yardımlarından dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. Murat ALANYALIOĞLU'na, Sayın Yrd. Doç. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER'e, Sayın hocam Faruk Pak'a ve çalışmalarım esnasında desteklerini ve yardımlarını gördüğüm Organik ve 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 Yrd. Doç. Dr. Kadem MERAL'a teşekkür ederim.

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

Gösterdikleri güler yüz ve anlayışlarından dolayı bölümün bütün hocalarına, kadim dostum Sayın Ebru AKKEMİK'e ve tüm arkadaşlarıma,

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

Züleyha KUDAŞ

Haziran 2010

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	14
3. MATERYAL ve YÖNTEM	37
3.1. Materyaller	37
3.1.1. Aromatik ve heteroaromatik sonlu tiyol moleküllerinin sentezi ve karakterizasyonu	37
3.1.2. İki boyutlu kendi kendine biriken tek tabakaların (SAMs) oluşumu	41
3.1.3. Elektrokimyasal incelemelerde kullanılan materyaller	42
3.1.4. Çözücüler	45
3.1.5. Potansiyostat	46
3.2. Yöntemler	48
3.2.1. Elektrokimyasal yöntemler-voltametri	48
3.2.1.a. Voltametri	48
3.2.1.b. Dönüşümlü voltametri	51
3.2.2. Moleküler absorpsiyon ve emisyonu dayanan yöntemler	53
3.2.2.a. Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-vis)	53
3.2.2.b. Fotofiziksel proseslere dayanan yöntemler	56
3.2.2.c. İnfrared bölge (IR) spektroskopisi	60
3.2.3. X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS)	63
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	66
4.1. Au Elektrotlar Üzerinde Düzenli Tiyol Tek Tabakalarının Oluşumu İçin Optimum Sürenin Belirlenmesi	66

4.2. Au Elektrotlar Üzerinde Oluşturulan Tiyol Tek Tabakalarının XPS İle Karakterizasyonu	69
4.3. Au Elektrotlar Üzerinde Oluşturulan Tiyol Tek Tabakalarının Daldırma Zamanına Bağlı Olarak Blokasyon Davranışının İncelenmesi	72
4.4. Au Elektrotlar Üzerinde Oluşturulan Tiyol Tek Tabakalarının Blokasyon Davranışının pH İle Değişiminin İncelenmesi	81
5. SONUÇ	90
KAYNAKLAR	91
ÖZGEÇMİŞ	97

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	Absorbans
A	Elektrot yüzey alanı
B	Işının numune içinde aldığı yol uzunluğu
c	Konsantrasyon
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
Ox	Yükseltgenme
P_0	Gelen ışının gücü
P	Çıkan ışının gücü
Q	Yük
Red	İndirgenme
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.	Nano yapılı malzemeler (a) Karbon nanotüpler (b) Nanobiyoteknoloji (c) C ₆₀ 'ların şematik görünüşleri.....	2
Şekil 1.2.	Langmuir-Blodgett film dengesinin şematik gösterimi.....	4
Şekil 1.3.	Amfifilik moleküllerin şematik gösterimi	4
Şekil 1.4.	Langmuir-Blodgett ince filmlerin hazırlanışı	5
Şekil 1.5.	İdeal tek kristal SAM'ın şematik diyagramı	6
Şekil 1.6.	Kendiliğinden biriken tek tabaka çeşitleri (a) Yağ asitleri, (b) Organosilikonlar ve (c) Organosülfürler	7
Şekil 1.7.	Kendi kendine biriken tek tabakaların (SAM) oluşumu.....	9
Şekil 1.8.	(a) Tiyol moleküllerinin açık yapıları (b) Tiyol SAM'lerinin şematik diyagramı.....	12
Şekil 2.1.	4-(4-merkaptofenil)-piridin molekülünün açık yapısı	14
Şekil 2.2.	Altın üzerinde 4-(4-merkaptofenil)piridinin başlangıç SAM için XPS spektrumu: Geniş spektrumda Au 4f, S 2p, N 1s, C 1s çekirdek seviyeleri valans bağ bölgeleri gösterilmektedir	16
Şekil 2.3.	0, başlangıç SAM; 1, ilk basınç (0.3 langmuir); 2, ikinci basınç (2.0 langmuir); 3, üçüncü basınç (7.0 langmuir) ve 4 tavlanan SAM için XPS çizgi şekilleri: kesikli çizgiler bireysel türlere ait iken kalın noktalar deneysel verilerin pik fit değerlerini göstermektedir.....	17
Şekil 2.4.	PyP3, BP3 ve MBP3'ün moleküler yapıları (a-c)	19
Şekil 2.5.	(a ve b) KOH-etanolden hazırlanan, (c ve d) sulu 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisine daldırıldıktan sonraki PyP3 SAM'lerinin C 1s ve N 1s HRXPS spektrumları	20
Şekil 2.6.	Au (111) üzerinde benzenetiyol kendi kendine biriken tek tabakaları.....	22
Şekil 2.7.	3, 6 ve 14'ün moleküler yapıları.....	24
Şekil 2.8.	3 (- -), 6 (—) ve 14 (••)'ün SAM'leri ile modifiye edilen altın elektrot ve boş altının (üstte) 0.1 M sulu KCl içinde 1 mM K ₄ Fe(CN) ₆ 'nın dönüşümlü voltamogramı.....	25

Şekil 2.9.	Amid bölgeleri altın substrat ve alkil bölgesi arasında sıkıştırılarak, hibrid amid-alkil SAM'lerinin olası birikme yapıları	26
Şekil 2.10.	C_n -1AT moleküllerinin açık yapısı.....	26
Şekil 2.11.	Altın elektrot üzerinde tek bir amid içeren alkanetiyol SAM'lerini FTIR-ERS spektrumu	28
Şekil 2.12.	Altın substrat üzerinde bir amid grubu içeren alkanetiyol SAM'lerinin elektrokimyasal blokasyon ve çift tabaka kapasitans deneylerinden elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (tarama hızı 100 mV/s; SSCE referans elektrot): (—) 1.0 M KCl içindeki 1,0 mM $K_3Fe(CN)_6$, (- -) 1.0 M KCl. (A) C_9 -1AT/Au. (B) C_{18} -1AT/Au	29
Şekil 2.13.	SAM 1-4 tek tabaka birikintilerinin şekli	30
Şekil 2.14.	SAM2 (altta) ve SAM4 (üstte) için kaydedilen reflektans infrared spektrumu. C-H (str)-solda ve amid II-sağda olmak üzere iki bölge gösterilmektedir.	31
Şekil 2.15.	(A) boş altın ve (B) SAM2 ile modifiye edilen altın elektrot için 3500×3500 Å alınan STM görüntüleri	32
Şekil 2.16.	(A) SAM2'nin 145×145 Å (B) SAM4'ün 150×150 Å STM görüntüleri....	32
Şekil 2.17.	Amid içeren katmanlı bir film yapısı.....	33
Şekil 2.18.	Çeşitli filmlerin elipsometrik kalınlıkları ve su kontak açısı değerleri	34
Şekil 2.19.	Silikon üzerinde (a) DA filmi (b) DAC18 filmlerinin FTIR spektrumu.....	36
Şekil 3.1.	Tiyol moleküllerinin sentez basamakları.....	38
Şekil 3.2.	a) İki elektrotlu ve b) üç elektrotlu hücrelerin şematik elektriksel devreleri	42
Şekil 3.3.	Gümüş-gümüş klorür referans elektrot.....	44
Şekil 3.4.	Bir işlemsel yükselteçli potansiyostat	46
Şekil 3.5.	Dönüşümlü voltametrde zamana bağlı potansiyel değişimi.....	49
Şekil 3.6.	(a) Dönüşümlü, (b) dönüşümsüz ve (c) yarı dönüşümlü voltamogramlar ..	50
Şekil 3.7.	6,0 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 1,0 M olan KNO_3 içeren çözeltinin tipik dönüşümlü voltamogramı, tarama hızı 50 mV/s	52
Şekil 3.8.	Moleküler absorpsiyon cihazları için genel bir şema	55
Şekil 3.9.	Singlet ve triplet haller	57
Şekil 3.10.	Işımalı ve ışımsız geçişlerin genel olarak gösterimi.....	58

Şekil 3.11.	XPS'deki olayın şematik gösterilişi	64
Şekil 3.12.	Tipik bir XPS spektrumu.....	65
Şekil 4.1.	Çalışılan tiyol molekülleri, (a) 11-merkapt-N-fenildekanamid (MFA), (b) 11-merkapt-N-(naftil-1-yl) dekanamid (MNA) (c) 11-merkapt-N- (piridin-3-yl) dekanamid (MPA) ve (d) 11-merkapt-N-(izokinolin-6-yl) dekanamid (MKA) molekülleri	66
Şekil 4.2.	Boş ve modifiye elektrotlar üzerinde elektrolit iyonlarının davranışı	67
Şekil 4.3.	MFA, MNA, MPA ve MKA moleküllerini içeren çözeltilere, 72 saat Au elektrotlar daldırıldıktan sonra elde edilen modifiye filmler için 0,1 M KCl çözeltisinde ölçülen kapasitif akımların tarama hızı ile değişimi ...	68
Şekil 4.4.	(a) Au/MFA, (b) Au/MNA, (c) Au/MPA ve (d) Au/MKA elektrotları için kaydedilen XPS spektrumları	70
Şekil 4.5.	Au/MFA, (b) Au/MPA ve (c) Au/MKA elektrotları için S2p bölge XPS spektrumları	71
Şekil 4.6.	(a) Au/MFA, (b) Au/MNA, (c) Au/MPA ve (d) Au/MKA elektrotları için C1s bölge XPS spektrumları	72
Şekil 4.7.	Boş altın (—) ve 24 saat (····), 48 saat (- -), 72 saat (— —) ve 96 saat (— - -) tiyol çözeltilerinde bekletme sonucunda elde edilen (a) Au/MFA ve (b) Au/MNA elektrotları için 1,0 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 0,1 M KCl çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar	74
Şekil 4.8.	Boş altın (—) ve 24 saat (····), 48 saat (- -), 72 saat (— —) ve 96 saat (— - -) tiyol çözeltilerinde bekletme sonucunda elde edilen (a) Au/MPA ve (b) Au/MKA elektrotları için 1,0 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 0,1 M KCl çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar	75
Şekil 4.9.	Boş altın (—) ve 24 saat (····), 48 saat (- -), 72 saat (— —) ve 96 saat (— - -) tiyol çözeltilerinde bekletme sonucunda elde edilen (a) Au/MFA ve (b) Au/MNA elektrotları için 1,0 mM $Ru(NH_3)_6Cl_3$ ve 0,1 M KCl çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar	77
Şekil 4.10.	Boş altın (—) ve 24 saat (····), 48 saat (- -), 72 saat (— —) ve 96 saat (— - -) tiyol çözeltilerinde bekletme sonucunda elde edilen (a) Au/MPA ve (b) Au/MKA elektrotları için 1,0 mM $Ru(NH_3)_6Cl_3$ ve 0,1 M KCl çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar	78

- Şekil 4.11.** Boş altın (—) ve 24 saat (····), 48 saat (- -), 72 saat (— —) ve 96 saat (— - -) tiyol çözeltilerinde bekletme sonucunda elde edilen **(a)** Au/MFA ve **(b)** Au/MNA elektrotları için 1,0 mM ferrosen ve 0,1 M TBACl₄ içeren asetonitril çözeltilisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar 79
- Şekil 4.12.** Boş altın (—) ve 24 saat (····), 48 saat (- -), 72 saat (— —) ve 96 saat (— - -) tiyol çözeltilerinde bekletme sonucunda elde edilen **(a)** Au/MPA ve **(b)** Au/MKA elektrotları için 1,0 mM ferrosen ve 0,1 M TBACl₄ içeren asetonitril çözeltilisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar 80
- Şekil 4.13.** Farklı pH çözeltilerinde **(a)** boş ve MFA modifiye ve **(b)** boş ve MNA modifiye Au elektrotlar için 1 mM K₃Fe(CN)₆ çözeltilisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar 82
- Şekil 4.14.** Farklı pH çözeltilerinde **(a)** boş ve MPA modifiye ve **(b)** boş ve MKA modifiye Au elektrotlar için 1 mM K₃Fe(CN)₆ çözeltilisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar 83
- Şekil 4.15.** Farklı pH çözeltilerinde **(a)** boş ve MFA modifiye ve **(b)** boş ve MNA modifiye Au elektrotlar için 1 mM Ru(NH₃)₆Cl₃ çözeltilisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar 85
- Şekil 4.16.** Farklı pH çözeltilerinde **(a)** boş ve MPA modifiye ve **(b)** boş ve MKA modifiye Au elektrotlar için 1 mM Ru(NH₃)₆Cl₃ çözeltilisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar 86

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. XPS spektrumlarında var olan türlerin temel ve öngörülen değerleri.....	18
Çizelge 4.1. Altın elektrot üzerindeki tiyol SAM'lerinin zamana bağlı olarak çift tabaka kapasitans değerleri	68

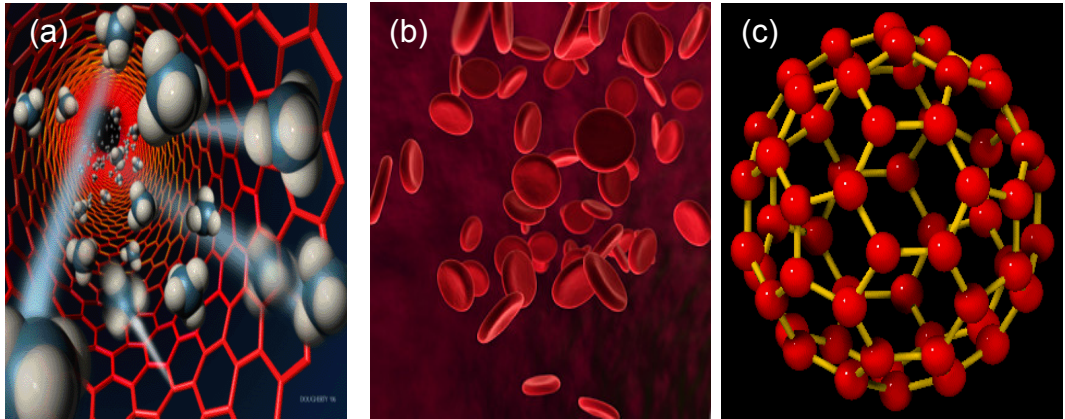
1. GİRİŞ

Son yıllarda modern bilimin önemli bir kısmını ara yüzey reaksiyonları oluşturmaktadır. Ara yüzey reaksiyonları ile yüzeylerin kimyasal ve yapısal özellikleri kontrol edilebildiği gibi bu reaksiyonlar ile organik moleküller kullanılarak nano boyutta organik yüzey filmleri elde etmekte mümkündür. “Nano” kelimesi herhangi bir fiziksel büyüklüğün milyarda biri anlamına gelmektedir. “Nanoteknoloji”, “nanobilim” gibi başında “nano” öneki bulunan terimler, “nanometre” teriminden ortaya çıkmıştır. Temel olarak nanometre, diğer ölçüm skalaları gibi bir ölçüm skalasıdır. Bir metrede 1.000.000.000 nanometre vardır, yani bir nanometre, bir metreden bir milyar kere küçüktür. Bir nanometre, aşağı yukarı orta-boyutta bir molekülün, örneğin 60 karbon atomu içeren bir molekülün boyutundadır (Sharifzadeh 2006).

“Nanobilim”, nanometre ölçeğinde madde ve enerjiyi inceleyen bilimdir. Önemi, nanometre ölçeğinde fizik kurallarının farklı işlenmesinden ve maddeyle enerjinin bu ölçekte farklı özellikler taşımalarından kaynaklanmaktadır. Parçacıklar yeterince küçük olduklarında ve nanoparçacıklar olarak nitelendirilebildiklerinde, onların mekanik özellikleri ve elektromanyetik ışınlarla etkileşimi değişir. Nanoölçekteki malzemeler, kütsel malzemenin özelliklerinden ya da malzemenin moleküler haldeki özelliklerinden çok farklı olan yeni özelliklere sahiptirler. Yüzey davranışı, kütsel malzeme davranışlarını baskılar. 100 nanometreden daha küçük boyutta olan malzemeler, kütsel halde olan malzemelere göre toplam hacimlerine kıyasla çok büyük oranda yüzeye sahiptirler. Örneğin, üç beş nanometreye kadar boyutu olan malzemelerde, atomların üçte biri yüzey atomlarıdır. İnsan saçının bir telinin genişliğinde olan bir elementte ise, elementin atomlarının yalnızca çok küçük bir miktarı yüzeyde bulunmaktadır. Bu özellik sebebiyle, üç-beş nanometre aralığında olan nanoparçacıkları, katıdan çok gaz parçacıkları halindedir. Bu fazladan açıkta olan yüzey, elementlerin ve nanoparçacıkların birbirleriyle olan etkileşimlerini etkiler. Böylece malzemelerde nanoparçacıkların kullanımı, onların sertliğini

artırabilir ve/veya ağırlıklarını düşürebilir, kimyasal ve termal dayanırlıklarını artırabilir, ışıkla ve diğer ışımlarla olan etkileşimlerini değiştirebilir.

Nanoölçek seviyesinde malzemelerin (Şekil 1.1) özellikleri makroskopik ölçekten tamamen farklı olup nanoölçeğe yaklaştıkça birçok yararlı olay ve yeni özellikler ortaya çıkmaktadır. Örneğin, iletim özellikleri (momentum, enerji ve kütle) artık sürekli olarak değil, kesikli olarak tarif edilmektedir. Benzer olarak optik, elektronik, manyetik ve kimyasal davranışlar klasik değil, kuantum olarak tanımlanmaktadır. Günümüzde maddeyi nanometre seviyesinde işleyerek ortaya çıkan değişik özellikleri kullanarak, yeni teknolojik nanoölçekte aygıtlar ve malzemeler yapmak mümkün olmuştur.



Şekil 1.1. Nano yapı malzemeler (a) Karbon nanotüpler (b) Nanobiyoteknoloji (c) C₆₀'ların şematik görünüşleri

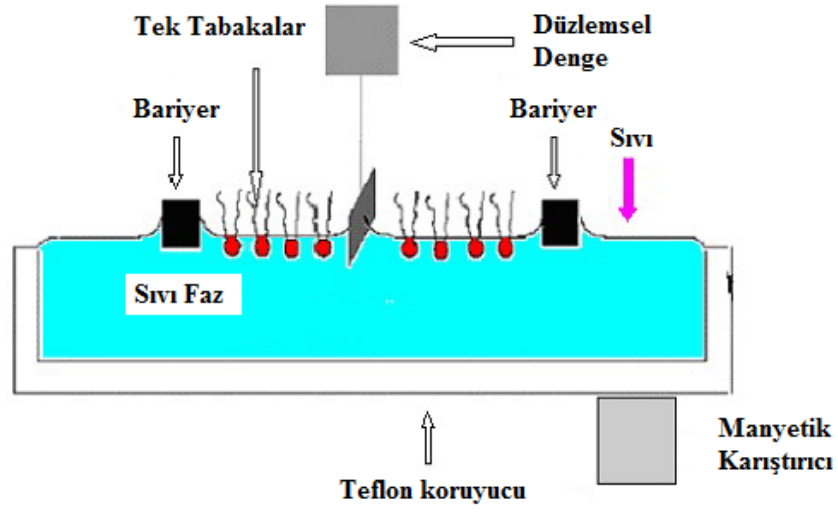
Nanoteknolojideki ilerlemelerin başlangıcı, Nobel ödüllü fizikçi Richard Feynman'ın 29 Aralık 1959'da, Amerikan Fizik Topluluğu'nun Kaliforniya Teknoloji Enstitüsü'nde (Caltech) gerçekleştirilen yıllık toplantısında verdiği konuşmaya dayanır. "Temelde yeterince boş yer var" başlıklı tarihsel konuşmasında Feynman, ilk kez malzemelerin ve aygıtların nanometre aralığındaki özelliklerinin, gelecekte fırsatlara olanak tanıyacağını ve başka birçok şeyle birlikte, örneğin Brittanica Ansiklopedisi'nin 24 cildinin tamamını bir kalem ucuna yazıp sığdırılabileceğini ileri sürdü. Dr. Richard Feynman, geleceğin bilim insanlarının ve mühendislerinin atom ve moleküllerden karmaşık yapılar inşa edebileceklerini tahmin etmiştir. Ancak,

“nanoteknoloji” terimi 1974 yılına kadar, Norio Taniguchi adındaki bir Japon araştırmacının mikrometre ölçekteki mühendislikle, yeni ortaya çıkmakta olan ve üstün duyarlılıklı mekanik işleme ve alt mikro-metre aralığında yüksek kalitede malzemelerin işlenmesini içeren alan arasında ayırım yapmasına kadar tam olarak belirginleşmemiştir.

1981’de “taramalı tünelleme mikroskobunun” icat edilmesi, bilim insanlarına yapıları nanoölçekte manipüle etme ve bunların görüntülerini alma olanağı sağlamıştır. Bundan sonra, 1985’de “fullerenlerin” keşfi ve 1986’da da “atomik kuvvet mikroskobunun” icat edilmesi, nanobilim ve nanoteknolojide asıl dönüm noktaları olmuş ve gelecek vadeden nanobilim dalının önünü açmıştır.

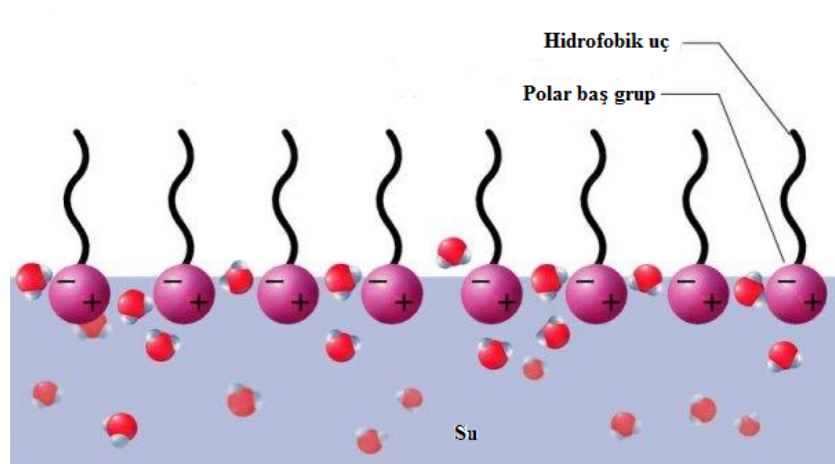
Nanoölçekli materyallerle ilgili olarak nanoteknolojideki en son ilerleme, organik moleküler tek tabakalar ile katı yüzeylerin modifikasyonudur. Organik ince filmler ile ilgili çalışmaların temeli 1900’lü yıllara dayanmasına rağmen bu konu ancak son yıllarda oldukça ilgi çeken bir alan olmuştur. İnce organik materyallerin önemi, hem organik moleküllerdeki çeşitlilik hem de bu materyallerin üretim, karakterizasyon ve işlenebilirliklerindeki kolaylık sayesinde muazzam bir şekilde artmıştır. Organik yapıda, düzenli ve iki boyutlu moleküler filmleri elde edebilmek için çok sık kullanılan iki yöntem vardır. Bunlar Langmuir-Blodgett (LB) ince film tekniği ve kendi kendine biriken tek tabakalar (SAMs) olarak ifade edilebilir.

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 dengenin var olduğunu belirterek bir film dengesi geliştirdi. Bu yöntemle, su yüzeyindeki tabakanın hareketine bağlı olarak yüzey basıncı veya yüzey geriliminin değişimi doğrudan ölçülebilmektedir. Bu film dengesi Şekil 1.2’de görülmektedir.



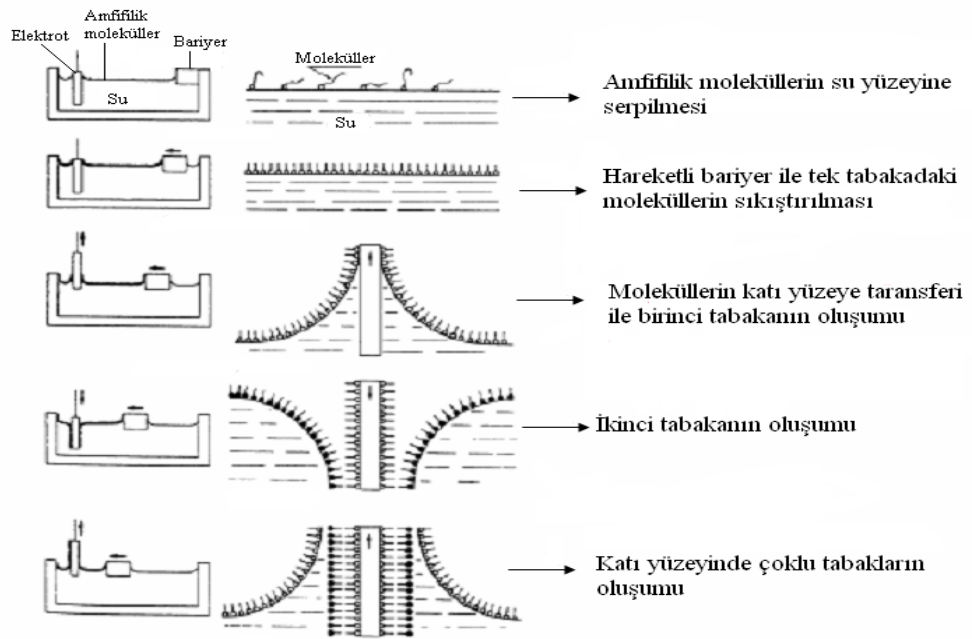
Şekil 1.2. Langmuir-Blodgett film dengesinin şematik gösterimi

Böyle bir 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 kısımlarının ise yukarı doğru yönlendiğini belirledi (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Amfifilik moleküllerin şematik gösterimi

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 1.4. Langmuir-Blodgett ince filmlerin hazırlanışı

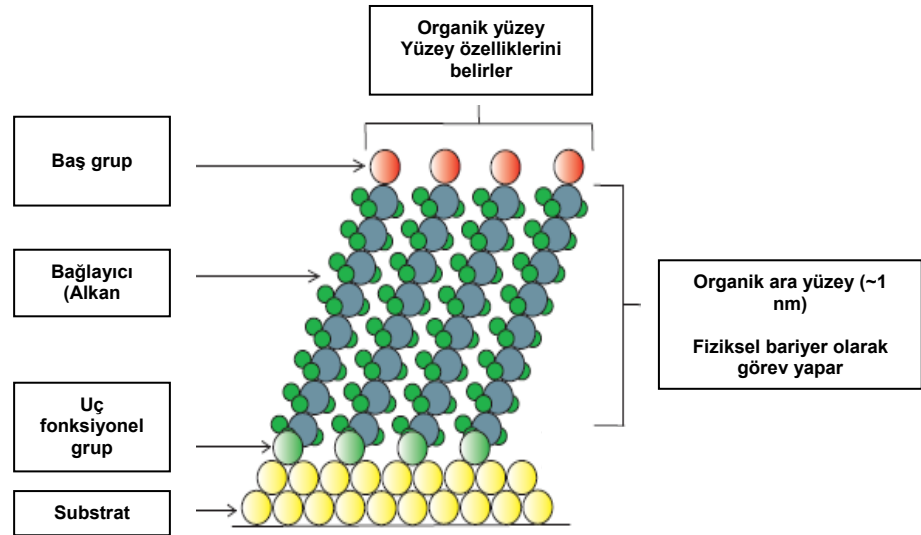
Şekil 1.4'de görüldüğü gibi Langmuir-Blodgett ince film tekniğinde, suyu seven ve suyu sevmeyen kısımlara sahip moleküller bir şırınga yardımı ile su yüzeyine serilmektedir. Başlangıçta düzensiz bir şekilde moleküllerin suyu seven kısımları su yüzeyine, suyu sevmeyen kısımları ise yukarı doğru yönelmektedir. Langmuir-Blodgett ince film tekniğinde düzenli filmler elde etmek için hareketli bariyerler kullanılarak moleküller sıkıştırılır ve böylece katı substrata moleküllerin transferi gerçekleştirilir.

Langmuir-Blodgett tekniğine alternatif bir yöntem olarak ortaya çıkan kendi kendine birikme, ara yüzey mühendisliğinde arzulanan kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip

organize yüzeyleri oluşturabildiği için son yirmi yılda önemli dönüm noktaları kaydetmiş ve şu an düşünüldüğünden çok daha iyi bir noktaya gelmiştir (Diaz 1983; Ulman 1991).

Kendi kendine biriken tek tabakalar (self-assembled monolayers; SAMs), Langmuir-Blodgett film tekniği ile karşılaştırıldığında tabakalar arasındaki etkileşim (kimyasal bağlar), tabakaları oluştururken kullanılan moleküllerin çeşitliliği ve üretim esnasında herhangi bir deney aparatı gerektirmediğinden daha basit ve de daha kolaydır. Bu sebeplerden dolayı kendi kendine birikme metodu oldukça ilgi çeken bir konu olmuştur.

Kendi kendine biriken tek tabakalar, aktif surfaktant içeren bir çözeltiye, katı bir substratın daldırılması ile hızlı bir şekilde oluşan moleküler birikintiler şeklinde tanımlanabilir. (Ulman 1991; Kumar *et al.* 1994). Burada surfaktant, yüzey aktif baş grup, genellikle alkil zincirden oluşan bir bağlayıcı ve reaktif bir uç gruptan oluşur (Şekil 1.5).

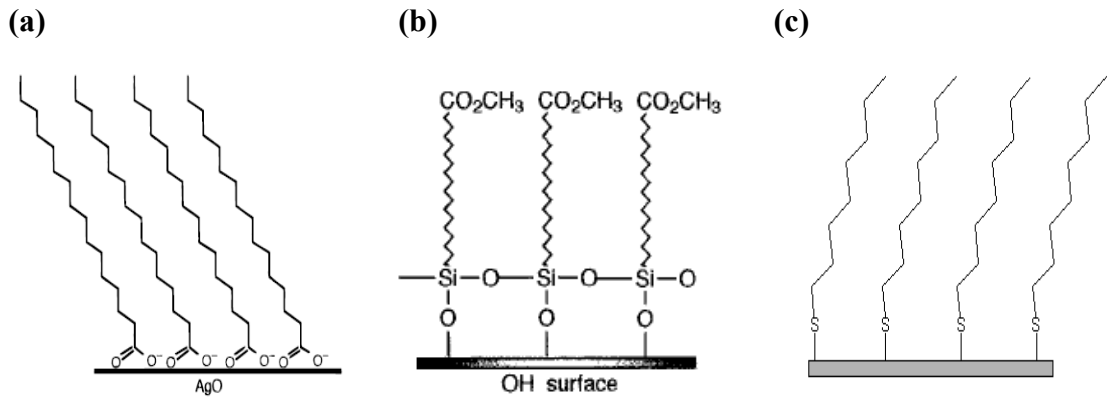


Şekil 1.5. İdeal tek kristal SAM'in şematik diyagramı

Tipik bir şekilde kalınlığı 1-3 nm arasında değişen bir SAM, materyal biliminde ihtiyaç duyulan nanometre skala organik ince filmlerin çok temel bir biçimi olarak kabul edilebilir (Xia *et al.* 1998). SAM'lerin detaylı yapılarını araştırmak yağlama

(Bowden and Taber 1968), ıslatma (Adamson 1982), adhezyon (Zisman 1977), korozyon (Bregman 1963) ve kataliz (Somorjai *et al.* 1981) gibi heterojen olayların bir çeşitliliği için, yapı ve yüzey özelliklerinin moleküler seviyede daha iyi anlaşılmasına izin verir. Böylece, metal veya yarıiletken destek ile tek tabaka arasındaki ilişkinin açığa çıkarılması ara yüzey biliminde önemli ilerlemeler sağlayacaktır.

Organik tek tabakalar oluşturan kendiliğinden birikme metodunun bir kaç tipi vardır. Bunlar metal oksitler üzerinde yağ asitleri, hidroksilat yüzeyler üzerinde silanlar ve soy metaller üzerinde organosülfür bileşikler olarak sınıflandırılabilir (Şekil 1.6).



Şekil.1.6. Kendiliğinden biriken tek tabaka çeşitleri (a) Yağ asitleri, (b) Organosilikonlar ve (c) Organosülfürler

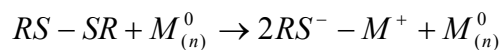
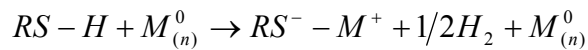
Uzun zincirli n-alkanoik asitlerin (C_nH_{2n+1}COOH) kendiliğinden adsorpsiyonu son bir kaç yılda çalışılmaktadır (Şekil 1.6.a) (Allara and Nuzzo 1985; Ogawa *et al.* 1985; Schlotter *et al.* 1986). Asit-baz reaksiyonuna dayanan bu sistemde yürütücü güç, karboksilat anyonu ve yüzey metal katyonu arasında bir yüzey tuzunun oluşumudur. Alkilklorosilanlar, alkilalkoksisilanlar ve alkilaminosilanların silikon yüzeyler üzerinde film oluşturduğu ikinci yöntemde ise (Şekil 1.6.b) adsorpsiyon için itici güç silanol gruplarına (SiOH) Si-O-Si kovalent bağıyla bağlanan polisiloksanların in-sitü oluşumudur (Sagiv 1980; Netzer *et al.* 1983; Cohen *et al.* 1986; Maoz and Sagiv 1987). Silan türevlerinin adsorpsiyonu esnasında çözelti içerisindeki suyun miktarı SAM'ın düzeni için önemli bir faktör olduğundan, bu

yöntemle yüksek kalitede SAM'leri oluşturmak çok da kolay değildir. Ayrıca bu sistemlerde ortamın sıcaklığı da önemli bir rol üstlenir. Sıcaklık azaldıkça reaksiyon kinetiği azalır ve sonuçta oldukça düzensiz yapılar meydana gelir.

SAM'lerin çok geniş bir şekilde çalışılan üçüncü sınıfı, tiyoller, disülfidler ve sülfidlerin altın (Porter *et al.* 1987; Bain *et al.* 1989; Dubois and Nuzzo 1992), gümüş (Fenter *et al.* 1991; Walczak *et al.* 1991; Laibinis *et al.* 1991), bakır (Laibinis *et al.* 1991), platin (Li *et al.* 2003) ve palladyum (Carvalho 2002; Love *et al.* 2003) gibi soy metallere kuvvetli adsorpsiyonuna dayanır (Şekil 1.6.c). İlk olarak 1983'de Nuzzo ve Allara'nın altın yüzeyinde dialkildisülfidlerin (RS-SR) yönelmiş tek tabakalar oluşturduğunu keşfetmeleriyle ortaya çıkan bu alan (Nuzzo and Allara 1983), günümüzde silikon moleküllerine kıyasla sülfür parçaları içeren moleküllerin sentezindeki kolaylık nedeniyle bir patlama yaşamaktadır.

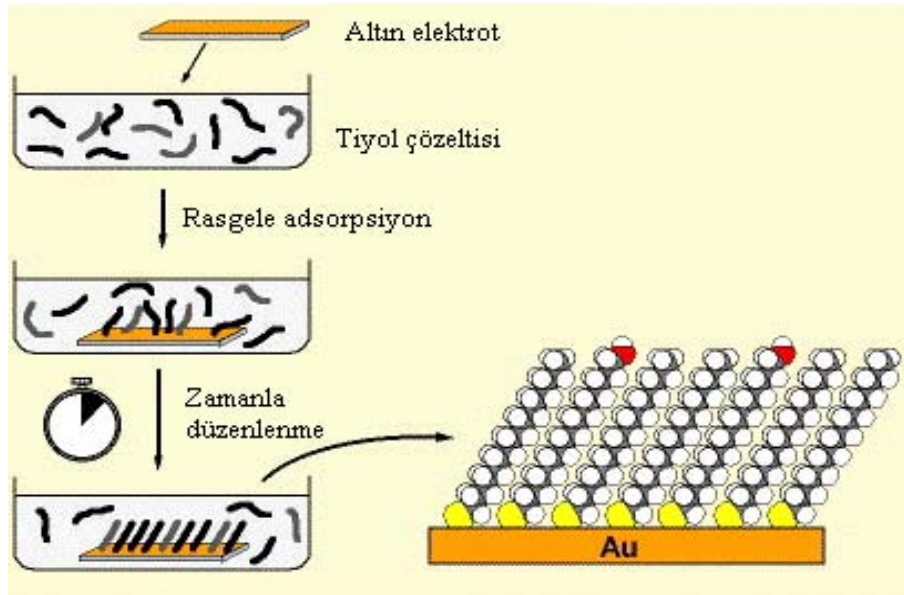
Sülfür SAM'lerinin depozisyonu ya sıvı faz ya da buhar faz depozisyonu ile yapılabilir (Nuzzo and Allara 1983; Porter *et al.* 1987; Troughton *et al.* 1988; Fenter *et al.* 1991). Sıvı faz (çözelti) depozisyonu çok geleneksel, hızlı, kolay ve başarılı bir prosestir. Diğer yandan buhar faz depozisyonu özel imal edilmiş reaktörler ve gaz akış hücreleri gerektirdiğinden çok fazla tercih edilmez. Sıvı faz depozisyonunda yapılması gereken tek şey, temiz bir substratın, genellikle organik çözücü içerisindeki organosülfür bileşiğinin seyreltilmiş çözeltisine daldırılmasıdır. Ultra yüksek vakum (UHV) veya diğer özel ekipmanlar gerektirmeden organize filmlerin hazırlanmasına izin veren bu prosedür, SAM'lerin ilk çalışmalarından bu yana geniş bir şekilde kullanılmaktadır.

Alkanetiyol ve dialkilsülfidlerin metal yüzeyler üzerinde adsorpsiyon mekanizmasının,



şeklinde belirtilen metal (I) tiyolat (RS^-) türlerinin oluşumuna dayandığı XPS (Porter *et al.* 1987; Walczak *et al.* 1991), FTIR (Nuzzo 1987) ve Raman (Widrig *et al.* 1991; Bryant and Pemberton 1991) spektroskopisi ile ispat edilmiştir.

Metal yüzeyler üzerinde organosülfür adsorpsiyon kinetik çalışmaları iki farklı adsorpsiyon kinetiği göstermiştir (Bain *et al.* 1989): Bir kaç dakikada gerçekleşen çok hızlı adım ve en az bir kaç saat süren yavaş adım (Şekil 1.7). Başlangıç adımı tiyol konsantrasyonuna bağlı olarak difüzyon kontrollü Langmuir adsorpsiyonu ile gerçekleşir. Metal yüzey ile tiyol baş grubunun kovalent fakat birazda polar etkileşmesi ile meydana gelen bu ilk adımın aktivasyon enerjisi, adsorplanan sülfürün elektron yoğunluğuna bağlıdır. Başlangıç tek tabakası oluştuktan sonra tabaka hala kusurlar içerir ve tamamen düzenli değildir.



Şekil 1.7. Kendi kendine biriken tek tabakaların (SAM) oluşumu

"Yüzey kristalizasyonu" olarak isimlendirilen ikinci adımda, zamanla (saatler veya günler) tabaka zincirler arası etkileşimi içeren bir enerji minimizasyonuna doğru ilerleyecek ve hem kararlı hem de düzenli hale ulaşacaktır. Böylece tek tabaka yapısı tek tabaka/substrat ara yüzeyindeki bağlanma ve tek tabaka içerisindeki etkileşmelerin bir sonucu olarak meydana gelir.

Substratın tipi ve temizliği, adsorbatın yapısı ve saflığı, depozisyon çözücüsü, depozisyon çözelti konsantrasyonu ve depozisyon süresi gibi deneysel faktörlerin birçoğu sonuç SAM yapısını ve onun oluşum kinetiğini etkileyebilir.

Substratın tipi ve temizliği: Sülfür atomları vasıtasıyla adsorplanan moleküllerin SAM'leri için daha önce belirtildiği gibi altın, gümüş, bakır, platin ve palladyum uygun substratlar olarak kabul edilebilir. Ancak gümüş ve bakırın havada oksit tabakası oluşturma eğilimi (Laibinis *et al.* 1991) ve Pt üzerinde oluşan SAM'lerin altına kıyasla daha kararsız yapısı (Nuzzo and Allara 1983), altını kendi kendine birikme prosesi için önemli bir substrat olarak ön plana çıkarmıştır. Bununla birlikte daha az çalışılmasına rağmen palladyum metali, daha az kusurlar içermesi (Love *et al.* 2002) ve katalitik özelliği (Jiang *et al.* 2004) nedeniyle altına alternatif bir substrat olarak görölmektedir.

Silikon tabaka, cam, mika veya plastik substratlar üzerinde buhar depozisyon metodu ile hazırlanan ince altın filmler veya altın metal tabakalar organik çözücü ya da popüler temizleme metodu olan pirana çözeltisi içerisinde yıkanarak veya gaz-hava alevinde ısıtılarak hızlı bir şekilde temizlenebilir.

Adsorbatın yapısı ve saflığı: Tek tabakanın birikme hızı baş grup kimyasına bağlıdır. Yapılan çalışmalarla, disulfitlerin tiyollerden daha yavaş bir birikme kinetiğine sahip olduğu belirlenmiştir (Troughton *et al.* 1988; Bain *et al.* 1989). Altın üzerinde alkanetiyol tek tabakalarının oluşum kinetiği üzerine zincir uzunluğunun etkisi araştırıldığında ise daha uzun alkil zincirleri için kinetiğin daha hızlı olduğu bulunmuştur (Porter *et al.* 1987; Bain *et al.* 1989). Ayrıca bu sistemlerde düzenin derecesi çoğunlukla alkil zincir uzunluğuna bağlıdır. Kısa alkil zincirlerine (10 karbondan daha az) sahip moleküller kullanılarak hazırlanan SAM'lerin bir dereceye kadar düzensiz olma eğiliminde olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni ise iyi düzenlenmiş tek tabakalar oluşturmak için gerekli olan zincirler arası van der Waals etkileşmelerinin daha az etkin olmasıyla açıklanmıştır (Dubois and Nuzzo 1992). Bu sınırlamalar uzun alkil zincirler kullanıldığında da ortaya çıkmasına rağmen,

fonksiyonel uzun zincir hidrokarbon SAM'lerinin oldukça düzenli yapılar oluşturduğu bilinmektedir. Aynı kinetik davranış fenil gibi aromatik fonksiyonel uç gruplar içeren alkanetiyoller için araştırıldığında (Sabatani *et al.* 1993); kinetiğin moleküldeki alkil karbonlarının toplam sayısının bir fonksiyonu yanı sıra zincirdeki fenil halkasının pozisyonuna bağlı olduğu belirtilmiştir. Ayrıca fenil grubu tiyol grubuna ne kadar yakınsa kinetiğin daha hızlı gerçekleştiği ifade edilmektedir.

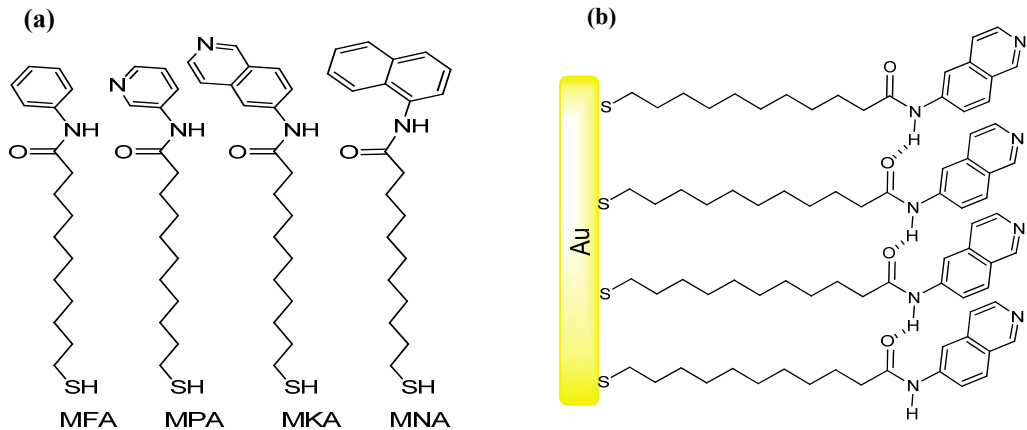
Tiyollerden kaynaklanan genel safsızlıklar bir oksidasyon ürünü olan disülfidlerdir. Deneyler bu materyallerin çok küçük miktarlarının SAM yapısının oluşumunu engellemediğini göstermektedir.

Depozisyon çözücüsü: Pratik olarak çözücünün seçiminde tiyol türevinin çözünürlük özelliği en önemli faktördür. Bir diğer nokta ise tercih edilen çözücünün iki boyutlu tek tabaka yapısına katılma eğilimi göstermemesidir. Bu hususlar dikkate alındığında, pahalı olmaması, yüksek saflıkta bulunabilmesi ve düşük toksiteye sahip olması etanolu SAM'lerin hazırlanması için çok genel kullanılan bir çözücü yapmıştır. Bunun yanı sıra toluen, DMF, THF ve hekzan da tiyollerin birikmesi için kullanılabilir.

Çözücü-substrat ve çözücü-adsorbat etkileşmelerinin bir kombinasyonu olarak ortaya çıkan çözücü seçiminin, birikme mekanizması ve oluşum kinetiği üzerine etkisi kompleks ve tam olarak anlaşılamamasına rağmen; alkanetiyol SAM'lerinin oluşum hızının polar olmayan çözücülerde etanolden daha hızlı olduğu bulunmuştur (Peterlinz and Georgiadis 1996; Dannenberger *et al.* 1998). Ancak oluşan SAM'lerin kontak açısı ölçümleri ve elektrokimyasal analiz sonuçları artan hıza karşın polar olmayan çözücülerde oluşan SAM'lerin etanolde hazırlanan SAM'lere kıyasla daha düzensiz olduğunu da göstermektedir (Yamada *et al.* 1999).

Depozisyon konsantrasyonu ve zaman: Tiyol konsantrasyonu ve depozisyon çözeltisinde substratın bekletilme zamanı birbirini etkileyen parametreler olduğundan birlikte düşünülmelidir. Tiyolün düşük konsantrasyonlarında, yüzeye tiyolün kütle

transferinin sınırlanması nedeniyle daha uzun depozisyon zamanı gerekir (Bensebaa 1997). Altın üzerinde alkanetiyollerden oluşan SAM'ler için moleküllerin tipik yüzey yoğunluğu yaklaşık $4,5 \times 10^{14}$ molekül/cm²'dir (Dubois and Nuzzo 1992). Böylece yoğun bir SAM oluşumu için minimum konsantrasyon 1 μ M'dır. Pratikte 1 μ M ve daha düşük konsantrasyonlarda 1 hafta bekletme süresi sonunda oluşan SAM'ler daha konsantre çözeltilerde oluşanlar ile aynı fiziksel özellikleri sergilemez (Bain *et al.* 1989). Bu konsantrasyonlarda safsızlıkların etkisi daha belirgin ortaya çıkmaktadır. Bununla birlikte çoğu spektroskopik ve deneysel delil 1,0 mM tiyol konsantrasyonu için n-alkanetiyollerden oluşan SAM'lerin ortalama özelliklerinin değişmediğini göstermektedir.



Şekil 1.8. (a) Tiyol moleküllerinin açık yapıları (b) Tiyol SAM'lerinin şematik diyagramı

Kendi kendine biriken tek tabakaların (SAMs) bu bahsedilen ilginç özellikleri ve teknolojik önemi nedeniyle bizde bu tez kapsamında amid bağı içeren aromatik ve heteroaromatik sonlu alkanetiyol moleküllerinin Au elektrotlar üzerinde tek tabakalarının oluşumunu amaçladık. Bu amaç doğrultusunda dört yeni tiyol molekülü, 11-merkapt-N-fenilandekanamid (MFA), 11-merkapt-N-(naftil-1-yl) andekanamid (MNA), 11-merkapt-N-(piridin-3-yl) andekanamid (MPA) ve 11-merkapt-N-(kinolin-6-yl) andekanamid (MKA) ilk kez tarafımızdan sentezlendi (Şekil 1.8.a) ve bu moleküler filmlerin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak incelendi.

Bu moleküller tercih edilirken amid grupları içermesi ve aromatik/heteroaromatik sonlu yapıda olmaları iki önemli faktör olarak göz önüne alındı. π elektronları içeren halkalar ile sonlandırılmış SAM'lerin kuvvetli $\pi \rightarrow \pi$ etkileşimleri sayesinde kararlı ve düzenli filmler oluşturduğu bilinmektedir (Reese and Fox 1998). Ayrıca hetero azot atomu içeren aromatik halkalar ile sonlandırılmış SAM'ler Cu, Ni, Cd gibi birçok metaller ile kompleks oluşum davranışı sergileyebileceğinden, bu modifiye elektrotlar sensör uygulamaları için ileriye dönük kullanım alanları bulabilir (Zubavichus *et al.* 2004). Molekülerimizdeki C=O ve NH grupları ise alkan zincirleri arasındaki van der Waals etkileşimlerinin yanı sıra daha kuvvetli hidrojen bağları oluşturabileceğinden dolayı SAM içersindeki düzeni bir kat daha arttıracaktır (Clegg and Hutchison 1999).

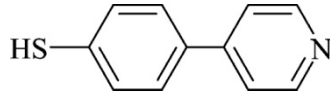
2. KAYNAK ÖZETLERİ

Çalışılması düşünülen moleküller tiyol baş grubu içeren aromatik ve heteroaromatik sonlu amid bağı oluşturan bir yapıya sahip olduklarından dolayı kaynak özeti üç grup altında incelenecektir.

- i- Heteroaromatik sonlu tiyollerin kendi kendine biriken tek tabakaları (SAMs)
- ii- Aromatik sonlu tiyollerin kendi kendine biriken tek tabakaları (SAMs)
- iii- Amid bağı içeren tiyollerin kendi kendine biriken tek tabakaları (SAMs)

i- Heteroaromatik sonlu tiyollerin kendi kendine biriken tek tabakaları SAMs

Zubavichus ve grubu (2004), Au elektrot üzerinde 4-(4-merkaptofenil)-piridin molekülünün kendi kendine biriken tek tabakalarının özelliklerini XPS yöntemini kullanarak incelemişlerdir. Bu moleküllerin tek tabakaları yüzey üzerinde oksijensiz bir yapı sergilemeleri ve güçlü hidrofilik özelliklere sahip olmaları nedeniyle organik ince film alanında ilginç bir örnektir. Ayrıca bu moleküllerin tek tabakalarının ara yüzey özellikleri piridin halkasındaki aktif azot (N) ile oldukça farklı özellikler göstermektedir. Bu atom güçlü bir proton akseptör ve/veya elektron donörüdür.



Şekil 2.1. 4-(4-merkaptofenil)-piridin molekülünün açık yapısı

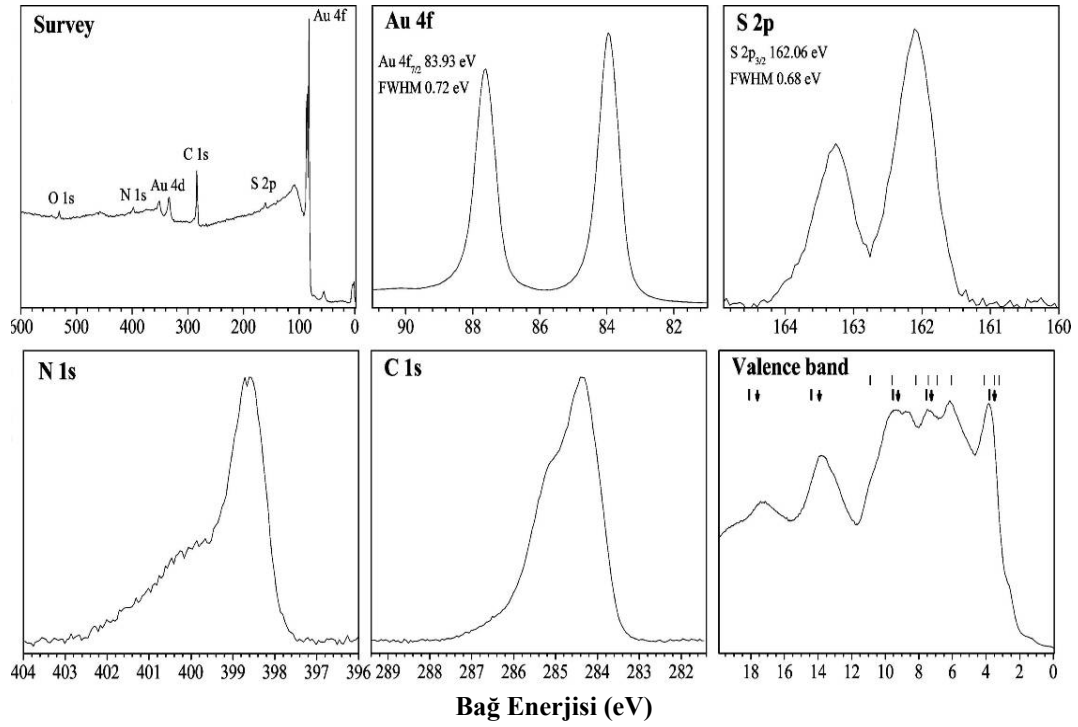
Ultra yüksek vakum (UHV) şartları altında çeşitli yüzeyler üzerinde piridin molekülünün adsorpsiyonu oldukça geniş bir şekilde çalışılmaktadır (Davies *et al.* 1995; Layman *et al.* 2003). Piridin metal yüzeylere zayıf bir şekilde bağlanırken [örneğin Cu (111) desorpsiyon sıcaklığı 240 K] yine aynı yüzeylere oksitlenme ya da hidroksitlenme sonucunda kuvvetli bir şekilde [Cu (111) desorpsiyon sıcaklığı 370 K] bağlanmaktadır. Bu sebeplerden ötürü Zubavichus ve grubu (2004) düşük

sıcaklıklarda UHV şartları altında piridin sonlu SAM'ler üzerinde suyun adsorpsiyonunu çalışmışlardır.

Piridin sonlu tek tabakalardaki suyun adsorpsiyonuna yönelik ilk çalışmalarda su buharının kısmi basıncı 1.3×10^{-10} Torr olarak hesaplanmıştır. Su adsorpsiyonu için numune 90 K'ne soğutulduktan sonra bu sıcaklıkta tutulmuş ve SAM üzerinde adsorplanan atık gazlara (N_2 , CO, CO_2) ait herhangi bir kanıt bulunamamıştır. Bütün bir su tabakasının oluşumu için gerekli zaman iki saat olarak belirlenmiştir. Maksimum beklenen süre ise 15 saat olarak kaydedilmiştir. Su adsorpsiyon değerleri ise XPS ile karakterize edilmiştir.

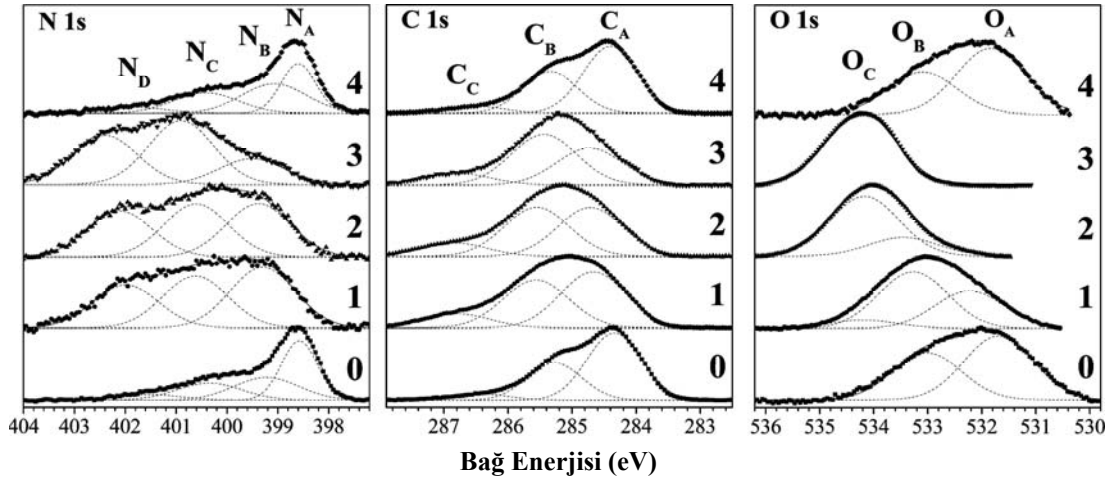
Au yüzeyi üzerinde oluşturulan SAM'lerin XPS geniş bölge spektrumu, Au 4f, S 2p, N 1s ve C 1s bölge spektrumları ve valans bağ spektrumu ($h\nu=160$ eV) Şekil 2.2'de gösterilmektedir. Şekil 2.2'nin sol üst köşesinde verilen geniş bölge spektrumunda Au, S, N, C ve beklenmedik bir şekilde ortaya çıkan O'ne ait emisyon çizgileri gösterilmektedir. Numune ex-situ olarak hazırlandığı için sonrasında SAM'in depozisyonu süresince adsorplanan suyun küçük bir kısmı ya da kirlilik şeklinde O'ne ait emisyon çizgileri ortaya çıkabilir.

S 2p emisyon çizgilerinin (Şekil 2.2) pozisyonları ve pik genişlikleri (fwhm's) daha önceden altın elektrot üzerinde çalışılan (Zharnikov *et al.* 2001; Kang *et al.* 2001) feniltiyolat ve tiyolat SAM'leri ile ilişkilendirildiğinde benzer özellikler göstermektedirler. Au 4f sinyalinin büyüklüğüne göre başlangıç SAM'in kalınlığı (10.4 Å), XPS'den tanımlanan altın elektrot üzerinde bifeniltiyolat SAM'lerinin kalınlığı (~11 Å) ile ve bu SAM'in elipsometrik olarak tanımlanan kalınlığı (13.0 Å) ile de uyumludur. Ayrıca 10.4 Å'luk değer açılı-emisyon XPS şiddetlerinden hesaplanan kalınlığa çok yakındır. Bu değerler filmin oldukça düz ve homojen olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.2. Altın üzerinde 4-(4-merkaptofenil) piridinin başlangıç SAM'i için XPS spektrumu; geniş spektrumda Au 4f, S 2p, N 1s, C 1s çekirdek seviyelerinin valans bağ bölgeleri

Başlangıç SAM'in N 1s spektrumu (Şekil 2.2) yaklaşık 403 eV'luk bağ enerjisine kadar uzayan geniş bir pik ile 399 eV (modifiye edilmemiş piridin türündeki N atomuna atfedilir) bağ enerjisindeki ana bir pikten oluşur. Bu spektrumun uygun pik fit değerleri Şekil 2.3'de N_A, N_B, N_C ve N_D şeklinde tanımlanan dört komponent olarak ifade edilmiştir. En yüksek bağ enerjisindeki N_D türü 401.8 eV'da gözlenmiştir. Bu bağ enerjisindeki N_D, piridinin piridinyum katyonlarına dönüştüğüne işaret eder. Poli (4-vinilpiridin) ve poli (stirensülfonik asit)'in bir karışım içinde alınan spektrumda böyle bir pik 401.4 eV'luk bağ enerjisinde gözlenmiştir. Bu sonuç piridinin protonlandığını göstermektedir (Zhou *et al.* 1998). Diğer iki tür N_B ve N_C ise piridin molekülüne zayıf ve kuvvetli bir şekilde hidrojenin bağlandığını göstermektedir. Dört N 1s emisyon çizgilerinin şiddet oranları başlangıç SAM'in piridin türlerinin adsorplanan su ile modifiye edildiğini; buna karşılık %7'lik bir kısmın ise tamamıyla protonlandığını göstermektedir. Piridin suya karşılık yüksek afiniteye sahiptir.



Şekil 2.3. 0, başlangıç SAM; 1, ilk basınç (0.3 langmuir); 2, ikinci basınç (2.0 langmuir); 3, üçüncü basınç (7.0 langmuir) ve 4 tavlanan SAM için XPS çizgi şekilleri; kesikli çizgiler bireysel türlere ait iken kalın noktalar ise deneysel verilerin pik fit değerleri

C 1s XPS spektrumu (Şekil 2.2 ve Şekil 2.4’de) bir kaç türle açıklanmıştır. Spektral şekli oluşturmak için en az üç tür (C_A , C_B ve C_C) gerekmektedir. Benzen moleküle karşılaştırıldığında piridin π sistemindeki bir N atomu dahilinde karbon atomları üzerindeki pozitif yük δ^+ artmaktadır. Bu yüzden modifiye edilmeyen 4-(4-merkaptofenil) piridin için iki C 1s (fenil halkasındaki karbon atomları ve piridin halkasının meta pozisyonu ya da orto ve para pozisyonları) türleri arasındaki oran 8:3 olarak beklenmektedir. N 1s verileri başlangıç SAM’in piridin türlerinin özellikle protonlandığını göstermektedir. N atomunun ekstra pozitif yükü molekülün bütün karbon atomları üzerine dağılmaktadır. C 1s türlerinin (C_A , C_B ve C_C) değerleri Çizelge 2.1’de gösterilmektedir. Başlangıç SAM’i için $C_A:C_B:C_C$ türlerinin deneysel oranı yaklaşık %20 olan protonlanan piridin fraksiyonları ile ilişkilendirilir. Bu değer N 1s verilerinden gözlemlenen (%7’lik protonlanan piridin türleri) her iki fraksiyondan da büyüktür. Ancak protonlanan toplam fraksiyondan ve güçlü bir şekilde proton bağlayan piridin (%28) türlerinden daha azdır.

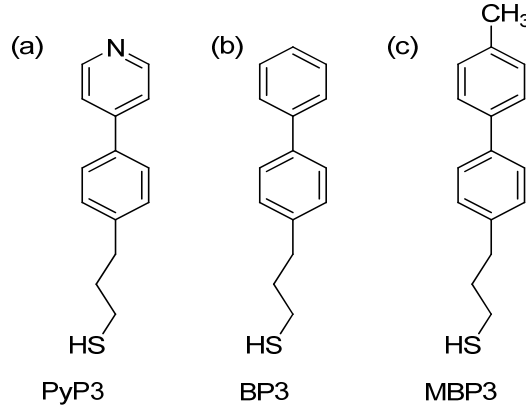
O 1s XPS spektrumunda (Şekil 2.3) 531.7 ve 533.0 eV’luk bağ enerjisindeki değerleri açıklamak için en az iki türe ihtiyaç vardır. Bunlar OH^- benzeri türler ve H-veren H_2O molekülleri şeklinde tanımlanmıştır. Moleküler biçimde adsorplanan suyun sinyali (onun doğal çevresi nedeniyle örneğin buz kümeleri) 534 eV’un üzerinde gözlenmiştir. Beklenmeyen SAM yapısındaki N:O oranı N 1s ve O 1s XPS

çizgilerinin integral şiddetlerinden hesaplanabilmektedir. Başlangıç SAM yapısı için N atomlarının yaklaşık %60'nın su adsorpsiyonu ile modifiye edildiği gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. XPS spektrumlarında var olan türlerin temel ve öngörülen değerleri

Element	Spektral Özellik	Öngörülen Değer	Bağ enerjisi (eV)	Pik Genişliği (eV)
N	N _A	Başlangıç piridin	398.6	0.9
	N _B	Zayıf hidrojen bağlı piridin	399.1-399.5	1.5
	N _C	Kuvvetli hidrojen bağlı piridin	400.4-400.9	1.5
O	O _A	OH ⁻	531.7-532.2	1.5
	O _B	H-verici H ₂ O	533.0-533.5	1.5
	O _C	3D buz kümeleri	534.2	1.5
C	C _A	-S-Ph-Py'deki piridin fenil ve meta pozisyonları	284.4-284.7	1.2
	C _B	-S-Ph-Py'deki piridin orto ve para pozisyonları	285.3-285.6	1.2
	C _C	-S-Ph-PyH ⁺ daki piridin orto ve para pozisyonları	286.5-286.8	1.2

Silien ve grubu (2009), 3-(4-piridin-4-yl-fenil)-propan-1-tiyol molekülünün (Şekil 2.4.a) Au substrat üzerinde kendi kendine biriken tek tabakalarının yapısını ve oluşumunu araştırmışlardır. Böyle moleküllerden oluşturulan tek tabaka sistemleri mükemmel yapısal bütünlük ve kararlı yapılar sergilerler. Au (111) yüzeyinde oluşturulan PyP3 filmlerinin özellikleri yüksek-rezölüsyonlu X-ışınları fotoemisyon spektroskopisi (HRXPS) kullanılarak incelenmiştir. Film oluşumu üzerinde uç grup olarak kullanılan piridin molekülünün etkisini daha detaylı inceleyebilmek için 3-(bifenil-4-yl)-propan-1-tiyol (Şekil 2.4.b) ve 3-(4-metil-bifenil-4-yl)-propan-1-tiyol (Şekil 2.4.c) moleküllerinin de Au üzerinde tek tabakaları oluşturulmuştur.



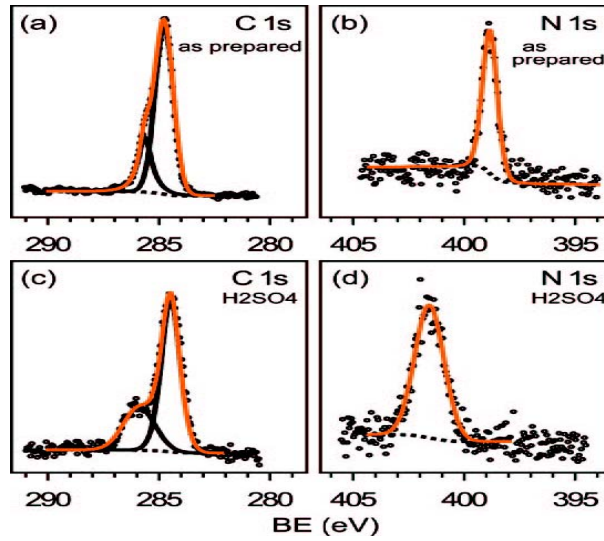
Şekil 2.4. PyP3, BP3 ve MBP3'ün moleküler yapıları (a-c)

KOH-etanol ya da H_2SO_4 çözeltisine daldırıldıktan sonra ölçülen PyP3 molekülünün kendi kendine biriken tek tabakalarının C 1s ve N 1s HRXPS spektrumu Şekil 2.5'de görülmektedir. Her iki numunenin S 2p spektrumunda (şekilde gösterilmemektedir) Au (111) üzerinde tiyolat türlerinin karakteristik 162.0 eV (S 2p_{3/2}) bağ enerjisinde tanımlanan çift bant gözlenmiş ve kaydedilmiştir (Laibinis *et al.* 1991; Shaporenko *et al.* 2006).

KOH-etanolden hazırlanan SAM'in (Şekil 2.6) N 1s spektrumu 398.85 eV'da sadece bir pik vermektedir. Bu durum açıkça gösteriyor ki yüzeyde sadece bir nitrojen türü bulunmaktadır. Bu değer altın üzerinde protonlanmayan PyS SAM'i için kaydedilen 398.3 eV değere çok yakındır. 400.4 eV bağ enerjisi protonlanmış moleküller için gözlenmektedir (Zhou *et al.* 2004).

Altın elektrot üzerinde 4-piridin-4yl-benzenetiyol (PyPS) molekülünün tek tabakalarındaki N 1s piki 398.6 eV'de ölçülmüştür ve bu değer PyP3 filmlerinden elde edilen değere oldukça yakındır. Ancak PyPS filminin N 1s pikinin genişleyen ucu yüzeyde birkaç türün olduğunu göstermektedir. Bunlar hidrojenlenmiş piridin ve oda koşullarında H_2O ile çeşitli açılarda bağlanan piridin türleri şeklinde açıklanmaktadır (Zubavichus *et al.* 2004). Bu durum PyP3 filmlerinde gözlenmediğinden dolayı bunların daha homojen tabakalar olduğu ileri sürülmektedir. Protonlanmış SAM (H_2SO_4 çözeltisine daldırılan PyP3 filmleri)

yapılarında sadece bir N 1s piki PyPS SAM’i üzerinde gözlenenler ile uygun olup 401.6 eV’da kaydedilmiştir. Bağ enerjisindeki bu kayma protonların asit çözeltisiyle de ayrıca bağlanabileceğini göstermektedir. Pikin genişliği (fwhm 1.55 eV) protonlanmamış SAM için daha büyüktür (fwhm 0.8 eV). Ayrıca oluşan pikin asimetric genişlemesi de birkaç türün emisyonunun söz konusu olduğunu doğrular. Bunlar farklı açılarda H-bağlanması ve piridinin protonlanması şeklinde özetlenebilir. Benzer sonuçlar PyPS SAM yapısında da gözlenmiştir.



Şekil 2.5. (a ve b) KOH-etanolde hazırlanan, (c ve d) sulu 0.5 M H₂SO₄ çözeltisine daldırıldıktan sonraki PyP3 SAM’lerinin C 1s ve N 1s HRXPS spektrumları

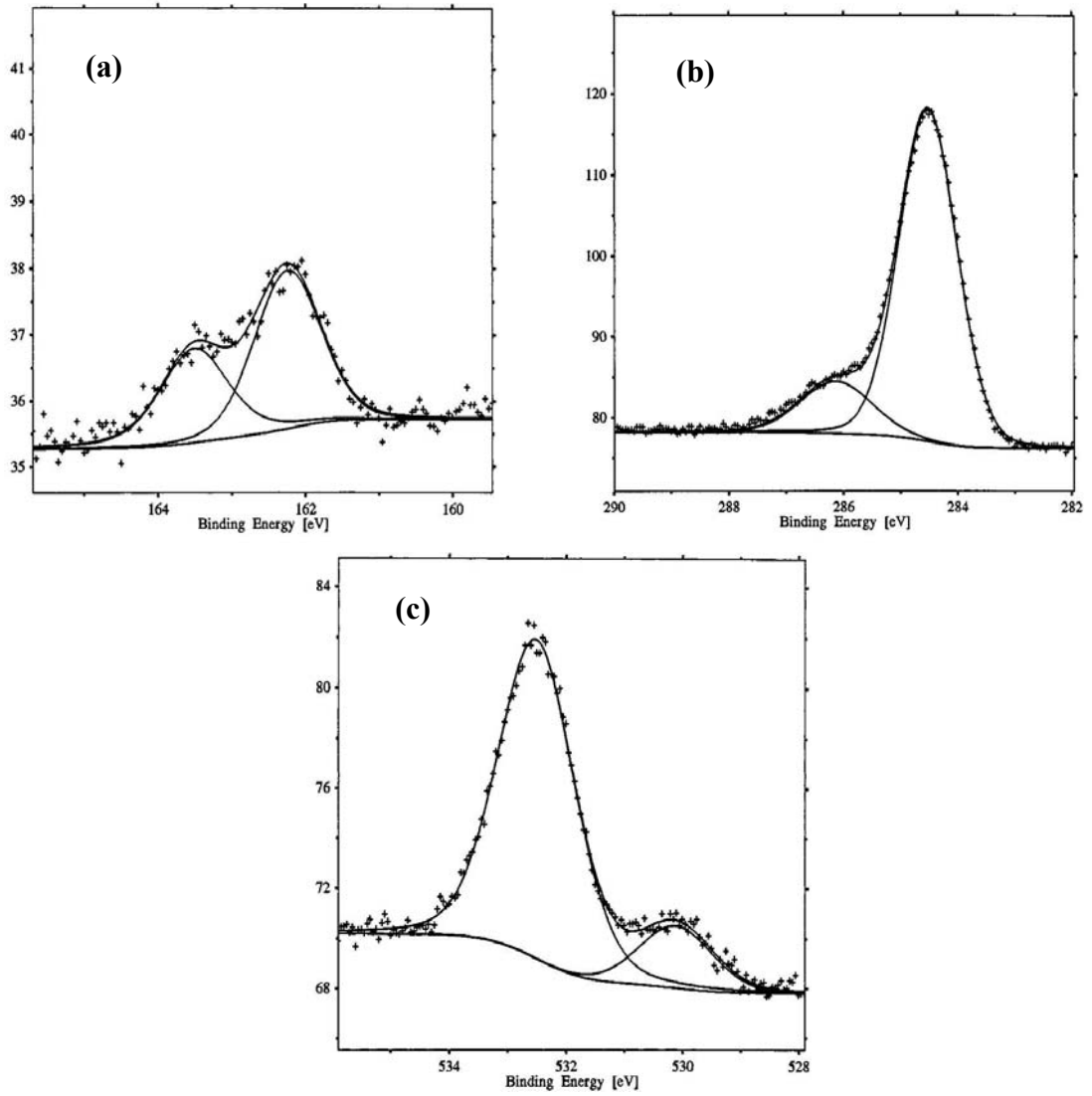
KOH-etanolde hazırlanan PyP3 filminin C 1s spektrumu (Şekil 2.5.a) asimetric bir emisyon sergilemektedir. Bu durum 284.8 ve 285.6 eV bağ enerjisinde iki tür ile ilişkilendirilir. MBP3 ve 2-(4-metil-bifenil-4-yl)-etanetiyol (MBP2) moleküllerinin SAM’leri için alınan spektrumlarda ise ~284.1 eV’da sadece tek bir komponent gözlenmiştir (Heister *et al.* 2001; Cyganik *et al.* 2007). PyP3 SAM’nin yüksek enerjili C 1s türü protonlanmayan piridin halkasının orto ve para pozisyonlarındaki karbon atomlarını gösterir. Bu durum aromatik halkadaki azotun taşıdığı ortaklaşmamış elektron çiftlerini halkaya dağıtması sonucunda bu atomların etkin yüklerinin artması şeklinde açıklanabilir. Düşük enerjili tür ise piridin ve fenil halkasındaki diğer karbon atomları ile ilişkilendirilir.

H₂SO₄ ile muamele edilen PyP3 filmlerinin C 1s HRXPS spektrumları (Şekil 2.5.c) KOH-etanolden hazırlanan SAM ile karşılaştırıldığında emisyonun yüksek bağ enerjisinde bir genişleme ve daha da belirginleşen bir omuz oluşturduğu görülmektedir. Bu omuz oldukça yüksek bir bağ enerjisindedir. Benzer durum PyPS SAM yapısında da görülmektedir. PyP3 SAM'nin N 1s spektrumu farklı açılardan H-bağlanması ve piridinin protonlanması şeklinde iki farklı tür ile açıklanmıştır. Bu yüzden Şekil 2.5.c'deki C 1s spektrumunda farklı genişliklerde iki pik gözlenmiştir. C 1s'e ait omuz ve temel emisyon pikinin pik boyu H₂SO₄ ile muameleden sonra (0.28'e den 0.45'e) artmıştır. Bu durum piridinin sadece orto ve para pozisyonlarındaki karbon atomlarının protonlanmadığını, aynı zamanda diğer atomlarında protonasyondan etkilendiğini göstermektedir.

HRXPS sonuçlarına göre H₂SO₄ ile muameleden sonra PYP3'ün piridin türlerinin protonlandığı açıkça gösterilmektedir. KOH-etanolden hazırlanan PyP3 SAM'nin kalınlığı belirlenen değerden çok az oranda değişir (18.3'den 19.0 Å'a). Bu değerler C 1s ve Au 4f emisyon piklerinin şiddet oranlarından hesaplanmıştır (Thome *et al.* 1998).

ii- Aromatik sonlu tiyollerin kendi kendine biriken tek tabakaları (SAMs)

Whelan ve grubu (1999), Au (111) üzerinde kendi kendine biriken benzenetiyol tek tabaka filmlerini oluşturmuşlar ve bu filmlerin yüzey analizlerini XPS tekniğini kullanarak karakterize etmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre yüzeyde sülfür 2p çekirdek seviye spektrumu iki tür pikin var olduğunu göstermektedir. Bunlar 162.3 ve 163.5 eV'luk bağ enerjilerinde, 2_{P_{3/2}} ve 2_{P_{1/2}} spin-orbital bölünme (yarılma) seviyelerine işaret eder. Bu değerdeki bağ enerjisi benzenetiyolün Au (111) yüzeyine kimyasal bir şekilde adsorplandığını, yani yüzeyde C-S bağının oluştuğunu bundan başka yüzeyde atomik sülfür ya da daha yüksek oksidasyon türlerinin olmadığını göstermektedir (Argon *et al.* 1982; Jaffey *et al.* 1994).



Şekil 2.6. Au (111) üzerinde benzenetiyol kendi kendine biriken tek tabakaları
 *(a) sülfür 2p, (b) karbon 1s ve (c) O 1s çekirdek seviyelerinin XPS spektrumu: (+) düşük değer, (—) Gaussian/Lorentzian (80:20) karışımı kullanılarak deneysel verilerin pik fit değerleri

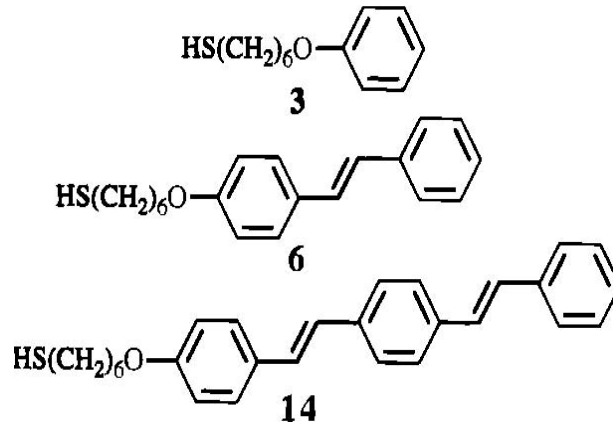
Au (111) üzerinde tek tabaka filmleri oluşturmak için kullanılan benzenetiyol molekülünde dört farklı karbon çevresi bulunmaktadır. Ancak XPS tekniği bunlardan tiyolat fonksiyonel grubu ile doğrudan bağlı olmayan aromatik karbon atomlarını farklı bir şekilde göstermeyebilir. Şekil 2.6.b’de C 1s çekirdek seviyesinde asimetriye neden olan, düşük bağ enerjisindeki türün elektronegatif sülfür atomuna bağlanan elektronca fakir karbon atomunu gösterir. Temel C 1s fotoemisyonu fenil grubundaki karbon atomlarının farklı olmadığını göstermektedir. Şekil 2.6’da deneysel olarak elde edilen pikler fit edildiğinde yüzeyde bir fenil tiyolat grubunun

varlığı ile 286.1 ve 284.5 eV’da meydana gelen C 1s çekirdek seviye emisyonlarının iki kısma kaydırılması sonucuyla açıklanabilir.

Sıvı fazlı bir ortamda oluşturulan tek tabakalar Şekil 2.6.c’de gösterildiği gibi 532.4 ve 530.0 eV’da O 1s fotoemisyon spektrumu ile karakterize edilmektedir. Bu şekildeki bağ enerjileri altın oksit için (529-533 eV), SiO₂ (532.3 eV) ve karbona bağlı oksijen için (531-533 eV) beklenene en yakın şekliyle ilişkilendirilir (Canning *et al.* 1984; Pireaux *et al.* 1984; Moulder *et al.* 1992; Ron *et al.* 1994). Karbon ile oksijenin nicel miktarlarının oranı (3.0:1.0) filmde oksijenin önemli bir şekilde var olduğunu gösterir. Grazing emisyonu (normalin üstünde 70°) ile elde edilen sonuçlara göre karbon ile oksijen oranı 3.0:0.8’e azalır. Oksijenin bir bölümü Au/SAM ara yüzeyinde yerleşebilirken SAM/vakum ara yüzeyinde oksijenin oluşması (yerleşebilmesi) engellenmektedir.

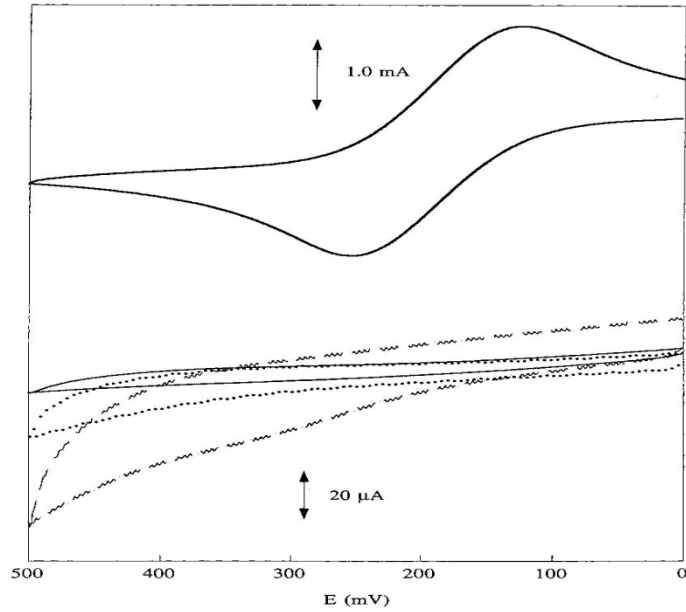
S 2p çekirdek seviyesinin (166-169 eV) değerine göre tek tabakada sülfinit ya da sülfonat oluşumuna dair herhangi bir kanıt ileri sürülmemektedir. Oksijene bağlı karbondan meydana gelen fotoemisyon yüksek bağ enerjili aromatik karbon atomları ile uyumsuzluk gösterirken tiyolat grubuna bağlı karbon atomları ile ilişkilendirilir. Bu durum C 1s şiddet oranının, beklenen oran 1.5 değerinin aksine 1.1:5.0 şeklinde elde edilen oran ile açıklanabilir. Evens ve arkadaşları da Au substrat üzerinde oktadekanetiyol moleküllerinin tek tabakalarında (531-533 eV) oksijenin varlığını gözlemişlerdir (Evans *et al.* 1995,1996).

Reese ve Fox (1998), konjuge bir uç gruba sahip 3, 6 ve 14 tiyollerinin tek tabakalarını polikristalin altın elektrot üzerinde çalışmışlardır. Bu kendi kendine biriken tek tabakaların elektrokimyasal ölçümleri, onların yoğun bir şekilde istiflendiğini ve kusursuz yapılar sergilediklerine işaret etmektedir. Ayrıca 6 ve 14’ün tek tabakalarındaki kromoforlar, muhtemelen bu tek tabakaların kararlılığı ve oluşumu için yürütücü güç olan moleküller arası etkileşimlere neden olur.



Şekil 2.7. 3, 6 ve 14'ün moleküler yapıları

İletken bir çözeltide elektroaktif türlerin dönüşümlü voltamogramı, altın elektrot üzerinde bir SAM'in bütünlüğünü araştırmak için oldukça önemlidir (Porter *et al.* 1987; Chidsey and Loiacono 1990). Elektrot ve çözelti türleri arasındaki elektron transferi tek tabakalardan geçen tünellemeyle ya da tek tabakadaki kusurlar ve çukurların olduğu bölümlerde gerçekleşmektedir (Creager *et al.* 1992; Finklea *et al.* 1993). 10 ya da daha çok karbon atomuna sahip n-alkanetiyollerin kendi kendine biriken tek tabakalarındaki her bir zincir, sulu çözeltideki elektroaktif türlere karşı bariyer oluştururlar. Ancak bu şekildeki çalışmaların çok azı konjuge tiyollerden oluşturulan tek tabakalara sahiptir (Sabatani *et al.* 1993; Zehner and Sita 1997). Bu alandaki ilk çalışmada, oligo (fenil) tiyollerinin kendi kendine biriken tek tabakaları iletken $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak tiyol ve fenil moleküllerinin etkisi incelenmiştir. Fenil moleküllerinin sayısı arttığında SAM'ler daha pasivize olmasına rağmen 3, 6 ve 14 moleküllerinin SAM'leri hala difüzyon-kontrollü faradayik akım vermektedir. Bu deneyler konjuge tiyollerin SAM'lerinin, alkanetiyollerin SAM'lerine kıyasla daha az oranda pasivize olduğuna işaret etmektedir.



Şekil 2.8. 3 (- -), **6** (—) ve **14** (••)'ün SAM'leri ile modifiye edilen altın elektrot ve boş altının (üstte) 0.1 M sulu KCl içinde 1 mM $K_4Fe(CN)_6$ 'nın dönüşümlü voltamogramı.

*Potansiyeller 500 mV/s tarama hızında Ag/AgCl referans elektrot ve karşıt elektrot olarakta platin tel kullanılarak ölçülmüştür

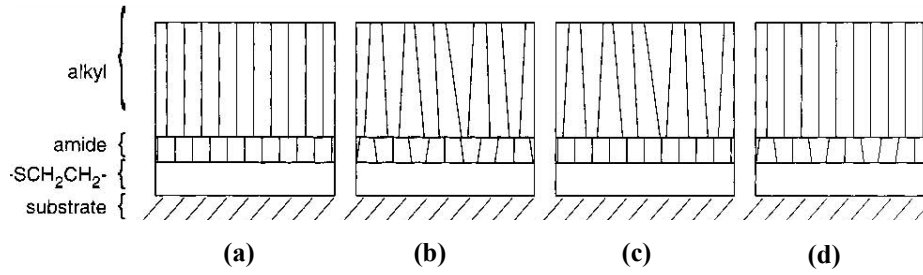
Şekil 2.8'de 3, 6 ve 14 moleküllerinin kendi kendine biriken tek tabakaları ile modifiye edilen Au elektrot (Şekil 2.8'de altta) ve boş Au elektrot (Şekil 2.8'de üstte) için 0.1 M KCl çözeltisinde 1 mM $K_4Fe(CN)_6$ 'nın dönüşümlü voltamogramını göstermektedir. Bu üç tek tabaka yapısında da Faradayik değer azalmaktadır. 6 molekülünün SAM yapısı taranılan bölgenin potansiyelinden bağımsızdır. Buna karşılık 3 ya da 4 moleküllerinin SAM yapıları 300 mV'dan daha yüksek potansiyelde akımda bir artış göstermektedir. Bu yüzden, bu tek tabakalar pasivize olmalarına rağmen daha pozitif potansiyellerde 6'nın SAM'lerinden daha geçirgen özellik göstermektedirler. Dönüşümlü voltametri sonuçlarına göre en kararlı SAM yapısının 6 molekülünün SAM yapısı olduğu ifade edilirken bu sıranın 14 ve daha sonrasında 3 molekülünün SAM yapıları şeklinde devam ettiği belirtilmektedir.

iii- Amid bağı içeren tiyollerin kendi kendine biriken tek tabakaları (SAMs)

Amid grupları tek tabakaların çeşitli katmanlarında (seviyelerinde) bulunabilmektedirler. Primer amidler biyo molekül ve hücre adhezyonu gibi

alanlarda kullanılmaktadır. İnternal (ikincil ve üçüncül) amidler etkili sentez şekilleri sunmalarının yanı sıra kararlı SAM yapısını geliştiren ve moleküler düzenlenmeyi kontrol eden gruplardır.

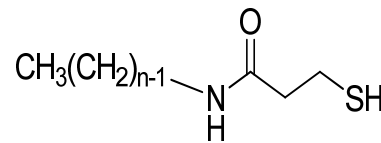
Clegg ve Hutchison (1999), amid içeren katmanlı ve düzenli bir şekilde dizayn edilen kendi kendine biriken tek tabakalarda iki komşu bölgeyi açık bir şekilde göstermektedirler. Bunlardan ilki substratın en yakınında yer alan polar amid tabakası ikincisi ise hidrofobik alkil tabakasıdır. Bu iki tabaka arasındaki etkileşimler tek tabakaların yapısı ve düzeni üzerinde etkili olmaktadır. Bu doğrultuda SAM'lerin yapılanmaları konusunda birkaç durum söz konusudur. Tek tabakalar tamamıyla düzenlenebilirler (Şekil 2.9.a), düzensiz bir şekilde sıralanabilirler (Şekil 2.9.b) ya da sadece belli kısımları düzenli olabilmektedir (Şekil 2.9.c,d).



Şekil 2.9. Amid bölgeleri altın substrat ve alkil bölgesi arasında sıkıştırılarak, hibrid amid-alkil SAM'lerinin olası birikme yapıları

*(a) Tamamıyla düzenli SAM (b) Tamamıyla düzensiz SAM (c) Düzenli amid tabakasına karşılık düzensiz alkil tabakası (d) Düzensiz amid tabakası ile düzenli alkil tabakası

Tek bir amid grubu içeren alkanetiyol SAM'leri (C_n-1AT/Au ; $n=9, 11-16, 18$) için analitik verilere dayalı yapısal etkileşimleri gösterilmiştir.



C_n-1AT

Şekil 2.10. C_n-1AT moleküllerinin açık yapısı

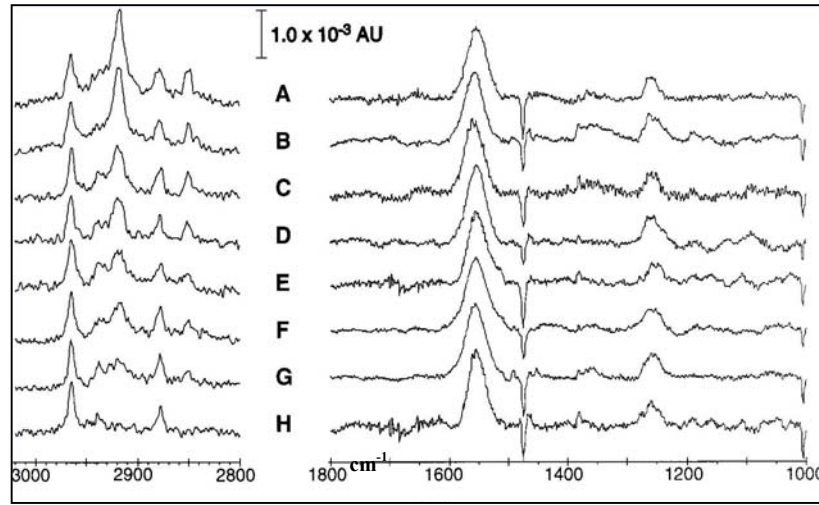
$n \geq 15$ olduğunda filmler tamamıyla düzenlidirler (Şekil 2.9.a). Ancak daha kısa alkil zincirlerinin hidrokarbon bölgelerinde düzensizlikler gözlenir (Şekil 2.9.c). Benzer zincir uzunluklarına sahip n-alkanetiyoil türlerinde ($n=10$) hidroforik etkileşimler söz konusu olmaktadır (Porter *et al.* 1987; Bain *et al.* 1989).

C_n -1AT/Au ($n=9, 11-16, 18$) tek tabaka türleri (Şekil 2.10) her biri amid gruplarının varlığında oldukça fazla hidrojen bağlarına sahiptirler. Amid tabakasının yakınında yer alan, hidrokarbon zincir uzunluğuna bağlı olarak düzenli ya da düzensiz tabakalar meydana gelmektedir. Clegg ve Hutchison (1999) C_n -1AT/Au ($n=15$) tek tabakalarının özelliklerini incelemişlerdir.

Kimyasal bir şekilde adsorplanan, anizotropik tek tabaka oluşumlarını gösteren X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), bu filmlerin elementlerini, kimyasal çevresini ve tanımı hakkında bilgi sağlamaktadır (Briggs *et al.* 1983; Hochella 1988). S 2p pik pozisyonları altın substrat ile kovalent etkileşimleri gösterirken (Dubois *et al.* 1990; Nuzzo *et al.* 1990) diğer SAM pikleri alkil ve amid materyalleri için beklenen enerjilerde ortaya çıkmaktadırlar (Clark *et al.* 1976; Tam-Chang *et al.* 1995; Clegg and Hutchison 1996; Bomben and Dev 1998; Clegg *et al.* 1998). Materyal üzerinde fotoelektronların azalmasından dolayı C 1s pik şiddetleri diğer atomlardan meydana gelen sinyallerin giderilmesini kuvvetlendirir. Bu etki uzun zincirli SAM'lerdeki önceden meydana gelen agregatlardan kaynaklanır. Çünkü SAM'lerin hidrokarbon tabakası oldukça kalındır (Cadman *et al.* 1975; Troughton *et al.* 1988; Evans *et al.* 1991; Lenk *et al.* 1994). Film kalınlıkları XPS spektrumlarından hesaplanmaktadır.

$n \geq 15$ olduğunda alkil bölgesi oldukça düzenli iken kısa zincirli SAM'ler daha düzensiz zincirlere sahiptirler. Şekil 2.11'de C_{15} -uçlu bir amid içeren SAM'lerin IR spektrumu hidrokarbon tabakasının oldukça iyi bir şekilde düzenlendiğini göstermektedir. Ayrıca $n \geq 16$ olduğunda SAM'lerin daha yüksek oranda düzenli yapılar sergilediği belirlenmiştir. Filmlerde CH_2 (asimetrik) ve CH_2 (simetrik) türlerinin dalga sayıları, şiddetleri ve pik genişlikleri çok yüksek oranda düzenlenen

n-alkanetiylol SAM'leri ile benzer özellikler göstermektedirler (Snyder *et al.* 1982; Allara *et al.* 1985; Laibinis *et al.* 1991; Parikh *et al.* 1992). Zincir uzunluğunun kısalması sonucunda düzenin azalmasındaki ilk neden C_n -1AT/Au yapısındaki CH_2 piklerinin şiddetlerinin azalmasından meydana gelmektedir.

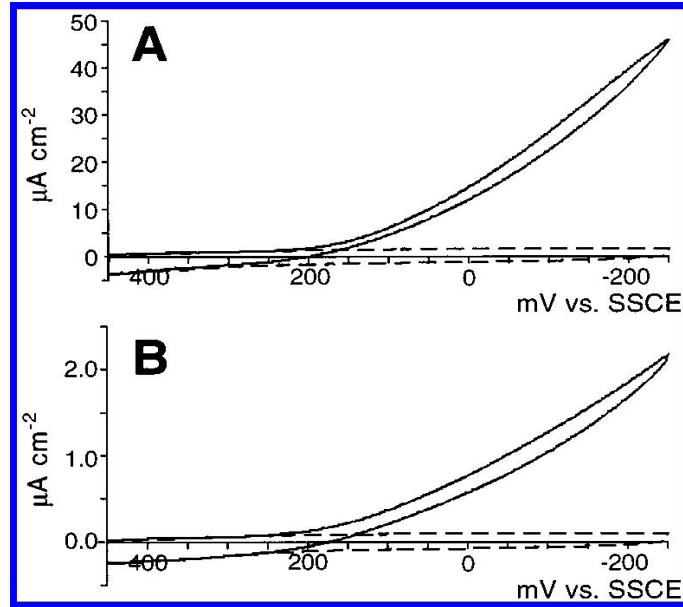


Şekil 2.11. Altın elektrot üzerinde tek bir amid içeren alkanetiylol SAM'lerini FTIR-ERS spektrumu.

*(A) C_{18} -1AT/Au. (B) C_{16} -1AT/Au. (C) C_{15} -1AT/Au. (D) C_{14} -1AT/Au. (E) C_{13} -1AT/Au. (F) C_{12} -1AT/Au. (G) C_{11} -1AT/Au. (H) C_9 -1AT/Au

IR spektrumu SAM'lerin tamamında bulunan amid tabakalarının oldukça iyi düzenlendiklerini ve hidrojen bağlarının oluştuğunu göstermektedir. Alkil bölgesine bakıldığında, spektrum başlangıç serilerinin amid grupları substrat yüzeyine hemen hemen paralel bir şekilde C=O ve N-H bağlarının oluşması şeklinde düzenlenmektedir. İki belirleyici sinyal, amid A (N-H (str), $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$) ve amid I (C=O (str), $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$) SAM spektrumunda çok zayıf ya da yayvan bir şekilde bulunmamaktadır (Dwivedi and Krimm 1982; Krimm and Bandekar 1986). Yüzey seçim kurallarına uygun olarak zayıf pik şiddetleri substrat yüzeyine paralel bağlanan C=O ve N-H bağları ile ilişkilendirilir (Sabapathy *et al.* 1998; Strong and Moore 1998).

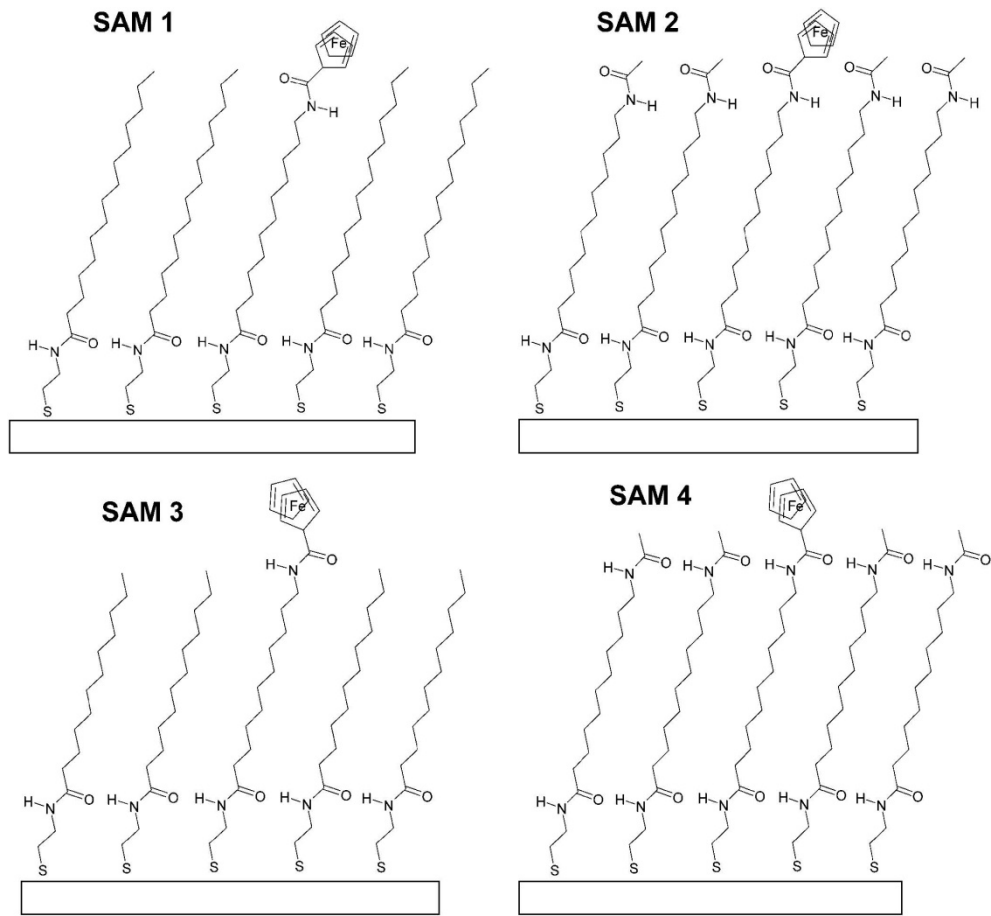
Amid bölgesindeki en önemli özellik N-H (ipb)'den kaynaklanan $\sim 1560 \text{ cm}^{-1}$ 'de amid II pikidir. Bu pikin keskin şiddeti dipol titreşimlerinin substrat yüzeyinde dik bir şekilde olduğunu göstermektedir. Amid II pikinin yüksek frekansı N-H titreşimleri üzerinde karbonil grupları ile bağlanması sonucunda meydana gelen yüksek açılı hidrojen bağları ile ilişkilendirilir. Amid III ise ikincil amid grupları için beklenen trans konformasyon sonucunda $\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ 'de yayvan bir pik şeklinde ortaya çıkmaktadır. Amid III'ün başlangıç türleri C-N (str) ve N-H (ipb)'den oluşmaktadır. Amid III amid II ile karşılaştırıldığında düşük şiddetlidir.



Şekil 2.12. Altın substrat üzerinde bir amid grubu içeren alkanetiyol SAM'lerinin elektrokimyasal blokasyon ve çift tabaka kapasitans deneylerinden elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (tarama hızı 100 mV/s; SSCE referans elektrot): (—) 1.0 M KCl içindeki 1,0 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, (- -) 1.0 M KCl. (A) $\text{C}_9\text{-1AT/Au}$. (B) $\text{C}_{18}\text{-1AT/Au}$

Elektrokimyasal bir hücrede çalışma elektrodu olarak ilgili molekül ile modifiye edilen altın substrat kullanılarak SAM hakkında özellikle yapısal bilgi elde etmek mümkündür. Elektron transferi (ET) ve yük depolama (kapasitif) moleküler boyutta olmasından dolayı voltametrik teknikler moleküler düzeni ya da düzensizliği diğer tekniklerden daha iyi bir şekilde göstermektedir.

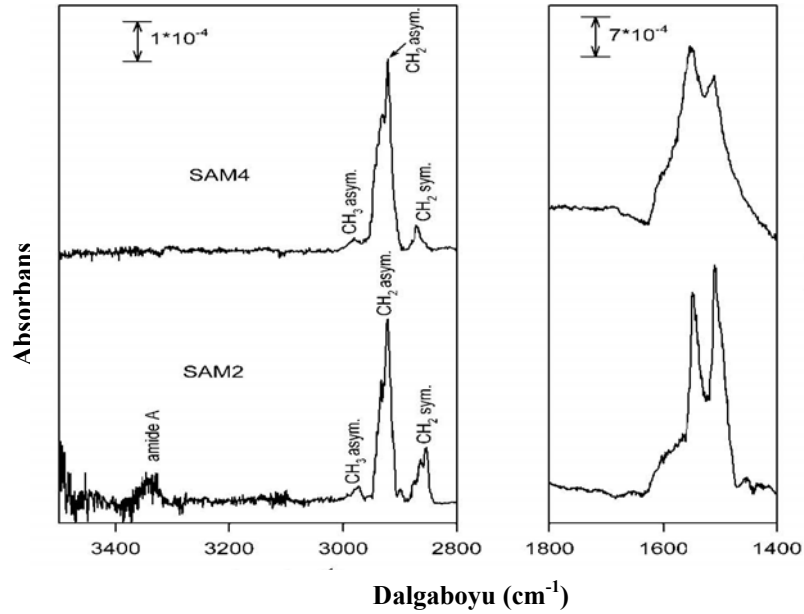
Elektrokimyasal blokasyon deneylerinde, redoks probu ve elektrot arasındaki blokasyon için dielektrik tabakasının önemi dönüşümlü voltamogram (CV) kullanılarak tanımlanır. Cn-1AT/Au türlerindeki SAM'lerin hepsi için alınan voltamogramlar Şekil 2.12'de gösterilmektedir. Bu voltamogramlar filmlerdeki çukurların elektron transferinde önemli bir rol oynamadığını göstermektedir. Ayrıca bu durum substratın adsorbat ile tamamıyla kaplandığının ispatıdır.



Şekil 2.13. SAM 1-4'ün tek tabaka birikintilerinin şekli

Sek ve grubunun (2002), çalıştıkları tek tabakalar Şekil 2.13'de gösterilmektedir. Tek tabakaları oluşturan moleküllerin alkil zincirlerinde amid grupları bulunmaktadır. SAM1 ve SAM3 yapılarında hidrojen bağı oluşturan amid grupları (internal) bir düzlemde bulunurlar. SAM2 ve SAM4 diamidler (internal ve external) şeklindeki yapılarıdır. Bu yüzden amid türleri internal (SAM1 ve SAM3'e benzer şekilde

elektrot yüzeyinin yakınında bulunanlar) ve external (tek tabakaların en dış kısmında yer alanlar) olarak iki gruba ayrılabilirler.

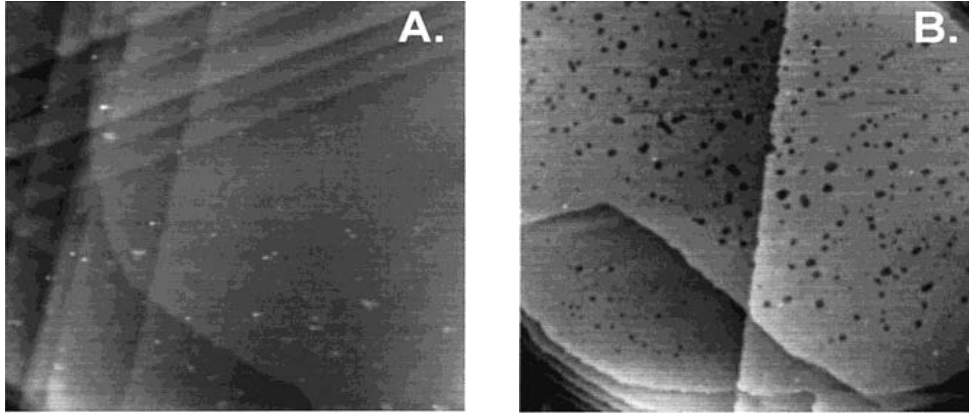


Şekil 2.14. SAM2 (altta) ve SAM4 (üstte) için kaydedilen reflektans infrared spektrumu. C-H (str)-solda ve amid II-sağda olmak üzere gösterilen iki bölge

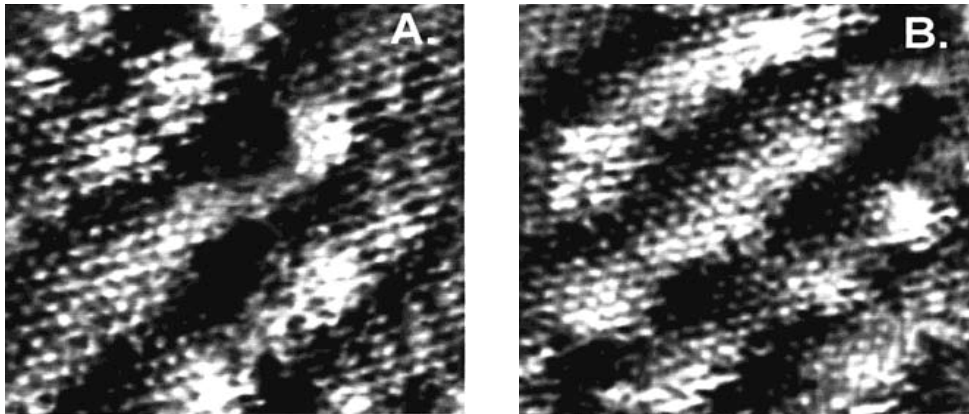
Sek ve grubu (2002), bu yapılardan SAM2 ve SAM4'ün yapılarını STM ve FTIR tekniklerini kullanarak incelemişlerdir. Alınan FTIR spektrumlarına göre amid II bandı, tek tabakalar hakkında önemli bir bilgi vermektedir. Bu band tek tabakalarda hidrojen bağı olmadığına $\sim 1510 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda, hidrojen bağları gerçekleştiğinde ise daha yüksek dalga boyuna $\sim 1530\text{-}1560 \text{ cm}^{-1}$ kaydığını göstermektedir. SAM2 ve SAM4 yapıları için alınan spektrumlarda ise bu amid bandlarından birisi 1511 cm^{-1} diğeri ise 1550 cm^{-1} dalga boylarında görülmektedir. Bu şekilde bant bölünmelerinin kristal alan etkisinden kaynaklanabileceği sonucuna varılmıştır. İkili amid II bandı tek tabakalardaki amid gruplarının iki farklı çevreden etkilendiklerini göstermektedir. Bunlar moleküller arasında hidrojen bağlarının oluştuğu ve oluşmadığı durumlardır.

Şekil 2.14'de C-H ve N-H gerilim bölgelerindeki FTIR spektrumlarını göstermektedir. CH_3 grubu ile ilgili banlar alkanetiyol spektrumları ile

karşılaştırıldığında çok zayıftır. Ayrıca CH_2 (simetrik) ve CH_2 (asimetrik) piklerinin şiddetleride azalmaktadır. Bu durum basit n-alkanetiyol sistemleri ile karşılaştırıldığında ikili amid gruplarından oluşan tek tabakalardaki moleküller daha düzenli bir şekilde sıralandıklarını göstermektedir. Schneider ve grubunun (2000) sonuçlarına benzer şekilde SAM4'ün spektrumundaki amid I bandının yanı sıra amid A ve B bandları da (KBr'de sırasıyla 3340 cm^{-1} ve 3090 cm^{-1}) gözlenmemiştir. Bu bandlar olmadığında N-H ve C=O bağlarının altın yüzeyine paralel şekilde sıralandığı ileri sürülmektedir. SAM2'nin spektrumunda ise 3340 cm^{-1} dalga boyunda çok zayıf amid A bandı gözükmemektedir. Bu durum tek tabakadaki amid gruplarının yönelmesinde birden fazla durumu göstermektedir.



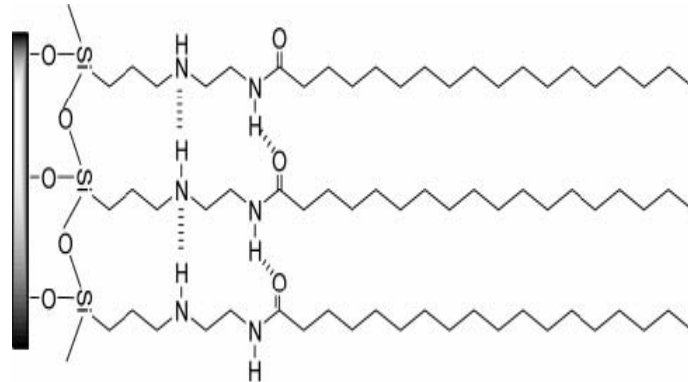
Şekil 2.15. (A) Boş altın ve (B) SAM2 ile modifiye edilen altın elektrot için $3500 \times 3500\text{ Å}$ alınan STM görüntüleri



Şekil 2.16. (A) SAM2'nin $145 \times 145\text{ Å}$ (B) SAM4'ün $150 \times 150\text{ Å}$ STM görüntüleri

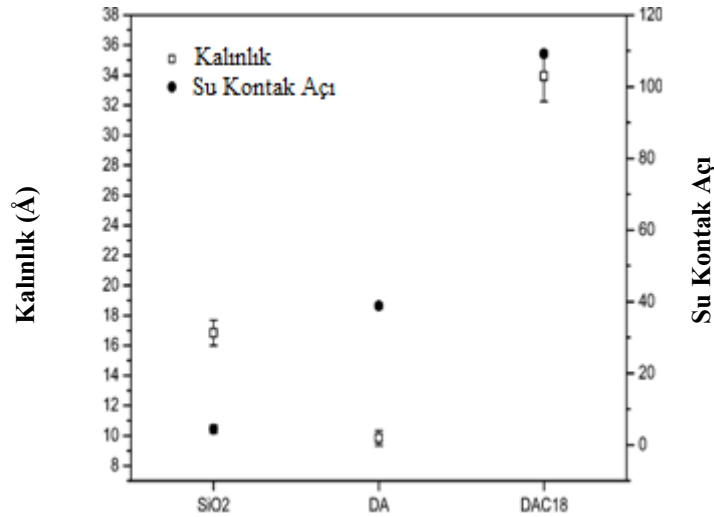
SAM2 ve SAM4 yapıları STM tekniği kullanılarakda incelenmiştir. STM görüntülerine göre bu tek tabakalardaki hidrojen bağları vasıtasıyla moleküller n-alkanetiyollerden daha lineer yapılar sergilemektedirler. STM sonuçlarına göre SAM2'deki komşu moleküller arasındaki uzaklık 5.5 ± 1.0 Å'dur (Şekil 2.15.b) ve SAM4'ün STM görüntüleri SAM2'nin görüntülerine benzer şekildedir. SAM4'ün komşu molekülleri arasındaki uzaklık 5.5 Å dur (Şekil 2.16). Bu sonuçlar alkanetiyolat tek tabakaları için kaydedilen değere çok yakındır. Bundan dolayı diamid moleküllerinin tek tabaka yoğunluğunun basit n-alkanetiyolat sistemleri için aynı olduğu ileri sürülmüştür.

Song ve grubu (2008), daha önceki çalışmalarında, silikon yüzeyinde 3-aminotrietoksilan (APS) moleküllerinin kendi kendine birikintilerini oluşturduktan sonra amin uç gruplarıyla sterik asitin (STA) muamelesi sonucunda amin içerikli modifiye yüzeyler elde etmişlerdir. Bu çalışmalarında ise APS ve STA'nın yerine sterol klorid (STC) ve N-[3-(trimetoksil) propil] etilendiamin (DA) moleküllerini çalışmışlardır. Bu molekülleri tercih sebeplerinden ilki DA molekülü, APS molekülünden daha uzun zincirlidir. İkincisi STC, NH_2 grupları ile yüzey kapling reaksiyonları için STA'dan daha reaktiftir. Üçüncüsü ise DA zincirindeki iki -NH- grubu hidrojen bağları ile ikili tabaka oluşturmak için uygun özelliklere sahiptir. Amid içeren katmanlı bir filmin ideal yapısı Şekil 2.17'de gösterilmektedir.



Şekil 2.17. Amid içeren katmanlı bir film yapısı

DA moleküllerinin kendi kendine biriken tek tabakalarının oluşumu, hazırlama süresince elipsometrik kalınlık ölçümü ve su kontak açısı ölçümleri ile kontrol edilmiştir. Kalınlık ölçümlerinden önce numuneler 10 ya da 20 dakikalık zaman aralıklarında çözeltiden çıkarılıp, temizlenip, kurutulduktan sonra ölçümler için kullanılmıştır. Eğer reaksiyon zamanı uzatılırsa kalınlık ölçümleri teorik değerden daha fazla olacaktır ve bu durum çoklu tabakaların oluştuğunu göstermektedir. Yavaş bir şekilde tamamlanacak olan tek tabakaları oluşturmak için oluşum sırasında çözücü, konsantrasyon, sıcaklık, su hacmi ve zaman önemli parametrelerdir. Silikon yüzeyinde SiO_2 tabakasının kalınlığı temizleme sürecinden sonra yaklaşık 1,7 nm olarak ölçülmüştür. DA filminin kalınlığı ise 0,98 nm'dir. Bu değer Şekil 2.18'de gösterilen teorik değere yakındır.

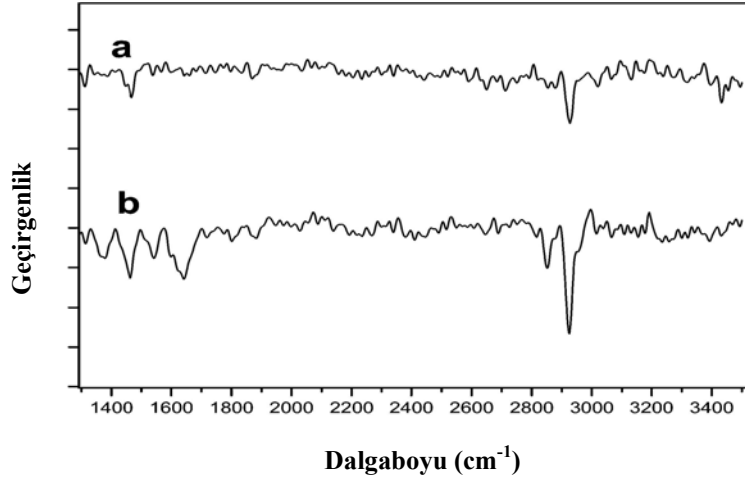


Şekil 2.18. Çeşitli filmlerin elipsometrik kalınlıkları ve su kontak açısı değerleri

Su kontak açısı değerleri film kalınlığının artması ile çok az değişmiştir. Kontak açılarının ilk değeri yaklaşık 40°'dir. Daha sonra Şekil 2.18'de gösterildiği gibi 39°'de sabit kalmıştır. APTES molekülü ile oluşturulan kendi kendine biriken tek tabakalar için su kontak açısı değeri 44° olarak belirlenmiştir. Bu yüzden DA molekülleri ile oluşturulan tek tabakaların, APTES SAM yüzeyinden daha yoğun bir şekilde istiflendiğini göstermektedir.

DA moleküllerinin tek tabakaları oluşturulduktan sonra STC molekülleri amin yüzeylerini modifiye etmek için kullanılmıştır. Şekil 2.18’de gösterildiği gibi modifikasyondan sonra film kalınlıklarında ve su kontak açısı değerlerinde keskin bir artış gözlenmiştir. Su kontak açısı değeri 109° ’e yükselirken film kalınlıkları yaklaşık 2.4 nm artmıştır. Bütünüyle kaplanan STC tabakasının teorik kalınlığı yaklaşık 2.6 nm’dir. 18-karbon zincirine sahip komple bir SAM’in su kontak açısı değeri 110° ’den daha büyüktür (Tao 1993; Ren *et al.* 2002). Bu yüzden hemen hemen tam bir kaplama amino yüzeylerinde gerçekleşmiştir. Aminosilan tabakasının üzerindeki kendi kendine biriken tek tabakaların yoğunluğu amino gruplarının yüzeydeki yoğunluklarına göre belirlenir. Bundan dolayı yüzeyde $-NH_2$ grubunun fazlaca bulunmasından dolayı DA molekülleri yoğun bir film oluşturmuştur. Ayrıca amino uç grubuna sahip daha uzun zincirli aminosilanlar ile daha yoğun filmler oluşturulabilir. Kısa zincirli APTES molekülleri ile silikon yüzeyinde kendi kendine birikme yüzeydeki amin gruplarının az olması nedeniyle rastgele dağılmış halde filmler oluşturulur. Smirnov ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada DA moleküllerinin APS moleküllerinden daha yüksek bir adsorpsiyon özelliğine sahip olduğu gözlenmiştir.

Silikon üzerindeki filmlerin FTIR spektrumları Şekil 2.19’da gösterilmektedir. DA filmi için (Şekil 2.19.a) sadece asimetrik ve simetrik metilen titreşimleri 2928 ve 2855 cm^{-1} dalga boylarında gözlemlenmiştir. STC moleküllerinin spektrumunda (Şekil 2.19.b) metilen titreşim pikleri 2923 ve 2855 cm^{-1} dalga boylarına kaymıştır. Bu sonuçlar metil zincirinin kristal yapısının arttığını göstermektedir. Metil zincirleri kristal yapıda olsa bile çok yakın bir şekilde paketlenmemişlerdir (Zhang and Archer 2003). Bu durum 1639 ve 1542 cm^{-1} dalga boylarındaki piklerle açıklanabilir. Literatüre uygun olan (Nakanishi and Solomon 1977), $-NHC=O$ grubunun oluşumu amid I ve amid II’ye işaret eder.



Şekil 2.19. Silikon üzerinde (a) DA filmi (b) DAC18 filmlerinin FTIR spektrumu

Hidrojen bağları C=O bağının elektron yoğunluğunda bir azalmaya sebep olabilir ve yine N-H eğimindeki sınırlamalarda artar. Whitesides ve grubu 1650 cm^{-1} dalga boyunda amid I bandının ve 1550 cm^{-1} 'de amid II bandı olduğunu FTIR spektrumlarına dayanarak kendi kendine biriken tek tabakalarda hidrojen bağının oluştuğunu iddia etmektedirler (Tam-Chang *et al.* 1995). Bu yüzden hidrojen bağlarının varlığı amid I bandının kırmızıya kayması ve amid II bandının maviye kayması ile açıklanabilir. Bu sonuçlar doğrultusunda DAC18 filminde hidrojen bağlarının olduğu söylenebilir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyaller

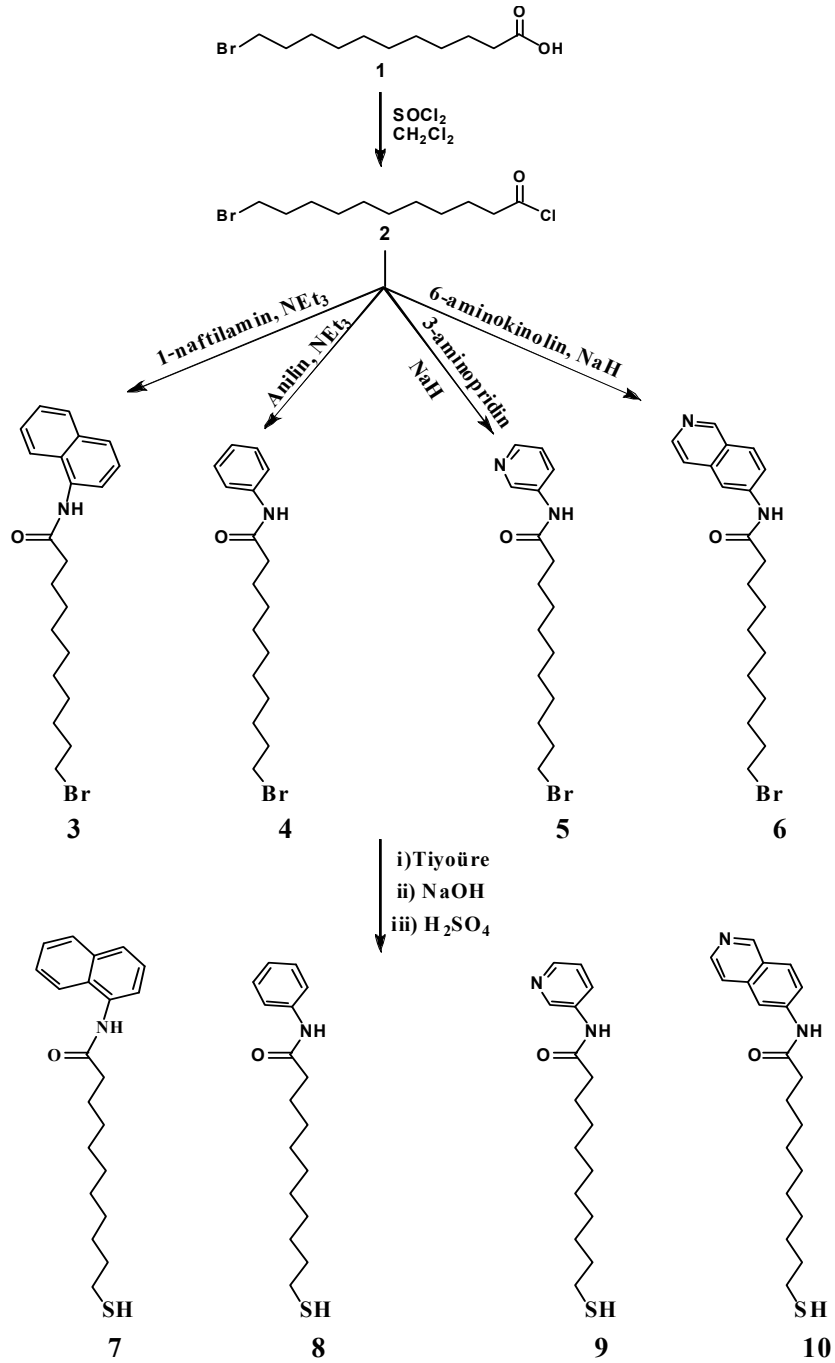
3.1.1. Aromatik ve heteroaromatik sonlu tiyol moleküllerinin sentezi ve karakterizasyonu

11-Bromoundekanoik asid'in **1** kuru CH_2Cl_2 çözeltisine, azot atmosferinde tiyonil klorür damla damla ilave edildi. Daha sonra kuru dimetil formamid (DMF)'in katalitik miktarı ilave edilerek, reaksiyon karışımı 7 saat refluks sıcaklığında karıştırıldı. Çözücü uzaklaştırıldı ve asit klorid **2** kuru CH_2Cl_2 'de çözüldü. Bu çözelti, ilgili amin molekülü (1-naftilamin, anilin, 3-aminopiridin, 6-aminokinolin) ve reaktifini NEt_3 , NaH içeren metilen klorür çözeltisine azot atmosferi altında damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı gece boyu oda sıcaklığında azot atmosferi altında karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon TLC ile kontrol edildi ve çıkış bileşiğinin bittiği gözlemlendi. %80-85 verimlerle **3**, **4**, **5** ve **6** molekülleri elde edildi. Sentezlenen bu moleküller kuru DMF içerisinde azot atmosferinde 80°C 'de tiyöüre ile 3 saat karıştırıldı. Daha sonra her bir çözelti ortamına NaOH ilave edildi ve sonuç çözeltiler 2 saat daha karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı konsantre sülfirik asit ilavesi ile asitlendirilmesinin sonucunda istenen tiyol molekülleri (**7**, **8**, **9**, **10**) sentezlendi (Şekil 3.1).

11-Bromoundekanoik asit (1): Beyaz katı. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 3.40 (t, 2H, CH_2Br), 2.34 (t, 2H, CH_2CO), 1.84 (p, 2H, CH_2), 1.62 (p, 2H, CH_2), 1.40-1.28 (m, 10H, CH_2).

11-Bromo-N-(naftil-1-yl) andekanamid (3): (%85, sarı kristal, mp $72-74^\circ\text{C}$) ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.53 (s, 1H, ArH), 7.50 (s, 1H, ArH), 7.35 (bs, 1H, NH), 7.32-7.26 (m, 2H, ArH), 7.08 (t, J=7.3 Hz, 1H, ArH), 3.39 (t, J=6.9 Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{Br}$), 2.34 (t, J=7.6 Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{C=O}$), 1.84 (p, J=6.9 Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.71 (p, J=7.3 Hz,

2H, -CH₂-), 1.43-1.26 (m, 12H, -CH₂-). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 171.61, 138.23, 129.18, 124.37, 120.03, 38.01, 34.17, 33.03, 29.54, 29.52, 29.50, 29.44, 28.91, 28.34, 25.79. FTIR (KBr pellet): 3303, 3192, 3128, 3042, 2922, 2852, 1659, 1599, 1532, 1499, 1469, 1444, 1416, 1380, 1341, 1307, 1296, 1242, 1217, 1179, 1114, 1077, 1027, 959, 899. C₁₇H₂₆BrNO: C 61.00, H 7.56, N 4.13.



Şekil 3.1. Tiyol moleküllerinin sentez basamakları

11-Bromo-N-(naftil-1-yl) andekanamid (3): (%85, sarı kristal, mp 78-80°C) ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.53 (s, 1H, ArH), 7.50 (s, 1H, ArH), 7.35 (bs, 1H, NH), 7.32-7.26 (m, 2H, ArH), 7.08 (t, $J=7.3$ Hz, 1H, ArH), 3.39 (t, $J=6.9$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{Br}$), 2.34 (t, $J=7.6$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 1.84 (p, $J=6.9$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.71 (p, $J=7.3$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.43-1.26 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 171.61, 138.23, 129.18, 124.37, 120.03, 38.01, 34.17, 33.03, 29.54, 29.52, 29.50, 29.44, 28.91, 28.34, 25.79. FTIR (KBr pellet): 3303, 3192, 3128, 3042, 2922, 2852, 1659, 1599, 1532, 1499, 1469, 1444, 1416, 1380, 1341, 1307, 1296, 1242, 1217, 1179, 1114, 1077, 1027, 959, 899. $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{BrNO}$: C 61.00, H 7.56, N 4.13.

11-Bromo-N-fenildekanamid (4): (%85, sarı kristal, mp 72-74°C) ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.53 (s, 1H, ArH), 7.50 (s, 1H, ArH), 7.35 (bs, 1H, NH), 7.32-7.26 (m, 2H, ArH), 7.08 (t, $J=7.3$ Hz, 1H, ArH), 3.39 (t, $J=6.9$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{Br}$), 2.34 (t, $J=7.6$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 1.84 (p, $J=6.9$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.71 (p, $J=7.3$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.43-1.26 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 171.61, 138.23, 129.18, 124.37, 120.03, 38.01, 34.17, 33.03, 29.54, 29.52, 29.50, 29.44, 28.91, 28.34, 25.79. FTIR (KBr pellet): 3303, 3192, 3128, 3042, 2922, 2852, 1659, 1599, 1532, 1499, 1469, 1444, 1416, 1380, 1341, 1307, 1296, 1242, 1217, 1179, 1114, 1077, 1027, 959, 899. $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{BrNO}$: C 61.00, H 7.56, N 4.13.

11-Bromo-N-(piridin-3-yl) andekanamid (5): (%85, beyaz kristal, mp 73-75°C) ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.56 (d, $J=2.2$ Hz, 1H, ArH), 8.30 (d, $J=4.8$ Hz, 1H, ArH), 8.19 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, ArH), 8.06 (bs, 1H, NH), 7.27-7.24 (m, 1H, ArH), 3.39 (t, $J=6.8$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{Br}$), 2.38 (t, $J=7.5$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 1.80 (p, $J=7.3$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.72 (p, $J=6.9$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.39-1.27 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 172.34, 145.13, 141.22, 135.36, 127.48, 123.94, 37.72, 34.17, 33.00, 29.53, 29.49, 29.47, 29.41, 28.89, 28.33, 25.66. FTIR (KBr pellet): 3310, 3109, ?, 2919, 2851, 1691, 1664, 1594, 1582, 1541, 1472, 1423, 1326, 1283, 1218, 1189, 1167, 1104, 1025. $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{BrN}_2\text{O}$: C 59.40, H 7.37, N 7.53.

11-Bromo-N-(kinolin-6-yl) andekanamid (6): (%85, sarı kristal, mp 165-167°C) ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.56 (d, J=2.2 Hz, 1H, ArH), 8.30 (d, J=4.8 Hz, 1H, ArH), 8.19 (d, J=8.4 Hz, 1H, ArH), 8.06 (bs, 1H, NH), 7.27-7.24 (m, 1H, ArH), 3.39 (t, J=6.8 Hz, 2H, -CH₂Br), 2.38 (t, J=7.5 Hz, 2H, -CH₂C=O), 1.80 (p, J=7.3 Hz, 2H, -CH₂-), 1.72 (p, J=6.9 Hz, 2H, -CH₂-), 1.39-1.27 (m, 12H, -CH₂-). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 172.27, 149.39, 145.59, 136.37, 136.14, 130.12, 129.11, 123.52, 121.82, 116.30, 37.96, 34.18, 32.99, 29.53, 29.49, 29.44, 28.88, 28.32, 25.78. FTIR (KBr pellet): 3413, 3289, 3080, 2927, 2853, 1667, 1625, 1602, 1578, 1556, 1500, 1466, 1431, 1382, 1365, 1328, 1248, 1225, 1121. C₂₀H₂₇BrN₂O: C 62.37, H 6.81, N 7.16.

11-Merkapto-N-(naftil-1-yl) andekanamid (7): (%87, beyaz kristal, mp 66-68°C) ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.53 (s, 1H, ArH), 7.50 (s, 1H, ArH), 7.35 (bs, 1H, NH), 7.32-7.26 (m, 2H, ArH), 7.08 (t, J=7.3 Hz, 1H, ArH), 3.39 (t, J=6.9 Hz, 2H, -CH₂Br), 2.34 (t, J=7.6 Hz, 2H, -CH₂C=O), 1.84 (p, J=6.9 Hz, 2H, -CH₂-), 1.71 (p, J=7.3 Hz, 2H, -CH₂-), 1.43-1.26 (m, 12H, -CH₂-). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 171.61, 138.23, 129.18, 124.37, 120.03, 38.01, 34.17, 33.03, 29.54, 29.52, 29.50, 29.44, 28.91, 28.34, 25.79. FTIR (KBr pellet): 3303, 3192, 3128, 3042, 2922, 2852, 1659, 1599, 1532, 1499, 1469, 1444, 1416, 1380, 1341, 1307, 1296, 1242, 1217, 1179, 1114, 1077, 1027, 959, 899. C₁₇H₂₆BrNO: C 61.00, H 7.56, N 4.13.

11-Merkapto-N-fenildekanamid (8): (%85, sarı kristal, mp 66-68°C) ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.53 (s, 1H, ArH), 7.50 (s, 1H, ArH), 7.35 (bs, 1H, NH), 7.32-7.26 (m, 2H, ArH), 7.08 (t, J=7.3 Hz, 1H, ArH), 3.39 (t, J=6.9 Hz, 2H, -CH₂Br), 2.34 (t, J=7.6 Hz, 2H, -CH₂C=O), 1.84 (p, J=6.9 Hz, 2H, -CH₂-), 1.71 (p, J=7.3 Hz, 2H, -CH₂-), 1.43-1.26 (m, 12H, -CH₂-). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 171.61, 138.23, 129.18, 124.37, 120.03, 38.01, 34.17, 33.03, 29.54, 29.52, 29.50, 29.44, 28.91, 28.34, 25.79. FTIR (KBr pellet): 3303, 3192, 3128, 3042, 2922, 2852, 1659, 1599, 1532, 1499, 1469, 1444, 1416, 1380, 1341, 1307, 1296, 1242, 1217, 1179, 1114, 1077, 1027, 959, 899. C₁₇H₂₆BrNO: C 61.00, H 7.56, N 4.13.

11-Merkapto-N-(piridin-3-yl) andekanamid (9): (%85, sarı kristal, mp 64-66°C)
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.56 (d, J=2.2 Hz, 1H, ArH), 8.30 (d, J=4.8 Hz, 1H, ArH), 8.19 (d, J=8.4 Hz, 1H, ArH), 8.06 (bs, 1H, NH), 7.27-7.24 (m, 1H, ArH), 3.39 (t, J=6.8 Hz, 2H, -CH₂Br), 2.38 (t, J=7.5 Hz, 2H, -CH₂C=O), 1.80 (p, J=7.3 Hz, 2H, -CH₂-), 1.72 (p, J=6.9 Hz, 2H, -CH₂-), 1.39-1.27 (m, 12H, -CH₂-). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 172.34, 145.13, 141.22, 135.36, 127.48, 123.94, 37.72, 34.17, 33.00, 29.53, 29.49, 29.47, 29.41, 28.89, 28.33, 25.66. FTIR (KBr pellet): 3310, 3109, ?, 2919, 2851, 1691, 1664, 1594, 1582, 1541, 1472, 1423, 1326, 1283, 1218, 1189, 1167, 1104, 1025. C₁₆H₂₅BrN₂O: C 59.40, H 7.37, N 7.53.

11-Mercapto-N-(kinolin-6-yl) andekanamid (10): (%85, sarı kristal, mp 64-66°C)
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.56 (d, J=2.2 Hz, 1H, ArH), 8.30 (d, J=4.8 Hz, 1H, ArH), 8.19 (d, J=8.4 Hz, 1H, ArH), 8.06 (bs, 1H, NH), 7.27-7.24 (m, 1H, ArH), 3.39 (t, J=6.8 Hz, 2H, -CH₂Br), 2.38 (t, J=7.5 Hz, 2H, -CH₂C=O), 1.80 (p, J=7.3 Hz, 2H, -CH₂-), 1.72 (p, J=6.9 Hz, 2H, -CH₂-), 1.39-1.27 (m, 12H, -CH₂-). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 172.34, 145.13, 141.22, 135.36, 127.48, 123.94, 37.72, 34.17, 33.00, 29.53, 29.49, 29.47, 29.41, 28.89, 28.33, 25.66. FTIR (KBr pellet): 3310, 3109, ?, 2919, 2851, 1691, 1664, 1594, 1582, 1541, 1472, 1423, 1326, 1283, 1218, 1189, 1167, 1104, 1025. C₁₆H₂₅BrN₂O: C 59.40, H 7.37, N 7.53.

3.1.2. İki boyutlu kendi kendine biriken tek tabakaların (SAMs) oluşumu

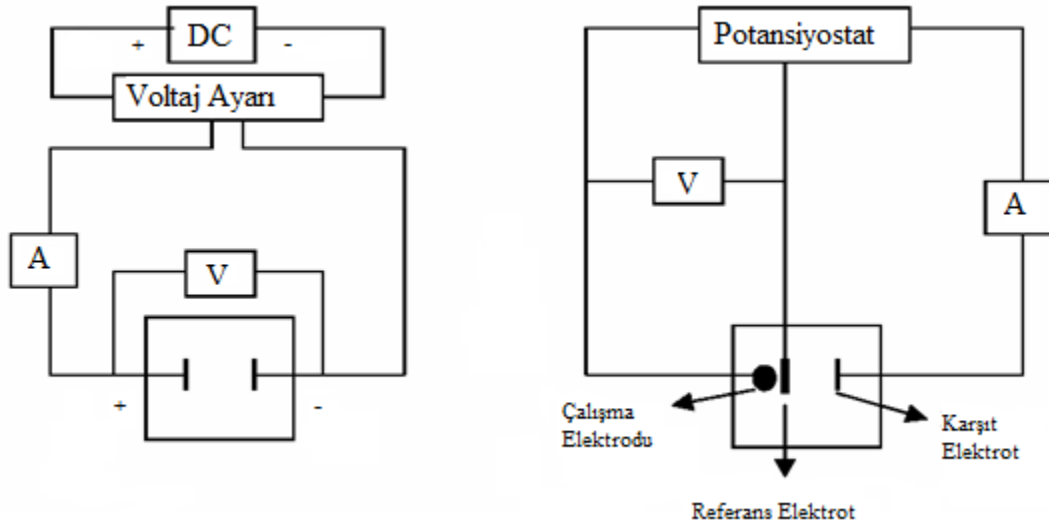
İki boyutlu kendi kendine biriken tek tabakalar (SAMs) ile yüzey modifikasyonu oluşturmadan önce altın (Au) substratlar 10 dakika pirana çözeltisinde (3:1, H₂SO₄, %30 H₂O₂) bekletildikten sonra saf su ile yıkandı. Daha sonra Au elektrotlar elektrokimyasal olarak Ag/AgCl/KCl (3,0M) referans elektrota karşın 0,0 V ve 1,8 V potansiyelleri arasında 1,0 M H₂SO₄ çözeltisinde boş altın yüzeyine karşılık gelen kararlı voltamogram elde edilinceye kadar tarama yapılarak temizlendi. Elektrokimyasal temizlemeden sonra elektrotlar distile su ve etanol ile yıkandıktan sonra azot gaz akışında kurutuldu.

Sentezlenen tiyol moleküllerinin 1,0 mM etanol çözeltileri hazırlandı ve bu çözeltilere altın substratlar en az 72 saat daldırılarak kendi kendine biriken tek tabakalar (SAMs) oluşturuldu. Modifiye yüzeyler tek tabaka yüzeyi üzerine zayıf adsorplanmış molekülleri uzaklaştırabilmek için birkaç kez etanol ile yıkandı ve azot atmosferinde kurutuldu.

3.1.3. Elektrokimyasal incelemelerde kullanılan materyaller

Elektrokimyasal reaksiyonu gerçekleştirebilmek için elektrokimyasal hücre, elektrotlar, destekleyici elektrolit, çözücü ve potansiyostat gibi materyaller gereklidir. Bu materyaller seçilirken dikkat edilmesi gereken hususlar sırasıyla belirtilmiştir.

Elektrokimyasal reaksiyonlar, iki elektrotlu ve üç elektrotlu elektrokimyasal hücrelerde yapılabilir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. a) İki elektrotlu ve b) üç elektrotlu hücrelerin şematik elektriksel devreleri

Elektrokimyasal bir reaksiyon, iki elektrotlu veya üç elektrotlu hücrelerde yapılabilir. İki elektrotlu hücrelerde elektroaktif maddelerin indirgenme ve yükseltgenme

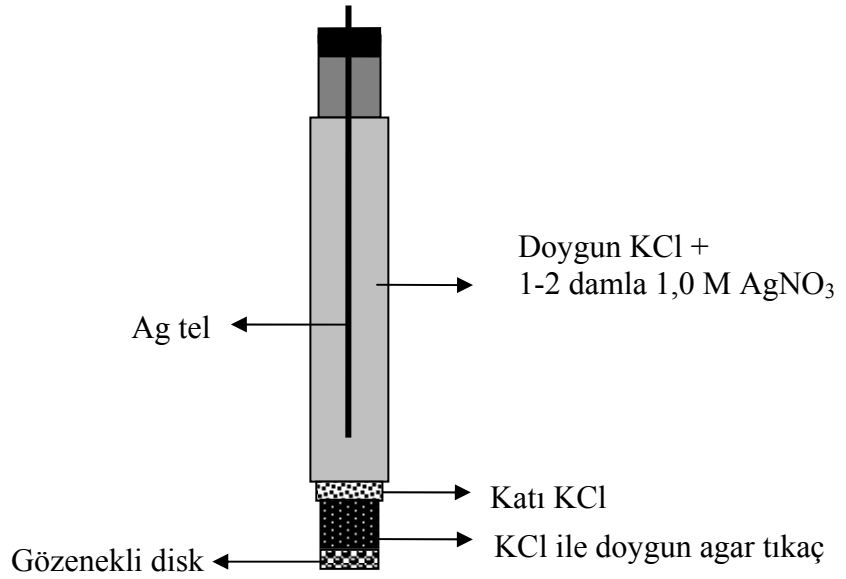
potansiyeli belirlenemediğinden ve potansiyel kontrollü elektroliz yapılamadığından dolayı elektrokimyasal çalışmalarda genellikle üç elektrotlu sistemler tercih edilir.

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

i. Referans Elektrotlar: 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.

Gümüş-gümüş klorür referans elektrotu ($\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{Cl}^-$) laboratuvar şartlarında kolaylıkla yapılabilir. Bu elektrot, bir gümüş telin elektrolitik yoldan AgCl ile kaplandıktan sonra hem gümüş klorür hem de potasyum korür yönünden doymuş bir çözeltiye daldırılmasıyla elde edilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Gümüş-gümüş klorür referans elektrot

Gümüş-gümüş klorür referans elektrotun potansiyeli standart hidrojen elektrotuna karşın, 25°C’de 0,199 V dur ve elektrotta aşağıdaki dönüşümlü reaksiyon cereyan eder.



Gümüş-gümüş klorür referans elektrotların kalomel elektrotlarda olmayan bir avantajı 60°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda kullanılabilmesidir.

Gümüş-gümüş klorür ve doymun kalomel referans elektrot için çözeltideki klorürün molar konsantrasyonu elektrot potansiyelini etkilemektedir. Yukarıdaki eşitlikte Cl^- konsantrasyonu değişmesiyle yarı hücre elektrot potansiyeli aşağıdaki Nernst eşitliğine (Eşitlik 3.2) göre değişmektedir.

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

ii. Çalışma ve Karşıt elektrotlar: Çalışma elektrotu, elektrokimyasal türlerin üzerinde reaksiyona girmesiyle incelenecek reaksiyonun gerçekleştiği, elektroliz sisteminin en önemli parçasıdır. Çalışma elektrotundaki elektriksel akım elektron

transferi nedeniyle faradayik akım olarak tanımlanır. Karşıt elektrot ise çalışma elektrotundaki faradayik prosesi dengede tutmak için karşı yönde elektron transferi ile potansiyostatik devreyi tamamlamak için kullanılır. Karşıt elektrotta elektrolit türlerinden kaynaklanan küçük bir akım gözlenir. Ancak bu akım çalışma elektrotundaki prosesi etkilemez. Dolayısıyla karşıt elektrottaki prosesle ilgilenilmez.

Çalışma elektrotu referans elektrotun tersine kolayca polarize edilebilmeli yani gerilimi değiştirilebilmelidir. Elektrokimyasal bir hücrede çalışma elektrotu redüksiyon esnasında indirgenme reaksiyonunun cereyan ettiği katot materyali, oksidasyon esnasında ise yükseltgenme reaksiyonunun olduğu anot materyali olarak görev yapmaktadır.

3.1.4. Çözücüler

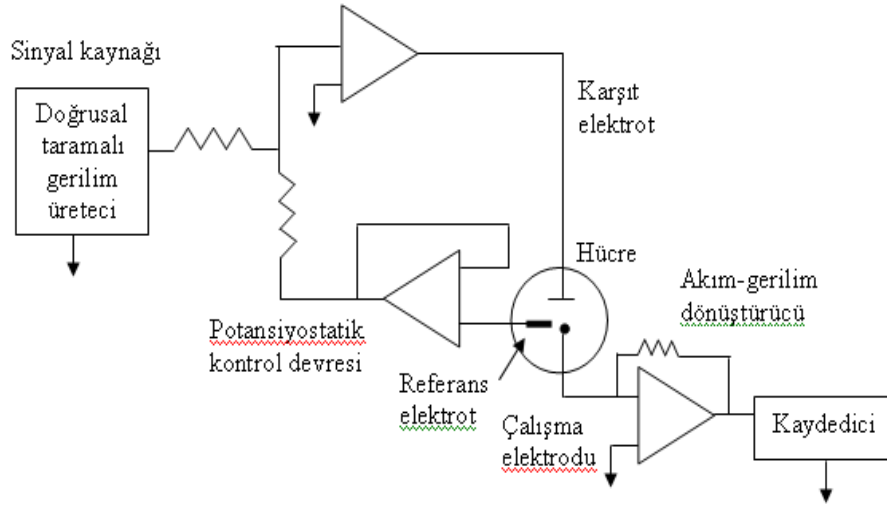
Elektrokimyada, incelenecek maddeyi çözebilecek kadar yüksek dielektrik sabitine, yüksek elektriksel iletkenliğe, çok yüksek saflığa sahip çözücüler tercih edilir. Aynı zamanda kullanılacak bu çözücünün çalışılan potansiyelde inert olması yani çalışılan aralıkta reaksiyona girmemesi gerekir. Bu durum destekleyici elektrolit içinde geçerlidir.

Elektrokimyasal hücrede destekleyici elektrolit adını alan iyonların görevi çözeltinin elektriksel iletkenliğini artırmak, çift tabakayı minimuma indirmek ve migrasyon akım etkilerini azaltmaktır.

Destekleyici elektrolitin seçimi çözünürlük, dissosiyon derecesi ve nükleofilik kriterlerine bağlıdır. Sulu ortamda bir çok farklı elektrolit kullanılabilir. Fakat aprotik ortamda destekleyici tuz olarak genellikle organik çözücülerde rahat çözünebilen ve çok geniş bir potansiyel aralığına sahip R_4NX tipinde kuvaterner amonyum tuzları (R = alkil veya aril radikal, $X= Cl^-$, Br^- , ClO_4^- , BF_4^- ve PF_6^-) tercih edilir (House *et al.* 1971; Rousseau *et al.* 1972).

3.1.5 Potansiyostat

Potansiyostat olarak adlandırılan elektrokimyasal analiz cihazı, referans elektrotu karşı çalışma elektrotunun potansiyelini ayarlayan ve özellikle potansiyel kontrollü elektroliz için kullanılan elektronik bir aygıttır. Şekil 3.4’de doğrusal taramalı voltametrik ölçümler yapmak için kullanılan modern bir cihazın bileşenleri şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Bir işlemsel yükselteçli potansiyostat

Elektrokimyasal hücrede, potansiyelleri zamanla doğrusal bir şekilde değişen ve iletken tuz içeren çözelti içine daldırılmış çalışma, karşıt ve referans elektrot olmak üzere üç elektrot bulunmaktadır. Sinyal kaynağı, integrasyon devrelerine benzer doğrusal taramalı potansiyel üreticidir. Kaynaktan gelen çıkış sinyali bir potansiyostatik devreye beslenir. Yani sinyal ilk olarak potansiyel kontrol devresine gelir. Referans elektrot içeren kontrol devresinin elektrik direnci o kadar büyüktür ki, devreden hemen hemen hiç akım geçmez. Böylece, kaynaktan gelen akımın tamamı karşıt elektrottan çalışma elektrotuna taşınır.

Potansiyostatta, hücrenin çalışma elektrotuna bir akım ölçme devresi, referans elektrotu ise bir potansiyel izleyicisi bağlanmıştır. Potansiyel izleyicisi, hücreden

hiçbir akım geçmeden referans elektrotun potansiyelini sürekli olarak gösterir. Ayrıca, kontrol devresi, çalışma elektrotu ve referans elektrot arasındaki potansiyelin doğrusal gerilim üreticinin çıkış potansiyeline eşit olmasını sağlamak için bu akımı ayarlar. Oluşan potansiyel, çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasındaki potansiyel değil, çalışma ile referans elektrot arasındaki potansiyeldir. Çalışma elektrotu, deney işlemi boyunca bilinen gerçek potansiyelindedir. Sonuç olarak bu potansiyel zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir.

Elektrokimyasal çalışmalarımızda 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.

Voltametrik çalışmalarımızda, boş ve SAM'ler ile modifiye edilmiş Au elektrotlar çalışma elektrotu olarak kullanıldı. Karşıt elektrot ve referans elektrot olarak ise sırasıyla platin tel ve Ag/AgCl/KCl elektrotlar kullanıldı.

Filmlerin kapasitans ölçümleri zamana bağlı olarak (24, 48, 72 ve 96 saat) 0,1 M KCl çözeltisi içinde ölçüldü. Boş ve tiyol molekülleri ile modifiye edilen altın elektrotun redoks problemlerine karşı davranışı ise $K_3Fe(CN)_6$, $Ru(NH_3)_6Cl_3$ ve ferrosen türlerinin 1 mM'lık çözeltilerinde yine zamana bağlı olarak belirlendi.

SAM'ler ile modifiye edilen yüzeylerin blokasyon özellikleri 1mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 1mM $Ru(NH_3)_6Cl_3$ gibi redoks problemleri içeren farklı pH değerlerindeki tampon çözeltilerinde elektrokimyasal ölçümlerle araştırıldı. pH 4 ve 7 değerindeki tampon çözeltiler 0,1 M KCl ve 0,1 M KH_2PO_4 çözeltilerinden hazırlandı. Daha düşük pH değerleri için 0,1 M $C_6H_4COOKCOOH$ ve 0,1 M KCl çözeltileri kullanıldı. Her bir tampon istenilen pH değerine 0,1 M HCl ya da 0,1 M NaOH ilave edilmesi ile ayarlandı. Voltametrik ölçümlerden önce bütün çözeltiler en az 10 dakika azot gaz akışında tutuldu.

3.2. Yöntemler

3.2.1. Elektrokimyasal yöntemler

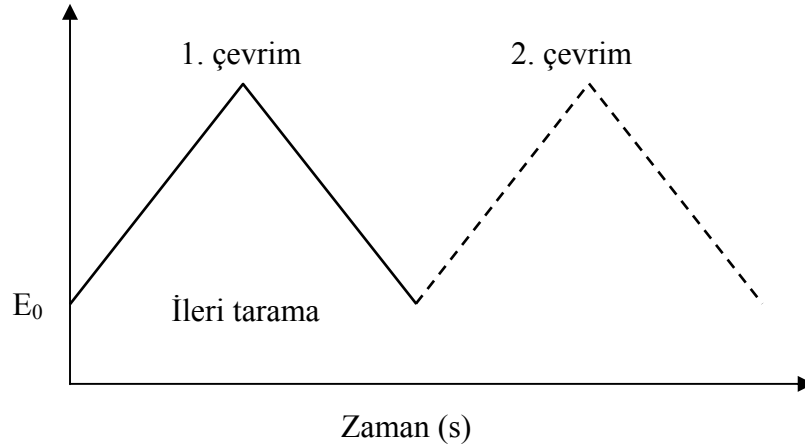
3.2.1.a. Voltametri

Voltametri, bir çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanan, analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik yöntemi kapsar (Skoog *et al.* 1998). Polarizasyonu sağlamak için voltametrde, çalışma elektrotlarının yüzey alanı birkaç milimetre kare ve bazılarında ise birkaç mikrometre kare olarak alınır.

Voltametri, 1920'lerin başlarında Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından geliştirilen bir tekniktir. Bu teknik voltametrinin özel bir tipi olan polarografi tekniğine dayanarak geliştirilmiştir (Heyrovsky 1922). Voltametrinin önemli bir kolu olan polarografinin diğer voltametrik tekniklerden en büyük farkı çalışma mikro 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.

Voltametrde elektrokimyasal hücreye değiştirilebilen potansiyel uyarma sinyalleri uygulanarak metodun temelini teşkil eden karakteristik akım-potansiyel eğrileri oluşturulur. Voltametri yöntemi uyarma sinyaline bağlı olarak doğrusal taramalı

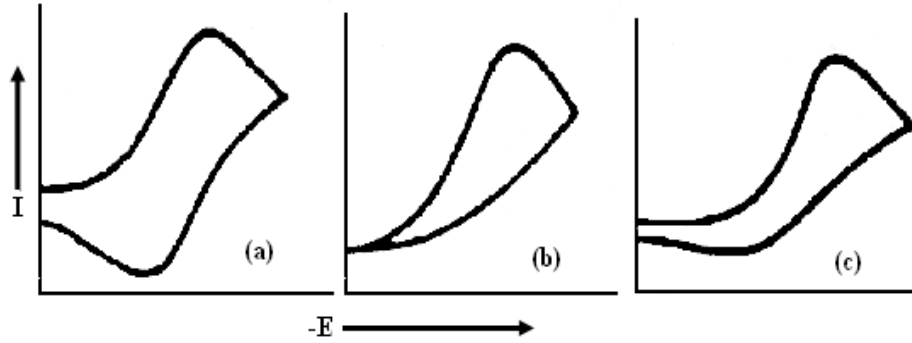
voltametri, dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametrisi ve kare dalga voltametrisi olmak üzere dört grup altında incelenir. Ancak, pratikte yaygın olarak üçgen dalga fonksiyonlu uyarma sinyali uygulanarak sigmoidal akım-potansiyel eğrilerinin elde edildiği dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmaktadır.



Şekil 3.5. Dönüşümlü voltametrizde 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 3.5). 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 3.6. (a) Dönüşümlü, (b) dönüşümsüz ve (c) yarı dönüşümlü voltamogramlar

Dönüşümlü bir reaksiyon için voltamogram Şekil 3.6.a'daki gibidir.



İleri yöndeki taramada bir elektoredüksiyon 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 3.6.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.



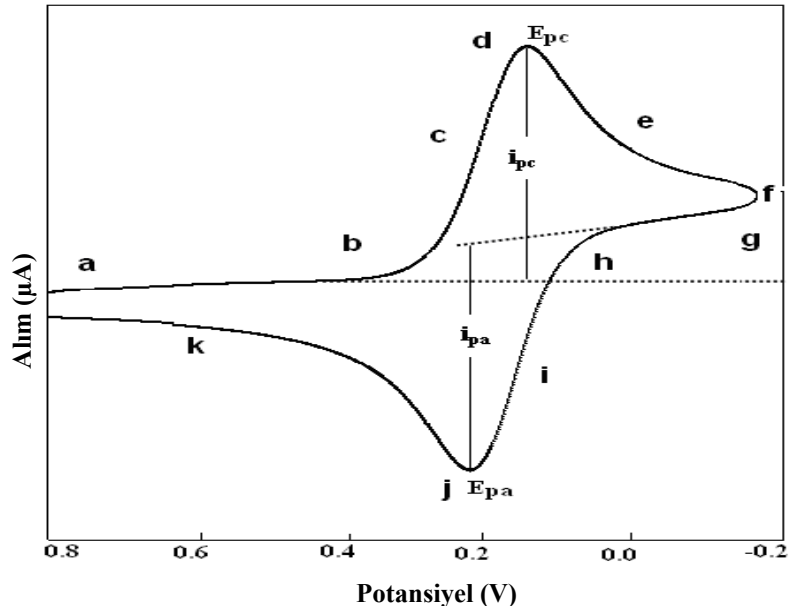
Önce elektron transferi daha sonra kimyasal reaksiyondan kaynaklanan yarı dönüşümlü voltamogram Şekil 3.6.c'deki gibi gösterilebilir. Küçük bir dönüşüm pikinin gözleendiği bu sistem için değişik tarama hızlarında yapılan denemelerde, yüksek hızlarda anodik pikin boyu katodik pike ulaşırken, düşük hızlarda 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 dönüşeceğiinden 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.

3.2.1.b. Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametrimin uygulamasına klasik bir örnek olarak 6,0 mM $K_3Fe(CN)_6$ 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 3.7'de verilmektedir (Evans *et al.* 1983).



Şekil.3.7. 6,0 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 1,0 M olan KNO_3 içeren çözeltinin tipik dönüşümlü voltamogramı, tarama hızı 50 mV/s

Çalışma ve karşıt elektrot platin, referans elektrot ise doygun kalomel elektrottur. +0,8 V'luk başlangıç potansiyelinde (a noktası) zayıf bir anodik akım gözlenir ve taramaya 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.

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 Fe(CN)_6^{-3} 'ün indirgenmesine yetecek kadar negatiftir. Potansiyel Fe^{+2} iyonlarının yükseltgenmesini sağlayacak kadar pozitif olduğunda Fe(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 Fe(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_{p_a} , ile katodik pik potansiyeli, E_{p_c} , 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 bağımsız fakat dönüşüm potansiyeli ve tarama sayısına bağlıdır.

3.2.2. Moleküler absorpsiyon ve emisyonu dayanan yöntemler

Kullanılan yöntemlerden, absorpsiyon ve fotofiziksel proseslere dayananları 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 ışıma) 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.

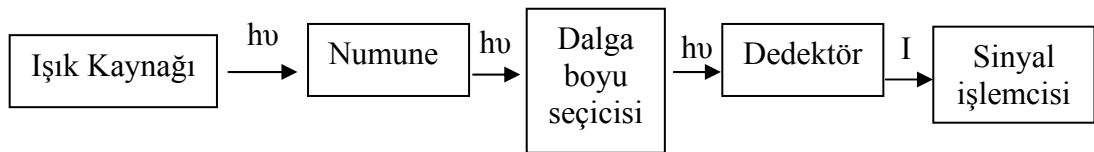
$$\frac{I}{I_0} = T = 10^{-\epsilon bc} \quad (3.11)$$

Absorbans ile geçirgenlik arasında,

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

İlişkisi vardır ve %T, yüzde geçirgenlik adını alır.

Maddenin ışığı absorplamasını incelemek için spektrofotometre adı verilen bir düzenek kullanılır (Şekil 3.8) 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 absorplayıp absorplamadığını 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.

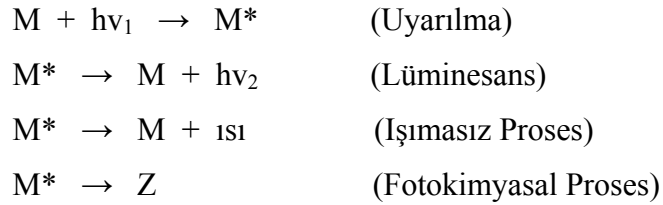


Şekil.3.8. Moleküler absorpsiyon cihazları için genel bir şema

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.

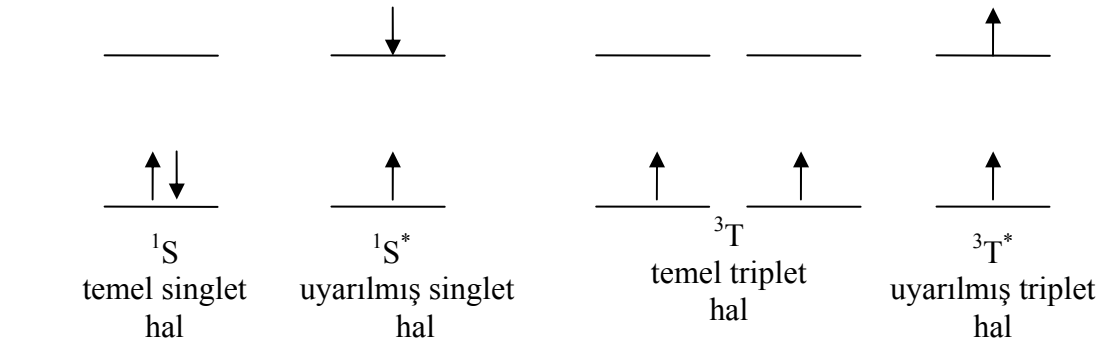
3.2.2.b. Fotofiziksel proseslere dayanan yöntemler

Bir molekül uygun enerjili fotonlarla etkileştirildiğinde uyarılmış hale geçer. Uyarılmış molekül, bu kararsız durumdan fazla enerjisini üç farklı şekilde vererek kurtulabilir. Böylece molekül temel hale döner. Molekül temel enerji düzeyine dönerken fazla enerjisinin tümünü veya bir kısmını ışık şeklinde atabilir. Bu şekilde bir ışık yayılması (ışık emisyonu) olayı genel olarak lüminesans olarak adlandırılır. Bir molekülün elektronik enerji düzeyleri, titreşim enerji düzeylerinin üst üste çakışmasına olanak sağlayacak kadar yakın ise ışık absorpsiyonu sonucu oluşan uyarılmış bir molekül fazla enerjisini tamamen veya kısmen ışımasız yolla da atabilir. Uyarılmış türlerin yeni türler oluşturmak için ayrışmasıyla da durulma gerçekleşebilir. Bu olaya fotokimyasal reaksiyon denir.



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 3.9'da verilmektedir.

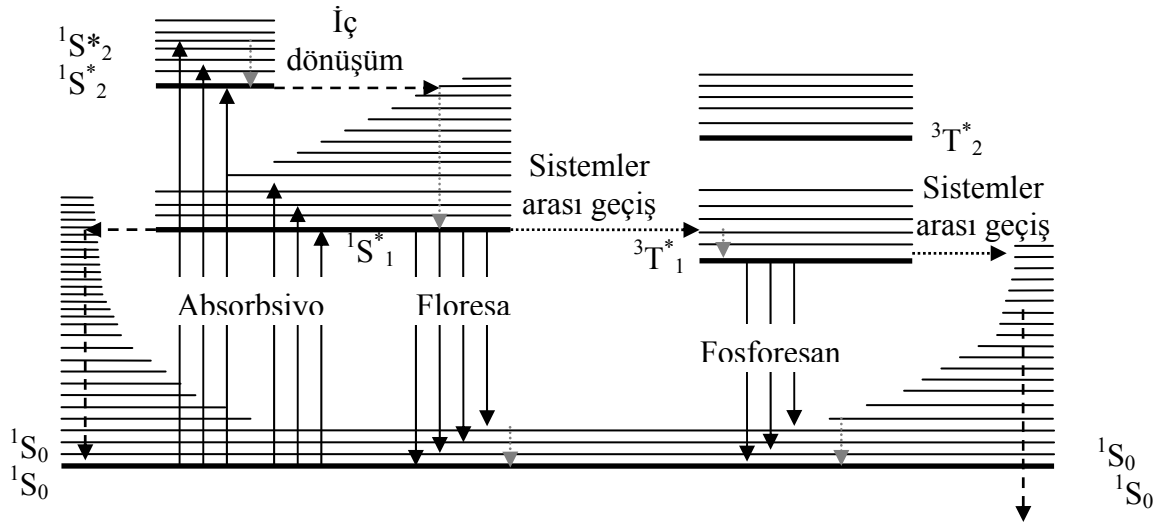


Şekil 3.9. Singlet ve triplet haller

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 ışınla, bir uyarılmış triplet hale uyarılması düşük bir olasılığa sahiptir.

Bir molekülde elektromanyetik radyasyonun absorpsiyonunun gerçekleşmesi ve bunun neticesinde gözlenebilecek olaylar Şekil 3.10'da 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 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 3.10. 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 bağlı olarak 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, ışınlamadan 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. Çözültide 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 ışınları UV ve görünür bölge ışınları 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 (IR) 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 üç 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 fonksiyonel 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 bölgesinin 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 ağı spektrofotometreler, hem kalitatif hem de kantitatif infrared ölçümlerinde kullanılan fourier dönüşümlü çok amaçlı cihazlar ve atmosferdeki birçok organik maddenin kantitatif tayininde kullanılmak üzere geliştirilmiş ayırımsız 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 ışıma 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.

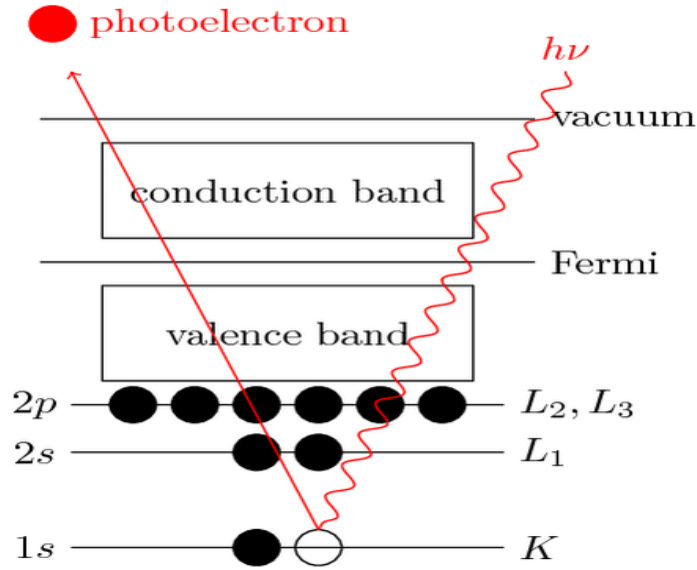
Optiksel amaçlı çalışmalarımızda oda sıcaklığında $2000-7800\text{ cm}^{-1}$ spektral aralığında ölçüm yapan ve spekül yansıma adaptörlü “Pelkin-Elmer” marka “Spectrum-One” model FT-IR spektrofotometreler kullanıldı.

3.2.3. 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 1981).

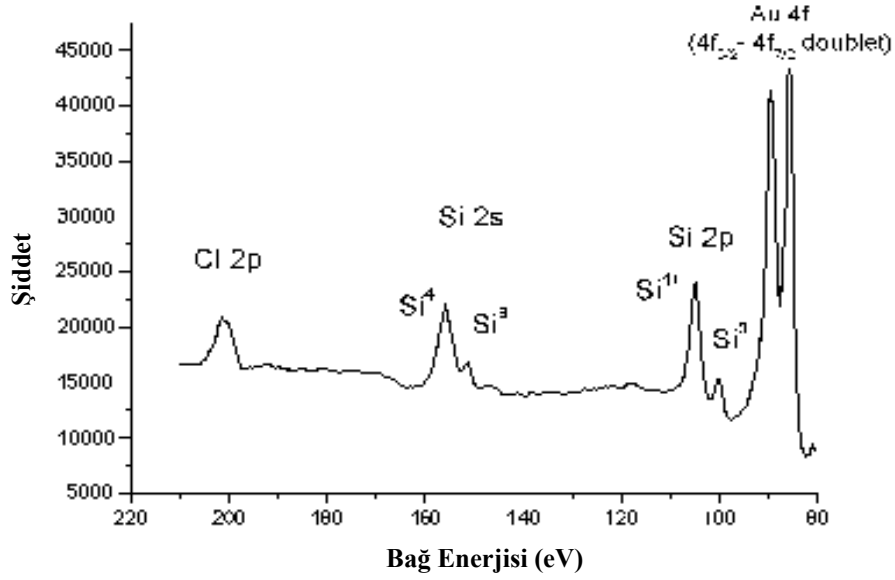
Siegbahn bu tekniği kimyasal analizde elektron spektroskopisi (ESCA), olarak adlandırmıştır. Çünkü diğer elektron spektroskopilerin tersine, XPS sadece numunenin atomik bileşimi hakkında bilgi vermekle kalmaz, aynı zamanda incelenen elementin ait olduğu bileşiklerin yapısı ve elementlerin yükseltgenme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



Şekil 3.11. XPS'deki olayın şematik gösterilişi

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 3.12). Bağlanma enerjisi gerek çevresel etkenlere gerekse karakteristik özelliklere bağlı olduğu için, X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) sayesinde numunenin yüzeyi hakkında nitel ve nicel bilgiler elde edilebilir. Aşağıdaki spektrumda 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.



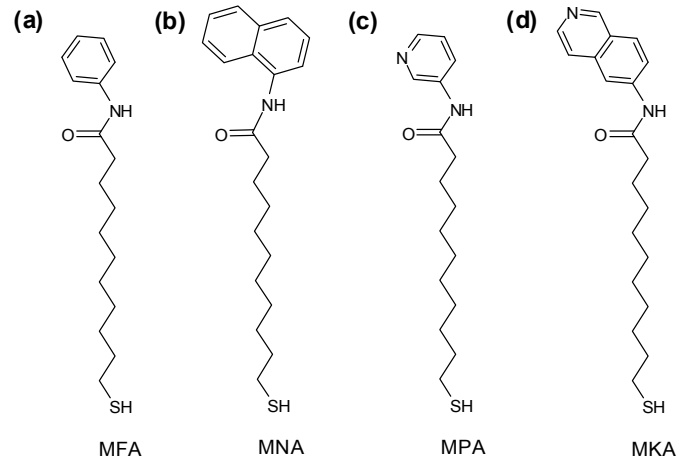
Şekil 3.12. Tipik bir XPS spektrumu

XPS ölçümleri, sabit enerji modunda (20 eV) çalıştırılan SPECS (Berlin, Germany) spektrometre kullanılarak gerçekleştirildi. Tek yönlü Al K α kaynağı ($h\nu=1486.6$ eV) 600 W'lık bir güçte kullanıldı. Analizler oda sıcaklığında gerçekleştirildi ve özellikle analiz bölmelerine uygulanan basınç 1×10^{-9} Torr'un altında bir değerde tutuldu. Bağ enerji skalası, 284.6 eV'luk C 1s bağ enerjisine karşılık kalibre edildi.

Pikler Gaussian profilleri kullanılarak fit edildi. Pik alanları komponent bölgelerinin sayısal integrasyonları ile elde edildi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

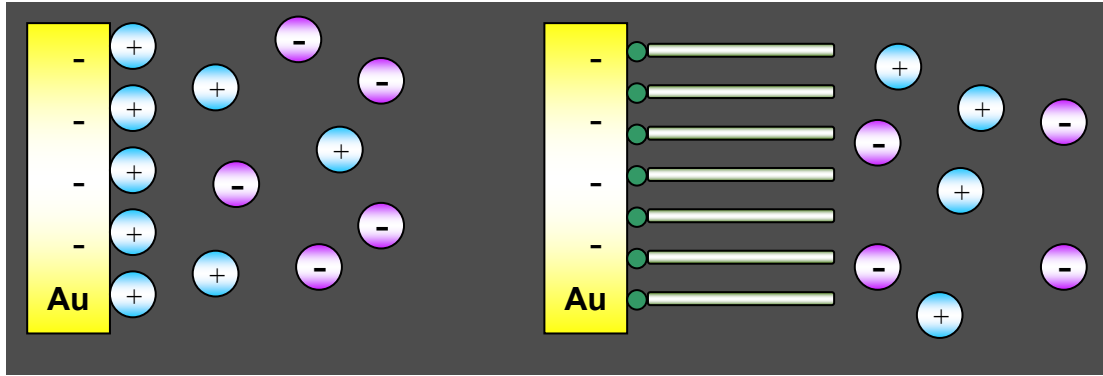
Bu tez kapsamında, aromatik ve heteroaromatik sonlu ve zincirde amid bağı içeren dört yeni tiyol sentezlendi (Şekil 4.1) ve bu tiyollerin kendi kendine biriken tek tabakaları polikristalin altın elektrotlar üzerinde oluşturuldu. Sonuç film yapıları, dönüşümlü voltametri ve X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılarak karakterize edildi.



Şekil 4.1. Çalışılan tiyol molekülleri, (a) 11-merkapto-N-fenildekanamid (MFA), (b) 11-merkapto-N-(naftil-1-yl) dekanamid (MNA) (c) 11-merkapto-N-(piridin-3-yl) dekanamid (MPA) ve (d) 11-merkapto-N-(izokinolin-6-yl) dekanamid (MKA) molekülleri

4.1. Au Elektrotlar Üzerinde Düzenli Tiyol Tek Tabakalarının Oluşumu İçin Optimum Sürenin Belirlenmesi

Substratlar üzerinde sıkı istiflenmiş ve düzenli film yapılarının oluşum süresini belirleyebilmek için yararlı parametrelerden biri, filmlerin elektrolit içeren çözeltilerde çift tabaka kapasitanslarının belirlenmesidir (Ganesh and Lankshminarayanan 2005). Kapasitans (C_{dl}) elektrot yüzeyinde oluşan elektriksel çift tabakanın bir göstergesidir. Eğer SAM çukurlar ya da düzensiz bölgeler gibi kusurlar içeriyorsa, elektrolit bu kusurlardan filmin içine girebilir. Bu durumda daha büyük çift tabaka ve daha yüksek C_{dl} değeri ortaya çıkmaktadır. Ancak SAM düzenli yapıya sahip ve elektroliti geçirmezse, C_{dl} değeri daha düşük olacaktır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Boş ve modifiye elektrotlar üzerinde elektrolit iyonlarının davranışı

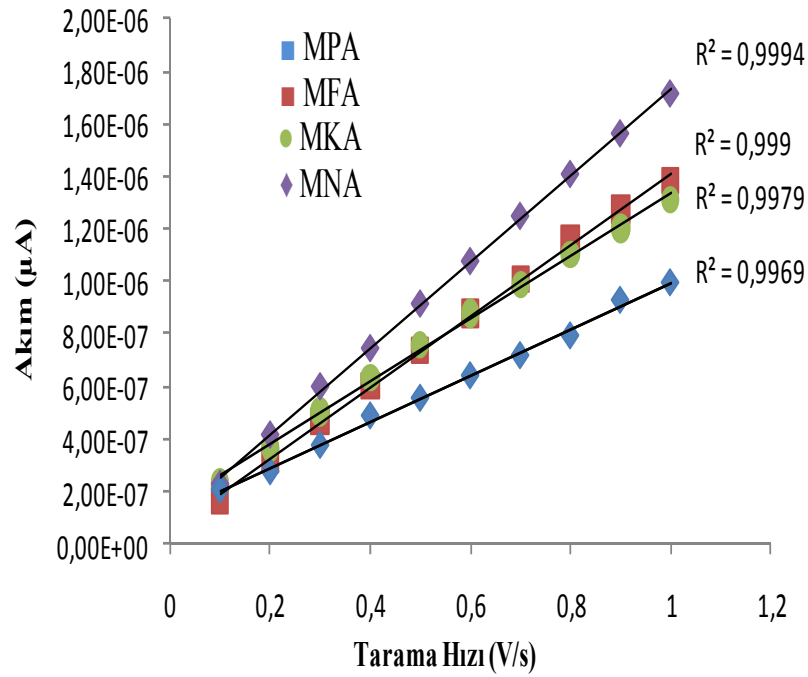
Bu doğrultuda Au elektrotlar üzerinde belirtilen tiyol moleküllerinin düzenli film oluşumu için, substratın her bir tiyol çözeltisi içerisinde gerekli olan bekletme süresini belirlemek amacıyla, SAM'lerin kapasitans değerleri zamana bağlı olarak hesaplandı. Bu amaç için öncelikle, 0,10 M KCl çözeltisi içerisinde farklı bekletme sürelerinde oluşturulan modifiye elektrotların, farklı tarama hızlarında voltamogramları kaydedildi.

Voltamogramlardan belirlenen kapasitif akım ve kapasitans arasındaki ilişki Helmholtz kapasitor modeline göre,

$$C_{dl}=I_c(vA)^{-1}$$

eşitliği ile verilmektedir (Cleeg and Hutchison 1999). Bu ifade de C_{dl} kapasitans, I_c kapasitif akım, v tarama hızı ve A elektrot yüzey alanını göstermektedir.

Substratların, tiyol çözeltisinde 24, 48, 72 ve 96 saat bekletilmesi sonunda, deneysel olarak elde edilen kapasitif akımlar bu formüle dayanarak tarama hızına karşı grafik edildikten sonra (Şekil 4.3), her bir grafiğin eğiminden zamana bağlı olarak çift tabaka kapasitans değerleri hesaplandı (Çizelge 4.1).



Şekil 4.3. MFA, MNA, MPA ve MKA moleküllerini içeren çözeltilere, 72 saat Au elektrotlar daldırıldıktan sonra elde edilen modifiye filmler için 0,1 M KCl çözeltisinde ölçülen kapasitif akımların tarama hızı ile değişimi

Çizelge 4.1. Altın elektrot üzerindeki tiyol SAM'lerinin zamana bağlı olarak çift tabaka kapasitans değerleri

$C_{dl} (\mu F/cm^2)$					
	Modifiye edilmemiş yüzey	24 saat	48 saat	72 saat	96 saat
MFA/Au	1.94×10^{-4}	3.23×10^{-5}	6.45×10^{-6}	3.23×10^{-6}	3.23×10^{-6}
MKA/Au	1.06×10^{-4}	2.13×10^{-5}	4.26×10^{-6}	2.13×10^{-6}	2.13×10^{-6}
MPA/Au	1.94×10^{-4}	2.90×10^{-5}	6.45×10^{-6}	6.45×10^{-6}	6.45×10^{-6}
MNA/Au	8.51×10^{-5}	4.26×10^{-6}	2.13×10^{-6}	1.91×10^{-6}	1.7×10^{-6}

Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi 72 saat tiyol çözeltisinde bekletme süresinden sonra oluşturulan tek tabakalar için kapasitans değerinde herhangi bir değişim görülmemektedir. Bu veriler Au yüzey üzerinde sık istiflenmiş tek tabakalar oluşturmak için minimum bekletme süresinin 72 saat olduğunu göstermektedir.

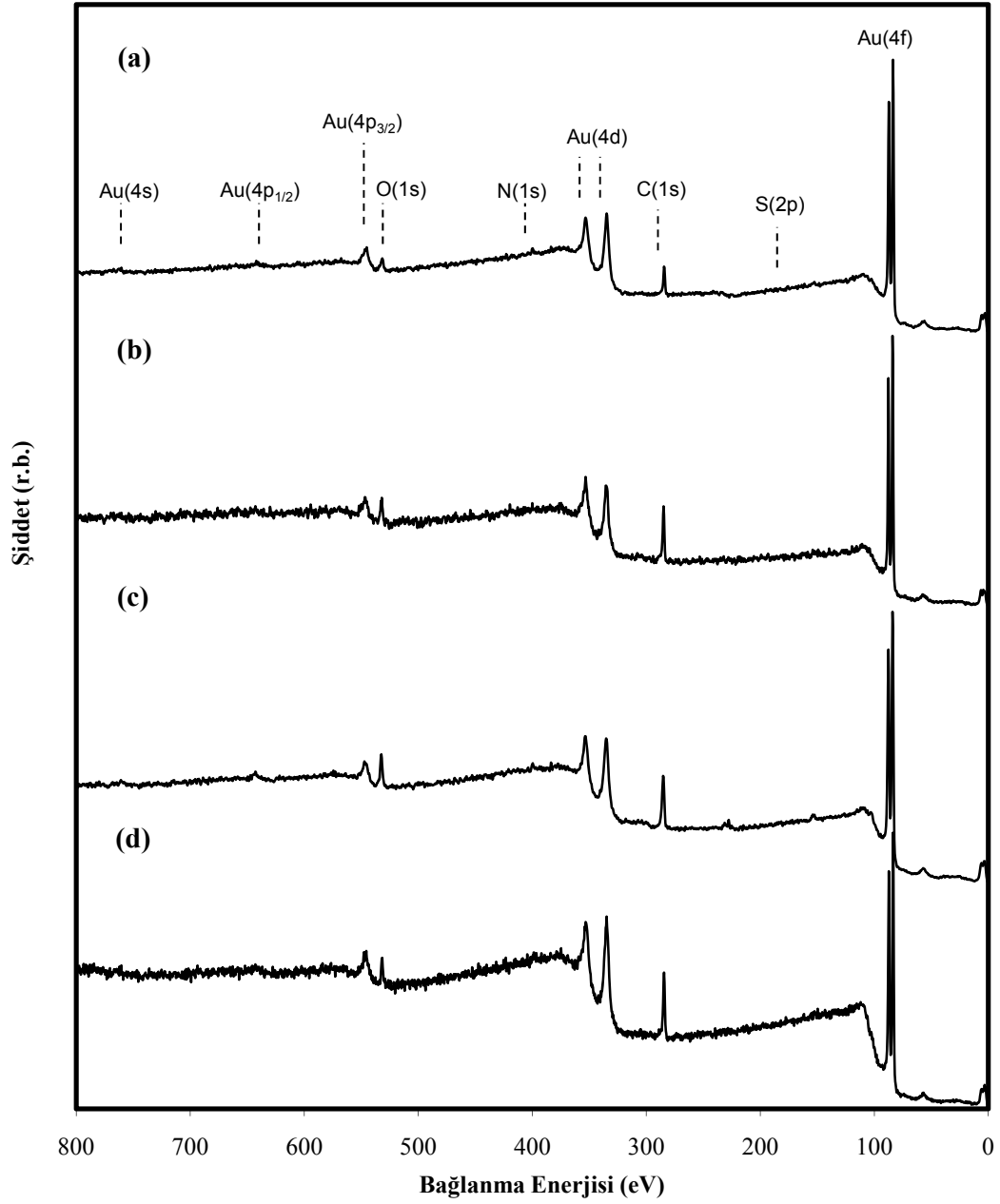
Ayrıca 72 saat sonunda her bir film için belirlenen kapasitans değerleri karşılaştırıldığında; MNA/Au elektrot için kapasitans değerinin en küçük, MPA/Au elektrot için ise kapasitansın en büyük değeri aldığı görülmektedir. Bu verilere dayanarak, naftil sonlu tiyolün diğer tiyollere kıyasla en sık istiflenmiş film yapısını oluşturduğu sonucu çıkarılabilir. Diğer yandan, elde edilen kapasitans değerlerinin, alkanetiyol SAM'leri için belirlenen değerlere (Clegg and Hutchison 1999) oldukça yakın olması da, moleküllerin büyük aromatik son gruplar içermesine rağmen oldukça düzenli tek tabakalar oluşturduğuna işaret etmektedir.

4.2. Au Elektrotlar Üzerinde Oluşturulan Tiyol Tek Tabakalarının XPS İle Karakterizasyonu

Au elektrotlar üzerinde tiyol tek tabaka filmleri oluşturulduktan sonra bu elektrotlar yüzeye zayıf bir şekilde bağlanmış tiyol türlerini ve safsızlıkları uzaklaştırmak için etanol çözeltisi ile yıkandı ve azot gaz atmosferinde kurutuldu. Bundan sonra, modifiye altın yüzeyleri X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile karakterize edildi.

Şekil 4.4 modifiye altın elektrotlar için alınan geniş bölge XPS spektrumlarını göstermektedir. Her bir spektrumda substrat olarak kullanılan Au elektrotlar nedeniyle, şiddetli Au4f (83 eV), Au4d (334 ve 352 eV) ve Au4p_{3/2} (544 eV) pikleri yanı sıra, düşük şiddetli Au4p_{1/2} (638 eV) ve Au4s (759 eV) pikleri görülmektedir. Ayrıca spektrumlarda yüzeydeki organik moleküllerin yapısından kaynaklanan ve yüzeyde filmlerin varlığını doğrulayan, 532 ve 284 eV'da orta şiddetli O1s ve C1s pikleri, 400 ve 168 eV'da ise düşük şiddetli N1s ve S2p pikleri görülmektedir.

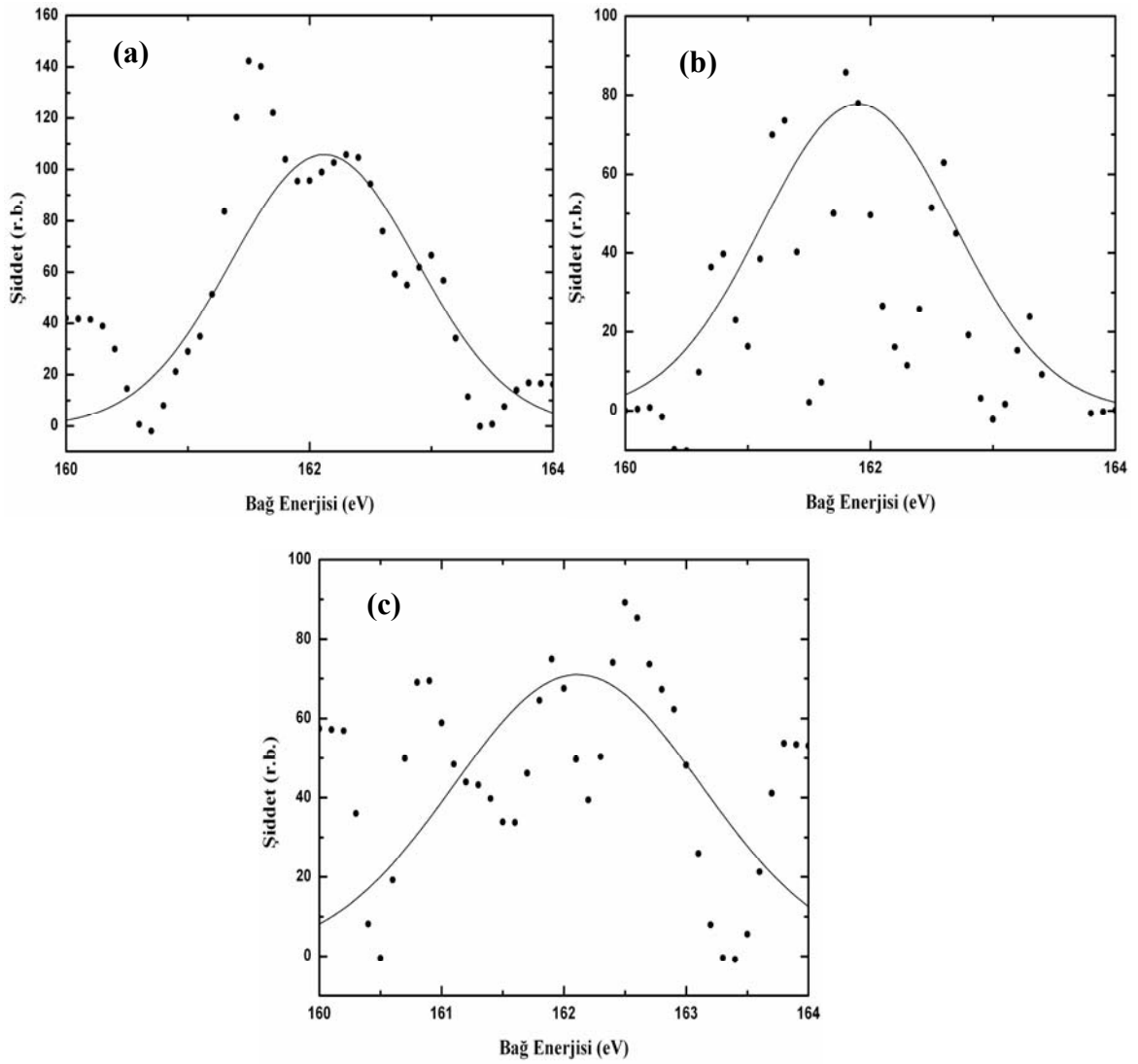
MFA, MPA ve MKA molekülleri ile modifiye edilmiş elektrotlar için S2p bölgesi analiz edildiğinde (Şekil 4.5), sırasıyla 162,1, 162,2 ve 161,9 eV'da gözlenen pikler Au yüzeyine bağlı tiyollerin varlığını göstermektedir (Castner *et al.* 1996; Rieley *et al.* 1998). Üstelik bu bölgede 164 eV'da bağlanmamış tiyol moleküllerine karşılık gelen her hangi bir pik gözlenmemektedir (Castner *et al.* 2001; Ralston *et al.* 2009).



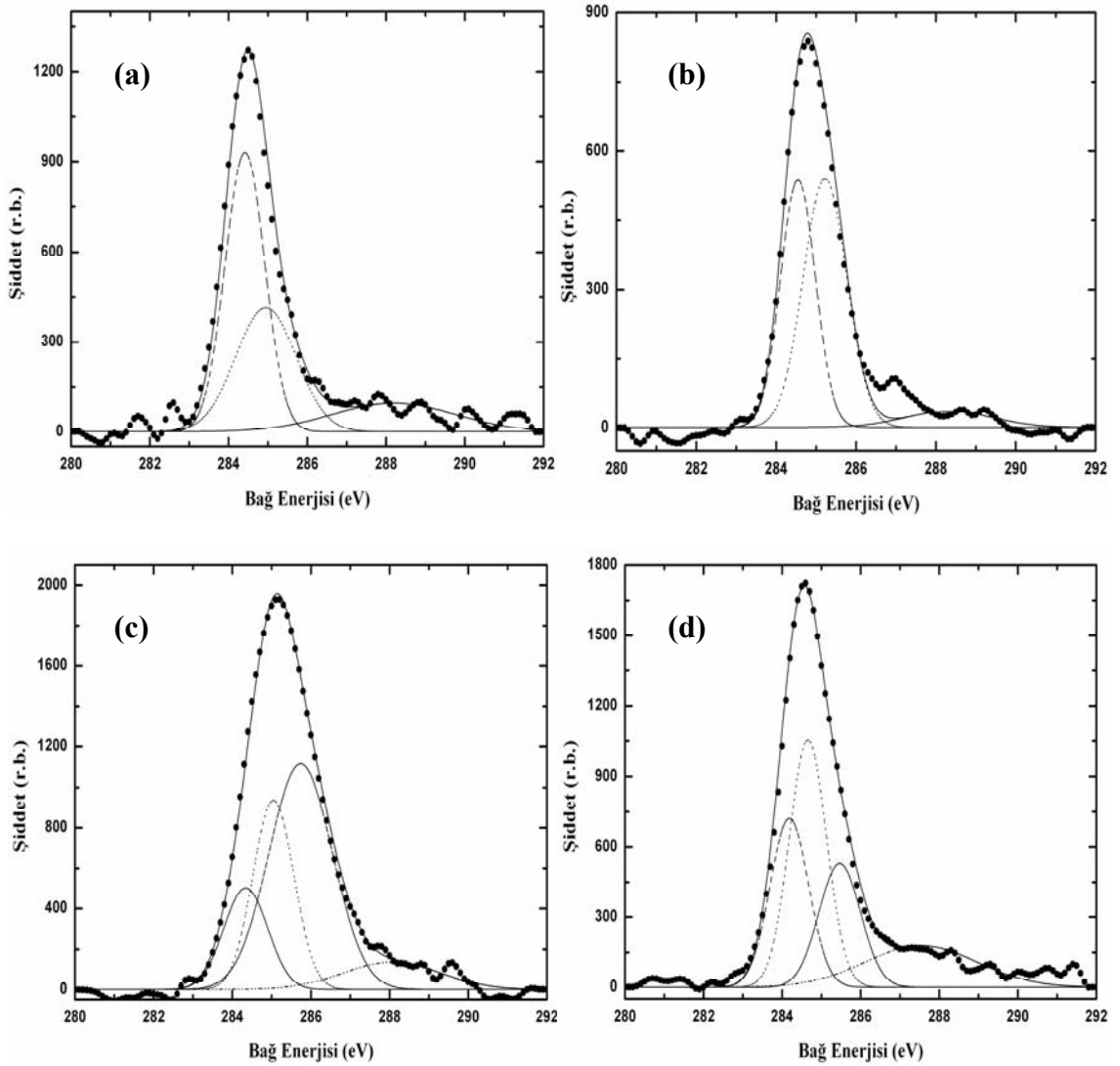
Şekil 4.4. (a) Au/MFA, (b) Au/MNA, (c) Au/MPA ve (d) Au/MKA elektrotları için kaydedilen XPS spektrumları

Tüm numuneler için C1s pikinin detaylı analizi ise (Şekil 4.6), MFA ve MNA tiyol molekülleri ile modifiye elektrotlar için üç komponentin varlığını gösterirken (MFA için 284,4, 284,9 ve 288,2 eV ve MNA için 284,5, 285,2 ve 288,2); MPA ve MKA ile modifiye edilmiş elektrotlar için dört farklı komponent (MPA için 284,3, 285,0, 285,7 ve 288,1 eV ve MKA için 284,2, 284,7, 285,5 ve 288,5) sergilemektedir. MFA ve MNA için gözlenen bu pikler sırasıyla fenil ve naftil halkalarındaki aromatik

karbonlar, uzun alkil zincirlerindeki alifatik karbonlar ve amid azotuna bağı karbonil grubu olarak açıklanabilir (Morris *et al.* 2004; Castner *et al.* 2008; Ralston *et al.* 2009; Tielens *et al.* 2009;). MPA ve MKA molekülleri içinde benzer açıklama söz konusudur. Ancak dördüncü komponent olarak ortaya çıkan 284,3 ve 284,2 eV'daki pikler piridin ve kinolin halkalarındaki azot atomlarının varlığı nedeniyle ortaya çıkan aromatik C1s pikleridir (Zubavichus *et al.* 2004).



Şekil 4.5. (a) Au/MFA, (b) Au/MPA ve (c) Au/MKA elektrotları için S2p bölge XPS spektrumları



Şekil 4.6. (a) Au/MFA, (b) Au/MNA, (c) Au/MPA ve (d) Au/MKA elektrotları için C1s bölge XPS spektrumları

4.3. Au Elektrotlar Üzerinde Oluşturulan Tiylol Tek Tabakalarının Daldırma Zamanına Bağlı Olarak Blokasyon Davranışının İncelenmesi

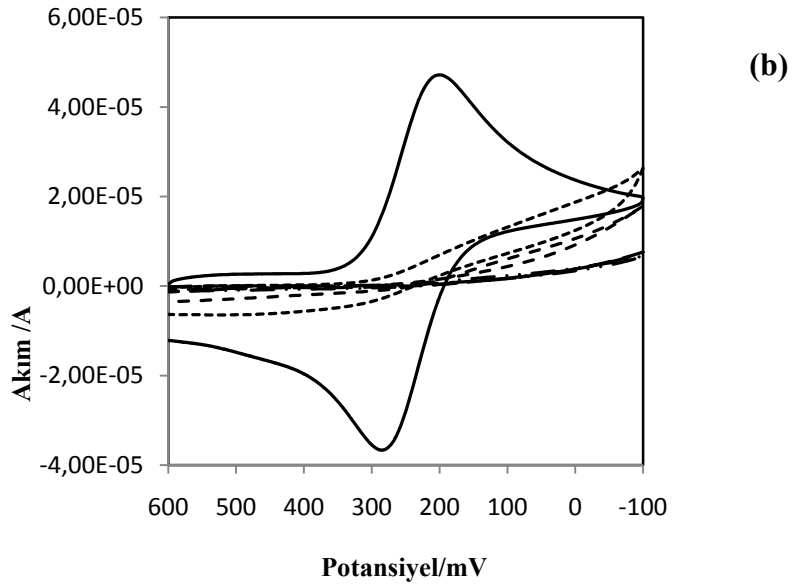
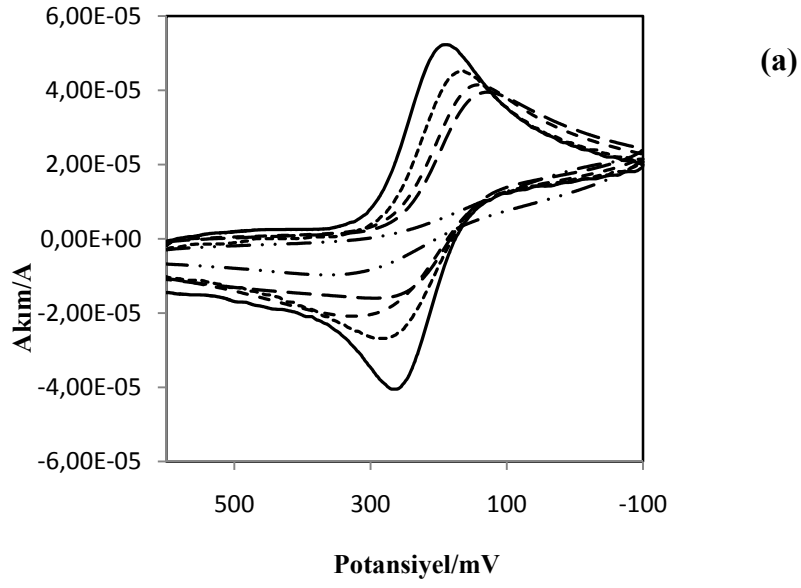
Dönüşümlü voltametri deneyleri, redoks aktif problemlerin elektrot reaksiyonlarının blokasyon derecesi analiz edilerek altın üzerindeki bir SAM'in düzeni ve paketlenme kalitesi hakkında detaylı bilgi sağlayabilir (Reese and Fox 1998). Bu yüzden tiylol SAM'lerinin yapısal düzeni ve elektrokimyasal davranışı arasındaki ilişki, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$,

$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ ve ferrosen gibi çeşitli redoks problemlerin varlığında dönüşümlü voltametri tekniğinden faydalanılarak araştırıldı.

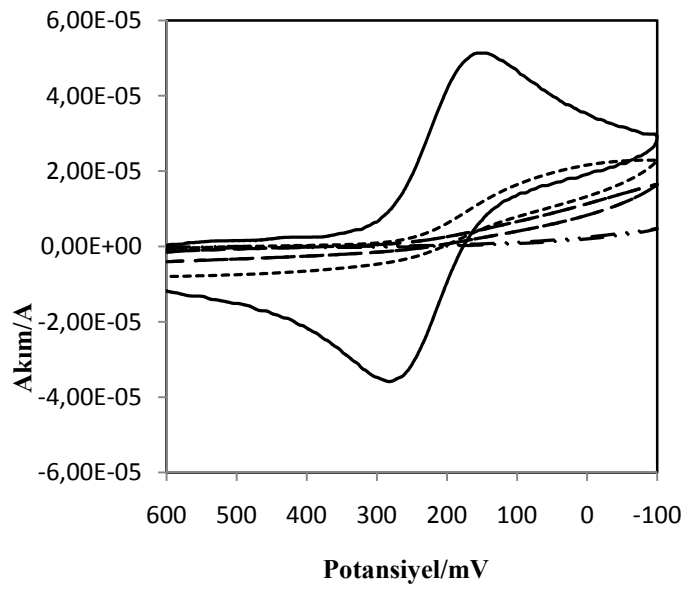
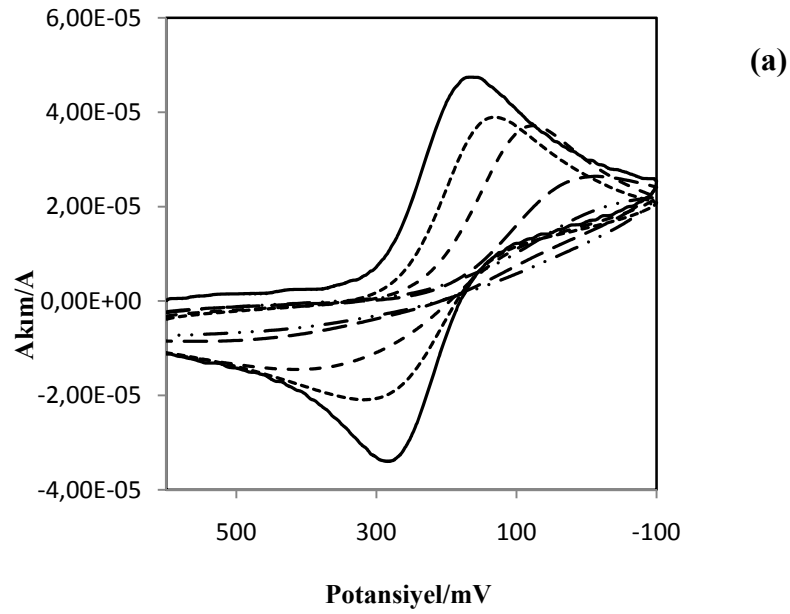
Şekil 4.7 ve Şekil 4.8 boş Au ve zamana bağlı olarak modifiye edilmiş Au elektrotlar için 1 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ve 0,1 M KCl içeren sulu çözeltide Ag/AgCl referans elektrotla karşı +600 ve -100 mV potansiyelleri arasında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları göstermektedir.

Umulduğu gibi, boş altın elektrotlar üzerinde redoks molekülü difüzyon sınırlı bir elektron transfer prosesine karşılık gelen dönüşümlü bir voltamogram sergilemektedir. Buna karşın modifiye Au elektrotlar, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ 'ün redüksiyonu ve yeniden oksidasyonuna atfedilen bu faradayik akımları artan daldırma süresine bağlı olarak bloke etmektedir. Bu davranış zamanla filmlerin düzenlenerek sık istiflenmiş bir yapı kazanması ile açıklanabilir.

Üstelik voltamogramlar, kapasitans değerlerinden belirlenen sonuçlar ile uyumlu olarak; naftalin ve kinolin sonlu MNA ve MKA (Şekil 4.7.b ve Şekil 4.8.b) moleküllerinden oluşturulan filmlerin bu redoks türünün dönüşümlü elektrokimyasal davranışını tamamen bloke ettiğini göstermektedir. Bu sonuç da naftalin ve kinolin halkalarının, piridin ve fenil halkalarına kıyasla daha fazla π elektron yoğunluğu içermesi ve böylece de zincirler arasında daha kuvvetli π - π etkileşimleri oluşturarak, daha düzenli filmlerin meydana gelmesiyle ilişkilendirilebilir (Sabatani *et al.* 1993).



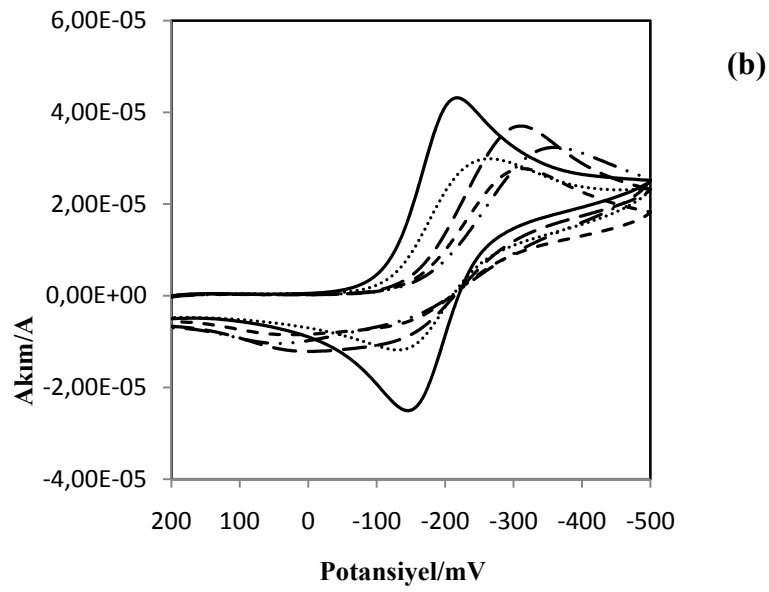
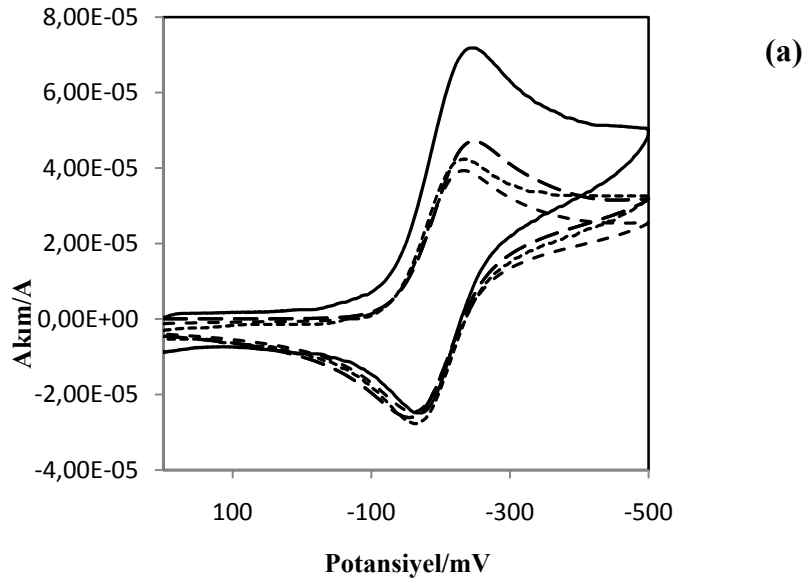
Şekil 4.7. Boş altın (—) ve 24 saat (····), 48 saat (- -), 72 saat (— —) ve 96 saat (— - -) tiyol çözeltilerinde bekletme sonucunda elde edilen **(a)** Au/MFA ve **(b)** Au/MNA elektrotları için 1,0 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 0,1 M KCl çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar



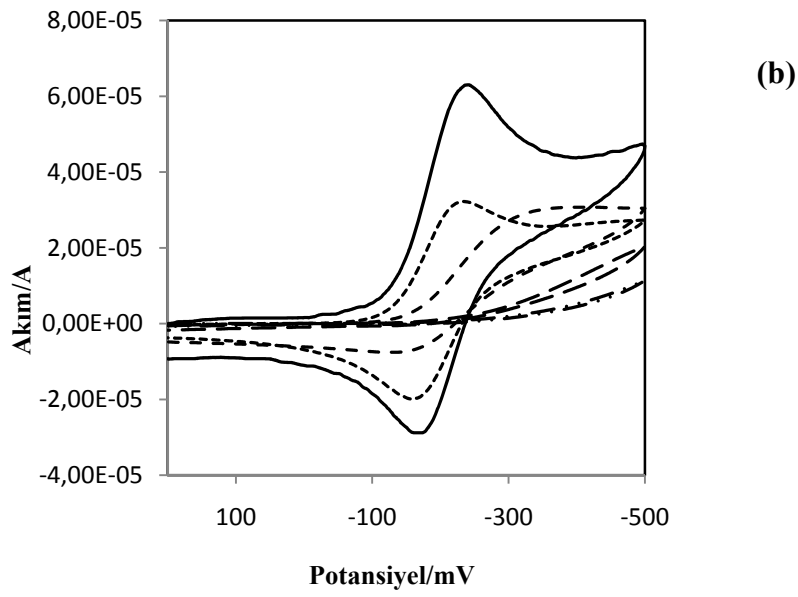
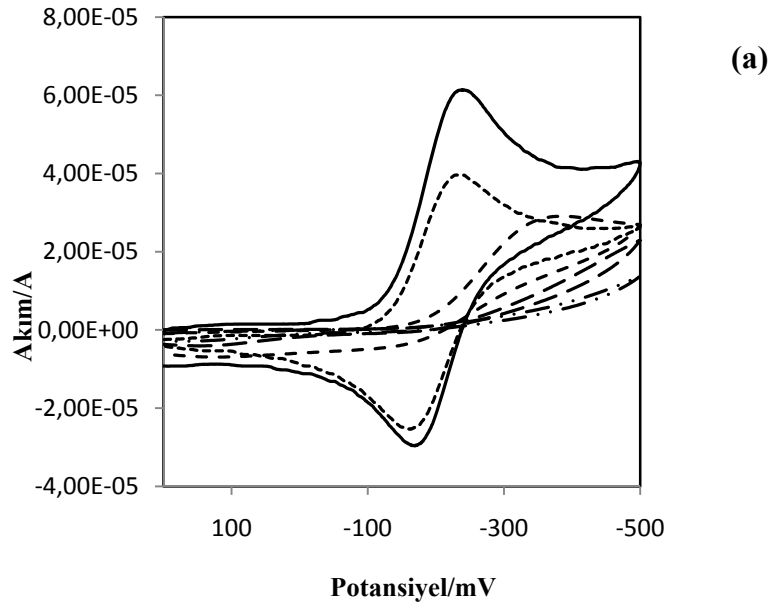
Şekil 4.8. Boş altın (—) ve 24 saat (····), 48 saat (- -), 72 saat (— —) ve 96 saat (— - -) tiyol çözeltilerinde bekletme sonucunda elde edilen **(a)** Au/MPA ve **(b)** Au/MKA elektrotları için 1,0 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 0,1 M KCl çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar

İkinci redoks aktif prob molekülü olarak tercih edilen $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ 'ün varlığında da benzer voltametrik çalışmalar gerçekleştirildi. Şekil 4.9 ve Şekil 4.10 boş Au ve zamana bağlı olarak modifiye edilmiş Au elektrotlar için 1 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ ve 0,1 M KCl içeren sulu çözeltilerde Ag/AgCl referans elektrota karşın +200 ve -500 mV potansiyelleri arasında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları göstermektedir. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ çözeltisinde belirlenen voltamogramlara benzer bir şekilde, bu voltamogramlarda da boş altın elektrotlar, redoks molekülünün difüzyon sınırlı bir elektron transfer prosesine karşılık gelen dönüşümlü voltamogramlar sergilemektedirler. Zamana bağlı olarak altın elektrotlar tiyol molekülleri ile modifiye edildikten sonra kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar da $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ çözeltisinde belirlenen kilere benzer davranışı göstermektedir. Artan daldırma süresiyle katodik ve anodik pik potansiyelleri arasındaki fark artarken; katodik ve anodik pik akımları dereceli olarak azalmaktadır (Mazur and Krysinski 2001). Ancak voltamogramlar dikkatli bir şekilde incelendiği zaman, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ çözeltisinde elde edilen voltamogramlardan oldukça farklı bir davranış çıkmaktadır. 1 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ ve 0,1 M KCl içeren bu çözeltide, piridin ve kinolin sonlu MPA ve MKA filmlerinin (Şekil 4.10.a ve b), naftil sonlu MNA'ya (Şekil 4.9.b) kıyasla daha fazla bir blokasyon davranışı sergilediği görülmektedir. Fenil sonlu filmler (Şekil 4.9.a) ise diğer tek tabakalardan farklı olarak artan zamana rağmen $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ iyonları için oldukça iletken bir davranış göstermektedir. Bu farklılık tek tabakaların redoks türlerine karşın seçici davranmasıyla açıklanabilir.

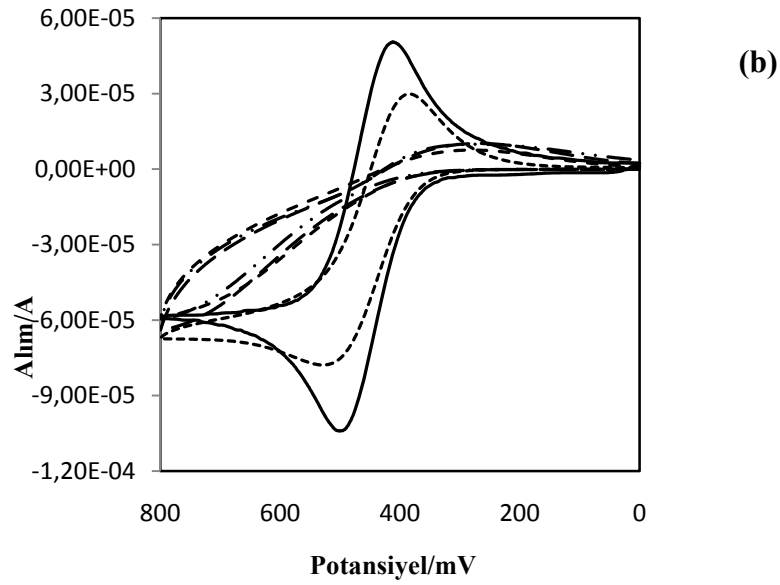
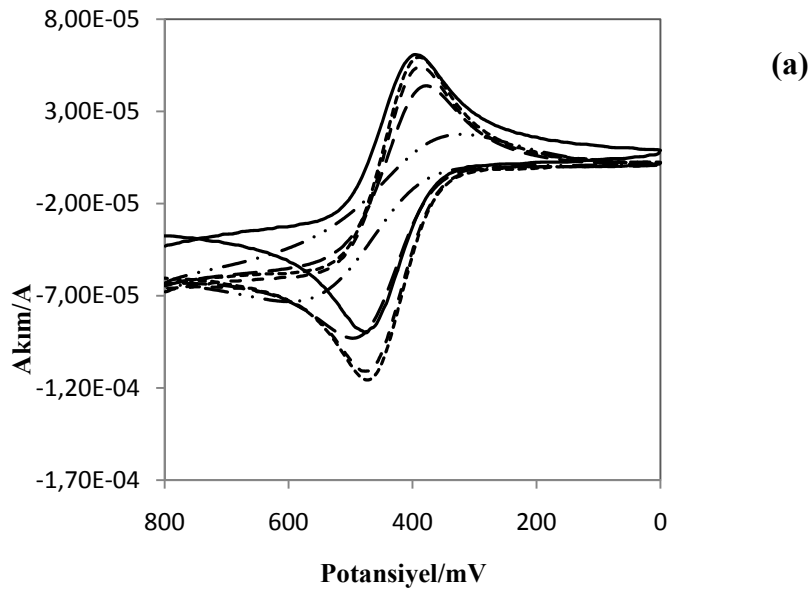
Aromatik ve heteroaromatik halka sonlu tiyollerin blokasyon davranışı susuz ortamda, ferrosen redoks molekülünü içeren asetonitril çözeltisinde de incelendi. Şekil 4.11 ve Şekil 4.12 boş Au ve zamana bağlı olarak modifiye edilmiş Au elektrotlar için 1 mM ferrosen ve 0,1 M TBAClO_4 içeren asetonitril çözeltisinde Ag/AgCl referans elektrota karşın 0,0/+800 mV potansiyelleri arasında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları göstermektedir.



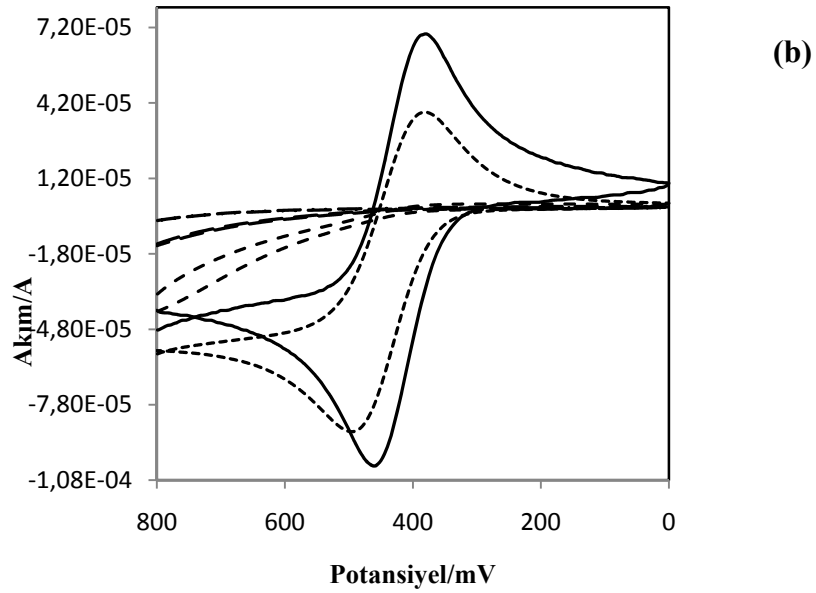
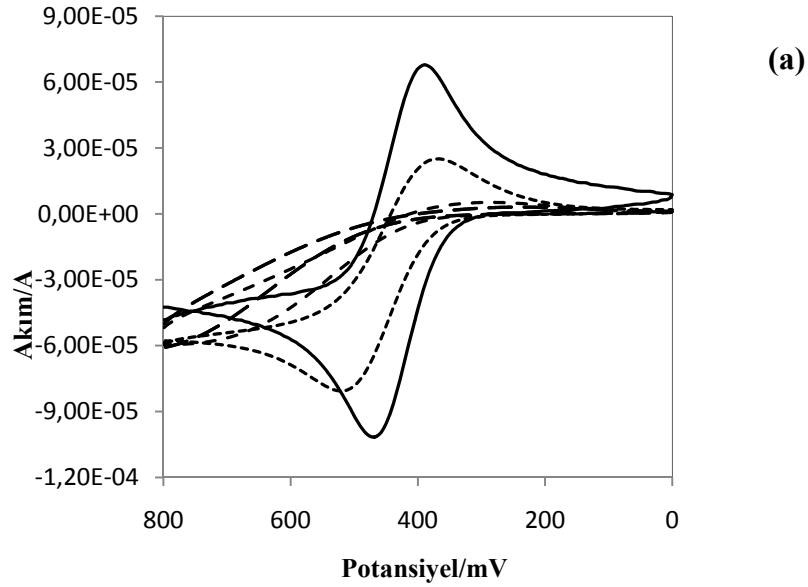
Şekil 4.9. Boş altın (—) ve 24 saat (····), 48 saat (- -), 72 saat (— —) ve 96 saat (— - -) tiyol çözeltilerinde bekletme sonucunda elde edilen **(a)** Au/MFA ve **(b)** Au/MNA elektrotları için 1,0 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ ve 0,1 M KCl çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar



Şekil 4.10. Boş altın (—) ve 24 saat (····), 48 saat (- -), 72 saat (— —) ve 96 saat (— -) tiyol çözeltilerinde bekletme sonucunda elde edilen **(a)** Au/MPA ve **(b)** Au/MKA elektrotları için 1,0 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ ve 0,1 M KCl çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar



Şekil 4.11. Boş altın (—) ve 24 saat (····), 48 saat (- -), 72 saat (— —) ve 96 saat (— - -) tiyol çözeltilerinde bekletme sonucunda elde edilen **(a)** Au/MFA ve **(b)** Au/MNA elektrotları için 1,0 mM ferrosen ve 0,1 M TBACl₄ içeren asetonitril çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar



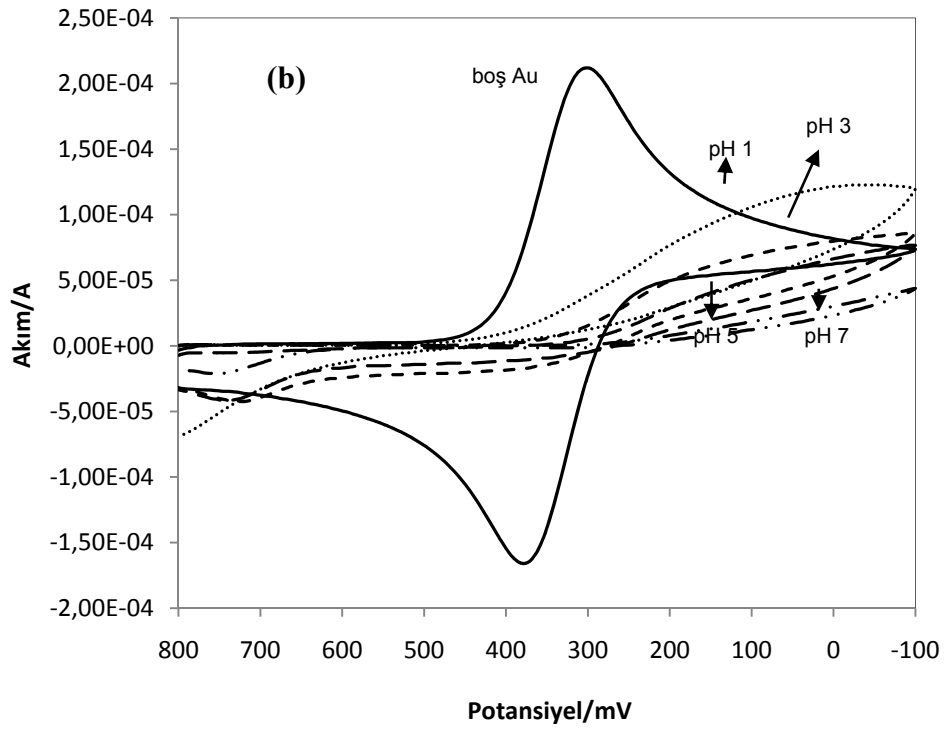
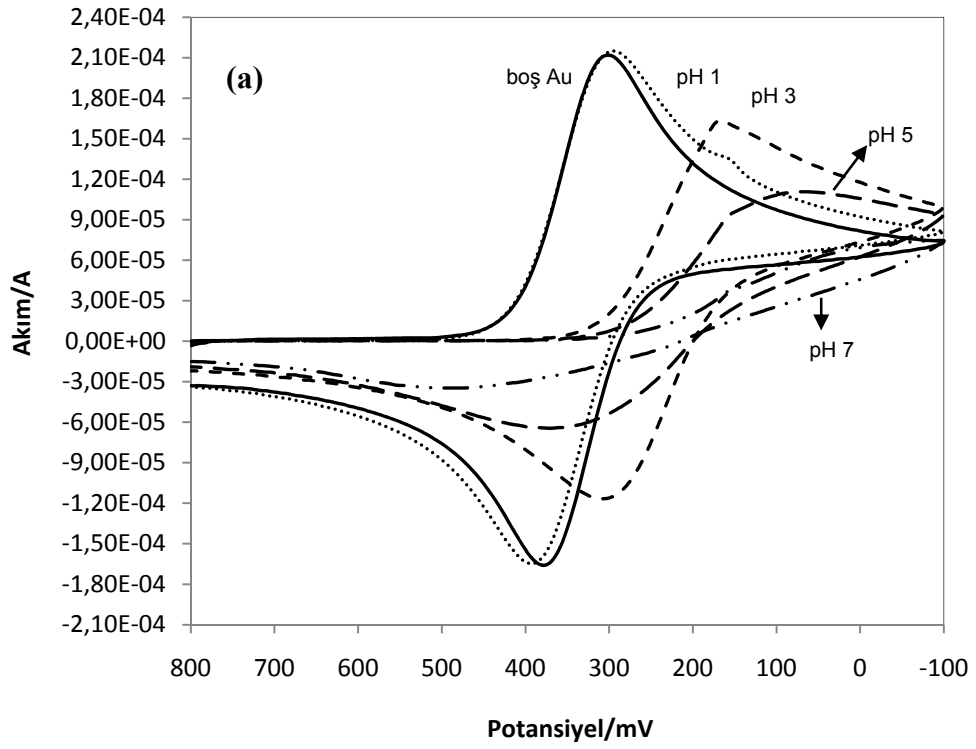
Şekil 4.12. Boş altın (—) ve 24 saat (····), 48 saat (- -), 72 saat (— —) ve 96 saat (— - -) tiyol çözeltilerinde bekletme sonucunda elde edilen (a) Au/MPA ve (b) Au/MKA elektrotları için 1,0 mM ferrosen ve 0,1 M TBACl₄ içeren asetonitril çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar

Aprotik ortamda elde edilen bu voltamogramlar için, sulu ortamda belirlenen voltamogramlara benzer bir şekilde boş Au elektrot üzerinde gözlenen dönüşümlü redoks piklerinin artan daldırma süresi ile azaldığı görülmektedir. Dört farklı film karşılaştırıldığında ise, MKA elektrotunun (Şekil 4.12.b) ferrosen molekülü için en yüksek blokasyon davranışı, MFA filminin (Şekil 4.11.a) ise en düşük blokasyon davranışı gösterdiği aşıkardır.

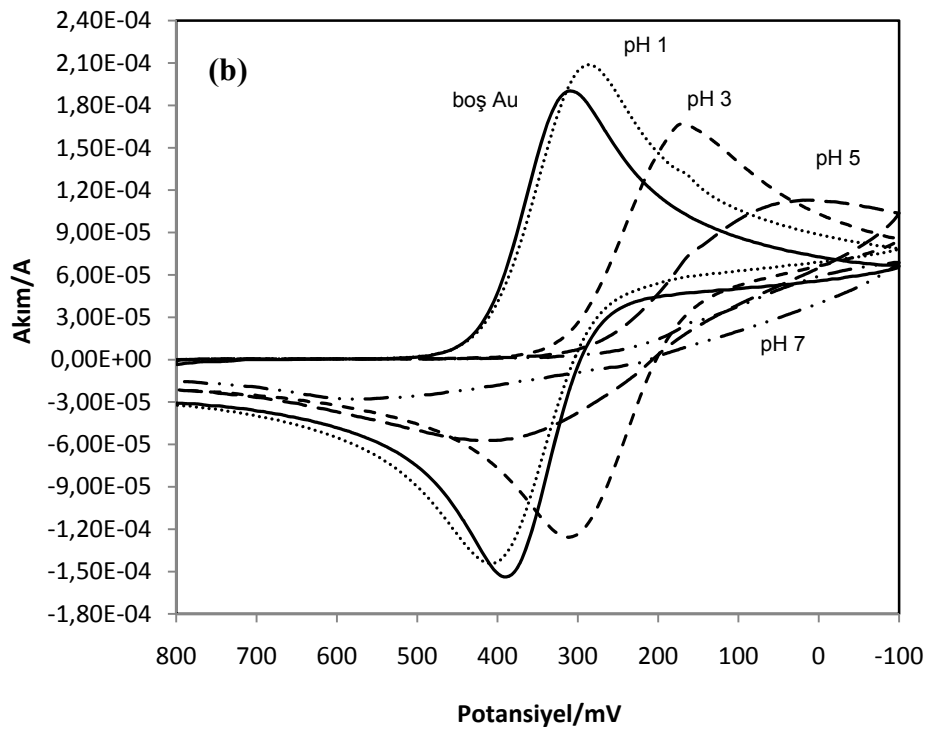
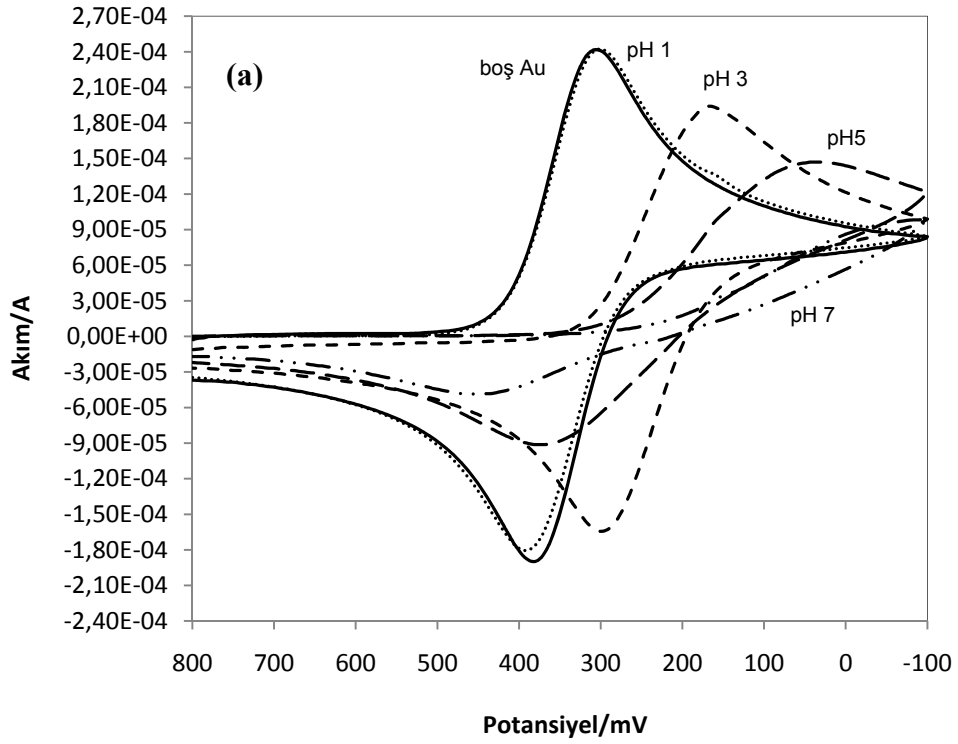
4.4. Au Elektrotlar Üzerinde Oluşturulan Tiyol Tek Tabakalarının Blokasyon Davranışının pH İle Değişiminin İncelenmesi

MFA, MNA, MPA ve MKA molekülleri ile modifiye edilmiş Au elektrotların protik ve aprotik ortamda redoks prob moleküllerine karşın gösterdikleri blokasyon davranışlarındaki farklılığın nedenini daha detaylı anlayabilmek için, farklı pH ortamlarında dönüşümlü voltamometri tekniği kullanılarak analizler yapıldı. Bu doğrultuda 1 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 1 mM $Ru(NH_3)_6Cl_3$ redoks türlerinin istenilen pH çözeltileri hazırlandı. pH 1 çözeltisi 0.1 M KCl çözeltisinden, pH 3 ve 5 çözeltileri 0,1 M $C_8H_5KO_4$ ve 0,1 M KCl çözeltileri kullanılarak ve pH 7 ve 9 için de 0,1 M KH_2PO_4 ve 0,1 M KCl çözeltileri kullanılarak farklı pH'a değerine sahip çözeltiler hazırlandı. Daha sonra bu çözeltiler içerisinde hem boş hem de modifiye altın elektrotlar için 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramlar alındı.

pH'nın bir fonksiyonu olarak boş ve modifiye altın elektrotlar için 1 mM $K_3Fe(CN)_6$ çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de verilmektedir. Voltamogramlara bakıldığı zaman, modifiye yüzeyler için nötral çözeltide (pH 7) $Fe(CN)_6^{3-}$ 'ün indirgenme ve yükseltgenmesine karşılık gelen pikler filmlerin redoks prob molekülünü engellemesi nedeniyle belirgin bir şekilde gözlenmemektedir. Ancak azalan pH ile piridin (Şekil 4.14.a), kinolin (Şekil 4.14.b) ve fenil (Şekil 4.13.a) sonlu moleküllerin tek tabakaları için $Fe(CN)_6^{3-}$ 'ün indirgenme ve yükseltgenme piklerinin pik akımlarında bir artma söz konusudur. Böyle bir artış naftalin sonlu filmler içinde görülmektedir (Şekil 4.13.b). Ancak bu artış diğer filmlere kıyasla çok belirgin değildir.



Şekil 4.13. Farklı pH çözeltilerinde **(a)** boş ve MFA modifiye ve **(b)** boş ve MNA modifiye Au elektrotlar için 1 mM $K_3Fe(CN)_6$ çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar



Şekil 4.14. Farklı pH çözeltilerinde (a) boş ve MPA modifiye ve (b) boş ve MKA modifiye Au elektrotlar için 1 mM $K_3Fe(CN)_6$ çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar

1 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ içeren çözeltide farklı pH değerleri için boş Au ve modifiye yüzeyler üzerinde benzer şekilde voltamogramlar alındığı zaman (Şekil 4.15 ve Şekil 4.16), $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ çözeltisinde belirlenen voltamogramlara zıt bir durum karşımıza çıkmaktadır. Bu voltamogramlarda modifiye yüzeyler için artan pH ile pik akımlarının şiddeti artmakta ve pH 7 çözeltisinde boş Au elektrotlarda gözlenen kilere benzer voltamogramlar ortaya çıkmaktadır.

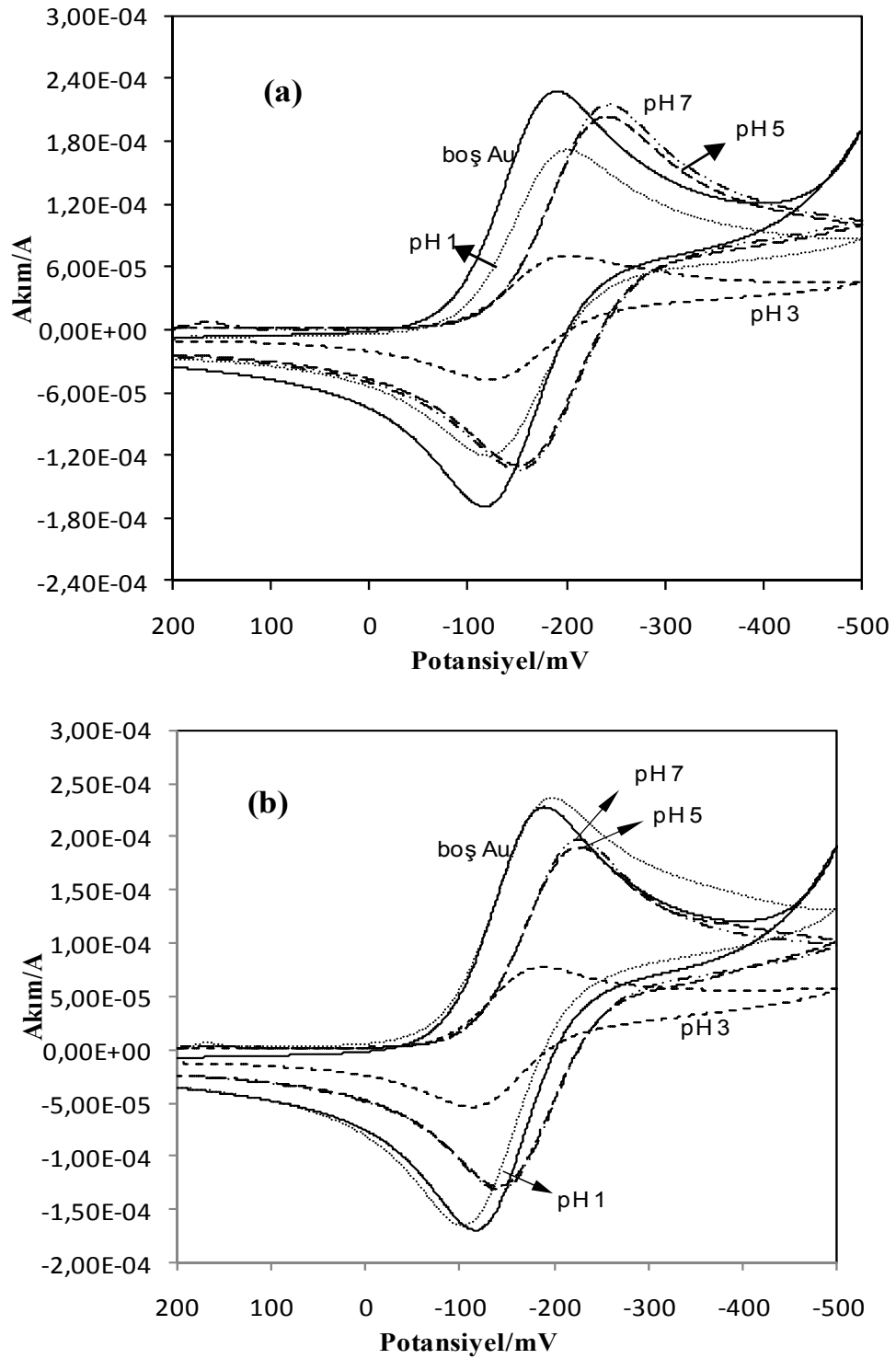
Modifiye elektrotlarda dönüşümlü voltamogramın biçimi SAM'in yapısal düzeni ve kalınlığı, redoks moleküllerinin boyutu ve kimyasal doğası, tek tabaka ve redoks moleküllerini içeren çözücü ortamı ve yüzey filmleri ile redoks molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimler gibi birçok değişkenin bir fonksiyonudur.

– SAM'in yapısal düzeni: Tek tabakanın yapısına bağlı olarak modifiye elektrotlarda üç farklı voltametrik cevap ortaya çıkmaktadır (Dayton *et al.* 1980; Ikeda *et al.* 1982; Stranick *et al.* 1994).

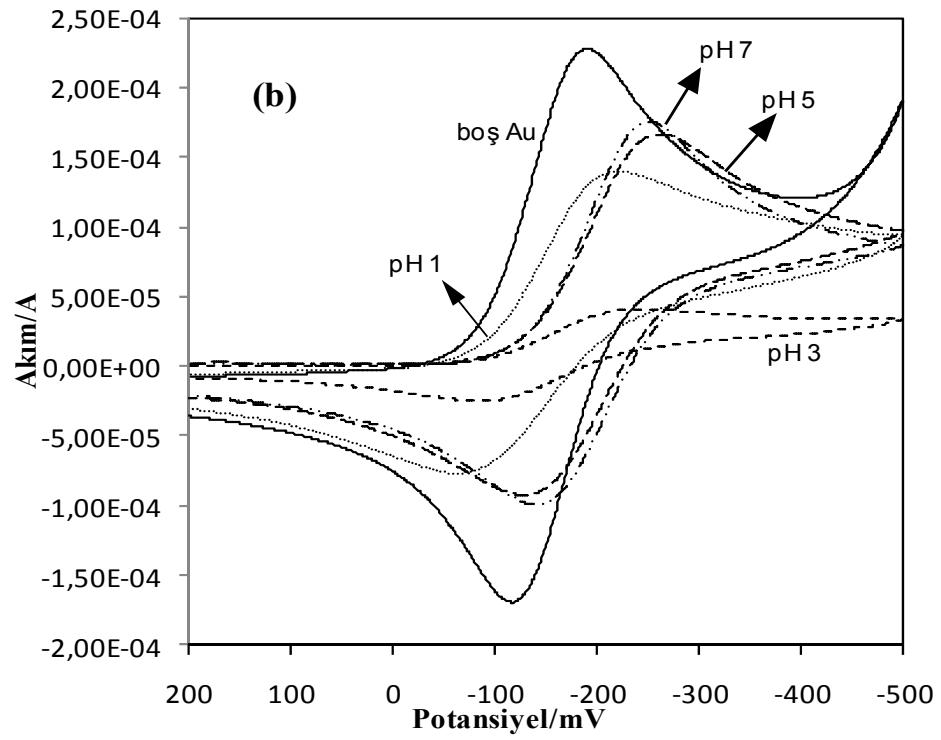
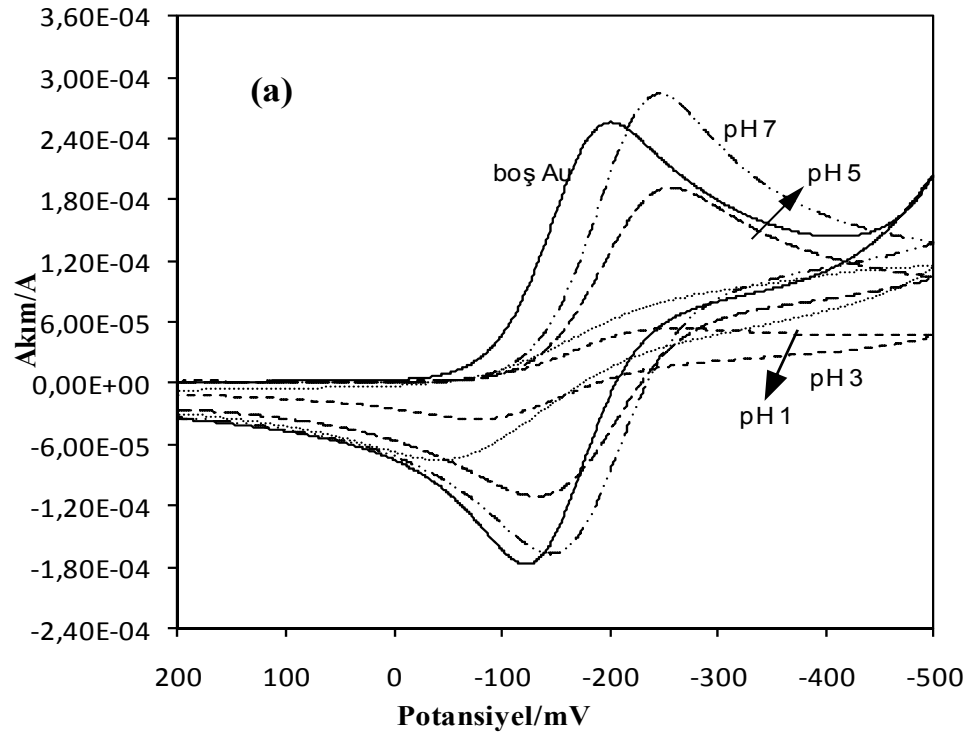
i. Fakir kaplama: Oldukça kusurlu ve fakir kaplanma özelliği sergileyen SAM yapılarında, elektroaktif türler tek tabakadaki kusurlardan oldukça kolay bir şekilde elektrot yüzeyine yaklaşarak elektron transferini gerçekleştirir. Bu durumda sonuç dönüşümlü voltamogram lineer difüzyon sınırlı elektron transferi nedeniyle pik biçimlidir.

ii. Etkili kaplama: SAM yapısı 1 μm 'den daha küçük boşluklar içeriyor ve bu boşluklar birbirinden uzaksa, her bir boşluk birer mikroelettrot gibi davranır. Kaydedilen voltamogramlarda açısız difüzyon nedeniyle mikroelettrotlarda belirlenen sigmoidal eğrilere oldukça benzerdir.

iii. Kusursuz kaplama: Çok düzenli, kusursuz SAM'lerde redoks türlerinin elektrot yüzeyine yaklaşarak redoks reaksiyonunu gerçekleştirmesi mümkün değildir. Bu durumda redoks türlerine elektronların transferi arada bariyer olarak davranan SAM içerisindeki tünelleme prosesi ile olmaktadır.



Şekil 4.15. Farklı pH çözeltilerinde (a) boş ve MFA modifiye ve (b) boş ve MNA modifiye Au elektrotlar için 1 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar



Şekil 4.16. Farklı pH çözeltilerinde (a) boş ve MPA modifiye ve (b) boş ve MKA modifiye Au elektrotlar için 1 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar

– SAM'in kalınlığı: Uzun zincirli alkil tek tabakalarının kısa zincirli SAM'lere kıyasla daha etkili bariyer özellik sergilediği bilinmektedir (Sek *et al.* 2002). Ayrıca aromatik halkalar içeren SAM yapılarında ise artan fenil halkalarının sayısı ile bariyer etkisinin arttığı yapılan çalışmalarla ispat edilmiştir (Clegg and Hutchison 1999).

– Redoks moleküllerinin boyutu ve kimyasal doğası: Şayet redoks moleküllerinin boyutları SAM içindeki kusurlu bölgelerden daha küçükse, bu moleküller elektrot yüzeyine kolayca yaklaşır. Bununla birlikte daha büyük redoks molekülleri filmin dışında kalacaktır. Deneysel çalışmalarda kullanılan redoks moleküllerinin çapı ortalama 5-6 Å arasında değişmektedir. Ayrıca $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ redoks molekülünün hızlı ve yüzeye duyarsız elektron transferi gerçekleştirdiği, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 'ün ise elektrot yüzeyine bağlı olarak elektron transferini gerçekleştirdiği bilinmektedir. (Sek *et al.* 2002)

– SAM ve redoks moleküllerini içeren çözücü ortamı: Çözücünün polaritesi tek tabakanın davranışını etkilemektedir. Hidrofilik -SH sonu altın elektrotla bağlandıktan sonra hidrofobik aromatik halkaların yüzeyin dışına doğru esneme davranışı su veya organik çözücü içerisinde farklı olacaktır.

– Elektrostatik etkileşimler: Özellikle pH'nın bir fonksiyonu olarak filmin asidik veya bazik özellik sergilemesi durumunda ortaya çıkan bir faktördür (Zubavichus *et al.* 2004). Filmin protonlanmasıyla pozitif yüklü redoks problemleri filmden itilirken; negatif yüklü redoks problemleri filme doğru çekilecektir. Negatif yüklenmiş yüzeylerde ise ters bir durum söz konusudur.

Bu faktörler göz önüne alındığında filmlerin redoks problemlerine karşın davranışı şöyle açıklanabilir: İlk sonuç olarak $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 'ün pik biçimli elektrokimyasal cevabının pH 7 çözeltisinde tamamen baskılanması (Şekil 4.13 ve Şekil 4.14) SAM'lerde büyük yüzey defektlerinin olmadığına işaret etmektedir. Şayet SAM'ler içerisinde

oldukça kusurlu bölgeler olsaydı, elektroaktif türler bu bölgelerden elektroda direkt bir şekilde yaklaşabilirdi.

pH değişimine bağlı olarak iki zıt yüklü redoks probunun blokasyon davranışındaki fark modifiye yüzeyler ve elektroaktif problemler arasındaki elektrostatik etkileşmelerin varlığını gösterir. Özellikle piridin ve kinolin gibi heteroaromatik azot atomu içeren ve bu nedenle de zayıf bazik özellik sergileyen MPA ve MKA filmlerinde bu durum oldukça belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.14 ve Şekil 4.16). Şöyle ki düşük pH'larda Fe(CN)_6^{3-} 'ün iyi tanımlanmış pikleri belirgin bir şekilde gözlenmektedir. Ancak $\text{Ru(NH}_3)_6\text{Cl}_3$ çözeltisinde artan pH ile redoks probunun pik biçimli elektrokimyasal cevabı ortaya çıkmaktadır.

Benzen gibi bir aromatik molekül ile piridin gibi bir heteroaromatik molekül arasındaki en önemli fark, piridindeki azot atomunun sp^2 orbitalinde ortaklanmamış elektron çifti taşımasıdır. Bu elektron çifti bir hidrojen iyonuna verilebilir. Bu yüzden piridin ve kinolin, tıpkı aminler gibi baz özelliği gösterir. Hetero halkalı bileşiklerden biri olan kinolin ise, benzen ile piridin halkasının kaynaşmış olduğu bir yapı şeklindedir ve kinolin de piridin halkası nedeniyle zayıf baz özelliği taşımaktadır. Ayrıca piridin ve kinolin molekülleri elektronegatif azot atomu taşıdığından polardır. Benzen ve naftalin gibi aromatik moleküller ise piridin ve kinolinden farklı olarak polar olmayan moleküllerdir (Fessenden 1990).

Bu nedenle düşük pH'da elektrot üzerindeki piridin ve kinolin halkaları protonlanır ve film pozitif yüklü olur. Böylece elektrot yüzeyindeki pozitif yük negatif yüklü Fe(CN)_6^{3-} iyonlarını çeker. Sonuç olarak film redoks probun tabaka içine difüzyonunu engellemez ve elektrot yüzeyine ulaşan prob iyonları redoks reaksiyonunun bir sonucu olarak iyi tanımlanmış pikler gösterir. Buna karşın, tampon çözeltinin pH değeri arttıkça, film yüzeyindeki protonlanmış moleküllerin azalan sayısı nedeniyle bir fiziksel bariyer olarak eylem yapar. $\text{Ru(NH}_3)_6^{3+}$ 'ün varlığında, asidik çözeltide, pozitif yüklü iyon ve pozitif yüklü yüzey arasındaki elektrostatik itme nedeniyle prob elektrot yüzeyine yaklaşamaz. Bununla birlikte

yüksek pH'da elektrostatik itme ortadan kalkar, bu yüzden katodik ve anodik dalgaların bir çifti yüksüz film ve redoks prob arasındaki elektron transferi nedeniyle gözlenir.

5. SONUÇ

Amid grupları içeren aromatik ve heteroaromatik sonlu tiyol moleküllerinin Au substratlar üzerinde oluşturulan organik ince filmlerinin en kararlı ve de en düzenli şekillendiği süre 72 saat olarak belirlendi. Bu değer tiyol moleküllerinin zamana bağlı olarak hem 0,1 M KCl çözeltisinde hem de redoks problemlerini ($K_3Fe(CN)_6$, $Ru(NH_3)_6Cl_3$ ve ferrosen) içeren çözeltilerde alınan dönüşümlü voltamogramların sonucuna bağlı olarak belirlendi.

Tiyol moleküllerinin özellikle piridin ve kinolin gibi heteroaromatik moleküllerin farklı pH çözeltilerinde redoks türlerine karşı seçici davrandıkları belirlendi. Özellikle bazik özellik taşıyan piridin ve kinolin türlerinin asidik ortamda protonlanmaları sonucunda redoks problemlerinden $Fe(CN)_6^{-3}$ iyonları için geçirgen özellik gösterdikleri; $Ru(NH_3)_6^{+3}$ iyonları için ise iyi bir blokasyon özellik sergilediği belirlendi.

Filmlerin yüzey karakterizasyonu ise XPS tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Spektrumların C1s ve S2p bölgesi Au elektrotlar üzerinde filmlerin varlığını göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Adamson, A.W., 1982. *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley: Chapter 10. New York.
- Allara, D.L. and Nuzzo, R.G., 1985. Spontaneously organized molecular assemblies. 2. Quantitative infrared spectroscopic determination of equilibrium structures of solution-adsorbed n-alkanoic acids on an oxidized aluminum surface. *Langmuir*, 1 (1), 52-66.
- Argon, P.A., Carlson, T.A., 1982. *J. Vac. Sci. Technol.*, 20, 815.
- 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 (1), 321-335.
- Blodgett, K., 1935. Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface. *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1007-1022.
- Bomben, K.D., and Dev, S.D., 1988. Investigation of poly(L-amino acids) by x-ray photoelectron spectroscopy. *Anal. Chem.*, 60, 1393-1397.
- Bowden, F.P., and Taber, D., 1968. *The friction and lubrication of solids*; Oxford University Press: Part II, Chapter 19, London.
- Bregman, J.I., 1963. *Corrosion Inhibitors*, MacMillan, Chapter 5, New York.
- Briggs, D., Riviere, J.C., Hofmann, S., Seah, M.P., 1983. In *Practical Surface Analysis by Auger X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Briggs, D., Seah, M. P., Eds.; Wiley & Sons: Chichester, pp 87-216. U.K.
- Bryant, M.A., and Pemberton, J.E., 1991. Surface Raman Scattering of Self-Assembled Monolayers Formed from 1-Alkanethiols: Behavior of Films at Au and Comparison to Films at Ag. *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 8284-8293.
- Cadman, P., Evans, S., Scott, J.D., Thomas, J.M., 1975. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 71, 1777-1784.
- Canning, N.D.S., Outka, D., Madix, R.J., 1984. *Surf. Sci*, 141, 240.
- Castner, D.G., Kenneth, H., David, W.G., 1996. X-ray Photoelectron Spectroscopy Sulfur 2p Study of Organic Thiol and Disulfide Binding Interactions with Gold Surfaces. *Langmuir*, 12 (21), 5083-5086.
- Cheng, F., Gamble, L.J., Castner, D.G., 2008. XPS, TOF-SIMS, NEXAFS, and SPR Characterization of Nitrilotriacetic Acid-Terminated Self-Assembled Monolayers for Controllable Immobilization of Proteins. *Anal. Chem.*, 80 (7), 2564-2573.
- Chidsey, C.E.D., and Loiacono, D.N., 1990. Chemical functionality in self-assembled monolayers: structural and electrochemical properties. *Langmuir*, 6 (3), 682-691.
- Clark, D.T., Peeling, J., Colling, L., 1976. *Biochim. Biophys. Acta*, 453, 533-545.
- Clegg, R.S., and Hutchison, J.E., 1996. Hydrogen-Bonding, Self-Assembled Monolayers: Ordered Molecular Films for Study of Through-Peptide Electron Transfer. *Langmuir*, 12 (22), 5239-5243.
- Clegg, R.S., Reed, S. M., Hutchison, J.E., 1998. Self-Assembled Monolayers Stabilized by Three-Dimensional Networks of Hydrogen Bonds. *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (10), 2486-2487.
- Clegg, R.S., and Hutchison, J.E., 1999. Control of Monolayer Assembly Structure by Hydrogen Bonding Rather Than by Adsorbate-Substrate Templating. *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (22), 5319-5327.
- Cohen, S.R., Naaman, R., Sagiv, J., 1986. Thermally induced disorder in organized organic monolayers on solid substrates. *J. Phys. Chem*, 90 (14), 3054-3056.
- Creager, S.E., Hockett, L.A., Rowe, G.K., 1992. Consequences of microscopic surface roughness for molecular self-assembly. *Langmuir*, 8, 854-861.

- Cyganik, P., Buck, M., Strunskus, T., Shaporenko, A., Witte, G., Zharnikov, M., Woell, C., 2007. Influence of Molecular Structure on Phase Transitions: A Study of Self-Assembled Monolayers of 2-(Aryl)-ethane Thiols. *J. Phys. Chem. C*, 111, 16909-16919.
- Dannenberger, O., Wolff, J.J., Buck, M., 1998. Solvent Dependence of the Self-Assembly Process of an Endgroup-Modified Alkanethiol. *Langmuir*, 14 (17), 4679-4682.
- Davies, P.R., Shukla, N. 1995. *Surf. Sci.*, 322, 8.
- Dayton, M.A., Ewing, A.G., R. Wightman, R.M., 1980. Response of microvoltammetric electrodes to homogeneous catalytic and slow heterogeneous charge-transfer reactions. *Anal. Chem.*, 52 (14), 2392-2396.
- Diaz, A.F., 1983. In *Organic Electrochemistry, an Introduction and a Guide*; Baizer, M.M., Lund, H., Eds.; Marcel Dekker: New York, 1363.
- Dubois, L.H., Zegarski, B.R., Nuzzo, R.G., 1990. Fundamental studies of microscopic wetting on organic surfaces. 2. Interaction of secondary adsorbates with chemically textured organic monolayers. *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 570-579.
- Dubois, L.H., and Nuzzo, R.G., 1992. Synthesis, structure, and properties of model organic surfaces. *Annual Review of Physical Chemistry*, 43, 437-463.
- Dwivedi, A.M., and Krimm, S., 1982. Vibrational analysis of peptides, polypeptides, and proteins. X. Poly(glycine I) and its isotopic derivatives *Macromolecules*, 15 (1), 177-185.
- Evans, S.D., Goppert-Berarducci, K.E., Urankar, E., Gerenser, L.J., Ulman, A., 1991. Monolayers having large in-plane dipole moments: characterization of sulfone-containing self-assembled monolayers of alkanethiols on gold by Fourier transform infrared spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy and wetting. *Langmuir*, 7 (11), 2700-2709.
- Evans, S.D., Cooper, S.D., Johnson, S., 1995-1996. *R.RUSTI Annual Report*; Daresbury CLRC Laboratory: U.K.
- Fenter, P., Eisenberger, P., Li, J., Camillone, N., Bernasek, S., Scoles, G., Ramanarayanan, T.A., Liang, K.S., 1991. Structure of octadecyl thiol self-assembled on the silver(111) surface: an incommensurate monolayer. *Langmuir*, 7 (10), 2013-2016.
- Ferguson, M. K., Low, E.R., Morris, J.R., 2004. Well-Ordered Self-Assembled Monolayers Created via Vapor-Phase Reactions on a Monolayer Template. *Langmuir*, 20 (8), 3319-3323.
- Fessenden, R.J., and Fessenden, J.S., 1990. *Organic Chemistry*. Pacific Grove, California.
- Finklea, H.O., Snider, D.A., Fedyk, J., Sabatani, E., Gafni, Y., Rubinstein, I., 1993. Characterization of octadecanethiol-coated gold electrodes as microarray electrodes by cyclic voltammetry and ac impedance spectroscopy. *Langmuir*, 9, 3660-3667.
- Ganesh, V., and Lakshminarayanan, V., 2005. Scanning Tunneling Microscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, and Electrochemical Characterization of 2-Naphthalenethiol Self-Assembled Monolayers on the Au Surface: A Study of Bridge-Mediated Electron Transfer in $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}|\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ Redox Reactions. *J. Phys. Chem. B*, 109 (34), 16372-16381.
- Heister, K., Zharnikov, M., Grunze, M., Johansson, L.S.O., 2001. Adsorption of Alkanethiols and Biphenylthiols on Au and Ag Substrates: A High-Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy Study. *J. Phys. Chem. B*, 105, 4058-4061.
- Heyrovsky, J., 1922. *Chem. Listy.*, 16, 256.
- Hochella, M.F., 1988. *Jr. Rev. Mineral.*, 18, 573-637.
- House, H.O., Feng, E., Peet, N.P., 1971. Comparison of various tetraalkylammonium salts as supporting electrolytes in organic electrochemical reactions. *J. Org. Chem.*, 36 (16), 2371-2375.
- Ikeda, T., Sasaki, M., Hachiya, K., Astumian, R.D., Yasunaga, T., Schelly, Z.A., 1982. Adsorption-desorption kinetics of acetic acid on silica-alumina particles in aqueous

- suspensions, using the pressure-jump relaxation method. *J. Phys. Chem.*, 86 (19), 3861-3866.
- Jaffey, D.M., Madix, R.J., 1994. Reactivity of Sulfur-Containing Molecules on Noble Metal Surfaces. 4. Benzenethiol on Au (110). *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 3020.
- Kang, J.F., Ulman, A., Liao, S., Jordan, R., Yang, G., Liu, G.-Y., 2001. Self-Assembled Rigid Monolayers of 4'-Substituted-4-mercaptobiphenyls on Gold and Silver Surfaces. *Langmuir*, 17, 95-106.
- Krimm, S.; Bandekar, J. *J. Adv. Protein Chem.* 1986, 38, 181-364.
- Kumar, A., Biebuyck, H.A., Whitesides, G.M., 1994. Patterning Self-Assembled Monolayers: Applications in Materials Science. *Langmuir*, 10 (5), 1498-1511.
- Laibinis, P.E., Whitesides, G.M., Allara, D.L., Tao, Y.T., Parikh, A.N., Nuzzo, R.G., 1991. Comparison of the structures and wetting properties of self-assembled monolayers of n-alkanethiols on the coinage metal surfaces, copper, silver, and gold. *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (19), 7152-67.
- Langmuir, I., 1917. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 39, 1848-1906.
- Layman, K.A., Ivey, M.M., Hemminger, J.C., 2003. Pyridine Adsorption and Acid/Base Complex Formation on Ultrathin Films of γ -Al₂O₃ on NiAl (100). *J. Phys. Chem. B*, 107, 8538.
- Lenk, T.J., Hallmark, V.M., Hoffman, C.L., Rabolt, J.F., Castner, D.G., Erdelen, C., Ringsdorf, H., 1994. Structural Investigation of Molecular Organization in Self-Assembled Monolayers of a Semifluorinated Amidethiol. *Langmuir*, 10 (12), 4610-4617.
- Li, Z., Chang, S., Williams, R.S., 2003. Self-Assembly of Alkanethiol Molecules onto Platinum and Platinum Oxide Surfaces. *Langmuir*, 19 (17), 6744-6749.
- Love, J.C., Wolfe, D.B., Haasch, R., Chabinyc, M.L., Paul, K.E., Whitesides, G.M., Nuzzo, R.G., 2003. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers of Alkanethiolates on Palladium. *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (9), 2597-2609.
- Love, J.C., Gates, B.D., Wolfe, D.B., Paul, K.E., Whitesides, G.M., 2002. Fabrication and Wetting Properties of Metallic Half-Shells with Submicron Diameters. *Nano Letters* 2 (8), 891-894.
- Malachuk, P.A., 1969. *Anal. Chem.*, 41, 1493.
- Maoz, R. and Sagiv, J., 1987. Penetration-controlled reactions in organized monolayer assemblies. 1. Aqueous permanganate interaction with monolayer and multilayer films of long-chain surfactants. *Langmuir*, 3 (6), 1034-1044.
- Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P. E., Bomben, K.D., 1992. *Handbook of Photoelectron Spectroscopy*; Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division: Eden Prairie, MN 55344.
- Nakanishi, K., Solomon, P.H., 1977. *Infrared Absorption Spectroscopy*, 2nd ed.; Holden-Day Inc.: San Francisco, p 42.
- Nelson, K.E., Gamble, L., Jung, L.S., Boeckl, M.S., Naeemi, E., Golledge, S.L., Sasaki, T., 2001. Surface Characterization of Mixed Self-Assembled Monolayers Designed for Streptavidin Immobilization. *Langmuir*, 17 (9), 2807-2816.
- Netzer, L., Iscovici, R., Sagiv, J., 1983. Adsorbed monolayers versus Langmuir-Blodgett monolayers-why and how? II. Characterization of built-up films constructed by stepwise adsorption of individual monolayers. *Thin Solid Films* 100 (1), 67-76.
- Nuzzo, R.G., and Allara, D.L., 1983. Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 105 (13), 4481-4483.
- Nuzzo, R.G., Dubois, L.H., Allara, D.L., 1990. Fundamental studies of microscopic wetting on organic surfaces. 1. Formation and structural characterization of a self-consistent series of polyfunctional organic monolayers. *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 558-569.

- Ogawa, H., Chihara, T., Taya, K., 1985. Selective monomethyl esterification of dicarboxylic acids by use of monocarboxylate chemisorption on alumina. *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (5), 1365-1369.
- Parikh, A.N. and Allara, D.L., 1992. *J. Chem. Phys.*, 96, 927-945.
- Patra, A., Ralston, J., Sedev, R., Zhou, J., 2009. Design of Pyrimidine-Based Photoresponsive Surfaces and Light-Regulated Wettability. *Langmuir*, 25 (19), 11486-11494.
- Peterlinz, K.A., and Georgiadis, R., 1996. In Situ Kinetics of Self-Assembly by Surface Plasmon Resonance Spectroscopy. *Langmuir*, 12 (20), 4731-4740.
- Pireaux, J.J., Liehr, M., Thiry, P.A., Delrue, J.P., Caudano, R., 1984. *Surf. Sci.*, 141, 221.
- Porter, M.D., Bright, T.B., Allara, D.L., Chidsey, Christopher E.D., 1987. Spontaneously organized molecular assemblies. 4. Structural characterization of n-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy, and electrochemistry. *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (12), 3559-3568.
- Reese, S., and Fox, M.A., 1998. Self-Assembled Monolayers on Gold of Thiols Incorporating Conjugated Terminal Groups. *J. Phys. Chem. B*, 102 (49), 9820-9824.
- Ren, S., Yang, S., Zhao, Y. 2003. Micro- and Macro-Tribological Study on a Self-Assembled Dual-Layer Film. *Langmuir*, 19 (7), 2763-2767.
- Rieley, H., Kendall, G.K., Zemical, F.W., Smith, T.L., Yang, S., 1998. X-ray Studies of Self-Assembled Monolayers on Coinage Metals. 1. Alignment and Photooxidation in 1,8-Octanedithiol and 1-Octanethiol on Au. *Langmuir*, 14 (18), 5147-5153.
- Ron, H., and Rubinstein, I., 1994. Alkanethiol Monolayers on Preoxidized Gold. Encapsulation of Gold Oxide under an Organic Monolayer. *Langmuir*, 10, 4566-4573.
- Rousseau, K., Farrington, G.C., Dolphin, D., 1972. Tetraalkylammonium trifluoromethanesulfonates as supporting electrolytes. *J. Org. Chem.*, 37 (24), 3968-3971.
- Sabapathy, R.C., Bhattacharyya, S., Leavy, M.C., Cleland, W.E., Jr., Hussey, C.L., 1998. Electrochemical and Spectroscopic Characterization of Self-Assembled Monolayers of Ferrocenylalkyl Compounds with Amide Linkages. *Langmuir*, 14 (1), 124-136.
- Sabatani, E., Cohen-Boulakia, J., Bruening, M., Rubinstein, I., 1993. Thioaromatic monolayers on gold: a new family of self-assembling monolayers. *Langmuir*, 9 (11), 2974-2981.
- Sagiv, J., 1980. Organized monolayers by adsorption. 1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1), 92-98.
- Schlotter, N.E., Porter, M.D., Bright, T.B., Allara, D.L., 1986. Formation and structure of a spontaneously adsorbed monolayer of arachidic acid on silver. *Chem. Phys. Letters*, 132(1), 93-98.
- Sedeva, I.G., Fornasiero, D., Ralston, J., Beattie, D.A., 2009. The Influence of Surface Hydrophobicity on Polyacrylamide Adsorption. *Langmuir*, 25 (8), 4514-4521.
- Sek, S., Palys, B., Bilewicz, R., 2002. Contribution of Intermolecular Interactions to Electron Transfer through Monolayers of Alkanethiols Containing Amide Groups. *J. Phys. Chem. B*, 106 (23), 5907-5914.
- Shaporenko, A., Terfort, A., Grunze, M., Zharnikov, M., 2006. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 151, 45-51.
- Sharifzadeh, M., 2006. Nanotechnology Sector Report, Cronus Capital Markets, 1st Quarter.
- Siegbahn, K., 1981. Atomic, Molecular and Solid State Structure, by Means of Electron Spectroscopy. *Science*, 217, 111.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 1998. Principles of Instrumental Analysis. Ed. Harbor Drive, part IV. Orlando Florida.
- Snyder, R.G., Strauss, H.L., Elliger, C.A., 1982. Carbon-hydrogen stretching modes and the structure of n-alkyl chains. 1. Long, disordered chains *J. Phys. Chem.*, 86 (26), 5145-5150.

- Somarjai, G.A., Spencer, N.D., Schoonmaker, R.C., 1981. Structure sensitivity in the iron single-crystal catalyzed synthesis of ammonia. *Nature*, 294 (5842), 643-644.
- Song, S., Zhou, J., Qu, M., Yang, S., Junyan Zhang, J., 2008. Preparation and Tribological Behaviors of an Amide-Containing, Stratified Self-Assembled Monolayers on Silicon Surface. *Langmuir*, 24 (1), 105-109.
- Stranick, S.J., Parikh, A.N., Allara, D.L., Weiss, P.S., 1994. A New Mechanism for Surface Diffusion: Motion of a Substrate-Adsorbate Complex. *J. Phys. Chem.*, 98 (43), 11136-11142.
- Strong, A.E., Moore, B.D., 1998. *Chem. Commun.*, 473-474.
- Tam-Chang, S.-W., Biebuyck, H.A., Whitesides, G.A., Jeon, N., Nuzzo, R.A., 1995. Self-Assembled Monolayers on Gold Generated from Alkanethiols with the Structure RNHCOCH₂SH. *Langmuir*, 11 (11), 4371-4382.
- Tao, Y.T., 1993. Structural comparison of self-assembled monolayers of n-alkanoic acids on the surfaces of silver, copper, and aluminum. *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (10), 4350-4358.
- Thome, J., Himmelhaus, M., Zharnikov, M., Grunze, M., 1998. Increased Lateral Density in Alkanethiolate Films on Gold by Mercury Adsorption. *Langmuir*, 14, 7435-7449.
- Tielens, F., Humblot, V., Pradier, C-M., Calatayud, M., Illas, F., 2009. Stability of Binary SAMs Formed by ω -Acid and Alcohol Functionalized Thiol Mixtures. *Langmuir*, 25 (17), 9980-9985.
- Troughton, E B., Bain, C.D., Whitesides, G.M., Nuzzo, R.G., Allara, D.L., Porter, M.D., 1988. Monolayer films prepared by the spontaneous self-assembly of symmetrical and unsymmetrical dialkyl sulfides from solution onto gold substrates: structure, properties, and reactivity of constituent functional groups. *Langmuir*, 4 (2), 365-385.
- Ulman, A., 1991. *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*; Academic Press: NewYork.
- Ulman, A., 1991. *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press: Boston.
- Ulman, A., Evans, S.D., Shnidman, Y., Sharma, R., Eilers, J.E., Chang, J.C., 1991. Concentration-driven surface transition in the wetting of mixed alkanethiol monolayers on gold. *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (5), 1499-1506.
- Walczak, Mary M., Chung, Chinkap., Stole, Scott M., Widrig, Cindra A., Porter, Marc D., 1991. Structure and interfacial properties of spontaneously adsorbed n-alkanethiolate monolayers on evaporated silver surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 113(7), 2370-2378.
- Widrig, C.A., Chung, C., Porter, M.D., 1991. The electrochemical desorption of n-alkanethiol monolayers from polycrystalline gold and silver electrodes. *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.*, 310 (1-2), 335-359.
- Whelan, C.M., Smyth, M.R., Barnes, C.J., 1999. HREELS, XPS, and Electrochemical Study of Benzenethiol Adsorption on Au(111). *Langmuir*, 15 (1), 116-126.
- Xia, Y., Whitesides, G.M., 1998. Soft lithography. *Angew. Chemie, Inter. Ed.*, 37 (5), 550-575.
- Yamada, R., Sakai, H., Uosaki, K., 1999. Solvent effect on the structure of the self-assembled monolayer of alkanethiol. *Chem. Lett.*, 667-668.
- Zehner, W.R., and Sita, L.R., 1997. Electrochemical Evaluation and Enhancement via Heterogeneous Exchange of the Passivating Properties and Stability of Self-Assembled Monolayers Derived from the Rigid Rod Arenethiols, X-C₆H₄-C≡C-C₆H₄-C≡C-C₆H₄-SH (X=H and F). *Langmuir*, 13 (11), 2973-2979.
- Zhang, Q., Archer, L.A., 2003. Boundary Lubrication and Surface Mobility of Mixed Alkylsilane Self-Assembled Monolayers *J. Phys. Chem. B*, 107 (47), 13123-13132.
- Zharnikov, M., and Grunze, M.J., 2001. *Phys.: Condens. Matter*, 13, 11333.
- Zhou, X., Goh, S.H., Lee, S.Y., Tan, K.L., 1998. *Appl. Surf. Sci.*, 126, 141.
- Zhou, W.P., Baunach, T., Ivanova, V., Kolb, D.M., 2004. Structure and Electrochemistry of 4,4'-Dithiodipyridine Self-Assembled Monolayers in Comparison with 4-

- Mercaptopyridine Self-Assembled Monolayers on Au (111). *Langmuir*, 20, 4590-4595.
- Zisman, W.A., 1977. *Handbook of Adhesives*. Skeist, I., Ed, Van Nostrand., Chapter 3. New York.
- Zubavichus, Y., Zharnikov, M., Yang, Y., Fuchs, O., Umbach, E., Heske, C., Ulman, A., Grunze, M., 2004. X-ray Photoelectron Spectroscopy and Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure Study of Water Adsorption on Pyridine-Terminated Thiolate Self-Assembled Monolayers. *Langmuir*, 20, 11022-11029.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Sivas’da doğdu. İlk ve Orta öğrenimini Sivas’ta Lise Öğrenimini İstanbul’da tamamladı. 2002 yılında başladığı Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nden 2006 yılında mezun oldu. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Anabilim Dalı Analitik Kimya Bilim Dalı’nda Yüksek lisans eğitimine başladı. 2010 yılının Haziran ayında Yüksek lisans eğitimini tamamladı.