

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ORGANİK- İNORGANİK HİBRİT İLETKEN POLİMERLERİN SENTEZİ,
ELEKTROKROMİK VE BİYOSENSÖR UYGULAMALARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Rukiye AYRANCI**

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Fizikokimya

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Metin AK

OCAK 2013

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 101429005 nolu öğrencisi Rukiye AYRANCI tarafından hazırlanan "ORGANİK-İNORGANİK HİBRİT İLETKEN POLİMERLERİN SENTEZİ ELEKTROKROMİK VE BİYOSENSÖR UYGULAMALARI" başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyesi
(Jüri Başkanı)

Prof. Dr. Halil CETİŞLİ (PAÜ)

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Metin AK (PAÜ)

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Ümit DİVRİKLİ (PAÜ)

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Ali ÇIRPAN (ODTÜ)

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Yasemin UDUM (GAZİ ÜN.)

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 09/01/2013. tarih ve 0.1112..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Nuri KOLSUZ

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

İmza

: 

Öğrenci Adı Soyadı :Rukiye AYRANCI

ÖNSÖZ

Çalışmalarım boyunca bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam sayın Doç. Dr. Metin AK'a, çalışmanın anorganik sentez kısmında yardımcı olan sayın Doç. Dr. Mehmet KARAKUŞ'a, desteklerinden dolayı sayın Dr. Mine SULAK'a ve sayın Dr. Gülbanu KOYUNDERELİ ÇILGI'ya biyosensör çalışmaları için Ege Üniversitesinden sayın Prof. Dr. Suna TİMUR'a, sayın Doç. Dr. Dilek ODACI DEMİRKOL' a arkadaşım Ebru TANBOĞA'ya çok teşekkür ederim.

2011FBE073 nolu Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projesine, 111T074 nolu Tübitak Projesine,

Beni bugünlere getiren maddi manevi desteklerini esirgemeyen aileme, babam Cengiz YAĞIZ'a, annem Birsen YAĞIZ'a kardeşlerim Burcu ve Emre'ye ve gösterdiği ilgi ve fedakârlıktan dolayı eşim Hüseyin AYRANCI'ya teşekkür ederim.

Ocak 2013

Rukiye AYRANCI
(Yüksek Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 İletken Polimerlerin Tarihçesi.....	3
2.2 İletken Polimerlerin Yapısı	4
2.3 İletkenlik Mekanizması ve Bant Teorisi	5
2.4 İletken Polimerlerin Katkılanması (Doping).....	7
2.4.1 Kimyasal katkılama.....	7
2.4.2 Elektrokimyasal katkılama.....	8
2.5 Polaron ve Bipolaron Oluşumu	8
2.6 İletken Polimerlerin Sentezi	9
2.6.1 Kimyasal Polimerizasyon	9
2.6.2 Elektrokimyasal Polimerizasyon.....	10
2.7 Voltametik Yöntemler	11
2.7.1 Doğrusal Taramalı ve Dönüşümlü Voltametri.....	12
2.7.2 Kronoamperometri	13
2.8 İletken Polimerlerin Kullanım Alanları.....	14
2.9 Biyosensör Uygulamaları	17
2.9.1 Biyosensörler	17
2.9.2 Biyosensörlerin Çalışma Mekanizması.....	19
2.9.3 Biyosensör Türleri.....	20
2.9.3.1 Amperometrik Esaslı Enzim Sensörleri.....	20
2.9.3.2 Potansiyometrik Esaslı Enzim Sensörleri	20
2.9.3.3 Kondüktometrik Biyosensörler	21
2.9.3.4 Optoelektronik Biyosensörler	21
2.9.3.5 Kalorimetrik Biyosensörler.....	21
2.9.3.6 Piezoelektrik Biyosensörler	22
2.9.4 Amperometrik Biyosensörlerde Elektron Transfer Mekanizması	22
2.9.5 Enzim Tutuklaması	23
2.9.5.1 Hapsetme.....	24
2.9.5.2 Kovalent Bağlama.....	24
2.9.5.3 Çapraz Bağlama	25
2.9.5.4 Adsorbsiyon	26
2.9.6 Glikoz Oksidaz.....	27
2.9.7 Enzim Elektrodu.....	27

3. MATERYAL METOT	29
3.1 Kimyasal Maddeler	29
3.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar	29
3.3 4-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-piroll-1-yl)anilin Sentezi	30
3.4 Elektrokimyasal Polimerizasyon	31
3.4.1 RF-Fc ile 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) Kopolimerizasyonu	31
3.5 Spektroelektrokimyasal Çalışmalar	32
3.5.1 Tepki Zamanı	33
3.5.2 In-Situ Polimerizasyon	33
3.6 Biyosensör Uygulamaları	33
3.6.1 Oksijen Tüketiminin Amperometrik Olarak İzlenmesi	33
3.6.2 RF-Fc , RF Kopolimer/Glikoz Oksidaz Biyosensörlerinin Hazırlanması	34
3.6.3 RF-Fc , RF Kopolimer/Glikoz Oksidaz Biyosensörleri ile Ölçüm İlkesi	34
3.6.4 Referans Yöntem ile Glikoz Tayini	35
3.6.5 RF-Fc, RF Kopolimer/Glikoz Oksidaz Biyosensörlerinin Hazırlama ve Çalışma Koşullarının Optimizasyonu	36
3.6.5.1 Optimum pH	36
3.6.5.2 Elektrot Yüzeyine Kaplanan Kopolimer Oranının Optimizasyonu	36
3.6.5.3 RF-Fc, RF Kopolimer/Glikoz Oksidaz Biyosensörlerinin Karakterizasyonu	36
3.6.5.3.1 Doğrusal Tayin Aralığı	36
3.6.5.3.2 Analiz Sonuçlarının Tekrarlanabilirliği ve Yeniden Üretilbilirlik	36
3.6.6 Örnek Uygulama	37
4.BULGULAR ve TARTIŞMA.....	38
4.1 RF-Fc Maddesinin ¹ H-NMR Spektrumu	38
4.2 Dönüşümlü Voltametri Grafikleri	38
4.3 Tarama Hızına Bağlı Pik Akım Değerleri	40
4.4 Spektroelektrokimyasal Özellikler	44
4.4.1 Monomer besleme oranına karşı kopolimer kompozisyonunun değişimi	48
4.4.2. Kopolimerleşmeye Uygulanan Polimerleşme Potansiyelinin Etkisi	50
4.5 Tepki Zamanı	54
4.6 In-Situ Polimerizasyon	55
4.7 Biyosensör Çalışmaları	57
4.7.1 Elektrot Yüzeyine Kaplanan Kopolimer Oranının Optimizasyonu	57
4.7.2 pH Optimizasyonu	57
4.7.3 Glukoz Biyosensörünün Karakterizasyonu	58
4.7.3.1 Doğrusal Tayin Aralığı	58
4.7.3.2 Analiz Sonuçlarının Tekrarlanabilirliği	59
4.7.3.3 Örnek Uygulama	59
5. SONUÇLAR	60
KAYNAKLAR	63
EKLER.....	66

KISALTMALAR

DTV	: Doğrusal Taramalı Voltametri
PA	: Poliasetilen
CV	: Dönüşümlü Voltametri
PLED	: Polimerik Işık Yayıncı Diod
RADAR	: Radio Direction and Ranging
UV	: Ultra Violet
GOx	: Glukoz Oksidaz
PQQ	: Pirolokinolin Kinon
GA	: Gluteraldehit
DCM	: Diklorometan
EDOT	: 3,4-etilendioksitiyofen
ITO	: İndiyum Kalay Oksit
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectrometer
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
EN	: Erime Noktası
TBAPF₆	: Tetrabütülamonyum heksaflorofosfat
RF	: 4-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)anilin
RF-Fc	: 4-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)amidoferrosenil ditiyofosfanat
P(RF-Fc)	: Poli(4-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)amidoferrosenil ditiyofosfanat)
P(EDOT)	: Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
P(RF-Fc-co-EDOT)	: Poli[4-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)amidoferrosenil ditiyofosfanat-co-3,4-etilendioksitiyofen]

TABLO LİSTESİ

Tablolar

2.1 : İletken polimerlerin iletkenlik değerleri ve yapıları.....	4
3.1 : Kopolimer karışım oranları.....	31
4.1 : RF, RF-Fc ve Fc nin indirgenme yükseltgenme potansiyelleri.....	39
4.2 : Farklı besleme oranı içeren monomer çözeltilerinin elektrokimyasal polimerleştirilmesi ile oluşan kopolimerlerin özellikleri.....	49
4.3 : Sabit Derişimde Farklı Potansiyelle Kaplanan Kopolimerlerin Özellikleri	53
4.4 : Glukoz oksidaz biyosensörleri ve spektrofotometrik yöntem kullanılarak iki farklı örnekte glukoz analizi.....	60

ŞEKİL LİSTESİ

Şekiller

Şekil 2.1: Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların buldukları enerji düzeyleri.....	5
Şekil 2.2: Bant boşluğunun iletkenliğe etkisi	6
Şekil 2.3: Elektron geçişleri gösterilen tiyofen trimerinin geometrik yapısı. A) Nötral B) Polaron C) Bipolaron	9
Şekil 2.4: Pirolün kimyasal polimerizasyonu	10
Şekil 2.5: Elektropolimerizasyon Düzenegi	11
Şekil 2.6: Doğrusal taramalı voltametri de gerilim taramasının zamanla değişimi ve elde edilen voltogram.....	12
Şekil 2.7: Dönüşümlü voltametri de gerilim taramasının zamanla değişimi ve elde edilen voltogram	13
Şekil 2.8: Kronoamperometri de potansiyel zaman ve akım zaman ilişkisi.....	14
Şekil 2.9: Biyosensör Şeması	18
Şekil 2.10: Biyosensörlerin çalışma prensibi	19
Şekil 2.11: Piezoelektrik biyosensör şeması.....	22
Şekil 2.12: Enzim ve elektrot arasında mediatörlü elektron transferi[6].....	23
Şekil 2.13: a) Kafes tipi tutuklama b) Mikrokapsül tipi tutuklama	24
Şekil 2.14: Katı desteğe kovalent bağlanmış enzimlerin şematik gösterimi	25
Şekil 2.15: Enzimlerin a) birbirine, b)katı desteğe çapraz bağlanması.....	25
Şekil 2.16: Glutaraldehit ile enzimlerin amino gruplarının çapraz bağlanması.....	26
Şekil 2.17: Katı yüzeye enzim adsorpsiyonu.....	26
Şekil 2.18: O ₂ varlığında glikoz ve glikoz oksidaz arasındaki enzimatik reaksiyon. 27	
Şekil 3.1: 1,4-di(tiyofen-2-yl)bütan-1,4-dion sentezi	30
Şekil 3.2: 4-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1yl)anilin sentezi	30
Şekil 3.3: 4-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)amido ferrosenil ditiyofosfanat sentezi	31
Şekil 3.4: RF-Fc ile EDOT kopolimerizasyonu	32
Şekil 3.5: Spektroelektrokimya cihazı	32
Şekil 4.1 : RF-Fc maddesinin ¹ H -NMR Spektrumu.....	38
Şekil 4.2 : DCM/TBAPF ₆ içerisinde 250 mV/s tarama hızıyla alınan RF (a), RF-Fc (b) ve ferrosene (c) ait dönüşümlü voltametri grafikleri.....	39
Şekil 4.3 :) RF-Fc b) EDOT c) A d) B e) C f) D Dönüşümlü Voltametri grafikleri 42	
Şekil 4.4 : P(RF-Fc) nin farklı tarama hızlarındaki CV grafiği.....	43
Şekil 4.5 : P(RF-Fc co-EDOT) un farklı tarama hızlarındaki CV grafiği.....	43
Şekil 4.6 : P(RF-Fc)nin Spektroelektrokimya Grafiği ve Redoks Renkleri.....	44
Şekil 4.7 : A karışımdan sentezlenen kopolimere ait Spektroelektrokimya Grafiği ve Redoks Renkleri.....	45
Şekil 4.8 : B karışımdan sentezlenen kopolimere ait Spektroelektrokimya Grafiği ve Redoks Renkleri.....	46

Şekil 4.9 : C karışımdan sentezlenen kopolimere ait Spektroelektrokimya Grafiği ve Redoks Renkleri.....	46
Şekil 4.10 : D karışımdan sentezlenen kopolimere ait Spektroelektrokimya Grafiği ve Redoks Renkleri.....	47
Şekil 4.11 : P(EDOT)un nin Spektroelektrokimya Grafiği.....	48
Şekil 4.12 : P(RF-Fc co –EDOT) kopolimerleri için monomer besleme oranına (f1) karşı kopolimer kompozisyonları (F1) grafiği.....	51
Şekil 4.13 : P(SNSFc-co-EDOT) D karışımının 1.0 V sabit potansiyeldeki spektrokimyası.....	51
Şekil 4.14 : P(SNSFc-co-EDOT) D karışımının 1.3 V sabit potansiyeldeki spektrokimyası.....	52
Şekil 4.15 : P(SNSFc-co-EDOT) D karışımının 1.5 V sabit potansiyeldeki spektrokimyası.....	53
Şekil 4.16 : a) Potansiyel-Zaman b)700 nm için Absorbans-Zaman c) 430 nm için Absorbans-Zaman d) Akım-Zaman Grafikleri.....	55
Şekil 4.17 : a) Potansiyel-Zaman b)1000 nm için Absorbans-Zaman c) 550 nm için Absorbans-Zaman d) Akım-Zaman Grafikleri).....	55
Şekil 4.18 : a) A b) B c) C d) D Karışımlarının In-situ polimerizasyonları.....	56
Şekil 4.19 : Biyosensör cevabı üzerine biriktirme süresinin etkisi.....	57
Şekil 4.20 : Biyosensör cevabı üzerine pH'nın etkisi.....	58
Şekil 4.21 : Glukoz oksidaz biyosensörlerinin değişen glukoz konsantrasyonlarındaki akım değerleri.....	59

SEMBOL LİSTESİ

- n** Elektrot tepkimesinde aktarılan mol elektron sayısı
A Çalışma elektrodunun alanı (cm²)
D Difüzyon katsayısı (cm²/s)
C Elektroaktif maddenin derişimi (mol/cm³)
v Gerilim tarama hızı (volt/s)
k Randles-Sevcik sabiti (2,69.10⁵)
i_p Pik akımı (amper)
λ Dalgaboyu (nm)
EP_a Yükseltgenme Potansiyeli
EP_c İndirgenme Potansiyeli
Ip_a Anodik Pik Akım Değeri
Ip_k Katodik Pik Akım Değeri
C^b Analit derişimi
A Elektrot aktif bölge
M Sensör yüzeyine transfer olan kütle

ÖZET

ORGANİK- İNORGANİK HİBRİT İLETKEN POLİMERİN SENTEZİ, ELEKTROKROMİK VE BİYOSENSÖR UYGULAMALARI

Bu çalışmada ditiyofosfat ve ferrosen içeren elektroaktif hibrit monomer 4-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1yl)amido ferrosenil ditiyofosfanat (RF-Fc) sentezlenmiştir.

¹H NMR, FTIR ve dönüşümlü voltametri kullanılarak monomerin karakterizasyonu yapılmıştır. (RF-Fc) ile 3,4-etilendioksitiyofen monomeri farklı oranlarda karıştırılarak iletken kopolimerler elde edilmiş, sentezlenen iletken kopolimerlerin özellikleri spektroeletrokimyasal ve kinetik çalışmalarla araştırılmış ve kopolimer reaktivite oranları belirlenmiştir.

Sentezlenen maddenin ferrosen içermesi biyosensör için iletici sistem olabilir düşüncesini doğurmuş ve çalışmanın ikinci kısmında maddenin biyosensör özellikleri incelenmiştir.

Biyosensör çalışmaları için belli oranda (RF-Fc) ve 4-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)anilin (RF) maddesi dönüşümlü voltametri ile grafit elektrot yüzeyinde kopolimerleştirilmiştir. Kopolimer ile modifiye edilen yüzeye Glukoz Oksidaz enzimi immobilize edilerek enzimatik biyosensör hazırlanmıştır. Biyosensörün hazırlama ve çalışma koşulları optimize edilerek analitik karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: iletken polimerler, elektrokromik özellikler, kopolimerizasyon, biyosensör, Glukoz Oksidaz

SUMMARY

SYNTHESIS OF ORGANIC-INORGANIC HYBRID CONDUCTING POLYMERS, ELECTROCHROMIC AND BIOSENSOR APPLICATIONS

We report the synthesis and the characterization of the first electroactive ferrocenyl dithiophosphonate functionalized inorganic-organic hybrid conductive polymer. Monomer was characterized by Nuclear Magnetic Resonance ^1H (NMR), Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy and Cyclic Voltammetry (CV).

(RF-Fc) were mixed in different proportions with 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) monomer then synthesized conducting copolymer and spectroelectrochemical and kinetic studies investigated conductive properties of the polymer and copolymer reactivity ratios were determined.

Synthesized monomer contains ferrocene and this can be transducer for biosensor system so the second part of the study material's biosensor properties were investigated.

For the biosensor investigations, copolymerization of (RF-Fc) and 4 - (2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-Pirol-1-yl) aniline (RF) with cyclic voltammetry on the graphite electrode surface. Glucose oxidase enzyme was immobilized to the surface of copolymer modified and enzymatic biosensor was prepared. Biosensor preparation and working conditions were optimized and analytical characterizations was carried out.

Key Words: conducting polymers, electrochromic properties, copolymerization, biosensors, Glucose Oxidase

1. GİRİŞ

Makromolekül olarak da bilinen polimerler, monomer denen çok sayıda basit birimin birbirine eklenmesiyle oluşan uzun zincirli moleküllerdir. Polimerler, ilk kullanımlarından bu yana metallerin aksine elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinirler. Bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı, kabloların kılıflanması gibi alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardır. Kolay işlenmeleri, esneklikleri, estetik görüntüleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları diğer bazı üstün özellikleridir.

Metallerin elektriksel iletkenlik ve mekaniksel özelliklerini, polimerlerin özellikleriyle birleştirerek bir tek malzemede toplayabilmek her zaman ilgi çeken bir araştırma noktası olmuştur. 1970'lerden önce sentetik polimerler, elektrik malzemelerinde yalıtıcı olarak kullanılırken 1970'lerin sonlarına gelindiğinde Alan MacDiarmid, Alan Heeger ve Hideki Shirakawa tarafından poliasetilenin yüksek elektriksel iletkenlik gösterdiği keşfedilmiştir. Bu keşif ile iletken polimer çalışmalarına ilgi artmış, polianilin, polipirol, politiyofen gibi birçok iletken polimer kimyasal ve elektrokimyasal yöntemle sentezlenmiş ve iletkenlik mekanizmaları aydınlatılmıştır.

İletken polimerler elektriksel, elektronik ve optik özellikleri açısından metallere benzeyen, sahip oldukları esneklik, dayanıklılık, işlenebilirlik ve mekanik özellikleri nedeniyle polimerik özellik gösteren sentetik metallerdir. Enerji depolama, polimer fotovoltaikler, elektrokromik aletler, görüntü teknolojileri, kontrollü salınım sistemleri, biyomedikal teknolojiler ve biyosensör uygulamaları gibi farklı birçok yerde kullanım alanına sahiptir. Bu kullanım alanlarını geliştirmek ya da yeni kullanım alanları açmak amacıyla farklı özelliklere sahip maddelerle iletken polimerler birleştirilerek yeni hibrit malzemeler oluşturulabilmektedir. Birbirinden çok farklı özelliklere sahip iki yapı taşının birleştirilmesiyle oluşturulan inorganik-organik hibrit polimerik malzemeler üzerine çok farklı bilim dallarında araştırmalar yapılmaktadır. Organik polimerik yapıya inorganik bileşenlerin dâhil edilmesiyle

oluşturulan bu hibrit malzemeler üzerinde özellikle organik sentez, kataliz, elektronik gibi alanlarda teknolojik uygulamalar için araştırmalar yapılmaktadır [1-2]

Bu çalışmada polimerleşebilir ünite ile inorganik redoks aktif grubun etkin ve kolay bir biçimde birleştirilmesi esas alınarak monomer tasarımı yapılmıştır. Literatürde benzer türevi bulunmayan tiyofen gibi kimyasal ve elektrokimyasal yollar ile polimerleştirilen grup ile inorganik ferrosenil ditiyofosfanat fonksiyonlandırılmış hibrit monomer ve polimer sentezlenmiştir. Polimerin elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında sentezlenen monomerin biyosensör olma kapasitesi incelenmiştir. Biyosensörler, temel olarak iki kısımdan oluşan ölçüm aletleridir. Biyoreseptör ve fizikokimyasal çevirici (transducer) olarak tanımlanan bu kısımlardan biyoreseptör, analit ile spesifik biyokimyasal etkileşimlere dayanan tanıma mekanizması sunar. Çevirici ise biyokimyasal reaksiyon sonucu oluşan hedef moleküller ile fizikokimyasal etkileşimlere girerek takip edilebilen, kaydedilebilen veya bilgi veren elektronik sinyaller oluşturur.

Elektrokimyasal dönüşüme dayalı bir biyosensörün fizikokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği çevirici kısım, genellikle tanıyıcı biyomolekülün immobilize edildiği bir polimer ile hazırlanır. Bu polimer, elektrokimyasal yükseltgenme/indirgenme reaksiyonlarının oluştuğu ve elektron transfer mekanizmalarının yer aldığı iletken özellikte bir polimer olmalıdır.

Ditiyofosfanat içeren maddenin (RF-Fc) ferrosen gibi katalitik redoks özelliği gösteren bir mediatör içeriyo olması biyosensör uygulaması için avantaj teşkil etmiş olsada, biyoreseptörün elektrot yüzeyine kovalent immobilizasyonu için primer amin (-NH₂) fonksiyonelliğine sahip grup içermiyor olması dezavantaj oluşturmuştur. Fonksiyonel primer amin grubuna sahip olan RF maddesi ile RF-Fc maddesi grafit elektrot yüzeyinde kopolimerleştirilerek dezavantaj ortadan kaldırılmıştır. Kopolimere glukoz oksidaz enzimi immobilize edilerek polimerin glukoz sensöründe çevirici eleman olarak uygulanabilirliği araştırılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 İletken Polimerlerin Tarihçesi

İletken polimerlerde yapılan ilk araştırmalar, Pohl, Katon ve çalışma arkadaşlarının ilk olarak yarı iletken polimerlerin sentezini ve karakterizasyonunu gerçekleştirdiği 1960'lı yıllara dayanmaktadır. İlginç elektriksel özellikler gösteren polimerik malzeme polisulfurnitritin, (SN)_x, yüksek iletkenliğinin keşfi iletken polimer araştırmalarına ilgiyi de beraberinde getirmiştir [3].

Poliasetilen, uzun yıllardır iletken olmadığı bilinen ve normalde siyah toz halinde bir polimerdir. H. Shirakawa, Ziegler-Natta katalizörü kullanarak metalik görüntüde ancak yeterince iletken olmayan gümüş renginde poliasetilen filmler hazırlamıştır [4].

İletken polimerlerin modern olarak geliştirilmesi 1977 yılında Amerikalı bilim adamları Heeger ve McDiarmid ile onların Japon meslektaşı Shirakawa'nın halojenler ile yapılan katkılamanın zincir-benzeri poliasetilene (PA) metalik özellikler kazandırıp bunun yanında bakır rengi film oluşumuna neden olduğunu keşfetmesiyle başlamıştır [5]. 1977 yılında H. Shirakawa, A.J. Heeger ve A.G. MacDiarmid sözü edilen poliasetilen filmlerin iyot, flor veya klor buharlarına tutularak ykseltendiğinde, iletkenliğin 109 kat artarak 105 S/m düzeyine çıktığını gözlemişlerdir [6]. Bu değer, yalıtkan karakterli teflonun iletkenliği olan 10-18 S/cm den çok yüksektir ve gümüş, bakır gibi metallere iletkenliği olan 10⁶ S/cm düzeyine yakındır. Shirakawa, Heeger ve MacDiarmid bu çalışmalarından dolayı 2000 yılı Kimya Nobel dln almışlardır.

Son yirmi yılda poliasetilenden daha iyi özellikleri olan yeni maddeler elde etmek ümidiyle polipirrol, polianilin, politiyofen, polifuran, gibi çok sayıda iletken polimer yapıları geliştirilmiştir [7].

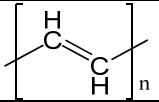
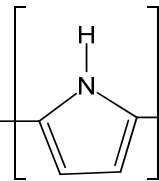
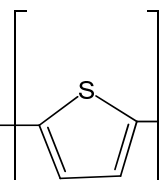
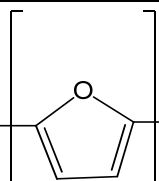
İletken polimerlerin keşfini takip eden yıllarda yapılan çalışmalarda iletken polimer iskeleti oluşturan konjuge π -sistemlerinin iletkenlik üzerindeki etkileri incelenmiştir. Yalıtkan-metalik form dönüşümlerinde katkılamanın rolü elektronik band teorisinden

yararlanılarak polaron, bipolaron ve soliton gibi kavramların anlaşılması ile açıklığa kavuşturulmuştur [8].

2.2 İletken Polimerlerin Yapısı

İletken polimer kavramı, kendi örgüsü içerisindeki elektronlarla yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayan polimerler için kullanılır [9]. C-C tek bağına sahip yapıda, sp^3 hibritleşmesi yapan karbon atomunun değerlik elektronları, dört hibrit orbitaline yerleşir, bu yapılar yalıtkandırlar. Çünkü C-C bağındaki elektronları uyararak oldukça yüksek enerji gerektirir ve bu bileşikler geniş band aralığına sahiptirler [10]. Oysa sp^2 ve sp hibritleşmesinin görüldüğü bileşiklerde, hibrit orbitallerinden başka hibritleşmeye katılmayan elektron içeren p orbitalleri de bulunur. Uzun konjugasyona sahip polimerlerde p orbitallerinin düşey örtüşmesiyle π bağları meydana gelir ve böylelikle metalik iletkenlik sağlanır. İletken bir polimerin temel özelliği polimerin omurgası (ana zincir) boyunca konjuge (ardışık sıralanmış) çift bağların olmasıdır. Konjuge yapıya sahip bazı iletken polimerler, doping maddeleri ve iletkenlikleri Tablo 2. 1 de gösterilmiştir [11].

Tablo 2.1: İletken Polimerlerin İletkenlik Değerleri ve Yapıları

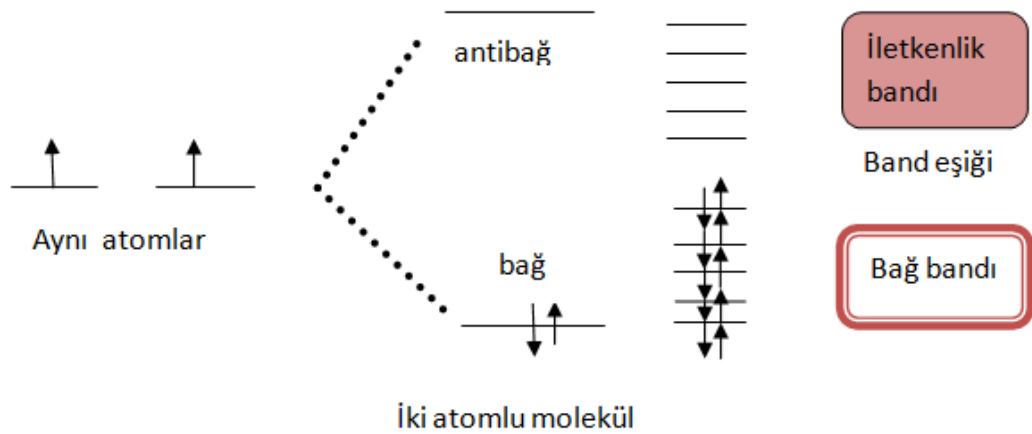
Polimer	Yapı	Doping Maddesi	$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Poliasetilen		I_2, Br_2, Li, Na AsF_5	10000
Polipirol		BF_4^-, ClO_4^-	500-7500
Politiyofen		BF_4^-, ClO_4^-	1000
Polifuran		BF_4^-, ClO_4^-	100

Konjugasyonda, karbon atomları arasındaki bağlar birbiri ardı sıra değişen tek ve çift bağlar şeklinde dizilmişlerdir. Her bir bağ kuvvetli bir kimyasal bağ olan “sigma” (σ) bağı içerir. İlaveyen, her çift bağda daha zayıf (% 30) ve daha az lokalize olmuş bir “pi” π bağı vardır.

Konjugasyon yüksek düzeyde iletkenlik için tek başına yeterli değildir. Konjuge çiftbağlı polimerlerin iletkenliği dop işlemiyle arttırılır. Polimer yapısına elektronlar verilerek ya da elektronlar alınarak polimer sırasıyla n-tipi ve p-tipi doplama yapılabilir. Elektron alınarak (yükseltgenme) ile polimer yapısı üzerinde “boşluk” olarak da adlandırılan artı yüklü merkezler oluşturularak polimerlerde iletkenlik kavramı açıklanabilir. Artı yüklü bir boşluğa başka bir yerden atlayan elektron, geldiği yerde de artı yüklü boşluk oluşturacaktır. Bu işlemler ard arda zincir boyunca veya zincirler arasında yinelenerek elektrik iletilir [12].

2.3 İletkenlik Mekanizması ve Bant Teorisi

İletkenlik özelliği elektronların serbestçe hareket etme özelliğidir. Buna göre elektronlar belli enerji düzeylerinde hareket ederler. Elektronların belli bir enerji düzeyinde bulunabilmeleri için belli bir enerjiye sahip olmaları gerekir. Birer elektronu bulunan benzer iki atomun biraraya gelerek oluşturduğu iki atomlu bir bileşiğin (H_2), bağ yapmadan ve bağ yaptıktan sonraki elektron düzeyleri şekil 2.1 de gösterilmektedir.



Şekil 2.1 : Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların buldukları enerji düzeyleri

Polimerlerde delokalize elektronlar tarafından sağlanan elektriksel iletkenlik metallerde ve yarı iletken sistemlerde olduğu gibi Band Teorisi ile açıklanır. Bu teoriye göre organik maddeler yüksek enerjili elektronlar ile iletkenlik bandı arasında geniş enerji aralığına sahip delokalize elektronlara sahiptirler ve bu nedenle yalıtıcıdır [13]. Bir metal atomunda, örneğin bir soy gaz atomunun aksine, valans (değerlik) orbitalleri dolu değildir. Bu yüzden N moleküler orbitalden oluşan band tamamen doldurulmayacaktır, fakat bütün moleküler orbitallerin enerji düzeylerinin üstünde bir düzey de boş olacaktır. Elektronların olduğu en yüksek enerjili band ile elektronların olmadığı en düşük enerjili band arasındaki enerji boşluğuna band gap denir. Elektronların olmadığı en düşük enerji bandına iletkenlik bandı (LUMO), elektronların olduğu en yüksek enerji bandına da valans band denir (HOMO). Metallerin iletkenliği kısmen doldurulmuş valans ya da iletim bandından veya bant aralığının sıfır olmasından kaynaklanmaktadır. İletkenlik mekanizmasının bant teorisiyle açıklanması Şekil 2.2 de gösterilmektedir.



Şekil 2.2 : Bant boşluğunun iletkenliğe etkisi

Bu sayede elektronlar, çok zayıf bir elektrik alan altında bile kolayca yüksek enerji seviyesindeki elektronlar ve düşük enerji seviyesindeki elektron boşlukları (holes) olarak yeniden düzenlenirler. Bu durum, yükün hızlı bir şekilde taşınımı için idealdir. Herhangi bir pozisyondan makroskopik boyutta delokalize olmuş iletim orbitaline enjekte edilen elektron aynı orbitali eşzamanlı olarak bu orbitalin başka bir bölgesinden terk edebilmektedir.

2.4 İletken Polimerlerin Katkılanması (Doping)

Elektronlar polimer zinciri boyunca farklı bağ uzunlukları ve yük taşıyıcılarının etkinliğinden dolayı polimer içinde ve polimer zinciri boyunca hareket edemezler.

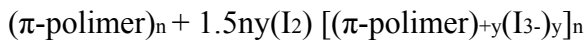
Doping yapma işlemi iletken polimerler hazırlamak için konjuge π bağlarına sahip olan bir polimer uygun bir reaktif ile indirgemek veya yükseltgemek ile gerçekleştirilir. Polimerlerde değerlik kabuğundaki elektronlar ya yükseltgen bir reaktif ile koparılır ve değerlik kabuğu pozitif hale getirilir ya da indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına bir elektron verilebilir. Bu işlemlerden yükseltgenmeye karşılık olan p- türü doping, indirgenmeye karşılık olan n- türü dopingdir. Doplama amacıyla kullanılan kimyasal maddelere dopant adı verilir. Dopantların yapısı iletken polimerlerin kararlılığında önemli rol oynar. Dop edici maddeler ve dopantlar ya güçlü indirgen ya da güçlü yükseltgen maddelerdir. Bunlar kolaylıkla iyonlar oluşturabilen inorganik tuzlar veya bileşikler, nötral moleküller, organik dopantlar ve polimerik dopantlar olabilirler [14].

2.4.1 Kimyasal katkılama

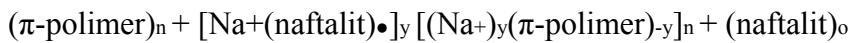
Poliasetilen ilk kez Natta tarafından 1963 yılında Ziegler katalizörü kullanılarak asetilenin polimerleştirilmesiyle siyah toz halinde elde edilmiştir. Önceleri çok fazla önemsenmeyen bu polimerik malzeme Shirakawa'nın aynı katalizörü kullanarak ince bir film elde etmesiyle önem kazanmıştır [15]. Bu araştırmacılar PA filminin I_2 ve AsF_5 ile katkılandırılmasıyla iletkenliğinin 10 kat arttığını ve metalik iletkenliğe sahip yeni bir malzeme elde edildiğini rapor etmişlerdir.

Yükseltgenme (p-tipi katkılama) ve indirgenme (n-tipi katkılama) reaksiyonları ile yürütülen katkılama aşağıda örneklendirilmiştir.

1. p-tipi katkılama:



2. n-tipi katkılama:



2.4.2 Elektrokimyasal katkılama

Kimyasal katkılama etkili ve basit bir yöntem olmasına rağmen genellikle kontrol edilmesi zordur. Yüksek oranda tamamlanmış katkılama oldukça iyi kalitede malzeme elde edilmesini sağlamaktadır. Ancak orta dereceli katkılama girişimleri çoğu zaman homojen olmayan katkılamayla sonuçlanmıştır. Elektrokimyasal katkılama bu sorunu çözmek için bulunmuştur. Elektrokimyasal katkılamada iletken polimere redoks yükünü elektrot sağlamaktadır. Bu esnada iyonlar çevredeki elektrolitten polimer yapının içine veya dışına difüzlenerak elektronik yükün dengelenmesini sağlarlar. Katkılamamanın derecesi elektroda uygulanan potansiyelle belirlenmektedir. Bu nedenle herhangi bir derecede katkılama elektrokimyasal hücrenin potansiyelinin sabit bir değere ayarlanması ve sistemin elektrokimyasal dengeye ulaşması yani hücre akımının sıfırlanması için yeterli süre beklenmesiyle sağlanabilmektedir

Benzenin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi ilk olarak 1968 yılında asetonitril çözücüsünde gerçekleştirilmiş, fakat elektrot yüzeyinde biriken ve siyah renkli çözünmeyen bu materyalin, elde edilen ilk PPP filmi olduğu anlaşılamamıştır[16].. Daha sonra 1987 yılında Satoh ve çalışma grubu CuCl_2 ve LiAsF_6 destek elektroliti kullanarak, benzenin elektrokimyasal polimerizasyonu ile bükülebilir, esnek bir malzeme olan PPP filmi elde etmişler ve bu filmin iletkenliğinin 100 S/cm olduğunu belirtmişlerdir [17]. Polipirolün elektrokimyasal olarak anyonik (p-doping) ve katyonik (n-doping) olarak dop edilmesi ile ilgili örnek aşağıda verilmiştir.

Anyonik Doping (p-doping)



Katyonik Doping (n-doping)

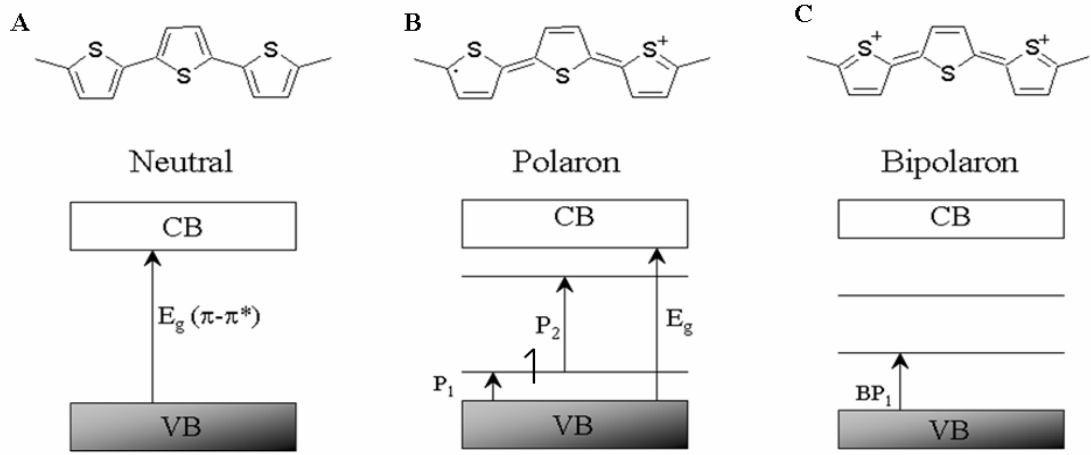


2.5 Polaron ve Bipolaron Oluşumu

Konjuge π bağlarına sahip bir polimerin yükseltgenmesi çift bağın parçalanmasına ve polimer zinciri üzerinde pozitif yüklü radikal oluşuma neden olur.

İletken polimerde polimer zinciri üzerinde yer alan bu yük taşıyıcıları polaron ya da radikal katyon olarak tanımlanır. Her bir polaronun bir tane gelmek üzere iki radikal formun birleşmesi yeni bir π bağını meydana getirir [18]. Böylece meydana gelen bipolarondaki π bağının enerjisi iki radikal katyon bağından daha karardır.

Bipolaronlardaki yüklerin hareketi yüksektir. Bipolaronlar iletkenliğe asıl yardımcı unsurlardır. Şekil 2.3 de politiyofenin nötral polaron ve bipolaron yapıları verilmiştir [19].



Şekil 2.3: Elektron geçişleri gösterilen tiyofen trimerinin geometrik yapısı. A) Nötral B) Polaron C) Bipolaron

2.6 İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerler π sisteminin indirgenmesi ve yükseltgenmesiyle dop edilerek iletkenlik sağladıkları için sentez sırasında monomerin yapısında yer alan π elektronları oldukça önemlidir.

Monomer maddesi aromatik ya da karbon-karbon bağ yapısında olan iletken polimerlerin sentezinde yapıdaki π konjugasyonun uzatılması çok önemlidir.

İletken polimerlerin sentezinde başlıca iki yöntem kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyondur.

2.6.1 Kimyasal Polimerizasyon

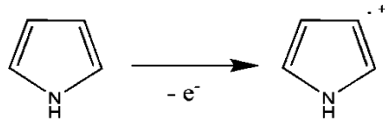
Kimyasal yöntemle iletken polimer sentezinde monomer yükseltgen indirgen ya da katalizör kullanılarak polimerleştirilir. Yükseltgen veya indirgen madde genellikle asit, baz ya da tuzdur. Büyöntemde uygun doping maddesi veya katalizör kullanımına polimerleşme sırasında polimerin konjuge bağlarının muhafaza edilmesine dikkat

edilmelidir. Kimyasal polimerizasyonun ucuz ve istenilen miktarda ürün elde etmek gibi avantajının yanında ürün safsızlığı yükseltgenme basamağının kontrol edilememesi gibi dezavantajı da vardır.

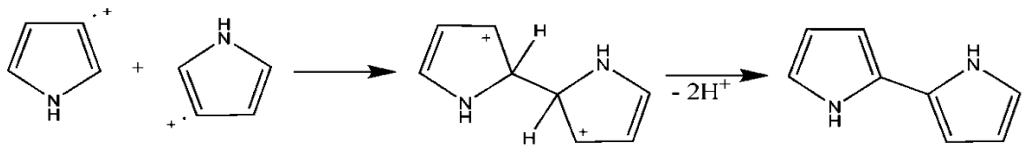
Örneğin bir çalışmada, çözücü olarak metanol, doping maddesi olarak 2,5 M FeCl₃ kullanılarak pirolün kimyasal yöntemle polimeri hazırlanmış ve iletkenliğinin 190 S.cm⁻¹'e ulaştığı belirlenmiştir [20].

Pirolün polimerleşme mekanizmasında ilk basamakta okside olan pirol monomerleri radikal katyonu oluşturmaktadır. İkinci basamakta radikal katyon komşu radikal katyonla eşleşir ve dimerler oluşur. Monomerlerin yeniden oksidasyonu ve diğer radikal katyonları ile eşleşmesiyle bipirol dimerler birbiriyle bağlanır ve polimer zinciri uzar. Şekil 2.4 de polimerizasyon basamakları gösterilmiştir.

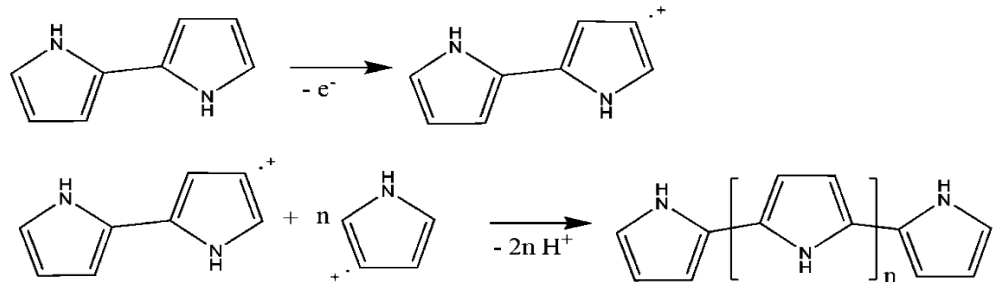
1. Monomer Oksidasyonu



2. Radikal Katyonlarının Birleşmesi



3. Zincir Büyümesi

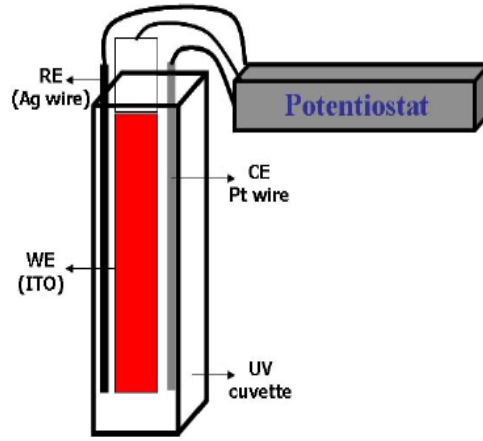


Şekil 2.4 : Pirolün kimyasal polimerizasyonu

2.6.2 Elektrokimyasal Polimerizasyon

Elektropolimerizasyon düzeneğinde elektrotlar, elektroliz hücresi, elektrolit, monomer ve çözücü bulunur. Elektrotlar çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrottur. Şekil 2.5 de elektropolimerizasyon düzeneği gösterilmiştir.

Elektroliz hücresine konan monomer çözeltisinin uygun voltamogramı alınır ve sabit potansiyel ya da sabit akımda polimerleşme sağlanır. Elektrokimyasal polimerleşmede çalışma elektrodu olarak, karbon, altın, platin elektrotlar kullanılır. Referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanılır. Monomerin indirgenme yükseltgenme potansiyel aralığında reaksiyon vermeyen destek elektrolit kullanımı iletkenliği artırır.



Şekil 2.5 : Elektropolimerizasyon Düzeneği

Elektrokimyasal polimerleşmede kontrollü potansiyel veya akım uygulaması (sabit potansiyel ve sabit akım elektroliz), başlangıcı ve bitiş basamaklarının kontrol edilebilmesi gibi üstünlükleri vardır. Bu yüzden kimyasal yöntemle göre daha saf, yan ürünlerden ve kirlilikten arınmış ürünler elde etmek mümkündür [21].

2.7 Voltametrik Yöntemler

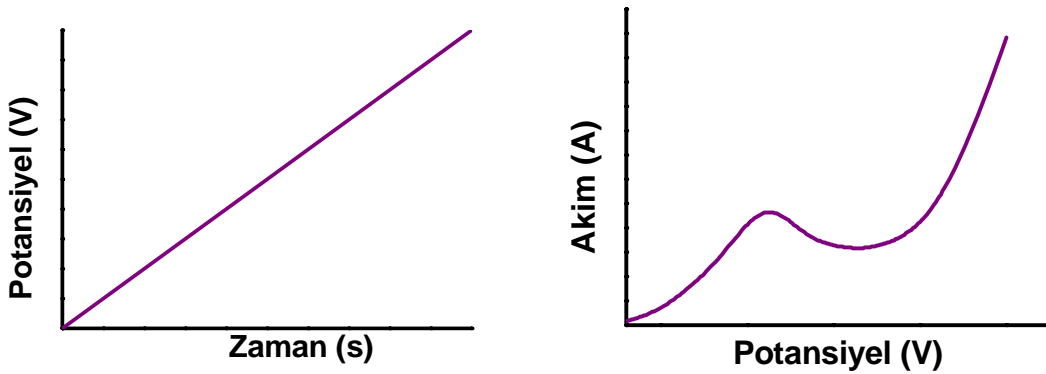
Dengede bulunan elektrot/çözelti sistemi akım veya gerilim uygulanarak bozulduğunda sistemin yeniden dengeye ulaşabilmesi için gösterdiği davranışların incelendiği yöntemlere “voltametrik yöntemler” denir. Bu yöntemlerde elektrotlardan birine elektriksel etki yapılarak sistemin verdiği cevap ölçülür. Bu cevap sistemin özellikleri hakkında bilgi verir. Genel olarak elektrokimyasal yöntemlerde akım, gerilim ve zaman parametreleri bulunur ve bu parametreler yöntemin adını belirler. Örneğin voltametri, kronoamperometri ve kronokulometri gibi yöntemlerde sırası ile gerilim akım, zaman-akım ve zaman-yük parametreleri arasındaki ilişki anlatılmaktadır.

Voltametrik yöntemde çalışma elektrotu üzerinde maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucunda akım oluşur. İndirgenmeden dolayı oluşan akıma katodik

akım, yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma ise anodik akım denir. Bu yöntemle herhangi bir maddenin elektrokimyasal davranışının incelenmesi elektrotta uygulanabilecek gerilim aralığının sınırlarına, kullanılan çalışma elektroduna, kullanılan çözücü ve destek elektrolitin türüne bağlıdır [21].

2.7.1 Doğrusal Taramalı ve Dönüşümlü Voltametri

Doğrusal taramalı voltametri (DTV) elektroaktif bir madde içeren durgun bir çözeltide bir çalışma elektrotu ile karşılaştırma elektrotu arasına zamanla doğrusal olarak değişen bir gerilim programı uygulanır ve çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasında oluşan akım ölçülür. Elde edilen gerilim-akım cevap eğrisine “doğrusal voltammogram” denir. Çalışma elektrotuna uygulanan gerilim elektroaktif maddenin indirgenme veya yükseltgenme gerilimine ulaşınca elektrot yüzeyindeki maddenin çok hızlı tüketilmesi akımda artışa neden olur. Bu işlem elektrot yüzeyi ile çözelti arasında bir derişim farkı doğurur. Bunun sonucu olarak çözeltiden elektrot yüzeyine difüzyonla kütle aktarımı başlar. Difüzyonla kütle aktarımı, elektron aktarım işleminin hızı ile yarışamadığından akımda üstel bir düşüş gözlenir ve bir pik elde edilir. Şekil 2.6 da doğrusal taramalı voltametri örneği verilmiştir.

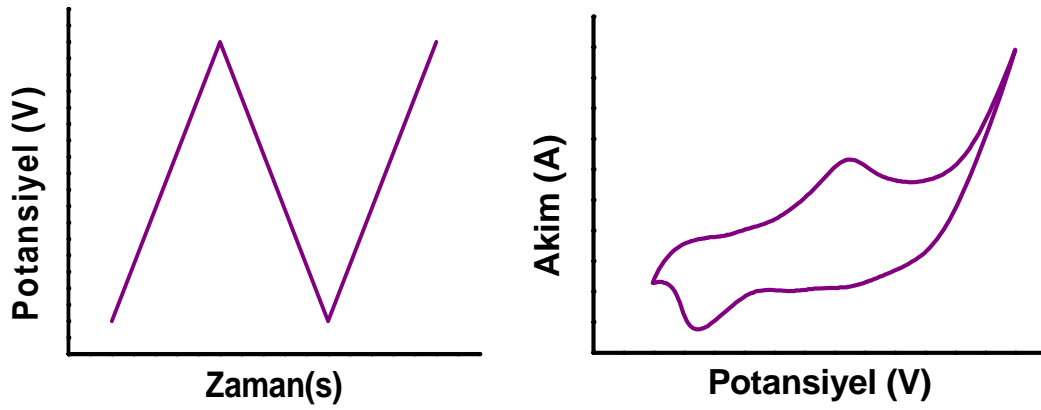


Şekil 2.6 : Doğrusal taramalı voltametri gerilim taramasının zamanla değişimi ve elde edilen voltogram

Dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi doğrusal taramalı voltametri yönteminin tamamlayıcısı gibi düşünülmektedir. İleri yönde uygulanan gerilim taraması istenen bir değerden sonra ters çevrilerek analitin hem yükseltgenme hem de indirgenme özelliklerinin aynı anda incelenmesi avantajını sağlamaktadır. Bu yöntemde elde edilen cevap eğrisine de ‘dönüşümlü voltammogram’ denir. Bu yöntemde ileri ve geri yöndeki gerilim tarama hızları aynı tutulabildiği gibi istendiğinde farklı tarama hızları

da kullanılabilir. Ayrıca ileri ve geri yöndeki gerilim taraması bir kez yapılabildiği gibi birçok kez de yapılabilir. Bu durumda çok döngülü dönüşümlü voltammogramlar elde edilir.

Dönüşümlü voltammogramların ayrıntılı incelenmesiyle bir sistemin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgenebileceğini (reaksiyon mekanizmasını), elektrokimyasal açıdan tersinir-yarı tersinir-tersinmez özelliğini, elektrot tepkimesini izleyen bir çözelti tepkimesinin olup olmadığını, oluşan ürünlerin kararlılığını, elektrot tepkimesine giren maddelerin veya ürünlerin elektrot yüzeyine tutunup tutunmadıklarını anlamak mümkündür [21]. Şekil 2.7 de dönüşümlü voltametri örneği verilmiştir.



Şekil 2.7 : Dönüşümlü voltametri de gerilim taramasının zamanla değişimi ve elde edilen voltogram

2.7.2 Kronoamperometri

Bu teknik, çözeltiliye daldırılmış olan çalışma elektrodu potansiyelinin ani olarak değiştirilmesi ile durgun ortamda akım–zaman ilişkisinin gözlenmesine dayanır.

Başlangıçta çözeltiliye O maddesinin olduğu ve $O + ne \rightarrow R$ reaksiyonunun gerçekleştiği durumda, öncelikle çalışma elektroduna herhangi bir redoks reaksiyonunun olmadığı E_1 potansiyeli uygulanır. Sonra aniden elektrodun potansiyeli E_2 'ye değiştirilir. CV voltamogramının pik potansiyelinin ötesinde bir potansiyelde E_2 potansiyeli seçilir. Potansiyel E_2 de sabit tutulur. Bu potansiyelde oluşan akımın zamanla değişimine bakılır. Oluşan akım Cottrell eşitliği ile verilir.

$$i = n F A C^b M \quad M = D^{1/2} / \pi^{1/2} t^{1/2}$$

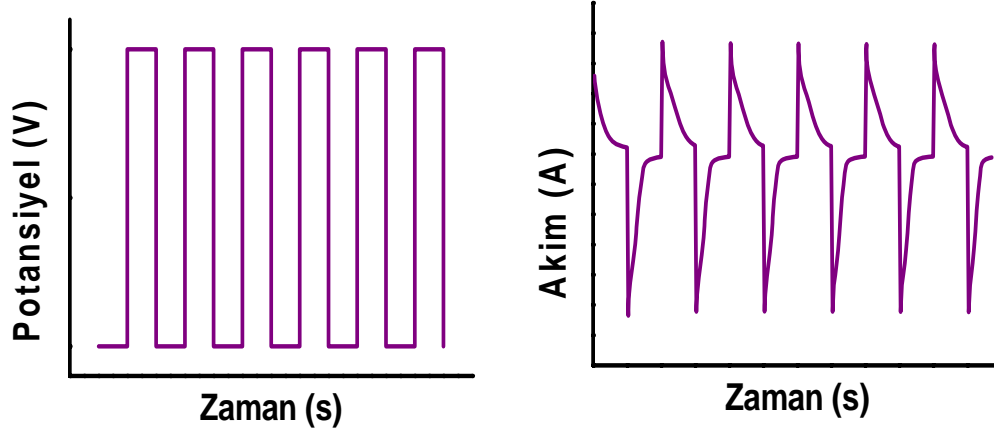
i = Ölçülen faradaik akım

n = Elektron sayısı

C^b = Analit derişimi

A = Elektrot aktif bölge

M = Sensör yüzeyine transfer olan kütle



Şekil 2.8 : Kronoamperometride potansiyel zaman ve akım zaman ilişkisi

Kronoamperometri tekniği kullanılarak, bir maddenin difüzyon katsayısı, elektron aktarım reaksiyonunun hız sabiti, elektrot reaksiyonunun mekanizması, elektron aktarım basamağına eşlik eden bir kimyasal reaksiyonun hız sabiti bulunabilir. Elektrotta bir adsorpsiyon olayı meydana gelip gelmediği belirlenebilir.

2.8 İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

İletken polimerlerin korozyon önlemede kullanılma fikri ilk olarak MacDiarmid tarafından 1985'te ortaya atılmıştır. İletken polimerlerin metal yüzeylere kuvvetli adsorpsiyonu bilinmektedir. Metal yüzeyde oluşturulan PAN kaplamaların, metal ile kaplama arasında yük transferi açısından ideal olmayan yarı iletken davranışı göstererek yüzeyi pasivize etmesi sonucu korozyon direnci oluşturdukları DeBerry ve Viehback tarafından rapor edilmiştir [22].

Gelecek vadeden en önemli uygulama alanlarından birisi elektrokromik özellikleridir. Elektrokromizm, malzemenin tersinir olarak elektrokimyasal yöntem ile yükseltildiğinde veya indirildiğinde optik özelliklerinde değişim gözlenmesi

olarak tanımlanabilir. Elektrokromik malzemelerin geçirgenliklerinin kontrollü ve tersinir bir şekilde değiştirilebilmesi ve elektrokromik malzemelerin kromojenik malzemeler içerisinde özel olmasını sağlamıştır. Temel olarak elektrokromik özellik gösteren malzemeler; metaloksit filmler, moleküler boyalar ve organik polimerler olarak sınıflandırılmaktadır.

Katodik elektrokromik malzemeler indirgenmiş düzeylerinde, anodik elektrokromik malzemeler ise yükseltgenmiş düzeylerinde renklenmektedir. Elektrokromik filmin rengi ise malzemenin cinsine, kristal yapısına, kullanılan iyonla göre değişmektedir. Eğer elektrokromik bir malzeme ikiden fazla redoks düzeyine kimyasal olarak ulaşabiliyor ise farklı renkler sergileyebilmektedir. Bu malzemeler “polielektrokromik” malzemeler olarak adlandırılmaktadır. Genellikle çoğu malzeme tek bir redoks düzeyine sahiptir ve bu malzemelerin rengi uygulanan gerilim ile farklı bir renge dönüştürülemez. Bununla beraber uygulanan gerilimin şiddetinin değiştirilmesi ile malzeme daha koyu ya da daha açık renklere sahip olabilmektedir. Elektrokromik malzemeyi renklendirmek için gerekli gerilim 2 volt kadar düşük olduğu için özellikle yaz aylarında klimalar için harcanan enerjinin elektrokromik pencereler kullanılarak yarı yarıya düşürüldüğü rapor edilmiştir. Elektrokromik malzemelerin, kasklar, güneş gözlükleri, reklam panoları, araba cam aynaları, hesap makineleri, uçak camları gibi birçok yerde uygulama alanına sahip olmasına rağmen üretim maliyetinden dolayı kullanımı sınırlı durumda bulunmaktadır. 1990 yılından bu yana birçok firmanın ticari olarak elektrokromik cam üretimine başlamış olduğu bilinmektedir [23].

İletken polimerlere verilen farklı gerilimlerde farklı renklere sahip malzemeler elde edilebilir. Bu renk farklılığı bir polimer için üç dört renkten de fazla olabilir. Şu an bu malzemeler renk değiştiren akıllı camlar olarak kullanım alanı bulmuştur. Gün ışığından rahatsız olduğunuz vakit perde kullanmaksızın gün ışığının bulunduğu mekâna girmemesini uygulayacağınız küçük bir potansiyel ile camınızın rengini değiştirerek sağlayabilirsiniz. Bu renk seçimi tamamen kullanıcının zevkine kalmıştır. Yolculuk sırasında sizi daha iyi görmeleri için veya canınız sıkılıp da arabanızın rengini değiştirmek istediğiniz zaman yine bu polimerler yardımınıza koşabilir.

Son dönemde yapılan araştırmalar iletken polimerlerin bir başka enerji depolama formu olarak süper kapasitörlerde de kullanılabilirliğini ortaya koymuştur. İnce film halinde iletken polimer kaplanmış substratlar kullanılarak dizayn edilen hızlı şarj-

deşarj özelliklerine sahip kapasitörler ile 250 F/g spesifik kapasitans değerleri elde edilmiştir.

Özellikle savunma ve askeri alanda kullanılması düşünölen bu teknolojiye iletken polimerlerle kaplanmış bir kıyafet veya kamuflaj ortama uygun olarak renk değiştirecektir. Bu da bulunduğunuz ortamda kolaylıkla kamufla edilmenizi sağlayacaktır. Hâlihazırda kullanım alanı bulduğu bir diğer alan ise radara yakalanmayan araçlardır. Radarda gönderilen sinyalin bir nesneye çarptıktan sonra yansıyan kısmının tekrar ölçölmesi o nesnenin yerinin belirlenmesini olanaklı kılarken bu malzemeler ile kaplı bir uçakta veya tankta radar sinyalleri gönderdiğinizde bu polimer radar sinyallerini absorbe edecek ve böylece geri yansıyan bir sinyal olmadığından sanki ortamda hiçbir şey yokmuş izlenimi verecektir.

Polimerik ışık yayıcı diodlar (polymer light emitting diode, PLED) olarak kullanıma sunulan bu yeni teknolojik malzemeler sayesinde ise parlak renkler elde edilebilmektedir. Ampul gibi ışık veren, esnek, hafif ve de çok ince (bir saç telinin yüzde biri kadar) olan bu malzemeler şimdiden birçok kullanım alanı için (özellikle aydınlatma sektörü) potansiyel malzemeler olacaktır. Hali hazırda bugün kullandığımız ve çevreyi kirleten malzemeler (ağır metaller ve gazlar) yerine kullanılabilirlerdir. Yine aynı şekilde gece yolculuğunda arabanın etrafına yerleştiren PLED ile yolculukta farkedilebilirliğiniz artacağı gibi bu malzemelerin yakın gelecekte televizyon ve dizüstü bilgisayar ekranlarında da kullanımı mümkün olacaktır.

Radio Direction and Ranging (RADAR) belirli bir hedeften seken elektromanyetik dalgaların alıcı tarafından sinyal analizi yapılarak söz konusu hedefin uzaklığı, yönü ve hızının tespit edilmesi prensibiyle çalışır. Yüzeylerde elektromanyetik dalgaların yansıması obje ile ortam (genellikle hava) arasında keskin empedans farkları olması durumunda gerçekleşir. En dikkate değer empedans farklılıkları metaller ve hava arasında görölmektedir. Metaller gelen sinyali geri saçmak (re-radiate) eğilimindedirler. İletken polimer kamuflaj ise yansıma özellikleri bakımından devamlı olarak değişken empedans gösterdiğinden daha farklı bir şekilde çalışmaktadır. Kamuflaj malzemesi olarak iletken polimer dokuma, kanatları yada herhangi bir keskin kenarı olmadığından çevre birimlerinden (ağaç, tepe vb.) ayırt edilememektedir ve gelen mikrodalga ışımının %50'inden fazlasını absorblamaktadır.

Polipirol kaplanmış fiberlerin mikrodalga (100 Mhz-12 Ghz) özellikleri hakkında araştırmalar yapılmış olup absorplayıcı antenler, Salisbury ekranları, kamuflej ve diğer kalkan özellikleri gibi askeri uygulamalar için geliştirme faaliyetleri ilgi çekmektedir [24].

Glukoz, üre, kolesterol ve laktat gibi kandaki metabolitlerin tayini klinik tanı için önemli rol oynamaktadır. İletken polimer tabanlı kimyasal sensörler ve biyosensörler materyallerin optik ve elektrik özelliklerinde meydana gelen hassas değişimleri de kullanmaktadır [25]. İletken polimerler biyosensörlerin geliştirilmesinde asıl ilgiyi enzim immobilizasyonu için uygun matriksler oluşturmaları nedeniyle çekmişlerdir. Tanı amaçlı hayati analitlerin tayininde cevap süresi, hassasiyet, çokyönlülük gibi biyosensör özelliklerinin geliştirilmesinde rol oynamışlardır [26].

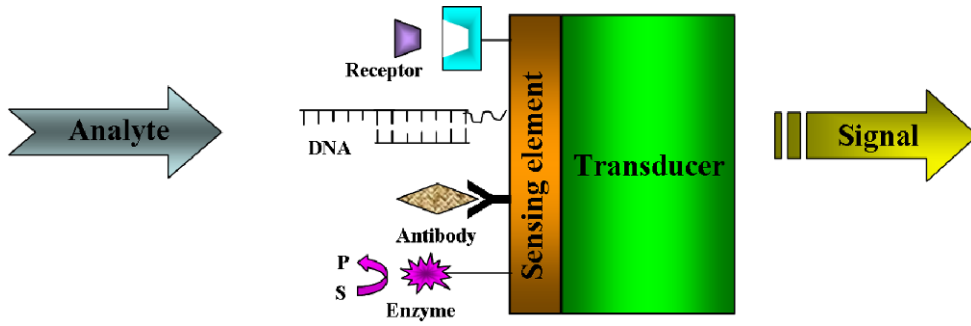
İletken polimerlerin önemli bir diğer avantajı da elektrokimyasal sentez ile polimerin elektrot yüzeyine direk olarak biriktirilmesi esnasında eşzamanlı olarak enzim immobilizasyonunun da mümkün hale gelmesidir. Böylece immobilize enzimin boyutsal dağılımı, film kalınlığı ve enzim aktivitesinin ayarlanması polimerin durumu değiştirilerek kontrol edilebilmektedir [27].

2.9 Biyosensör Uygulamaları

2.9.1 Biyosensörler

Fizyolojik sıvılarda karbonhidrat analizi, belirli hastalıkların tanısı ve ilaçların etkilerinin belirlenmesinde önemlidir. Örneğin, kan glukoz konsantrasyonunun bilinmesi, diyabet hastalığının izlenmesinde gereklidir ve rutin olarak yapılan analizdir. Glukoz, hayvan ve bitkilerin başlıca bileşenlerinden biridir. Glukozun nicel tayini biyokimya, klinik kimya, gıda ürünleri ve fermantasyonda çok önemli yere sahiptir. Refraktif indeks, Ultra Violet (UV) ve kolorimetri gibi geleneksel karbohidrat tayin yöntemlerinin seçimliliği yoktur ve duyarlılık düşüktür [28]. Kromatografik metotlar ya da kapiler elektroforezde kullanılan dedektöre bağlı olarak kompleks matrikslerde tayinler zor olabilmektedir, çünkü çok fazla sinyal algılanır ya da bazı analitler için tayin limitleri uygun değildir ve analitlerin türevlendirilmesine ihtiyaç duyulur. Ancak, uygun doku, mikroorganizma ya da enzimlerin biyobileşen olarak kullanıldığı biyosensör sistemleri ile bu tip sınırlamalar ortadan kaldırılabilmektedir [29].

Biyosensörler, analit konsantrasyonu ile orantılı ölçülebilir bir sinyal oluşturmak için, bir biyolojik tanıyıcı ve bir fiziksel iletici sistemi birleştiren analitik cihazlardır. Bir biyosensörün genel prensibinde, biyolojik tanıyıcı hedef bileşiğe yanıt verir ve iletici sistem biyolojik cevabı, elektrokimyasal, optik, akustik, mekanik, kalorimetrik ve elektronik olarak ölçülebilen ve analit konsantrasyonu ile ilişkilendirilebilen bir sinyale çevirir [30]. Şekil 2.9 da temsili biyosensör şekli verilmiştir.



Şekil 2.9: Biyosensör Şeması

Biyosensör sistemleri üç temel bileşenden oluşmaktadır. Bunlar; seçici tanıma mekanizmasına sahip "biyomolekül/biyojan", bu biyoajanın incelenen maddeyle etkileşmesi sonucu oluşan fizikokimyasal sinyalleri elektronik sinyallere dönüştürebilen "dönüştürücü" ve "elektronik" bölümlerdir. Bu bileşenlerden en önemlisi, tayin edilecek maddeye karşı son derece seçimli fakat tersinir bir şekilde etkileşime giren, duyarlı biyolojik ajandır [31].

Tayin edilmek istenen analite karşı spesifik, hızlı bilgi veren, kullanımı basit olduğu için kalifiye operatör gerektirmeyen, taşınabilir, kolayca üretilebilen ve numunenin minimum düzeyde önişlemini gerektiren cihazlar oldukları için tanı teknolojilerinde yeni bir akımın öncüleridirler.

İdeal bir biyosensör aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

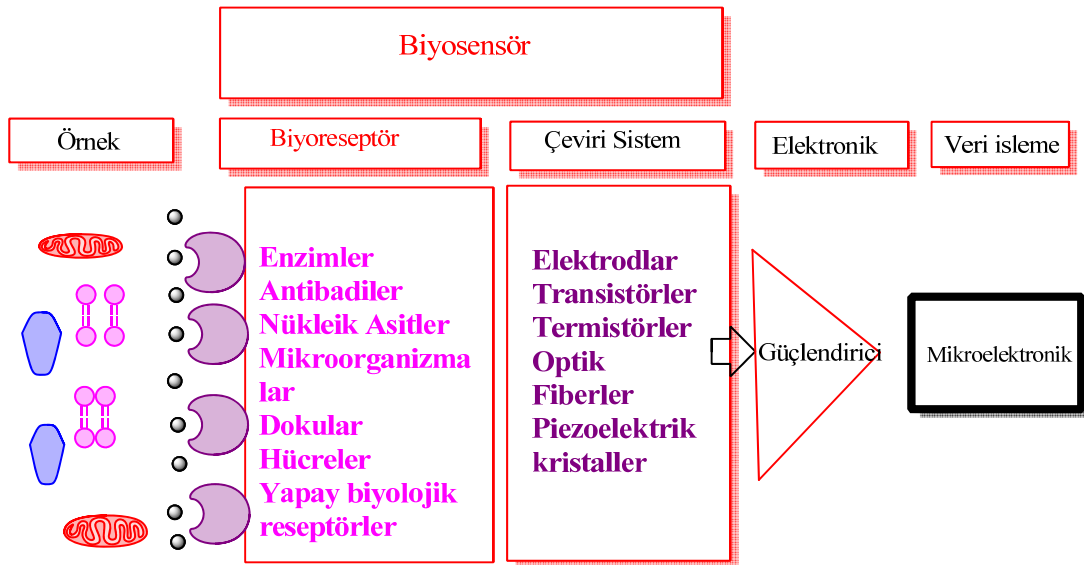
1. Biyokatalizör analizin amacına yönelik olarak çok hassas ve spesifik olmalı, normal saklama koşullarında kararlı olmalı ve belirli analiz sayısı boyunca kararlılığını korumalıdır.
2. Reaksiyon karıştırma, pH ve sıcaklık gibi bazı parametrelerden bağımsız olmalıdır. Numunelerin önişlem gereksimi en az seviyede olmalıdır.

3. Biyosensör cevabı tekrarlanabilir, hatasız ve hassas olmalıdır.
4. Klinik analizlerde kullanım olasılığına karşı biyosensörün probu küçük ve biyouyumlu olmalıdır. Ayrıca toksik ya da antijenik etki göstermemelidir. Eğer fermentörlerde kullanılacaksa steril edilebilir olmalıdır.
5. Tamamlanmış biyosensör ucuz, küçük, portatif ve yarı-nitelikli operatörler tarafından kullanılabilir olmalıdır.

2.9.2 Biyosensörlerin Çalışma Mekanizması

Biyosensör mekanizmasında biyolojik olarak aktif ajanın analit ile reaksiyon sonucu meydana gelen fizikokimyasal değişimlerin uygun bir çevirici (transducer) yardımıyla elektriksel sinyale çevrilmesi gereklidir. Clark ve Lyons'un geliştirdiği birinci nesil biyosensörlerde elektron alıcı olarak oksijen kullanılırken, ikinci nesil biyosensörlerde elektron alıcı olarak redoks medyatörleri kullanılmaya başlanmıştır [31].

Üçüncü nesil biyosensörlerde enzimin indirgenme yükseltgenme merkezi ile elektrot yüzeyi arasında doğrudan elektriksel iletişim sağlanmış ve indirgenme yükseltgenme medyatörlerine gereksinim kalmamıştır.



Şekil 2.10: Biyosensörlerin çalışma prensibi

Biyosensörlerde Şekil 2.10 da gösterildiği gibi biyobileşen olarak enzimler yanında doku kültürleri, mikroorganizmalar, organeller, antikolar ve nükleik asitler de

kullanılabilmekte ve ölçme tekniğine göre amperometrik, potansiyometrik, termal, piezoelektrik, akustik veya optik sensörler olarak adlandırılmaktadırlar.

2.9.3 Biyosensör Türleri

2.9.3.1 Amperometrik Esaslı Enzim Sensörleri

Amperometrik biyosensörler, analit veya reaktantın, genellikle sabit potansiyel altında yükseltgenmesi ya da indirgenmesi sonucu oluşan akımı ölçerler.

Tayin edilecek madde yükseltgeninceye (veya indirgeninceye) kadar hücreye uygulanan gerilime bağlı olarak elde edilen akımda ani bir değişim ile bir pik oluştuğu gözlenir. Pik akımının yüksekliği doğrudan elektroaktif türün derişimiyle orantılıdır. Uygun yükseltgenme (veya indirgenme) gerilimi biliniyorsa o gerilim değeri uygulanarak akım değerinin değişimi de izlenebilir. Bu şekilde yapılan analizler amperometrik analiz olarak bilinir. Amperometrik sensörlerin fonksiyonel bir biçimde çalışmasında en önemli faktör çoğunlukla oksidaz ya da dehidrojenaz tabanlı katalitik biyomolekül ile elektrot yüzeyi arasındaki elektron transferidir. Elektron transferinde en çok kullanılan mekanizmalar arasında medyatörlü elektron transferi vardır ve elektrot yüzey modifikasyonlarında iletken polimerler önemli rol oynamaktadır. Elektrokimyasal yöntemlerle yüzeyde oluşturulan iletken polimer filmlerin elektron transfer mekanizması üzerindeki etkisi henüz tam olarak anlaşılammış ve açıklanamamış olmasına rağmen enzim immobilizasyonu için kullanılan bazı iletken polimer filmler sensör cevabındaki duyarlılığı belirli türler için önemli ölçüde arttırmaktadır [32].

2.9.3.2 Potansiyometrik Esaslı Enzim Sensörleri

Potansiyometri bilindiği gibi en genel anlamda bir çalışma ve referans elektrot arasındaki potansiyel farkının ölçümünü esas alır. Elektrod potansiyelinin belirlenmesi doğrudan analit konsantrasyonunu tanımlar. Elde edilen sinyal Nerst Kanunu uyarınca konsantrasyonun logaritması ile orantılıdır. Potansiyometrik enzim elektrodlarında kullanılan temel sensörler pH ya da tek değerlikli iyonlara duyar cam elektrodlar, anyon ya da katyonlara duyar iyon seçimli elektrodlar ve karbondioksit ya da amonyağa yönelik gaz duyar elektrodlardır. Potansiyometrik esaslı enzim elektrodları

söz konusu sensörler üzerine bir veya birden çok enzimin uygun immobilizasyon yöntemleriyle genelde pratik metodlarla monte edilmesiyle hazırlanır [33].

2.9.3.3 Kondüktometrik Biyosensörler

Genel anlamda dışarıdan akım uygulanması suretiyle iki elektrod arasındaki iyon hareketinin ölçülmesi prensibine dayanan biyosensörlerdir. Kondüktometrik biyosensörlerde algılama birbirine çok yakın iki mikro elektrot arasındaki boşluğun kimyasal seçicilik sağlayan biyolojik bir molekül ile modifikasyonu ile sağlanmaktadır. Analit, seçici ajana bağlandığında immobilize filmin iletkenliği değişmektedir. Elektrotlar arasına düşük genlikli sinüs dalgasının uygulanması büyüklüğü filmin iletkenliği ve dolayısıyla analit konsantrasyonuyla orantılı ölçülebilir akım oluşmasına neden olmaktadır [34].

2.9.3.4 Optoelektronik Biyosensörler

Optoelektronik biyosensörlerde optik lifler üzerine uygun bir biyomolekül immobilize edilir. Analit ile optik fiberler üzerine immobilize edilen biyolojik molekülün etkileşmesi ile yüzeyde madde birikimi, ışık absorpsiyonu veya lüminesansa bağlı olarak fiber içerisindeki ışığın optik özelliklerindeki değişim incelenerek analiz yapılmaktadır [35].

Bu tip sensörler fiberi çevreleyen ölçüm ortamı nedeniyle ışık absorpsiyonu, dalga boyu veya kırılma indeksi gibi optik parametrelerde meydana gelen değişimleri belirleyebilmektedirler.

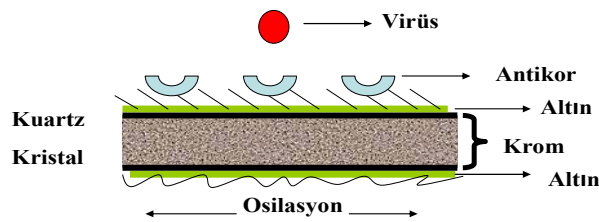
2.9.3.5 Kalorimetrik Biyosensörler

Kalorimetrik biyosensörlerin temel ilkeleri bir enzimatik reaksiyondaki entalpi değişiminden yararlanarak substrat konsantrasyonunu belirlemekten oluşur. Genel olarak enzimatik reaksiyonların ekzotermik doğasından yararlanır. Enzimatik reaksiyon sonucu meydana gelen sıcaklık değişimi ile substrat konsantrasyonu arasındaki doğrusal ilişkiden sonuca ulaşılr.

2.9.3.6 Piezoelektrik Biyosensörler

Bu sensör tipinin çalışma prensibi salınım yapan bir kristal üzerine madde birikimi sonucu titreşim frekansındaki azalmanın ölçülmesidir. Piezoelektrik kristal analite bağlanabilecek ya da reaksiyon verecek bir materyal ile kaplanarak aktif hale getirilir [35].

Piezoelektrik sensörlerde sensör seçiciliği, kristal yüzeyindeki madde ile spesifik bir etkileşime sahip analitin birikimiyle ilgilidir. Piezoelektrik biyosensörler virüslerin tayininde kullanılabilirler.

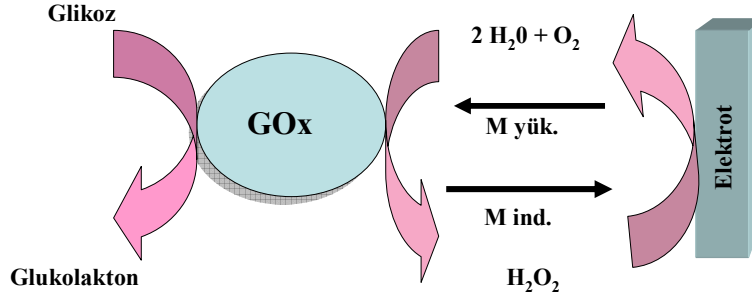


Şekil 2.11: Piezoelektrik biyosensör şeması

2.9.4 Amperometrik Biyosensörlerde Elektron Transfer Mekanizması

Amperometrik biyosensörlerin tasarımı için redoks enzimi ve elektrotlar arasındaki elektron transfer prosesi; enzim substratının ya da ürünün elektroaktivitesini (birinci nesil); redoks medyatörlerinin serbest halde ya da immobilize olarak biyo molekülle kullanımını (ikinci nesil), ya da enzimin redoks aktif bölgesi ile elektrot yüzeyi arasında direk elektron transferini (üçüncü nesil) baz alır.

Birinci nesil biyosensörler doğada, substratın oksidasyonu sonucu indirgenmiş duruma geçen enzimlerin birçoğunun prostetik grubunun serbestçe difüzlenebilen bir kosubstrat tarafından geri kazanılması prensibinden yararlanmaktadır. Bazı kosubstratlar elektrot yüzeyinde indirgenip yükseltgenebildiğinden enzim ile çevirici arasında “elektron transfer ajanı” olarak kullanılabilir. Enzimin kosubstratının konsantrasyonundaki azalma veya kosubstrat ile prostetik grup etkileşimi sonucu oluşan ürün konsantrasyonundaki artış substrat eklenmesiyle uygun bir çalışma potansiyeli altında ölçülen akım ile saptanabilmektedir. Şekil 2.11 de Glukoz Oksidaz (GOx) enzimi ile elektrot arasında indirgenip yükseltgenebilen mediatörün işlevi gösterilmektedir.



Şekil 2.12 : Enzim ve elektrot arasında mediatörlü elektron transferi[36]

Direk elektron transferinde ise enzim ve çevirici yüzey arasında elektronik açıdan doğrudan bir iletişimin olduğu elektron transfer mekanizmasıdır ve elektron transferi substratın ürüne dönüşmesiyle neredeyse eşzamanlı olarak gerçekleşir. Redoks enzimi bir elektrokatalizör gibi davranarak substrattan elektroda elektron transferini hızlandırmaktadır. Bu elektron transfer mekanizmasıyla çalışan biyosensörlerin enzimin redoks potansiyeline yakın potansiyelde çalışması ile girişim yapan reaksiyonlardan daha az etkilenmesi daha seçici olmalarını sağlamaktadır. Ayrıca elektrot yüzeyi ile biyomolekül arasındaki yüksek bütünlük duyarlılığın artmasına da neden olmaktadır.

İletken polimerler ile hazırlanan yüzeylerdeki konjuge π -sistemleri sayesinde prostetik grup ve elektrot arasında molekülerin kablolanması, enzimin prostetik grubunun çıkarılıp pirolkiolin kinon (PQQ) gibi iletken bir uzatma koluyla modifikasyonundan sonra elektroda bağlanıp apoenzimin aktive edilmesi direk elektron transferi sağlamak üzere üzerinde yoğun çalışılan yöntemlerdendir.

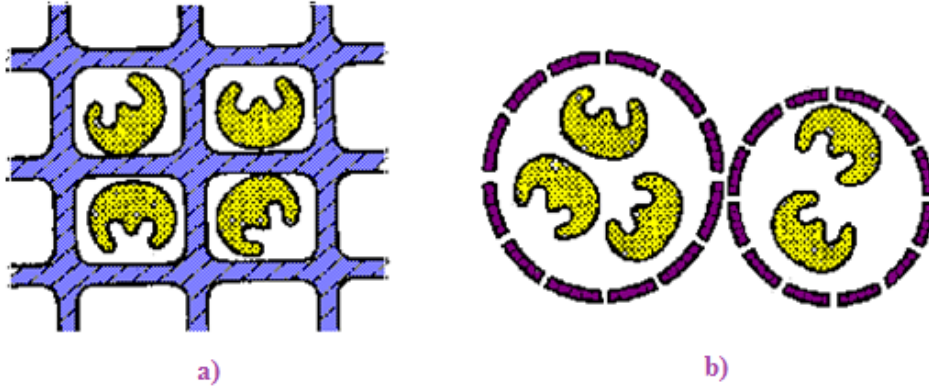
2.9.5 Enzim Tutuklaması

Enzimin hareket kabiliyeti (mobility) kimyasal veya fiziksel araçlarla kısıtlandığı zaman enzim “immobilize” olarak adlandırılır. Biyosensör tasarımında uygun biyoreseptör ve dönüştürücü seçildikten sonra bunların birbirine bağlanması biyoreseptör immobilizasyonu olarak tanımlanır. İmmobilize enzimin işlevselliğini devam ettirmek ve analit moleküllere erişilebilirliğini sağlamak üzere enzimi matriks içine alıkoymak için seçilen immobilizasyon yöntemi enzim katmanının analitik performansını etkiler. Biyosensör immobilizasyonunda (tutuklama) başlıca dört yöntem uygulanmaktadır.

2.9.5.1 Hapsetme

Biyoreseptörün bir membran veya tabaka içerisinde hapsedilmesi olayıdır. Bu hapsetme işlemi enzim substratının difüzyonuna izin verecek şekilde yapılır. Difüzyonu sağlayan yapı kafes ve mikrokapsül olmak üzere ikiye ayrılır.

Çapraz olarak bağlanmış, suda çözünür polimer molekülleri arasındaki boşluklara enzimin hapsedildiği yöntem kafes tipi tutuklama denir. Poliakrilamid, polivinilalkol gibi bazı sentetik polimerler ve nişasta gibi doğal polimerler bu yöntem ile enzim immobilizasyonunda kullanılmaktadırlar. Enzim molekülünün yarı geçirgen polimer membranları kaplanması yöntemine mikrokapsül tipi tutuklama denir. Şekil 2.12 de örnekleri gösterilmiştir.



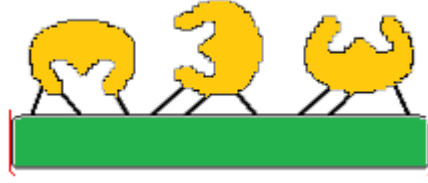
Şekil 2.13 : a) Kafes tipi tutuklama b) Mikrokapsül tipi tutuklama

Bu yöntemin en önemli avantajı enzim ve matriks arasında herhangi bir bağ oluşumu meydana gelmediğinden enzimin işlevselliğinde bozulma olmamasıdır.

2.9.5.2 Kovalent Bağlama

Kovalent bağlama yöntemi enzim ve suda çözünmeyen bir taşıyıcı yüzeyin kovalent bağlanması temeline dayanmaktadır. Enzimin suda çözünmeyen bir taşıyıcıya kovalent bağlanması her iki bileşenin tamamlayıcı fonksiyonel gruplarının yardımıyla gerçekleştirilebilmektedir. Bu iki bileşen arasında kuvvetli kovalent bağ oluşumu enzimin katalitik aktivitesi için gerekli olan reaktif bölgeyi içermemelidir. Kovalent

bağ oluşumu için yararlı bazı gruplar amino grubu (-NH₂), karboksil grubu (-COOH), disülfid grubu (-S-S-) ve imidazol olarak sıralanabilir [37].



Şekil 2.14. Katı desteğe kovalent bağlanmış enzimlerin şematik gösterimi

Enzimlerin kovalent bağlanmasında dikkat edilecek önemli nokta, bağlanmanın enzim aktivitesi için aktif merkezdeki aminoasitler üzerinden gerçekleşmemesi ve bu grupların sterik olarak rahatsız edilmemesidir. Kovalent bağlanma enzim molekülü üzerindeki fonksiyonel gruplar üzerinden gerçekleşir [31].

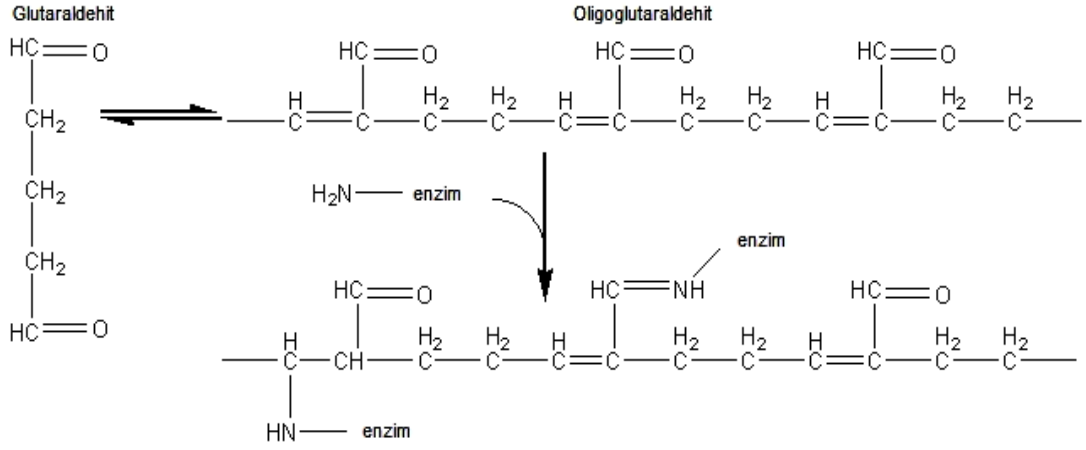
2.9.5.3 Çapraz Bağlama

Bu yöntemde enzim immobilizasyonu, enzim proteinlerinin diğer protein moleküllerine ya da fonksiyonel gruplara moleküller arası çapraz bağlanmasıyla gerçekleşir. Şekil 2.14 de çapraz bağlanmaya örnek verilmiştir.



Şekil 2.15 : Enzimlerin a) birbirine b) katı desteğe çapraz bağlanması

Çapraz bağlayıcı reaktif olarak gluteraldehit, heksametilen diizosiyanat, diflorodinitrobenzen, bismaleimidoheksan, disüksinilsüberat sık kullanılır.



Şekil 2.16 : Glutaraldehit ile enzimlerin amino gruplarının çapraz bağlanması

Bu reaktiflerden glutaraldehit (GA) taşıyıcının hidroksil gruplarıyla ve enzimin açıkta kalan fonksiyonel grubu reaksiyona girebilmektedir.

2.9.5.4 Adsorbsiyon

Biyomateryallerin taşıyıcı yüzeyine zayıf kuvvetlerin etkisiyle absorblanmaları esasına dayanır. İmmobilizasyonda kullanılan basit bir yöntemdir. Genellikle biyomateryal çözeltisine bir membran ya da film ile kaplanmış sinyal ileticinin daldırılması ve bir süre beklenmesi ile hazırlanır. Bu süre içinde elektrostatik, hidrofobik, van der Waals etkileşimleri gibi etkiler sonucunda biyomateryalin taşıyıcıya tutunması sağlanır. En büyük avantajı kolay uygulanabilir olması ve biyomateryal aktivitesinin azami düzeyde korunmasıdır.

Bu yöntemde çoğunlukla reaktiflere gerek duyulmamaktadır ve az sayıda aktivasyon basamağına ihtiyaç vardır. Bu nedenle hem ucuz hem de uygulaması kolaydır. Adsorpsiyonda yer alan fiziksel etkileşimler enzimin aktif merkezinde kovalent bağlamaya oranla daha az konformasyonel değişimin meydana gelmesine neden olur ve aktivitenin korunmasını sağlamaktadırlar.



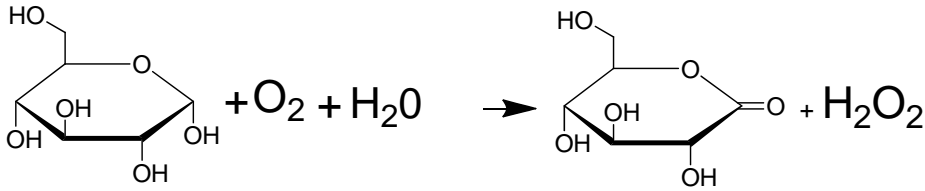
Şekil 2.17 : Katı yüzeye enzim adsorpsiyonu

2.9.6 Glikoz Oksidaz

Glukoz oksidaz (GOx) glukozun moleküler oksijen ile yükseltgenip glukono-1,5-lakton ve hidrojen peroksidin (H_2O_2) oluştuğu reaksiyonu katalizler. Lakton sulu ortamda herhangi bir enzime ihtiyaç duymaksızın hidroliz olarak glukonik aside dönüşür.

GOx, β -D-glukozun doğal elektron alıcısı olan moleküler oksijen varlığında β -D-glukonik aside ve H_2O_2 'ye oksidasyonunu katalizleyen flavoproteindir. Bu reaksiyon iki basamaklı olup, indirgeyici ve yükseltgeyici basamaklardan oluşur [38].

GOx (β -D- glikoz: oksijen-okidareduktoz) β -D- glikozu elektron akseptörü olarak moleküler oksijeni kullanarak D-glucano-1,5-lakton ve hidrojen peroksida oksidasyonunu katalizler.



Şekil 2.18: O_2 varlığında glikoz ve glikoz oksidaz arasındaki enzimatik reaksiyon

GOx kandaki şekerin ve yiyecek maddeleri ile içeceklerdeki oksijen ve fazla şekerin ayrılmasının belirlenmesi için geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Bu enzim için immobilizasyon metotları geniş olarak çapraz bağlama ve kovalent bağlama esasına dayanır.

Gox, enzimolojik özelliklerinin iyi anlaşılması ve diğer oksidazlara göre ucuz olması nedeniyle temel ve uygulamalı biyosensör araştırmalarındaki en önemli model enzimdir [39]. Kanda, ürede, gıdalarda ve diğer biyolojik sistemlerde glukozun analitik olarak ölçülmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.9.7 Enzim Elektrodu

Enzim elektrodu, üzerine ince bir tabaka halinde enzim modifiye edilmiş elektrokimyasal bir sensördür. Glikoz elektrodunda, glikoz enzimatik reaksiyon esnasındaki oksijen harcanması ya da hidrojen peroksit oluşumu ile ölçülebilir. Daha düşük zemin akımı sebebiyle, enzimatik ürün hidrojen peroksitin izlenmesi oksijen

harcanmasından daha hassas bir yöntemdir. Bu yöntemin en büyük avantajı ise glikoz oksidazın glikoza karşı oldukça seçici davranmasıdır.

Son zamanlarda, amperometrik glikoz ölçümü için tek basamakta uygulanabilirliği ve özellikle film kalınlığı ve immobilize olmuş enzim miktarının kontrol edildiği değişik polimerik matrislerde glikoz oksidazın immobilize edilmek suretiyle hazırlanabileceği polimer bazlı biyosensörler geliştirilmiştir.

Bu yöntemde, elektrokimyasal polimerizasyon esnasında glikoz oksidaz enzimi polimerik matris içerisinde immobilize olmaktadır.

3. MATERYAL METOT

3.1 Kimyasal Maddeler

Monomer sentezi için $AlCl_3$ (Merck), diklorometan (Merck), tiyofen (Merck), süksinil diklorür, hidroklorik asit ve sodyum bikarbonat (Aldrich), toluen, kullanılmıştır. 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) monomeri Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Elektrokimya için çözücü olarak diklorometan (Merck), destek elektrolit olarak tetrabutyl amonyum hegzaflofosfat(Aldrich) kullanılmıştır.

Biyosensör kısmında enzimlerin kendi aralarında kovalent bağlanması için çapraz bağlayıcı ajan olarak kullanılan glutaraldehit (GA), (%25), D Glukoz, Glukoz oksidaz (Aspergillus niger. 200 U/mg) Sigma (St. Louis, MO, ABD) firmasından temin edilmiştir.

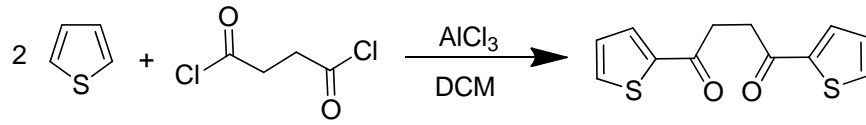
3.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar

İletken polimerin sentezinde ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesinde elektropolimerizasyon düzeneği kullanılmıştır. Düzenek Elektrokimyasal Potansiyostat - Galvanostat Cihazına (Iviumstat, Hollanda) bağlı hücre ve üçlü elektrot sisteminden oluşur.

Deneylerde elektrolitik bir hücre içinde çalışma elektrodu olarak indiyum kalay oksit ile kaplanıp bir yüzü iletken hale getirilmiş ITO cam, referans elektrodu olarak gümüş tel ve karşıt elektrot olarak da platin tel kullanılmıştır. Spektroelektrokimyasal çalışmalarda Agilent 8453-UV Görünür Bölge Spektrofotometri Gamry Referans 600 model potansiyostat cihazı ile birlikte kullanılmıştır. Monomer ve polimer karakterizasyonları FT-IR (Perkin Elmer USA) ve NMR (Bruker Ultra Shield Plus) ile yapılmıştır. Biyosensör çalışmalarında kullanılan cihazlar ise Voltalab PGP 201 potansiyostat (Radiometer/Fransa), PalmSens potansiyostat (Hollanda), pH-metre (Hanna Instrument, ABD), distile su cihazları (Fistream, İngiltere ve Milli-Q Milipore, ABD)'dir.

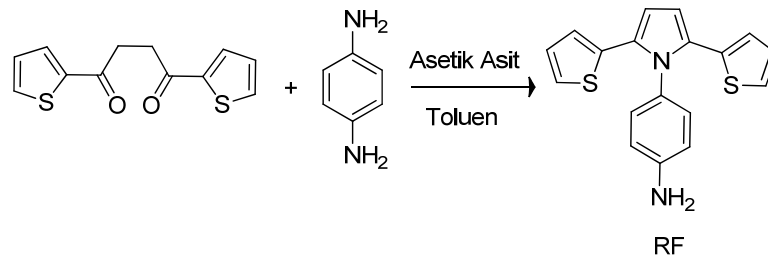
3.3 4-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-piroll-1-yl)anilin Sentezi

100 ml'lik balona 16 ml DCM çözücüsü ve AlCl_3 (16g, 0,12 mol) eklenmiştir. Damlatma hunisine tiyofen(9.6 ml, 0,12 mol) , süksinil diklorür (5.6 ml, 0.5 mol) ve 10 ml DCM çözücüsü eklenip sıcaklık 20 dereceyi geçmeyecek şekilde 4 saat boyunca karıştırma işlemi uygulanmıştır. Karıştırmanın sonunda karışıma 7 ml HCl eklenmiştir ve karışım sırasıyla DCM, 2M HCl ve % 5 lik NaHCO_3 çözeltileriyle ekstrakte edilmiştir. Çözücüsü uçurulan madde etanolde kristallendirilmiştir ve % 53 verimle Şekil 3.1 de gösterilen 1,4-di(tiyofen-2-yl)bütan-1,4-dion başlangıç maddesi sentezlenmiştir. [40]. (E.N. 120 °C)



Şekil 3.1: 1,4-di(tiyofen-2-yl)bütan-1,4-dion sentezi

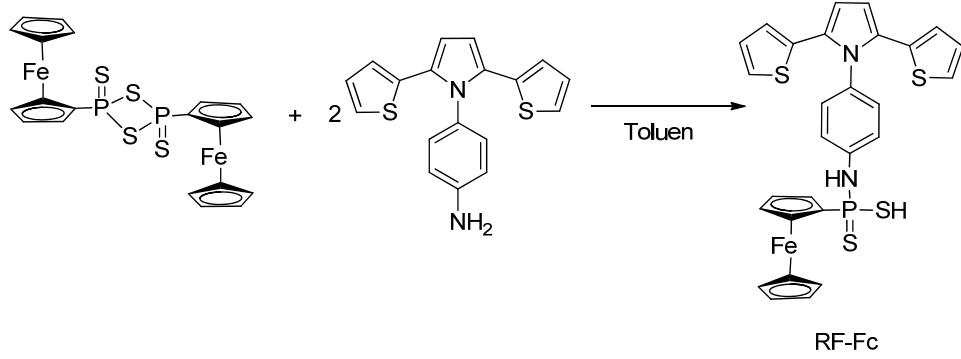
Daha sonra 100 ml'lik bir balona 1,4-bis(2-tiyenil)bütan-1,4-dion (1g, 0,004 mol) , p-fenilen diamin (0.648 g, 0,006 mol), glasiyel asetik asit (5 ml) ve 50 ml toluen eklenmiştir. Karışım Dean-Stark tuzluğuyla birlikte 4 gün boyunca reflaks edilmiş Ve oluşan maddeye flash kromatografisi uygulanmıştır. % 76 verimle 4-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)anilin (RF) monomeri sentezlenmiştir[35]. Şekil 3.2'de RF maddesinin sentez şeması gösterilmiştir. (E.N.180 °C)



Şekil 3.2: 4-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)anilin sentezi

Sentezlenen RF maddesine ditiyofosfanat ve ferrosen içeren grup bağlanarak oluşturulan RF-Fc monomerinin sentezi Şekil 3.3 de gösterilmektedir. Bunun için ferrosenil ditiyadifosfetandisülfür [$\text{FcP}(=\text{S})(\mu\text{-S})_2$] (0.21 g, 0.39 mmol) ve 4-(2,5-

di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)anilin (0.25g, 0.78 mmol) toluen (25mL) içinde karıştırıldı. Tüm katılar çözünene kadar ısıtıldı ve kahverengi bir çözelti elde edildi. Reaksiyon karışımı süzüldü ve solüsyon -18 derecede bekletildi. Oluşan sarı-turuncu kristalin ürün süzüldü ve vakum altında kurutuldu.% 60 verimle ürün elde edildi [41].



Şekil 3.3: 4-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)amido ferrosenil ditiyofosfanat sentezi

3.4 Elektrokimyasal Polimerizasyon

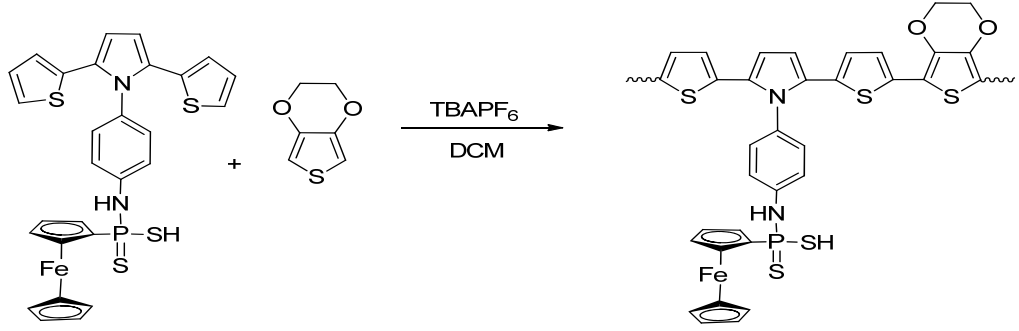
Karşıt elektrot olarak Pt telin, referans elektrot olarak gümüş telin kullanıldığı hücre içinde 0.15 gram RF-Fc maddesi destek elektrolit olarak 0,05 M Tetrabutylamonyumhegzaflorofosfat (TBAPF6)' ın kullanıldığı diklorometan çözücüsü içinde polimerleştirilmiştir. Dönüşümlü voltametri ile -0.8 V ile 1,8 V arasında 250 mV/s hızla tarama yapılmış ve renk değişimleri kaydedilmiştir. P(RF-Fc) FT-IR ile de karakterize edilmiştir.

3.4.1 RF-Fc ile 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) Kopolimerizasyonu

Sentezlenen (RF-Fc) monomeri (0.01 M) ve EDOT (0.01M) monomerinden, destek elektrolit olarak Tetrabutylamonyumhegzaflorofosfat(TBAPF6) ve çözücü olarak da diklorometan kullanılarak EDOT miktarının giderek arttığı 4 farklı karışım hazırlanmıştır. Karışım oranları Tablo 3.1 de gösterilmiştir.

Tablo 3.1 : Kopolimer Karışım Oranları

	A	B	C	D
RF-Fc (mL)	2,0	1,5	1,0	0,5
EDOT (mL)	0,5	1,0	1,5	2,0
Toplam (mL)	2,5	2,5	2,5	2,5

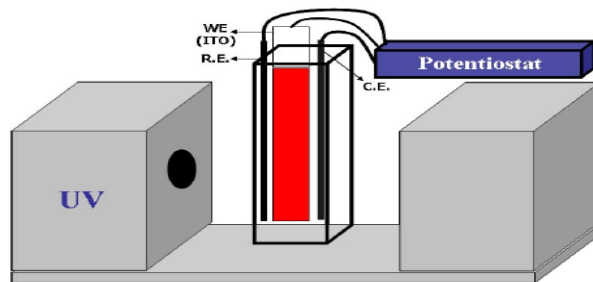


Şekil 3.4: RF-Fc ile EDOT kopolimerizasyonu

Bu karışımların her birine 20 saniye boyunca 1,5V'luk sabit potansiyel uygulanarak kopolimerler sentezlenmiştir. Kopolimerizasyon reaksiyonu Şekil 3.4 de gösterilmiştir. A,B,C,D olarak adlandırılan bu karışımların herbirine -0.5 V ile 1.5 V arasında 250 mV/s hızla dönüşümlü voltametri uygulanmış ve her bir kopolimere ait optik özellikler belirlenmiştir. Ayrıca kopolimer reaktive oranları belirlenmiş ve kopolimer bileşimi incelenmiştir. Kopolimerde FT-IR ile karakterize edilmiştir.

3.5 Spektroelektrokimyasal Çalışmalar

Spektroelektrokimya bant aralığı ve enerjisi, yükseltgenme ile oluşan ara bantların durumu gibi, polimer ve polimerin elektronik yapısı hakkında bilgi verir. Bu yöntemle, bir kopolimer çalışmasında kopolimer oluşumunun gerçekleşip gerçekleşmediğini de anlamak mümkündür. Spektroelektrokimyasal çalışmalarda, karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak gümüş tel ve çalışma elektrodu olarak ITO kaplı cam elektrot kullanılmıştır. Potantiostat cihazı ile farklı potansiyel uygulanan iletken polimerin uygulanan her potansiyel değeri için UV spektrumu alınarak spektroelektrokimyasal deneyler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5: Spektroelektrokimya cihazı

3.5.1 Tepki Zamanı

Hızlı tepki zamanı ve keskin bir renk değişimi yeteneği elektrokromik bir polimer için çok önemlidir. Polimer filmin tepki süresini saptamak için kronoamperometrik çift potansiyel yöntemi uygulanmıştır. Polimer filmin tamamen oksitlenmiş ve nötral halleri arasında 5 saniyede bir potansiyel verilmiştir. Seçilen maksimum dalgalarda P(RF-Fc) için 5 saniye -0.5V ve 5 saniye 1.2 V potansiyel verilmiştir. Aynı şekilde P(RF-Fc-co-EDOT) içinde maksimum dalgalarda seçilmiş ve 5 saniye -1.0 V, 5 saniye 1.6 V potansiyel uygulanmıştır. Akım zaman grafiği ve absorbans zaman grafikleri çizilmiştir.

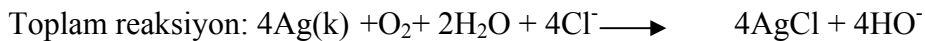
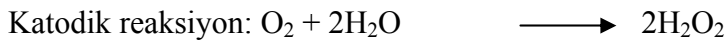
3.5.2 In-Situ Polimerizasyon

In-situ polimerizasyon çalışmasında farklı oranlarda hazırlanan A, B, C, D karışımlarına her 10 saniyede bir 1.5 sabit potansiyel verilerek absorpsiyona karşı dalga boyu grafikleri çizilmiştir.

3.6 Biyosensör Uygulamaları

3.6.1. Oksijen Tüketiminin Amperometrik Olarak İzlenmesi

İletici sistem olarak bir amperometrik sensörün kullanılması durumunda potansiyometrik sensörlerden en büyük fark; ürünlerden sinyal oluşturan türün elektrod yüzeyinde tüketilmesidir. Oksijen tüketimine ilişkin reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



3.6.2 RF-Fc, RF Kopolimer/Glikoz Oksidaz Biyosensörlerinin Hazırlanması

Glukoz oksidaz ile hazırlanan enzim sensörlerinin kullanımıyla yapılan ölçümlerde, enzimin substratını oksidasyonu sonrasında medyatörün yani ferrosenin indirgenmesinin ölçümü temel alınmıştır. İletken polimerler ile modifiye edilen grafit elektrotların yüzeyine çapraz bağlama (kovalent bağlama) yöntemiyle glukoz oksidaz immobilize edilmiştir. Enzimatik aktivite sonucunda çalışma koşullarında karbohidratların oksidasyonu gerçekleşir. Ölçüm hücresine substrat ilavesinin ardından, enzimatik reaksiyonun başlamasıyla birlikte enzim glukozu oksitlerken kendisi indirgenmektedir ve enzimin tekrar yükseltgenmesi için ferrosen kullanılarak II. Nesil biyosensör hazırlanmıştır. Glukoz oksidaz biyosensörleri ile yapılan ölçümlerde; reaksiyon -700 mV'da kronoamperometrik yöntemle akımdaki değişim olarak izlenmiştir.

Glikoz Oksidaz(GOx) enzimiyle biyosensör hazırlanmasında aşağıdaki prosedür izlenmiştir. Öncelikle grafit elektrot yüzeyi iki farklı yapıdaki zımpara kağıdı ile pürüzsüzleştirilmiş ve parlatılmıştır. Daha sonra 0.1 M TBAPF₆, 1mg/mL RF ve 4 mg/mL RF-Fc dikolorometan çözeltisi içinde hazırlandıktan sonra döngüsel voltammetrik yöntemle -0.5V ile 1,5V arasında 0.1 V/s tarama hızında 10 döngü ile elektropolimerizasyon işlemi uygulanarak elektrot yüzeyi monomer ile modifiye edilmiştir. Son olarak 1 mg GOx enziminin 6 mL pH 7,5 olan 50 mM fosfat tamponundaki çözeltisinden 2.5 µl elektrot yüzeyine damlatılmıştır, üzerine 2.5 µl % 1'lik glutaraldehid çözeltisi eklenmiştir. Elektrot yüzeyi kuruması için 2 saat boyunca oda sıcaklığında bekletilmiştir. Substrat olarak kullanılan glikoz çözeltisinin konsantrasyonu 1 M'dir.

3.6.3 RF-Fc, RF Kopolimer/Glikoz Oksidaz Biyosensörleri ile Ölçüm İlkesi

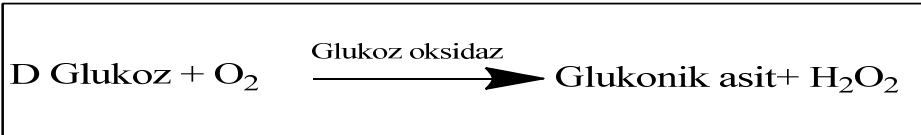
Glukoz oksidaz temelli biyosensörlerle yapılan çalışmalarda ölçüm yapılmadan önce biyosensör reaksiyon hücresine alınarak ve manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak çalışma tamponu ve oda sıcaklığında 10 dk. boyunca bekletildi. -0.7 V da izlenen çalışmada substrat ilavesi öncesinde sistemin dengeye gelmesiyle belirlenen akım değeri kaydedildi ve ardından substrat ilavesi yapıldı. Oluşan enzimatik reaksiyon 120 saniyede tamamlandı ve yeni bir denge durumuna ulaşıldı. Bu durumda da bir akım

değeri okunarak kaydedildi. Deneysel çalışmalarda, her iki denge durumunda okunan akım değerinin farkı alındı. Söz konusu farklanma, substrat konsantrasyonuyla orantılıdır ve $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ olarak belirlenir. Yapılan çalışmalarda öncelikle glukoz konsantrasyonu ile akım miktarındaki farklanmalar arasında grafikler çizildi ve çeşitli parametrelerin sensör cevabına etkileri belirlendi.

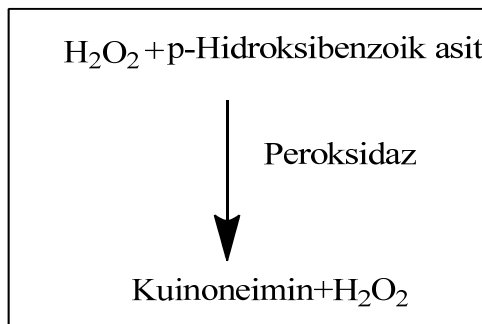
3.6.4 Referans Yöntem ile Glikoz Tayini

Referans metot olarak, bağımsız glukozu spektrofotometrik analizle belirlemeye yarayan ticari tahlil kiti Trinder kullanılmıştır.

Test kitinde gerçekleştirilen reaksiyonlar;



İlk aşamada D-glukoz, glukoz oksidaz enzimi katalizörlüğünde, O_2 ve H_2O varlığında glukonat'a oksitlenmektedir. Bu reaksiyon sonucu oluşan hidrojen peroksit, peroksidaz enzimi katalizörlüğünde p-hidroksibenzoik asit ile reaksiyona girerek, 505 nm'de maksimum absorpsiyon veren kırmızı renkli kuinoneimin bileşimini oluşturmaktadır. Oluşan renkli bileşimin miktarı, glukoz miktarı ile doğru orantılı olup, fotometrik olarak saptanabilmektedir.



3.6.5 RF-Fc, RF Kopolimer/Glikoz Oksidaz Biyosensörlerinin Hazırlama ve Çalışma Koşullarının Optimizasyonu

3.6.5.1 Optimum pH

Glukoz biyosensörünün optimum pH'sını belirlemek amacıyla sodyum fosfat ve sodyum asetat tamponları kullanıldı. 50 mM konsantrasyonda sodyum asetat ve sodyum fosfat ile pH'sı farklı tamponlar hazırlanarak en iyi biyosensör cevabının hangi pH değeri ile alındığı belirlenmiştir.

3.6.5.2 Elektrot Yüzeyine Kaplanan Kopolimer Oranının Optimizasyonu

Biyoaktif tabaka oluşturulmadan önce elektrot yüzeyinde kopolimerin oranları değiştirilerek elektropolimerizasyon yapılmıştır. Bu amaç doğrultusunda 1 RF/ 1 RF-Fc, 0.5 RF/ 4.5 RF-Fc, 1 RF/ 4 RF-Fc, 2 RF/ 3 RF-Fc oranlarında karışımlar hazırlanıp dönüşümlü voltametri ile yüzey modifiye edilerek ve sabit enzim miktarları kullanılarak glukoz tayini için en iyi cevabın alındığı oran seçilmiştir.

3.6.5.3 RF-Fc, RF Kopolimer/Glikoz Oksidaz Biyosensörlerinin Karakterizasyonu

3.6.5.3.1 Doğrusal Tayin Aralığı

Geliştirilen biyosensörlerin biyoaktif tabaka bileşenleri ve çalışma koşullarının optimizasyonu sonrası karakterizasyonu amacıyla standart grafikler çizilerek glukoz ölçüm aralığı belirlenmiştir.

3.6.5.3.2 Analiz Sonuçlarının Tekrarlanabilirliği ve Yeniden Üretilirlik

Optimize edilmiş çalışma koşullarında hazırlanan RF-Fc, RF Kopolimer/GOx biyosensörü ile doğrusal tayin aralığına giren bir glukoz konsantrasyonu seçilerek

tekrarlı 10 ölçüm alındı. Kalibrasyon grafikleri yardımıyla konsantrasyon değerleri saptanarak standart sapma (S.D) ve varyasyon katsayıları (c.v) hesaplanmıştır.

Optimize edilmiş çalışma koşullarında hazırlanan RF-Fc, RF Kopolimer/GOx biyosensörü farklı günlerde hazırlanmış ve farklı günlerde 1mM glukoz için alınan sensör cevapları karşılaştırılmıştır.

3.6.6. Örnek Uygulama

Tasarlanan biyosensörün uygulanabilirliğini test etmek amacıyla ticari olarak satılan kola ve gazozdaki glukoz miktarları belirlenmiştir.

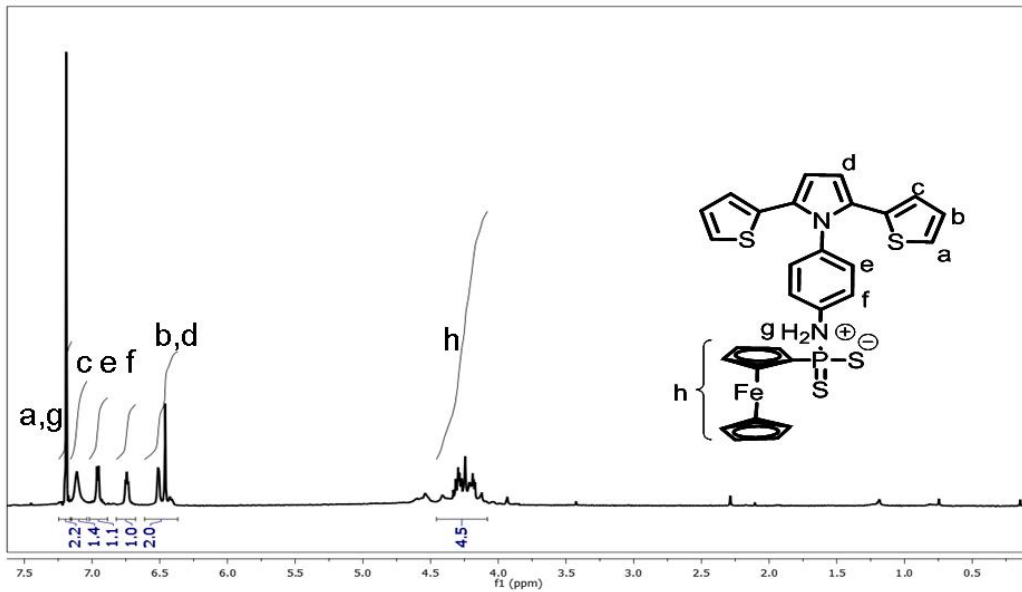
4.BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 RF-Fc Maddesinin ¹H-NMR Spektrumu

Sentezlenen monomerin yapısal karakterizasyonları ¹H-NMR, spektrumu ile karakterize edilmiştir.

Şekil 4.1’de verilen ¹H-NMR spektrumu için CDCl₃ solvent olarak kullanılmış ve tetrametilsilan referansına göre kimyasal kayma (δ) değerleri verilmiştir.

C₁₈H₁₄N₂S₂, δH ppm (CDCl₃): 4.0-4.5 (m, 9H, ferrosen), 6.46 (dd, 2H, Hd), 6.58 (s, 2H, Hb) , 6.73 (dd, 2H, Hf), 6.80 (d, 2H, He), 6.97 (dd, 2H, Hc), 7.12 (d, 2H, Hb), 7.24 (4H, s, Ha,g)

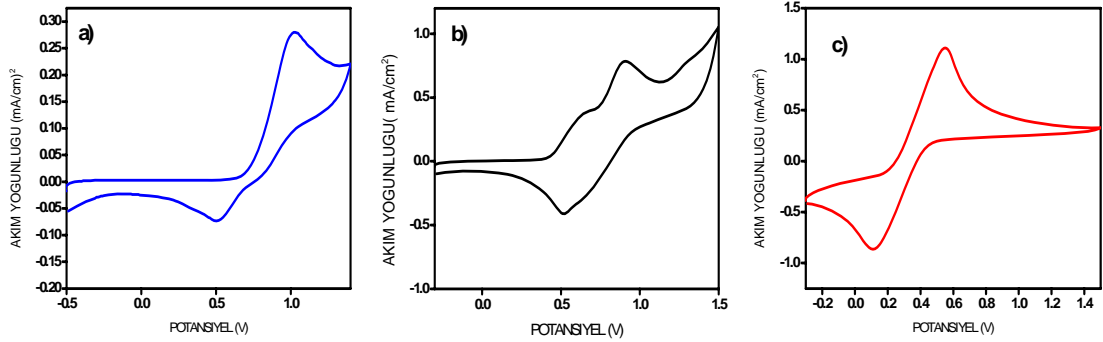


Şekil 4.1 : RF-Fc maddesinin ¹H -NMR Spektrumu

4.2 Dönüşümlü Voltametri Grafikleri

Dönüşümlü voltametri iletken polimerler için çok popüler ve kullanışlı bir yöntemdir. Bu metot elektrokimyasal reaksiyon mekanizmalarının tayininde ve elektrokimyasal proseslerin karakterizasyonlarında kullanılmaktadır.

Şekil 4.2’ de RF, RF-Fc nin ve ferrosenin 0,1M TBAPF6 içeren DCM çözeltisi içerisinde 250 mV/s tarama hızıyla alınan dönüşümlü voltametri grafikleri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde RF-FC’nin ferrosenin redoks pikine benzer özellik taşıyan bir redoks pik içermesi yapısında ferrosen olduğunu ve bu piklerin ferrosenin redoks pik değerlerinden farklı olması sebebiyle de ferrosenin yapıya bağlanmış olduğunu göstermektedir. Tablo 4.1 RF, RF-Fc ve ferrosenin CV grafiklerinde gözlenen indirgenme ve yükseltgenme pik potansiyel değerlerini göstermektedir.



Şekil 4.2 : DCM/TBAPF6 içerisinde 250 mV/s tarama hızıyla alınan RF (a), RF-Fc (b) ve ferrosene (c) ait dönüşümlü voltametri grafikleri

Tablo 4.1 : RF, RF-Fc ve Fc nin indirgenme yükseltgenme potansiyelleri

	E_{p_c} (V)	E_{p_a} (V)
RF	0.5 V	1.02 V
RF-Fc (b)	$E_{p_{c1}}= 0,65V$ $E_{p_{c2}}=0.9 V$	$E_{p_{a1}}=0,51 V$ $E_{p_{a2}}=0.95V$
Fc	0.54 V	0.11 V

Şekil 4.3 DCM/TBAPF6 içerisinde 250 mV/s tarama hızıyla alınan RF-Fc (a), EDOT(b) ve bileşimleri Tablo 3.1’de verilen farklı oranlara sahip RF-Fc/EDOT çözeltilerinin dönüşümlü voltametri grafiklerini göstermektedir. Bu grafiklerden görüldüğü gibi akım değerlerinin her döngüde artması çözeltideki monomerlerin polimerleşerek elektrot yüzeyinde iletken polimer ya da kopolimer olarak sentezlendiğini göstermektedir.

Aynı çözücü ve elektrolit ortamında RF-Fc, EDOT ve bu iki maddenin farklı oranlarda karıştırılarak hazırlanan çözeltilerinin Şekil 4.3 de gösterilen dönüşümlü

voltametriyi incelendiğinde ise RF-Fc ve EDOT' a ait CV grafiklerinin şekilsel ve potansiyel değerleri bakımından hem kendi aralarında hem de karışımların CV grafiklerinden çok farklı özelliklere sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç RF-Fc ve EDOT'un farklı oranlarda karıştırılarak hazırlanan çözeltilerinin kopolimer oluşturduğunu gösteren bir kanıttır.

4.3 Tarama Hızına Bağlı Pik Akım Değerleri

P(RF-Fc), P(RF-Fc-co-EDOT) un sabit potansiyelde filmleri hazırlanarak monomer içermeyen elektrolitik çözeltide farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametriyi alınmıştır. Şekil 4.4 ve Şekil 4.5 de belirtilen polimerlerin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarını gösterilmektedir.

Tersinir bir sistem için pik akımı, i_p Randles- Sevcik eşitliğine göre;

$$i_p = k.n^{3/2}A.D^{1/2}C.v^{1/2}$$

olarak verilir. Burada;

i_p : Pik akımı (amper)

n : Elektrot tepkimesinde aktarılan mol elektron sayısı

A : çalışma elektrodunun alanı (cm^2)

D : Difüzyon katsayısı (cm^2)

C : Elektroaktif maddenin derişimi (mol/cm^3)

v : Gerilim tarama hızı (volt/s)

k : Randles-Sevcik sabiti ($2,69.10^5$)'dir.

Böylece difüzyon kontrollü bir sistemde pik akımı i_p , tarama hızının kareköküyle doğrusal orantılı olarak değişmektedir. Elektroaktif polimer elektrokimyasında bu eşitlik değiştirilerek kullanılır. Uygulanan potansiyel ile monomerin elektrot yüzeyine difüzlendiği elektroaktif monomerlerin polimerizasyonu süresince tersinir bir proses gözlemlenmektedir. Elektrot yüzeyine difüzlenen monomer tersinmez olarak oksitlenerek elektrot yüzeyinde elektroaktif bir polimer film tabakası oluşturur. Bu elektrot yüzeyindeki film tabakası monomer olmayan elektrolit ortamında redoks özellikleri incelendiğinde elektrot yüzeyindeki bu elektroaktif film tabakası sebebiyle yarı-tersinir redoks proses gözlenmez. Dolayısıyla proses difüzyon kontrollü değildir.

Bu durumda yukarıda verilen Randles-Sevcik eşitliğinin pik akımının yüzeye tutunmuş redoks merkezler için modifiye edilmiş aşağıda gösterilen hali kullanılır.

$$i_p = \frac{n^2 F^2 \Gamma \nu}{4RT}$$

i_p : pik akımı

F : Faraday sabiti

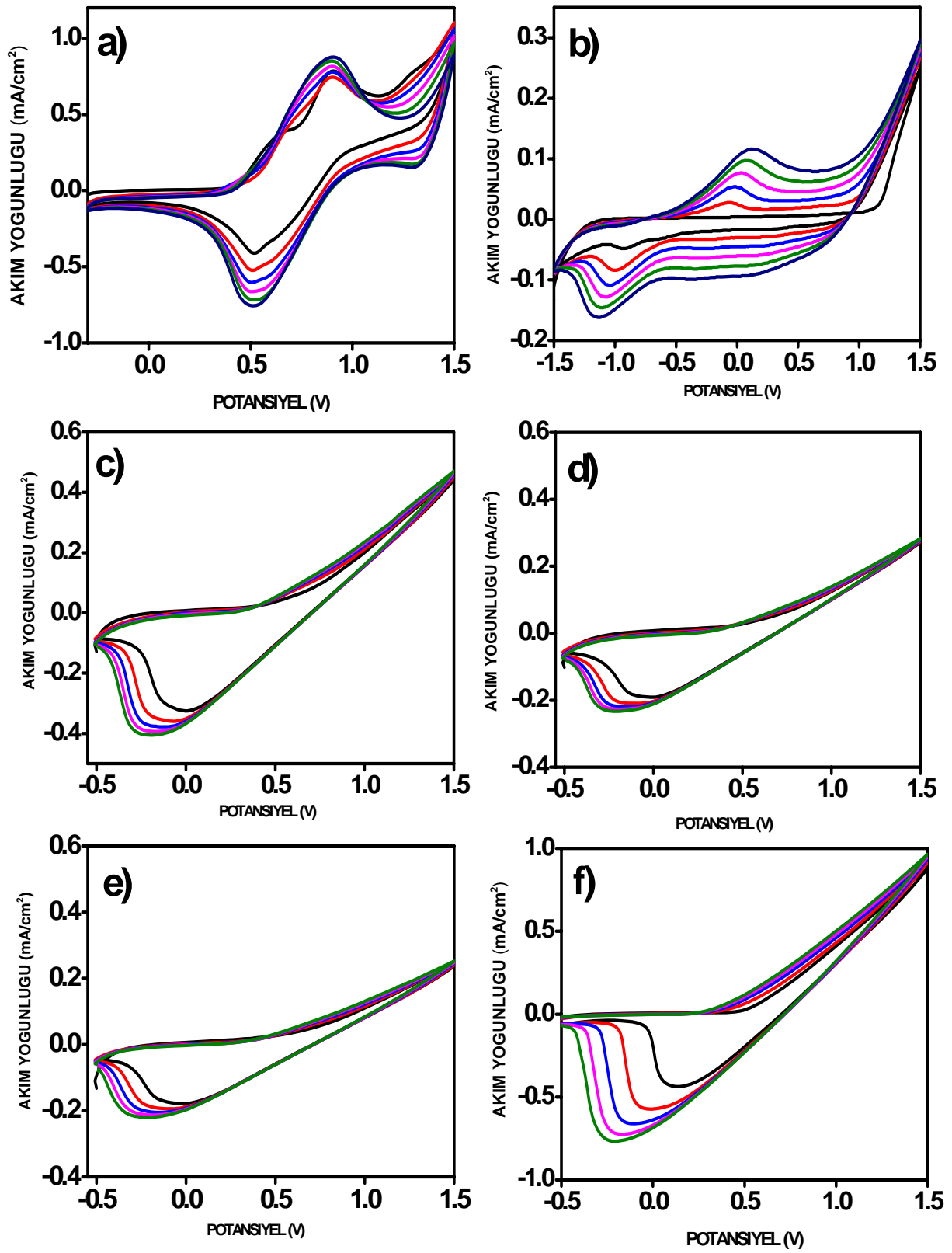
R : gaz sabiti

T : sıcaklık

ν : tarama hızı

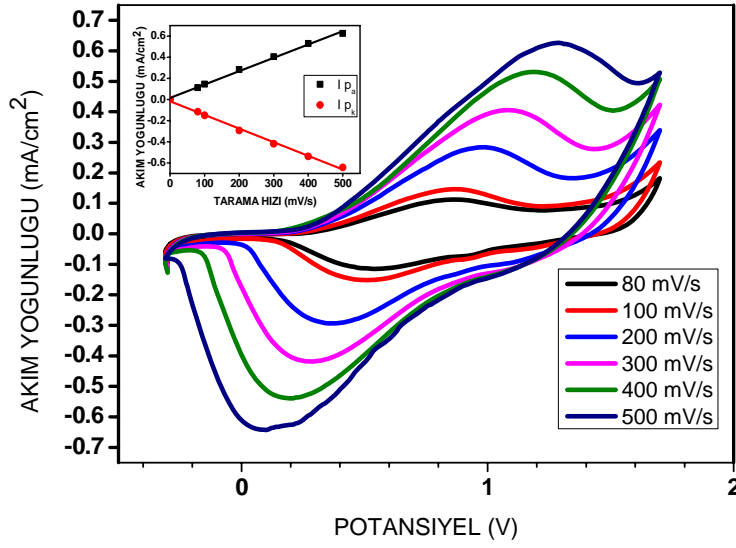
Γ : elektrot yüzeyinde bulunan reaktant miktarı

İletken polimerler için modifiye edilmiş Randles-Sevcik eşitliğine uygun olarak farklı tarama hızlarında yükseltgenme ve indirgenme pik akım değerlerinin tarama hızıyla doğrudan orantılı olduğu gözlenmiştir. Bu da prosesin difüzyon kontrollü olmadığını göstermektedir.

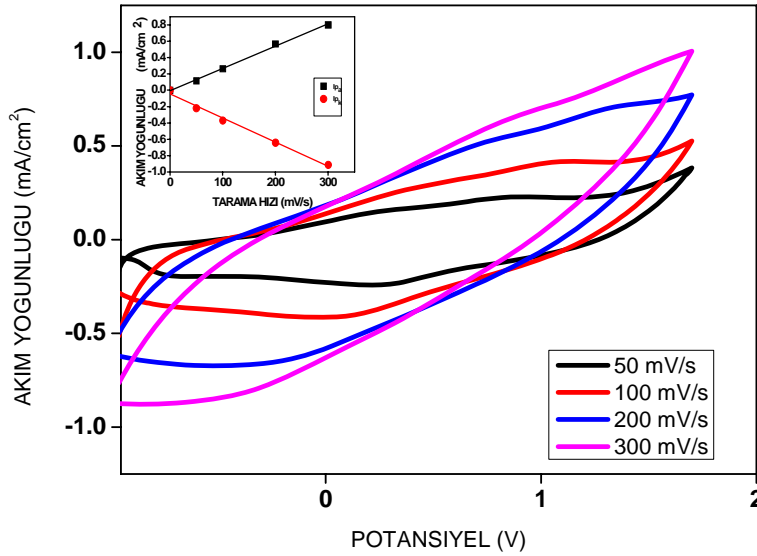


Şekil 4.3 : a) RF-Fc b) EDOT c) A d) B e) C f) D Dönüşümlü Voltametri grafikleri

Akım değerlerinin tarama hızlarıyla doğru orantılı olması polimer filmlerin elektroaktif olduğunu ve elektroda iyi bağlandığını göstermektedir. Şekil 4.4 ve Şekil 4.5 de içerisindeki iç grafikte de gösterildiği gibi anodik ve katodik pik akımları tarama hızının bir fonksiyonu olarak doğrusal bağımlılık göstermektedir. Bu sonuçtan yüksek tarama hızlarında bile elektrokimyasal sürecin difüzyonun kontrollü olmadığını ve tersinir bir reaksiyon olduğu kanıtlanmaktadır.



Şekil 4.4 : P(RF-Fc) nin farklı tarama hızlarındaki CV grafiği

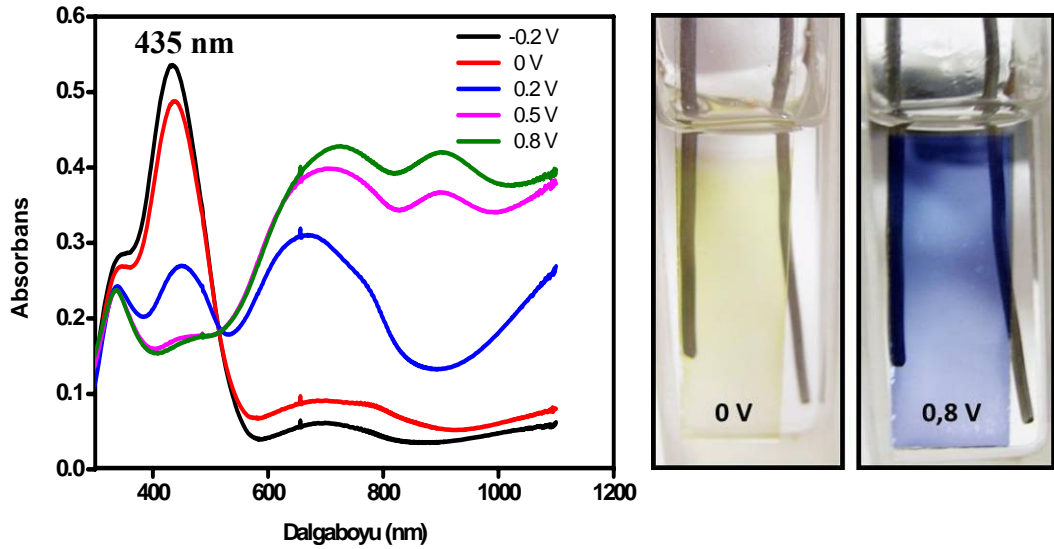


Şekil 4.5 : P(RF-Fc-co-EDOT) un farklı tarama hızlarındaki CV grafiği

4.4 Spektroelektrokimyasal Özellikler

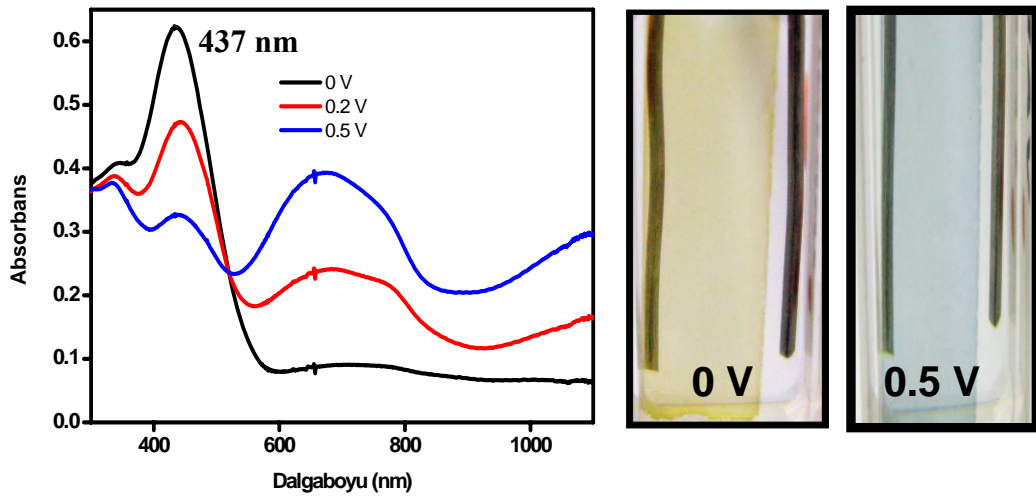
İletken polimerlerin voltaj değişimi üzerindeki optik özelliklerini incelemenin en iyi yolu spektroelektrokimya dır. Ayrıca bant aralığı (E_g) ve doping gibi polimerin elektronik yapısı hakkında bilgi verir. Bu çalışmada ilk olarak P(RF-Fc), P(RF-Fc-co-EDOT) ve P(EDOT) filmleri 0,1 M TBAPF6 içeren DCM çözücüsü içindeki elektrolit sistemde ITO elektrot üzerinde 1,5 V sabit potansiyel uygulanarak elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Burada herbiri 1,5 V sabit potansiyel ile kaplanan 4 farklı karışımın monomersiz 0,1 M TBAPF6 /DCM çözücü sisteminde farklı potansiyellerde UV-spektrumları alınmış, π - π^* geçişlerine ait maksimum dalga boyları (λ_{max}) ölçülmüştür. Kopolimer reaktivite oranları belirlenmiş ve her karışımındaki renk değişimi kaydedilmiştir.

Şekil 4.6 da gösterilen P(RF-Fc)'nin spektroelektrokimya grafiğinden P(RF-Fc) π - π^* geçişlerine ait maksimum dalga boyu (λ_{max}) 435 nm ve bu geçişlere ait bant boşluğu enerjidi (E_g değeri) 2,31eV olarak ölçülmüştür. Bu polimere ait redoks renkleri ise sarı ve mavi olarak gözlenmiştir.



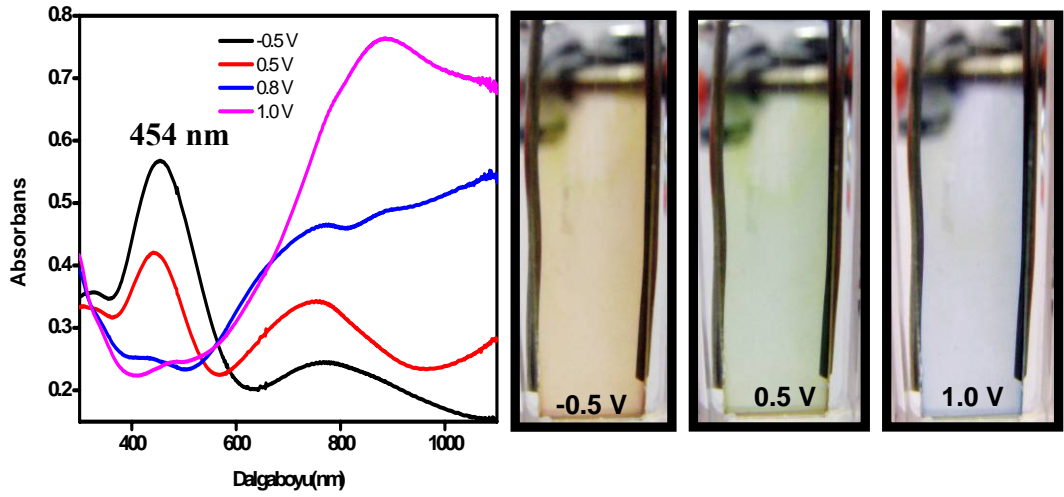
Şekil 4.6 : P(RF-Fc)'nin Spektroelektrokimya Grafiği ve Redoks Renkleri

Şekil 4.7 de 0,01 M 2,0 ml RF-Fc ile 0.01 M 0,5 ml EDOT karışımından hazırlanan çözelti (A çözeltisi) kullanılarak sentezlenen kopolimere ait spektroeletrokimya grafiği gösterilmiştir. Bu kopolimere ait maksimum dalgaboyu 437 nm ve band boşluğu enerjisi (E_g) 2,18eV olarak ölçülmüştür. A karışımı monomer besleme oranında RF-Fc miktarı EDOT'a göre daha fazla olduğu için bu çözeltiden elde edilen kopolimerin özellikleri de P(RF-Fc)' ye benzemesine rağmen bu kopolimerin redoks renkleri RF-Fc polimerinin redoks renklerinden ton değerleri bakımından farklılık göstermektedir.



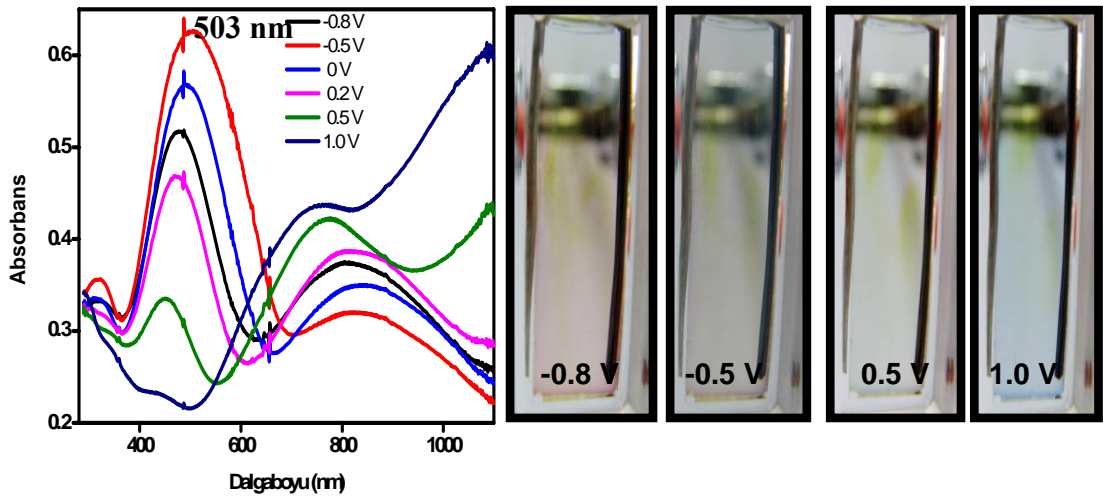
Şekil 4.7 : A karışımından sentezlenen kopolimere ait spektroeletrokimya grafiği ve redoks renkleri

Şekil 4,8 de RF-Fc miktarının (0,01 M) 1.5 ml EDOT (0.01 M) miktarının 1.0 ml olduğu B karışımından sentezlenen kopolimere ait spektroeletrokimya grafiği gösterilmiştir. Bu kopolimere ait maksimum dalgaboyu 454 nm ve E_g değeri 2.0 (eV) olarak hesaplanmıştır. Spektroeletrokimyasal ölçümlerde bu kopolimerin -0,5 V ile 1.0 V arasında multikromik renklere sahip olduğu gözlenmiştir.



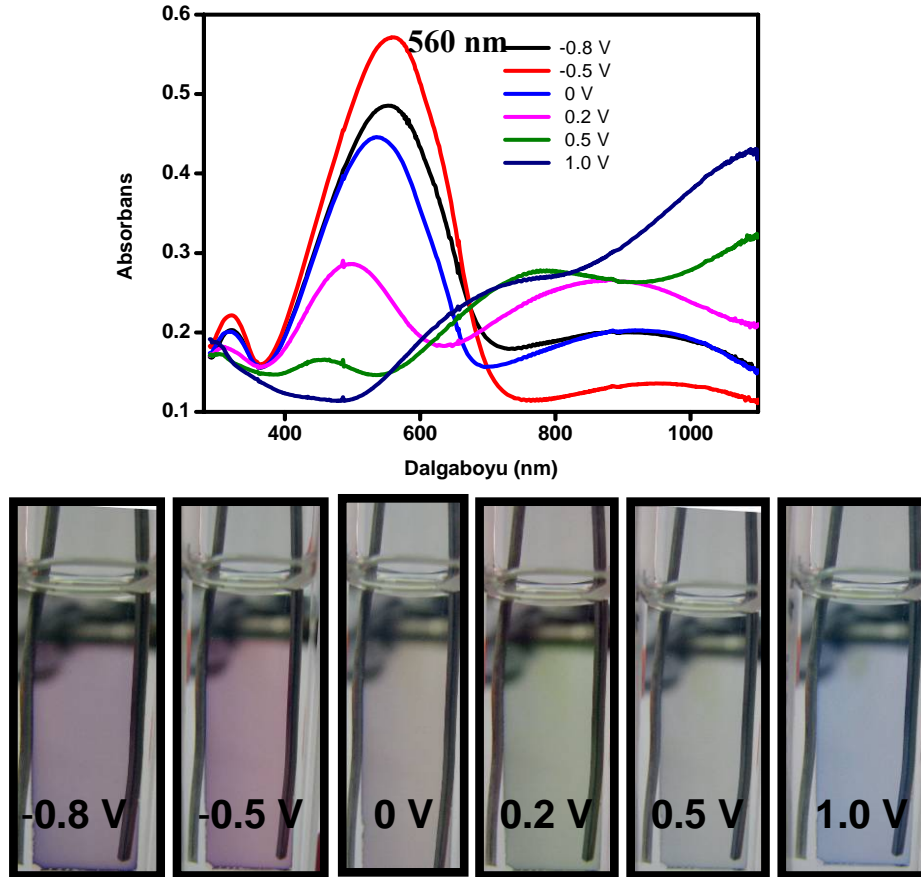
Şekil 4.8 : B karışımından sentezlenen kopolimere ait spektroeletrokimya grafiği ve redoks renkleri

Şekil 4,9 da RF-Fc miktarının (0,01 M) 1.0 ml EDOT (0.01 M) miktarının 1.5 ml olduğu C karışımından sentezlenen kopolimere ait spektroeletrokimya grafiği verilmiştir. Bu grafiğe göre elde edilen kopolimerin maksimum dalgaboyu 503 nm ve E_g değeri 1.71 eV olarak ölçülmüştür. Elde edilen kopolimer -0.8 V ile 1.0 V arasında multikromik renklere sahiptir.



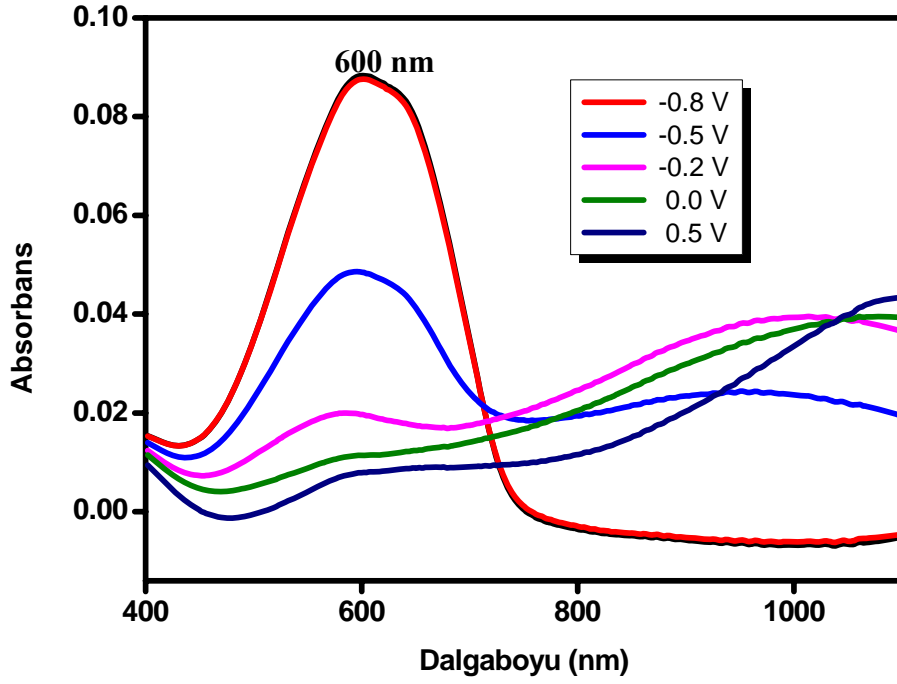
Şekil 4.9 : C karışımından sentezlenen kopolimere ait spektroeletrokimya grafiği ve redoks renkleri

Şekil 4,10 da RF-Fc miktarının (0,01 M) 0,5 ml EDOT (0.01 M) miktarının 2.0 ml olduğu D karışımından sentezlenen kopolimere ait spektroeletrokimya grafiği gösterilmiştir. Bu kopolimerin π - π^* geçişine ait maksimum dalgaboyu 560 nm ve E_g değeri 1.68 eV olarak hesaplanmıştır. . Elde edilen kopolimer -0.8 V ile 1.0 V arasında verilen potansiyel değerine bağlı olarak 6 farklı renk gözlemlenmiştir.



Şekil 4.10 : D karışımından sentezlenen kopolimere ait spektroeletrokimya grafiği ve redoks renkleri

Şekil 4,11’de elde edilen kopolimerle kıyaslama yapılabilmesi amacıyla P(EDOT)’ un spektroeletrokimya grafiği gösterilmiştir. Kopolimerlerin sentezlenmesinde kullanılan çözücü/destek elektrolit çifti kullanılarak sentezlenen PEDOT’un π - π^* geçişlerine ait maksimum dalgaboyu 600 nm olarak ölçülmüş ve E_g değeri 1.63eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.11 : P(EDOT)un Spektroelektrokimya Grafiği

Kopolimerleri kendi aralarında ve elde edildikleri monomerlerin homopolimerleri ile karşılaştırıldığında kopolimer içerisindeki EDOT miktarı arttıkça elde edilen kopolimerlerin band boşluğu enerjisinin düştüğünü, $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait maksimum dalgaboylarının ise artarak PEDOT'un maksimum dalgaboyuna yaklaştığını ve bu özelliklere bağlı olarak da kopolimerlerin multielektrokromik özellik gösterdikleri saptanmıştır.

4.4.1 Monomer besleme oranına karşı kopolimer kompozisyonunun değişimi

Bir polimerin kimyasal yapısı monomerlerin makromolekül zinciri boyunca nasıl dağıldıklarına bağlıdır. Bu dağılım her bir molekülün kopolimer oluştururken çözelti içindeki reaktivitesinin doğrudan sonucudur. Kopolimer kompozisyonunun bilinmesi maddenin hangi amaçla kullanılması için değerlendirilmesinde önemli bir adımdır. Kopolimerizasyonda en yaygın matematiksel model kopolimer kompozisyonu ve monomer reaktivite oranını tespit edebilecek parametrelerin olduğu monomer besleme kompozisyonunu arasındaki ilişkiyi bulmaya dayanır. Kopolimer kompozisyonunun

ve kararlılığının monomer reaktivite oranıyla doğru tahmin edilmesi, kopolimerlerin gerekli fiziksel kimyasal özellikleri ile belirli uygulamalarının değerlendirilmesi için oldukça önemlidir.

Farklı besleme oranlarına sahip monomer karışımlarını içeren çözeltilerin elektrokimyasal polimerleştirilmesi ile oluşan kopolimerlerin spektroeletrokimya grafiklerinde $\pi-\pi^*$ geçişleri ve maksimum dalga boyları λ_{\max} ölçülmüştür. Bu çözeltiler için elde edilen kopolimerler ve ilgili homopolimerlerin λ_{\max} değerleri karşılaştırılarak kopolimer kompozisyonları hesaplanmıştır. Hesaplama kopolimer kompozisyonu ile $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait maksimum dalgaboyunun lineer değiştiği varsayılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.2 içinde özetlenmektedir.

Tablo 4.2 : Farklı besleme oranı içeren monomer çözeltilerinin elektrokimyasal polimerleştirilmesi ile oluşan kopolimerlerin özellikleri

Polimer	f_1	F_1	Dalgaboyu (nm)	E_g (eV)
P(RF-Fc)	1.00	1.00	435	2,31
Karışım A	0.80	0.98	437	2,18
Karışım B	0.60	0.88	454	2.00
Karışım C	0.40	0.60	503	1.71
Karışım D	0.20	0.26	560	1,68
P(EDOT)	0	0	600	1.63

Kopolimer bileşimi oranını gösteren aşağıdaki denklemde

f_1 = beslemede M_1 in mol fraksiyonu f_2 = beslemede M_2 nin mol fraksiyonu

F_1 = kopolimerde M_1 in mol fraksiyonu F_2 = kopolimerde M_2 nin mol fraksiyonudur.

$$\frac{d [M_1]}{d [M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2 [M_2]} \right)$$

Eşitlikteki derişimler kullanılarak mol kesirleri hesaplanırsa r_1 ve r_2 ye ulaşır. r_1 ve r_2 değerleri kopolimerizasyon şekli ve bileşimi hakkında bilgi verir.

$r_1=r_2=1$, rastgele kopolimer, ideal kopolimerizasyona $r_1=0$, $r_2=0$ ardışık polimerlere örnek gösterilebilir.

RF-Fc (monomer 1) ve EDOT (monomer 2) kopolimerizasyonu için kopolimer bileşimi F_1 e karşı monomer besleme oranı f_1 değerleri kullanılarak çizilen grafik Şekil 4.12 de gösterilmiştir. Kopolimerlerin optik özellikleri kopolimer kompozisyona bağlıdır. Kopolimerlerin optik özelliklerinin lineer olarak değiştiği düşünülürse, kopolimer kompozisyonunda kolayca hesaplanabileceği düşünülmüş ve bu amaçla elektropolimerizasyonla elde edilen her bir kopolimerin $\pi-\pi^*$ geçişleri ve λ_{max} değerleri karşılaştırılarak kopolimer kompozisyonları tahmin edilmiştir.

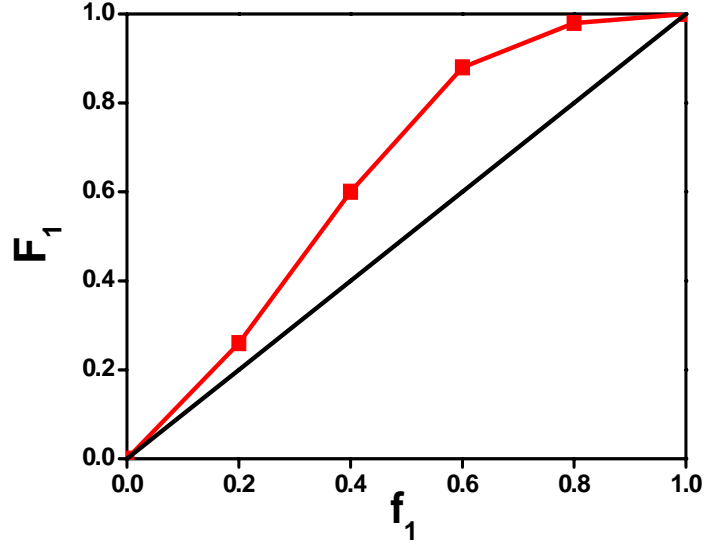
Bu grafikte kopolimer reaktif oranı hesaplanmış ve RF-Fc miktarının düşük olduğu karışımlardan elde edilen kopolimer bileşiminin rastgele kopolimere (ideal kopolimerizasyon) daha yakın olduğu saptanmıştır.

4.4.2 Kopolimerleşmeye Uygulanan Polimerleşme Potansiyelin Etkisi

Belli bir monomer besleme oranı seçilerek hazırlanan çözeltilere farklı potansiyeller uygulanarak kopolimerleşmeye uygulanan polimerleşme potansiyelinin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla kopolimerleşmenin en etkin olduğu ve 0,5/1,5 RF-Fc/EDOT oranı içeren karışım D seçilmiştir.

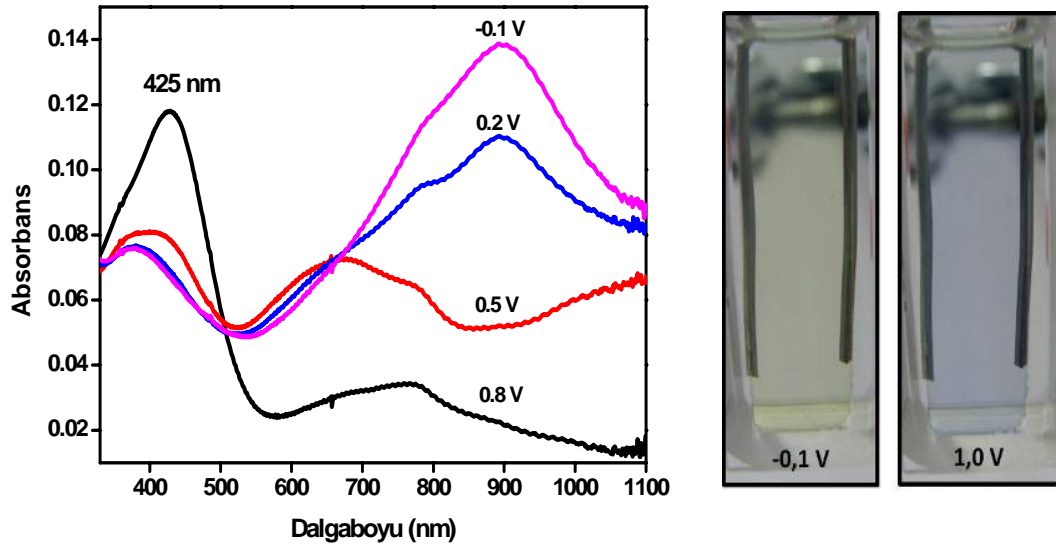
Çalışmada D çözeltilisine sırasıyla 1.0V, 1.3V ve 1.5V sabit potansiyeller uygulanarak her potansiyel değerine ait kopolimerler elde edilmiştir. Elde edilen kopolimerler 0,1M TBAPF6/DCM sistemi içinde spektroeletrokimyasal ölçümler yapılarak optik özellikleri incelenmiştir.

Şekil 4.13 de 1.0 V sabit potansiyelde sentezlenen P(RF-Fc-co-EDOT) kopolimerine ait spektroeletrokimya grafiği gösterilmiştir. Maksimum dalgaboyu 425 nm E_g değeri 2.26 (eV) olarak hesaplanmıştır.



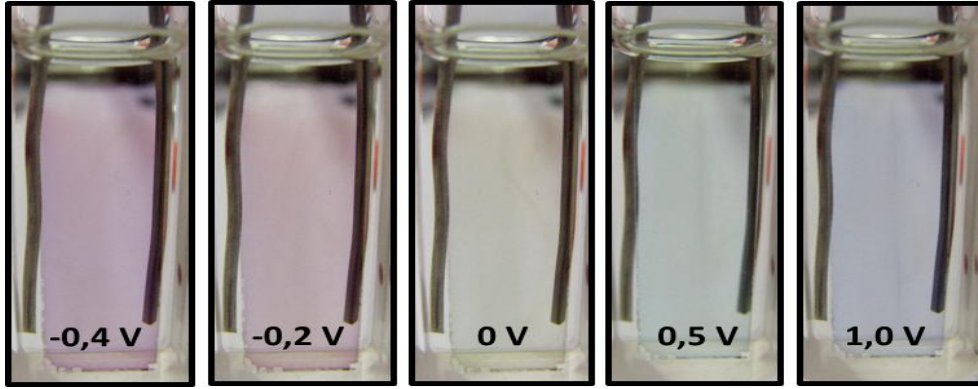
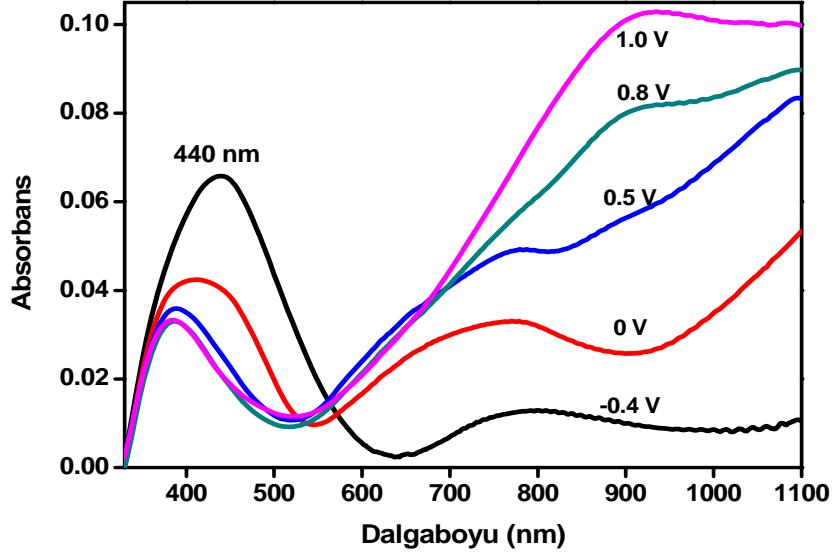
Şekil 4.12 : P(RF-Fc-co-EDOT) kopolimerleri için monomer besleme oranına (f_1) karşı kopolimer kompozisyonları (F_1) grafiği

Şekil 4.14 de P(RF-Fc-co-EDOT)'un 1.3V sabit potansiyelde sentezlenen kopolimere ait spektroeletrokimya grafiği gösterilmiştir. Bu kopolimere ait maksimum dalgaboyu 440 nm ve E_g değeri 2.10 eV olarak hesaplanmıştır. -0.4 V ve 1.0 V arasında multikromik renk gözlenmiştir.

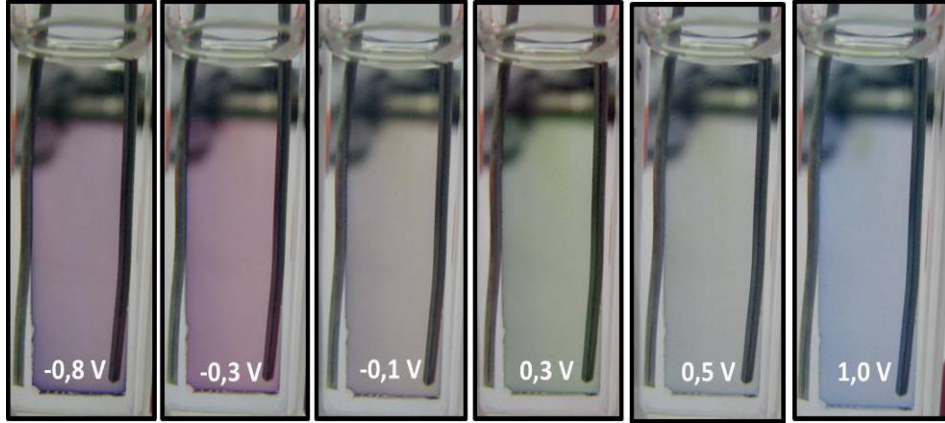
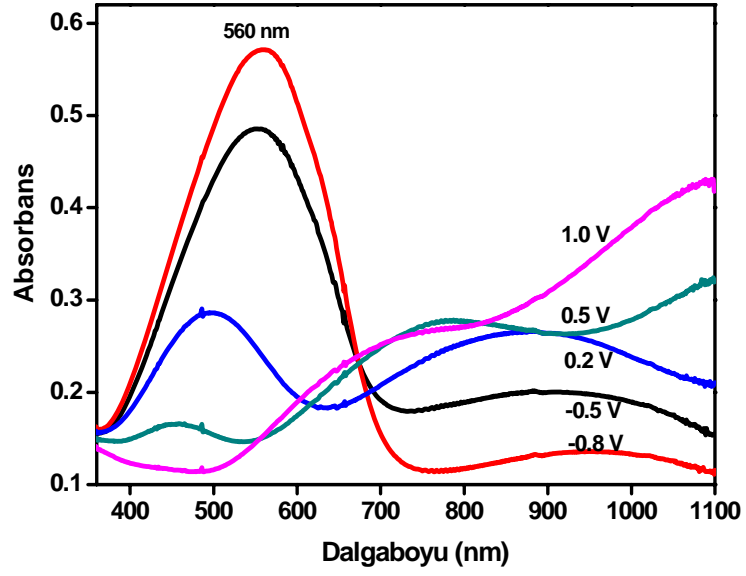


Şekil 4.13 : P(RF-Fc-co-EDOT)' un 1.0 V sabit potansiyeldeki spektroeletrokimyası

Şekil 4.15 de 1.5V sabit potansiyelde sentezlenen kopolimere ait spektroeletrokimya grafiği gösterilmiştir. Maksimum dalgaboyu 560 nm ve E_g değeri 1,68 eV olarak ölçülmüştür. Kopolimer -0.8 V ve 1.0 V arasında multikromik renk gözlenmiştir



Şekil 4.14 : P(RF-Fc-co-EDOT) D karışımının 1.3 V sabit potansiyeldeki spektroeletrokimyası



Şekil 4.15 : P(RF-Fc-co-EDOT) D karışımının 1.5 V sabit potansiyeldeki spektroeletrokimyası

Tablo 4.3 : Polimerleştirme potansiyelinin kopolimerleşmeye etkisi

Polimer	λ_{\max}	E_g (eV)
P(RF-Fc)	435	2.31
Kopolimer I (1.0V)	425	2.26
Kopolimer II (1.3V)	440	2.10
Kopolimer III (1.5V)	560	1.68
P(EDOT)	600	1.63

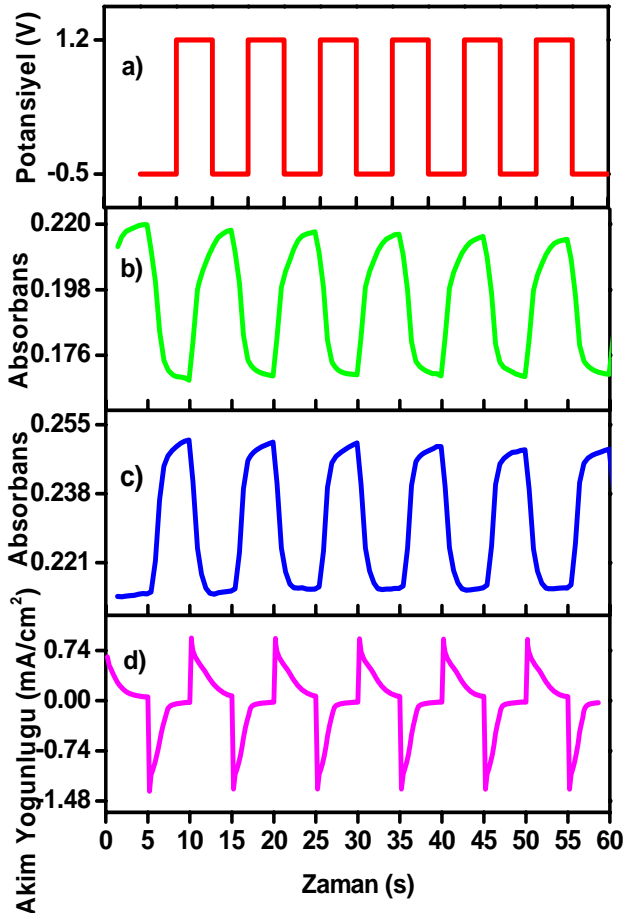
Tablo 4.3 de kopolimer I, II, III için λ_{\max} ve E_g (eV) değerleri verilmiştir. Kopolimerleşmeye uygulanan potansiyelin etkisini incelemek amacıyla aynı monomer besleme oranına sahip çözeltilere farklı polimerleşme potansiyelleri uygulanarak elde edilen kopolimerlerin optik özellikleri incelendiğinde aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur;

- a- Kopolimerleşmeye, uygulanan polimerleşme potansiyelinin etkisi büyüktür.
- b-Polimerleştirme potansiyeli arttıķa band boşluğu enerjisi düşmektedir.
- c- Polimerleşme potansiyeli arttıķa kopolimer yapısına daha fazla EDOT girmektedir.
- d- Düşük polimerleşme potansiyellerinde zincir uzaması yeterince gerçekteleemediğinden polimer yerine oligomerler oluşmakta ve bu nedenle de π - π^* geçişlerine ait maksimum dalga boyu hopolimer yapılarından bile küçük kalmaktadır.
- e- Uygulanan potansiyel arttıķa elde edilen kopolimerin multielektrokromik özelliği ortaya çıkmaktadır.

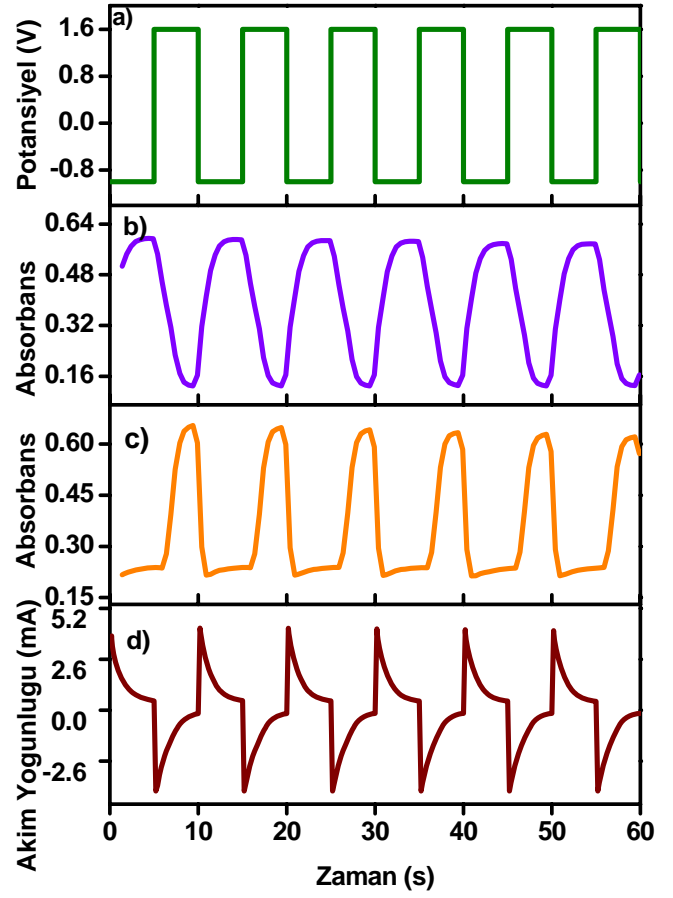
4.5 Tepki Zamanı

Dalgaboyundaki geçirgenlik değişimi ile polimerin redoks bölgeleri arasındaki tepkime zamanı spektroelettrokimyasal olarak belirlenmiştir. Polimer filmin tepki süresini saptamak için kronoamperometrik çift potansiyel yöntemi uygulanmıştır. Polimer filmin tamamen oksitlenmiş ve nötral halleri arasında 5 saniyede bir potansiyel verilmiştir. P(RF-Fc) için maksimum kontrast elde edilen dalga boyları olan 430 nm ve 700 nm de ve polimerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri olan -0.5V +1.2 V arasında 5 saniyede bir potansiyel verilmiştir ve Şekil 4.16 da zamana karşı çizilen potansiyel, absorbans ve akım grafikleri gösterilmiştir. P(RF-Fc-co-EDOT) için maksimum kontrast elde edilen dalga boyları olan 550 nm ve 1000 nm de ve polimerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri olan -1.0V +1.6 V arasında 5 saniyede bir potansiyel verilmiştir Şekil 4.17 da zamana karşı çizilen potansiyel, absorbans ve akım grafikleri gösterilmiştir.

P(RF-Fc) için 800 nm de tepki zamanı 2,5s 430 nm için 1,5s olarak P(RF-Fc-co-EDOT) için 1000 nm için 2,2s 550 nm için 1.98 s olarak ölçülmüştür.



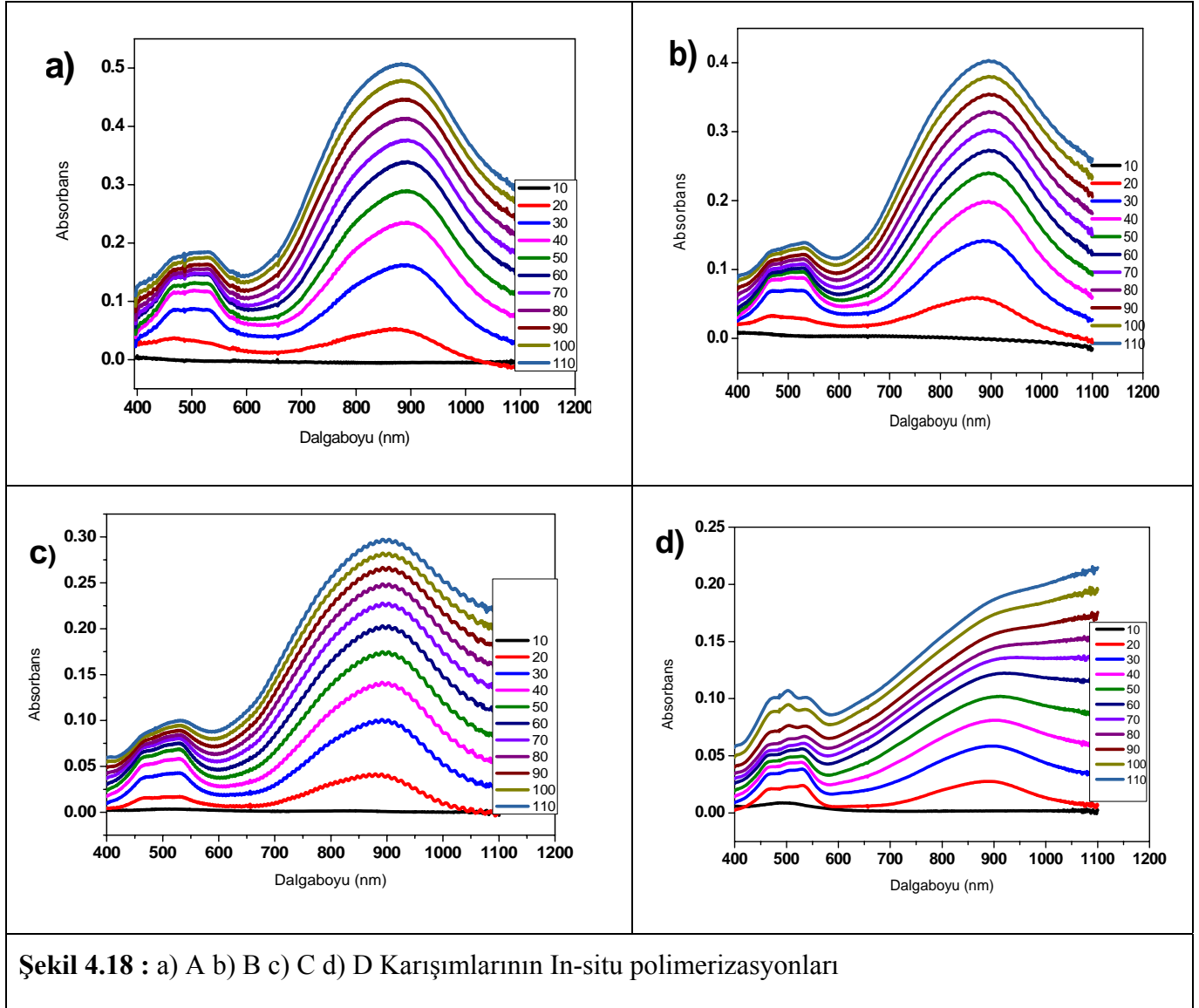
Şekil 4.16 : P(RF-Fc) için a) Potansiyel-Zaman b)700 nm için Absorbans-Zaman c) 430 nm için Absorbans-Zaman d) Akım-Zaman Grafikleri



Şekil 4.17 : P(RF-Fc-co-EDOT) için a) Potansiyel-Zaman b)1000 nm için Absorbans-Zaman c) 550 nm için Absorbans-Zaman d) Akım-Zaman Grafikleri

4.6 In-Situ Polimerizasyon

A, B, C, D karışımlarının her birine her 10 saniyede bir 1.5 V sabit potansiyel verilerek UV-vis spektrofotometrede in- situ elektrokimyasal kopolimerizasyonları araştırılmış absorpsiyona karşı dalgaboyu grafikleri çizilmiştir. Zaman arttıkça elektrot yüzeyinde kaplanan kopolimer miktarı artmış dolayısıyla da absorbans değerleri artmıştır. Her bir kopolimere ait in-situ kopolimerleşme dalga boylarının aynı olması kopolimerleşme mekanizmasının monomer besleme oranına bağlı olmadığını göstermektedir.

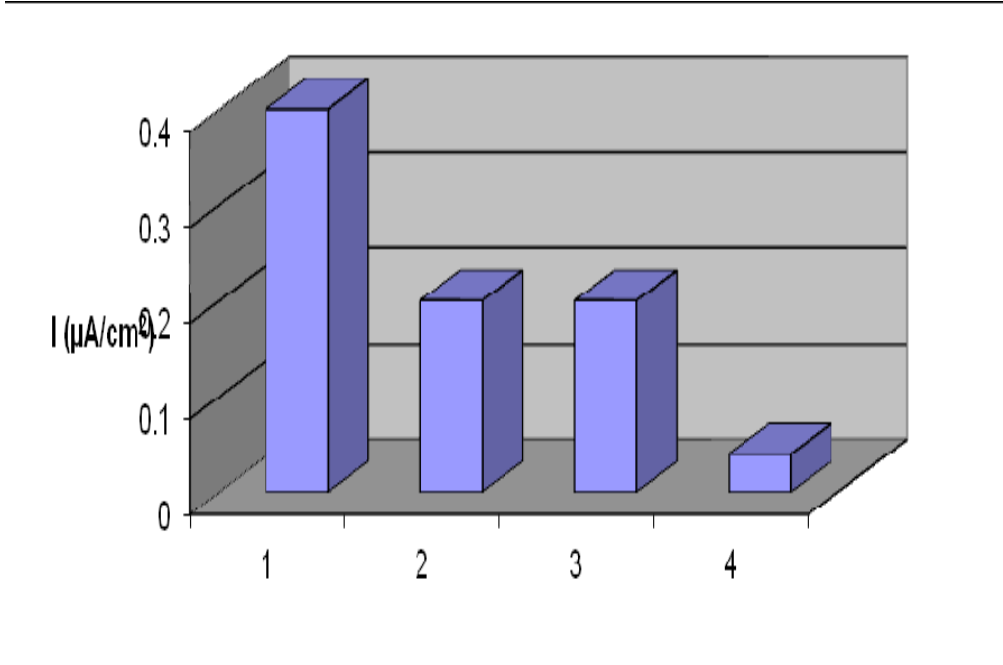


Şekil 4.18 : a) A b) B c) C d) D Karışımlarının In-situ polimerizasyonları

4.7. Biyosensör Çalışmaları

4.7.1 Elektrot Yüzeyine Kaplanan Kopolimer Oranının Optimizasyonu

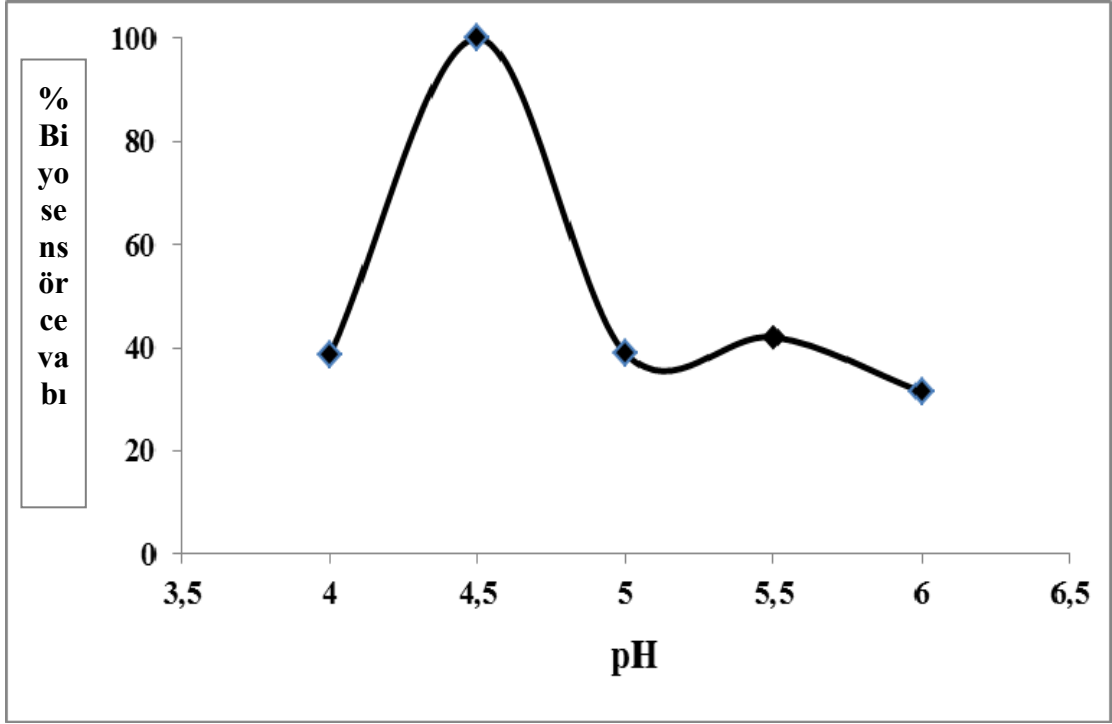
Bu çalışmada elektrot yüzeyine kaplanan kopolimer oranları değiştirilerek biyosensör hazırlanmış ve bu oranların biyosensör cevabı üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Bu amaca yönelik olarak; biyosensör hazırlanmasında kullanılan 1mg RF/ 1 mg RF-Fc, 0.5 mg RF/ 4.5 mg RF-Fc, 1 RF mg/ 4 mg RF-Fc, 2 mg RF/ 3 mg RF-Fc kopolimer oranlarıyla biyosensör cevabı arasındaki ilişki Şekil 4.19 da verilmiştir. En iyi biyosensör cevabı 1 mg RF/ 4 mg RF-Fc ile hazırlanan biyosensörde görülmüştür.



Şekil 4.19 : Biyosensör cevabı üzerine biriktirme süresinin etkisi (Sodyum asetat tamponu; pH 4,5; 50 mM; oda sıcaklığı -0.7 mV; RF/RFFc (mg/mg monomer miktarı) oranları için 1: 1 mg/4 mg; 2: 2 mg/3 mg; 3: 0,5 mg/4,5 mg; 4: 5 mg/5mg).

4.7.2 pH Optimizasyonu

Glukoz oksidaz biyosensörünün optimum pH'sını belirlemek amacıyla sodyum asetat tamponları kullanıldı. 50 mM konsantrasyonda sodyum asetat ve sodyum fosfat ile pH'ları 3,5 ve 6,5 arasında farklı tamponlar hazırlandı. En iyi cevap pH 4,5; 50 mM asetat tamponunda alındı.

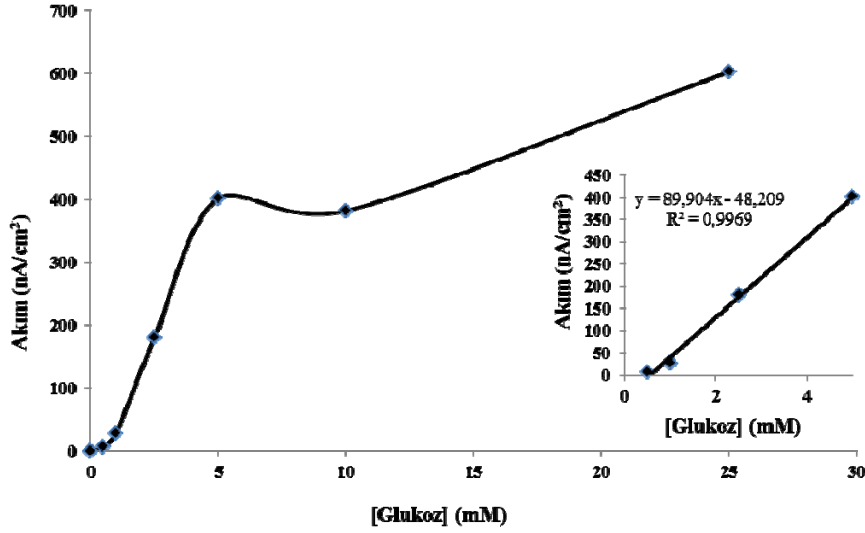


Şekil 4.20 : Biyosensör cevabı üzerine pH'nın etkisi (50mM; asetat tamponu; oda sıcaklığı; -700mV)

4.7.3 Glukoz Biyosensörünün Karakterizasyonu

4.7.3.1 Doğrusal Tayin Aralığı

Glukoz oksidaz biyosensörünün farklı substrat konsantrasyonlarında biyosensör cevabını incelemek amacıyla glukozun farklı konsantrasyonları kullanıldı. Belirlenen çalışma koşullarında, farklı substrat konsantrasyonlarında elde edilen biyosensör cevapları Şekil 4.20 'de verilmiştir. 0,05-1,0 mM glukoz konsantrasyonu aralığında doğrusallık gözlemlendi.



Şekil 4.21 : Glukoz oksidaz biyosensörlerinin değişen glukoz konsantrasyonlarındaki akım değerleri (Sodyum asetat tamponu; pH 4,5; 50 mM; oda sıcaklığı; -0.7 mV)

4.7.3.2 Analiz Sonuçlarının Tekrarlanabilirliği

Hazırlanan glukoz oksidaz biyosensörünün belirli glukoz konsantrasyonlarında çalışma tamponu ve çalışma sıcaklığında tekrar kullanılabilirliği incelendi. Tekrarlanan ölçümler sonrasında ilgili substratın kalibrasyon grafikleri yardımıyla konsantrasyon değerleri saptandı. Bu işlemler sonrasında glukoz oksidaz biyosensörü ile glukoz standardı için standart sapma (S.D) ± 0.103 mM (n=5) ve varyasyon katsayısı (c.v) % 5,0 olarak bulundu.

4.7.3.3 Örnek Uygulama

Hazırlanan glukoz oksidaz biyosensörleri ile ticari örneklerde glukoz analizine yönelik uygulanabilirliğini izlemek amacıyla kola ve gazoz örnekleri kullanılmıştır. Reaksiyon ortamına glukoz yerine içecekler seyreltme yapılmadan eklenmiş ve ilgili standart grafiğinden örneklerdeki glukoz miktarı hesaplanmıştır. Ayrıca referans yöntem olarak spektrofotometrik bir yöntem ile örneklerdeki glukoz miktarı belirlendikten sonra sonuçlar birbiri ile kıyaslanmıştır. Alkolsüz içeceklerdeki glukoz analizinin spektrofotometrik ve glukoz biyosensörlerinin kullanımıyla elde edilen sonuçları Tablo 4.4’de özetlenmiştir.

Tablo 4.4 :Glukoz oksidaz biyosensörleri ve spektrofotometrik yöntem kullanılarak iki farklı örnekte glukoz analizi.

Örnek	Glukoz (g/l)*	
	Spektrofotometrik metod	Glukoz oksidaz biyosensörü
Coca Cola	70,0±3,0	69,1±1,9
Sprite	54,2±9,3	55,7±1,7

*Sonuçlar ortalama±standart sapma olarak verilmiştir (n:3).

5. SONUÇLAR

Literatürde benzer türevi bulunmayan ferrosenilditiyofosfanat içeren monomer RF-Fc sentezlenmiş, $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ile karakterize edilmiştir. RF-Fc, ferrosen ve RF ile CV grafikleri üzerinden karşılaştırılmış ve farklı indirgenme yükseltgenme piklerine sahip oldukları gözlenmiştir.

RF-Fc iyi iletken özellik gösteren EDOT ile belli oranlarda karıştırılarak hazırlanan çözeltilerinin dönüşümlü voltametriyi incelenmiştir. RF-Fc ve EDOT' a ait CV grafiklerinin şekilsel ve potansiyel değerleri bakımından hem kendi aralarında hem de karışımların CV grafiklerinden çok farklı özelliklere sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç RF-Fc ve EDOT'un farklı oranlarda karıştırılarak hazırlanan çözeltilerinin kopolimer oluşturduğunu göstermektedir.

P(RF-Fc), P(RF-Fc-co-EDOT) un sabit potansiyelde filmleri hazırlanarak farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametrisi alınmıştır. Alınan akım değerlerinin tarama hızlarıyla doğru orantılı olması polimer filmlerin elektroaktif olduğunu ve elektroda iyi bağlandığını göstermektedir. Tarama hızına karşı çizilen akım grafiğindeki doğrusallık elektrokimyasal sürecin difüzyonun kontrollü olmadığını ve tersinir bir reaksiyon olduğu göstermektedir.

Kopolimer kompozisyonunun monomer reaktivite oranıyla doğru tahmin edilmesi, kopolimerlerin gerekli fiziksel kimyasal özellikleri ile belirli uygulamalarının değerlendirilmesi için oldukça önemlidir. Bu amaçla P(RF-Fc-co-EDOT) için karışım oranları ve spektrumları karşılaştırılarak kopolimer reaktifite oranı belirlenmiş ve kopolimer bileşimi aydınlatılmıştır.

P(RF-Fc-co-EDOT) için farklı oranlardaki karışımlardaki çalışma elektrodu sabit potansiyellerde kaplanmış renk değişimleri kaydedilmiştir. ($\pi-\pi^*$) geçişleri ve E_g hesaplanmıştır. Kopolimer içerisindeki EDOT miktarı arttıkça elde edilen kopolimerlerin band boşluğu enerjisinin düştüğünü, $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait maksimum dalgalıplarının ise artarak PEDOT'un maksimum dalgalıboyuna yaklaştığını ve bu özelliklere bağlı olarak da kopolimerlerin multielektrokromik özellik gösterdikleri saptanmıştır.

Elektrokimyasal kopolimerleştirme işleminde monomer besleme oranları yanında uygulanan polimerleştirme potansiyelin kopolimer bileşimine ve özelliklerine etkisini

incelemek amacıyla sabit monomer bileşimine sahip çözeltilere farklı potansiyeller uygulanarak kopolimerler sentezlenmiştir. Sabit derişime sahip bu çözeltilerin artan polimerleştirme potansiyeliyle sentezlenen kopolimerlerin optik özellikleri saptanmıştır. Farklı potansiyeller uygulanarak elde edilen kopolimerlerin özellikle π - π^* geçişlerine ait maksimum dalgaboyları ve band boşluğu enerjileri (E_g) hesaplanarak karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda uygulanan polimerleşme potansiyelinin kopolimer bileşimine etkisi olduğu ve artan potansiyel ile kopolimer yapısına daha fazla EDOT girdiği saptanmıştır. Ayrıca artan potansiyel ile band boşluğu enerjisinin düştüğü görülmüştür. Bu sonuç düşük band boşluğuna sahip EDOT'un artan potansiyelle kopolimer bileşiminde daha fazla bulunduğunun diğeri bir göstergesidir.

Dalgaboyundaki geçirgenlik değişimi ile polimerin redoks bölgeleri arasındaki tepkime zamanı spektroeletrokimyasal olarak belirlenmiştir. P(RF-Fc) nin ve P(RF-Fc-co-EDOT) un tepki zamanları kronoamperometrik çift potansiyel yöntemi ile ölçülmüştür. P(RF-Fc) için 800 nm de tepki zamanı 2,5s 430 nm için 1,5s olarak P(RF-Fc-co-EDOT) için 1000 nm'de 2,2s 550 nm için 1.98 s olarak ölçülmüştür.

Sentezlenen P(RF-Fc) maddesinin ferrosen içermesi biyosensör için iletici sistem olabilir düşüncesini doğurmuş ve çalışmanın ikinci kısmında maddenin biyosensör özellikleri incelenmiştir. Ditiyofosfanat içeren maddenin (RF-Fc) ferrosen gibi katalitik redoks özelliği gösteren bir medyatör içeriyor olması biyosensör uygulaması için avantaj teşkil etmiş olsada, biyoreseptörün elektrot yüzeyine kovalent immobilizasyonu için primer amin (-NH₂) fonksiyonelliğine sahip grup içermiyor olması dezavantaj oluşturmuştur. Fonksiyonel primer amin grubuna sahip olan RF maddesi ile RF-Fc maddesi grafit elektrot yüzeyinde kopolimerleştirilerek dezavantaj ortadan kaldırılmıştır. Kopolimere glukoz oksidaz enzimi immobilize edilerek polimerin glukoz sensöründe çevirici eleman olarak uygulanabilirliği araştırılmıştır.

Glukoz oksidaz enzimi kullanılarak glikoz biyosensörü tasarlanmış ve kopolimer kompozisyonu ve pH optimizasyonu yapılarak kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Tasarlanan biyosensör ile gerçek örnekler üzerinde (ticari kola ve gazoz) glikoz tayini yapılmış ve referans metod ile tutarlı sonuçlar elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

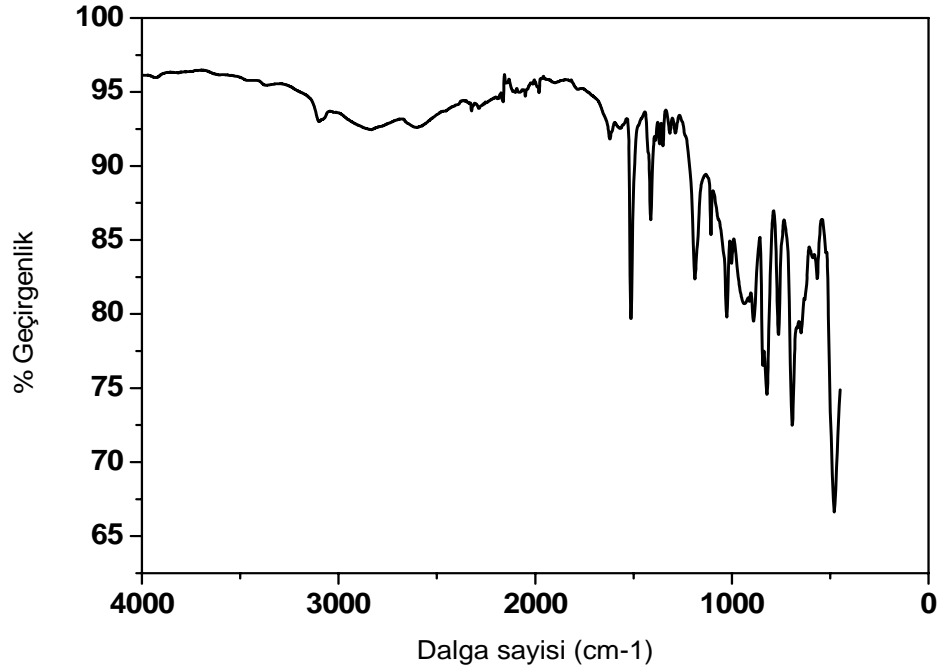
- [1] **Kickelbick G.**, 2003. *Progress in Polymer Science*, 28:83-114
- [2] **Ak, M., Şahmetlioğlu E., Toppare L.**, 2008 Synthesis, characterization and optoelectrochemical properties of poly(1,6-bis(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)hexane) and its copolymer with EDOT, *Journal of Electroanalytical Chemistry* , 621(1),55-61
- [3] **Stenger-Smith J.D.**, 1998. Intrinsically electrically conducting polymers. Synthesis, Characterisation and their applications. *Prog. Polym. Sci.* 23,57–79.
- [4] **Ito T. Shirakawa H. And Ikeda S.**, 1974. Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution. Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology, Meguro, Tokyo, Japan *Journal Of Polymer Science* Vol. 12, 11-20
- [5] **Ak, M.** 2006, Synthesis of polythiophene and polypyrrole derivatives and their application in electrochromic devices, Doktora Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Ankara
- [6] **Shirakawa, H.** , 1974. *Journal of Polymer Science*, 12, 929.
- [7] **Ak M., Cirpan A., Yılmaz F., Yağcı Y., Toppare L.**, 2005. Synthesis and characterization of a bifunctional amido-thiophene monomer and its copolymer with thiophene and electrochemical properties. *European Polymer Journal*, 41(5),967-973.
- [8] **Bredas, J.J and Street, G.B.**, 1985. Polarons, bipolarons and solitons in conducting polymers, *Accounts of Chemical Research.* 18,309-315.
- [9] **Saçak, M.**, 2004. *Polimer Kimyası*, Ankara.
- [10] **Huheey, E. J.** , 1972. Valenz Band Theory *Inorganic Chemistry*, 737, New York.
- [11] **Udum, Y.A.**, 2004. Electrochemical synthesis and characterization of sulfonated polythiophenes and aniline-thiophene copolymers, Doctor of Philosophy Thesis, Hacettepe University Institute of Science. 120 p. Ankara.
- [12] **Saçak, M.**, 2006. *Polimer Kimyası* , Ankara.
- [13] **Malinauskas, A.** Mazeikiene, R., 1997. Potentiometric response of polyaniline electrode to dissolved nitrate, *Synth. Met.*, 89, 77-79
- [14] **Ak M., Durmuş A., Toppare A.**, 2007. Synthesis and Characterization of Poly(N-(2-(thiophen-3-yl)methylcarbonyloxyethyl) maleimide) and its spectroelectrochemical properties *Journal of Applied Electrochemistry* 37,729-735.
- [15] **Heeger, A.J.**, 2002. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials, *Synthetic Metals.* 125, 23-42.

- [16] **Osa T., Yıldız A., Kuwana T.**, 1969. *J. Am Chem. Soc.*, 91 3994
- [17] **Satoh, M., Kaneto K., Yoshino K.** 1987. Electrochemical preparation of poly(p-phenylene) and poly(naphthylene) films, *J. Chem Soc., Commun* 1629
- [18] **MacDiarmid, A.G., Chiang J. G., Richter A.F. and Epstein A.J.** 1987. Polyaniline: A new concept in conducting polymers. *Synthetic Metals*, 18;285-290.
- [19] **Aubrey L. Dyer**, 2007. Conjugated Polymer Electrochromic and Light-Emitting Devices, Doctor of Philosophy Thesis, University of Florida, 129p.
- [20] **Batır G. G.** 2009 3-[(2,5-Dimetil-4-Brom)Fenil] Tiyofenin Elektrokimyasal Polimerizasyonu, Karakterizasyonu Ve Glikoz Biyosensörü Olarak Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi SDÜ Isparta
- [21] **Özcan, L.**, 2008. Polipirol İletken Polimerinin Biyosensör Olarak Kullanımı. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [22] **Deberry D.W. Viehback A., Mccafferty E., Clayton C.R., Oudar J.** 1984. *The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series*, Pennington, NJ, pp. 308–323.
- [23] **Granqvist, C. G.** ,1993. Electrochromic materials: Microstructure, electronic bands, and optical properties. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 57,3.
- [25] **Gerrard J., Kudrimoti H., McNaughton B.L., Barnes C.A.** 2001. Reactivation of hippocampal ensemble activity patterns in the aging rat. *Behav Neurosci* 115:1180–1192
- [26] **Heller, A.** , 1990. *Electrical wiring of redox enzymes*. *Accounts of Chemical Research*.23,128-134.
- [27] **Bartlett P.N., Whitaker R.G.**, 1988. Strategies for the development of amperometric enzyme electrodes, *Biosensors* 3,359-379.
- [28] **Nogueira, E.M., Nelson B.W. and Fearnside P.M.**, 2005. Wood density in dense forest in central Amazonia, *Brazil. Forest Ecology and Management* 208, 261–286.
- [29] **Baldwin R. E., Braconier H., Forslid R.**, 1999. Multinationals, endogenous growth and technological spillovers: theory and evidence. *CEPR Discussion Paper*, 2155.
- [30] **Liang S., Wenzhao J., Changjun H., Yu L.**, 2011 Microbial biosensors: A review, *Biosensors and Bioelectronics*, 26 1788–1799.
- [31] **Telefoncu A.**, 1999. Bioreseptör immobilizasyonu. *Biyokimya Lisansüstü Yazokulu*, Kuşadası, 42-61.
- [32] **Gerard, J.F., Bideau F., Maublanc M.L., Loisel P. and Marchal C.** 2002 Herd size in large herbivores: encoded in the individual or emergent *Biol. Bull.* 202,275–282

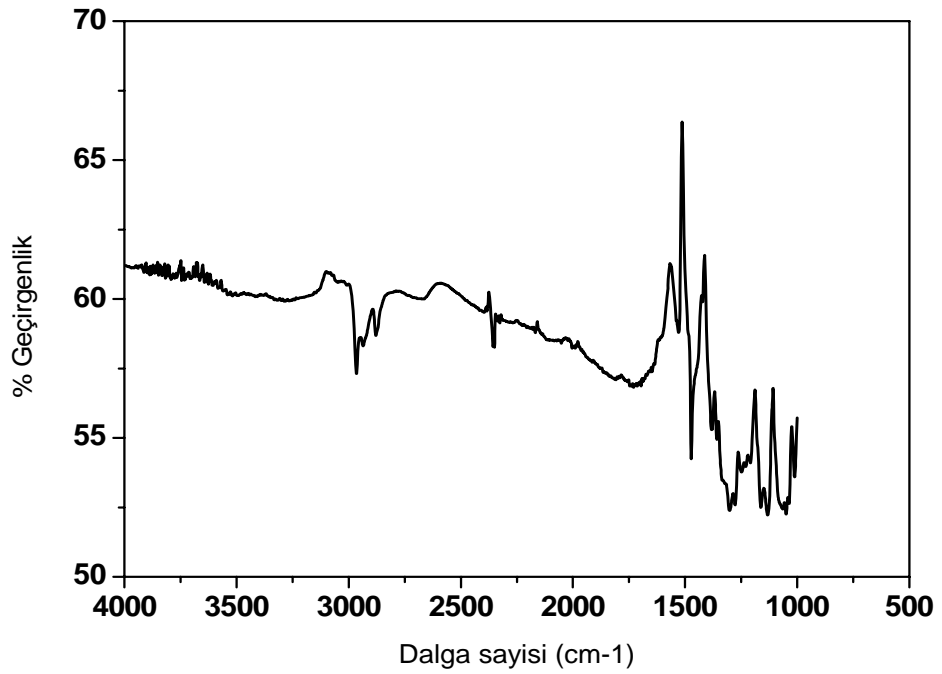
- [33] **Dinçkaya, E.** (1999), Enzim Sensörleri, *Biyosensörler* s 81- 142.
- [34] **Çatalkaya H.**, 2011. Grafit elektrot üzerinde elektropolimerizasyon ile polianilin kopolimerlerinin sentezi, karakterizasyonu ve amperometrik biyosensör olarak uygulanması. Yüksek Lisans Tezi Hacettepe Üniversitesi Ankara
- [35] **Cahn, T.M.** ,1993. *Biosensors*, Chapman and Hall London,211p.
- [36] **Ramanavicius A., Ramanaviciene A., Malinauskas A.** 2006. Electrochemical sensors based on conducting polymer—polypyrrole *Electrochimica Acta* 51 6025–6037
- [37] **Eggins, B.R.** 1996. *Biosensors: An Introduction*, John Wiley and Sons LTD and B.G Teubner, West Sussex.
- [38] **Bankar, S. B.** , 2009. Glucoseoxidase - An overview, *Biotechnology Advances*. 27, pp. 489-50
- [39] **Adanyi N., Varadi M., Kim N., Szendro I.**, 2007. Development of immunosensor based on OWLS technique for determining Aflatoksin BI and ochratoxin A. *Biosens. Bioelectron.* , 22: 797-802
- [40] **Abashev Georgii G., Anastasiya Y., Elena V.** 2009. New pyrimidines incorporating thiophene and pyrrole moieties: Synthesis and electrochemical polymerization . *Mendeleev Commun.*,19, 329-321
- [41] **Karakuş M., Peter L., Hey-Hawkins E.**, 2004. Zwitterionic ferrocenyldithiophosphonates: the molecular structure of [FcP(S)S(OCH₂CH₂NH₂Me)] [Fc = Fe(η⁵-C₅H₄)(η⁵-C₅H₅)]

EKLER

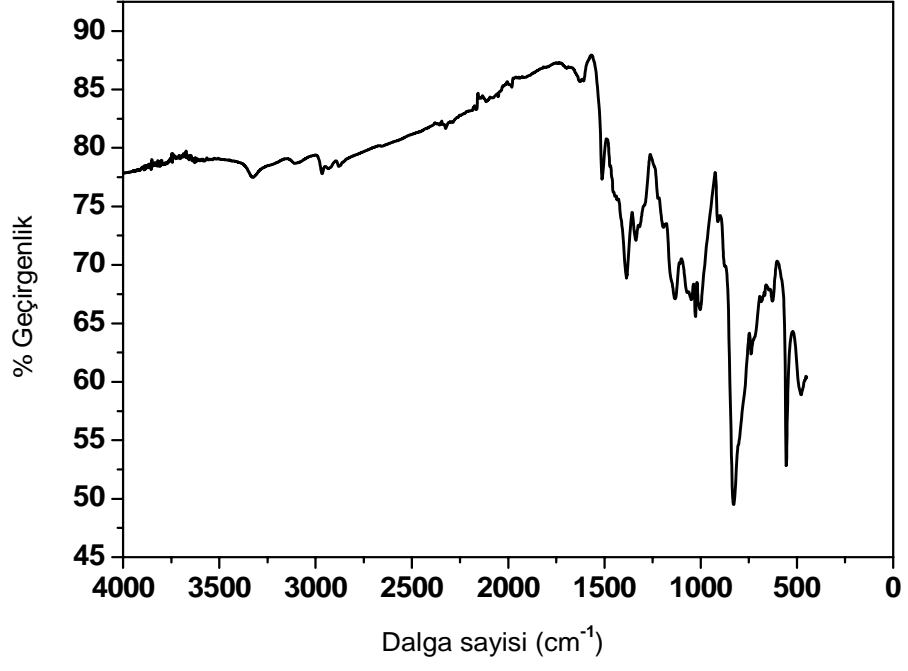
EK A.1 FTIR Spektrumları



Şekil A.1 RF-Fc FTIR Spektrumu



Şekil A.2 P(RF-Fc-co-EDOT) FTIR Spektrumu



Şekil A.3 P(RF-Fc) FTIR Spektrumu

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Rukiye AYRANCI

Doğum Yeri ve Tarihi: Dazkırı 10.06.1988

Medeni Hali: Evli

Yabancı Dili: İngilizce

İletişim Adresi: rukiye.yagiz@gmail.com

Eğitim Durumu

Lisans : Adnan Menderes Üniversitesi (2006-2010)

Yüksek Lisans : Pamukkale Üniversitesi (2010-

Ulusal ve Uluslararası Kongrelerdeki Bildiriler:

- 1- Rukiye Yağız, Metin Ak, Mine Sulak Ak, Mehmet Karakuş “Ditiyofosfat ve Ferrosen İçeren İletken Polimer Sentezi ve Edot ile Kopolimer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi” III. Fiziksel Kimya Günleri 12-15 Temmuz 2012 Balıkesir
- 2- Metin Ak, Rukiye Yağız, Mine Sulak Ak, Mehmet Karakuş “Ditiyofosfat ve ferrosen içeren iletken polimer sentezi ve elektrokromik özelliklerinin belirlenmesi” III. Fiziksel Kimya Günleri 12-15 Temmuz 2012 Balıkesir
- 3- Metin Ak, Rukiye Yağız, Mehmet Karakuş, Dilek Odacı Demirkol “Synthesis of Ferrocene Group Contained Conducting Polymer and Its Electrochromic Properties” Frontiers of Organometallic Chemistry Saint Petersburg, Russia September 21-22 2012

Yüksek Lisans Boyunca Yapılan Diğer Çalışmalar:

- 1- Litvanya Vilnius Üniversitesi Nanoteknoloji Laboratuvarında “Biyosensörler ve Biyoyakıt Hücre” konusunda 3 ay staj yaptım. 20.07.2011-20.10.2011 (LLP Erasmus Staj Hareketliliği)
- 2- Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Biyokimya Bölümünde “Glikoz Biyosensörü” konusunda çalışmalar yapıp kendi sentezlediğim maddenin biyosensör olabilme özelliğini inceledim. 03.09.2012-23.09.2012 (PAÜBAP tarafından desteklenmiştir.)

Ödüller:

Lisans :Kimya Bölümü Birinciliği

Tübitak 111T074 Numaralı Projede Proje Asistanlığı Bursu.