

**T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**FLORESANS GRUP İÇEREN İLETKEN POLİMERLERİN  
SENTEZİ, ELEKTROKROMİK VE SENSÖR  
UYGULAMALARI**

**DOKTORA TEZİ**

**RUKİYE AYRANCI**

**DENİZLİ, MAYIS - 2017**

**T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**



**FLORESANS GRUP İÇEREN İLETKEN POLİMERLERİN  
SENTEZİ, ELEKTROKROMİK VE SENSÖR  
UYGULAMALARI**

**DOKTORA TEZİ**

**RUKİYE AYRANCI**

**DENİZLİ, MAYIS - 2017**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

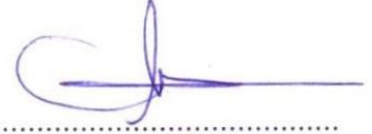
**Rukiye AYRANCI** tarafından hazırlanan “Floresans Grup İçeren İletken Polimerlerin Sentezi, Elektrokromik ve Sensör Uygulamaları” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 03.05.2017 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman

Prof. Dr. Metin AK



Üye

Prof. Dr. Halil CETİŞLİ

Pamukkale Üniversitesi



Üye

Prof. Dr. Fikret KARCI

Pamukkale Üniversitesi



Üye

Doç. Dr. Dilek Odacı Demirkol

Ege Üniversitesi



Üye

Yrd. Doç. Dr. Elif Vargün

Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 17/05/2017 tarih ve 19/21..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**Bu tez alışması TÜBİTAK 116Z770 nolu projesi ve PAUBAP  
2014FBE045 nolu Doktora tez projesi ile desteklenmiştir.**

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.

**RUKİYE AYRANCI**



## ÖZET

**FLORESANS GRUP İÇEREN İLETKEN POLİMERLERİN SENTEZİ,  
ELEKTROKROMİK VE SENSÖR UYGULAMALARI  
DOKTORA TEZİ  
RUKİYE AYRANCI  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. METİN AK)**

**DENİZLİ, MAYIS - 2017**

Doktora tezi kapsamında konjuge çift bağ içeren elektroaktif monomer gruplar ile floresans özellik gösteren özel maddeler inert şartlarda reaksiyona sokulmuş ve floresans grup içeren 5 farklı özgün elektroaktif monomer sentezlenmiştir. Monomerlerin karakterizasyonu Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (<sup>1</sup>H-NMR) ve Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR) ile gerçekleştirilmiştir. Monomerlerin floresans özellikleri ve metal iyonlarıyla olan etkileşimleri incelenmiştir. Monomerlerin elektroaktif olarak polimerleştirilmesi dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirilerek oluşturulan iletken polimerlerin yüzey karakterizasyonları SEM ile incelenip, elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Ayrıca polimerlerin floresans özellikleri incelenmiştir. Floresans iletken polimerlerin son zamanlarda dikkat çekici uygulama alanlarından olan sensör çalışmaları başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda hazırlanan iletken polimerler sensör tasarımının dönüştürücü kısmını oluşturmuştur. Geliştirilen sensör platformlarından ikisi potansiyometrik olarak metal iyonu seçimliliğinde kullanılmış ve sensör karakterizasyonu başarıyla gerçekleştirilmiştir. Son olarak hazırlanmış iletken polimer sensör platformu, flourimetrik sinyalle glukoz biyosensörü tasarımında kullanılmıştır. Sonuç olarak gerek özgün monomerlerin sentez yöntemleri, elektrokimyasal özellikleri gerekse floresans iletken polimerlerinin sensör özelliklerinin tatmin edici sonuçlar vermesiyle literature önemli katkılar sağlanmıştır.

**ANAHTAR KELİMELELER:** floresans iletken polimer, metal iyon sensörü, spektroeletrokimya, elektrokimya, floresans glukoz biyosensörü

## **ABSTRACT**

### **SYNTHESIS, ELECTROCHROMIC AND SENSOR APPLICATIONS OF CONDUCTIVE POLYMERS CONTAINING FLUORESCENT GROUP**

**PH.D THESIS**

**RUKİYE AYRANCI**

**PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE  
CHEMISTRY**

**(SUPERVISOR:PROF. DR. METİN AK)**

**DENİZLİ, MAY 2017**

Within the scope of the thesis, electroactive monomer groups containing conjugated double bonds and specific fluorescent substances were reacted under inert conditions and 5 different specific electroactive monomers containing fluorescence groups were synthesized. Characterizations of the monomers were performed by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy ( $^1\text{H-NMR}$ ) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) techniques. Fluorescence properties of monomers and their interactions with metal ions have been investigated. Electrochemical polymerizations of the monomers were investigated by cyclic voltammetry. The characterization of the prepared polymers was carried out by examining the electrochemical, spectroelectrochemical properties and SEM images. In addition, the fluorescence properties of the polymers have been investigated. Sensor studies from recently remarkable application areas of fluorescence conducting polymers have been accomplished successfully with these polymers. These conducting polymers formed the transducer part of the sensor design. Two of the sensor platforms used for metal ion selectivity with potentiometric signal, and the sensor characterization was successfully accomplished. Finally, a conductive polymer sensor platform was used to design the glucose biosensor with fluorescence signal. As a result, significant contributions have been made to the literature by the synthesis methods of the original monomers, electrochemical properties and satisfactory results of the sensor properties of the fluorescence conducting polymers.

**KEYWORDS:** fluorescent conducting polymer, metal ion sensor, spectroelectrochemistry, electrochemistry, fluorescent glucose biosensor

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
TABLO LİSTESİ .....	xi
SEMBOL LİSTESİ.....	xii
KISALTMALAR .....	xiii
ÖNSÖZ.....	xiv
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1 İletkenlik Mekanizması .....	3
1.2 İletken Polimerlerde Katkılama Olayı.....	5
1.3 Soliton, Polaron ve Bipolaron Yapıların Oluşumu .....	5
1.4 İletken Polimerlerin Sentezi .....	6
1.4.1 Kimyasal Polimerizasyon .....	7
1.4.2 Elektrokimyasal Polimerizasyon .....	7
1.5 Potansiyostatik Yöntem.....	9
1.6 Galvanostatik Yöntem.....	9
1.7 Dönüşümlü Voltametri (CV) Yöntemi.....	9
1.8 İletken Polimerlerin Optik ve Elektrokimyasal Özellikleri.....	10
1.9 İletken Polimerlerin Kullanım Alanları.....	12
1.10 İletken Polimer Temelli Sensörler.....	13
1.10.1 Kondüktometrik Sensörler.....	17
1.10.2 Potansiyometrik Sensör .....	18
1.10.3 Kolorimetrik Sensör.....	19
1.10.4 Biyosensörler .....	20
1.10.5 Floresans Sensörler .....	21
1.11 Floresans Spektroskopisi .....	23
1.11.1 Işık-indüklemeli elektron aktarımı (PET).....	25
1.11.2 Işık-indüklemeli yük aktarımı (PCT).....	26
1.11.3 Eksimer Oluşumu .....	27
1.11.4 Floresan rezonans enerji aktarımı (FRET).....	28
<b>2. MATERYAL METOD.....</b>	<b>29</b>
2.1 Materyal.....	29
2.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	29
2.1.2 Kullanılan Cihazlar .....	29
2.1.2.1 Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR).....	29
2.1.2.2 Nükleer manyetik Rezonans Spektroskopisi ( NMR ) .....	30
2.1.2.3 Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskopisi (FESEM).....	30
2.1.2.4 Potansiyostat ve Galvanostat .....	30
2.1.2.5 UV-Vis Spektrofotometre .....	30
2.1.2.6 Floresans Spektrofotometresi.....	31
2.1.2.7 Kolorimetri.....	31



2.2	Metod.....	31
2.2.1	9H-karbazol-2-il 5-(dimetil amino) naftalen-1-sülfonat (CZD) Sentezi	31
2.2.2	(2,3-dihidrotiyen[3,4-b][1,4]dioksin-2-il)metil 5-(dimetilamino) naftalen-1-sülfonat (ED) Sentezi	32
2.2.3	(E)-4-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il) N-(piren-1-ilmetilen) anilin (PR-SNS) Sentezi	33
2.2.4	2-(9H-karbazol-9-il)etil 2-(3,6-bis(dietilamino)-9H-ksanten-9-il)benzoat (RDCZ) Sentezi	34
2.2.5	9,9a-dihidro-4aH-karbazol-2-il 2-(3,6-bis(dietilamin) 9H-ksanten-9-il)benzoat (RDC) Sentezi	35
2.3	Elektrokimyasal Polimerizasyon	36
2.4	Spektroelektrokimya Çalışması	37
2.5	Kolorimetri	38
2.6	Kimyasal Sensör Çalışması	39
2.7	Potansiyometrik Sensör Çalışması	39
2.8	Kolorimetrik Sensör Çalışması	40
2.9	Voltametrik Sensör Çalışması	40
2.10	Floresans Sensör Çalışması	40
<b>3.</b>	<b>BULGULAR ve TARTIŞMA</b>	<b>42</b>
3.1	CZD Monomerinin Karakterizasyonu	42
3.1.1	CZD' in <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu	42
3.1.2	CZD' in FTIR Spektrumu	43
3.1.3	CZD Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu (PCZD)	43
3.1.4	CZD Monomerinin Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu	44
3.1.5	CZD Monomerinin Metal İyonu ile Etkileşimi	45
3.2	PCZD Polimerinin Karakterizasyonu	46
3.2.1	Yüzey Yapısının İncelenmesi	46
3.2.2	Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi	47
3.2.3	Elektrokimyasal Kararlılık	48
3.2.4	Spektroelektrokimyasal Özellikler	49
3.2.5	Renk Değiştirme Zamanının (Tepki Süresi) Belirlenmesi	50
3.2.6	Polimerin Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu	52
3.3	ED Monomerinin Karakterizasyonu	53
3.3.1	ED' in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	53
3.3.2	ED' in FTIR spektrumu	54
3.3.3	ED Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu (PED)	55
3.3.4	ED Monomerinin Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu	56
3.3.5	ED Monomerinin Metal İyonları ile Etkileşimi	57
3.4	PED Polimerinin Karakterizasyonu	58
3.4.1	Yüzey Yapısının İncelenmesi	58
3.4.2	Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi	58
3.4.3	Elektrokimyasal Kararlılık	60
3.4.4	Spektroelektrokimyasal Özellikler	60
3.4.5	Renk Değiştirme Zamanının Belirlenmesi	61
3.4.6	Polimerin Floresans Spektrumu	63
3.5	PR-SNS Monomerinin Karakterizasyonu	64
3.5.1	PR-SNS' in <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu	64
3.5.2	PR-SNS' in FTIR spektrumu	64
3.5.3	PR-SNS' in Elektrokimyasal Polimerizasyonu P(PR-SNS)	65

3.5.4	PR-SNS Monomerinin Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu....	66
3.5.5	PR-SNS Monomerinin Metal İyonu ile Etkileşimi.....	67
3.6	P(PR-SNS) Polimerinin Karakterizasyonu .....	68
3.6.1	Yüzey Yapısının İncelenmesi .....	68
3.6.2	Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi.....	69
3.6.3	Elektrokimyasal Kararlılık.....	71
3.6.4	Spektroelektrokimyasal Özellikler .....	71
3.6.5	Renk Değiştirme Zamanının Belirlenmesi .....	72
3.7	P(PR-SNS) Polimerinin Metal Sensörü Olarak Kullanılması.....	74
3.7.1	P(PR-SNS) Sensör Platformunun Hazırlanması.....	74
3.7.2	P(PR-SNS) Polimer Filminin Fe <sup>3+</sup> İyonuna Seçimli Olması .....	75
3.7.3	P(PR-SNS) Polimer Filminin Tayin Edebileceği Fe <sup>3+</sup> Derişimi..	76
3.7.4	P(PR-SNS) Polimer Filminin Tekrar Üretilebilirliği.....	78
3.7.5	P(PR-SNS) Polimer Filminin Sensör Ömrü .....	79
3.8	RD-CZ Monomerinin Karakterizasyonu.....	80
3.8.1	RD-CZ Monomerinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	80
3.8.2	RD-CZ' in FTIR spektrumu .....	81
3.8.3	RD-CZ Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu P(RD-CZ) .....	82
3.8.4	RD-CZ Monomerinin Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu ....	82
3.8.5	RD-CZ Monomerinin Metal İyonu ile Etkileşimi .....	83
3.9	P(RD-CZ) Polimerinin Karakterizasyonu .....	84
3.9.1	Yüzey Yapısının İncelenmesi .....	84
3.9.2	Elektrokimyasal Kararlılık.....	85
3.9.3	Spektroelektrokimyasal Özellikler .....	86
3.9.4	Renk Değiştirme Zamanının Belirlenmesi .....	87
3.10	P(RD-CZ) Polimerinin Metal Sensörü Olarak Kullanılması .....	88
3.10.1	P(RD-CZ) Sensör Platformunun Hazırlanması .....	89
3.10.2	P(RD-CZ) Polimer Filminin Hg <sup>2+</sup> İyonuna Seçimli Potansiyometrik Sinyal Göstermesi.....	90
3.10.3	P(RD-CZ) Polimer Filminin Potansiyometrik Yöntemle Tayin Edebileceği Hg <sup>+2</sup> Derişimi .....	91
3.10.4	P(RD-Cz) Polimerinin Hg <sup>2+</sup> İyonlarına Karşılık Kolorimetrik Sinyal Göstermesi .....	93
3.10.5	P(RD-CZ) Polimer Filminin Kolorimetrik Yöntemle Tayin Edebileceği Hg <sup>+2</sup> Derişimi .....	93
3.10.6	P(RD-CZ) Polimerinin Hg <sup>+2</sup> İyonlarına Karşılık Voltametrik Sinyal Göstermesi .....	95
3.11	RDC Monomerinin Karakterizasyonu.....	98
3.11.1	RDC Monomerinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	98
3.11.2	RDC' in FTIR spektrumu .....	98
3.11.3	RDC Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu (PRDC) .....	99
3.11.4	RDC Monomerinin Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu .....	100
3.11.5	RDC Monomerinin Metal İyonu ile Etkileşimi .....	101
3.12	PRDC Polimerinin Karakterizasyonu .....	102
3.12.1	Yüzey Yapısının İncelenmesi .....	102
3.12.2	Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi.....	103
3.12.3	Elektrokimyasal Kararlılık.....	104
3.12.4	Spektroelektrokimyasal Özellikler .....	105

3.12.5	Renk Değişirme Zamanının Belirlenmesi .....	106
3.12.6	Polimerin Floresans Spektrumu.....	107
3.13	PRDC Polimerinin Floresans Glukoz Biyosensörü Olarak Kullanılması .....	108
3.13.1	Fluorimetrik Glukoz Biyosensörü Platformunun Oluşturulması.....	108
3.13.2	P(RD-co-SNS) Kopolimerinin Karakterizasyonu .....	110
3.13.2.1	Dönüşümlü Voltametri.....	110
3.13.2.2	Elektrokimyasal Kararlılık.....	111
3.13.2.3	Spektroelektrokimyasal Özellikler.....	111
3.13.2.4	Renk Değişirme Zamanının Belirlenmesi.....	112
3.13.3	Floresans Enzim Sensöründe Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması .....	113
3.13.4	Sensör Platformunun Hazırlanması .....	114
3.13.5	Sensör Platformunun Karakterizasyonları .....	114
3.13.6	Fluorimetrik Glukoz Biyosensörünün Mekanizması.....	116
3.13.7	P(RD-co-SNS)/GOx Floresans Glukoz Biyosensörünün Çalışma Koşullarının Optimizasyonu.....	118
3.13.8	P(RD-co-SNS)/GOx Floresans Glukoz Biyosensörünün Karakterizasyonu .....	118
3.13.8.1	Doğrusal Tayin Aralığı .....	118
3.13.8.2	Analiz Sonuçlarının Tekrarlanabilirliği .....	119
3.13.8.3	Girişim Etkisi .....	120
<b>4.</b>	<b>SONUÇLAR.....</b>	<b>121</b>
<b>5.</b>	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>125</b>
<b>6.</b>	<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>133</b>

# ŞEKİL LİSTESİ

## Sayfa

Şekil 1. 1: Çeşitli organik iletken polimerlerin yapısı.....	1
Şekil 1. 2: Band Teorisi.....	4
Şekil 1. 3: Poliasetilen üzerinde polaron, bipolaron ve soliton oluşumu.....	6
Şekil 1. 4: Heterohalkalı bileşiklerin elektropolimerizasyonuna ait reaksiyon mekanizması.....	8
Şekil 1. 5: Elektroaktif bir monomerin CV grafiği .....	10
Şekil 1. 6: a) Temel haldeki elektronun absorpsiyon sonucu uyarılmış hale geçisi b) Meydana gelen absorpsiyon bandına çizilen teğet ile $E_g$ değerinin bulunması .....	11
Şekil 1. 7: İletken polimerlerin kullanıldığı sensör sistemleri .....	14
Şekil 1. 8: Polimer zincirine modifiye ajanların tutunmasıyla, filmin fonksiyonellik kazanması ve seçimli olarak metal iyonlarını tutması .....	16
Şekil 1. 9: Kondüktometrik sensör olarak kullanılan alan etkili transistor örneği.....	18
Şekil 1. 10: Potansiyometrik sensör için tasarlanmış taç-eterle fonksiyonlandırılmış oligotiyofen türevleri .....	19
Şekil 1. 11: İkinci nesil glukoz biyosensör tasarımında kullanılmış konjuge organik yapılu bileşik.....	21
Şekil 1. 12: Sweger ve arkadaşları tarafından geliştirilen ‘moleküler tel’ tipi floresans sensörün a) konjuge olmayan b) konjuge olan yapılarında gösterilmesi .....	22
Şekil 1. 13: Chen ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş floresans sensör yapımında kullanılan maddeler .....	23
Şekil 1. 14: Uyarılmış singlet ve triplet haller .....	24
Şekil 1. 15: Alexander Jablonski diyagramı .....	24
Şekil 1. 16: Floresans Sensörlerin Genel Yapısı.....	25
Şekil 1. 17: PET sistemini anlatan orbital enerji diyagramı .....	26
Şekil 1. 18: Işık indüklemeli yük aktarımı .....	27
Şekil 1. 19: Floresan rezonans enerji aktarımı .....	28
Şekil 2. 1: CZD Sentez Şeması .....	32
Şekil 2. 2: ED Sentez Şeması.....	32
Şekil 2. 3: SNS Sentez Şeması.....	33
Şekil 2. 4: PR-SNS Sentez Şeması.....	34
Şekil 2. 5: RDCZ Sentez Şeması .....	35
Şekil 2. 6: RDC Sentez Şeması.....	36
Şekil 2. 7: Elektrokimya Hücresi Şeması.....	37
Şekil 2. 8: a) Spektroelektrokimya düzeneği b) Optik kontrast ve tepki zamanı belirlenmesinde kullanılan kronopotansiyometrik yöntem .....	38
Şekil 2. 9: CIELAB Renk Uzayı.....	39
Şekil 3. 1: CZD monomerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu .....	42
Şekil 3. 2: CZD monomerinin FTIR spektrumu .....	43
Şekil 3. 3: CZD molekülünün dönüşümlü voltametri grafiği .....	44
Şekil 3. 4: a) CZD monomerinin a) gün ışığında b)UV ışığı altındaki rengi c)CZD monomerinin absorpsiyon ve floresans spektrumu.....	45

Şekil 3. 5: CZD monomerinin ACN/H <sub>2</sub> O (1:1, v/v) çözeltisi içinde Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> iyonlarının etkisiyle emisyon spektrumunun değişmesi (M= CZD) .....	46
Şekil 3. 6: PCZD polimer filminin a)1000 kat b) 50000 kat büyütme ile alınan SEM yüzey görüntüsü .....	47
Şekil 3. 7: a) PCZD' nin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, (b) PCZD' nin farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri .....	48
Şekil 3. 8: PCZD filminin elektrokimyasal kararlılığı .....	49
Şekil 3. 9: PCZD filminin a) UV Spektrumu b) redoks renkleri .....	50
Şekil 3. 10: a) PCZD filminin yükseltgen hal ile nötral hal arasındaki a) absorbans b) akım değişimi .....	51
Şekil 3. 11: PCZD monomerinin NMP içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları.....	53
Şekil 3. 12: ED monomerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	54
Şekil 3. 13: ED monomerinin FTIR spektrumu .....	55
Şekil 3. 14: ED molekülünün dönüşümlü voltametri grafiği .....	56
Şekil 3. 15: ED monomerinin absorpsiyon ve floresans spektrumu .....	57
Şekil 3. 16: ED monomerinin 1:1 oranında ACN/H <sub>2</sub> O karışımında farklı metal iyonlarıyla etkileşimi .....	57
Şekil 3. 17: PED polimerinin SEM yüzey morfolojisi.....	58
Şekil 3. 18: PED' nin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, (b) PED' nin farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik pik akım değerleri.....	59
Şekil 3. 19: PED filminin elektrokimyasal stabilitesi .....	60
Şekil 3. 20: PED filminin a) Uygulanan farklı potansiyel değerlerinde alınan UV Spektrumu b) redoks renkleri .....	61
Şekil 3. 21: a) PCZD filminin yükseltgen hal ile nötral hal arasındaki a) absorbans b) akım değişimi .....	62
Şekil 3. 22: PED polimer filmin a) flourimetrik emisyon spektrumu b) floresans mikroskobu ile yüzey görüntüsü .....	63
Şekil 3. 23: PR-SNS monomerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	64
Şekil 3. 24: PR-SNS monomerinin FTIR spektrumu.....	65
Şekil 3. 25: PR-SNS molekülünün dönüşümlü voltametri grafiği.....	66
Şekil 3. 26: PR-SNS monomerinin NMP içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları.....	67
Şekil 3. 27: PR-SNS monomerinin ACN/H <sub>2</sub> O (8:2, v/v) çözeltisi içinde Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> iyonlarının etkisiyle emisyon spektrumunun değişmesi .....	68
Şekil 3. 28: P(PR-SNS) polimerinin SEM yüzey morfolojisi.....	69
Şekil 3. 29: a) P(PR-SNS)' in farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları b) farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik pik akım değerleri grafiği .....	70
Şekil 3. 30: P(PR-SNS) filminin elektrokimyasal kararlılığı.....	71
Şekil 3. 31: P(PR-SNS) filminin a) UV Spektrumu b) redoks renkleri .....	72
Şekil 3. 32: a) P(PR-SNS) filminin yükseltgen hal ile nötral hal arasında uygulanan potansiyellere karşı a) absorbans b) akım değişimi grafikleri .....	73
Şekil 3. 33: P(PR-SNS) polimer filminin metal iyonu sensörü olarak kullanılması .....	75

Şekil 3. 34: P(PR-SNS) polimer filminin farklı metal iyonlarına karşı a) dağılım grafiğiyle b) sütun grafiğiyle gösterdiği potansiyometrik cevap.....	76
Şekil 3. 35: a) P(PR-SNS) polimer filminin farklı derişimlerdeki Fe <sup>3+</sup> iyonlarına karşı gösterdiği potansiyometrik cevap b) Alınan potansiyel cevaplarına karşılık kullanılan Fe <sup>3+</sup> derişiminin (-) logaritması grafiğe geçirilerek oluşturulan kalibrasyon grafiği ...	77
Şekil 3. 36: P(PR-SNS) Polimer filminin Fe <sup>3+</sup> iyonlarıyla etkileşimi sonrası EDTA ile yıkanıp diğer ölçümlerde tekrar kullanılması a) Potansiyometrik yöntem deney sonuçları ile b)Potansiyel cevapların sayısal değerleri ile .....	79
Şekil 3. 37: P(PR-SNS) polimer filminin sensör ömrünün incelenmesi.....	80
Şekil 3. 38: RD-CZ monomerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	81
Şekil 3. 39: RD-CZ monomerinin FTIR spektrumu .....	81
Şekil 3. 40: RD-CZ molekülünün dönüşümlü voltametri grafiği .....	82
Şekil 3. 41: RD-CZ monomerinin DCM içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları.....	83
Şekil 3. 42: RD-CZ monomerinin 1:1 oranında ACN/H <sub>2</sub> O karışımında farklı metal iyonlarıyla etkileşimi .....	84
Şekil 3. 43: P(RD-CZ) polimerinin SEM yüzey görüntüsü .....	85
Şekil 3. 44: P(RD-CZ) filminin elektrokimyasal stabilitesi.....	86
Şekil 3. 45: a) P(RD-CZ) filminin a) UV Spektrumu b) redoks renkleri.....	87
Şekil 3. 46: P(RD-CZ) filminin yükseltgen hal ile nötral hal arasındaki a) 293 nm'de b)680 nm'de ki absorbans b) akım değişimi.....	88
Şekil 3. 47: P(RD-CZ) polimer filminin Hg <sup>2+</sup> iyonlarına karşılık seçimli olması .....	89
Şekil 3. 48: P(PR-SNS) polimer filminin farklı metal iyonlarına karşı gösterdiği potansiyometrik cevap.....	90
Şekil 3. 49: P(RD-CZ) polimer filminin farklı derişimlerdeki Hg <sup>+2</sup> iyonlarına karşı gösterdiği potansiyometrik cevap b) Alınan potansiyel cevaplarına karşılık kullanılan Hg <sup>+2</sup> derişiminin (-) logaritması grafiğe geçirilerek oluşturulan kalibrasyon grafiği ....	92
Şekil 3. 50: P(RD-CZ) polimerinin civa varlığında gösterdiği renk değişiminin UV spektrofotometre ile kanıtlanması .....	93
Şekil 3. 51: a) P(RD-Cz) polimerinin farklı derişimlerde civaya karşı gösterdiği absorbans değişimi cevabı b) kalibrasyon grafiği c)renk değişimi .....	95
Şekil 3. 52: a) P(RD-CZ) polimer filminin farklı derişimlerdeki Hg <sup>2+</sup> iyonlarına karşı gösterdiği voltametik cevap b) Alınan akım yoğunluğu cevaplarına karşılık kullanılan Hg <sup>2+</sup> derişiminin (-) logaritması grafiğe geçirilerek oluşturulan kalibrasyon grafiği ...	97
Şekil 3. 53: RD-CZ monomerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	98
Şekil 3. 54: RDC monomerinin FTIR spektrumu .....	99
Şekil 3. 55: RDC molekülünün dönüşümlü voltametri grafiği .....	100
Şekil 3. 56: RDC monomerinin DCM içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları.....	101
Şekil 3. 57: RDC monomerinin 1:1 oranında ACN/H <sub>2</sub> O karışımında farklı metal iyonlarıyla etkileşimi .....	102
Şekil 3. 58: PRDC polimerinin SEM yüzey görüntüsü .....	102

Şekil 3. 59: a) PRDC' nin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, (b) farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik pik akım değerleri.....	104
Şekil 3. 60: PRDC polimer filminin a) yük-zaman b) akım-zaman grafiği üzerinden elektrokimyasal stabilitesi .....	105
Şekil 3. 61: a) PRDC filminin a) UV Spektrumu b) redoks renkleri .....	106
Şekil 3. 62: PRDC filminin yükseltgen hal ile nötral hal arasındaki 700 nm'de absorbans değişimi.....	107
Şekil 3. 63: PRDC polimer filmin a) flourimetrik emisyon spektrumu b) floresans mikroskobu ile yüzey görüntüsü.....	108
Şekil 3. 64: Florimetrik Glukoz Biyosensörü İçin Oluşturulan Platformun Yapısı .....	109
Şekil 3. 65: P(RD-co-SNS) kopolimer yapısına katılan maddelerin CV grafiklerinin karşılaştırılması .....	110
Şekil 3. 66: P(RD-co-SNS) filminin elektrokimyasal kararlılığı.....	111
Şekil 3. 67: a) P(RD-co-SNS) filminin a) UV Spektrumu b) redoks renkleri	112
Şekil 3. 68: P(RD-co-SNS) filminin yükseltgen hal ile nötral hal arasındaki 700 nm'de absorbans değişimi.....	113
Şekil 3. 69: Boş İTO, kopolimer ve enzim immobilize edilmiş kopolimerin 0.1 M KCL ve 5.0 mM K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> içeren pH 7.4 PBS tamponundaki CV grafiklerinin karşılaştırılması.....	115
Şekil 3. 70: a) Kopolimer b) enzim immobilize edilmiş kopolimer yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	115
Şekil 3. 71: a) Kopolimer b) enzim immobilize edilmiş kopolimer yüzeylerinin floresans mikroskobu görüntüleri.....	116
Şekil 3. 72: a) P(RD-co-SNS)/GOx b) Glukoz (1 mM) varlığında P(RD-co-SNS)/GOx platformunun 50 Mm pH=5 PBS içindeki floresans spektrumu .....	117
Şekil 3. 73: P(RD-co-SNS) kopolimerinin florimetrik glukoz biyosensörü mekanizması.....	117
Şekil 3. 74: P(RD-co-SNS)/GOx floresans glukoz biyosensörü cevabı üzerine pH'nın etkisi .....	118
Şekil 3. 75: P(RD-co-SNS)/GOx floresans glukoz biyosensörünün değişen glukoz derişimlerdeki floresans şiddet ölçümleri ( 50 Mm sodyum asetat tamponu, pH=5.0).....	119
Şekil 3. 76: P(RD-co-SNS)/GOx floresans glukoz biyosensör cevabına ürik asit, etanol, asitamidofenol ve askorbik asit bileşiklerinin etkisi .....	120

## TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 1: Sensör Türleri .....	13
Tablo 2: İletken polimer temelli Hg <sup>2+</sup> sensörlerinin P(RD-CZ) sensörü ile karşılaştırılması .....	97
Tablo 3: P(RD-co-SNS) kopolimer yapısına katılan maddelerin redoks potansiyellerinin karşılaştırılması .....	110



## SEMBOL LİSTESİ

<b>n</b>	: Elektrot tepkimesinde aktarılan mol elektron sayısı
<b>A</b>	: Çalışma elektrodunun alanı ( $\text{cm}^2$ )
<b>D</b>	: Difüzyon katsayısı ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
<b>C</b>	: Elektroaktif maddenin derişimi ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )
<b>V</b>	: Gerilim tarama hızı ( $\text{volt}/\text{s}$ )
<b>k</b>	: Randles-Sevcik sabiti ( $2,69 \times 10^5$ )
<b><math>i_p</math></b>	: Pik akımı (amper)
<b><math>\lambda</math></b>	: Dalgaboyu (nm)
<b><math>\% \Delta T</math></b>	: Optik kontrast
<b><math>I_{p_a}</math></b>	: Anodik pik akım değeri
<b><math>I_{p_c}</math></b>	: Katodik pik akım değeri
<b>T</b>	: Mutlak Sıcaklık (K)
<b>I</b>	: Akım şiddeti
<b>E</b>	: Enerji (J)
<b>h</b>	: Planck sabiti ( $6.626 \times 10^{-34}$ Js)
<b>c</b>	: Işık hızı ( $3 \times 10^8$ $\text{ms}^{-1}$ )

## KISALTMALAR

<b>CV</b>	: Dönüşümlü Voltametri
<b>UV</b>	: Ultra Violet
<b>HOMO</b>	: En Yüksek Enerjili Molekül Orbital
<b>LUMO</b>	: En Düşük Enerjili Molekül Orbital
<b>LED</b>	: Işık Saçan Diyot
<b>OLED</b>	: Organik Işık Saçan Diyot
<b>FET</b>	: Alan Etkili Transistör
<b>İTO</b>	: İndiyum Kalay Oksit
<b>TBAPF<sub>6</sub></b>	: Tetrabütülamonyum hekzaflorofosfat
<b>LiCO<sub>4</sub></b>	: Lityum perklorat
<b>ACN</b>	: Asetonitril
<b>DCM</b>	: Diklorometan
<b>FTIR</b>	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
<b>NMR</b>	: Nükleer Magnetik Rezonans
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskopu Analizi
<b>DB</b>	: Değerlik Bandı
<b>İB</b>	: İletkenlik Bandı

## ÖNSÖZ

Tez konumun seçiminde ve yürütülmesinde bana destek veren, beni yönlendiren, bilgisini ve görüşlerini eksik etmeyen saygı değer hocam Sayın Prof. Dr. Metin AK'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca Tez İzleme Komitesi' nin (TİK) üyesi olan hocalarım Sayın Prof. Dr. Halil CETİŞLİ' ye ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Elif Vargün'e göstermiş oldukları ilgiden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Ege Üniversitesi Biyokimya Bölümü' nde yürüttüğüm çalışmalarda bana yön gösterip destek veren Sayın Doç. Dr. Dilek Odacı Demirkol' a ve ekip arkadaşlığı için Fatma Öztürk Kırbay'a çok teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarımı yürüttüğüm İleri Polimerik Araştırmalar Laboratuvarı' nda çalışan değerli hocalarım ve sevgili arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

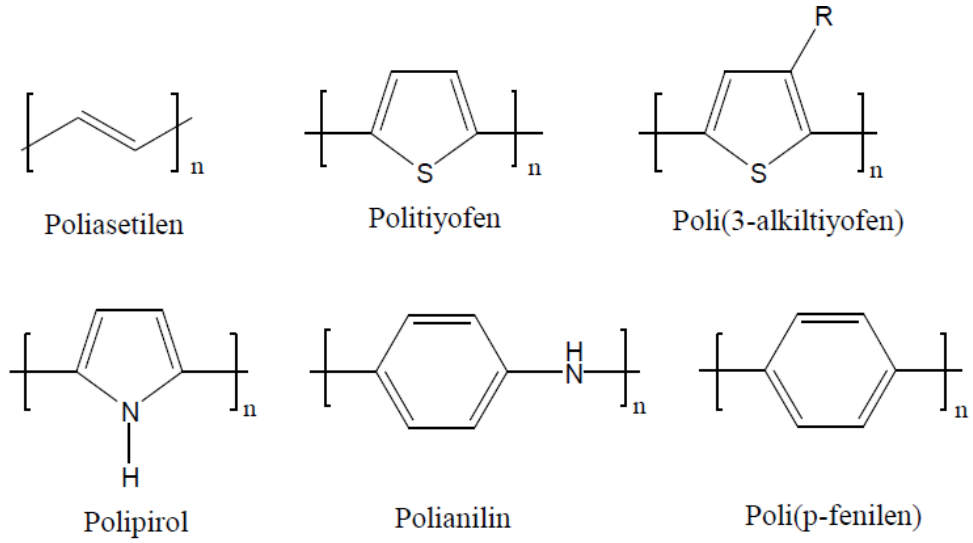
Hayatım boyunca attığım her adımda büyük bir fedakârlıkla beni destekleyen, varlıklarından güç aldığım, canım aileme, sevgili anneciğim Birsen YAĞIZ' a, sevgili babacığım Cengiz YAĞIZ' a, çok değerli kardeşlerim Burcu YAĞIZ ve Emre YAĞIZ' a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca, saygı ve sevgisiyle hep yanımda olan, bana çalışma konusunda azim ve güç veren ve her zaman desteğini hissettiren, hayat arkadaşım, sevgili eşim Hüseyin AYRANCI' ya ve bize aile olma mutluluğunu yaşatan, hayata bambaşka bir gözle bakmamızı sağlayan biricik oğlumuz Ömer Faruk AYRANCI' ya çok teşekkür ederim.

# 1. GİRİŞ

Teknolojinin giderek geliştiği dijital dünyada, teknolojik cihazlara duyulan gereksinim de giderek artmaktadır. Daha hızlı, daha verimli elektronik cihaz talebi her geçen gün artmaktadır. Son zamanlarda oldukça fazla teknolojik uygulamaya konu olan organik yarı iletken malzemeler yeni nesil teknolojiler geliştirmek konusunda oldukça başarılı olmuştur.

Organik yarı iletken konusunda en etkili buluşlardan biri konjuge organik polimerlerdir. En basit konjuge yapılı iletken polimer olan poliasetilenin 1977 yılındaki keşfi Shirakawa ve arkadaşlarına “2000 yılı Kimya Nobel Ödülü”nü kazandırmıştır (Mac Diarmid ve diğ. 1980). Polimerlerin teknolojik gelişiminde büyük ilgi gören bu buluştan sonra Şekil 1.1’de gösterilen çeşitli konjuge organik yapılar geliştirilmiştir.



Şekil 1. 1: Çeşitli organik iletken polimerlerin yapısı

Bu yapılar termal, çevresel kararlılık, işlenebilirlik ve katkılандığında yüksek iletkenliğe sahip olmak gibi üstün özellikleri sayesinde iletken polimerler sınıfının hem bilimsel hem ticari olarak en çok çalışılan kısmını oluşturur. Bu özelliklere sahip organik yapılara özellikle molekülün tasarım aşamasında floresans gruplar gibi çeşitli süstitüentlerin dâhil edilmesiyle yeni nesil floresans iletken polimerler

sentezlenmekte bu da olası uygulama aralığının oldukça genişlemesine sebep olmaktadır (Ayrancı ve Ak 2016), (Güzel ve diğ. 2017). Bu şekilde fonksiyonlandırılmış floresans özellik gösteren konjüge yapılar üstün elektrokimyasal özelliklerinin yanında, floresans uçları sayesinde de hızlı, uygulanması kolay ve ucuz yöntemlerle aynı ortamda bulunan biyomoleküllerin ya da iyonların tespitinde de kullanılmaktadırlar (Fabbrizzi ve diğ. 2000).

Günümüzde, metal iyonlarının kimliğini ve miktarını belirlemek, biyokimya, biyoteknoloji, klinik teşhis, malzeme bilimleri ve çevre kimyası gibi farklı alanlarda yaşamsal bir zorunluluktur.  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  gibi ağır metal iyonlarının insan vücudunda ciddi ölümcül hastalıklara neden olduğu kaçınılmaz bir gerçektir (Donat ve diğ. 2015). Özellikle  $Hg^{2+}$  iyonu, diğerlerine kıyasla çevre kirliliğine en çok neden olan en toksik metal iyonu olarak bilinmektedir. Dolayısıyla metal iyonlarına duyarlı ve seçimli yöntemler tasarlanması son derece önemli ve gereklidir. Bu amaçla atomik absorpsiyon spektroskopisi, indüktif çift plazma atomik emisyon spektroskopisi gibi çeşitli teknikler mevcuttur. Ancak bu yöntemler pahalı donanımlara, uzun hazırlık aşamalarına ihtiyaç duyar. Alternatif bir yol olarak fluorometrik ve kolorimetrik teknikler, floresans ölçümler sayesinde daha hassas, kolay uygulanır, tahribatsız ve ucuzdur. Literatürde floresans özellik gösteren monomerlerin bazı metal iyonlarına karşı seçimli olduğu ve bu metallerle etkileşim sonrası floresans özelliklerinin değiştiğine dair dikkat çekici yayınlar bulunmaktadır. Floresans monomerler ya da çözünebilir polimerleri çözelti ortamında özellikle  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  gibi metallere karşı duyarlılık gösterirken, iletken polimer film kullanılarak hazırlanan sensör platformları oldukça azdır (Xu ve diğ. 2005), (Espinosa ve Molina 2005), (Zhang ve diğ. 2010), (Zhou ve diğ. 2009), (Zhou ve diğ. 2012), (Goswami ve diğ. 2010), (Huang ve diğ. 2010).

Ayrıca son zamanlarda elektrokimyasal olarak sentezlenen iletken polimerler, enzimlerin immobilizasyonu için uygun matris ortamı olduklarından ve daha duyarlı, hızlı, seçici bir sensör platformu oluşturduklarından dolayı biyosensör uygulamalarında kullanımları tercih edilmiştir (Oyman ve diğ. 2014). Klinik, biyoteknolojik ve çevresel açıdan önemli analitleri tayin etmek için iletken polimer esaslı biyosensör uygulaması literatüre kazandırılmıştır (Ayrancı ve diğ. 2015), (Odacı ve diğ. 2010). Amperometrik yöntemin yanında floresans özellikten

yararlanarak da enzim biyosensörleri yapılabilir. Molekül yapısında yer alan floresans grup analit ile etkileştiğinde floresans ölçümünde spektral bir değişim ya da floresans şiddetinde sönümlenme/artma göstermesi prensibine dayanarak biyoanalitik amaçlarda kullanılan daha duyarlı daha seçici biyosensörler yapılmaktadır. Ancak yine iletken polimerler kullanılarak yapılmış floresans enzim biyosensörleri oldukça azdır.

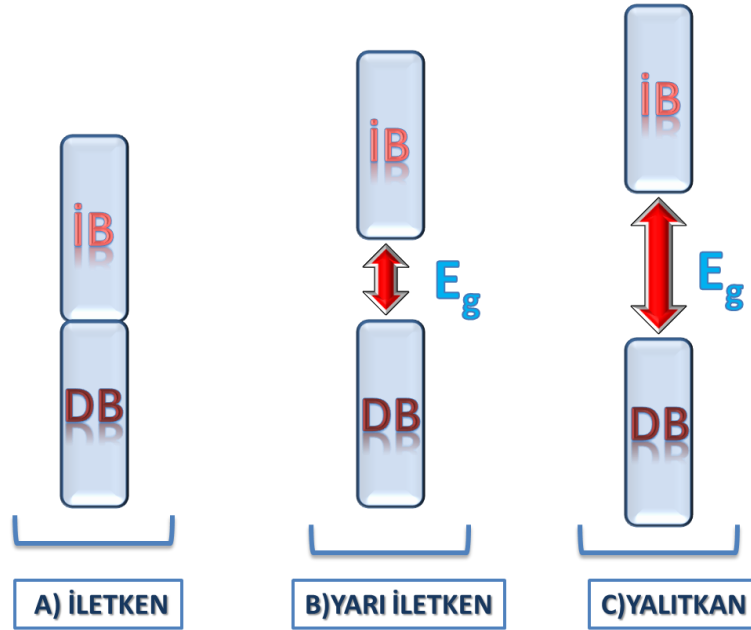
Doktora tezi kapsamında, yapısında konjuge çift bağ bulunan elektroaktif monomer grup ile floresans özellik gösteren spesifik madde inert şartlarda reaksiyona sokularak yeni floresans iletken monomerler başarıyla sentezlenmiş, her birinin <sup>1</sup>H-NMR, FTIR karakterizasyonları yapılmıştır. Elektropolimerizasyon için uygun deney şartları belirlenmiş ve bu monomerlerden iletken polimerler sentezlenmiştir. Polimerlerinin redoks özellikleri dönüşümlü voltametri (CV) ile incelenmiş, spektrokimya deneyleri ile polimerlerin  $\lambda_{max}$ , bant aralığı, polaron ve bipolaron bant oluşumları incelenmiş ve tepki zamanı, optik kontrast değerleri belirlenmiştir. Bunun yanında her bir monomerin florimetrik özelliğinden yararlanarak metal iyonlarına karşı seçicilik özelliği incelenmiştir. Ayrıca her bir monomer elektrokimyasal olarak polimerleştirilerek, polimer sensör platformu hazırlanmış, polimer film üzerinden potansiyometrik yöntemle metal iyonu tayini çalışmaları yapılmıştır. Son olarak da yine floresan özellikteki iletken polimer sensör platformu üzerinden fluorimetrik glukoz biyosensörü çalışması başarıyla yapılmıştır. Sentezlenen monomerlerin elektrokimyasal polimerleri üzerinden yapılan metal sensörü ve biyosensör çalışmaları literatürde fazla bulunmayan floresans iletken polimerle yapılan uygulamalara oldukça başarılı katkılar sağlamıştır.

## 1.1 İletkenlik Mekanizması

İletken, yalıtkan, yarı-iletken ve polimerlerde elektronik iletkenlik mekanizması Şekil 1.2’ de şematize edilen “band teorisi” ile açıklanmaktadır. Bu teoriye göre, bir molekülün elektronik hallerinin bir araya gelmesiyle elektronik bandlar oluşur. Bir veya daha çok elektron tarafından işgal edilen en yüksek enerji düzeyi değerlik bandı (DB), bu bandın yukarısında bulunan elektronik seviyelerin bir araya gelmesiyle de iletkenlik bandı (İB) oluşur. Değerlik düzeyinden iletkenlik

düzeyine geçişi sağlamak için gerekli enerji band eşik enerjisi ( $E_g$ ) olarak tanımlanır (Irvin ve Reynolds 1998).

Bu iki enerji seviyesi arasındaki geçişi sağlamak için gerekli enerjiye band eşik enerjisi adı verilmektedir. Eğer bir madde de enerji bandlarının biri elektronlarla tamamen dolu ve iletkenlik bandı ile arasındaki enerji farkı büyükse, elektronları iletkenlik bandına uyararak güç olacağından dolayı madde yalıtkandır. Band eşik enerjisi daha küçük olduğunda, elektronlar termal ya da titreşimsel uyarılma ile iletkenlik düzeyine uyarılabilirler, bu durumda ise malzeme yarı iletken olarak tanımlanır. Metallerde ise değerlik düzeyi ile iletkenlik düzeyi arasında boşluk yoktur ve elektronlar boş enerji düzeyine kolayca yerleşebilir. Bu durumda da malzeme iletken olarak tanımlanır. Yani özetle bir malzemenin iletkenliği değerlik düzeyi ile iletkenlik düzeyi arasındaki band eşik enerjisinin düşük ya da sıfıra yakın olmasına bağlıdır. Bu enerji iletken polimerlerde 1-4 eV arasındadır ve iletkenlik elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan konjuge çift bağların bulunması ile yapıdaki  $\pi$  konjugasyonu artar ve band boşluğu azalır (Koyuncu 2011).



Şekil 1. 2: Band Teorisi

## 1.2 İletken Polimerlerde Katkılama Olayı

İletken polimerlerde konjügasyon gereklidir ancak yeterli değildir. Polimerin elektrik iletkenliğini sağlayabilmesi için, yapıya hareketli yük taşıyıcıları yani dopantlar ilave edilmelidir. Katkılama işlemi ile iletken polimerleri hazırlamak için konjüge  $\pi$  bağlarına sahip olan bir polimere uygun yöntemlerle elektron verilir ya da polimerden elektron kopartılır. Polimerin değerlik kabuğundaki elektronlar yükseltgen bir reaktif ile koparılır değerlik kabuğu pozitif hale getirilirse p-tipi katkılama, indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına bir elektron verildiğinde ise n-tipi katkılama söz konusudur. Polimerde katkılama işlemi ile dopant gibi bilinen bir safsızlık polimer zincirinde konjügasyon bozukluklarının, yani soliton, polaron veya bipolaronların oluşumuna sebep olur.

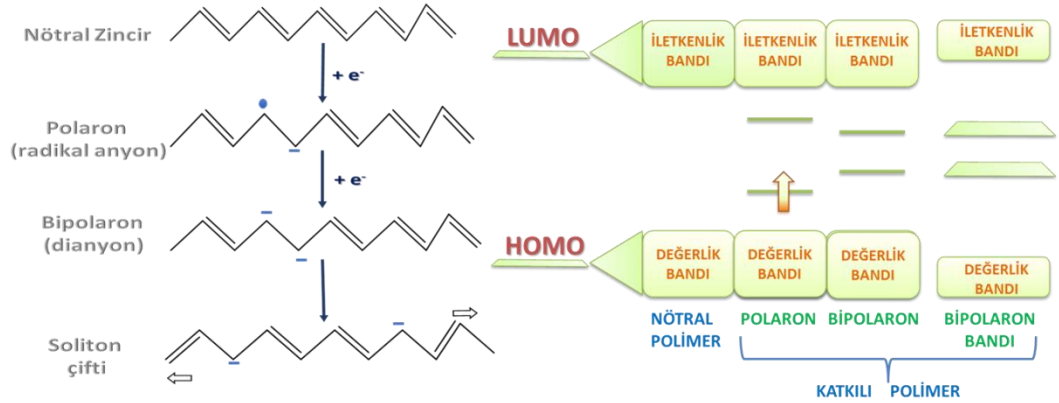
## 1.3 Soliton, Polaron ve Bipolaron Yapıların Oluşumu

Şekil 1.3' de poliasetilen örneği üzerinden soliton, polaron ve bipolaron yapıların oluşumu anlatılmıştır. Poliasetilenin katkılanmasıyla eklenen bir elektron iletkenlik seviyesine değil, yalnız bant boşluğu arasında bir ara elektronik seviyeye geçer. Burada indirgenen polimer bir radikal anyondur. Bant boşluğu içindeki enerji seviyesi  $\pi$  bağının iki elektronuyla ya da indirgenme ile eklenen bir elektron ile doldurulmuştur. Bu şekilde oluşan yapı polaron olarak tanımlanmaktadır. Aynı şekilde aynı yere ikinci bir elektron eklenmesiyle oluşan dianyon da bipolaron olarak tanımlanır. Poliasetilenin indirgenmesi ile oluşan polaron, bipolaron ve polaron çifti yapılarının bant aralığındaki yerleşimi hatası soliton olarak tanımlanır. Poliasetilende bipolaron oluşumu yerine soliton oluşumu tercih edildiğinden akım, yüklü solitonlar ile taşınabilmekte ve hatalı kısımlar zincir boyunca hareket etmektedir. Yüksek katkılama ile soliton bölgelerinin üst üste binmesi ile değerlik seviyesi ile iletkenlik seviyesi arasında yeni orta enerjili band oluşur. Bu bandlar değerlik ve iletkenlik bandıyla birleşerek daha fazla elektron akışına izin verirler (Patil ve diğ. 1988).

Katkılama işlemi ile iletken polimerlerde hareketli yük taşıyıcıları oluşturulur. Polimerizasyon işlemi ile de monomer en yüksek dolu molekül orbitali (HOMO) ve en düşük boş molekül orbitaline (LUMO) yani  $\pi$  ve  $\pi^*$  bandlarına ayrılır. Katkılama işlemi ile de band boşluğunda ara enerji yüzeyleri oluşur ve band



yapısı deęiřir (Pickup 1999). İletken polimerlerde zincir uzunluęu arttıkça band eřik enerjisi dūřer ve iletkenlik artar.  $E_g$  band eřik enerjisi 5 parametre ile belirlenir. Bunlar; baę uzunluęunun deęiřimi, monomer ünitesinin dūzgünlüęü, monomerin aromatik rezonans enerjisi, dōnor-akseptōr etkisi ve zincir-arası baęlanma derecesidir (Roncali 1997).



şekil 1. 3: Poliasetilen üzerinde polaron, bipolaron ve soliton oluşumu

#### 1.4 İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerleri sentezlemek için kullanılan yöntemlerin başında kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon gelir. Kimyasal polimerizasyonda, kimyasal madde bir yükseltgeme ya da indirgeme aracı olarak kullanılır. Kimyasal polimerizasyonda yükseltgenme basamağının kontrol edilemez oluşu bu yöntemin dezavantajını oluşturur (Machida ve diğ. 1989). Elektrokimyasal polimerizasyonda ise polimerizasyonu elektrot yüzeyinde yürüyen reaksiyonlarda oluşan ürünler başlatır. Elektrot zincir büyümesini katalitik olarak başlatarak  $\pi$ -elektron konjügasyonunu artırmayı hedefler. Elektrokimyasal polimerizasyonda, polimer filmlerin kalınlık ve morfolojisinin elektroliz süresince kontrol edilebilir olması bu tekniğin en büyük avantajını oluşturur. Elektrokimyasal polimerizasyon çalışma, karşıt ve referans elektrottan oluşan üç elektrotlu bir elektroliz hücresinden oluşur.

### 1.4.1 Kimyasal Polimerizasyon

Kimyasal yöntemle iletken polimer sentezinde monomer, uygun çözücünde çözülerek, bir yükseltgeme ya da indirgeme aracı kullanılarak, katalizör eşliğinde polimerleştirilir. Yükseltgeme ya da indirgeme aracı olarak genellikle asit ya da bazdır. Kimyasal polimerizasyonda kullanılacak olan katkılama maddesi ya da katalizörün elde edilecek iletken polimerin elektriksel iletkenliği üzerinde oldukça önemli etkisi bulunmaktadır. Kimyasal polimerizasyonun çok miktarda ve düşük maliyetle ürün elde etmek gibi avantajları olsada, yükseltgenme basamağının kontrol edilememesi, ürünün safsızlıklar içermesi, kuvvetli yükseltgeme aracı kullanımına bağlı polimer parçalanması gibi dezavantajlar içermektedir.

### 1.4.2 Elektrokimyasal Polimerizasyon

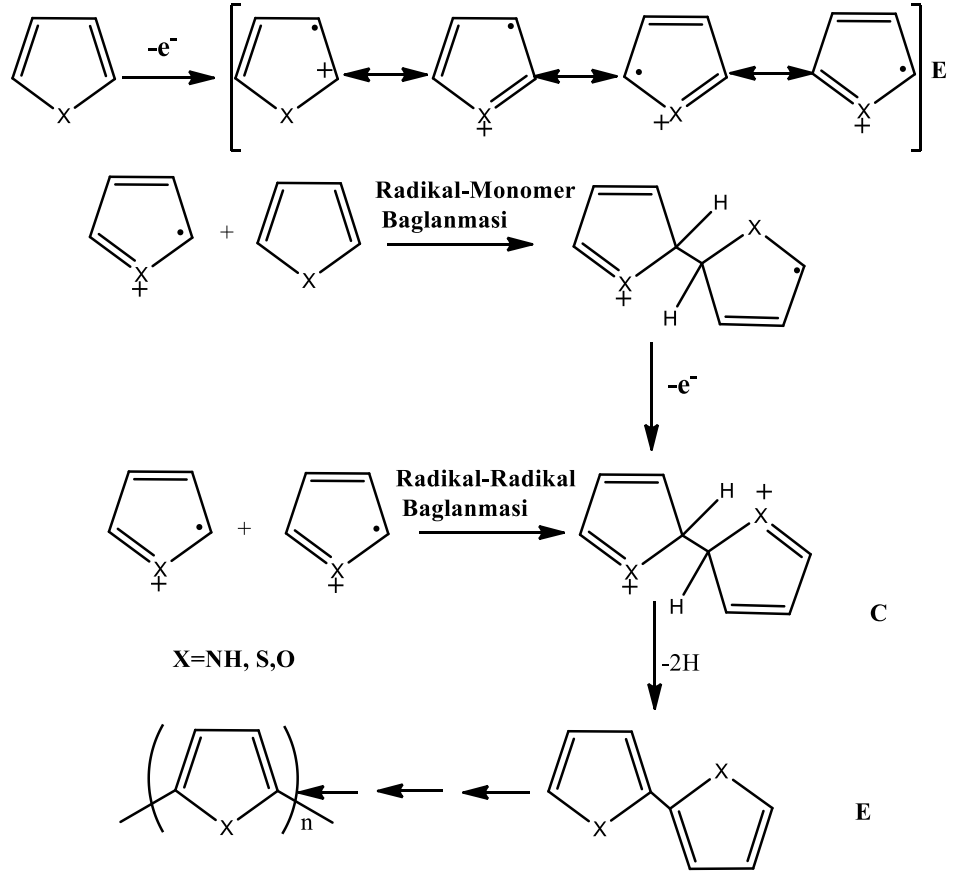
Elektrokimyasal polimerizasyon, aromatik benzenlerin ya da heterosiklikler gibi basit bileşiklerin özellikle ince tabaka sensörü ya da polimer film elektrodu olarak kullanımlarında son derece önemlidir. Polipirol ve PEDOT gibi iletken polimerlerin elektrokimyasal oluşumu, anot yüzeyinde nötür monomerin oksidasyonu ile ilerlemektedir (Waltman ve Bargon 1984). Bu oksidasyon aşaması, molekül başına 2 elektron gerektirir, sentez boyunca geçen yükün fazlası, polimerin oksidasyonu için gereklidir. Şekil 1.4' de heterosiklik bir yapının polimerizasyonu için önerilen mekanizma açıklanmaktadır. Burada X ile gösterilen grup S,O ya da N-R olabilir. İlk adım radikal katyon veren monomerin oksidasyonundan oluşur.

Monomerin çözeltilerden difüzyonu, elektron transfer reaksiyonuna göre çok daha yavaştır ve reaksiyon hızını belirleyen basamaktır. Oluşan yüksek derişimdeki radikal katyonlar anodun yakınında bulunurlar. Burada bulunan oldukça reaktif radikal katyonlar elektrolit kompozisyonu, sıcaklık, uygulanan potansiyel, destek elektrolit yapısı gibi deneysel şartlara bağlıdır. Bir sonraki aşama, iki radikal katyonunun birleşmesiyle oluşan bir dimerizasyon tepkimesidir. İki radikal bağlandığında önce dihidro dimer dikatyonu oluşur ve ardından iki proton kaybedilerek tekrar aromatik dimer yapı elde edilir. Halkada uzayan konjugasyon nedeniyle dimer monomerden daha düşük bir oksidasyon potansiyeline sahiptir ve bu nedenle radikal katyon oluşturmak için kolayca yükseltgenir. Dimerin

yükseltgenerek radikalik hale gelir ve ortamdaki bir monomere saldırması ile trimer yapı oluşur. Sonuç olarak bağlanma bu şekilde devam etmesi ile de polimer zinciri uzamış olur. Zincir uzunluğu arttıkça oluşan oligomerler elektrolitik ortamda çözünmez hale gelir ve anot yüzeyinde oluşan birikme ile polimerleşme sonlanır (Roncali 1992).

Elektrokimyasal polimerizasyon, diğer polimerizasyon tekniklerine göre aşağıda belirtilen avantajlara sahiptir:

- Reaksiyon oda sıcaklığında yürütülebilmektedir.
- Akım ya da potansiyel zamanla değiştirilerek polimer film kalınlığı ayarlanabilir.
- Başlangıç ve bitiş basamakları kontrollü, homojen film elde etmek mümkündür.
- Uygulanan potansiyelin kontrolü sayesinde kopolimer eldesi mümkündür.



Şekil 1. 4: Heterohalkalı bileşiklerin elektropolimerizasyonuna ait reaksiyon mekanizması

## 1.5 Potansiyostatik Yöntem

Elektrokimyasal polimerizasyon gerçekleşirken izlenen yöntemlerden ilki potansiyostatik yöntem yani sabit potansiyel elektrolizdir. Bu yöntemle monomerin dönüşümlü voltametri alınarak belirlenmiş olan redoks potansiyelleri yani yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri temel alınır ve elektropolimerizasyon bu potansiyelin sabit tutulmasıyla yürütülür. Uygun çözücü ve destek elektrolit varlığında monomer anot ya da katot üzerinde kontrollü olarak polimerleşmeye başlar.

## 1.6 Galvanostatik Yöntem

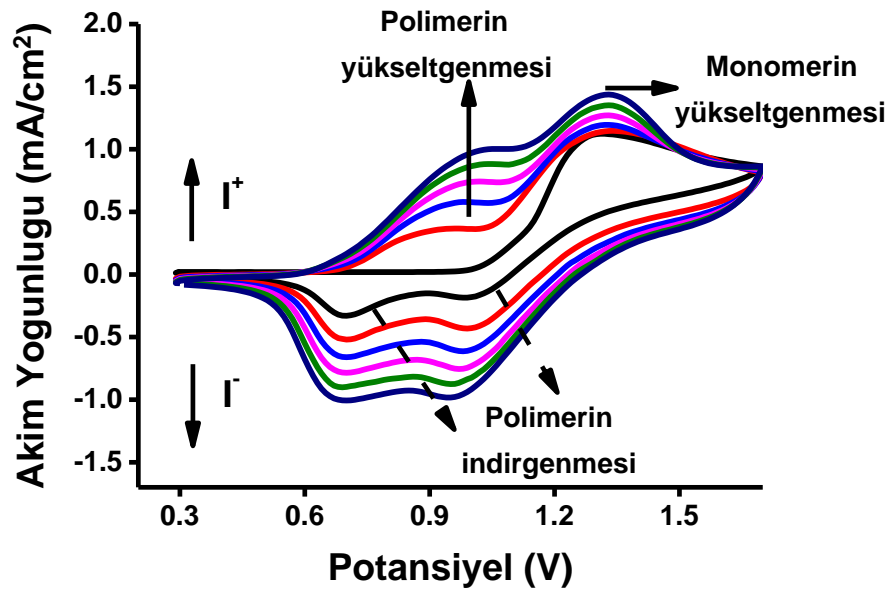
Elektrokimyasal polimerizasyon tekniklerinden bir diğeri de sabit akım elektrolizi olarak bilinen galvanostatik yöntemdir. Bu yöntemde, incelenmekte olan elektroda inert bir yardımcı elektrot ile anodik veya katodik yönde sabit bir dış akım uygulanır ve buna karşılık potansiyel değişimi takip edilir.

## 1.7 Dönüşümlü Voltametri (CV) Yöntemi

Dönüşümlü voltametri elektroaktif türlerin, monomerlerin ve polimerlerin elektrokimyasal özelliğini incelemek amacıyla kullanılan doğrusal taramalı voltametri yönteminin tamamlayıcısı olan bir yöntemdir. Bu yöntemle monomer uygun elektroliz hücresine koyulur, ileri yönde potansiyel taraması yapılır ve istenen bir değerden sonra potansiyel ters çevrilerek monomerin polimerleşmesi sağlanırken, polimerin indirgenme ve yükseltgenme özelliklerinin aynı anda incelenmesi sağlanır. Potansiyel taraması yapılırken oluşan akım CV voltagramını oluşturur. Oluşan akım ise potansiyel tarama hızı, elektroaktif türün çalışma elektroduna difüzyonu, elektron sayısı ve çalışma elektrodu alanı gibi parametrelere bağlıdır. Ayrıca bir CV örneğinin ayrıntılı analiziyle, polimerizasyon işleminin reaksiyon mekanizmasına, tersinirlik ve kararlılık özelliğine ulaşılabilir (Ak ve diğ. 2010), (Ak ve diğ. 2007).

Örneğin terminir özellik gösteren elektrot reaksiyonunda anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark 57-60 mV arasında ve katodik akımın anodik akıma

oranı 1 olmalıdır. Şekil 1.5’ de elektroaktif bir polimerin CV grafiği incelenmiştir. Elektroaktif polimerizasyonda monomer ve çalışma elektroduna kaplanmış polimer söz konusudur. Öncelikle düşük potansiyellerden başlanır monomer anodik yönde redoks reaksiyonları göstermeden, uygun polimerleşme potansiyeline ulaşır. Bu polimerleşme potansiyelinde anodik akım artmaya başlar ve monomerler radikal kasyonlarına yükseltgenmeye başlar. Anodik akım çalışma elektrodu yüzeyindeki monomer miktarı bitinceye kadar giderek artar ve bir pik verir. Aynı zamanda monomer yükseltgenmesi de dimer ve oligomer oluşumuyla takip edilir. Oluşan dimer ve oligomerler yükseltgenerek yeni bir yükseltgenme piki oluştururken, monomer yükseltgenme piki ile de takip edilebilirler. Aynı zamanda da döngü sayısı arttıkça, elektroaktif polimerin yüzeyde oluşturduğu aktif bölge artışından dolayı oluşan akım cevabında artış gözlenir (Ak ve diğ. 2007), (Turaç ve diğ. 2010), (Göker ve diğ. 2015), (Yıldız ve diğ. 2010).

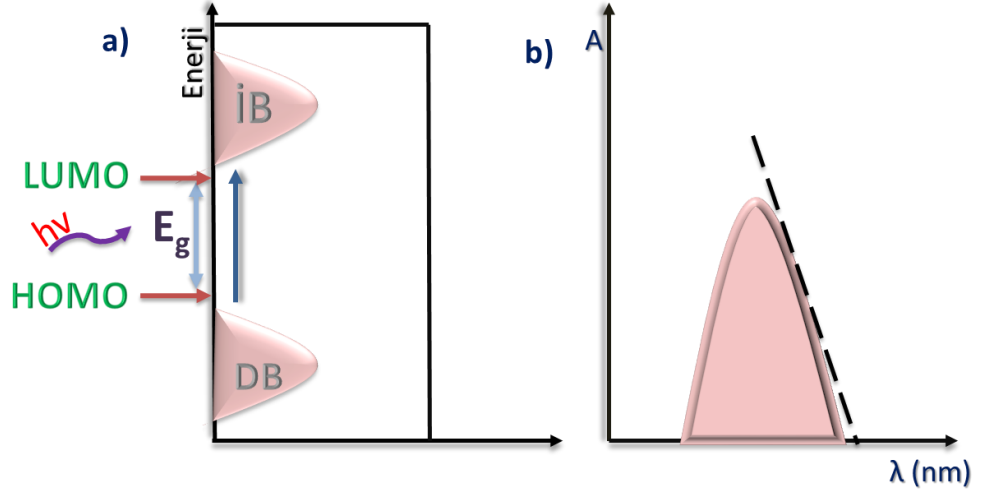


Şekil 1. 5: Elektroaktif bir monomerin CV grafiği

## 1.8 İletken Polimerlerin Optik ve Elektrokimyasal Özellikleri

Spektroelektrokimya iletken polimerlerde katkılama ile oluşan elektronik ve optik değişiklikleri eş zamanlı olarak belirleyen bir tekniktir.  $\pi-\pi^*$  geçişlerinin belirlenmesinde, polaron ve bipolaron yapılarının aydınlatılmasında ve bad boşluğu

enerjisinin belirlenmesinde spektroeletrokimyadan yararlanılır. Band boşluğu enerjisi değerleri yarı iletken konjuge polimerlerde 1-3 eV arasında değişir ve büyük çoğunluğu görünür bölge ışığından etkilenir. Işık yeterli bir enerjiyle molekül tarafından absorplandığında bir elektron temel hal enerji seviyesinden (HOMO) uyarılmış hal enerji seviyesine (LUMO) geçer (Şekil 1.6) (Jogur ve diğ. 2012). Organik konjuge yapıların polimerlerinde görünen temel elektronik geçiş  $\pi-\pi^*$  geçişleri, yani HOMO LUMO enerji seviyeleri arasındaki geçiştir. HOMO LUMO seviyeleri optik yoldan ayrı ayrı belirlenemesede, bir elektronun HOMO'dan LUMO seviyesine uyarılmak için gerekli olan en düşük enerji  $E_g$  optik band boşluğu değerine eşittir. Bu değer ise polimerin UV-absorpsiyon spektrumunda en düşük enerjili geçişe çizilen teğet ile apsisin kesişim noktasıdır.



**Şekil 1. 6:** a) Temel haldeki elektronun absorpsiyon sonucu uyarılmış hale geçisi b) Meydana gelen absorpsiyon bandına çizilen teğet ile  $E_g$  değerinin bulunması

Kesişim noktası apsis üzerinde olduğu için nanometre cinsinden ölçülür. Bu değer Planck eşitliği ile enerjiye dönüştürülür.

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

Bu eşitlikte, E enerji (J) ve  $\lambda$  dalga boyunu (m) ifade eder. Sabitlerin sayısal değerleri ise h: Planck sabiti ( $6,626 \times 10^{-34}$  Js), c: ışık hızı ( $3 \times 10^8$  ms<sup>-1</sup>) şeklindedir. Joule cinsinden çıkan sonuç 1eV= $1.602 \times 10^{-19}$  J eşitliği kullanılarak band boşluğu değeri eV cinsinden hesaplanmış olur. Ayrıca spektroeletrokimya deneyleriyle elektrokromik materyal için önemli olan optik kontrast ve tepki zamanı gibi diğer

parametreler de hesaplanabilir. Optik kontrast ( $\% \Delta T$ ) polimerin belirli bir dalga boyunda gösterdiği indirgenmiş hal ile yükseltgenmiş hali arasındaki en büyük yüzde geçirgenlik değişimi olarak tanımlanırken tepki zamanı ise bu redoks halleri sırasında geçen renk değişimi süresi olarak tanımlanmaktadır.

## 1.9 İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

Elektronik teknolojisi son yıllarda hızla gelişmekte ve modern uygulamalar teknolojik cihazların yerini daha hızlıya daha verimliye daha küçüğe bırakmaktadır. Hemen hemen tüm elektronik cihazlar yarı iletken silikondan imal edilmiştir. Ancak çip içinde depolanmış veri kapasitesi sınırlıdır. Bu kısıtlamayı gidermenin yollarından biri pigmentler, proteinler, iletken polimerler gibi organik malzemeler kullanmaktır. Organik malzemeler arasında iletken polimerler benzersiz elektronik, elektriksel ve optik özellikleri sayesinde çeşitli teknolojik ve ticari uygulamalarda kullanılırlar. İletken polimerlerin kullanılan polimerin yapısına göre 3 kategoriye ayrılmaktadır. Bunlardan ilki, iletken polimerlerin nötral hallerinde gösterdiği iletkenlik ve lüminesans özelliklerinin kullanıldığı kategoridir. Bu kategoriye giren iletken polimerler genellikle ışık yayan diyotlar (LED) (Burroughes ve diğ. 1990), alan etkili transistörler (Muccini 2006), (Yang ve diğ. 2008) ve güneş pillerinde (Li ve diğ. 2012), (Akpınar ve diğ. 2015) kullanılırlar. İkinci kategori ise polimer filmin katkılanmış halinin kullanıldığı ve elektrostatik yük dağılımı, elektromanyetik azaltma gibi kullanım alanlarını içerir. Son kategori ise iletken polimerin nötral hali ile yükseltgenmiş hali arasındaki tersinir değişimi kullanır. Bu iki hal arasındaki tersinir değişim polimerin renk, iletkenlik ve hacim değişikliğine uğramasına sebep olur. Bu özellikleri kullanan uygulamalar arasında ise pil elektrotlar, sensörler (Tekbaşıoğlu ve diğ. 2017), (Ayrancı ve diğ. 2015), yapay kaslar (Otero ve diğ. 1995), (Baughman ve diğ. 1996) ve elektrokromik (Yağmur ve diğ. 2013) cihazlar yer almaktadır.

## 1.10 İletken Polimer Temelli Sensörler

Son yıllarda su, hava ve toprak gibi çevrede bulunan toksik kirleticileri ya da patojenleri belirlemek için kimyasal sensörler kullanmak önemli ölçüde artış göstermiştir. Bu toksinlerin algılanmasında çeşitli kemosensörler tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Kemosensör, belirli bir molekülü algılamak için tasarlanmış bir moleküler cihaz veya molekül sınıfıdır (Kaiser ve diğ. 2007).

Kimyasal sensör için IUPAC tarafından “kimyasal bir bilgiyi, analitik açıdan yararlı bir sinyale dönüştüren, reseptör dönüştürücü ve sinyal okuyucu 3 temel bileşenden oluşan sistem” olarak tanımlanır (Grundler 2007). Geliştirilen sensör sistemi reseptörüne bağlı olarak herhangi bir analit ile etkileştiğinde, türüne göre bir değişim gösterir ve bu değişim analitik bir sinyalle okunur. Sıcaklık, basınç, ışık, metal, uçucu organik bileşikler, biyolojik patojenler gibi analitleri tespit etmek ya da miktarını belirlemek için kullanılan sensör türleri vardır. Sensörler, Tablo 1. 'de özetlendiği gibi algıladıkları enerji transferine göre sınıflandırılabilir (Hulanicki ve diğ. 1991).

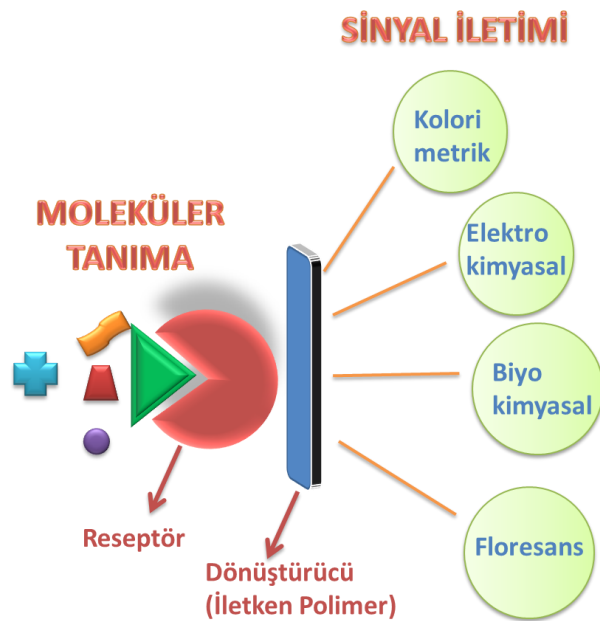
**Tablo 1:** Sensör Türleri

Sensör Türü	Açıklama
<b>Optik Sensörler</b>	Absorbsiyon, floresans, luminesans, optotermal etki, ışık saçılması değişimini temel alır.
<b>Elektrokimyasal Sensörler</b>	Potansiyometrik, voltametrik değişimleri temel alır. Alan etkili transistörler, elektrokimyasal sensörlerin en bilinen örneğidir.
<b>Kütle Duyarlı Sensörler</b>	Yüzey akustik dalgalanmayı temel alan piezoelektrik araçlar kütle duyarlı sensörleri oluşturur.
<b>Manyetik Sensörler</b>	Çoğunlukla oksijen gibi paramanyetik gaz özelliklerine dayalı sensörlerdir.
<b>Termometrik Sensörler</b>	Analit absorpsiyonunda ya da kimyasal reaksiyonu sonucunda açığa çıkan ısı ölçümünü temel alır.

Bir sensörün performansını belirleyen birçok faktör vardır. Bunlar seçicilik, hassasiyet, tepki süresi, çalışma ömrü, kararlılık, doğruluk, tekrar kullanılabilirlik gibi parametrelerdir. Sensör tasarımında tüm bu faktörler dikkate alınmalıdır.



Kimyasal sensör olarak floresans organik iletken polimerlerin kullanılması ise özellikle nanomolar düzeyde yüksek hassasiyetteki sensör tasarımlarında tercih edilmektedir. İletken organik polimerlerin elektron taşıma ve enerji aktarma gibi iki karakteristik özelliği onları iletken polimer temelli sensör cihazı geliştirme konusunda çok önemli kılmıştır. Bu özellikleri sayesinde iletken polimerler sensör sisteminde analite karşı gösterilen moleküler etkileşimi makroskopik sinyale dönüştüren sistem olarak görev alırlar. Aşağıda kullanılan iletken polimerlerin kullanıldığı sensör türleri sınıflandırılmış, hedef ve stratejilerinden bahsedilmiştir. Şekil 1.7’ de iletken polimer temelli sensör sistemi şematize edilmiştir.



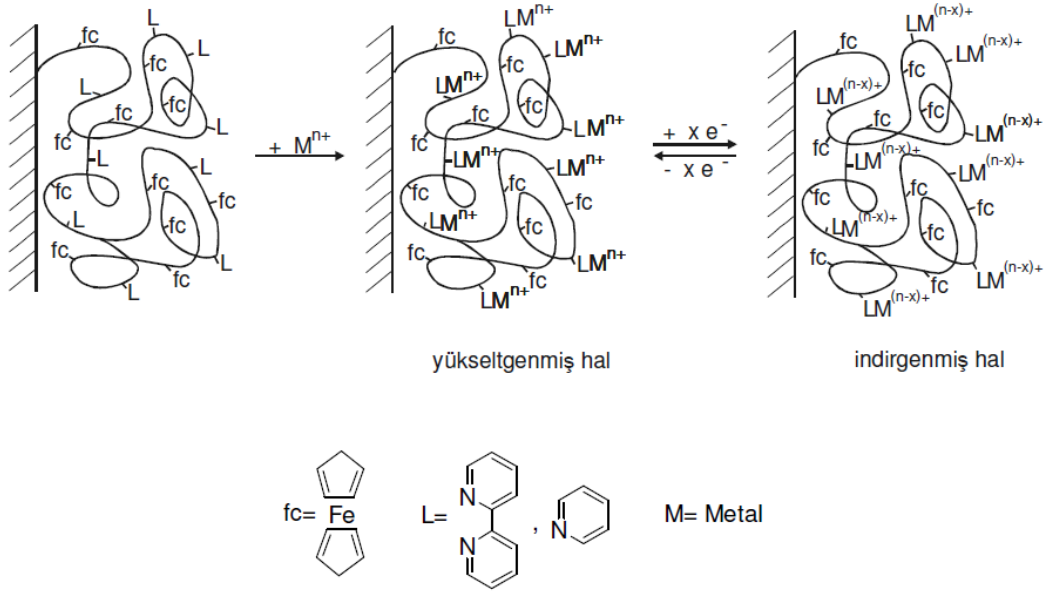
Şekil 1. 7: İletken polimerlerin kullanıldığı sensör sistemleri

Sensör sistemlerinde dönüştürücü olarak kullanılan iletken polimerler, genellikle modifiye elektrot olarak adlandırılırlar. Modifiye elektrotlarda, kimyasal maddeler elektrot yüzeyine kendiliğinden ya da dışarıdan bir etkiyle tutunur. Bu tutunma sonucunda kimyasal maddeler elektrot üzerinde bir tabaka meydana getirebildikleri gibi önceden var olan başka bir tabaka üzerine de tutunabilirler. Bu sayede modifiye edilmiş elektrot yüzeyi seçicilik ya da katalizörlük gibi vasıflar kazanabilmekte ve farklı bir çalışma alanı sunabilmektedir. Ancak elektrot yüzeyine tutunan maddelerin elektrotun iletkenliğini kaybettirmemesi gerekliliği en önemli faktörlerdendir. Bunun gereği olarak modifiye edici madde iletken olmak zorundadır.

İletken polimer film elektrotlarının ayırt edici özelliği, polimer filmlerinin elektrokimyasal reaktif merkezler içeriyor olmasındır. Elektrokimyasal aktif merkezler, elektrot ile sübstrat arasındaki elektron transfer reaksiyonlarını yürütürler.

Modifiye elektrot yüzeyleri, analit türlerinin veya seçimli grupların toplandığı ön deriştirici yüzeyler olarak görev yapabilirler. Analiz edilecek maddenin toplanması, elektrot yüzeyindeki kimyasal bir reaksiyonla ya da fiziksel etkileşimle gerçekleşebilir. Elektrot modifikasyonu seçilen bir ajanla gerçekleştirilir. Bu ajan, metallere duyarlı bir ligand olabileceği gibi herhangi bir analite duyarlı bir substrat da olabilmektedir. Bu ajan organik iletken polimer zincirinin kendisi olabilir ya da elektrobiriktirme, daldırma veya spin kaplama gibi bir yolla gerçekleştirilmiş olabilir. Bunun yanında polimer yapısına eklenerek kopolimer yapısında da bulunabilmektedir.

İletken polimerlerin modifiye elektrotlar olarak anılmasıyla ilgili literatürde de “Elektroaktif merkezler ve koordine edici gruplar içeren tek fonksiyonlu ya da çok fonksiyonlu polimer filmler” tanımı bulunmaktadır. Bu tanıma göre modifikasyon iletken polimerin elektrot üzerinde katı faz oluşturmasıyla sağlanmaktadır (Zen ve diğ. 2003). Şekil 1.8’ de gösterilen örnekte, yapısında konjuge organik grup bulunan, metale seçimli grup içeren ‘L’ ligandı, elektrot üzerine kaplanmıştır. Elektrodun bulunduğu ortama çeşitli metal iyonları eklenmiş ve elektrot yapısındaki ligandın etkisiyle seçimli olarak bir tanesiyle etkileşime girmiştir. Elektrot yüzeyine immobilize olmuş metal ligand kompleksinden voltametrik bir sinyal oluşmuştur. Ayrıca sinyal analitin hücre içi derişimiyle de orantılıdır.



**Şekil 1. 8:** Polimer zincirine modifiye ajanların tutunmasıyla, filmin fonksiyonellik kazanması ve seçimli olarak metal iyonlarını tutması

Doktora tezi kapsamında, elektroaktif grup içeren floresans grupların monomerlerinin metal iyonlarına karşı kimyasal sensor özelliklerinin incelenmesinin ardından, İTO üzerinde elektrokimyasal olarak biriktirilmesiyle oluşan modifiye elektrotlar da metal iyonu seçimliliği deneylerinde kullanılmıştır. P(PR-SNS) polimeri yapısında bulunan Schiff bazı esnek geometrik yapısı sebebiyle metale duyarlı ajan olarak davranmıştır. Metal etkileşimi ise potansiyometrik sinyalle ölçülmüştür.

P(RD-CZ) polimerinin rodamin grubundan dolayı gerek moleküler kaviteye gerekse karbonil grubuna sahip oluşu sebebiyle metal iyonu seçimliliği deneyinde kullanılmıştır. Bu çalışmada ise seçimlilik potansiyometrik sinyalle belirlendikten sonra, sensor özelliği voltametrik ve kolorimetrik sinyallerle kanıtlanmıştır.

P(RDC) polimerinin yine rodamin türevi oluşu sebebiyle metal iyonu seçimliliği deneyinde kullanılmış ancak grubun rijit özellik göstermesinden dolayı herhangi bir seçimlilik oluşmamıştır. Bu polimer ise farklı bir çalışma olan flourimetrik glukoz sensöründe kullanılmıştır. İTO elektrot enzimin çapraz bağla bağlanabileceği fonksiyonel grubu içeren floresans iletken polimerle kaplanarak modifiye elektrot oluşturulmuştur. Enzimin glukozla etkileşiminde ise harcanan oksijenin floresanslığı artırmaya dayalı flourimetrik sinyal elde edilmiştir. Yapılan

sensörün çalışma ömrü, kararlılık, doğruluk, tekrar kullanılabilirlik gibi önemli parametreleri tayin edilmiştir.

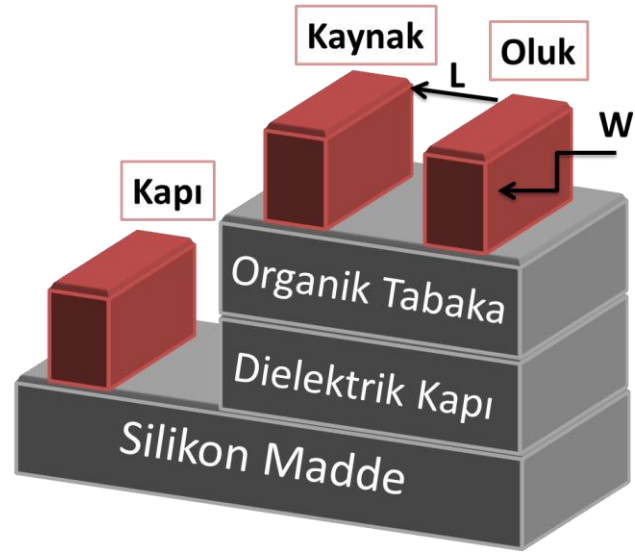
Sentezlenmiş polimerlerin elektrokimyasal özellikleri yanında, sensör özelliklerinin incelenmesi ve sensör özelliklerinin seçimlilik, duyarlılık, tayin sınırı değerleriyle literatüre çok olumlu katkılar yapmıştır.

Aşağıda iletken polimerler temelli sensörlerin türleri, işleyiş mekanizmaları ve literatürdeki örnekleri verilmiştir.

### **1.10.1 Kondüktometrik Sensörler**

İletken polimer temelli sensörler spesifik analitlerle etkileştiklerinde gösterdikleri özelliklere göre sınıflandırılırlar. Kondüktometrik sensörler, spesifik bir analitle seçimli olarak etkileşim gösterdiklerinde elektriksel iletkenlik ya da dirençlerinde değişim gösterirler. Bu tür sensörlerin analite seçimli olması için yapılarında fonksiyonel grup bulundurmaları çok önemlidir. Örneğin alan etkili transistörler hem organik hem inorganik moleküllerin elektron taşıma özelliklerini kullanırlar. Tipik bir organik alan etkili transistör cihazı Şekil 1.9' da gösterilmiştir. Bu cihaz bir alt tabaka, dielektrik kapı, iletken polimer tabakası ve kaynaktan elektrot ve oluk elektrottan oluşur.

Transistörlerde G (Gate, Kapı) ucuna uygulanan ters polariteli gerilimin değerine göre D (drain, oluk) ile S (source, kaynak) uçları arasından geçen akım kontrol edilebilir. Transistörün G ucundan potansiyel uygulanmadığında D akımı sıfır olur ve araç çalışmaz. Transistör analit ile seçimli olarak etkileştiğinde G ucundan potansiyel uygulaması başlar hareketli yükler toplanır ve akım akışı başlar böylece araç çalışmaya başlar. Transistörlerle yapılmış sensörlerde sensör cevabını kontrol etmek için izlenen en önemli özellik yük taşıyıcı hareketliliğidir ( $\mu$ ,  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) (Sun ve diğ. 2005), (Marinelli ve diğ. 2009).

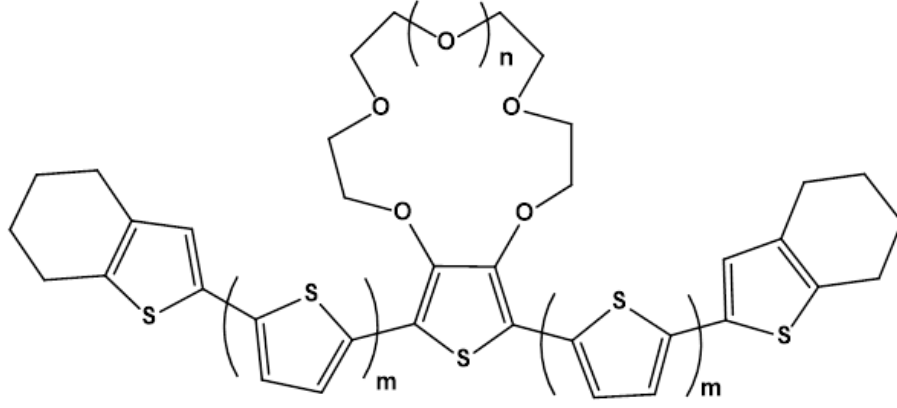


Şekil 1. 9: Kondüktometrik sensör olarak kullanılan alan etkili transistör örneği

### 1.10.2 Potansiyometrik Sensör

Potansiyometrik sensörler, özel bir analit ile etkileştiklerinde kimyasal potansiyellerinde değişim göstererek sensör özelliği gösterirler. Potansiyometrik sensör üretiminde aranan en önemli özellik, çevirici tabakanın yani iletken polimerin indirgenme yükseltgenme gibi redoks özelliği gösteriyor olmasıdır. Aşağıda iletken polimerlerle yapılmış potansiyometrik sensör literatürlerine yer verilmiştir.

Rimmel ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (Rimmel ve diğ. 1999) Şekil 1.10' da gösterilen taç-eterle fonksiyonlandırılmış oligotiyofen türevlerinin moleküler etkileşim özelliği redoks davranışı üzerinden incelenmiştir. Yapıdaki taç eter grubu maddenin bazı iyonlarla seçimli olarak etkileşmesini sağlayıp moleküler etkileşimi kolaylaştırması için yapıya eklenmiştir. Bu çalışmada taç-eter türevi 4 farklı molekül sentezlenmiş ve bu moleküllerin  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$  ve  $Ba^{2+}$  iyonlarına karşı gösterdiği etkileşim dönüşümlü voltametri grafikleri üzerinden redoks potansiyellerindeki değişim yardımıyla belirlenmiştir.



**Şekil 1. 10:** Potansiyometrik sensör için tasarlanmış taç-eterle fonksiyonlandırılmış oligotiyoferen türevleri

Bobacka (2003) ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada potansiyometrik iyon sensörleri incelenmiştir. Bu çalışmada potansiyometrik iyon sensörü özelliği gösteren iletken polimerlerin sahip olduğu genel özellikleri açıklamışlardır. İlk yaklaşıma göre, iletken polimerlerin klasik iyon seçici membranlarla birlikte kullanılmışlardır. Diğer bir yaklaşıma göre ise polimer yapısına iyonlarla etkileşim yapabilecek iyon tanıma alanları dahil edilmiştir.

### 1.10.3 Kolorimetrik Sensör

Bir malzeme herhangi bir analit ile etkileştiğinde absorpsiyon spektrumunda değişiklik gösteriyorsa bu malzeme kolorimetrik sensör yapımında kullanılabilir. Bu tip sensörler, oluşan renk değişikliğinin gözle görülebilir oluşundan dolayı oldukça başarılıdır. En bilinen kolorimetrik sensör olan pH duyarlı turnusol kâğıdı gibi sensör sistemlerini geliştirmek üzerine oldukça çaba sarf edilmektedir. Vetrichelvan (2006) ve arkadaşları tarafından yapılan bir kolorimetrik sensör çalışmasında polifenilen karbazol süstitüye edilmiş organik iletken polimerler sentezlenmiştir. Florür, bromür, klorür, iyodür, perklorat, nitrat, hidrojen fosfat ve hidrojen sülfat iyonlarının metanol/su karışımında çözeltileri hazırlanmış ve THF içinde çözünmüş polimer çözeltilisine sırayla ilave edilmiştir. İlginç bir şekilde polimer çözeltilisinin renginin renksizden sarıya dönmesine neden olan tek iyon iyodür iyonlarıdır. İyodür iyonları P1-P5 kodlu polimerlerden 4 tanesinin absorpsiyon değerini 31 ile 40 nm arasında P4 kodlu polimeri de 4 ile 17 nm arasında daha düşük dalga boyuna kaydırmıştır.

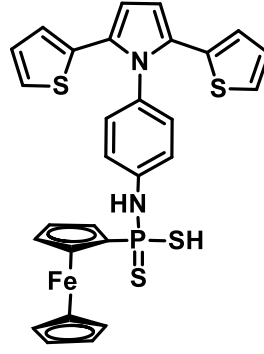
Absorpsiyon spektrumunda gözlenen bu değişiklik karbazol birimleri ile iyodür iyonlarının moleküller arası yük transfer kompleksinin oluşumuyla açıklanmıştır. Kolorimetrik sensör olarak yapılan çalışmaların çoğunda organik yapılı iletken polimer kimyasal olarak polimerleştirilmiş ve polimerleri uygun çözücülerde çözünür hale getirilip iyon duyarlılığında gösterdikleri absorpsiyon değişiklikleri kaydedilmiştir. Ancak iletken polimerlerin elektrokimyasal olarak iletken bir yüzeyde film haline getirilmesiyle oluşturulan sensör platformları yok denecek kadar azdır. Analit ile etkileştiğinde gözle görülür renk değişimi gösteren, tek kullanımlık, hassas, ekonomik ve kullanışlı ince film sensör platformu üretebilmek kolorimetrik sensör sistemini geliştirecek en önemli çalışmalardan biridir.

#### **1.10.4 Biyosensörler**

Biyosensörlerde hedef analitin tanıma işlemi biyokimyasal bir mekanizma üzerinden ilerler ve ardından dönüştürücü tanıma olayını elektrokimyasal, optik, kolorimetrik, piezoelektrik, florimetrik gibi sistemlerle ölçülebilir bir sinyale çevirir. İletken polimer temelli biyosensörlerde, genellikle iletken polimerle modifiye edilmiş elektrotlar dönüştürücü olarak kullanılır. Biyoreseptör olarak enzim, antikor, membran kesiti veya hücre ile moleküler etkileşim gösterebilirler (Gerard ve diğ. 2002).

İletken polimer esaslı biyosensörlerin genellikle elektrokimyasal özellikleri üzerinden enzim biyoreseptörleriyle kullanımları yaygındır. Bu elektrokimyasal özellikler genellikle amperometrik, potansiyometrik ya da kondüktometrik esaslıdır.

İletken polimerlerle yapılan amperometrik esaslı enzim biyosensörüne Ayrancı ve arkadaşlarının yaptığı çalışma örnek gösterilebilir (Ayrancı ve diğ. 2014). Bu çalışmada Şekil 1.11' de gösterilen monomer sentezlenmiş ve yapıdaki ferrosen grubu mediyatör olarak davranmış 2. Nesil glukoz biyosensörü üretilmiştir. Üretilen sensör, kola ve gazoz gibi gerçek örneklerde denenmiş % 97'lik geri kazanım göstermiştir.



**Şekil 1. 11:** İkinci nesil glukoz biyosensör tasarımında kullanılmış konjuge organik yapıli bileşik

İletken polimerle yapılan biyosensör çalışmalarında en çok elektroaktif türün elektrokimyasal yükseltgenmesi ya da indirgenmesine dayanan amperometrik yöntem kullanılmaktadır. Moleküler etkileşimi sinyale dönüştüren dönüştürücü sistemini değiştirmek ve iletken polimerle modifiye edilmiş farklı elektrot sistemleri oluşturmak biyosensör sistemini geliştirecek faktörlerdir. Bu kapsamda floresans özellik gösteren iletken polimerlerin glukoz biyosensörü olarak tasarlanması sensör sistemini diğer yöntemlere göre oldukça seçimli ve duyarlı hale getirmekte ve literatüre olumlu katkılar sağlamaktadır.

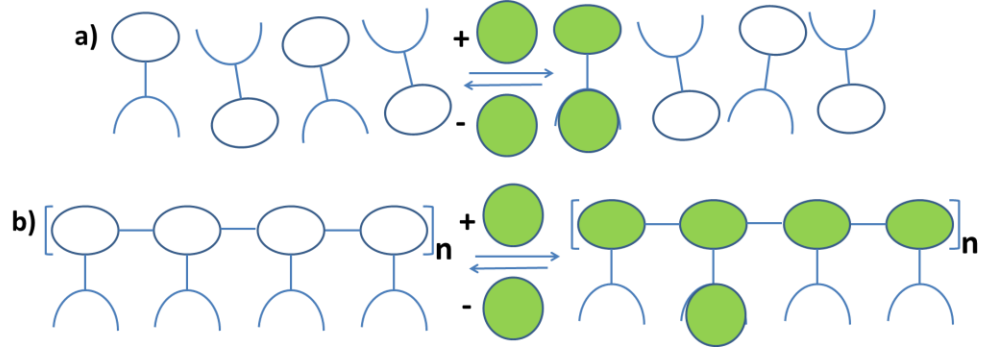
### 1.10.5 Floresans Sensörler

Floresan özellikteki moleküllerin küçük miktardaki analitlere duyarlı oluşu ve iletken polimerlerdeki enerji transferinin etkin bir şekilde ayarlanabilir oluşu floresans özellikteki iletken polimerlerin sensör çalışmalarının daha duyarlı ve daha hassas olduğunu göstermiş ve oldukça ilgi görmüştür.

Örneğin Swager ve arkadaşları tarafından da uygulanan iletken polimerlerin kullanıldığı “moleküler tel” tipi sensörler geliştirilmiştir. Konjuge polimerin geniş elektronik yapısı, floresansa dayalı bir algılama sürecinin tepkisini arttırmaya yönelik bir anahtardır. Bu sistemde konjuge yapıli polimer tekrarlayan her biriminde bir reseptör barındırır ve böylece polimerizasyon derecesi, reseptör alanlarının sayısını belirtmiş olur. Zincir içindeki enerji transferiyle oluşan floresans ömür, zincir içinde herhangi bir noktada üretilen bir uyarmanın floresans ömrüne göre daha hızlı bir şekilde gerçekleşir ve herhangi bir reseptör sadece bir bağlanma bölgesi olsa bile



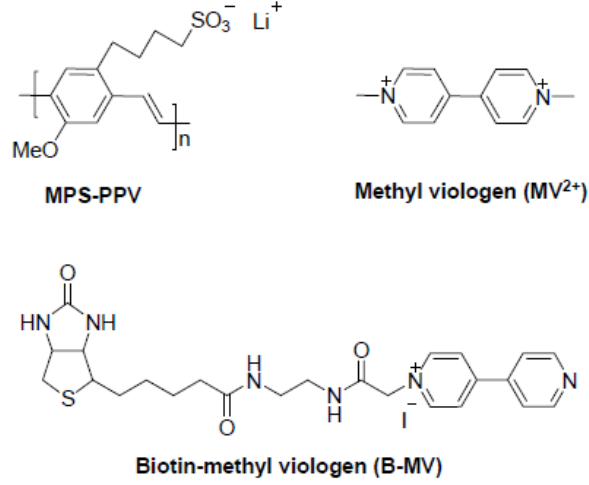
uyarılmış hale geçebilir. Bu işlem sensörün potansiyel duyarlılığını önemli ölçüde artırır. Anlatılanlar Şekil 1.12’de şematik olarak gösterilmiştir (Ding ve diğ. 2016).



**Şekil 1. 12:** Sweger ve arkadaşları tarafından geliştirilen ‘moleküler tel’ tipi floresans sensörünün a) konjuge olmayan b) konjuge olan yapılarda gösterilmesi

Floresans iletken polimerler sensör sistemlerinde reseptör, transdüser veya sinyal okuyucu gibi davranabilir. Bazı durumlarda ise bu özelliklerin iki veya üçünün bileşimi olarak işlev görebilir. Floresans gruplar, konjuge organik yapıya ek olarak ya da doğrudan dâhil edilerek algılayıcı reseptör sistemleri gibi davranabilirler. Bu durumda konjuge yapı analit ile etkileşim gösterdiğinde yapıda bulunan floresans gruplar sayesinde fluorimetrik sinyalde artış ya da sönümlenme gözlenmektedir. Floresans iletken polimerlerin reseptör olarak kullanıldığı sensör sistemlerinde tepki süresi hızlıdır ve analiz daha duyarlıdır.

Chen ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada (Chen ve diğ. 1999) Şekil 1.13’ de gösterilen moleküller kullanılmıştır. Bunlardan MPS-PPV kodlu malzeme kullanılan iletken polimeri suda çözünebilir hale getirmiştir.  $MV^{2+}$  bileşiği ise elektron ilgisi yüksek, PPV içeren moleküllerle kuvvetli bağ yapıp onların floresans şiddetini sönümleyen bir bileşiktir. Ayrıca bu bileşik biyotin ile bağ yaptığında, avidin ve streptavidin gibi proteinlere kaşı reseptör özelliği göstermiştir. Yapılan çalışmada, biotin- $MV^{2+}$  bileşiği MPS-PPV çözeltisine eklendiğinde çözeltinin floresanslığını sönümlemiştir. Ancak ortama avidin eklenmesiyle birlikte, sistemin floresanslığı tümüyle yeniden artmıştır. Avidin biyotin arasındaki bağ, polimer- $MV^{2+}$  arasındaki etkileşimden kuvvetli olduğu için MV-B-avidin yapıdan kolayca ayrılmış ve sistemin floresanslığı tekrardan artmıştır.

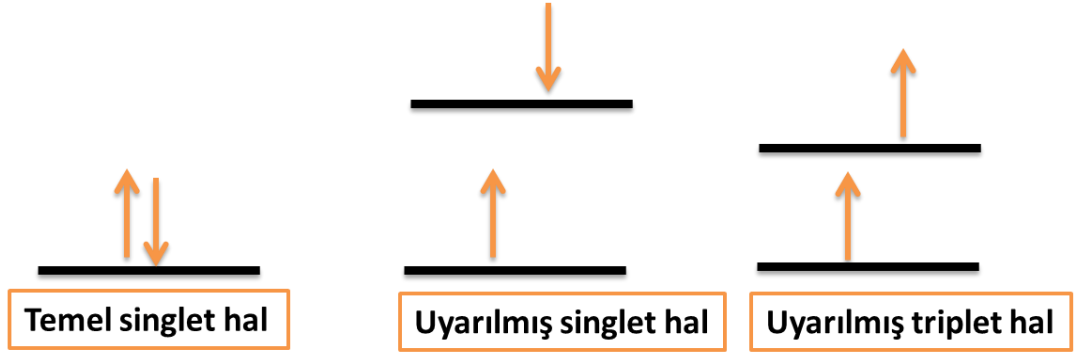


Şekil 1. 13: Chen ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş floresans sensör yapımında kullanılan maddeler

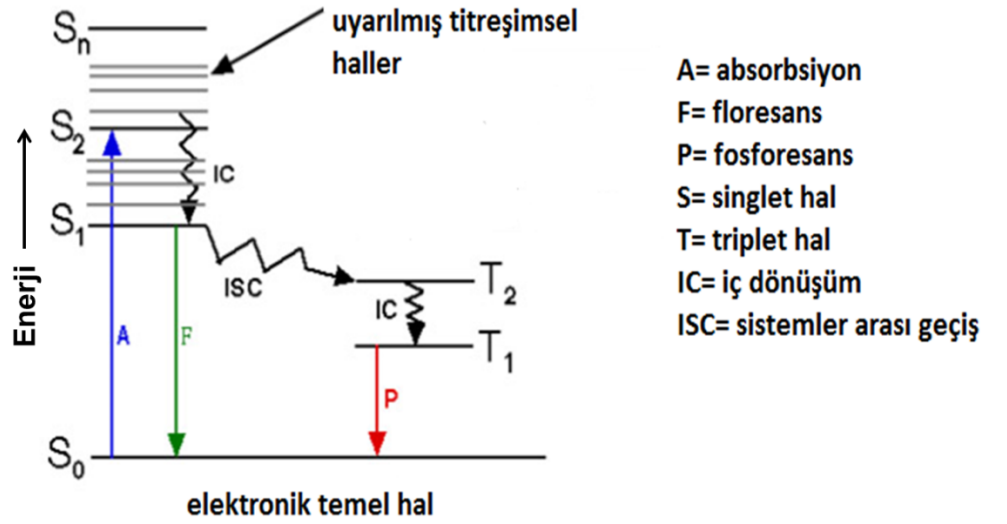
### 1.11 Floresans Spektroskopisi

Floresans spektroskopisi yüksek güvenilirlik ve duyarlılığa sahip olduğu için biyokimya, biyofizik, klinik kimya, çevre ve genetik analizler gibi geniş bir uygulama alanında kullanılmaktadır.

Pauli ilkesi gereği, bir orbitalde bulunan elektronların zıt spinli olması ve iki elektrondan fazla elektron bulunmaması gerekir. Spin eşleşmesi nedeniyle, manyetik alan gösteremeyen moleküller *diyamanyetik* özellik gösterirler. Bunun yanında, eşleşmemiş elektronları bulunan serbest radikallerin oluşturdukları manyetik momentler bir manyetik alan oluşturur bu sebeple serbest radikallere *paramanyetik* ismi verilir. Molekülün bir çift elektronundan biri daha yüksek bir enerji seviyesine uyarıldığında ya bir singlet ya da bir triplet hal meydana gelir. Uyarılmış singlet durumda, yüksek-enerji orbitalindeki bir elektron ile düşük-enerji orbitalindeki ikinci bir elektron zıt spin yöneliminde eşleşmiş durumda, triplet durumda ise iki elektronun spinleri eşleşmemiş yani paralel durumdadır (Şekil 1.14). Floresans; ışık ile uyarılan bir molekülün, birinci uyarılmış singlet elektronik durumdan ışıma yapması olayıdır. Fosforesans olayında ise ışınlar triplet seviyeden gerçekleşir. Floresans ve fosforesans mekanizması Şekil 1.15'de gösterilen Alexander Jablonski diyagramı ile açıklanmıştır.



Şekil 1. 14: Uyarılmış singlet ve triplet haller



Şekil 1. 15: Alexander Jablonski diyagramı

Şekilde  $S_0$  temel elektronik seviyeyi,  $S_1$  ve  $S_2$  ise sırasıyla uyarılmış 1. ve 2. elektronik seviyeyi temsil eder. Floresans özellikteki molekül, uyarıldığı herhangi bir elektronik enerji seviyesinden birinde bulunur. Bir ışın fotonunun absorplama hızı  $10^{-14}$   $10^{-15}$  s gibi oldukça hızlı bir süreçtir. Normal sıcaklıkta, çoğu elektron en düşük enerji seviyelerini tercih eder ve absorpsiyon genellikle temel hal enerji seviyelerinde gerçekleşir.

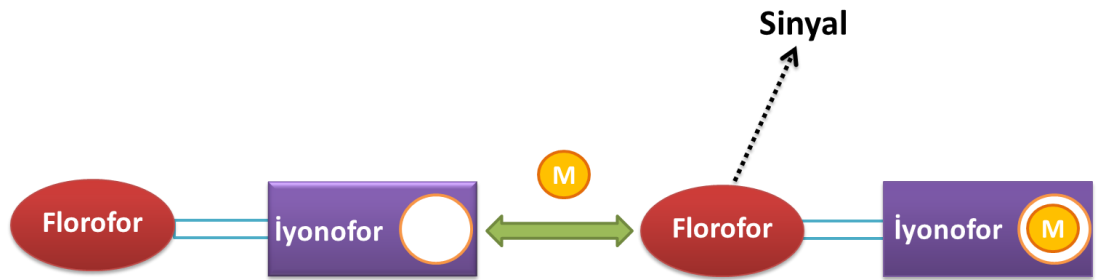
Bir molekül, uyarıldıktan sonra enerjisinin bir kısmını titreşim veya ısı olarak ortama aktarır  $S_1$  elektronik enerji seviyesine döner. Bu olaya *iç dönüşüm* denir ve yaklaşık  $10^{-12}$  s gibi hızlı bir sürece sahiptir.

Uyarılmış molekül, çözücü veya diğer çözünenler ile etkileşim gösterip enerji aktarımı yaptığında uyarılmış elektronik hal sönmülenebilir bu duruma da **dış dönüşüm** adı verilir.

Floresans yayılımının başlıca özellikleri şunlardır:

- Floresans özellikteki maddenin uyarılma spektrumu absorbands spektrumuna oranla daha büyük dalga boyuna yani daha düşük enerjiye kayar. Bu durum Stoke's kayması olarak da açıklanabilir.
- Floresans maddenin enerjisinin bir kısmını hızlı bir şekilde ortama aktararak  $S_1$ 'e inmesi nedeniyle oluşan emisyon spektrumunun dalga boyu, uyarılma dalga boyundan bağımsızdır.
- Floresans spektrumu genellikle absorbands spektrumunun ayna görüntüsüdür.
- Emisyon spektrumları genellikle, maddenin kimyasal yapısına, çözücüye ve pH'a bağlı olarak değişiklik gösterirler.

Şekil 1.16'da gösterilen floresans sensör yapısı, substrat ile etkileşime giren iyonofor ve emisyon ile sinyal transferi yapan florofor gruptan oluşur. İyonofor grubun analit ile bağlanma olayı PET (photo-induced electron transfer), PCT (photo-induced charge transfer) eksimer oluşumu veya FRET (fluorescence resonance energy transfer) gibi çeşitli mekanizmalar ile açıklanabilir (Kim ve diğ. 2011).

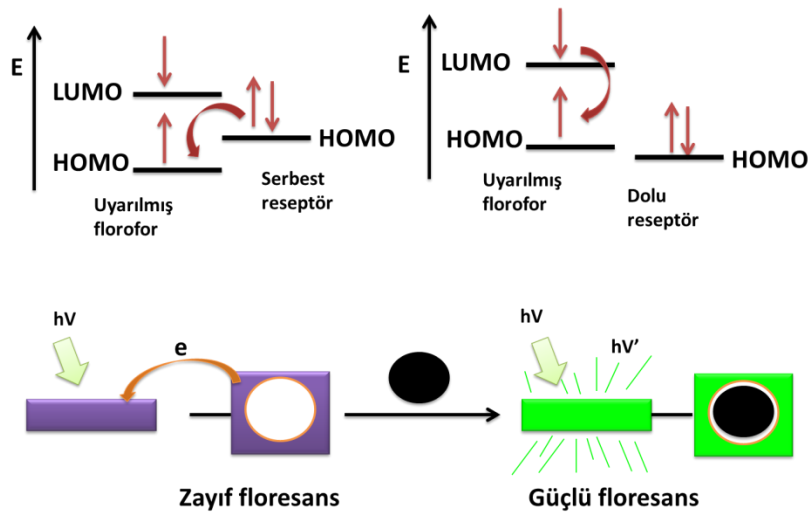


Şekil 1. 16: Floresans Sensörlerin Genel Yapısı

### 1.11.1 Işık-indüklemeli elektron aktarımı (PET)

Floresans ışık-indüklemeli elektron aktarımı (Photoinduced Electron Transfer, PET) florofor-boşluk-reseptör üçlü bileşik dizaynıyla anlatılmaktadır.

Molekül emisyonunun etkili olduğu durumlarda florofor adını alır. Floroforun veya reseptörün bir çift elektronunun bulunduğu orbitalin enerjisi HOMO ve LUMO' nun enerji seviyeleri arasında yer alır. Uyarılmış floroforun HOMO orbitaline, reseptörün en yüksek dolu molekül orbitalinden bir elektron aktarılırsa floresans şiddetinin azaldığı ya da sönümlendiği görülür. Eğer reseptör ile analit etkileşimi söz konusu ise düşük enerji seviyesindeki elektron çifti analit iyonunun bağlanması olayında yer alır ve elektron transferi gerçekleşir. Bu durumda HOMO enerji seviyesi azalır ve florofora elektron aktarımı söz konusu olmayacağından PET gerçekleşmez, kaybolan floresans geri kazanılabilir (Leray ve diğ. 2000) (Şekil 1.17).



Şekil 1. 17: PET sistemini anlatan orbital enerji diyagramı

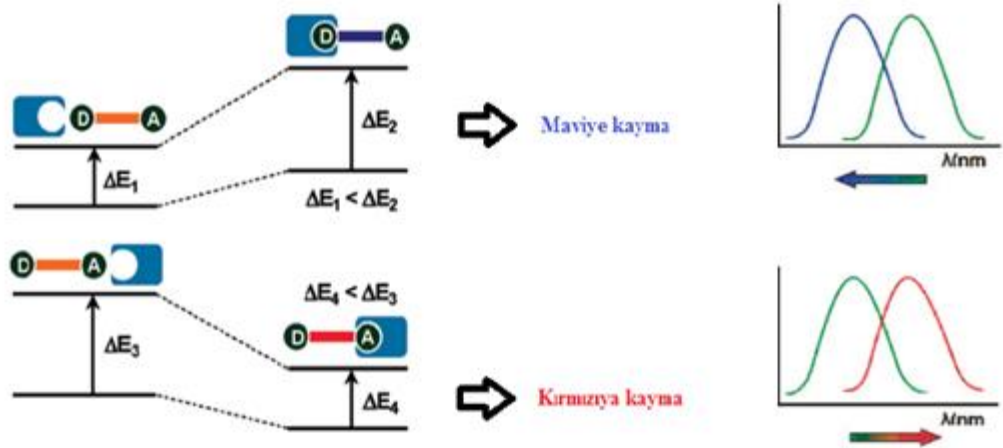
### 1.11.2 Işık-indüklemeli yük aktarımı (PCT)

Florofor grupta hem elektron çekici hem de elektron verici gruplar bulunur. Katyonik veya anyonik gruplar, florofordaki donör ya da akseptör kısımlarla etkileşime girdiklerinde molekül içi yük transferi gerçekleşir. Böylece floroforun foto fiziksel özellikleri değişir ve Stokes kayması meydana gelir.

Elektron çekici bir grup ile konjuge durumda elektron verici bir grup içeren florofor ışık ile uyarılmaya bağlı olarak elektron verici gruptan alıcı gruba doğru molekül içi yük transferi yapar. Bunun sonucunda dipol momentteki değişiklikten dolayı floroforun çevresine bağlı olarak Stokes kayması meydana gelir (Elçin 2012).

Elektronik uyarılmalar yük transferlerini içerirler. Fakat florofor hem elektron veren hem de elektron çeken süstitüentler içerir. Bu yük transferleri uzun mesafelerden olabilir. Katyon veya anyon ve nötral kısımların florofordaki donör veya akseptör kısımlarla etkileşmesiyle flonoforun foto fiziksel özellikleri ve mikro çevreleri değişecektir.

Eğer florofor grup elektron verici grup içeriyor ve katyonik bir grupla kompleks oluşturuyorsa, florofor grubun elektron verme karakteri azalacak ve emisyon enerjisi daha yüksek enerjiye daha düşük dalga boyuna kayacaktır. Bu duruma “**maviye kayma**” denir. Tersisi durumda ise analit, florofor grubun akseptör grubuna bağlandığında, akseptörün elektron çekme karakteri artar ve bu da spektrumda “**kırmızıya kayma**” olarak gözlemlenir (Şekil 1.18).



Şekil 1. 18: Işık indüklemeli yük aktarımı

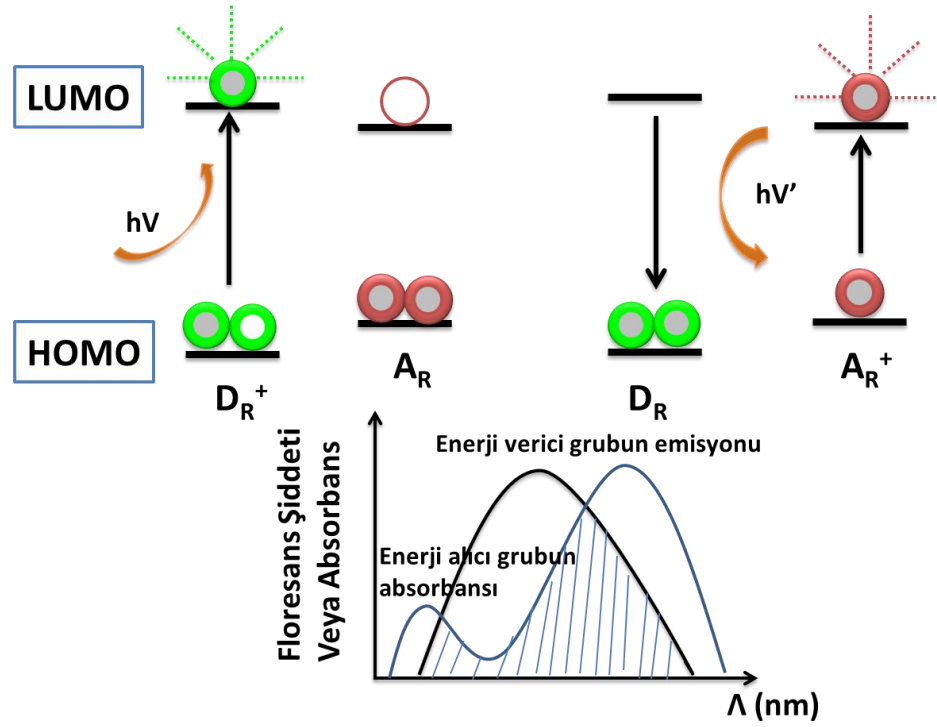
### 1.11.3 Eksimer Oluşumu

Moleküller, aromatik halkalarla Van der Waals etkileşimi gibi zayıf bir etkileşime girdiklerinde, uyarılmış seviyede dimer veya eksimer olarak adlandırılan komşu halkalar oluşur. Bu halkalarla etkileşimin artması halkalardan birinin elektronik olarak uyarılmasına neden olabilir. Başka bir deyişle, bir eksimer kompleksi uyarılmış floroforun temel haldeki başka bir florofor ile etkileşimidir. Analitin bağlanması ile floresans molekülün emisyon bandında bir monomer bandı

ve daha uzun dalga boyunda, şekilsiz geniş bir band halinde eksimer bandı olmak üzere iki floresans bandı gözlenir (Alexeev ve diğ. 2010).

#### 1.11.4 Floresan rezonans enerji aktarımı (FRET)

Floresan rezonans enerji aktarımı (Fluorescence Resonance Energy Transfer, FRET) bir floroforun donör grubuyla diğeri bir floroforun akseptör grubu arasındaki etkileşimden doğmaktadır. Donör floroforun (**D**) uyarılmış halden temel hale geçerken oluşturduğu emisyon akseptör floroforun (**A**) uyarılmasına yol açar (Şekil 1.19). Donör floroforun uyarma enerjisi ışın emisyonu olmaksızın akseptör florofora transfer edilir. FRET donör ile akseptörün arasındaki mesafeye bağlı bir etkileşimdir ve donör emisyonuyla akseptör absorpsiyonunun üst üste çakışmasına sebep olur (Şahin 2012).



Şekil 1. 19: Floresan rezonans enerji aktarımı

## 2. MATERYAL METOD

### 2.1 Materyal

#### 2.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tez kapsamında kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır. Sentezlenen maddelerin floresans grupları olan Rodamin B, 1-pirenkarboksaldehit, dansil klorür maddeleri Alfa Aesar ve Sigma firmalarından, polimerleşebilir ünitelerden hidroksimetil edot, 2-hidroksi karbazol, 9H-karbazol-9-etanol Alfa Aesar ve Aldrich firmalarından temin edilmiştir. Tiyofen, suksinil klorür, aliminyum klorür, toluen, hidroklorik asit (HCl), sodyum bikarbonat (NaHCO<sub>3</sub>), magnezyum sülfat (MgSO<sub>4</sub>), fosforil klorür (POCl<sub>3</sub>), bor triflorür dietil eterat (BFEE), etanol, glasiyal asetik asit, diklorometan (DCM), asetonitril (ACN), dimetil sulfoksit (DMSO), N-metil prolidin (NMP), tetrabütülamonyum hegzaflo-rofosfat (TBAPF<sub>6</sub>), para toluen sülfonik asit (PTSA), lityum perklorat (LiClO<sub>4</sub>), glukoz oksidaz (GOx, *Aspergillus Niger* 200 U/mg), glutraldehit (%25), Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, sodyum asetat, KCl, K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> Sigma-Aldrich ve Merck firmalarından satın alınmıştır. Metal sensörü deneylerinde kullanılan metal tuzları Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, ZnN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, HgCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>NiO<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O, VCl<sub>3</sub>, CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O ise Fluka ve Aldrich firmalarından satın alınmıştır.

#### 2.1.2 Kullanılan Cihazlar

##### 2.1.2.1 Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)

Sentezlenen monomer ve polimerlerin infrared spektrumları Pamukkale Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan Attenuated Total Reflection (ATR)



aksesuarına sahip Perkin Elmer Spectrum Two DTGS model FT-IR cihazı ile tayin edilmiştir.

#### **2.1.2.2 Nükleer manyetik Rezonans Spektroskopisi ( NMR )**

Monomerlerin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları İzmir Yüksek Eeknoloji Enstitüsü Kimya Bölümünde bulunan Varian VNMRJ 400 model NMR spektrometresiyle alınmıştır. Çözücü olarak dötero dimetil sülfoksit (DMSO- $d_6$ ) veya dötero kloroform ( $\text{CDCl}_3$ -d), standart olarak ise tetrametilsilan kullanılmıştır.

#### **2.1.2.3 Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskopisi (FESEM)**

Elde edilen polimer filmlerin yüzey analizleri Pamukkale Üniversitesi Tıp Fakültesinde bulunan Carl Zeiss marka Supra 40 VP model FESEM cihazı ile yapılmıştır.

#### **2.1.2.4 Potansiyostat ve Galvanostat**

Sentezlenen monomerler potansiyostatik metotla elektrokimyasal olarak polimerleştirilirken Iviumstat Potansiyostat-Galvanostat cihazı kullanılmıştır.

#### **2.1.2.5 UV-Vis Spektrofotometre**

Elektrokimyasal polimerizasyonla sentezlenmiş polimerleri karakterize etmek için kullanılan tekniklerden biri de spektroeletrokimya tekniğidir. Bu amaçla Agilent 8453 model UV-vis spektrofotometre Iviumstat Potansiyostat-Galvanostat cihazı ile eş zamanlı kullanılmıştır.

### **2.1.2.6 Floresans Spektrofotometresi**

Monomerlerin ve polimer filmlerin floresans spektrumları Varian Cary Eclipse marka floresans spektrofotometresiyle alınmıştır.

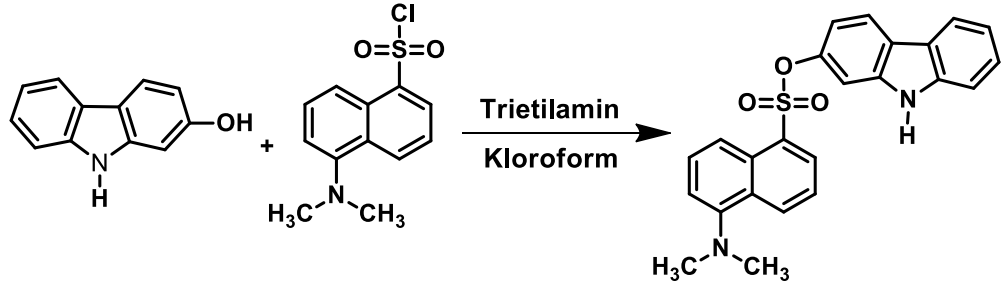
### **2.1.2.7 Kolorimetri**

Polimer filmlerin kolorimetrik ölçümleri Konica-Minolta CS-100 spektrofotometre ile yapılmıştır.

## **2.2 Metod**

### **2.2.1 9H-karbazol-2-il 5-(dimetil amino) naftalen-1-sülfonat (CZD) Sentezi**

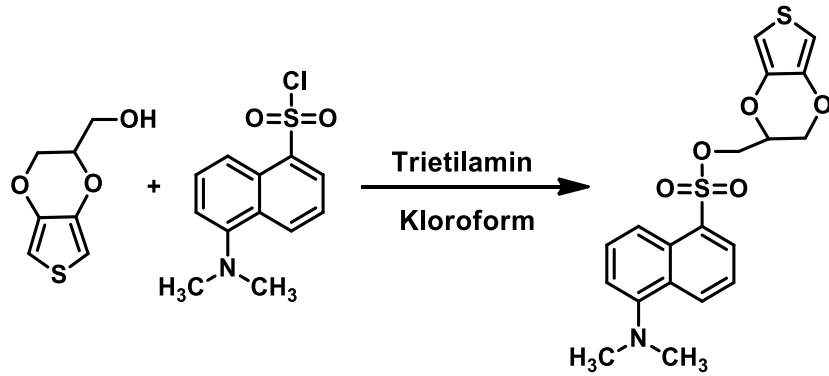
2-hidroksi karbazol (0.385 g, 2.1 mmol) ve trietilamin (0.273 g, 2.7 mmol) kuru kloroform (15ml) içinde inert atmosfer altında çözüldü. Karışan çözeltiye kuru kloroform (10 ml) içinde çözülmüş dansil klorür çözeltisi (0.67 g, 2.5 mmol) damla damla eklendi. Karışım 10 saat reflaks edildi. Reflaksın sonunda çözücü uzaklaştırıldı, organik faz DCM ile karıştırıldı. Ardından karışım suyla ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisiyle yıkandı. Organik faz susuz MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu. Elde edilen ürün etil asetat (1)- hekzan (9) çözücü karışımı kullanılarak kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. % 65 verimle parlak sarı renkli küçük tanecikler halinde floresans ürün elde edildi (E.N: 157.4 °C) (Şekil 2.1).



Şekil 2. 1: CZD Sentez Şeması

### 2.2.2 (2,3-dihidrotiyen[3,4-b][1,4]dioksin-2-il)metil 5-(dimetilamino) naftalen-1-sülfonat (ED) Sentezi

Hidroksimetil edot (0.361 g, 2.1mmol) ve trietilamin (0.273 g, 2.7 mmol) kuru kloroform (15ml) içinde inert atmosfer altında çözüldü. Karışan çözeltiye kuru kloroform (10 ml) içinde çözülmüş dansil klorür çözeltisi (0.67 g, 2.5 mmol) damla damla eklendi. Karışım 10 saat reflaks edildi. Reflaksın sonunda çözücü uzaklaştırıldı organik faz DCM ile karıştırıldı. Ardından karışım suyla ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisiyle yıkandı. Organik faz susuz  $\text{MgSO}_4$  ile kurutuldu. Elde edilen ürün etil asetat(1)- hekzan (9) çözücü karışımı kullanılarak kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. % 58 verimle parlak yeşil renkli toz halinde floresans ürün elde edildi (E.N: 106.2 °C) (Şekil 2.2).

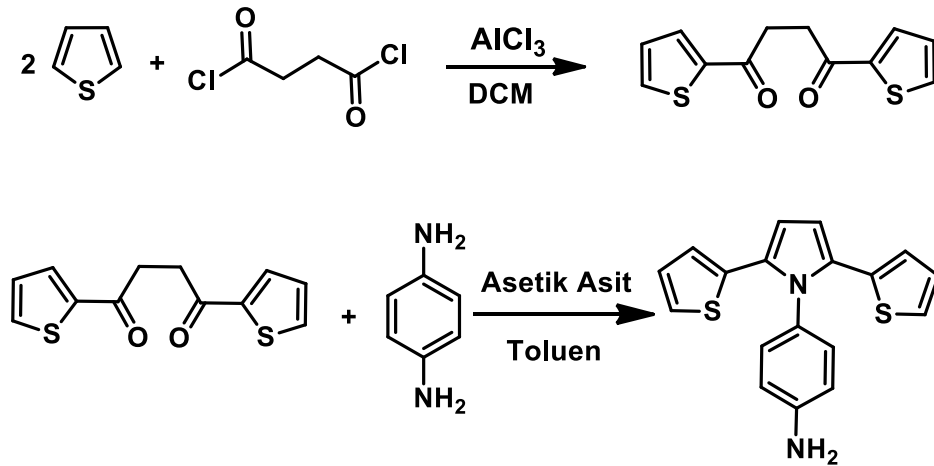


Şekil 2. 2: ED Sentez Şeması

### 2.2.3 (E)-4-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il) N-(piren-1-ilmetlen) anilin (PR-SNS) Sentezi

PR-SNS sentezinin ilk aşamasında literatürde SNS türevi olarak bilinen 4-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)anilin maddesi sentezlenmiştir. Bunun için öncelikle  $AlCl_3$  (16.0 g, 0,12 mol) DCM (16 ml) içinde çözülmüş, bu karışıma tiyofen (9.6 ml, 0,12 mol), süksinil diklorür (5.6 ml, 0.5 mol) ve DCM (10 ml ) çözeltisi damla damla eklenmiştir. Karışımın sıcaklığı  $20^\circ C$ ' yi geçmeyecek şekilde 4 saat boyunca karıştırma işlemi uygulanmıştır. Karışım buz banyosuna alınıp, 7 ml derişik asit ile asitlendirilmiştir. Ardından karışım sırayla DCM, 2 M HCl ve % 5 lik  $NaHCO_3$  çözeltileriyle ekstrakte edilmiştir. Organik fazın çözücüsü uzaklaştırılmış ve koyu mavi renkli madde soğuk etanolde kristallendirilmiştir. 1,4-di(tiyofen-2-yl)bütan-1,4-dion çıkış maddesi % 68 verimle elde edilmiştir (E.N:  $120^\circ C$ ).

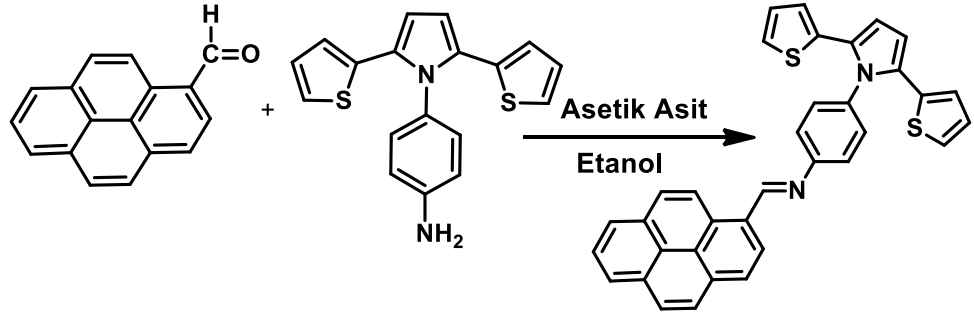
Ardından 4-bis(2-tiyenil)bütan-1,4-dion (1.0 g, 0.004 mol) , p-fenilen diamin (0.648 g, 0.006 mol), glasiyel asetik asit (5 ml) ve 50 ml toluen karışımı Dean-Stark tuzağı yardımıyla 4 gün boyunca reflaks edilmiştir. Oluşan madde DCM çözücüsü kullanılarak kolon kromatografisiyle saflaştırılmıştır. % 73 verimle kahverengi toz halinde 4-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)anilin (SNS) maddesi elde edilmiştir (E.N:  $180^\circ C$ ) (Şekil 2.3).



Şekil 2. 3: SNS Sentez Şeması

SNS maddesinin başarıyla sentezlenmesinden sonra SNS 1-piren karboksaldehit (PR) ile Schiff bazı reaksiyonu üzerinden tepkimeye sokulmuş ve PR-

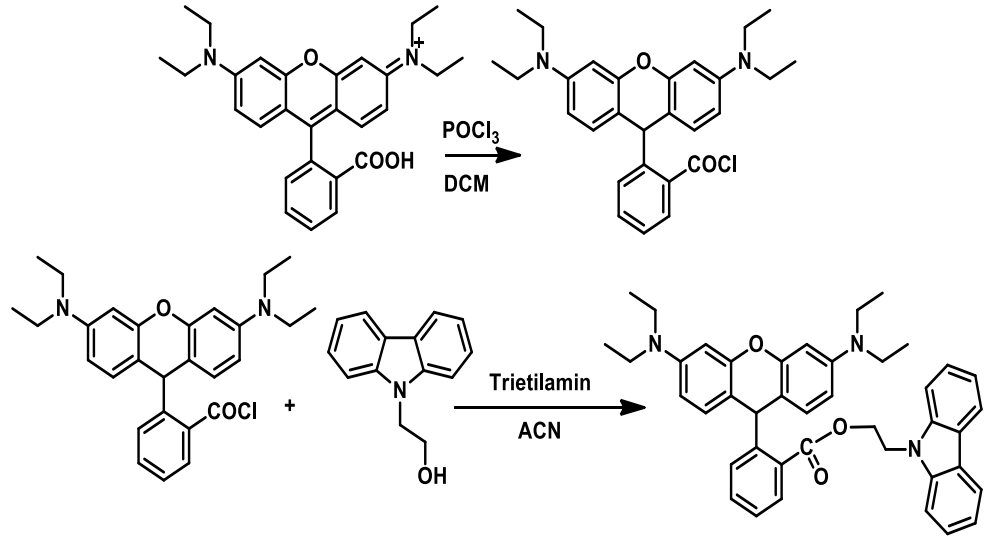
SNS kodlu malzeme sentezlenmiştir. Bu amaçla ( $0.05\text{g}$ ,  $1.52 \times 10^{-4}$  mol) SNS etanolde ( $15\text{ ml}$ ) çözülmüş ve karışmakta olan bu çözelti üstüne etanol ( $10\text{ ml}$ ) içindeki PR ( $0.03\text{ g}$ ,  $1.52 \times 10^{-4}$  mol) çözeltisi damla damla eklenmiştir. Karışım  $10$  dakika daha karıştırılmış ve karışım üzerine  $2$  damla glasiyel asetik asit eklenmiştir. Karışım  $2$  saat reflaks edilmiştir. Reaksiyon sonunda çözücü uzaklaştırılmış ve ürün soğuk etanol ile yıkanmıştır.  $\% 68$  verimle parlak sarı renkli toz halinde PR-SNS maddesi sentezlenmiştir (E.N:  $230.3\text{ }^\circ\text{C}$ ) (Şekil 2.4).



Şekil 2. 4: PR-SNS Sentez Şeması

#### 2.2.4 2-(9H-karbazol-9-il)etil 2-(3,6-bis(diethylamino)-9H-ksanten-9-il)benzoat (RDCZ) Sentezi

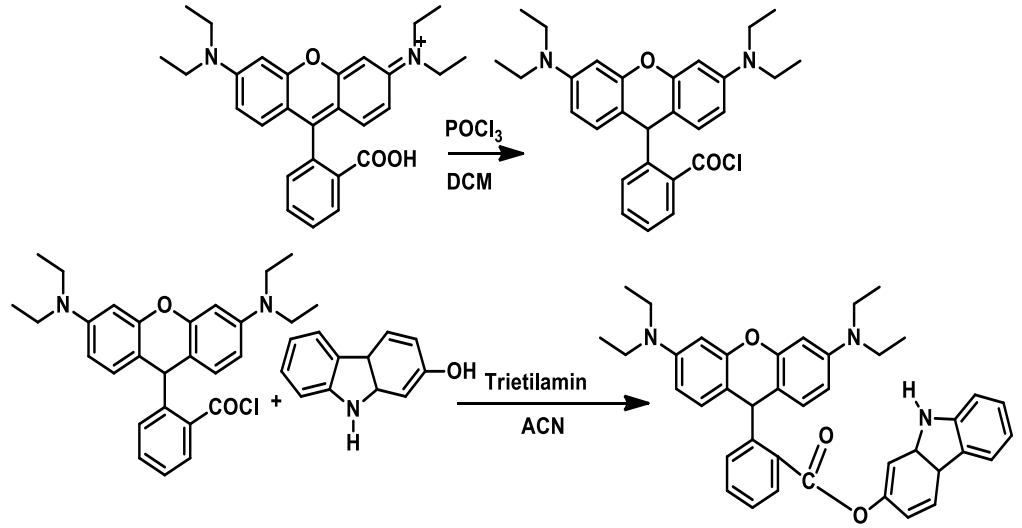
Rodamin B ( $1.0\text{ g}$ ,  $2.1\text{ mmol}$ ), fosforil klorür ( $0.24\text{ ml}$ ,  $2.1\text{ mmol}$ ) ve kuru diklorometan ( $15\text{ ml}$ ) balona eklenip karıştırıldı, inert şartlarda  $4$  saat boyunca reflaks yapıldı. Reaksiyon sonunda oluşan Rodamine B asit klorür üzerine yine inert şartlarda 9H-karbazole-9-etanol ( $0.4\text{ g}$ ,  $2.1\text{ mmol}$ ) diklorometan ( $10\text{ ml}$ ) ve trietilamin ( $1\text{ ml}$ ,  $6.3\text{ mmol}$ ) karışımı  $30$  dakika boyunca damla damla eklendi.  $4$  saat reflaksın sonunda çözücü uçuruldu. Karışım suyla ve diklorometan ( $15\text{ ml} \times 3$ ) ile ekstrakte edilip saflaştırıldıktan sonra  $\text{MgSO}_4$  ile kurutuldu.  $\%65$  verimle RDCZ kodlu, mor renkli floresans ürün elde edildi (E.N:  $138\text{ }^\circ\text{C}$ ) (Şekil 2.5).



Şekil 2. 5: RDCZ Sentez Şeması

### 2.2.5 9,9a-dihidro-4aH-karbazol-2-il 2-(3,6-bis(dietilamin) 9H-ksanten-9-il)benzoat (RDC) Sentezi

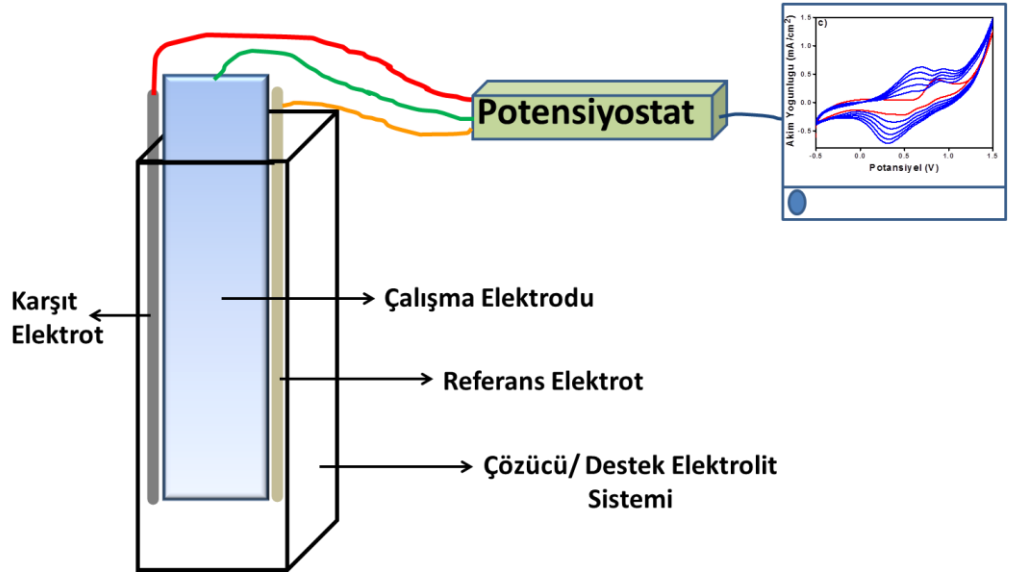
Rodamin B (1.0 g., 2.1mmol), fosforil klorür (0.24 ml, 2.1 mmol) ve kuru diklorometan (15ml) balona eklenip karıştırıldı, inert şartlarda 4 saat boyunca reflaks yapıldı. Reaksiyon sonunda oluşan Rodamin B asit klorür üzerine yine inert şartlarda 2-Hidroksi Karbazol (0.38 g., 2.1mmol) diklorometan (10 ml) ve trietilamin (1 ml, 6.3 mmol) karışımı 30 dakika boyunca damla damla eklendi. 4 saat reflaksın sonunda çözücü uçuruldu. Karışım suyla ve diklorometan (15mlx 3) ile ekstrakte edilip saflaştırıldıktan sonra MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu. % 70 verimle RDC kodlu, mor renkli floresans ürün elde edildi (E.N: 175 °C) (Şekil 2.6).



Şekil 2. 6: RDC Sentez Şeması

### 2.3 Elektrokimyasal Polimerizasyon

Ivium-stat potansiyostat galvanostat cihazı yardımıyla monomer çözeltisine uygulanan potansiyel sonrasında oluşan polimerin indirgenme ve yükseltgenme olayının gerçekleştiği potansiyel ve polimerizasyon mekanizması belirlenmiştir. Elektrokimyasal polimerizasyon Şekil 2.7' de gösterilen elektrokimyasal çalışma hücresinde gerçekleşmiştir. Bu hücrede referans elektrot olarak Ag tel, karşıt elektrot olarak Pt tel, çalışma elektrodu olarak ise İndiyum Kalay Oksit kaplı (ITO) cam (Kalınlık: 7x50x0.5 mm, Yüzey Direnci: 8-12  $\Omega$ /sq) kullanılmıştır. Referans elektrot ferrosen Fc/Fc<sup>+</sup> redoks çiftine karşı  $E_{1/2}=0.35$  V potansiyelde kalibre edilmiştir. Çözücü olarak potansiyel çalışma aralığı en yüksek olan ACN tercih edilmiş monomerin çözünmemesi durumunda ise DCM kullanılmıştır. Oksidasyon potansiyelini düşürmek amacıyla BFEE, çözücü olarak seçilen DCM ya da ACN ile (1:10 v/v) oranında karışım oluşturularak kullanılmıştır. Yine çözünürlük durumuna göre de 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> ve LiClO<sub>4</sub> destek elektrolit çözeltileri kullanılmıştır. Monomer uygun çözücü destek elektrolit sisteminde çözülerek dönüşümlü voltametri ile tarama yapılarak ya da sabit potansiyel altında, elektrokimya hücresinde ITO cam üzerinde polimerleştirilmiştir. ITO yüzeyinde elde edilen polimer, CV, elektrokimyasal stabilite, spektroeletrokimya deneyleriyle karakterize edilmiştir. Ayrıca, polimerlerin CV analizleri üzerinden (en yüksek enerjili dolu molekül orbitali) HOMO değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 2. 7: Elektrokimya Hücresi Şeması

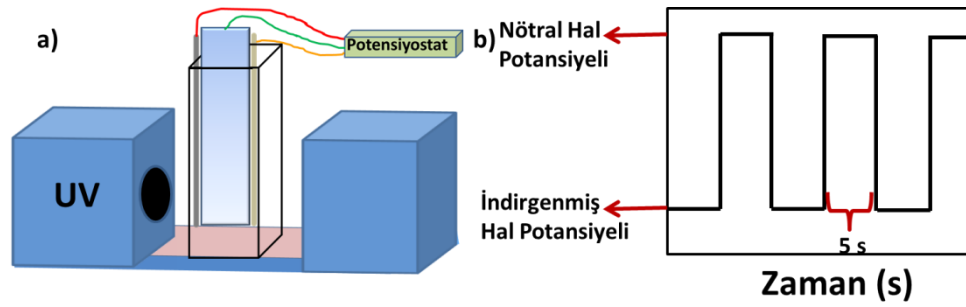
## 2.4 Spektroelektrokimya Çalışması

İletken polimerlerin elektronik yapısı araştırılırken, polimerlerin katkılanması sonucu oluşan optiksel değişimler spektrokimya tekniği ile belirlenir. Bu teknikle katkılanmış polimerin,  $\pi-\pi^*$  geçişlerine bağlı olarak redoks renkleri ve band boşluğu enerjisi belirlenir. Spektroelektrokimyasal ölçümlerde Ivium potansiyostat ile Agilent UV spektrofotometrenin eş zamanlı kullanıldığı Şekil 2.8.a' da gösterilen özel sistem kullanılmıştır. Bu sistemde ITO cam yüzeyine ince film halinde kaplanmış polimerlere monomersiz ortamda farklı potansiyeller uygulanırken, eş zamanlı olarak UV-spektrofotometre ile absorpsiyon/geçirgenlik ölçümü yapılır. Polimere uygulanan potansiyel polimerin tamamen indirgenmiş hal potansiyeli ile nötral hal potansiyeli arasındadır.

Spektroelektrokimya tekniğiyle polimerin tepki zamanı ölçülmektedir. Elektrokromik uygulamalarda polimerin çarpıcı bir renk değişikliği sergilemesi ve renk değişikliğinin yani tepki zamanının hızlı olması çok önemlidir. Tepki zamanı belirlenirken hazırlanmış polimer filmlere monomersiz ortamda 5 saniye boyunca indirgenmiş potansiyel 5 saniye boyunca yükseltildiği potansiyel devamlı olarak uygulanır. Bu süreçte polimer filmin redoks renkleri arasındaki değişim süresi



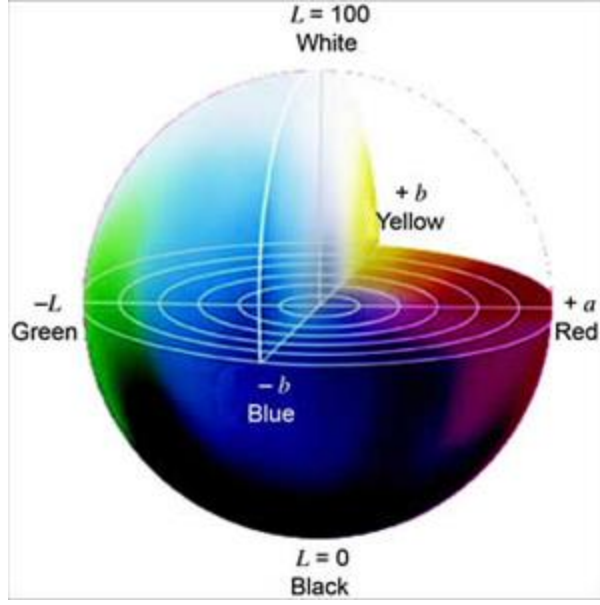
belirlenmiş olur. Uygulanan kare dalga voltametri Şekil 2.8.b’ de şematize edilmiştir.



Şekil 2. 8: a) Spektroelektrokimya düzeneği b) Optik kontrast ve tepki zamanı belirlenmesinde kullanılan kronopotansiyometrik yöntem

## 2.5 Kolorimetri

Elektrokromik özellik gösteren polimer filmlerin renkleri kolorimetri tekniğiyle belirlenmiştir. Bu teknik ile katılan polimer filmlerin gösterdiği renk değişiminin sayısal olarak gösterilmesini sağlamaktadır. Bu amaçla kullanılmakta olan ilk gösterge çizelgesi, 1931 yılında The Commission Internationale de l’Eclairage (CIE system) tarafından geliştirilmiştir. Kolorimetrik analizde; renklerin matematiksel olarak ifade edilmesi amacıyla “L, a, b” ve “CIE Yxy” terimlerinden faydalanılmaktadır. L: Parlaklık, a: Renk tonu b: Doygunluk olarak ifade edilmektedir. Y koordinatı parlaklık, xy koordinatı ise renk tonu ve doygunluğa karşılık gelmektedir. CIELAB renk uzayı Şekil 2.9’ da gösterilmiştir.



Şekil 2. 9: CIELAB Renk Uzayı

## 2.6 Kimyasal Sensör Çalışması

Floresans özellik gösteren tüm monomerlerin ACN içinde  $1 \times 10^{-5}$  M çözeltileri hazırlanmıştır. Kimyasal sensör çalışmasında kullanılacak metal iyonlarının  $1 \times 10^{-3}$  M sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Monomer çözeltileri metal iyonu çözeltileriyle belirli oranlarda karıştırılmış, monomerlerin ve metal iyonu karışım çözeltilerinin Varian Cary Eclipse cihazı ile floresans emisyon şiddetleri ölçülmüş ve monomerleri ile karşılaştırmalı grafikleri çizilmiştir. Floresans şiddetinde gözlenen sönümlenme, artma ya da farklı dalgaboyuna kayma monomerin metal iyonu ile olan etkileşimine bağlı olarak gözlenmiştir.

## 2.7 Potansiyometrik Sensör Çalışması

Potansiyometre tekniği kullanılarak yapılan sensör çalışmalarıyla ucuz ve basit enstrümantasyon kullanarak aynı anda, çeşitli konsantrasyonlarda farklı iyonlar saptanabildiği için, potansiyometrik sensör çalışmaları sıklıkla tercih edilen elektroanalitik yöntemdir.

Sentezlenen moleküllerden PR-SNS ve RDCZ kodlu malzemeler ITO cam üzerinde belirli potansiyeller altında, Ivium potansiyostat cihazında kronoamperometrik olarak polimerleştirilmiş potansiyometrik sensör platformları hazırlanmıştır. Hazırlanan sensör platformları monomersiz destek elektrolit/çözücü sistemine alınmış, sensör platformlarının 0 A sabit akımda, farklı metal iyonlarına karşı gösterdiği potansiyometrik değişim izlenmiştir. Polimer yüzeyi ile metal iyonu arasındaki seçimlilik mekanizması elektronik ve iyonik yük geçişine dayanmaktadır.

## **2.8 Kolorimetrik Sensör Çalışması**

Bu çalışmada RDCZ kodlu malzeme ITO cam üzerinde belirli potansiyeller altında, Ivium potansiyostat cihazında kronoamperometrik olarak polimerleştirilmiş kolorimetrik sensör platformu hazırlanmıştır. Sentezlenen polimer filmin UV-vis spektrofotometre ile maksimum dalgaboyu ölçülmüş, metal iyonu eklemesinden sonra polimer film yüzeyinde meydana gelen renk değişimi yine UV-vis spektrofotometre ile belirlenmiştir.

## **2.9 Voltametrik Sensör Çalışması**

Bu çalışmada RDCZ kodlu malzeme ITO cam üzerinde belirli potansiyeller altında, Ivium potansiyostat cihazında kronoamperometrik olarak polimerleştirilmiş, bu kez metal iyonu eklendiğinde olan etkileşim voltametrik olarak belirlenmiştir. Öncelikle hazırlanan sensör platformunun monomersiz destek elektrolit/çözücü sisteminde CV grafiği alınmış, seçimli olan metal iyonu eklenmiş tekrar CV alınmıştır. Etkileşimden kaynaklı değişim voltametrik olarak da kanıtlanmıştır.

## **2.10 Floresans Sensör Çalışması**

Floresans özellik gösteren polimer filmlerden RDC kodlu malzemenin ITO cam üzerindeki polimeri florimetrik glukoz sensörü çalışmasında kullanılmıştır. Bu çalışmada sensör platformu yine elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri ile hazırlanmıştır. Floresans özellik gösteren polimer film sensör yüzeyine GOx enzimi

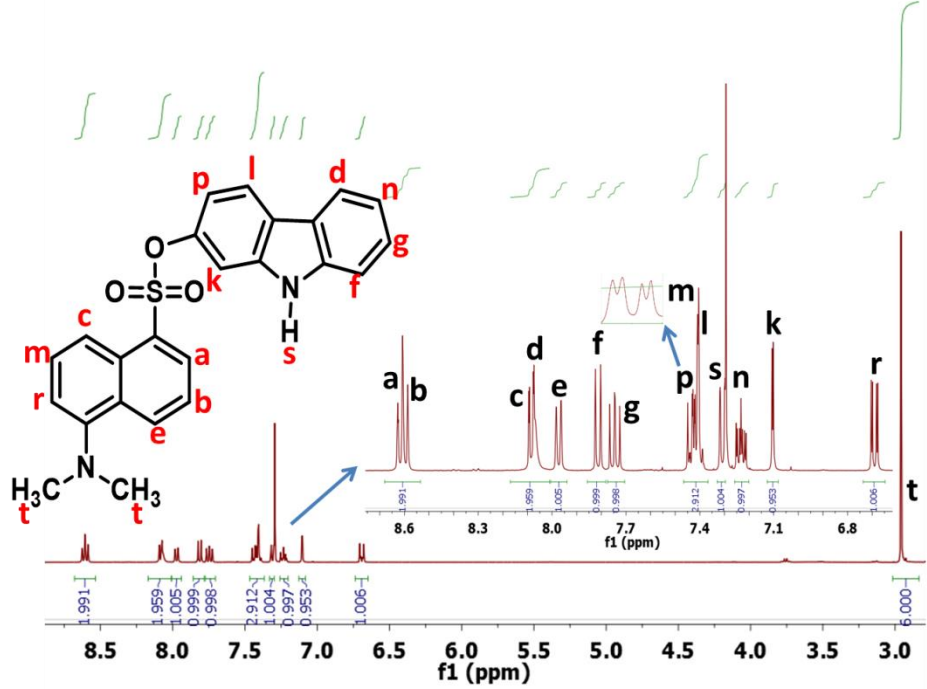
immobilize edilmiş, enzim polimer film yüzeyine glutraldehit sayesinde çapraz bağlı olarak tutunmuştur. Çalışmanın mekanizması artan glukozun polimerde floresans sönülemeye sebep olan oksijeni kullanıp glukonik asit ve hidrojen peroksida dönüştürürken, polimer sensörün floresanslığını artırmasına dayanmaktadır. Çalışma Varian Cary Eclipse marka floresans spektrofotometresinde 1x1 cm<sup>2</sup> kuvarz küvette 10 nm sabit slit ayarıyla yapılmıştır.

### 3. BULGULAR ve TARTIŞMA

#### 3.1 CZD Monomerinin Karakterizasyonu

##### 3.1.1 CZD' in <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

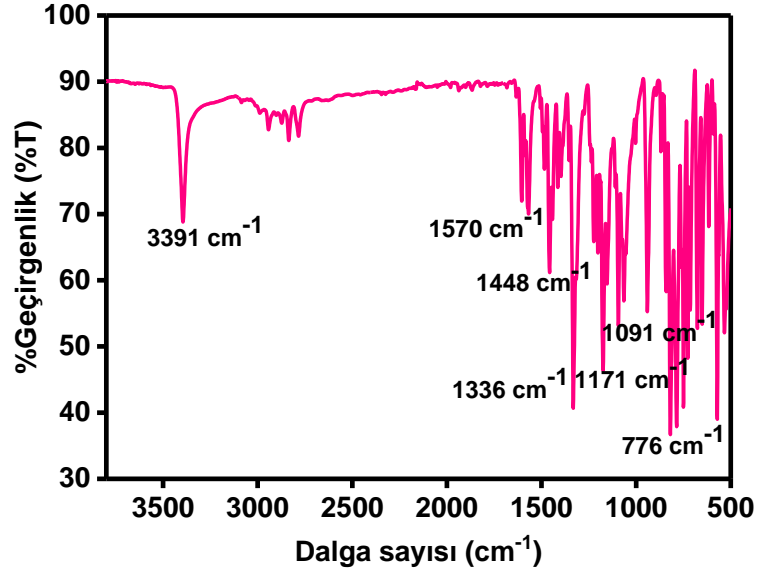
CZD monomerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 3.1' de verilmiştir. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δH/ppm: a (8.62, d, 1H, J= 0.98 Hz), b (8.58, t, 1H, J= 8.47 Hz), c (8.09, d, 1H, J= 1.26 Hz), d (8.06, d, 1H, J= 1.22 Hz), e (7.97, d, 1H, J= 7.75 Hz), f (7.80, d, 1H, J= 8.51 Hz), g (7.73, t, 1H, J= 7.61 Hz), p (7.42, d-d, 1H, J= 1.16 Hz, 3.61 Hz), m (7.41, t, 1H, J= 3.33 Hz), l (7.40, d, 1H, J= 0.88 Hz), s (7.30, s, 1H), n (7.22, t, 1H, J= 2.11 Hz), k (7.10, d, 1H, J= 1.87 Hz), r (6.76, d, 1H, J= 6.80 Hz), t (2.97, s, 6H).



Şekil 3. 1: CZD monomerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

### 3.1.2 CZD' in FTIR Spektrumu

CZD monomerinin FTIR spektrumu Şekil 3.2' de verilmiştir. Monomerin FTIR spektrumu incelendiğinde  $3391\text{ cm}^{-1}$ ' de N-H gerilimi,  $1570\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C gerilimi,  $1448\text{ cm}^{-1}$ ' de C-H gerilimi,  $1171\text{ cm}^{-1}$  ile  $1336\text{ cm}^{-1}$  arasında C-N gerilimi,  $1091\text{ cm}^{-1}$ ' de C-O gerilimi,  $770\text{ cm}^{-1}$  ile  $900\text{ cm}^{-1}$  arasında ise C-H bandı gözlenmiştir.

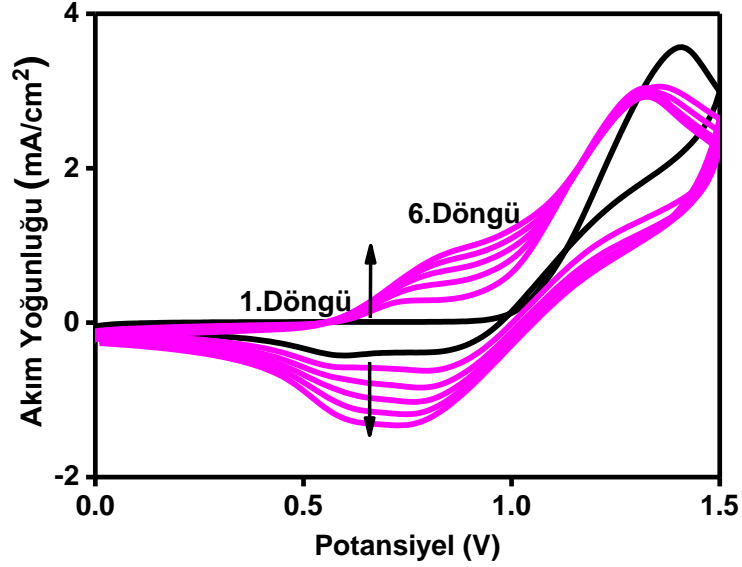


Şekil 3. 2: CZD monomerinin FTIR spektrumu

### 3.1.3 CZD Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu (PCZD)

CZD molekülünün elektrokimyasal polimerizasyonu  $0.1\text{ M LiClO}_4/\text{ACN}$  destek elektrolit çözücü sistemi içinde  $0\text{ V}$  ile  $1.5\text{ V}$  arasında  $100\text{ mV/s}$  tarama hızıyla İTO çalışma elektrodu üzerinde dönüşümlü voltametri ile gerçekleştirilmiştir. CZD molekülünün CV grafiği Şekil 3.3' de gösterilmiştir. CV grafiği incelendiğinde, ilk döngüde monomerin onset potansiyeli  $0.98\text{ V}$  olmak üzere polimerleşme pik potansiyeli  $1.41\text{ V}$  olarak saptanmıştır. İlk döngüden sonra da oluşan polimer filmin oksidasyon potansiyeli ise  $0.76\text{ V}$  ve indirgenme potansiyelinin ise  $0.70\text{ V}$ ' da olduğu gözlenmiştir. Bunun yanında döngü sayısı arttıkça akım yoğunluğunun

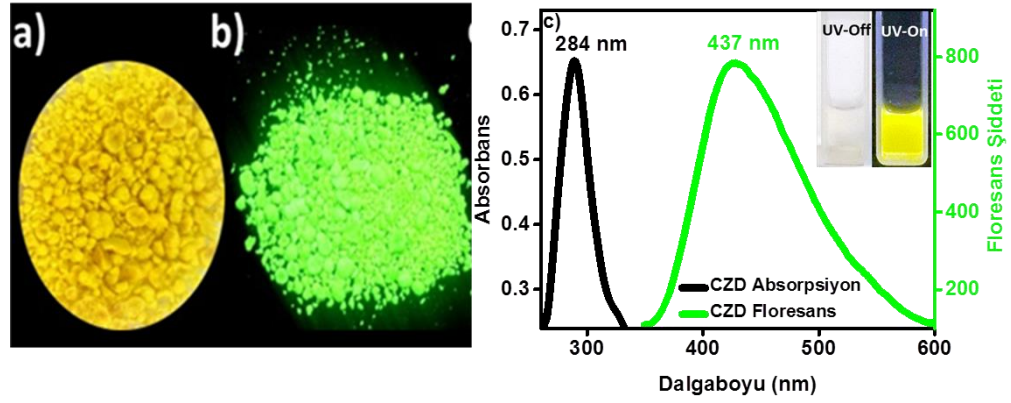
artması İTO yüzeyinde kaplanan PCZD polimer filmin elektroaktif olduğunu kanıtlamaktadır (Ayranci ve diğ., 2016)



Şekil 3. 3: CZD molekülünün dönüşümlü voltametri grafiği

### 3.1.4 CZD Monomerinin Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu

Floresans özellik gösteren dansil türevi CZD monomeri katı halde parlak sarı (Şekil 3.4.a) , UV ışığı altında ise floresans yeşil renktedir (Şekil 3.4.b). Monomerin NMP içinde çözeltisi hazırlanmış, UV-vis spektroskopisinde absorpsiyon ölçümü ve floresans spektroskopisinde emisyon ölçümü alınmıştır. Monomer çözeltisi güneş ışığı altında şeffaf 366 nm UV ışığı altında uyarıldığında ise parlak sarı renktedir. Şekil 3.4.c' de gösterilen grafikte monomer 284 nm'de maksimum absorpsiyon göstermiştir. Floresans spektrumu incelendiğinde ise monomer 290 nm' de eksitasyon 437 nm' de emisyon şiddeti vermiştir. Monomerin absorpsiyonu ile emisyonu arasında elektromanyetik ışımanın uyarılmış halden temel enerji düzeyine dönme durumundan dolayı daha düşük enerjili düzeye daha yüksek dalgaboyuna kayma gözlenmiştir.

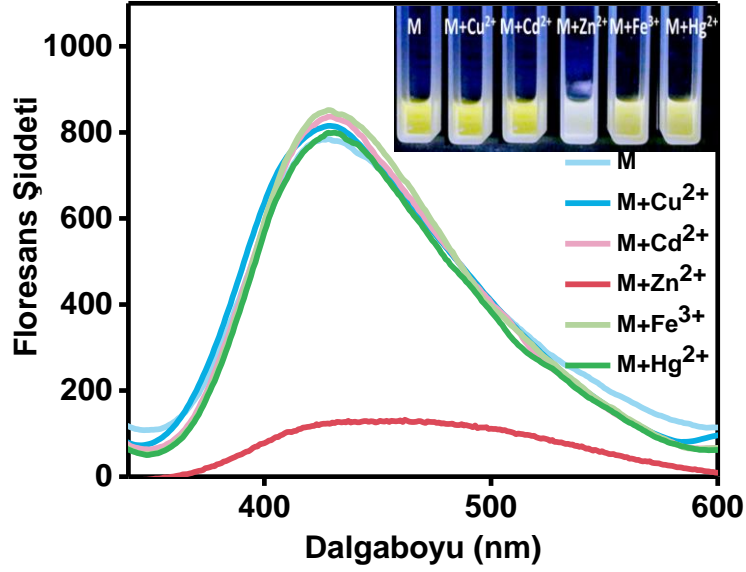


Şekil 3. 4: a) CZD monomerinin a) gün ışığında b)UV ışığı altındaki rengi c)CZD monomerinin absorpsiyon ve floresans spektrumu

### 3.1.5 CZD Monomerinin Metal İyonu ile Etkileşimi

CZD molekülünün metal iyonlarıyla etkileşimi deneyinin yapılmasında temel amaç, elektronca zengin karbazol ve sülfö gruplarının iyonik gruplarla etkileşim oluşturabilir oluşu ve bu etkileşimin yapıdaki dansil floresansı sayesinde fluorimetrik bir sinyale dönüşebilir oluşudur. Bu amaçla CZD monomerinin metal iyonlarıyla etkileşimini incelemek amacıyla monomerin  $1 \times 10^{-5}$  M çözeltisi asetonitril içinde,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  iyonlarının tuzları ise  $1 \times 10^{-3}$  M derişimde metal iyonu stok çözeltileri su içinde hazırlandı. CZD çözeltisi ACN/ $\text{H}_2\text{O}$  (1:1, v/v) çözelti karışımında metal iyonu çözeltileriyle karıştırıldı ve etkileşim için yaklaşık 5 dakika beklendi. Monomer çözeltisinin ve metal iyonlarıyla etkileşen karışım çözeltilerin floresans ölçümleri alındı. Her bir örnek için alınan emisyon değerleri aynı grafikte bir araya getirildi. Şekil 3.5' de görüldüğü gibi yaklaşık 431 nm' de emisyon şiddeti (eksitasyon= 292 nm) gösteren monomer çözeltisi  $\text{Zn}^{2+}$  metali dışındaki metallerle herhangi bir etkileşime girmezken  $\text{Zn}^{2+}$  metali ile etkileştiğinde floresans şiddeti yaklaşık % 84 oranında sönümlendiği gözlenmiştir. Şekil 3.5 iç grafiğinde de UV ışık altında sarı renkli olan çözeltinin  $\text{Zn}^{2+}$  iyonlarıyla etkileşimi sonunda sarı rengin büyük oranda sönümlendiği görülmektedir.  $\text{Zn}^{2+}$  iyonunun diyamanyetik oluşu ve  $d^{10}$  elektronik konfigürasyonla sonlanması, deneyde kullanılan diğer iyonlara nazaran monomer çözeltisiyle kuvvetli bir etkileşim göstermiş olabileceğini düşündürmüştür.



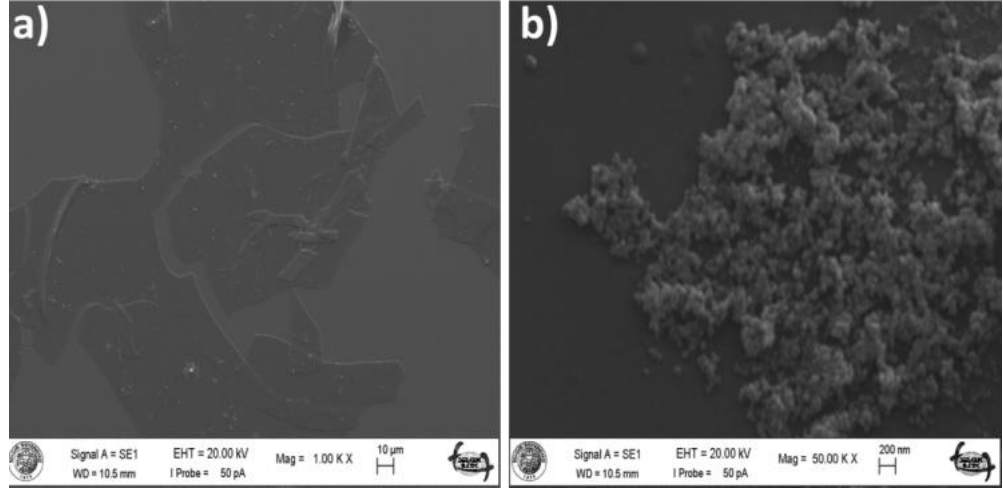


Şekil 3. 5: CZD monomerinin ACN/H<sub>2</sub>O (1:1, v/v) çözeltisi içinde Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> iyonlarının etkisiyle emisyon spektrumunun değişmesi (M= CZD)

## 3.2 PCZD Polimerinin Karakterizasyonu

### 3.2.1 Yüzey Yapısının İncelenmesi

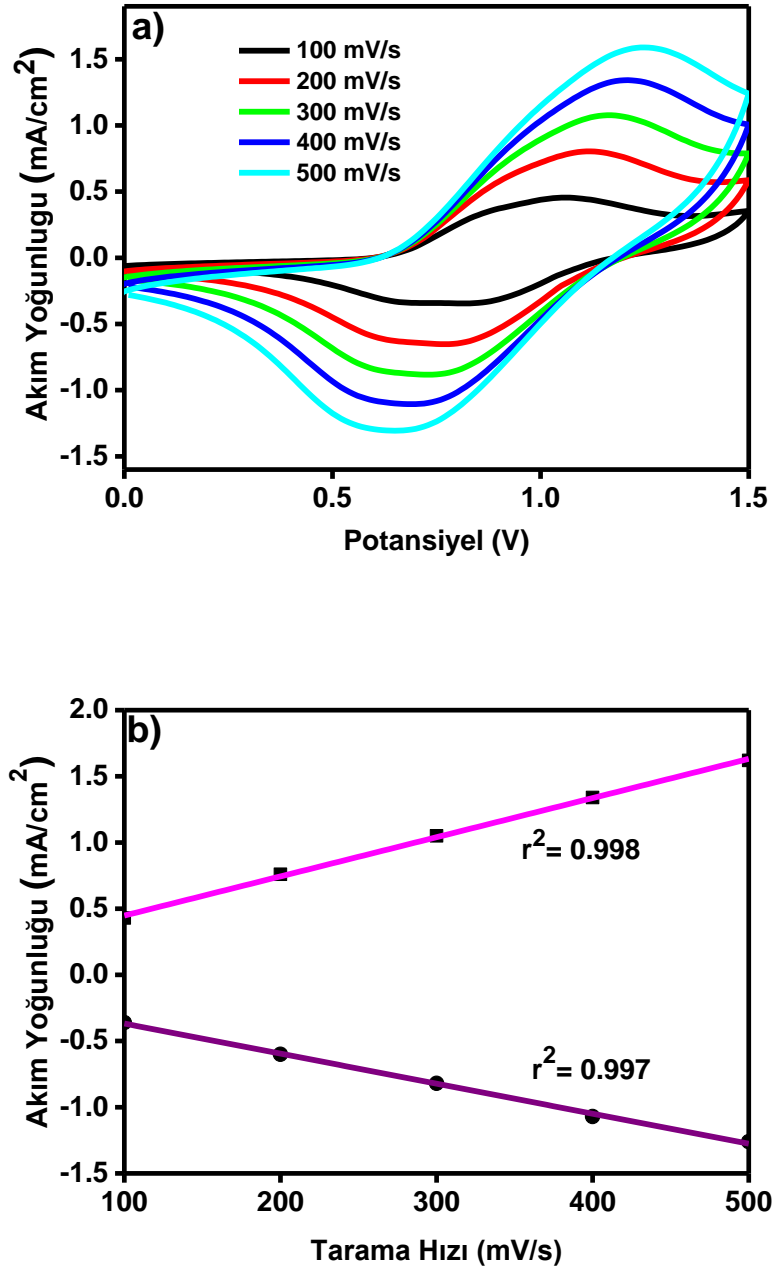
0.1 M LiClO<sub>4</sub>/ACN destek elektrolit çözücü sistemi içinde 0 V ile 1.5 V arasında 100 mV/s tarama hızıyla İTO elektrot üzerinde dönüşümlü voltametri ile 5 döngüyle hazırlanan polimer filmin yüzey karakterizasyonu SEM cihazı ile yapılmıştır. PCZD filmin SEM analiz sonuçları Şekil 3.6' da gösterilmektedir. Yüzey görüntüleri Şekil 3.6.a' da 1000 kat 3.6.b' de 50000 kat büyütme ile alınmıştır. İlk görüntüde homojen, pürüzsüz bir yüzey görülürken, büyütme artırıldığında karnabahar görüntüsü gibi büyük küresel yapılar gözlenmektedir. Bu sonuçlar monomerin İTO yüzeyinde polimerleştiğini ve polimer filmin homojen olarak kaplandığını kanıtlamaktadır.



Şekil 3. 6: PCZD polimer filminin a)1000 kat b) 50000 kat büyütme ile alınan SEM yüzey görüntüsü

### 3.2.2 Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi

0.1 M LiClO<sub>4</sub>/ACN destek elektrolit çözücü sistemi içinde 0 V ile 1.5 V arasında 100 mV/s tarama hızıyla İTO elektrot üzerinde dönüşümlü voltametri ile 5 döngüyle hazırlanan polimer film yüzeyde kalan monomerlerinden arındırılmak amacıyla ACN ile yıkanmış ve monomersiz 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/ACN çözücü sistemine alınmıştır. Polimer filmin farklı tarama hızlarındaki akım yoğunluğu değişimini incelemek amacıyla, 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/ACN çözücü sistemindeki polimere 100 mV/s'den 500 mV/s'ye kadar farklı tarama hızları uygulanmıştır. Burada amaç, sadece tarama hızı değiştirilerek akım yoğunluğu değişimini belirlemektir. Şekil 3.7.a' da PCZD filmin akıma karşı potansiyel Şekil 3.7.b' de akıma karşı tarama hızı grafikleri çizilerek anodik ve katodik akım değerlerindeki değişim incelenmiştir. PCZD filmin anodik ve katodik pik akımları, tarama hızının bir fonksiyonu olarak doğrusal artış göstermiştir. Akım yoğunluğunun tarama hızıyla artışı Randles-Sevcik eşitliğinde açıklanmaktadır.  $i_p = (2.687 \times 10^5) n^{3/2} v^{1/2} D^{1/2} A C$ . Bu eşitlikte;  $i_p$  (akım yoğunluğu),  $n$  (elektron sayısı),  $v$  (potansiyel tarama hızı),  $D$  (difüzyon katsayısı),  $A$  (elektrot yüzeyi),  $C$  (derişim)' dir. Buradan tarama hızı arttıkça akım yoğunluğunun arttığı polimerizasyonun difüzyon kontrollü olmadığı görülmüştür.

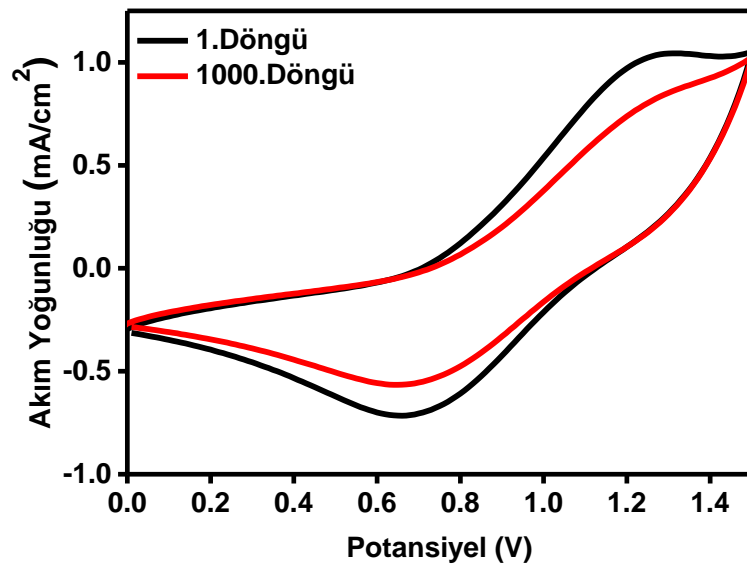


Şekil 3. 7: a) PCZD' nin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, (b) PCZD' nin farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri

### 3.2.3 Elektrokimyasal Kararlılık

Birden çok redoks çevrim sırasındaki elektroaktif polimerlerin zamanla redoks kararlılığını yitirmesi elektrokromik cihaz uygulamalarındaki elektrokromik malzemelerin kullanımını kısıtlayıcı faktörlerdendir. Elektrokromik malzemelerin

redoks stabilitesinin düşüklüğünün başlıca nedenleri yüksek gerilimler ve çevresel koşullardır. Dönüşümlü voltametri iletken polimerlerden uzun vadeli kararlılığının ölçümünde kullanılabilir. Polimerin kararlılığını test etmek için, İTO yüzeyine 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/ACN destek elektrolit çözücü sistemi içinde 0 V ile 1.5 V arasında 100 mV/s tarama hızıyla 5 döngü ile kaplanmış polimer filme monomersiz çözücü sisteminde 0 V 1.5 V arasında 500 mV / sn 'lik bir tarama hızı ile 1000 döngü potansiyel uygulanmıştır (Şekil 3.8). 1000. döngü sonrası polimer filmde yüklenen yük miktarı ilk döngüye göre % 82'sini korunabildiği saptanmıştır.

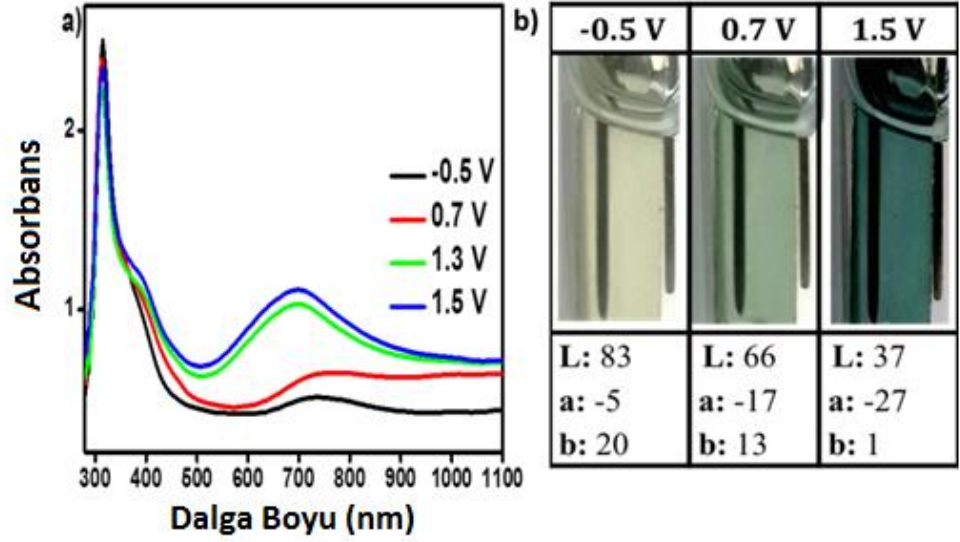


Şekil 3. 8: PCZD filminin elektrokimyasal kararlılığı

### 3.2.4 Spektroelektrokimyasal Özellikler

0.1 M LiClO<sub>4</sub>/ACN destek elektrolit çözücü sistemi içinde 0 V ile 1.5 V arasında 100 mV/s tarama hızıyla İTO elektrot üzerinde dönüşümlü voltametri ile 5 döngü ile sentezlenmiştir. Yıkanan polimer filmin monomersiz ortamda aynı çözücü sisteminde uygulanan farklı potansiyellerde Şekil 3.9.a' da gösterilen UV-spektrumları alınmış,  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerine ait maksimum dalga boyları ( $\lambda_{max}$ ) ölçülmüştür. PCZD' nin spektrokimya grafiğinden  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerine ait maksimum dalga boyu ( $\lambda_{max}$ ) 314 nm ve bu geçişlere ait bant boşluğu enerjisi ( $E_g$  değeri) 2.59 eV olarak ölçülmüştür. Uygulanan potansiyeller arttıkça,  $\pi$ - $\pi^*$

geçişlerine ait absorpsiyon piki azalmış 697 nm’de polaron bandları gözlenmiştir. Polimer filmi nötral halden yükseltgenmiş hale geçerken açık sarı, mavi ve yeşil renklerini göstermiştir. Farklı potansiyeller uygulanan polimer filmlere kolorimetri çalışması yapılarak L, a, b değerleri bulunmuştur. Polimerin redoks renkleri Şekil 3.9.b’ de gösterilmiştir.

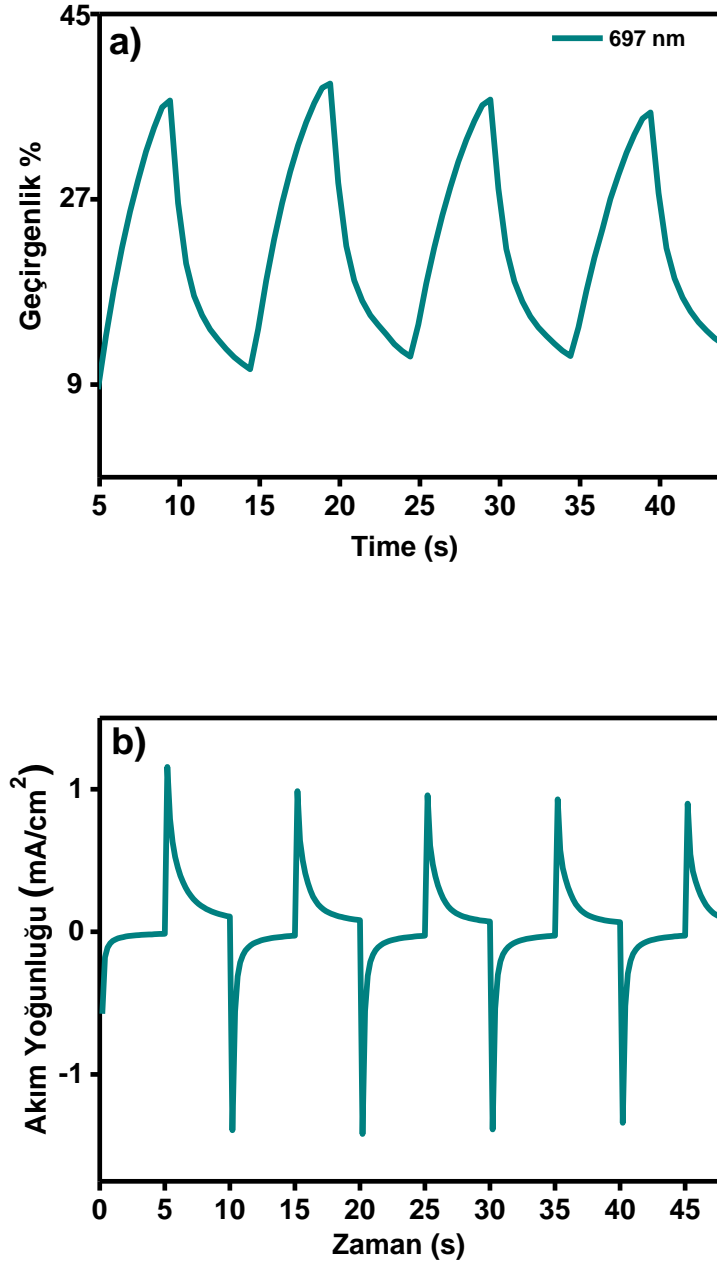


Şekil 3. 9: PCZD filminin a) UV Spektrumu b) redoks renkleri

### 3.2.5 Renk Değişirme Zamanının (Tepki Süresi) Belirlenmesi

Polimer filmin indirgenmiş hal ile yükseltgenmiş hali arasındaki renk değişirme süresini belirlemek elektrokromik cihazlar için çok önemlidir. Bu amaçla yine spektroeletrokimya düzeneğinden yararlanılarak, potansiyostattan kare dalga voltametri uygulanırken eş zamanlı olarak UV-vis cihazından da absorbans ölçümü yapılmıştır. Polimer filme 5'er saniye aralıklarla -0.5 ve + 1.5 V potansiyel uygulanarak indirgenmiş ve yükseltgenmiş polimer filmin maksimum dalga boyu gösterdiği 697 nm' de absorbansları belirlenmiştir. Bu durumlar arasındaki absorbans farkından hesaplanan % geçirgenlik (%T) potansiyelin verilmeye başladığı ve maksimum kontrastın %90'ına ulaştığı zaman arasındaki fark x ekseninden belirlenerek tepki süresi belirlenmiştir.

Şekil 3.10.a' da gösterilen iki potansiyel arasındaki geçirgenlik % 25 olarak bulunmuştur. Aynı zamanda bu iki potansiyel arasında tepki zamanı 2.4 s. olarak ölçülmüştür. Şekil 3.10.b' de absorbands değişimine neden olan -0.5 V ile 1.5 V potansiyelin oluşturduğu akım zaman grafiği verilmiştir.

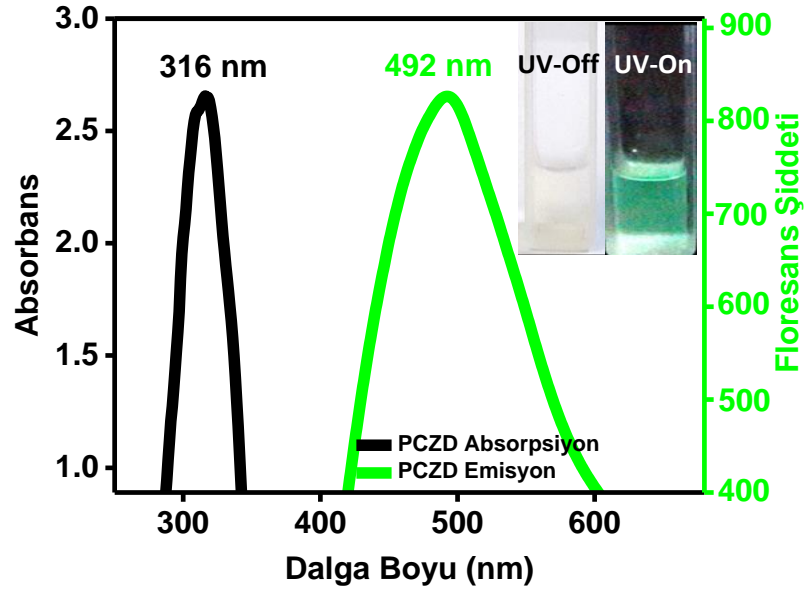


Şekil 3. 10: a) PCZD filminin yükseltgen hal ile nötral hal arasındaki a) absorbands b) akım değişimi

### 3.2.6 Polimerin Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu

0.1 M LiClO<sub>4</sub>/ACN destek elektrolit çözücü sistemi içinde 1.4 V sabit potansiyel ile 30 saniye boyunca İTO elektrot üzerine kaplanan PCZD polimeri yüzeyde kalan monomerlerinden uzaklaştırılması amacıyla ACN ile yıkanarak polimer filmin farklı çözücüler içerisinde çözünebilirliği belirlenmiştir. Kloroform, dimetilsülfoksit (DMSO), N,N dimetil formamid (DMF), N-metil prolidin (NMP) gibi çözücülerde polimer filmin çözünürlüğü test edildiğinde sadece NMP içinde çözünürlük sağlanabilmiştir. Polimerin NMP içindeki çözeltisinin absorpsiyon ve floresans emisyon değerleri Şekil 3.11' de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Polimer çözeltisi güneş ışığı altında şeffaf 366 nm' de eksite edilmiş UV ışığı altında ise parlak yeşil renktedir. Polimer çözeltisi 316 nm'de maksimum absorpsiyon göstermiştir. Polimerin floresans spektrumu incelendiğinde 404 nm' de eksitasyon ve 492 nm' de emisyon yaptığı belirlenmiştir. Polimerin absorpsiyonu ile emisyonu arasında elektromanyetik ışımanın uyarılmış halden temel enerji düzeyine dönme durumundan dolayı daha düşük enerjili düzeye daha yüksek dalgaboyuna kayma gözlenmiştir. Ayrıca CZD monomeri ile PCZD' nin NMP içindeki çözeltisinin absorpsiyon ve emisyon karşılaştırması yapılacak olursa polimer çözeltisinin hem absorpsiyon hem de emisyon spektrumlarında daha düşük enerjiye kayma gözlenmiştir. Konjuge zincirin uzaması, orbitalleri arasındaki enerji aralıklarının azalmasına neden olduğundan, elektronların uyarılmış duruma geçmesi için az enerji gerekir ve absorplanan ışığın dalga boyu daha uzun dalga boylarında gözlenir. Bu sonuç da polimerizasyonun kanıtı ve karakterizasyonudur.



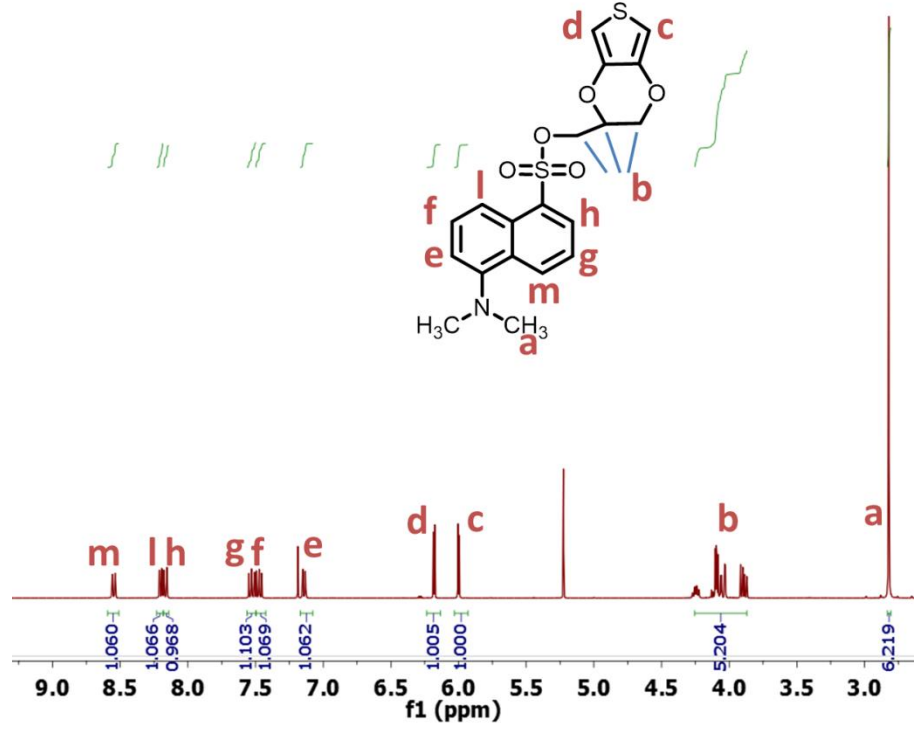
Şekil 3. 11: PCZD monomerinin NMP içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

### 3.3 ED Monomerinin Karakterizasyonu

#### 3.3.1 ED' in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

ED monomerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 3.12' de verilmiştir.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta\text{H/ppm}$ : 2.81 (s; 6H), 4.0 (m; 5H), 6.01 (d; 1H), 6.15 (d; 1H), 7.14 (t; 1H), 7.47 (t; 1H), 7.50 (t; 1H), 8.15 (d; 1H), 8.20 (d; 1H), 8.53 (d; 1H).

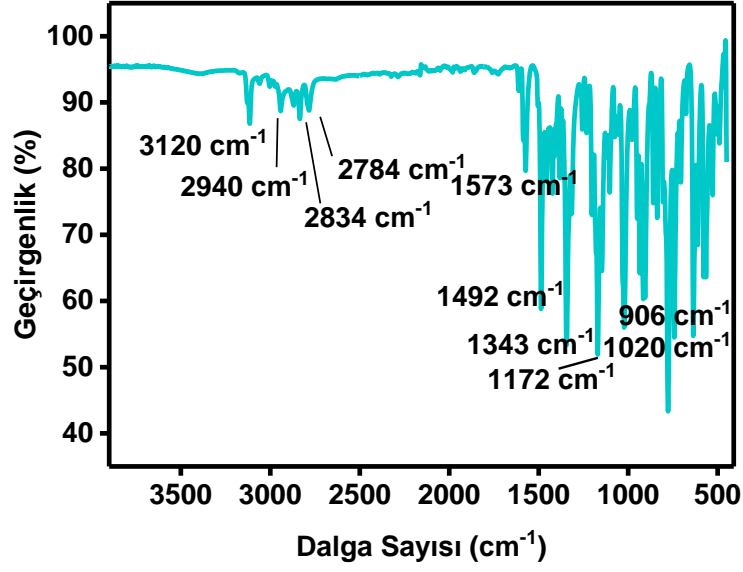




Şekil 3. 12: ED monomerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

### 3.3.2 ED' in FTIR spektrumu

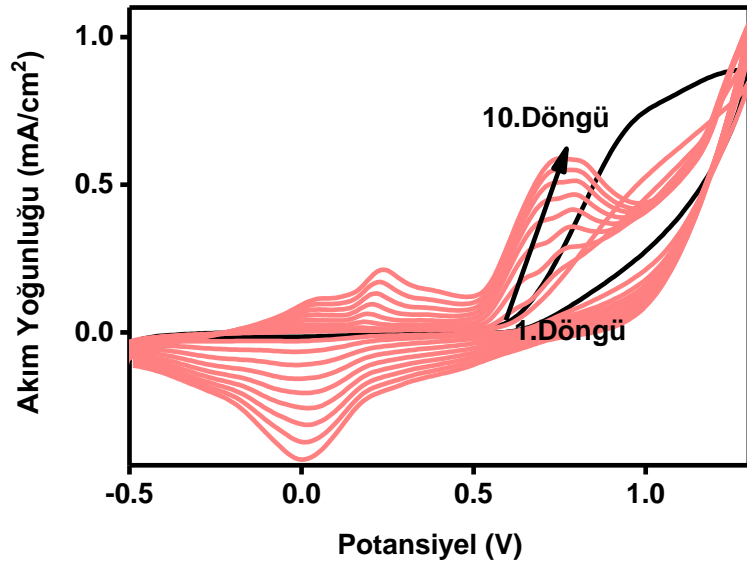
ED monomerinin FTIR spektrumu Şekil 3.13' de verilmiştir. Monomerin FTIR spektrumu incelendiğinde, 3120 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H gerilimi, 2990 cm<sup>-1</sup> ve 2787 cm<sup>-1</sup> arasında =C-H gerilimi, 1573 cm<sup>-1</sup> ile 1492 cm<sup>-1</sup> arasında aromatik C=C gerilimi, 1172 cm<sup>-1</sup> ile 1343 cm<sup>-1</sup> arasında C-N gerilimi, 1020 cm<sup>-1</sup>' de C-O gerilimi, 770 cm<sup>-1</sup> ile 900 cm<sup>-1</sup> arasında ise C-H bandı gözlenmiştir.



Şekil 3. 13: ED monomerinin FTIR spektrumu

### 3.3.3 ED Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu (PED)

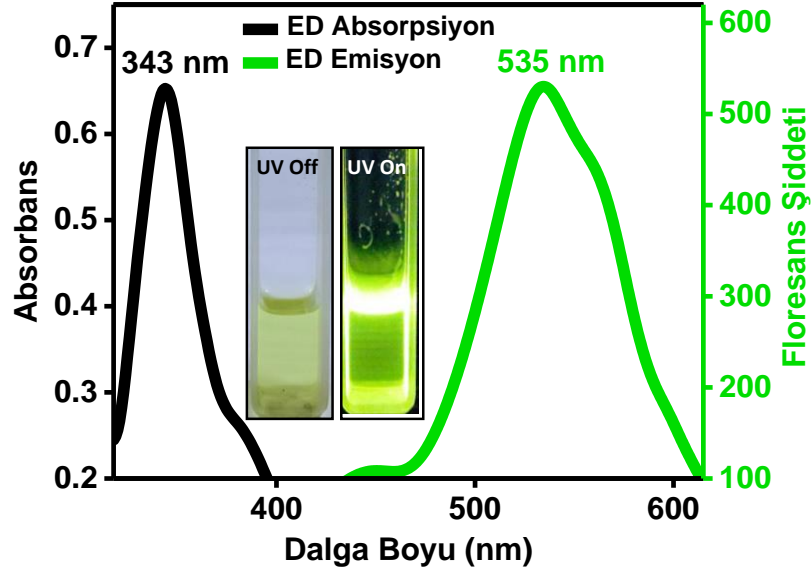
ED için karşıt elektrot olarak Pt telin, referans elektrot olarak gümüş telin kullanıldığı hücre içinde farklı destek elektrolitler ve farklı çözücülerde polimerleştirme denemeleri yapılmıştır. En uygun polimerleştirme ortamı 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/ACN destek elektrolit çözücü sistemi içinde gerçekleşmiş, polimerizasyon - 0.5V 1.3V aralığında 100 mV/s tarama hızıyla İTO elektrot üzerinde 10 döngü dönüşümlü voltametri ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.14). Monomerin oksidasyon potansiyeli 0.6 V'dur. Polimer filmi 0.23 V ve 0.60 V'da iki adetyükseltgenme piki ve yaklaşık 0 V'da bir indirgenme pik değerlerine sahiptir. Döngü sayısı arttıkça akım değeri artmış, İTO yüzeyinde elektrokimyasal polimerizasyon (PED) başarıyla gerçekleşmiştir.



Şekil 3. 14: ED molekülünün dönüşümlü voltametri grafiği

### 3.3.4 ED Monomerinin Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu

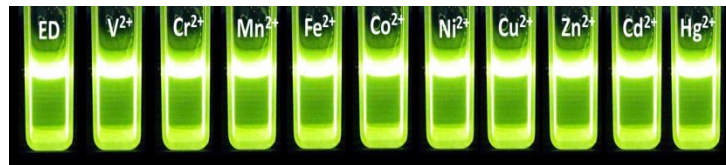
ED kodlu katı haldeki monomer, gün ışığında sarı, UV ışığı altında parlak yeşil renkli floresans özellik gösteren bir malzemedir. ED kodlu monomerin asetonitril içinde çözeltisi hazırlanmış ve UV-vis spektrumunda absorpsiyon değerleri belirlendiğinde 343 nm’ de absorpsiyon ve 535 nm’ de de emisyon piki verildiği saptanmıştır. (Şekil 3.15). Emisyon piki, elektromanyetik ışımının uyarılmış halden temel enerji düzeyine dönme durumundan dolayı daha düşük enerjili düzeye kaymış durumdadır.



Şekil 3. 15: ED monomerinin absorpsiyon ve floresans spektrumu

### 3.3.5 ED Monomerinin Metal İyonları ile Etkileşimi

Floresans özellikte olan ED monomerinin metal iyonlarıyla etkileşimini incelemek amacıyla monomerin  $1 \times 10^{-5}$  M çözeltisi asetonitril içinde hazırlandı.  $V^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ , iyonlarının tuzlarından  $1 \times 10^{-3}$  M derişimde metal iyonu stok çözeltileri su içinde hazırlandı. ED çözeltisi ACN/ $H_2O$  (1:1, v/v) çözelti karışımında metal iyonu çözeltileriyle karıştırıldı ve etkileşim için yaklaşık 5 dakika beklendi. Monomer çözeltisinin ve metal iyonlarıyla etkileşen karışım çözeltilerin floresans ölçümleri alındı. Her bir örnek için alınan emisyon değerleri aynı grafikte bir araya getirildi. Etkileşim sonunda çözeltilerin gözle görünür renklerinde, absorbans ve floresans değerlerinde hiçbir değişim gözlenmemiştir (Şekil 3.16). ED monomerinin metal iyonu etkileşimi gözlenmediği için absorbans ve floresans ölçüm sonuçlarına yer verilmemiştir.

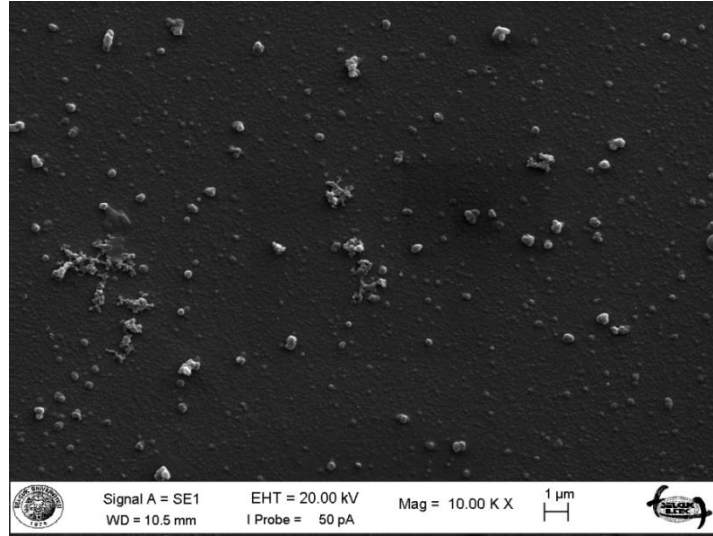


Şekil 3. 16: ED monomerinin 1:1 oranında ACN/ $H_2O$  karışımında farklı metal iyonlarıyla etkileşimi

### 3.4 PED Polimerinin Karakterizasyonu

#### 3.4.1 Yüzey Yapısının İncelenmesi

0.1 M LiClO<sub>4</sub>/ACN destek elektrolit çözücü sistemi içinde -0.5 V ile 1.3 V arasında 100 mV/s tarama hızıyla İTO elektrot üzerinde dönüşümlü voltametri ile 5 döngüyle hazırlanan polimer filmin yüzey karakterizasyonu SEM cihazı ile yapılmıştır. Şekil 3.17' de gösterilen PED filmin SEM analizi görüntüsünde polimer filmin yüzeye homojen bir şekilde kaplandığı gözlenmektedir. Bu homojen yüzey üzerinde görülen daha açık renkli patlamış mısır görünümlü yapıların destek elektrolit olarak kullanılan LiClO<sub>4</sub> olduğu düşünülmektedir. SEM analiziyle PED monomerinin İTO yüzeyinde elektrokimyasal olarak başarılı bir şekilde polimerleştirildiği ve oluşan polimerin homojen ve düzgün bir şekilde film oluşturduğu sonucuna varılmıştır.

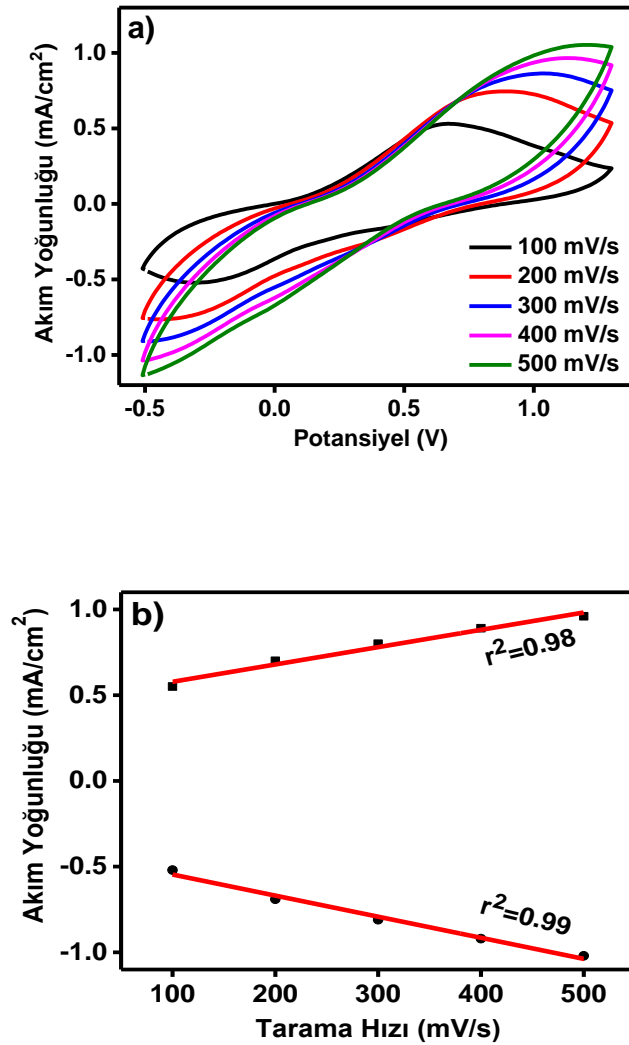


Şekil 3. 17: PED polimerinin SEM yüzey morfolojisi

#### 3.4.2 Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi

0.1 M LiClO<sub>4</sub>/ACN destek elektrolit çözücü sistemi içinde -0.5 V ile 1.5 V arasında 100 mV/s tarama hızıyla İTO elektrot üzerinde dönüşümlü voltametri ile 5 döngüyle hazırlanan polimer filmi ACN ile yıkanarak monomersiz 0.1 M

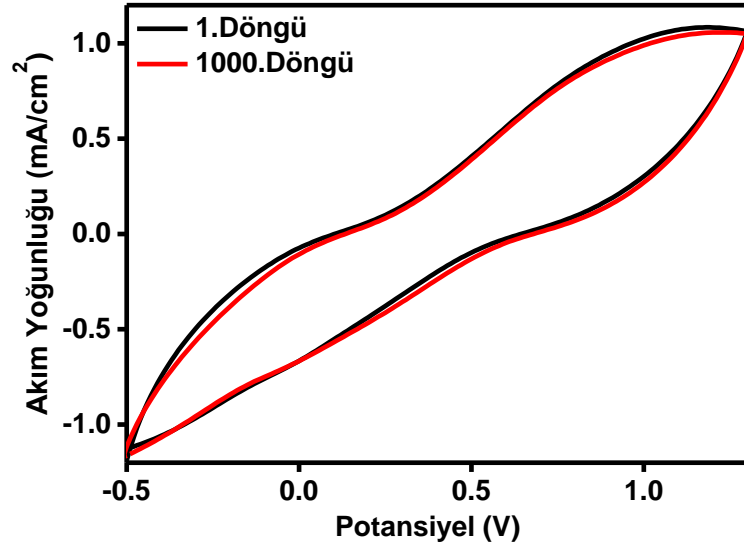
LiClO<sub>4</sub>/ACN çözücü sistemine alınmıştır. Polimer filmin farklı tarama hızlarındaki akım yoğunluğu değişimini incelemek amacıyla, 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/ACN çözücü sistemindeki polimere 100 mV/s'den 500 mV/s'ye kadar farklı tarama hızları uygulanmıştır. Şekil 3.18.a' da PED filmin farklı tarama hızlarında akıma karşı potansiyel ve bu grafikten elde edilen farklı tarama hızlarında indirgenme ve yükseltgenme pik akım değerleri Şekil 3.18.b' de tarama hızına karşı grafiğe geçirilmiştir. PED filmin anodik ve katodik pik akımdeğerleri, tarama hızının bir fonksiyonu olarak doğrusal bir eğilim göstermiştir. Buradan tarama hızı arttıkça akım yoğunluğunun lineer artışı polimerizasyonun difüzyon kontrollü olmadığı görülmüştür.



Şekil 3. 18: PED' nin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, (b) PED' nin farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik pik akım değerleri

### 3.4.3 Elektrokimyasal Kararlılık

Polimerin kararlılığını test etmek için, İTO yüzeyine 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/ACN destek elektrolit çözücü sistemi içinde -0.5 V ile 1.3 V arasında 100 mV/s tarama hızıyla 5 döngü ile kaplanmış polimer filme monomersiz çözücü sisteminde -0.5 V 1.3 V arasında 500 mV/sn 'lik bir tarama hızı ile 1000 döngü potansiyel uygulanmıştır (Şekil 3.19). Polimer filme yüklenen yük miktarının 1000. döngü sonrası % 98'inin korunabildiği saptanmıştır. Bu sonuç PED polimerinin uzun süreli elektrokimyasal kararlılığının çok iyi olduğunu göstermektedir.

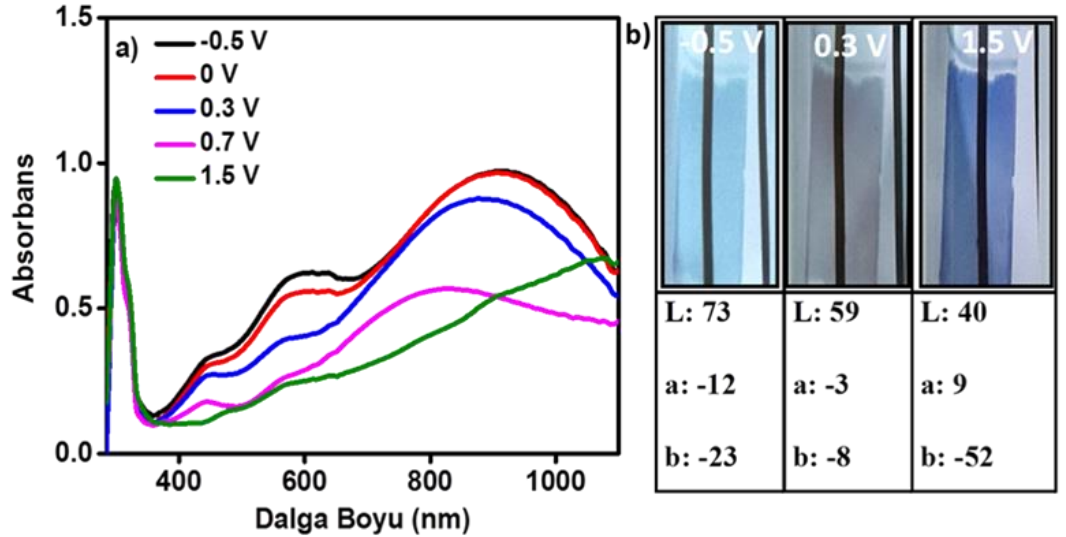


Şekil 3. 19: PED filminin elektrokimyasal stabilitesi

### 3.4.4 Spektroelektrokimyasal Özellikler

0.1 M LiClO<sub>4</sub>/ACN destek elektrolit çözücü sistemi içinde -0.5 V ile 1.3 V arasında 100 mV/s tarama hızıyla İTO elektrot üzerinde dönüşümlü voltametri ile 5 döngü ile sentezlenmiştir. Yıkanan polimer filmin monomersiz ortamda aynı çözücü sisteminde farklı potansiyellerde Şekil 3.20.a' da gösterilen UV-spektrumları alınmış,  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerine ait maksimum dalga boyları ( $\lambda_{\max}$ ) ölçülmüştür. PED' nin spektrokimya grafiğinden  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerine ait maksimum dalga boyu ( $\lambda_{\max}$ ) 300 nm ve bu geçişlere ait bant boşluğu enerjisi ( $E_g$  değeri) 3.35 eV olarak

hesaplanmıştır. Uygulanan potansiyeller arttıkça,  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerine ait absorpsiyon piki azalmış 600 nm’de polaron bandları gözlenmiştir. Polimer filmi nötral halden yükseltgenmiş hale geçerken açık mavi, gri, mor renklerini göstermiştir. Farklı potansiyeller uygulanan polimer filmlere kolorimetri çalışması yapılarak L, a, b değerleri bulunmuştur. Polimerin redoks renkleri Şekil 3.20.b’ de gösterilmiştir.

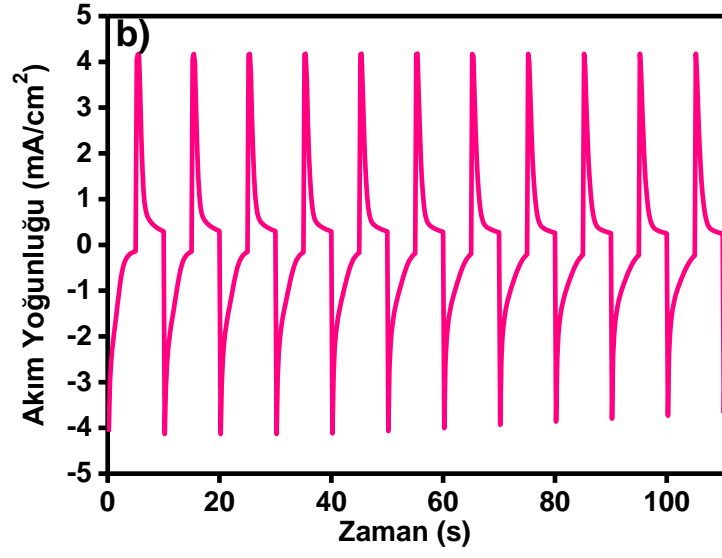
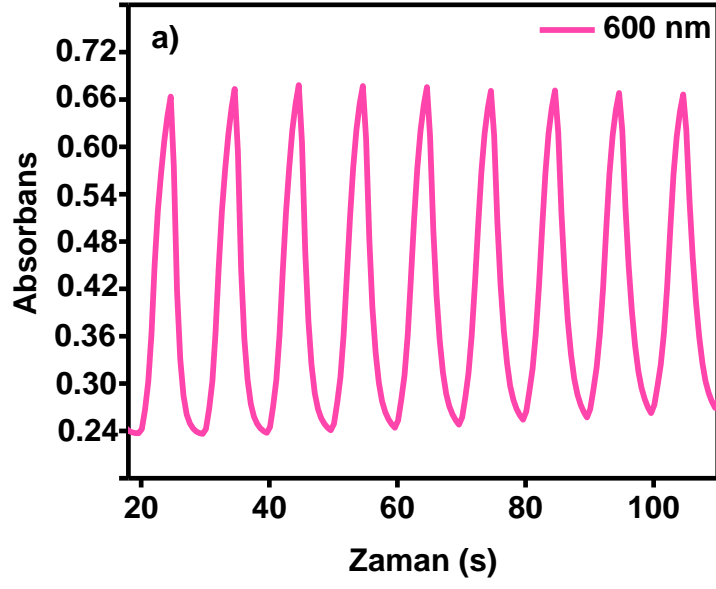


Şekil 3. 20: PED filminin a) Uygulanan farklı potansiyel değerlerinde alınan UV Spektrumu b) redoks renkleri

### 3.4.5 Renk Değiştirme Zamanının Belirlenmesi

Polimer filmin maksimum dalga boyu gösterdiği 600 nm’ de 5 saniye indirgenmiş halin potansiyeli (-0.5 V) ve 5 saniye yükseltgenmiş halin potansiyeli (1.5 V) ardışık olarak uygulanmıştır. Bu durumlar arasındaki absorbans farkından % geçirgenlik (%T) zaman farkından da polimerin renk değiştirme zamanı hesaplanmıştır. Şekil 3.21.a’ da gösterilen iki potansiyel arasındaki geçirgenlik % 36 olarak bulunmuştur. Aynı zamanda bu iki potansiyel arasında tepki zamanı 2 s. olarak ölçülmüştür. Şekil 3.21.b’ de absorbans değişimine neden olan -0.5 V ile 1.5 V potansiyelin oluşturduğu akım zaman grafiği verilmiştir. Bu grafikten de polimerin stabilitesinin çok yüksek olduğu gözlenmektedir.

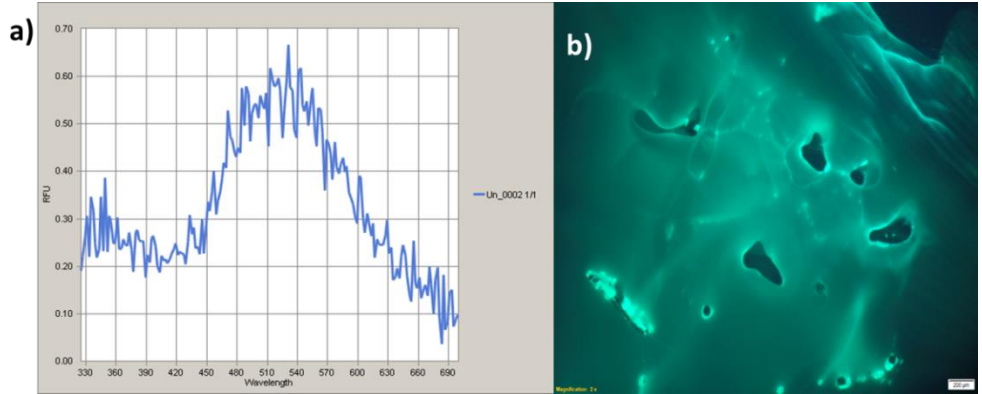




Şekil 3. 21: a) PCZD filminin yükseltgen hal ile nötral hal arasındaki a) absorbans b) akım değişimi

### 3.4.6 Polimerin Floresans Spektrumu

0.1 M LiClO<sub>4</sub>/ACN destek elektrolit çözücü sistemi içinde -0.5 V ile 1.3 V arasında 100 mV/s tarama hızıyla İTO elektrot üzerinde dönüşümlü voltametri ile 5 döngüyle hazırlanan polimer filmin çözünebilir hale gelmesi için DMF, DMSO, NMP gibi çözücüler denenmiş ancak polimer filmi hiçbir çözücüde çözünmediği görülmüştür. Bu sebeple İTO yüzeyine kaplanmış polimer film içinde ACN bulunan floresans küvete koyulmuş, Şekil 3.22.a' da gösterilen floresans spektrum alınmıştır. Polimer filmin eksitasyon değeri 350 nm iken, maksimum emisyon pikinin gözlemlendiği dalga boyu yaklaşık 540 nm dir. PED polimeri çözünebilir olmadığı için monomer çözeltisinin floresans ölçümü ile karşılaştırma yapılmamıştır. Bunun yanında polimer filmin floresanslığını kanıtlamak amacıyla floresans mikroskobu yardımıyla floresans görüntüsü alınmıştır. Şekil 3.22.b' de belirtilen flourimetrik ölçüm İTO yüzeyindeki polimer filmin katı hal parlak turkuaz renkli görüntüsüdür. PED polimerinin floresans spektrumu yüzeyin floresans görüntüsü ile desteklenmiştir.

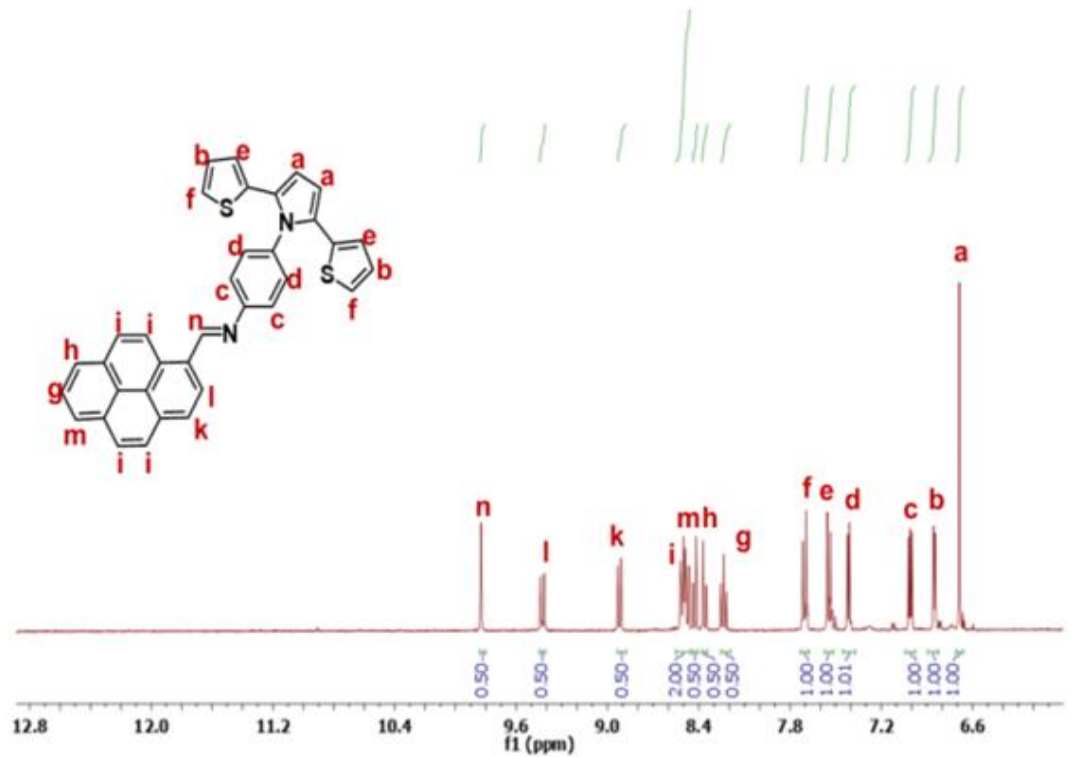


Şekil 3. 22: PED polimer filmin a) flourimetrik emisyon spektrumu b) floresans mikroskobu ile yüzey görüntüsü

### 3.5 PR-SNS Monomerinin Karakterizasyonu

#### 3.5.1 PR-SNS' in <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

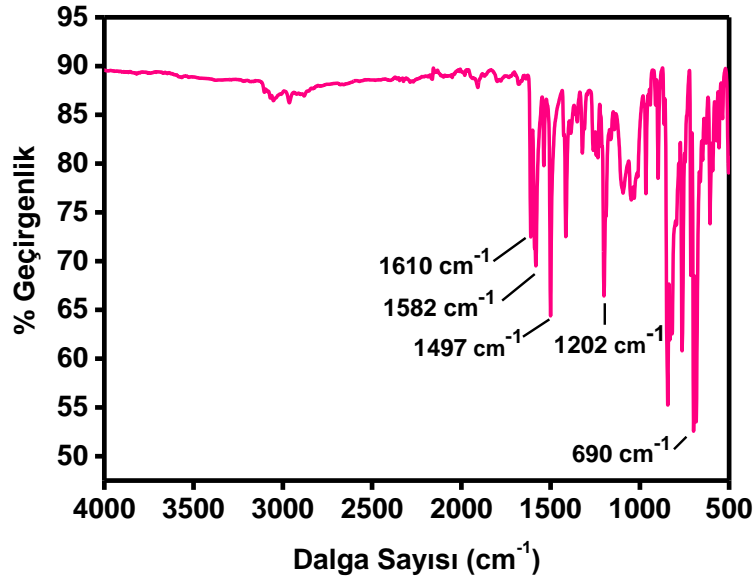
PR-SNS monomerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 3.23' de verilmiştir. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δH/ppm: 9.81 (s; 1H), 9.41 (d; 1H), 8.91 (d; 1H), 8.50 (dd; 4H), 8.41 (d; 1H), 8.38 (d; 3H), 8.20 (t; 3H), 7.7 (d; 2H), 7.52 (d; 2H), 7.4 (d; 2H), 7.0 (d; 2H), 6.83 (d; 2H), 6.7 (d; 2H).



Şekil 3. 23: PR-SNS monomerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

#### 3.5.2 PR-SNS' in FTIR spektrumu

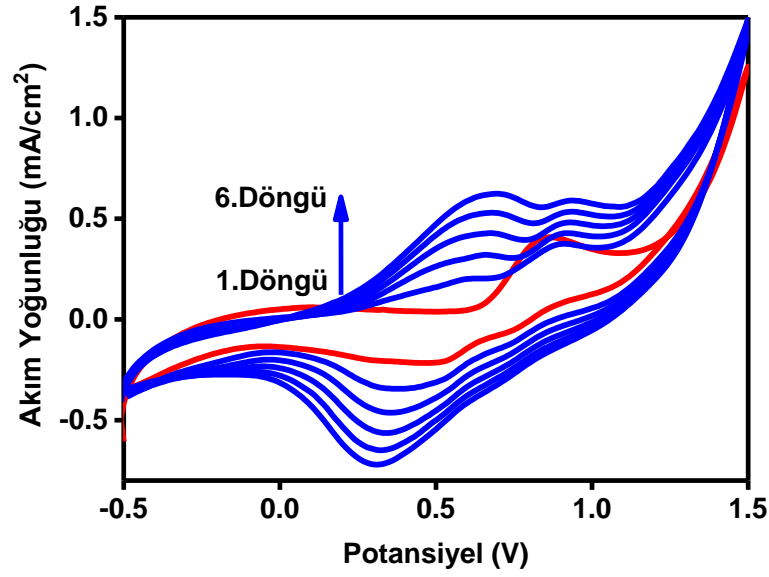
PR-SNS monomerinin FTIR spektrumu Şekil 3.24' de verilmiştir. Monomerin FTIR spektrumu incelendiğinde, 1610 cm<sup>-1</sup>'de C=N gerilimi, 1600 cm<sup>-1</sup> ve 1410 cm<sup>-1</sup> arasında aromatik C=C gerilimi, 1202 cm<sup>-1</sup> C-N gerilimi, 690 cm<sup>-1</sup> de C-H bandı gözlenmiştir.



Şekil 3. 24: PR-SNS monomerinin FTIR spektrumu

### 3.5.3 PR-SNS' in Elektrokimyasal Polimerizasyonu P(PR-SNS)

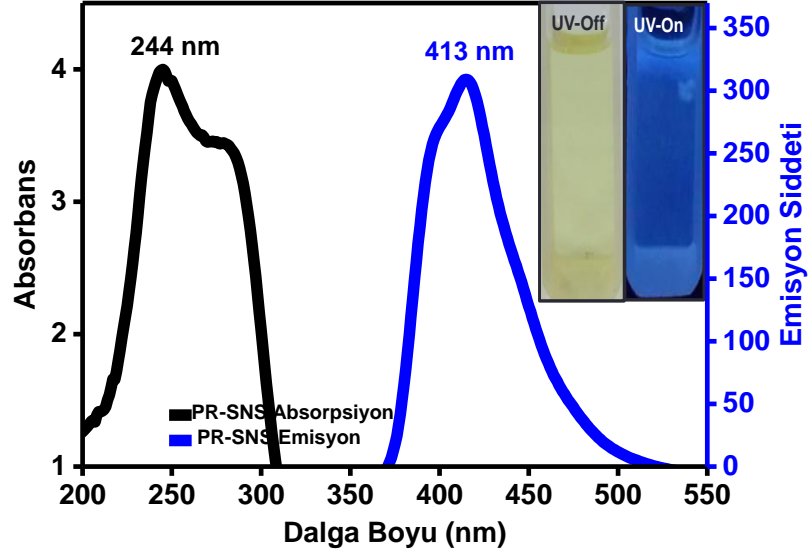
PR-SNS maddesi için karşıt elektrot olarak Pt telin, referans elektrot olarak gümüş tel ve çalışma elektrodu olarak İTO camın kullanıldığı hücre içinde farklı destek elektrolitler ve farklı çözücülerde denemeler yapılmıştır. En uygun polimerleştirme ortamı 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DCM destek elektrolit çözücü sistemi içinde gerçekleşmiş, polimerizasyon -0.5 V 1.5V aralığında 100 mV/s tarama hızıyla İTO elektrot üzerinde 5 döngü dönüşümlü voltametri ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.25). Monomerin 0.67 V ve 0.93 V olmak üzere iki oksidasyon potansiyeli, 0.31 V ve 0.62 V olmak üzere de iki redüksiyon piki bulunmaktadır. Ayrıca polimerleşmenin başladığı potansiyel 0.62 V' dur. Döngü sayısı arttıkça akım değeri artmış, İTO yüzeyinde elektrokimyasal polimerizasyon P(PR-SNS) başarıyla gerçekleşmiştir.



Şekil 3. 25: PR-SNS molekülünün dönüşümlü voltametri grafiği

### 3.5.4 PR-SNS Monomerinin Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu

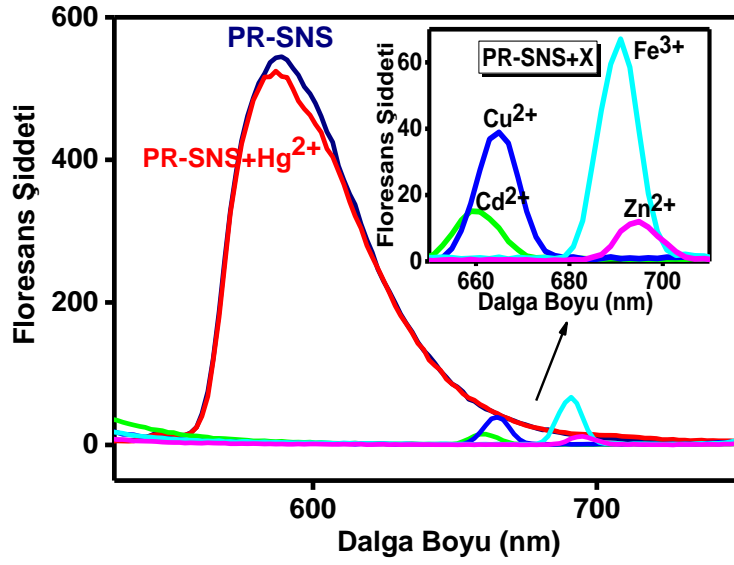
Floresans özellik gösteren piren türevi PR-SNS monomeri katı halde turuncu-sarı, UV ışığı altında ise floresans sarı renktedir. Monomerin ACN içinde çözeltisi hazırlanmış, UV-vis spektroskopisinde absorpsiyon ölçümü ve floresans spektroskopisinde emisyon ölçümü alınmıştır. Monomer çözeltisi güneş ışığı altında sarı, 366 nm UV ışığı altında ise parlak mavi renktedir. Şekil 3.26' da gösterilen grafikte monomer 244 nm'de maksimum absorpsiyon göstermiştir. Floresans spektrumu incelendiğinde ise monomer 295 nm' de eksitasyon 413 nm' de emisyon şiddeti vermiştir. Monomerin absorpsiyonu ile emisyonu arasında elektromanyetik ışımının uyarılmış halden temel enerji düzeyine dönme durumundan dolayı daha düşük enerjili düzeye yani daha yüksek dalgaboyuna kayma gözlenmiştir.



Şekil 3. 26: PR-SNS monomerinin NMP içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

### 3.5.5 PR-SNS Monomerinin Metal İyonu ile Etkileşimi

Floresans özellikte olan PR-SNS monomerinin metal iyonlarıyla etkileşimini incelemek amacıyla monomerin  $1 \times 10^{-5}$  M çözeltisi asetonitril içinde hazırlanmıştır.  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  iyonlarının tuzlarından  $1 \times 10^{-3}$  M derişimde metal iyonu stok çözeltileri su içinde hazırlanmıştır. PR-SNS çözeltisi hacimce 8:2 oranında metal iyonu çözeltileriyle karıştırılıp etkileşim için yaklaşık 5 dakika beklenmiştir. Etkileşim sonunda monomer,  $Hg^{2+}$  iyonu ile hiçbir etkileşim göstermezken,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  iyonlarına karşılık duyarlılık göstermiştir. Bu iyonlar monomer floresans emisyonunun çoğunu sönmülemiş ve maksimum dalgaboyunu yaklaşık 600 nm'den 680-700 nm arasına kaydırmıştır. Bu sonuç; monomerin yapısında bulunan esnek ve kolay metal etkileşimine sahip C=N Schiff bazından, hem de metallerin kısmen dolu d orbitallerinin kolay etkileşime girmesinden kaynaklanmaktadır. Burada  $Hg^{2+}$  iyonu, atom yarıçapının diğer iyonlara göre büyük oluşu yani ağır atom etkisinden dolayı madde ile etkileşime girmemiş, hiçbir florimetrik değişim göstermemiştir (Şekil 3.27).

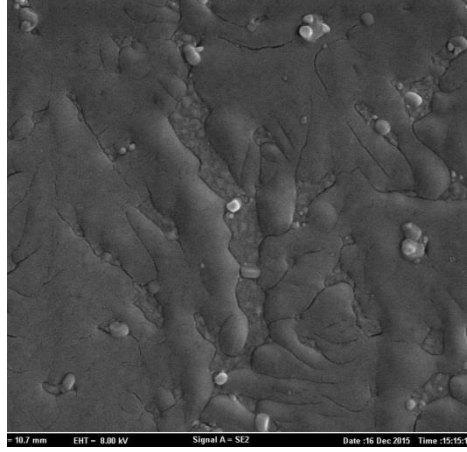


Şekil 3. 27: PR-SNS monomerinin ACN/H<sub>2</sub>O (8:2, v/v) çözeltisi içinde Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> iyonlarının etkisiyle emisyon spektrumunun değişmesi

### 3.6 P(PR-SNS) Polimerinin Karakterizasyonu

#### 3.6.1 Yüzey Yapısının İncelenmesi

0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DCM destek elektrolit çözücü sisteminde, -0.5 V 1.5V aralığında 100 mV/s tarama hızıyla İTO elektrot üzerinde 5 döngü dönüşümlü voltametri ile hazırlanan P(PR-SNS) polimer filmin yüzey karakterizasyonu SEM cihazı ile yapılmıştır. Şekil 3.28' de gösterilen P(PR-SNS) filmin SEM görüntüsünde polimer filmin yüzeye homojen bir şekilde kaplandığı gözlenmektedir. Görüntü yüzeyindeki küçük taneciklerin ise polimerleşme sırasında yüzeyde biriken destek elektrolit olduğu düşünülmektedir. SEM analiziyle polimer filmin İTO yüzeyinde düzgün ve homojen bir şekilde polimerleştiği karakterize edilmiştir.

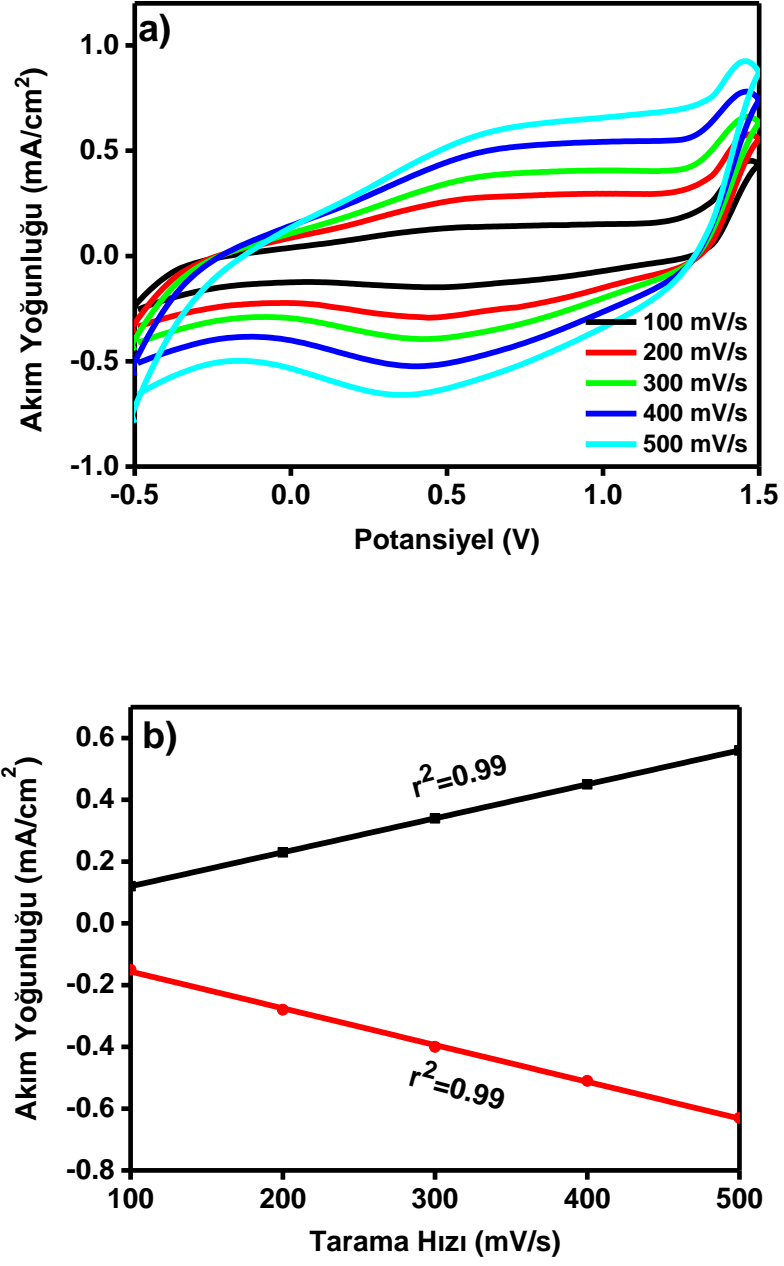


Şekil 3. 28: P(PR-SNS) polimerinin SEM yüzey morfolojisi

### 3.6.2 Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi

0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DCM destek elektrolit çözücü sisteminde, -0.5 V 1.5V aralığında 100 mV/s tarama hızıyla İTO elektrot üzerinde 5 döngü dönüşümlü voltametri ile hazırlanan P(PR-SNS) polimer filmi ACN içerisinde daldırılarak reaksiyona girmemiş monomer ve diğer safsızlıklardan arındırmak için yıkanmıştır. Polimer filmin farklı tarama hızlarındaki akım yoğunluğu değişimini incelemek amacıyla, 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DCM çözücü sistemindeki polimere 100 mV/s'den 500 mV/s'ye kadar farklı tarama hızları uygulanmıştır. Burada amaç, sadece tarama hızı değiştirilerek akım yoğunluğu değişimini belirlemektir. Şekil 3.29.a' da P(PR-SNS) filmin akıma karşı potansiyel Şekil 3.29.b' de akıma karşı tarama hızı grafikleri çizilerek anodik ve katodik akım değerlerindeki değişim incelenmiştir. P(PR-SNS) filmin anodik ve katodik pik akımları, tarama hızının bir fonksiyonu olarak doğrusal artış göstermiştir. Buradan tarama hızı arttıkça akım yoğunluğunun arttığı polimerizasyonun difüzyon kontrollü olmadığı görülmüştür (Ayrancı ve diğ., 2016).

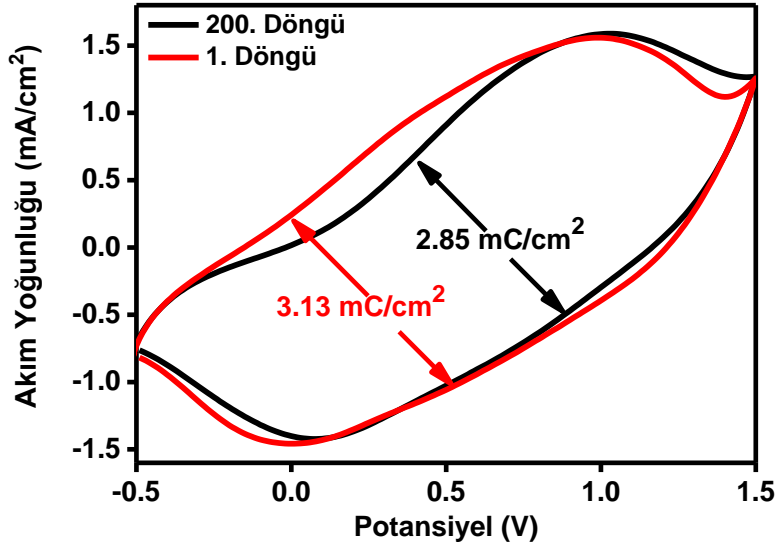




Şekil 3. 29: a) P(PR-SNS)' in farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları b) farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik pik akım değerleri grafiği

### 3.6.3 Elektrokimyasal Kararlılık

Polimerin kararlılığını test etmek için, 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DCM destek elektrolit çözücü sisteminde, -0.5 V 1.5V aralığında 100 mV/s tarama hızıyla İTO elektrot üzerinde 5 döngü dönüşümlü voltametri ile hazırlanan P(PR-SNS) polimer filme monomersiz çözücü sisteminde -0.5 V 1.5 V arasında 500 mV / sn 'lik bir tarama hızı ile 200 döngü potansiyel uygulanmıştır (Şekil 3.30). 200. döngü sonrası polimer filmde yüklenen yük miktarı başlangıç yük miktarına göre % 91 oranında korunmuştur.

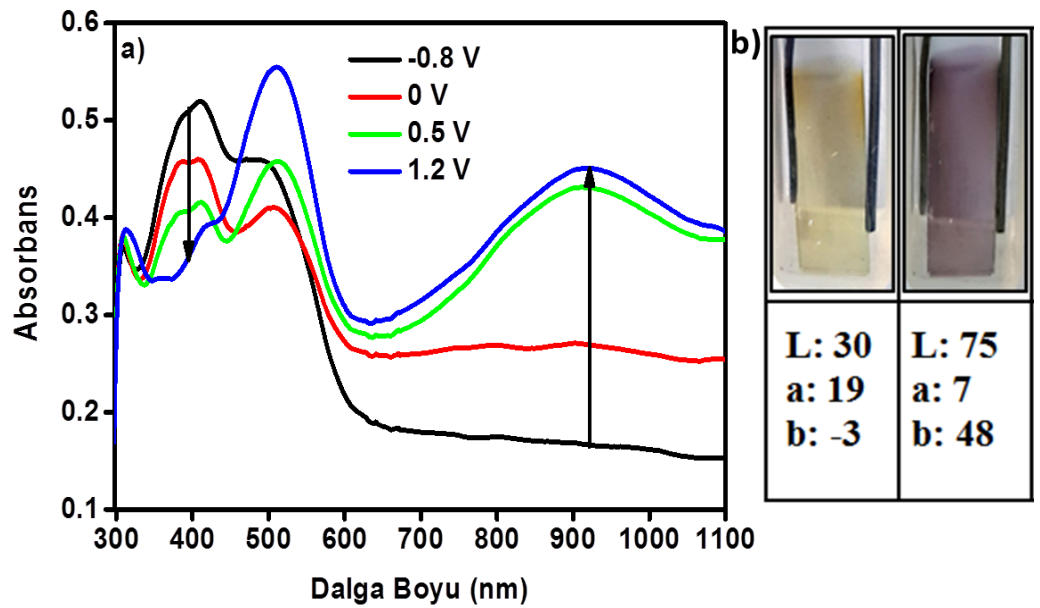


Şekil 3. 30: P(PR-SNS) filminin elektrokimyasal kararlılığı

### 3.6.4 Spektroelektrokimyasal Özellikler

0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DCM destek elektrolit çözücü sisteminde, -0.5 V 1.5V aralığında 100 mV/s tarama hızıyla İTO elektrot üzerinde 5 döngü dönüşümlü voltametri ile hazırlanan P(PR-SNS) polimer film monomersiz çözücü sistemine alınmıştır. Yıkılan polimer filmin monomersiz ortamda aynı çözücü sisteminde farklı potansiyelerde Şekil 3.31.a' da gösterilen UV-spektrumları alınmış,  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerine ait maksimum dalga boyları ( $\lambda_{\max}$ ) ölçülmüştür. P(PR-SNS)' in spektrokimya grafiğinden  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerine ait maksimum dalga boyu ( $\lambda_{\max}$ )

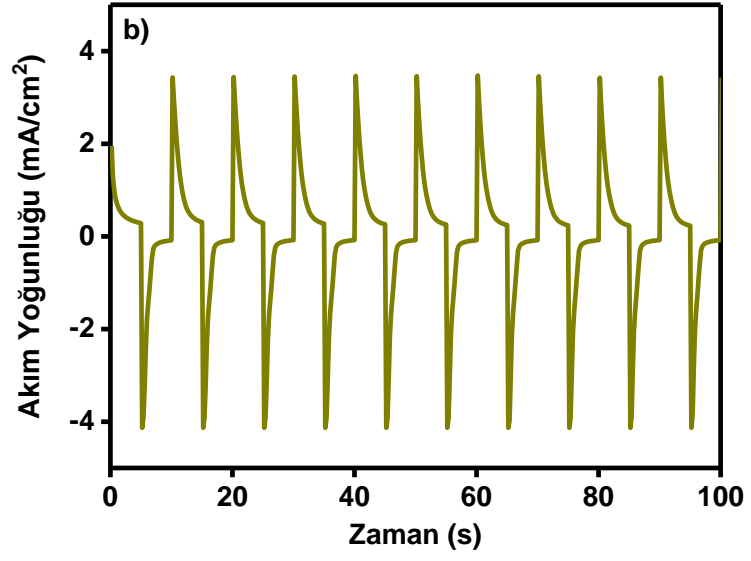
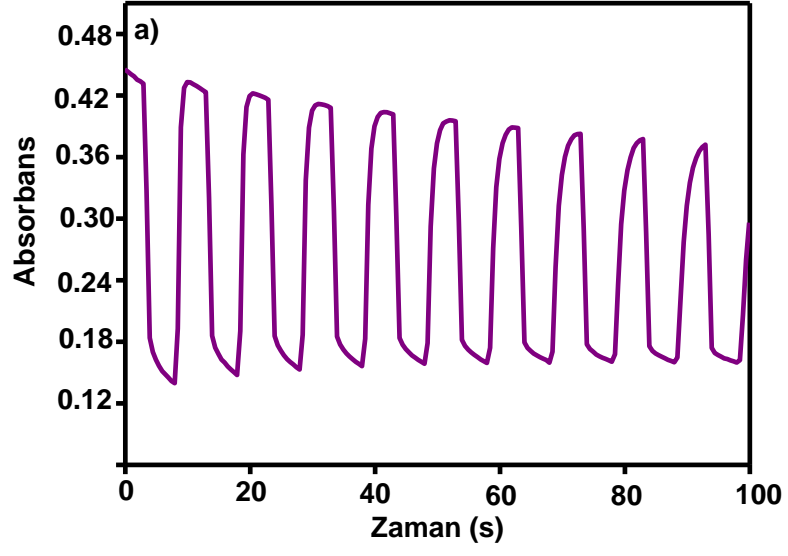
387 nm ve bu geçişlere ait bant boşluğu enerjisi ( $E_g$  değeri) 2.13 eV olarak hesaplanmıştır. Uygulanan potansiyeller arttıkça,  $\pi-\pi^*$  geçişlerine ait absorpsiyon piki azalmış 0.5 V ve 1.2 V potansiyelleri altında 900 nm’de polaron bandları gözlenmiştir. Polimer filmi nötral halden yükseltgenmiş hale geçerken açık sarı ve mor renklerini göstermiştir. Farklı potansiyeller uygulanan polimer filmlere kolorimetri çalışması yapılarak L, a, b değerleri bulunmuştur. Polimerin redoks renkleri Şekil 3.31.b’ de gösterilmiştir.



Şekil 3. 31: P(PR-SNS) filminin a) UV Spektrumu b) redoks renkleri

### 3.6.5 Renk Değişirme Zamanının Belirlenmesi

Polimer filmin maksimum dalga boyu gösterdiği 900 nm’ de 5 saniye indirgenmiş halin potansiyeli -0.8 V, 5 saniye yükseltgenmiş halin potansiyeli 1.2 V uygulanmıştır. Bu durumlar arasındaki absorbans farkından % geçirgenlik (%T) zaman farkından da polimerin renk değişirme zamanı hesaplanmıştır. Şekil 3.32.a’ da gösterilen iki potansiyel arasındaki geçirgenlik % 33 olarak bulunmuştur. Aynı zamanda bu iki potansiyel arasında tepki zamanı 1.25 s. olarak ölçülmüştür. Şekil 3.32.b’ de absorbans değişimine neden olan -0.8 V ile 1.2 V potansiyelin oluşturduğu akım zaman grafiği verilmiştir.



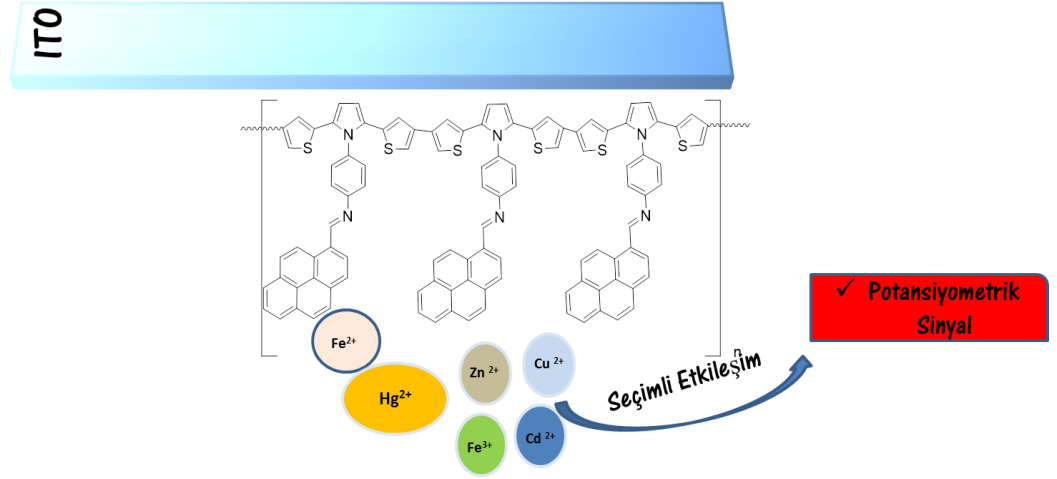
Şekil 3. 32: a) P(PR-SNS) filminin yükseltgen hal ile nötral hal arasında uygulanan potansiyellere karşı a) absorbans b) akım değişimi grafikleri

### 3.7 P(PR-SNS) Polimerinin Metal Sensörü Olarak Kullanılması

PR-SNS monomerinin metallere duyarlı olduğu gözlemlendikten sonra elektrokimyasal olarak İTO yüzeyine kaplanmış polimer filmin metal iyonu duyarlılığı çalışması yapılmıştır. Burada moleköl yapısında bulunan esnek geometriye sahip Schiff bazının (C=N) metal iyonlarına karşı seçimlilik özelliği hazırlanan sensör platformunda ajan olarak davranmaktadır. Metal iyonu ile gerçekleşen seçimli etkileşim ise potansiyometrik olarak ölçülmüştür. P(PR-SNS) filmi Fe<sup>3+</sup> iyonuna karşı seçimli olmuş, oluşan sensör platformunun tekrar üretilebilirliği ve sensör ömrü incelenmiştir.

#### 3.7.1 P(PR-SNS) Sensör Platformunun Hazırlanması

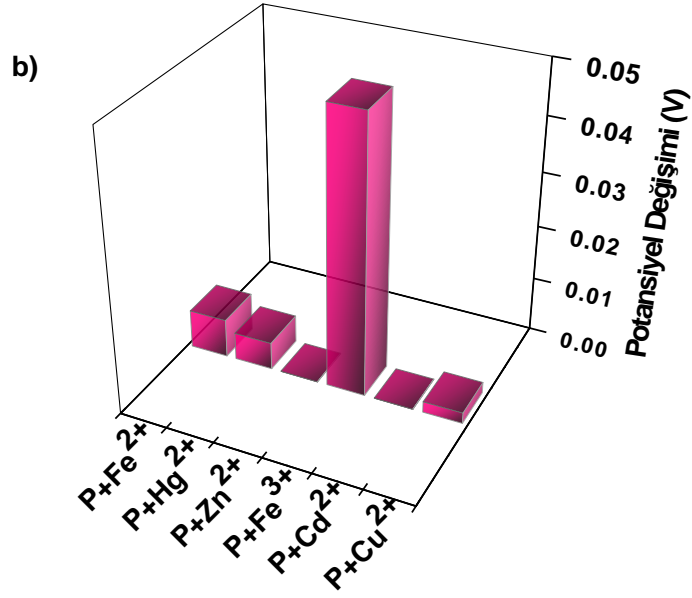
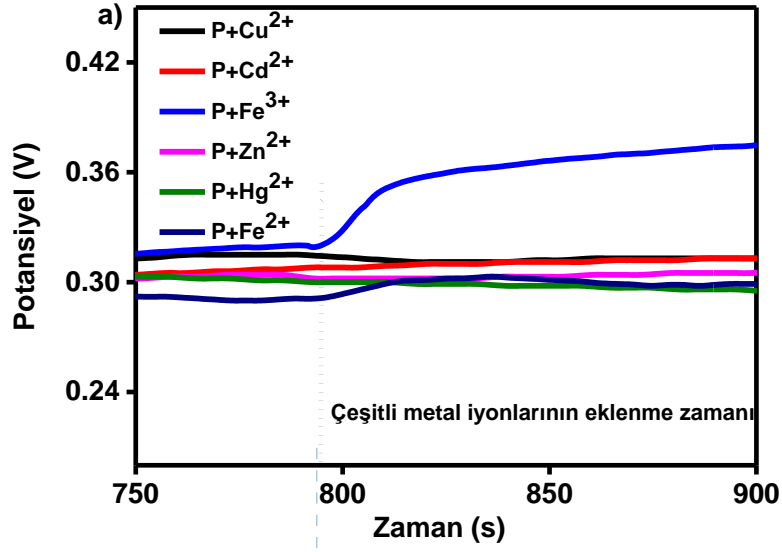
1x10<sup>-3</sup> M PR-SNS monomeri 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DCM destek elektrolit çözücü sisteminde çözünmüş ve 1.3 V sabit potansiyelle 200 saniye boyunca İTO cam üzerinde elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiştir. Her sensör platformu ayrı ayrı her seferinde yeniden hazırlanmıştır. Oluşturulan platform monomerden ve destek elektrolitten arındırılmak için önce çözücüsü olan diklorometan ile sonra su ile güzelce yıkanmış ve sensör deneyinin gerçekleşeceği su/p-toluen sülfonik asit (PTSA) sistemine alınmıştır. Bu çözelti içinde 0 A sabit akımda potansiyometrik ölçüm kullanılarak metal iyonu eklemesi yapılmış ve sensör platformunun gösterdiği potansiyel değışimleri belirlenmiştir. Anlatılanların grafiksel özetini içeren görsel Şekil 3.33' de gösterilmiştir.



Şekil 3. 33: P(PR-SNS) polimer filminin metal iyonu sensörü olarak kullanılması

### 3.7.2 P(PR-SNS) Polimer Filminin $Fe^{3+}$ İyonuna Seçimli Olması

Sensör platformu su/PTSA sistemine alınmış, 0 A sabit akımda potansiyometrik ölçüm kullanılarak potansiyel değişiminin sabitlendiği noktaya kadar beklenmiş ve ardından her bir film için yaklaşık 800. saniyede derişimi  $1 \times 10^{-5}$  M olacak şekilde sırasıyla  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  metal iyonu eklemesi yapılmıştır. Sonrasında sensör platformunun gösterdiği potansiyometrik sinyaller incelenmiştir. Her bir metal iyonu denemesi için bu işlem tekrar edilmiştir. Polimer film diğer metal iyonlarına karşı potansiyel değişimi göstermezken  $Fe^{3+}$  iyonuna karşı 0.05 V' luk çarpıcı bir değişim göstermiştir (Şekil 3.34.a). Sensör platformunun verdiği cevap Şekil 3.34.b' de sütun grafiği olarak verilmiştir. Bu seçimlilik metal yarıçapına, P(PR-SNS) filmindeki metale duyarlı gruba bağlı oluşunun yanında etkileşim gösteren grubun polimer film yüzeyindeki redoks dengesini bozup sabit akımda potansiyel değişimi göstermesi prensibine dayalıdır.

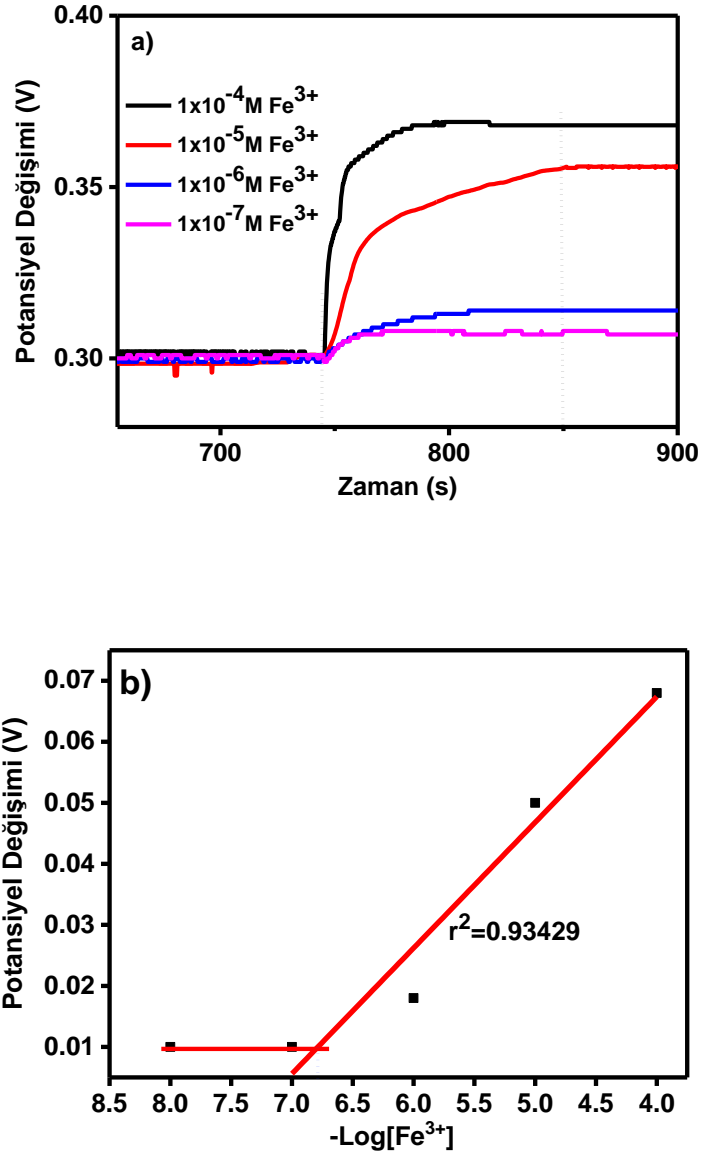


Şekil 3. 34: P(PR-SNS) polimer filminin farklı metal iyonlarına karşı a) dağılım grafiğiyle b) sütun grafiğiyle gösterdiği potansiyometrik cevap

### 3.7.3 P(PR-SNS) Polimer Filminin Tayin Edebileceği Fe<sup>3+</sup> Derişimi

P(PR-SNS) polimer filminin tayin edebileceği Fe<sup>3+</sup> derişimini belirlemek için, polimer film aynı şartlarda hazırlanmış bu kez yalnızca Fe<sup>3+</sup> iyonunun derişimi değiştirilerek aynı şekilde potansiyometrik cevap ölçülmüştür (Şekil 3.35.a). Artan Fe<sup>3+</sup> derişimlerine karşı potansiyel derişimi artmıştır. Alınan potansiyel cevaplarına

karşılık kullanılan  $\text{Fe}^{3+}$  derişiminin (-) logaritması grafiğe geçirilerek Şekil 3.35.b' de gösterilen kalibrasyon grafiği hazırlanmıştır.  $1 \times 10^{-7} \text{M}$   $\text{Fe}^{3+}$  iyonuna verilen cevapla  $1 \times 10^{-8} \text{M}$   $\text{Fe}^{3+}$  iyonuna verilen cevap hemen hemen aynıdır.  $1 \times 10^{-4} \text{M}$ - $1 \times 10^{-7} \text{M}$   $\text{Fe}^{3+}$  derişimi arasında çizilen kalibrasyon grafiğinde  $r^2 = 0.93429$ 'dir. Burada  $1 \times 10^{-8} \text{M}$   $\text{Fe}^{3+}$  iyonuna karşı alınan potansiyel cevabı daha derişik olan ölçümle aynı olduğu için eğride sapma olmuştur. Bu iki doğrunun teğetlerinin kesim noktasından P(PR-SNS) polimer filminin tayin edebildiği demir derişimi ise  $1.73 \times 10^{-7} \text{M}$  olarak bulunmuştur.

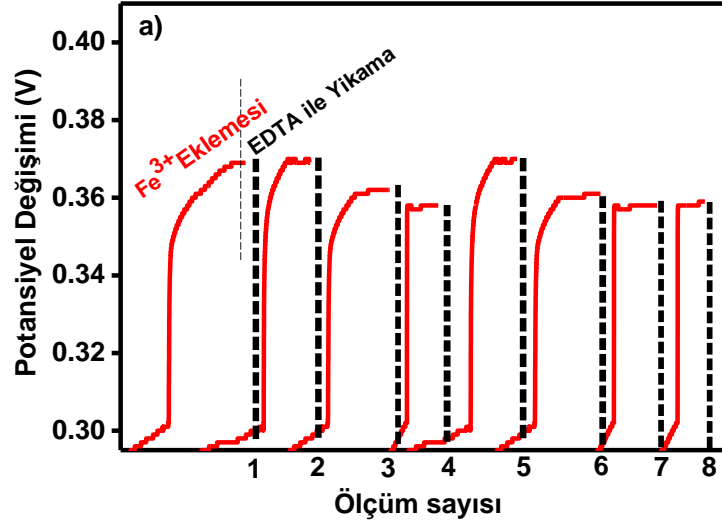


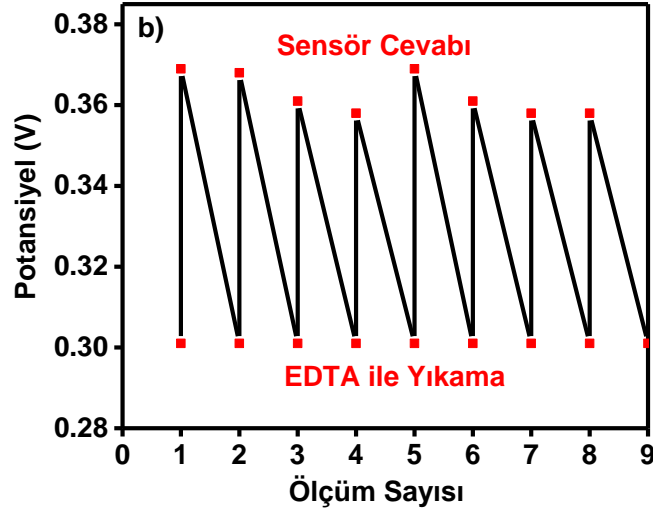
Şekil 3. 35: a) P(PR-SNS) polimer filminin farklı derişimlerdeki  $\text{Fe}^{3+}$  iyonlarına karşı gösterdiği potansiyometrik cevap b) Alınan potansiyel cevaplarına karşılık kullanılan  $\text{Fe}^{3+}$  derişiminin (-) logaritması grafiğe geçirilerek oluşturulan kalibrasyon grafiği



### 3.7.4 P(PR-SNS) Polimer Filminin Tekrar Üretilebilirliği

Hazırlanan polimer film sensör platformu  $Fe^{3+}$  iyonlarına maruz kaldıktan sonra EDTA ile yıkayıp yüzeyin  $Fe^{3+}$  iyonlarıyla olan etkileşimi büyük ölçüde kesilmiş ardından tekrar ölçüm alındığında sensörün hemen hemen aynı cevabı verdiği gözlenmiştir. Bu sonuç bu polimer filminin iyi bir sensörde aranan en önemli özelliklerden biri olan ‘tekrar üretilebilirlik’ özelliğine sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 3.36.a’da her bir ölçüm için alınan deneysel sonuçlar, Şekil 3.36.b’de ise ölçüm sonuçlarının sayısal değerleri grafiğe geçirilmiştir.

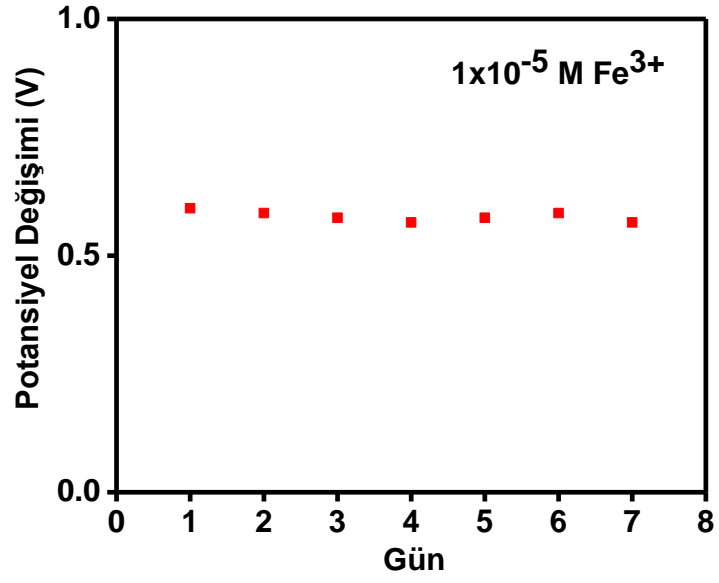




Şekil 3. 36: P(PR-SNS) Polimer filminin  $Fe^{3+}$  iyonlarıyla etkileşimi sonrası EDTA ile yıkanıp diğer ölçümlerde tekrar kullanılması a) Potansiyometrik yöntem deney sonuçları ile b)Potansiyel cevapların sayısal değerleri ile

### 3.7.5 P(PR-SNS) Polimer Filminin Sensör Ömrü

Hazırlanan polimer film sensör platformu  $Fe^{3+}$  iyonlarına maruz kaldıktan sonra EDTA ile yıkanıp yüzey  $Fe^{3+}$  iyonlarından arındırıldıktan sonra platform bozulmadan su/PTSA sistemi içinde saklanmıştır. 7 gün boyunca aynı sistemde  $Fe^{3+}$  iyonlarına karşı potansiyometrik ölçüm alma-EDTA ile yıkama-saklama prosesi tekrar edilmiş ve her seferinde yaklaşık 0.06 V' luk potansiyel farkı alınmıştır. Yani 7 gün sonunda bile sensör platformunun performansında hiç bir kayıp gözlenmemiş, kararlı bir şekilde cevap vermiştir (Şekil 3.37).

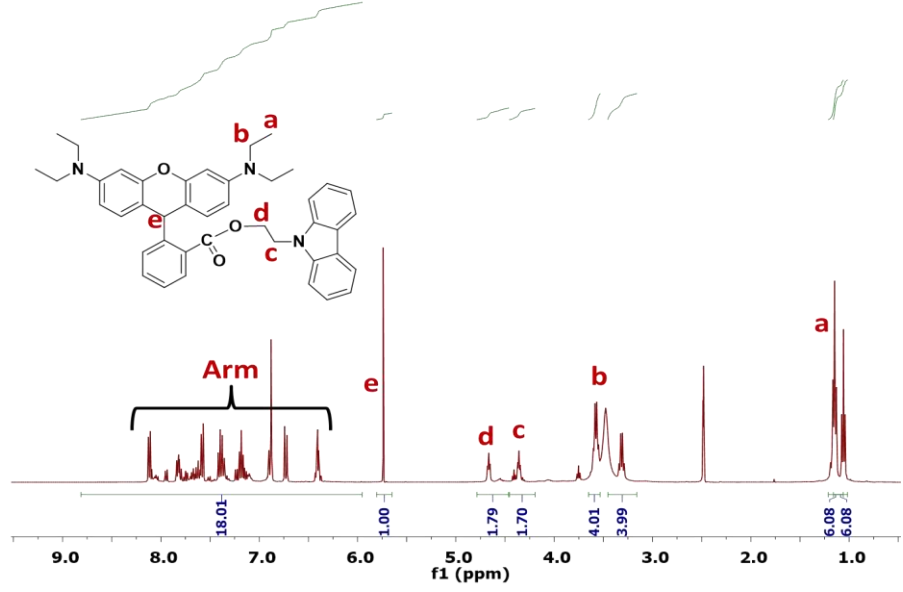


Şekil 3. 37: P(PR-SNS) polimer filminin sensör ömrünün incelenmesi

### 3.8 RD-CZ Monomerinin Karakterizasyonu

#### 3.8.1 RD-CZ Monomerinin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

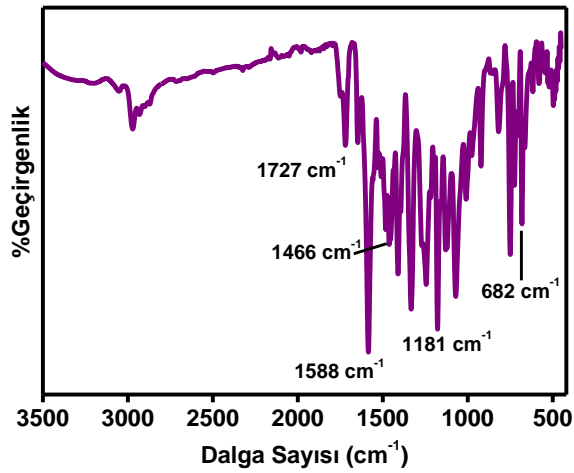
RD-CZ monomerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 3.38’ de verilmiştir. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δH/ppm: 1.04 (t; 6H), 1.14 (t; 6H), 3.31 (m; 4H), 3.57 (m; 4H), 4.35 (t; 2H), 4.66 (t; 2H), 5.72 (s; 1H), 6,33-8.43 (m; 18H-Arm).



Şekil 3. 38: RD-CZ monomerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

### 3.8.2 RD-CZ' in FTIR spektrumu

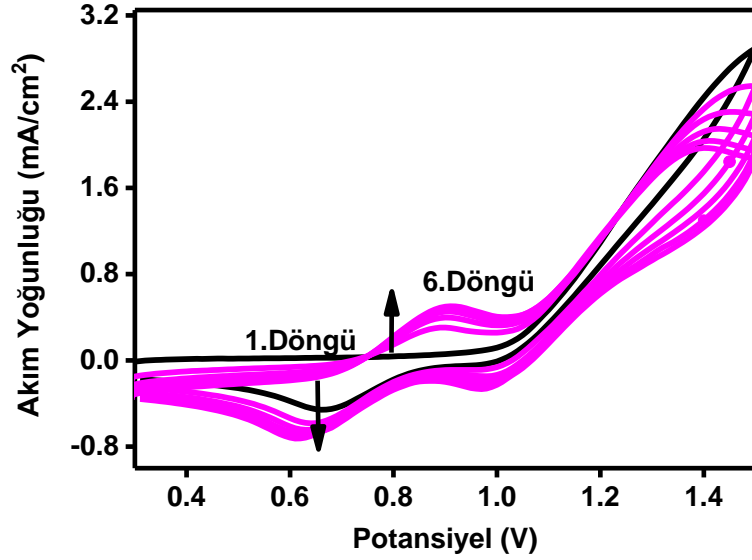
RD-CZ monomerinin FTIR spektrumu Şekil 3.39' da verilmiştir. Monomerin FTIR spektrumu incelendiğinde,  $1727\text{ cm}^{-1}$ 'de C=O gerilimi,  $1588\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C gerilimi,  $1466\text{ cm}^{-1}$ 'de C-H gerilimi,  $1181\text{ cm}^{-1}$ 'de C-N gerilimi,  $682\text{ cm}^{-1}$ 'de C-H bandı gözlenmiştir.



Şekil 3. 39: RD-CZ monomerinin FTIR spektrumu

### 3.8.3 RD-CZ Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu P(RD-CZ)

RD-CZ için karşıt elektrot olarak Pt telin, referans elektrot olarak gümüş telin kullanıldığı hücre içinde farklı destek elektrolitler ve farklı çözücülerde polimerleştirme denemeleri yapılmıştır. En uygun polimerleştirme ortamı 0.1 M TBAPF6 destek elektrolitinin kullanıldığı DCM+BFEE (8:2 v/v) çözücü sistemi içinde gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon 0.3 V 1.5 V aralığında 100 mV/s tarama hızıyla İTO elektrot üzerinde 6 döngü dönüşümlü voltametri ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.40). CV grafiği incelendiğinde ilk döngüde monomerin oksitlenmeye başladığı potansiyel 1.37 V olarak görülmektedir. Monomer oksidasyonun ardından oluşan polimerin yükseltgenme piki 0.90 V iken indirgenme pikler ise 0.60 V ve 0.97 V'dur. Döngü sayısı arttıkça akım değeri artmış, İTO yüzeyinde elektrokimyasal polimerizasyon P(RD-CZ) başarıyla gerçekleşmiştir.

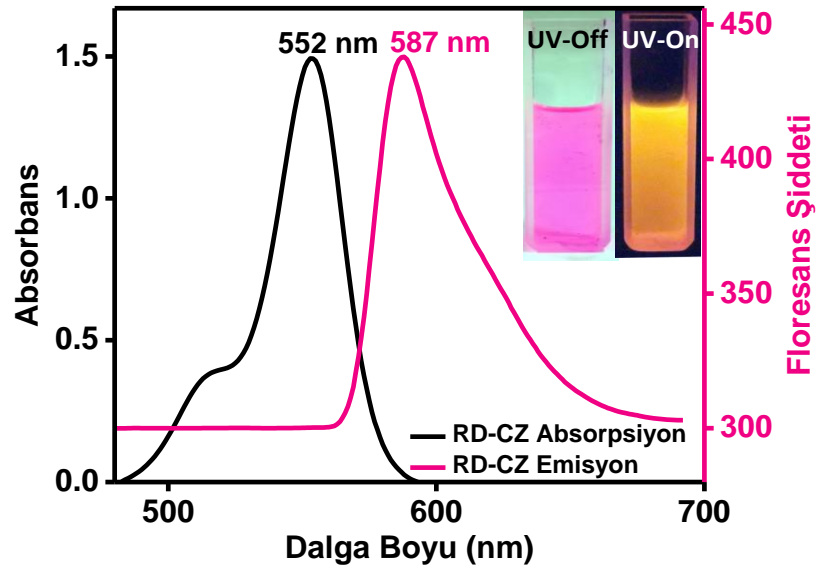


Şekil 3. 40: RD-CZ molekülünün dönüşümlü voltametri grafiği

### 3.8.4 RD-CZ Monomerinin Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu

Floresans özellik gösteren rodamin temelli RD-CZ monomeri katı halde parlak koyu mor renklidir. Monomerin DCM içinde çözeltisi hazırlanmış, UV-vis

spektroskopisinde absorpsiyon ölçümü ve floresans spektroskopisinde emisyon ölçümü alınmıştır. Monomer çözeltisi güneş ışığı altında parlak pembe 366 nm’ de eksite edilmiş UV ışığı altında ise floresans turuncu renktedir. Şekil 3.41’ de gösterilen grafikte monomer 552 nm’de maksimum absorpsiyon göstermiştir. Floresans spektrumu incelendiğinde ise monomer 587 nm’ de emisyon şiddeti vermiştir. Monomerin absorpsiyonu ile emisyonu arasında elektromanyetik ışımının uyarılmış halden temel enerji düzeyine dönme durumundan dolayı 35 nm (red shift) daha düşük enerjiye kayma gözlenmiştir.

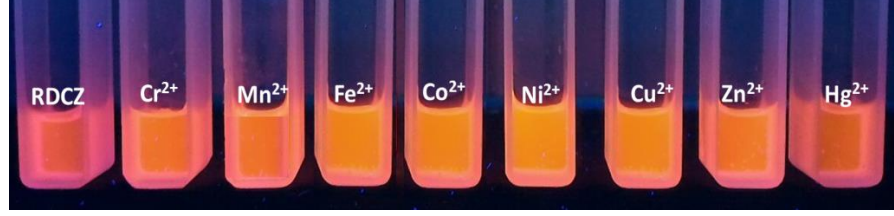


Şekil 3. 41: RD-CZ monomerinin DCM içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

### 3.8.5 RD-CZ Monomerinin Metal İyonu ile Etkileşimi

Floresans özellikte olan RD-CZ monomerinin metal iyonlarıyla etkileşimini incelemek amacıyla monomerin  $1 \times 10^{-5}$  M çözeltisi asetonitril içinde hazırlandı.  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ , iyonlarının tuzlarından  $1 \times 10^{-3}$  M derişimde metal iyonu stok çözeltileri su içinde hazırlandı. RD-CZ çözeltisi ACN/ $\text{H}_2\text{O}$  (1:1, v/v) çözelti karışımında metal iyonu çözeltileriyle karıştırıldı ve etkileşim için belirli süre beklendi. Monomer çözeltisinin ve metal iyonlarıyla etkileşen karışım çözeltilerin floresans ölçümleri alındı. Her bir örnek için alınan emisyon değerleri aynı grafikte bir araya getirildi. Etkileşim sonunda çözeltilerin gözle görünür

renklerinde, absorbans ve floresans değerlerinde hiçbir değişim gözlenmedi (Şekil 3.42). RD-CZ monomerinin metal iyonu etkileşimi gözlenmediği için absorbans ve floresans ölçüm sonuçlarına yer verilmemiştir.



Şekil 3. 42: RD-CZ monomerinin 1:1 oranında ACN/H<sub>2</sub>O karışımında farklı metal iyonlarıyla etkileşimi

### 3.9 P(RD-CZ) Polimerinin Karakterizasyonu

#### 3.9.1 Yüzey Yapısının İncelenmesi

0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DCM+BFEE destek elektrolit çözücü sisteminde, 0.3 V/1.5V aralığında 100 mV/s tarama hızıyla İTO elektrot üzerinde 5 döngü dönüşümlü voltametri ile hazırlanan P(RD-CZ) polimer filmin yüzey karakterizasyonu SEM cihazı ile yapılmıştır. Şekil 3.43' de gösterilen P(RD-CZ) filmin SEM analizi görüntüsünde polimer filmin yüzeye homojen bir şekilde kaplandığı gözlenmektedir. Görüntü yüzeyindeki küçük taneciklerin ise polimerleşme sırasında konjüge yapıya giren destek elektrolit olduğu düşünülmektedir. SEM analiziyle polimer filmin İTO yüzeyinde polimerleştiği karakterize edilmiştir.

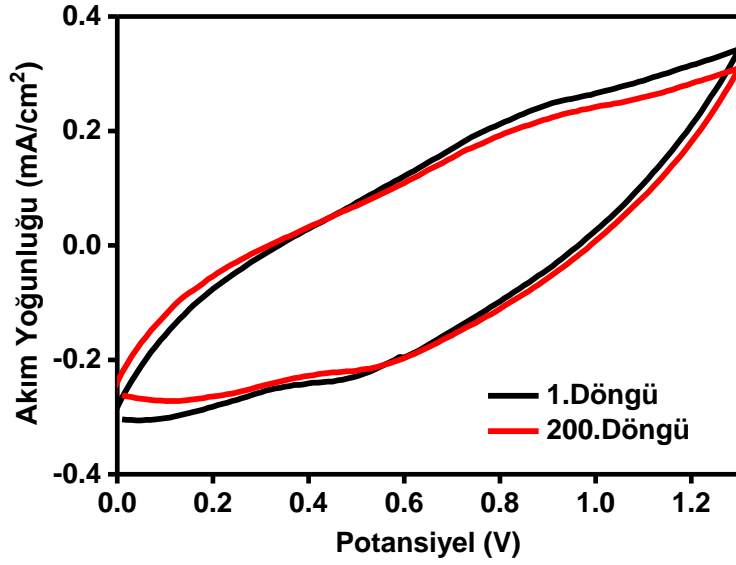


Şekil 3. 43: P(RD-CZ) polimerinin SEM yüzey görüntüsü

### 3.9.2 Elektrokimyasal Kararlılık

Polimerin elektrokimyasal kararlılığını test etmek için, 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DCM+BFEE destek elektrolit çözücü sisteminde, 0.3 V 1.5 V aralığında 100 mV/s tarama hızıyla İTO elektrot üzerinde 5 döngü dönüşümlü voltametri ile hazırlanan P(RD-CZ) polimer filme monomersiz çözücü sisteminde 0.3 V 1.5 V arasında 500 mV / sn 'lik bir tarama hızı ile 200 döngü potansiyel uygulanmıştır (Şekil 3.44). 200. döngü sonrası polimer filmde yüklenen yük miktarı % 98 kararlılık göstermiştir. Bu sonuç P(RD-CZ) polimer filminin çevresel faktörlerden çok etkilenmediğini, elektrokromik cihaz ve sensör uygulamaları için ideal bir platform oluşturabileceğini göstermektedir.



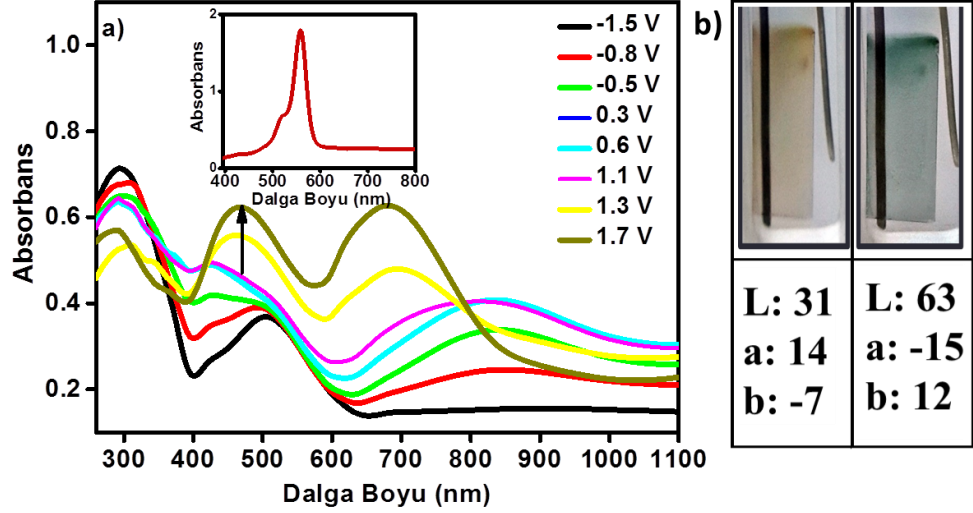


Şekil 3. 44: P(RD-CZ) filminin elektrokimyasal stabilitesi

### 3.9.3 Spektroelektrokimyasal Özellikler

0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DCM+BFEE destek elektrolit çözücü sisteminde, 0.3 V / 1.5 V aralığında 100 mV/s tarama hızıyla İTO elektrot üzerinde 5 döngü dönüşümlü voltametri ile hazırlanan P(RD-CZ) polimer film, monomersiz çözücü sistemine alınmıştır. Yıkanan polimer filmin monomersiz ortamda aynı çözücü sisteminde farklı potansiyelerde Şekil 3.45.a' da gösterilen UV-spektrumları alınmış,  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerine ait maksimum dalga boyları ( $\lambda_{max}$ ) ölçülmüştür. P(RD-CZ)' in spektroelektrokimya grafiğinden  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerine ait maksimum dalga boyu ( $\lambda_{max}$ ) 293 nm ve bu geçişlere ait bant boşluğu enerjisi ( $E_g$  değeri) 2.62 eV olarak ölçülmüştür. P(RD-CZ) polimer filmi uygulanan potansiyellere bağlı renk değişimi göstermektedir. P(RD-CZ) film uygulanan 0.3 V'luk potansiyelde açık sarı, 1.5 V'luk potansiyelde yeşil renkte elektrokromik özellik göstermiştir. 0.3 V' dan 1.5 V'a kadar artan potansiyelerde  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerine ait absorpsiyon piki azalmış, yaklaşık 700 nm' de giderek artan absorpsiyon bandları gözlenmeye başlamıştır. Ancak yaklaşık 500 nm'lerde gözlenen absorpsiyon piki Şekil 3.45.a iç grafikte de gösterildiği Rodamin B reaktantının DCM içindeki absorpsiyonudur. Başka bir deyişle polimer filmin  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerine ait maksimum dalga boyu 293 nm iken nötral haldeki absorpsiyonu 500 nm civarında gelmektedir. Farklı potansiyeller uygulanan

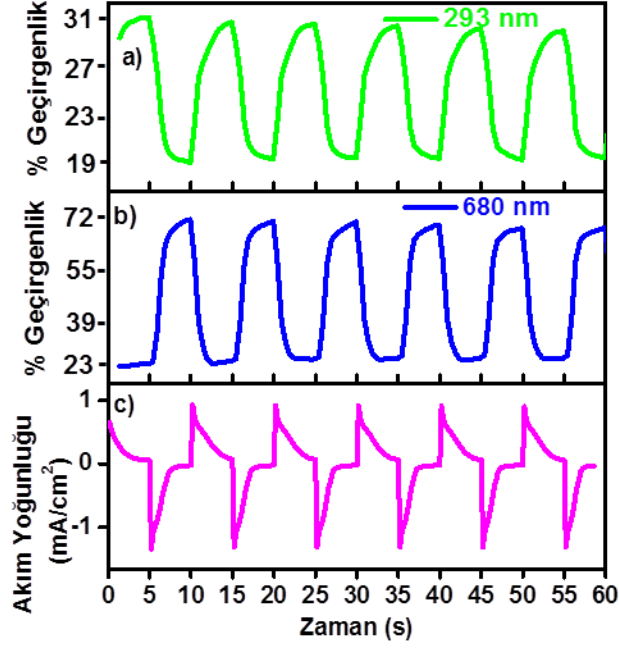
polimer filmlere kolorimetri çalışması yapılarak L, a, b değerleri bulunmuştur. Polimerin redoks renkleri Şekil 3.45.b' de gösterilmiştir.



Şekil 3. 45: a) P(RD-CZ) filminin a) UV Spektrumu b) redoks renkleri

### 3.9.4 Renk Değişirme Zamanının Belirlenmesi

Polimer filmin  $\pi-\pi^*$  geçişlerine ait 293 nm' de ve maksimum dalga boyu gösterdiği 680 nm' de 5 saniye indirgenmiş halin potansiyeli -1.5 V, 5 saniye yükseltgenmiş halin potansiyeli 1.7 V uygulanmıştır. Bu durumlar arasındaki absorbans farkından % geçirgenlik (%T) zaman farkından da polimerin renk değişirme zamanı hesaplanmıştır. Şekil 3.46.a' da gösterilen 293 nm' de ki iki potansiyel arasındaki geçirgenlik % 11, 680 nm' de ise % 49 (Şekil 3.46.b) olarak bulunmuştur. Aynı zamanda bu iki potansiyel arasında tepki zamanı sırasıyla 2 ve 1.5 s. olarak ölçülmüştür. Şekil 3.46.c' de absorbans değişimine neden olan -1.5 V ile 1.7 V potansiyelin oluşturduğu akım zaman grafiği verilmiştir. Bu grafikten de polimerin stabilitesinin çok yüksek olduğu gözlenmektedir.

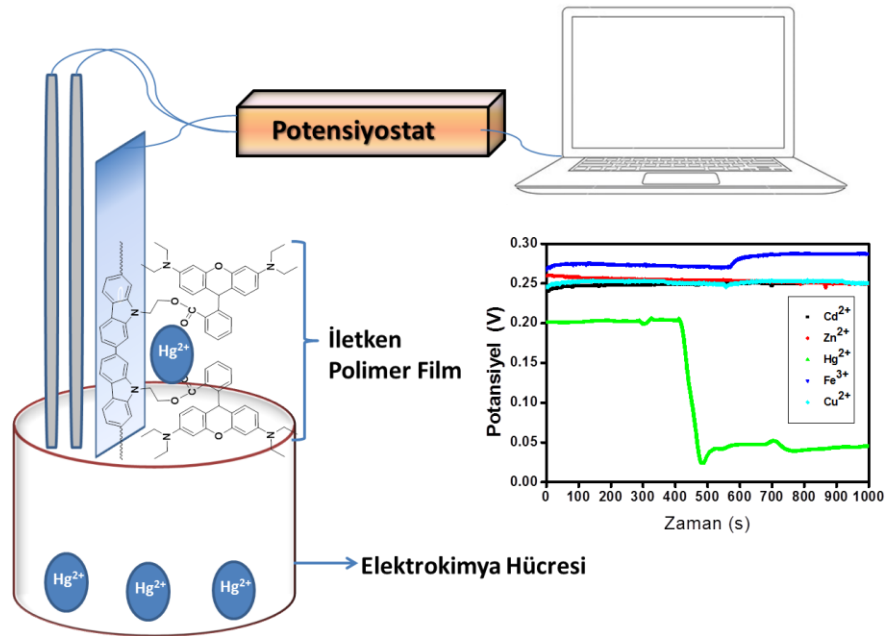


Şekil 3. 46: P(RD-CZ) filminin yükseltgen hal ile nötral hal arasındaki a) 293 nm’de b)680 nm’de ki absorpsiyon b) akım değişimi

### 3.10 P(RD-CZ) Polimerinin Metal Sensörü Olarak Kullanılması

Literatürde floresans özellik gösteren monomerlerden özellikle rodamin temelli maddelerin bazı metal iyonlarına karşı seçimli olduğu ve bu metallerle etkileşim sonrası floresans özelliklerinin değiştiğine dair dikkat çekici yayınlar bulunmaktadır. Floresans monomerler ya da çözünebilir polimerleri çözelti ortamında özellikle  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  gibi metallerle karşı duyarlılık gösterirken, iletken polimer film kullanılarak hazırlanan sensör platformları oldukça azdır. Bu bölümde, sentezi başarıyla gerçekleştirilmiş ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiş olan P(RD-CZ) polimer filminin  $\text{Hg}^{2+}$  iyonlarına karşılık gösterdiği sensör özelliği incelenmiştir. Bu çalışmada P(RD-CZ), ITO cam üzerine ince film polimer olarak kaplanmış ve bu iletken film tabaka üzerine sulu ortamda çeşitli metal iyonları eklenmiş ve sabit akımda polimer filmin verdiği potansiyometrik cevap incelenmiştir. Polimer film  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  iyonlarına karşılık potansiyel değişimi göstermezken  $\text{Hg}^{2+}$  iyonlarına karşı muazzam bir potansiyel değişimi göstermiştir. Hazırlanan sensör platformu Şekil 3.47’ de şematize edilmiştir. Sensör platformunun  $\text{Hg}^{2+}$  iyonlarına karşı seçimli olduğu gözlemlendikten sonra polimer filmin bu iyonla oluşturduğu etkileşim voltametik ve kolorimetrik olarak da

kanıtlanmıştır. Bu haliyle P(RD-CZ) filmin oluşturduğu bu seçiciliğin ağır metal iyonu tayininin iletken polimerlerle yapılması örneği literatürde nadir bulunan bir çalışma olmuştur. Ayrıca daha önemlisi bu tayinin 3 farklı sinyalle kanıtlanması da akademik çalışmalarda ses getireceği düşünülmektedir.



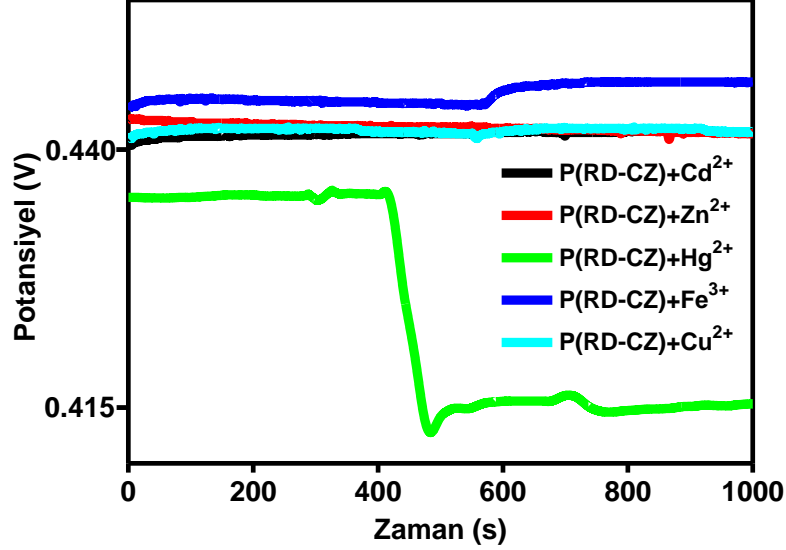
Şekil 3. 47: P(RD-CZ) polimer filminin  $Hg^{2+}$  iyonlarına karşılık seçimli olması

### 3.10.1 P(RD-CZ) Sensör Platformunun Hazırlanması

$1 \times 10^{-3}$  M RD-CZ monomeri 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DCM destek elektrolit çözücü sisteminde çözülmüş ve 1.3 V sabit potansiyelle 30 saniye boyunca İTO cam üzerinde elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiştir. Her sensör platformu ayrı ayrı her seferinde yeniden hazırlanmıştır. Oluşturulan platform monomerden ve destek elektrolitten arındırılmak için önce çözücüsü olan diklorometan ile sonra su ile yıkanarak sensör deneyinin gerçekleşeceği su/p-toluen sülfonik asit (PTSA) sistemine alınmıştır. Bu çözelti içinde 0 A sabit akımda potansiyometrik ölçüm kullanılarak metal iyonu eklemesi yapılmış ve sensör platformunun gösterdiği potansiyel değişimi belirlenmiştir.

### 3.10.2 P(RD-CZ) Polimer Filminin $Hg^{2+}$ İyonuna Seçimli Potansiyometrik Sinyal Göstermesi

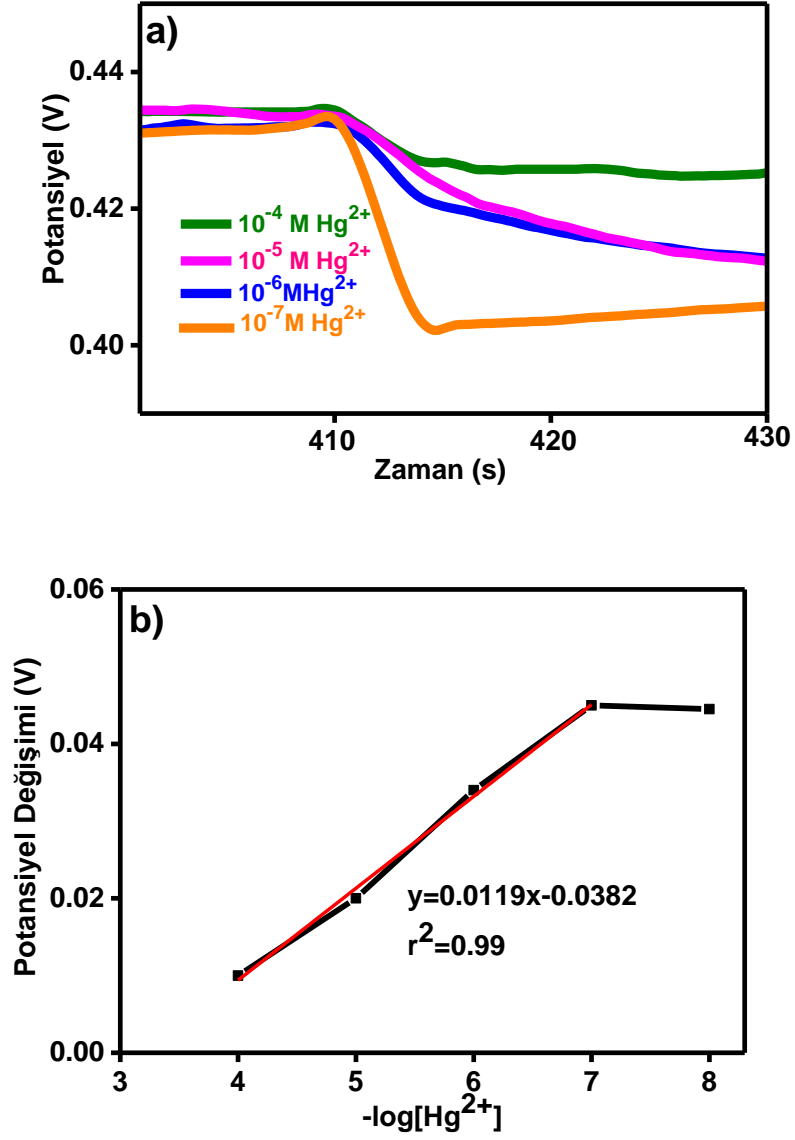
Sensör platformu su/PTSA sistemine alınmış, 0 A sabit akımda potansiyometrik ölçüm kullanılarak potansiyel değişiminin sabitlendiği noktaya kadar beklenmiş ve ardından her bir film için yaklaşık 400. saniyede derişimi  $1 \times 10^{-5}$  M olacak şekilde sırasıyla  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  metal iyonu eklemesi yapılmıştır. Sonrasında sensör platformunun gösterdiği potansiyel sinyaller incelenmiştir. Her bir iyon denemesi için bu işlem tekrar edilmiştir. Polimer film diğer metal iyonlarına karşı potansiyel değişimi göstermezken  $Hg^{2+}$  iyonuna karşı 0.035 V' luk çarpıcı bir değişim göstermiştir (Şekil 3.48). Bu seçimlilik polimer film yapısında bulunan rodamin grubundan kaynaklı kaviteye,  $Hg^{2+}$  iyonunun diğer iyonlara göre daha büyük oluşuna ve etkileşim gösteren grubun polimer film yüzeyindeki redoks dengesini değiştirmesi gibi sebeplerden kaynakladığı düşünülmektedir.



Şekil 3. 48: P(PR-SNS) polimer filminin farklı metal iyonlarına karşı gösterdiği potansiyometrik cevap

### 3.10.3 P(RD-CZ) Polimer Filminin Potansiyometrik Yöntemle Tayin Edebileceği $Hg^{+2}$ Derişimi

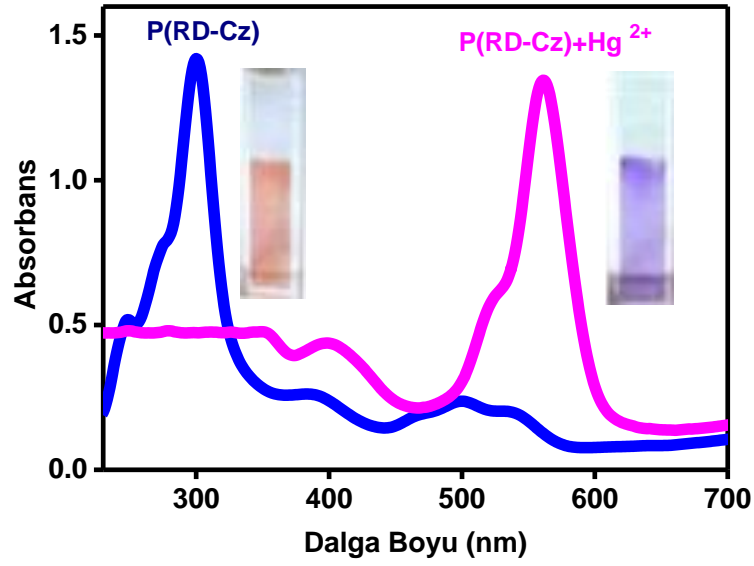
P(RD-CZ) polimer filminin tayin edebileceği  $Hg^{+2}$  derişimini belirlemek için, polimer film aynı Şartlarda hazırlanmış bu kez yalnızca  $Hg^{+2}$  iyonunun derişimi değiştirilerek aynı Şekilde potansiyometrik cevap ölçülmüştür (Şekil 3.49.a). Artan civa derişimlerine karşın potansiyel değişimi azalmış en seyreltik derişimde daha fazla değişim gözlenmiştir. Alınan potansiyel cevaplarına karşılık kullanılan  $Hg^{2+}$  derişiminin logaritması grafiğe geçirilerek bir kalibrasyon grafiği hazırlanmıştır (Şekil 3.49.b). Çizilen kalibrasyon grafiğinde doğru denklemi  $y = 0,0134x - 0,0452$  dir. Elde edilen polimer film sensörüyle  $1 \times 10^{-7} M$  ile  $1 \times 10^{-4} M$  arasındaki civa derişimi tayin edilebileceği sonucu ortaya çıkmıştır. Burada  $1 \times 10^{-4} M$   $Hg^{+2}$  iyonuna karşı alınan potansiyel cevabı daha derişik olan ölçümle aynı olduğu için eğride sapma olmuştur. Bu iki doğrunun teğetlerinin kesim noktasından P(RD-CZ) polimer filminin tayin edebildiği  $Hg^{+2}$  derişimi ise  $9.77 \times 10^{-8} M$  olarak bulunmuştur.



Şekil 3. 49: P(RD-CZ) polimer filminin farklı derişimlerdeki  $\text{Hg}^{+2}$  iyonlarına karşı gösterdiği potansiyometrik cevap b) Alınan potansiyel cevaplarına karşılık kullanılan  $\text{Hg}^{+2}$  derişiminin (-) logaritması grafiğe geçirilerek oluşturulan kalibrasyon grafiği

### 3.10.4 P(RD-Cz) Polimerinin $Hg^{2+}$ İyonlarına Karşılık Kolorimetrik Sinyal Göstermesi

P(RD-CZ) polimer sensör platformu filmi yukarıda anlatılan prosedürle ITO cam üzerine kaplanmış ve polimer 1.3 V sabit potansiyel sonrası açık turuncu renk göstermiştir. Polimer film (%80 etanol + %20 su) karışımında yıkanmış yüzeyinde kalmış monomerlerinden temizlenmiştir. Film yüzeyinde renk değişimi olmamıştır. Sonrasında ise polimer film doğrudan, yine %80 etanol ve  $10^{-5}$  M  $Hg^{2+}$ 'nın sulu çözeltisi (%20) içeren çözeltiliye daldırıldığında aynı anda mor rengine dönüşmüştür. Buradan  $Hg^{2+}$ 'nin polimer film yüzeyinin rengini değiştirdiği ortaya çıkmış, aynı ortamda hazırlanmış polimer filmin civa varlığında gösterdiği değişim UV spektrofotometre ile kanıtlanmıştır. Bu sonuç Şekil 3.50'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 50: P(RD-CZ) polimerinin civa varlığında gösterdiği renk değişiminin UV spektrofotometre ile kanıtlanması

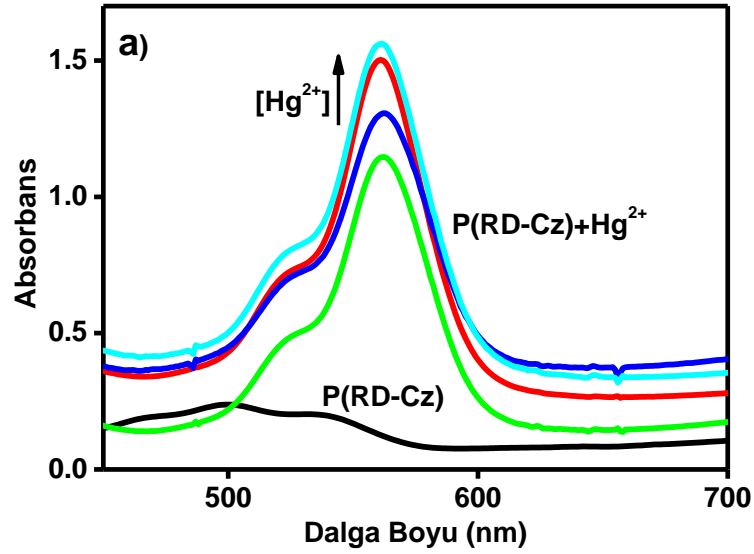
### 3.10.5 P(RD-CZ) Polimer Filminin Kolorimetrik Yöntemle Tayin Edebileceği $Hg^{2+}$ Derişimi

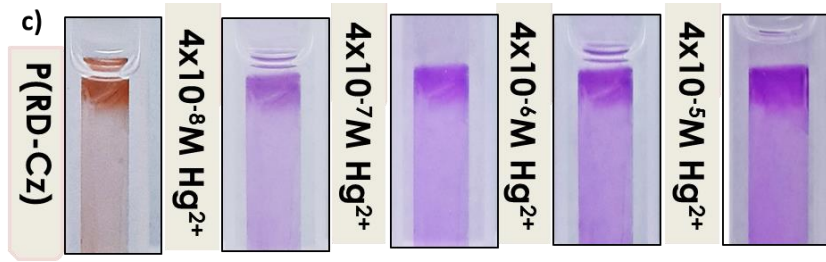
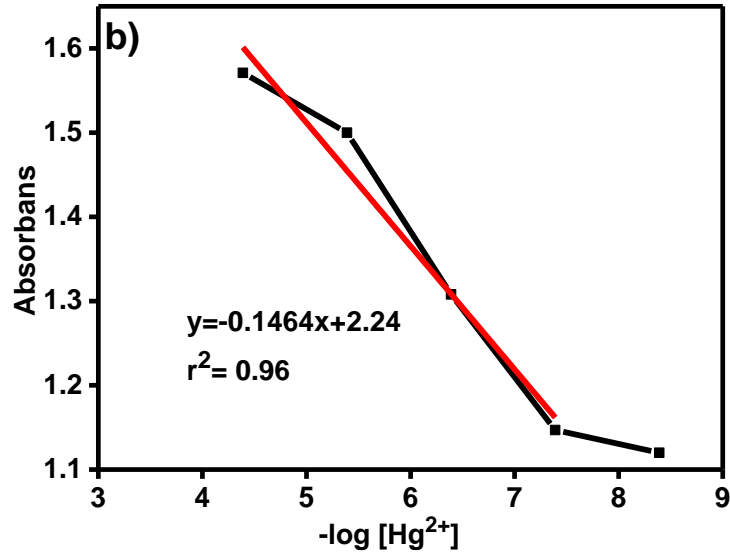
Civa varlığının polimer filmde gösterdiği bu renk değişiminin artan civa derişiminde göstereceği etkiyi incelemek amacıyla, P(RD-CZ) polimer film aynı şartlarda hazırlanmış  $4 \times 10^{-7}$  M -  $4 \times 10^{-4}$  M  $Hg^{2+}$  derişim aralığındaki çözeltilere



daldırılmıştır.  $Hg^{2+}$  derişimi arttıkça, polimer filmin gösterdiği absorbands miktarı doğrusal olarak artmıştır (Şekil 3.51.a) Yine bu doğrusal değişim kalibrasyon grafiğiyle doğrulanmıştır. Kalibrasyon grafiğinde doğru denklemi  $y=0.1464x+2.24$  olarak belirlenmiştir (Şekil 3.51.b).

Burada  $4 \times 10^{-7}$  M  $Hg^{+2}$  iyonuna karşı alınan potansiyel cevabı daha derişik olan ölçümle hemen hemen aynı olduğu için eğride sapma olmuştur. Bu iki doğrunun teğetlerinin kesim noktasından P(RD-CZ) polimer filminin tayin edebildiği  $Hg^{+2}$  derişimi ise  $3.16 \times 10^{-8}$  M olarak bulunmuştur. Sensör platformunun farklı derişimlerde gösterdiği renk değişimi Şekil 3.51.c' de gösterilmiştir. Hazırlanan sensör platformunun başka bir prosedüre gerek kalmadan küçük derişimlerdeki civa varlığında bile doğrudan renk değiştiriyor olması platformu tek kullanımlık, ucuz ve pratik kılmıştır.



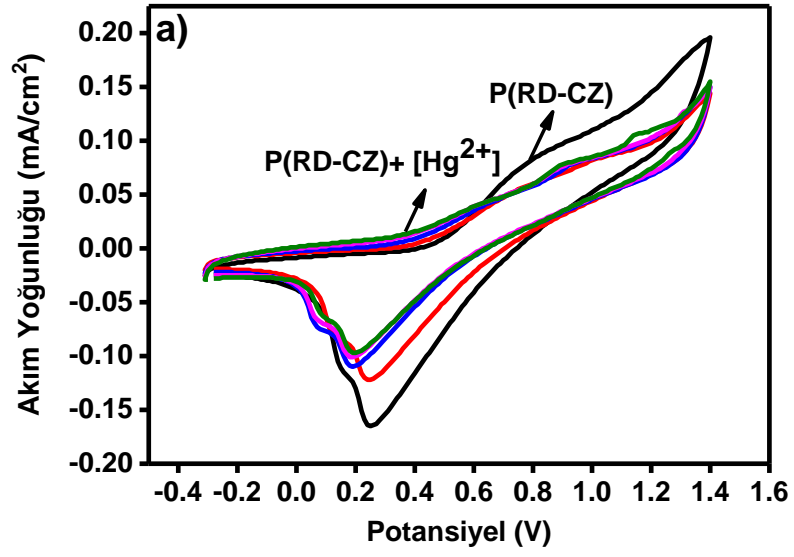


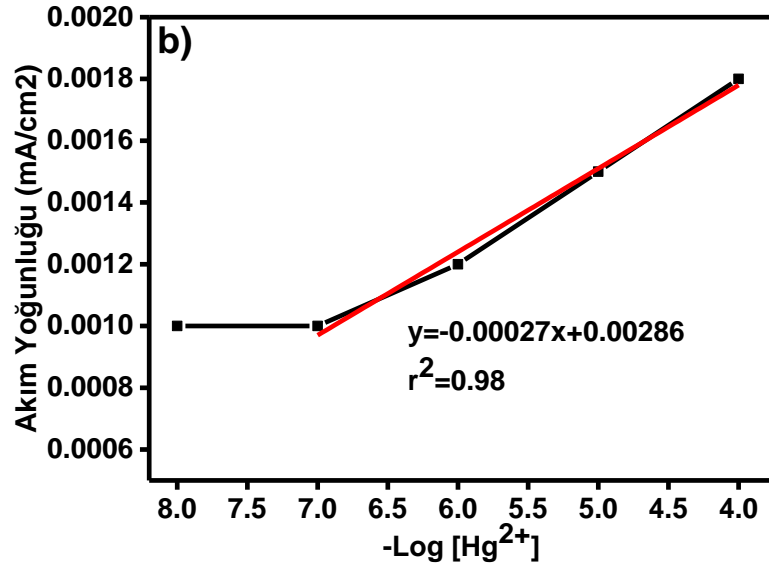
Şekil 3. 51: a) P(RD-Cz) polimerinin farklı derişimlerde cıvaya karşı gösterdiği absorbans değişimi cevabı b) kalibrasyon grafiği c) renk değişimi

### 3.10.6 P(RD-CZ) Polimerinin Hg<sup>2+</sup> İyonlarına Karşılık Voltametrik Sinyal Göstermesi

Hg<sup>2+</sup> iyonu polimer ile kompleks oluşturduğunda cıvanın polimer elektron yoğunluğu üzerinde oluşturacağı etki kompleksin elektrokimyasal sinyal üretmesine olanak sağlayacaktır bu özellik de hazırlanan sensör platformunu açıklayan önemli parametreler arasındadır. Bu amaçla hazırlanan polimer film % 80 etanol + % 20 su çözücü sisteminde PTSA destek elektroliti kullanılarak -0.3 V ile 1.4 V arasında 0.1 mV/s tarama hızıyla dönüşümlü voltametriye tabi tutulmuştur. Daha sonra aynı film üzerine sırasıyla artarak (1x10<sup>-7</sup> M - 1x10<sup>-4</sup> M) Hg<sup>2+</sup>,nin sulu çözeltisi eklenmiştir. Polimer film ve cıva varlığındaki değişimi Şekil 3.52.a' da ki CV grafiğinde gösterilmiştir. P(RD-CZ) polimeri 0.81 V da oksidasyon potansiyeli gösterirken, cıva ile etkileştiğinde film yaklaşık 0.4 V potansiyelde oksidasyon göstermektedir. Bu

değişiklik polimerin  $Hg^{2+}$  ile etkileştiğini, sensör platformunun elektrokimyasal sinyal ürettiğini göstermektedir. Aynı zamanda, polimer film artan civa derişimlerinde akım artışı göstermiş, bu akım artışına karşılık civa derişimlerinin logaritması grafiğe geçirildiğinde doğrusal bir artış gösterdiği görülmüştür. İlgili kalibrasyon grafiği Şekil 3.52.b' de gösterilmiştir. Doğru denklemi ise  $y=0.003x+0.032$ 'dir.  $1 \times 10^{-7}$  M' dan daha seyreltik derişimlerde sensor cevabı  $1 \times 10^{-7}$  M  $Hg^{2+}$  derişiminin verdiği voltametrik cevapla aynı olduğu için sensor sisteminin bu yolla tayin ettiği derişim  $1 \times 10^{-7}$  M' dır.





**Şekil 3. 52:** a) P(RD-CZ) polimer filminin farklı derişimlerdeki Hg<sup>2+</sup> iyonlarına karşı gösterdiği voltametrik cevap b) Alınan akım yoğunluğu cevaplarına karşılık kullanılan Hg<sup>2+</sup> derişiminin (-) logaritması grafiğe geçirilerek oluşturulan kalibrasyon grafiği

P(RD-CZ) polimer filminin farklı derişimlerdeki Hg<sup>2+</sup> iyonlarına karşı gösterdiği cevapla potansiyometrik, kolorimetrik ve voltametrik yöntemle tayin edilen Hg<sup>2+</sup> derişimleri hesaplanmıştır. Literatürde iletken polimer temelli Hg<sup>2+</sup> sensörleri Tablo 2' de özetlenmiştir. Buradan da anlaşılacağı gibi hazırlanan P(RD-CZ) polimer film sensör platformuyla daha küçük derişimlerdeki metal iyonu miktarı 3 farklı yöntemle tayin edilmiştir.

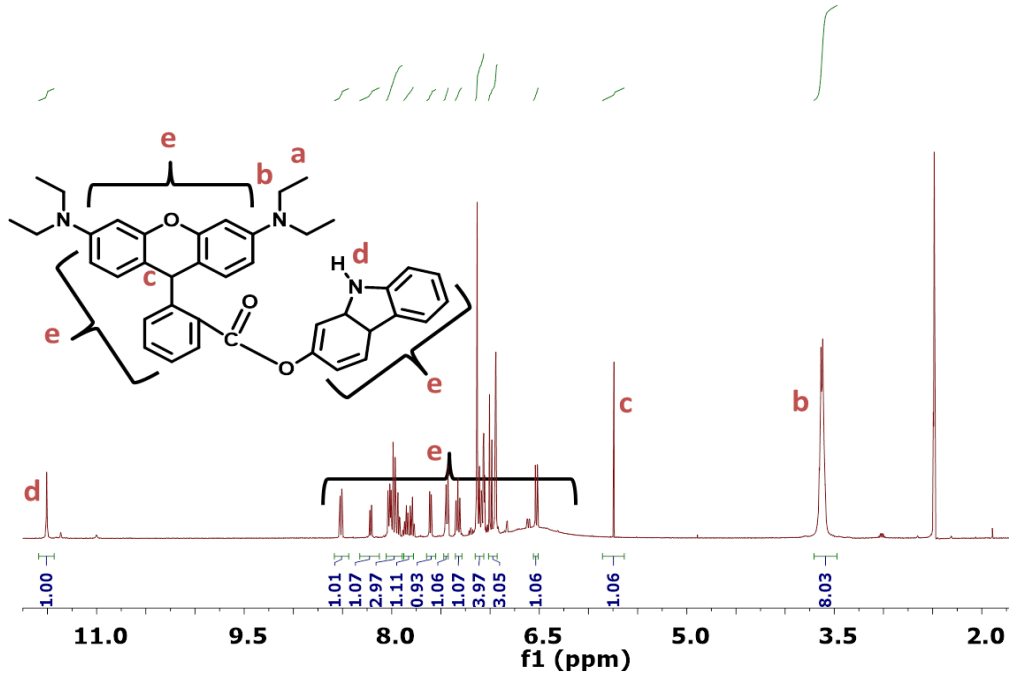
**Tablo 2:** İletken polimer temelli Hg<sup>2+</sup> sensörlerinin P(RD-CZ) sensörü ile karşılaştırılması

Sensör	Metod	Çözücü Sistemi	Tayin Sınırı	Kaynak
Polimer	Fluorimetrik	Metil Alkol/H <sub>2</sub> O	4.69x10 <sup>-7</sup> M	(Wu ve diğ. 2011)
Polimer	Fluorimetrik	Asetonitril+Tetrahidro furan	1x10 <sup>-7</sup> M	(Ma ve diğ. 2012)
Rodamin bazlı politertiyofen	Fluorimetrik ve Potansiyometrik	H <sub>2</sub> O	1x10 <sup>-7</sup> M	(Kaewtong ve diğ. 2014)
P(RD-CZ)	Kolorimetrik	Metil Alkol/H <sub>2</sub> O	3.16x10 <sup>-8</sup> M	

### 3.11 RDC Monomerinin Karakterizasyonu

#### 3.11.1 RDC Monomerinin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

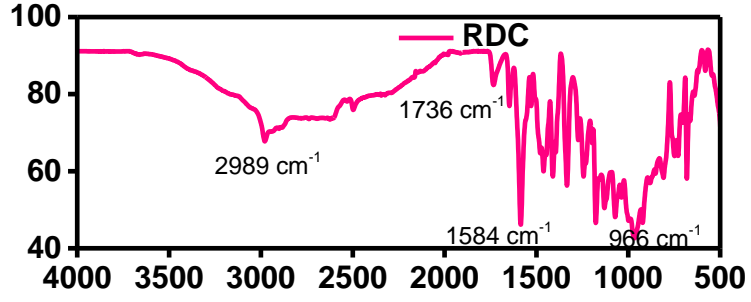
RDC monomerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 3.53’ de verilmiştir. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δH/ppm: 1.18 (t; 12 H), 3.16 (q; 8H), 5.76 (s; 1H), 6.53-8.52 (m; 17 H-Arm), 11.52 (s, 1H).



Şekil 3. 53: RD-CZ monomerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

#### 3.11.2 RDC’ in FTIR spektrumu

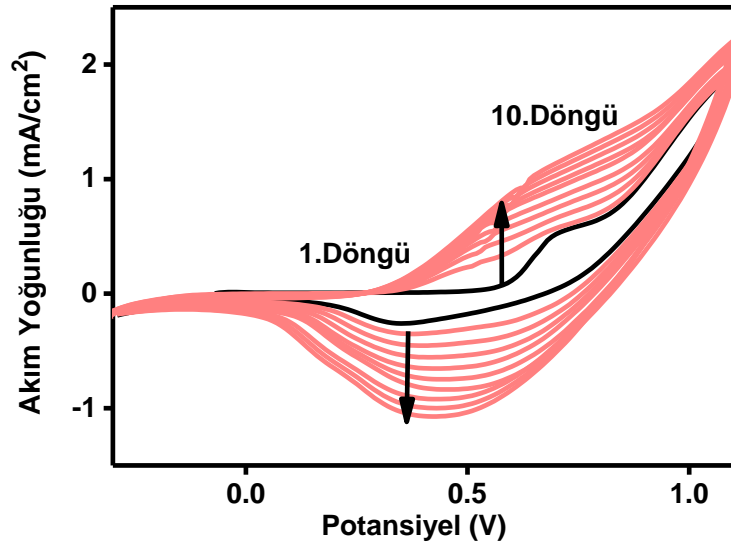
RDC monomerinin FTIR spektrumu Şekil 3.54’ de verilmiştir. Monomerin FTIR spektrumu incelendiğinde, 2989 cm<sup>-1</sup>’de C-H gerilimi, 1736 cm<sup>-1</sup>’de C=O gerilimi, 1584 cm<sup>-1</sup>’de aromatik C=C gerilimi, 966 cm<sup>-1</sup>’de =C-H bandı gözlenmiştir.



Şekil 3. 54: RDC monomerinin FTIR spektrumu

### 3.11.3 RDC Monomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu (PRDC)

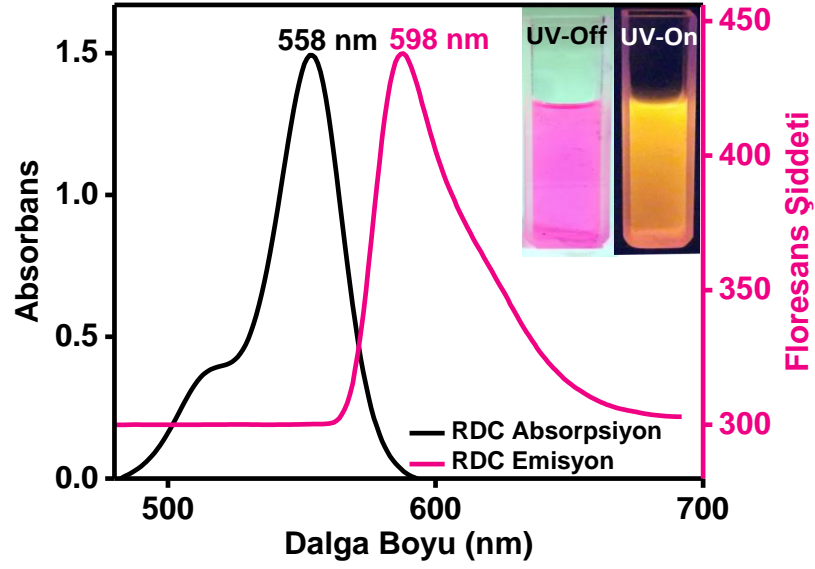
RDC için karşıt elektrot olarak Pt telin, referans elektrot olarak gümüş telin kullanıldığı hücre içinde farklı destek elektrolitler ve farklı çözücülerde polimerleştirme denemeleri yapılmıştır. En uygun polimerleştirme ortamı 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> destek elektrolitinin kullanıldığı DCM çözücü sistemi içinde gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon -0.4 V/1.3 V aralığında 100 mV/s tarama hızıyla İTO elektrot üzerinde 10 döngü dönüşümlü voltametri ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.55). CV grafiği incelendiğinde ilk döngüde monomerin oksitlenmeye başladığı onset potansiyel değeri 0.6 V olarak saptanmıştır. Monomer oksidasyonun ardından oluşan polimerin yükseltgenme piki 0.41V ile 0.85 V arasında geniş bir potansiyel aralığında gerçekleşirken indirgenme potansiyeli ise 0.42 V olarak gözlenmiştir. Döngü sayısı arttıkça akım değeri artmış, İTO yüzeyinde PRDC'nin elektrokimyasal polimerizasyonu başarıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. 55: RDC molekülünün dönüşümlü voltametri grafiği

### 3.11.4 RDC Monomerinin Absorpsiyon ve Floresans Spektrumu

Floresans özellik gösteren rodamin temelli RDC monomeri katı halde parlak koyu mor renklidir. Monomerin DCM içinde çözeltisi hazırlanmış, UV-vis spektroskopisinde absorpsiyon ölçümü ve floresans spektroskopisinde emisyon ölçümü alınmıştır. Monomer çözeltisi güneş ışığı altında parlak pembe 366 nm UV ışığı altında ise turuncu renkte floresan göstermektedir. Şekil 3.56' da gösterilen grafikte monomer 558 nm'de absorpsiyon maksimumu gösterirken floresans spektrumu incelendiğinde iseer 598 nm' de emisyon göstermiştir. Monomerin absorpsiyonu ile emisyonu arasında elektromanyetik ışımının uyarılmış halden temel enerji düzeyine dönme durumundan dolayı 40 nm (red shift) daha düşük enerjiye kayma gözlenmiştir.



Şekil 3. 56: RDC monomerinin DCM içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

### 3.11.5 RDC Monomerinin Metal İyonu ile Etkileşimi

Floresans özellikte olan RDC monomerinin metal iyonlarıyla etkileşimini incelemek amacıyla monomerin  $1 \times 10^{-5}$  M çözeltisi asetonitril içinde hazırlandı.  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ , iyonlarının tuzlarından  $1 \times 10^{-3}$  M derişimde metal iyonu stok çözeltileri su içinde hazırlandı. RDC çözeltisi ACN/ $\text{H}_2\text{O}$  (1:1, v/v) çözelti karışımında metal iyonu çözeltileriyle karıştırıldı ve etkileşim için belirli süre beklendi. Monomer çözeltisinin ve metal iyonlarıyla etkileşen karışım çözeltilerin floresans ölçümleri alındı. Her bir örnek için alınan emisyon değerleri aynı grafikte bir araya getirildi. Etkileşim sonunda çözeltilerin gözle görünür renklerinde, absorbans ve floresans değerlerinde hiçbir değişim gözlenmedi (Şekil 3.57). RDC monomerinin metal iyonu etkileşimi gözlenmediği için absorbans ve floresans ölçüm sonuçlarına yer verilmemiştir.



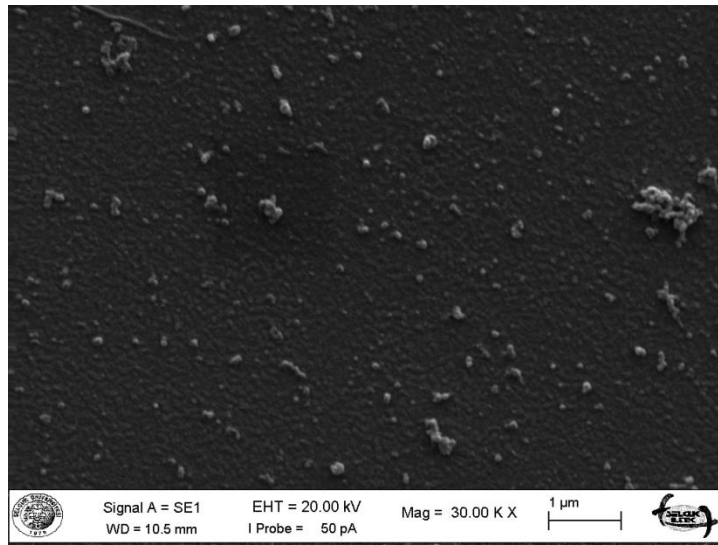


Şekil 3. 57: RDC monomerinin 1:1 oranında ACN/H<sub>2</sub>O karışımında farklı metal iyonlarıyla etkileşimi

## 3.12 PRDC Polimerinin Karakterizasyonu

### 3.12.1 Yüzey Yapısının İncelenmesi

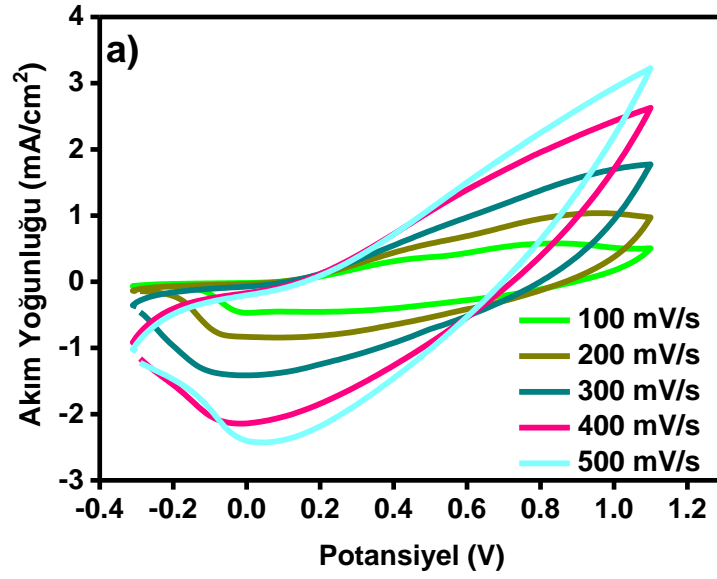
0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DCM destek elektrolit çözücü sisteminde, -0.4 V/1.3 V aralığında 100 mV/s tarama hızıyla İTO elektrot üzerinde 5 döngü dönüşümlü voltametri ile hazırlanan PRDC polimer filmin yüzey karakterizasyonu SEM cihazı ile yapılmıştır. Şekil 3.58’ de gösterilen PRDC filmin SEM analizi görüntüsünde polimer filmin yüzeye homojen bir şekilde kaplandığı gözlenmektedir. Görüntü yüzeyindeki küçük taneciklerin ise polimerleşme sırasında konjüge yapıya giren destek elektrolit yüzeydeki kalıntıların olduğu düşünülmektedir. SEM analiziyle polimer filmin İTO yüzeyinde homojen ve düzgün bir şekilde polimerleştiği görülmektedir (Ayrancı ve Ak 2017).

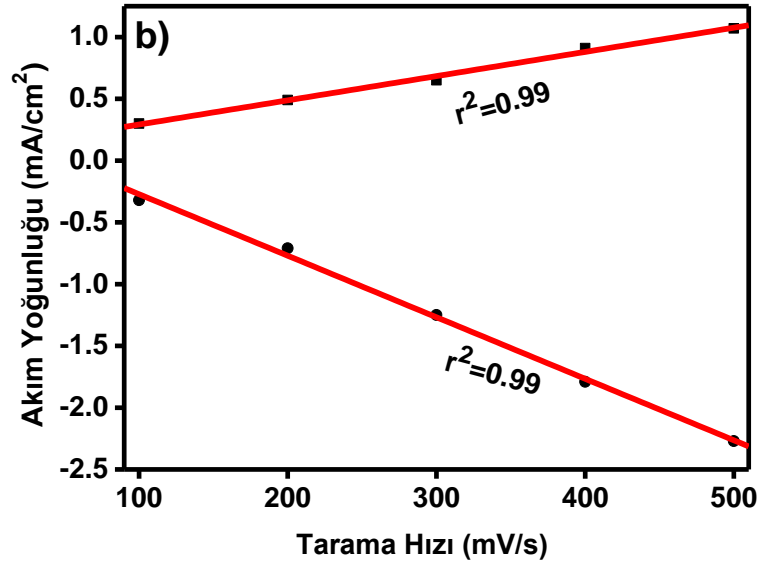


Şekil 3. 58: PRDC polimerinin SEM yüzey görüntüsü

### 3.12.2 Tarama Hızına Bağlı Akım Değerlerinin Değişmesi

0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DCM destek elektrolit çözücü sisteminde, -0.4 V/1.3 V aralığında 100 mV/s tarama hızıyla İTO elektrot üzerinde 5 döngü dönüşümlü voltametri ile hazırlanan PRDC polimer filmi monomer kalıntılarının uzaklaştırılması için DCM ile yıkanmıştır. Polimer filmin farklı tarama hızlarındaki akım yoğunluğu değişimini incelemek amacıyla, 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DCM çözücü sistemindeki polimere 100 mV/s'den 500 mV/s'ye kadar farklı tarama hızları uygulanmıştır. Burada amaç, sadece tarama hızı değiştirilerek akım yoğunluğu değişimini belirlemektir. Şekil 3.59.a' da PRDC filmin akıma karşı potansiyel Şekil 3.59.b' de akıma karşı tarama hızı grafikleri çizilerek anodik ve katodik pik akım değerlerindeki değişim incelenmiştir. PRDC filmin anodik ve katodik pik akımları, tarama hızının bir fonksiyonu olarak doğrusal artış göstermiştir. Buradan tarama hızı arttıkça akım yoğunluğunun arttığı polimerizasyonun difüzyon kontrollü olmadığı görülmüştür (Ak ve diğ. 2008).

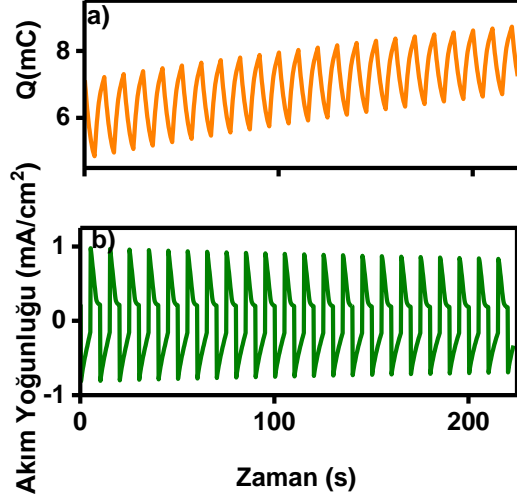




Şekil 3. 59: a) PRDC' nin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, (b) farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik pik akım değerleri

### 3.12.3 Elektrokimyasal Kararlılık

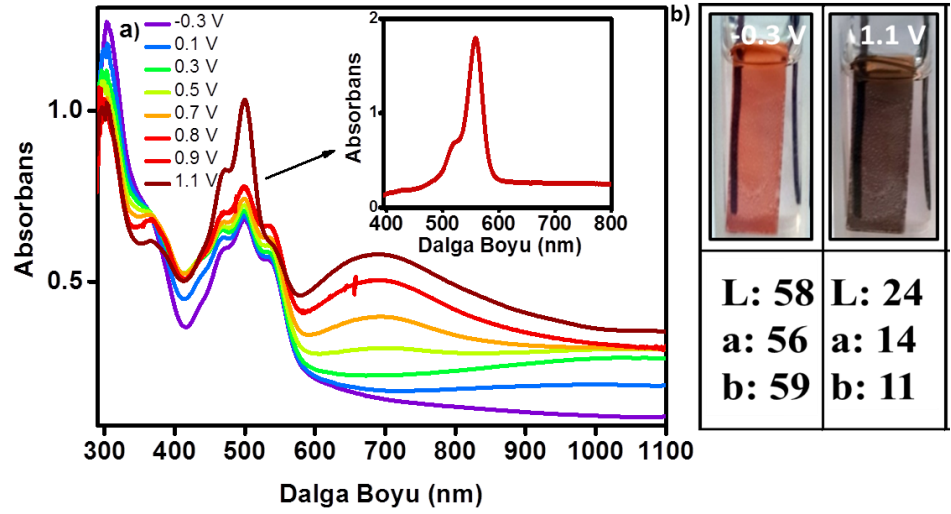
Polimerin elektrokimyasal kararlılığını test etmek için, 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DCM destek elektrolit çözücü sisteminde, -0.4 V/1.3 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızıyla İTO elektrot üzerinde 5 döngü dönüşümlü voltametri ile hazırlanan PRDC polimer monomersiz 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DCM sistemine alınmış ve ardışık olarak 5 s. indirgendiği potansiyele ve 5s. boyunca yükseltildiği potansiyele tabi tutulmuştur. Bu işlem sırasında polimer filmin zamana karşı gösterdiği yük ve akım değişimleri Şekil 3.60. a ve Şekil 3.60.b' de sırasıyla gösterilmiştir. PRDC filmin yük miktarı üzerinden gösterdiği elektrokimyasal stabilite %91' dir.



Şekil 3. 60: PRDC polimer filminin a) yük-zaman b) akım-zaman grafiği üzerinden elektrokimyasal stabilitesi

### 3.12.4 Spektroelektrokimyasal Özellikler

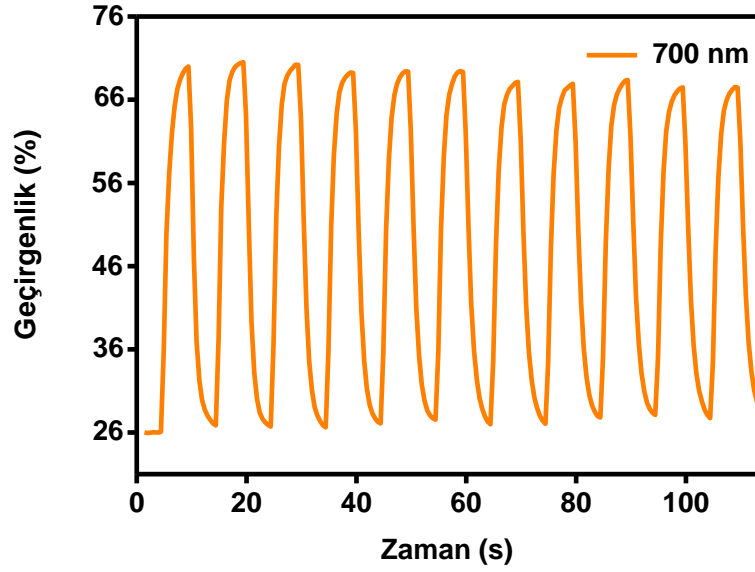
0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DCM destek elektrolit çözücü sisteminde, -0.4 V/1.3 V aralığında 100 mV/s tarama hızıyla İTO elektrot üzerinde 5 döngü dönüşümlü voltametri ile hazırlanan PRDC polimer film, monomersiz çözücü sistemine alınmıştır. Yıkanan polimer filmin monomersiz ortamda aynı çözücü sisteminde uygulanan farklı potansiyelerde Şekil 3.61.a' da gösterilen UV-spektrumları alınmış,  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerine ait maksimum dalga boyları ( $\lambda_{max}$ ) ölçülmüştür. PRDC' in spektrokimya grafiğinden  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerine ait maksimum dalga boyu ( $\lambda_{max}$ ) 300 nm ve bu geçişlere ait bant boşluğu enerjisi ( $E_g$  değeri) 2.48 eV olarak hesaplanmıştır. PRDC polimer filmi uygulanan potansiyellere bağlı renk değişimi göstermektedir. PRDC film uygulanan -0.3 V'luk potansiyelde turuncu, 1.1 V'luk potansiyelde koyu gri elektrokromik özellik göstermiştir. -0.3 V' dan 1.1 V'a kadar artan potansiyelerde  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerine ait absorpsiyon piki azalmış, yaklaşık 700 nm' de giderek artan absorpsiyon bandları gözlenmeye başlamıştır. Ancak yaklaşık 500 nm'lerde gözlenen absorpsiyon piki Şekil 3.61.a iç grafikte de gösterildiği Rodamin B reaktantının DCM içindeki absorpsiyonudur. Farklı potansiyeller uygulanan polimer filmlere kolorimetri çalışması yapılarak L, a, b değerleri bulunmuştur. Polimerin redoks renkleri Şekil 3.61.b' de gösterilmiştir.



Şekil 3. 61: a) PRDC filminin a) UV Spektrumu b) redoks renkleri

### 3.12.5 Renk Değişirme Zamanının Belirlenmesi

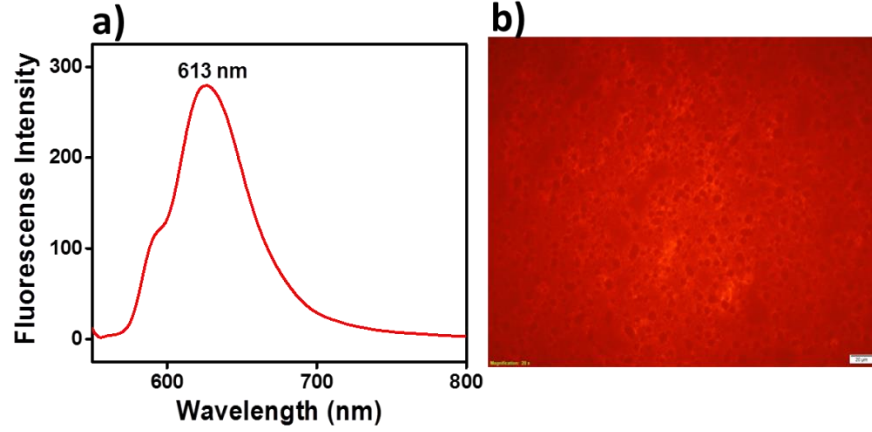
Polimer filmin  $\pi-\pi^*$  geçişlerine ait 300 nm' de ve maksimum dalga boyu gösterdiği 700 nm' de 5 saniye indirgenmiş halin potansiyeli -0.3 V, 5 saniye yükseltgenmiş halin potansiyeli 1.1 V uygulanmıştır. Bu durumlar arasındaki absorbans farkından % geçirgenlik (%T) zaman farkından da polimerin renk değişirme zamanı hesaplanmıştır. Şekil 3.62' de gösterilen iki potansiyel arasındaki geçirgenlik % 44 olarak bulunmuştur. Aynı zamanda bu iki potansiyel arasında tepki zamanı 1.6 s. olarak ölçülmüştür. Bu grafikten de 120 saniye boyunca geçirgenlik değişiminin büyük ölçüde aynı kalması polimerin kararlılığının çok yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 3. 62: PRDC filminin yükseltgen hal ile nötral hal arasındaki 700 nm’de absorbanans değişimi

### 3.12.6 Polimerin Floresans Spektrumu

0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DCM destek elektrolit çözücü sistemi içinde -0.3 V ile 1.1 V arasında 100 mV/s tarama hızıyla İTO elektrot üzerinde dönüşümlü voltametri ile 5 döngüyle hazırlanan polimer filmin çözünebilir hale gelmesi için DMF, DMSO, NMP gibi çözücüler denenmiş ancak polimerin hiçbir çözücüde çözünmediği gözlenmiştir. Bu sebeple İTO yüzeyine kaplanmış polimer film içinde DCM bulunan floresans küvete koyulmuş, Şekil 3.63.a’ da gösterilen floresans spektrum alınmıştır. Polimer filmin eksitasyon değeri 550 nm iken, maksimum emisyon pikinin gözlemlendiği dalga boyu yaklaşık 613 nm dir. PRDC polimeri çözünebilir olmadığı için monomer çözeltisinin floresans ölçümü ile karşılaştırma yapılmamıştır. Bunun yanında polimer filmin floresanslığını kanıtlamak amacıyla floresans mikroskobu yardımıyla floresans görüntüsü alınmıştır. Şekil 3.63.b’ de belirtilen flourimetrik ölçüm İTO yüzeyindeki polimer filmin katı hal parlak kırmızı-turuncu renkli görüntüsüdür. PRDC polimerinin floresans spektrumu yüzeyin floresans görüntüsü ile de desteklenmiştir.



Şekil 3. 63: PRDC polimer filmin a) flourimetrik emisyon spektrumu b) floresans mikroskobu ile yüzey görüntüsü

### 3.13 PRDC Polimerinin Floresans Glukoz Biyosensörü Olarak Kullanılması

Sentezi, karakterizasyonu, elektrokimyasal polimerizasyonu, elektrokromik özellikleri başarıyla tamamlanan RDC' nin, türevi RD-CZ' nin civa sensörü özelliği göstermiş olmasından dolayı, metal duyarlılığı incelenmiştir. Ancak gerek yapıya bağlanan karbazolün RD-CZ'de ki gibi uzun zincire sahip olmayışı, gerek karbazolün konjuge yapısı bu maddeyi daha rijit kılmış ve ne monomerde ne de polimerinde metal hassaslığı gözlenmemiştir. Monomerin ve hatta polimerinin floresans karakteri bu polimerin floresans modifiye elektrot olarak kullanılmasına fırsat vermiştir. Bu sebeple, literatürde az bulunan elektrokimyasal polimerleştirilmiş olan polimer filmin floresans özelliğinden yararlanarak glukoz biyosensörü çalışması başarıyla gerçekleştirilmiş, çalışmanın bu kısmı Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Biyokimya Bölümü ile ortak olarak yürütülmüştür.

#### 3.13.1 Fluorimetrik Glukoz Biyosensörü Platformunun Oluşturulması

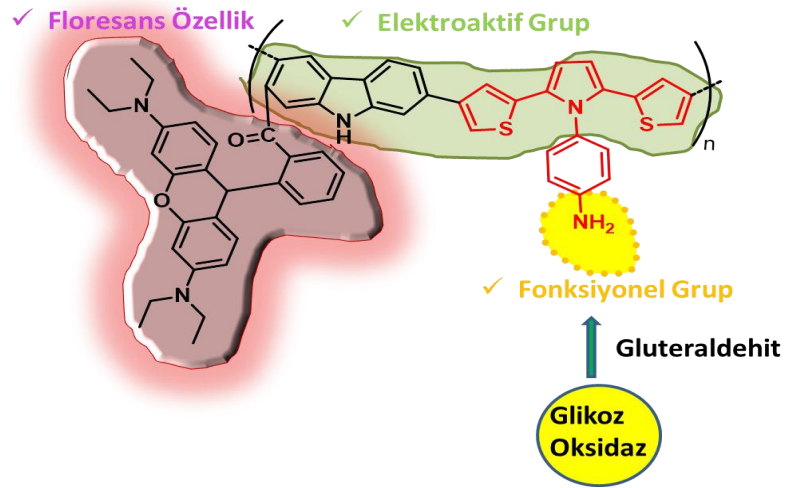
Bu çalışma için sensör platformu oluşturabilmek için gereken özellikler şunlardır:

1- İTO yüzeyinde elektrokimyasal olarak polimerleştirildiğinde floresans özellik gösteren özgün monomer

2- Polimer yüzeyine enzimin gluteraldehit yardımıyla çapraz bağlanabilmesi için (-NH<sub>2</sub>) gibi fonksiyonel grup

3- Farklı pH' da ki tampon çözeltiler içinde yürütülen deney koşullarına uyum sağlayabilecek yüksek film kalitesine sahip polimer film

Bu kapsamda RDC monomeri yapısında (-NH<sub>2</sub>) grubu içeren SNS kodlu malzemeyle (4:1) oranında İTO yüzeyinde elektrokimyasal kopolimerleştirilmiştir. (P(RD-co-SNS)). Kopolimerin eksitasyon emisyon değerleri belirlenmiş, floresans şiddetin ve film kalitesinin çalışmalar için yeterli olduğu gözlemlendikten sonra enzim immobilizasyonu fonksiyonel amin grubu üzerinden çapraz bağlanma ile gerçekleşmiştir. Şekil 3.64' de oluşturulan platformun yapısı gösterilmektedir. Sensör çalışmalarına başlamadan önce hem kopolimerin hem de enzim immobilize edilmiş sensör platformunun karakterizasyonları yapılmıştır.



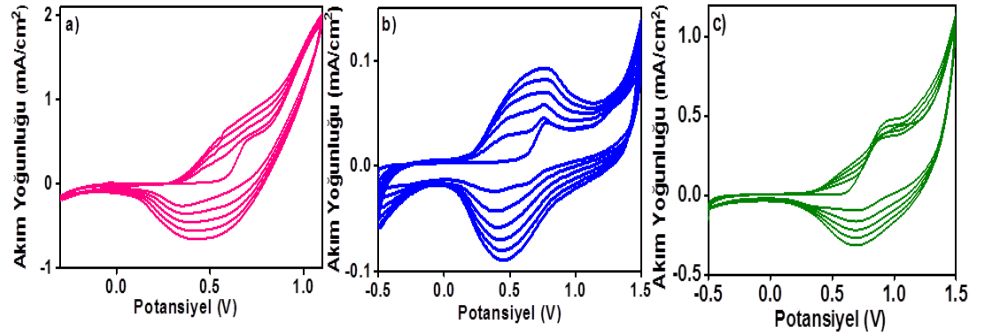
Şekil 3. 64: Florimetrik Glukoz Biyosensörü İçin Oluşturulan Platformun Yapısı



### 3.13.2 P(RD-co-SNS) Kopolimerinin Karakterizasyonu

#### 3.13.2.1 Dönüşümlü Voltametri

Kopolimerin karakterizasyonu için öncelikle kopolimer yapısına katılan maddelerin ayrı ayrı dönüşümlü voltametri grafikleri (CV) incelenmiştir. Karşıt elektrot olarak Pt telin, referans elektrot olarak gümüş telin kullanıldığı hücre içinde farklı destek elektrolitler ve farklı çözücülerde polimerleştirme denemeleri yapılmıştır. En uygun polimerleştirme ortamı DCM ve TBAPF<sub>6</sub> destek elektrolit varlığında gerçekleşmiş, -0.5V/1.5V aralığında 100 mV/s tarama hızıyla CV grafiği alınmıştır (Şekil 3.65). Kopolimer yapısına katılan maddelerin CV grafikleri incelendiğinde, Tablo 3' de gösterilen redoks potansiyellerinin sayısal değerinin birbirinden farklı olduğu gözlenmiştir. Bu sayede kopolimerizasyon CV tekniği ile kanıtlanmıştır.



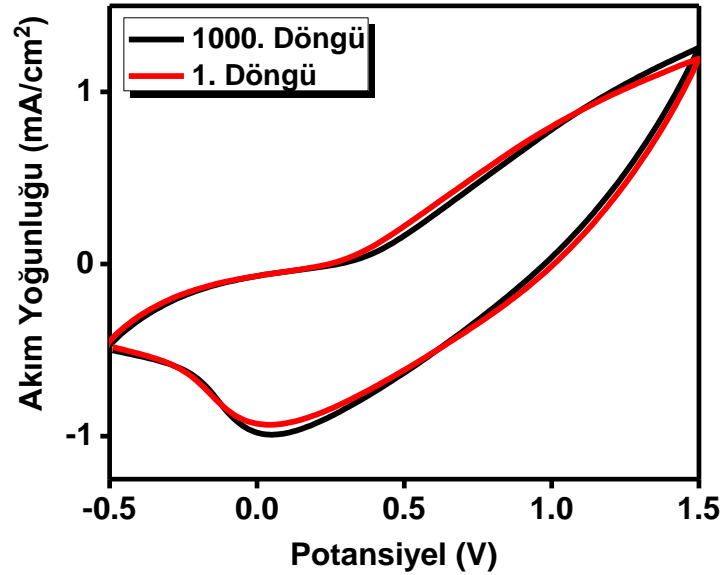
Şekil 3. 65: P(RD-co-SNS) kopolimer yapısına katılan maddelerin CV grafiklerinin karşılaştırılması

Tablo 3: P(RD-co-SNS) kopolimer yapısına katılan maddelerin redoks potansiyellerinin karşılaştırılması

	PRDC	PSNS	P(RD-co-SNS)
<b>Yük Pot.</b>	0.54	0.70	0.89
<b>İnd Pot.</b>	0.43	0.48	0.70

### 3.13.2.2 Elektrokimyasal Kararlılık

P(RD-*co*-SNS) kopolimerin elektrokimyasal kararlılığını test etmek için, 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DCM destek elektrolit çözücü sisteminde, -0.5 V/1.5 V aralığında 100 mV/s tarama hızıyla İTO elektrot üzerinde 5 döngü dönüşümlü voltametri ile hazırlanan kopolimer filme monomersiz çözücü sisteminde -0.5 V/1.5 V arasında 500 mV / sn 'lik bir tarama hızı ile 1000 döngü potansiyel uygulanmıştır (Şekil 3.66). 1000. döngü sonrası polimer filmde yüklenen yük miktarı % 96 kararlılık göstermiştir. Bu sonuç P(RD-*co*-SNS) kopolimer filminin çevresel faktörlerden çok etkilenmediğini, sensör uygulamaları için ideal bir platform oluşturabileceğini kanıtlamaktadır.

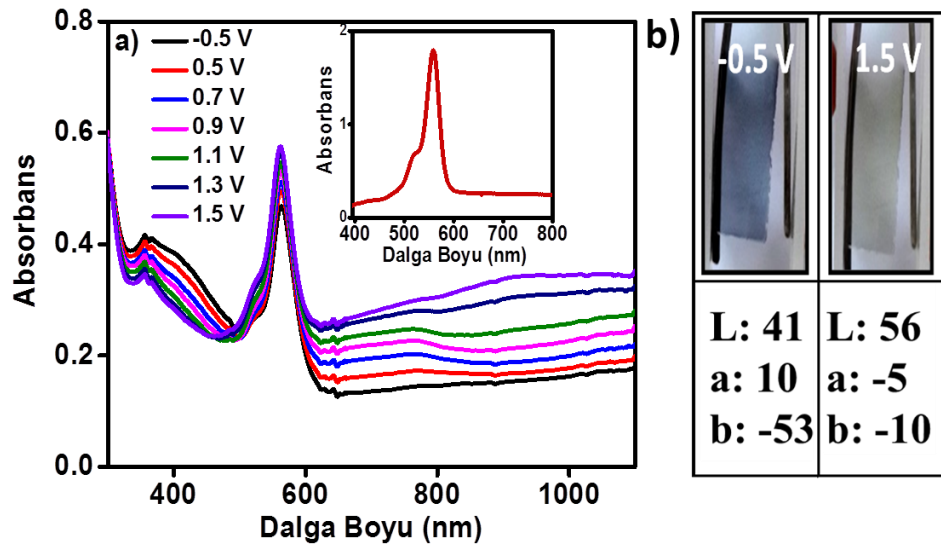


Şekil 3. 66: P(RD-*co*-SNS) filminin elektrokimyasal kararlılığı

### 3.13.2.3 Spektroelektrokimyasal Özellikler

0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DCM destek elektrolit çözücü sisteminde, -0.5 V/1.5 V aralığında 100 mV/s tarama hızıyla İTO elektrot üzerinde 5 döngü dönüşümlü voltametri ile hazırlanan P(RD-*co*-SNS) kopolimer film, monomersiz çözücü sistemine alınmıştır. Yıkanan polimer filmin monomersiz ortamda aynı çözücü sisteminde farklı potansiyellerde Şekil 3.67.a' da gösterilen UV-spektrumları

alınmış,  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerine ait maksimum dalga boyları ( $\lambda_{\max}$ ) ölçülmüştür. P(RD-co-SNS)' in spektroelektrokimya grafiğinden  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerine ait maksimum dalga boyu ( $\lambda_{\max}$ ) 357 nm ve bu geçişlere ait bant boşluğu enerjisi ( $E_g$  değeri) 1.91 eV olarak ölçülmüştür. P(RD-co-SNS) polimer filmi uygulanan potansiyellere bağlı renk değişimi göstermektedir. P(RD-co-SNS) film uygulanan -0.5 V'luk potansiyelde mavi, 1.5 V'luk potansiyelde açık gri elektrokromik özellik göstermiştir. 0.3 V' dan 1.5 V'a kadar artan potansiyellerde  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerine ait absorpsiyon piki azalmış, yaklaşık 800 nm' de giderek artan absorpsiyon bandları gözlenmeye başlamıştır. Ancak yaklaşık 500 nm'lerde gözlenen absorpsiyon piki Şekil 3.67.a iç grafikte de gösterildiği Rodamin B reaktantının DCM içindeki absorpsiyonudur. Farklı potansiyeller uygulanan polimer filmlere kolorimetri çalışması yapılarak L, a, b değerleri bulunmuştur. Polimerin redoks renkleri Şekil 3.67.b' de gösterilmiştir.

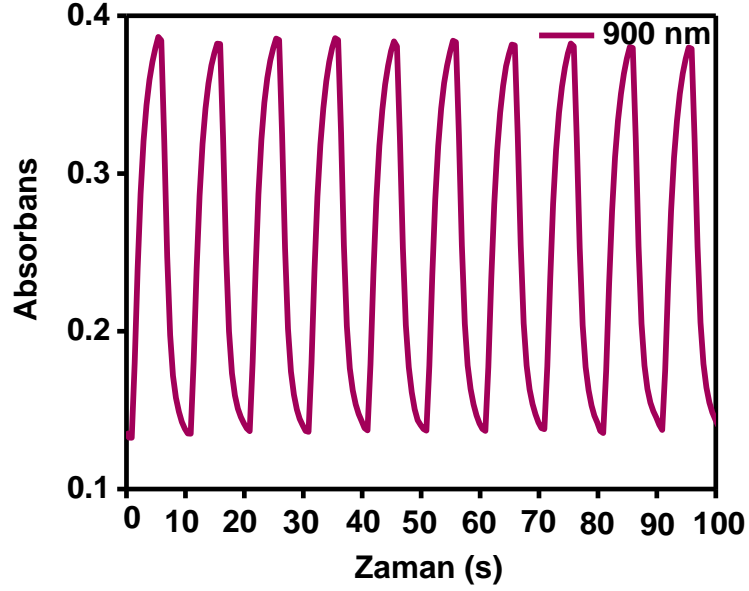


Şekil 3. 67: a) P(RD-co-SNS) filminin a) UV Spektrumu b) redoks renkleri

### 3.13.2.4 Renk Değişirme Zamanının Belirlenmesi

Elektrokromik polimerin renk değiştirme zamanı (tepki zamanı) belirlenmesi için kopolimerin maksimum dalga boyu gösterdiği 900 nm' de 5 saniye indirgenmiş halin potansiyeli -0.5 V, 5 saniye yükseltgenmiş halin potansiyeli 1.5 V ardışık olarak uygulanmıştır. Bu durumlar arasındaki absorpsiyon farkından % geçirgenlik (%T) zaman farkından da polimerin renk değiştirme zamanı hesaplanmıştır. Şekil

3.68' de gösterilen iki potansiyel arasındaki geçirgenlik % 29 olarak bulunmuştur. Aynı zamanda bu iki potansiyel arasında tepki zamanı 1.5 s. olarak ölçülmüştür. Bu grafikten de kopolimerin stabilitesinin çok yüksek olduğu, sensör çalışması için uygun bir platform olduğu gözlenmektedir.



Şekil 3. 68: P(RD-co-SNS) filminin yükseltgen hal ile nötral hal arasındaki 900 nm’de absorbans değişimi

### 3.13.3 Floresans Enzim Sensöründe Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

**Kopolimer çözeltisi:** 1 mg SNS, 4 mg RDC 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> destek elektrolit içeren 10 ml DCM çözeltisi içinde hazırlanmıştır.

**Enzim Çözeltisi:** 1 mg glukoz oksidaz (GOx), pH=6 olan 50 mM Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O (PBS) tamponunda (10 µl) çözülmüştür.

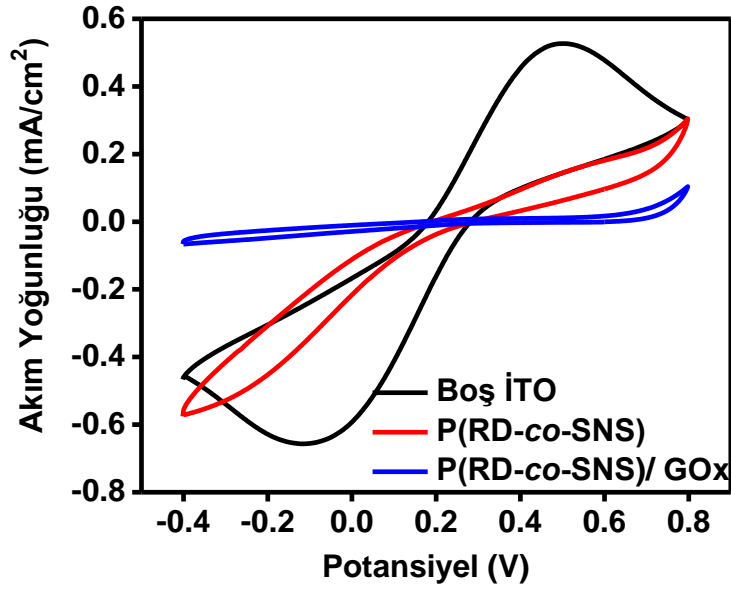
**Gluteraldehit Çözeltisi:** % 25’ lik stok çözeltiden % 1’ lik çözelti pH=6 olan 50 mM Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O tamponunda hazırlanmıştır.

### 3.13.4 Sensör Platformunun Hazırlanması

Hazırlanan kopolimer çözeltisi karşıt elektrot olarak Pt telin, referans elektrot olarak gümüş telin kullanıldığı hücre içine alınmış, kopolimerizasyon karanlık ortamda -0.5 V 1.5 V aralığında 100 mV/s tarama hızıyla İTO elektrot üzerinde 10 döngü dönüşümlü voltametri ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan floresans modifiye elektrot DCM ile yıkanmıştır. 10 µl enzim çözeltisi 10 µl gluteralehit çözeltisiyle karıştırılıp (20 µl) kopolimer ile modifiye edilmiş elektrot yüzeyine immobilize edilmiştir. İmmobilizasyon sırasında enzim gluteralehit çözeltisini köpürtmemeye ve yüzeyin tamamını kaplamaya özen gösterilmiştir. Hazırlanan modifiye elektrotlar karanlık ortamda kurutulmuştur.

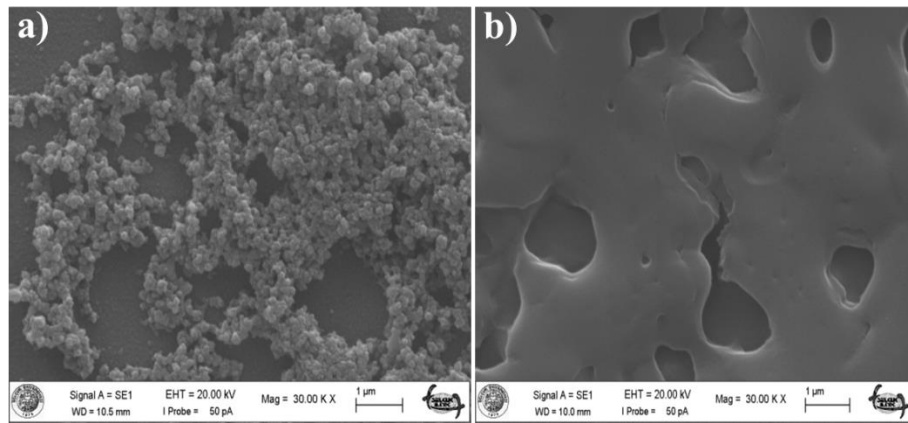
### 3.13.5 Sensör Platformunun Karakterizasyonları

Glukoz oksidaz enziminin P(RD-co-SNS) kopolimer yüzeyine gluteralehit ile çapraz bağlanıp immobilize olduğunu kanıtlamak için kopolimer film ve enzimli kopolimer filmin karşılaştırılması CV, SEM ve floresans mikroskobu görüntüleriyle yapılmıştır. İlk olarak boş İTO, P(RD-co-SNS) kopolimeri ve enzim immobilize edilmiş P(RD-co-SNS)/GOx elektrotları 0.1 M KCl ve 5.0 mM K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> içeren pH 7.4 PBS tamponunda -0.4 V ile 0.8 V arasında dönüşümlü voltametriye tabi tutulmuştur. Şekil 3.69'dan da anlaşılacağı gibi boş İTO CV grafiğinde (siyah çizgi) çözeltideki ferrosen probunun pikleri olan keskin yükseltgenme ve indirgenme pikleri gözlenmektedir. İTO yüzeyine kaplanan kopolimer filmin (kırmızı çizgi) elektroaktif alanında gözlenen düşüş İTO yüzeyinde gerçekleşen kopolimerizasyonun kanıtıdır. Son olarak enzimli yüzeyin CV grafiği incelendiğinde (mavi çizgi) ise kopolimer yüzeyindeki fonksiyonel amin grubunun aktif olduğu ve elektroaktif olmayan GOx enziminin kopolimer yüzeyine tamamen bağlandığı görülmektedir.



Şekil 3. 69: Boş İTO, kopolimer ve enzim immobilize edilmiş kopolimerin 0.1 M KCL ve 5.0 mM  $K_4Fe(CN)_6$  içeren pH 7.4 PBS tamponundaki CV grafiklerinin karşılaştırılması

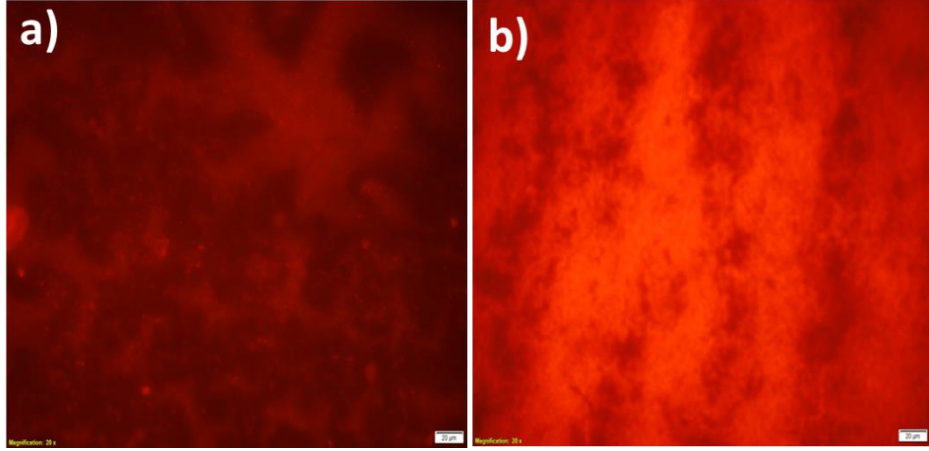
Enzimli yüzeyin karakterizasyonu SEM analizi ile incelendiğinde ise kopolimer yüzeyindeki (Şekil 3.70.a) elektroaktif grupların varlığı küresel tanecikli görüntüden anlaşılırken, enzim immobilize edilmiş yüzeyde (Şekil 3.70.b) enzim tabakasının oluşturduğu tabaka dikkat çekmektedir. Bu sonuç da yine kopolimer yüzeyindeki fonksiyonel amin grubunun aktif olduğunu ve elektroaktif olmayan GOx enziminin kopolimer yüzeyine tamamen bağlandığını kanıtlamaktadır.



Şekil 3. 70: a) Kopolimer b) enzim immobilize edilmiş kopolimer yüzeylerinin SEM görüntüleri

Kopolimer ile enzimli yüzeyin floresans görüntüsü karşılaştırıldığında ise kopolimerin görüntüsü kırmızı iken (Şekil 3.71.a), enzim immobilize edilmiş

yüzeyin görüntüsü glukoz oksidaz yapısındaki FAD gruplarından dolayı turuncuya (Şekil 3.71.b) dönüşmüştür.



Şekil 3. 71: a) Kopolimer b) enzim immobilize edilmiş kopolimer yüzeylerinin floresans mikroskobu görüntüleri

### 3.13.6 Fluorimetrik Glukoz Biyosensörünün Mekanizması

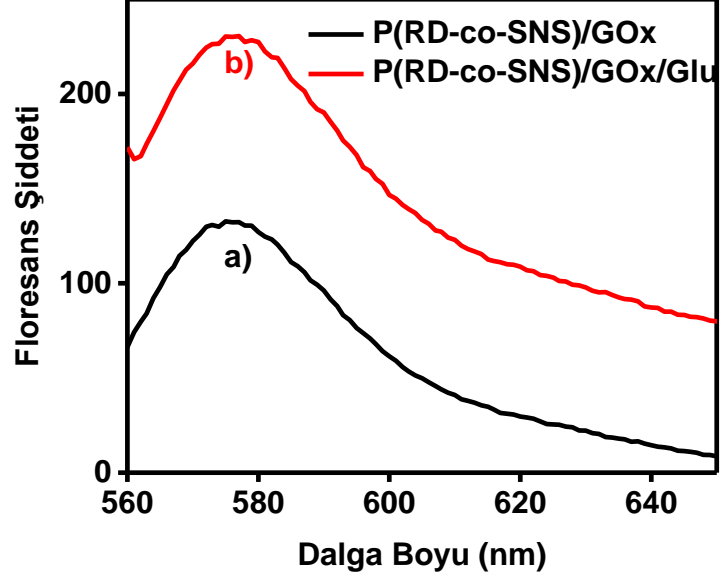
P(RD-co-SNS) kopolimeri ve enzim immobilize edilmiş P(RD-co-SNS)/GOx elektrodu başarılı bir şekilde hazırlanıp iki yüzeyin karakterizasyonu başarılı bir şekilde yapıldıktan sonra, P(RD-co-SNS)/GOx sensör platformunun floresans emisyonu alınmıştır. Sensör platformu 482 nm' de eksitasyon 575 nm' de emisyon yapmıştır. Hazırlanan bu platformun üzerine derişimi belirli glukoz çözeltisi eklenmiştir. Glukoz varlığında floresans şiddetinde artış gözlenmiştir (Şekil 3.72). Ayrıca glukoz derişimi arttıkça da enzimli kopolimer yüzeyinin floresans şiddeti de artmıştır.

Bu çalışmanın temel mekanizması, elektrot yüzeyindeki enzimin ortamdaki oksijeni kullanarak glukozu glukonik asite dönüştürürken oksijenin sönümlendiği floresans şiddetinin artmasına dayanmaktadır.

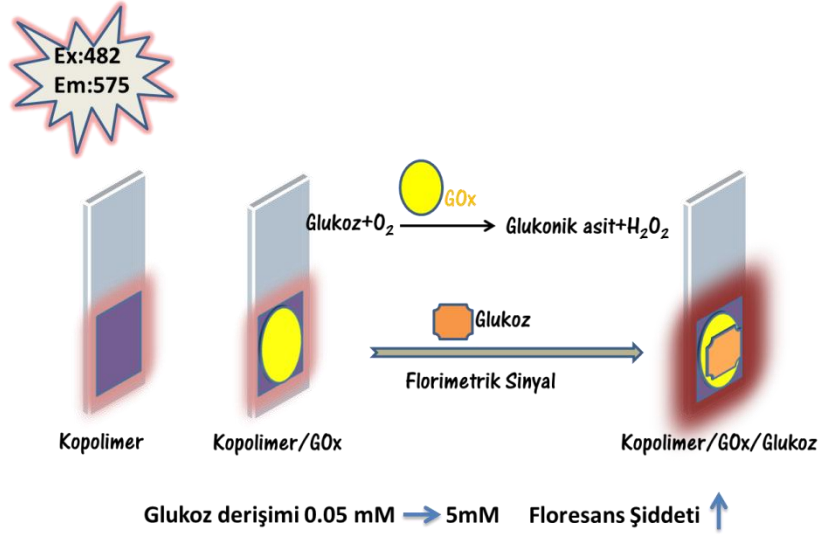


Bu işlem gerçekleşirken kopolimer yüzeyindeki floresanslığı kısmen sönümlenmiş olan oksijen glukoz yardımıyla ortamdaki uzaklaştıkça yani glukoz

derişimi arttıkça floresans şiddeti de artar. Mekanizmayı anlatan görsel Şekil 3.73' de bulunmaktadır (Odaci ve diğ. 2007).



Şekil 3. 72: a) P(RD-co-SNS)/GOx b) Glukoz (1 mM) varlığında P(RD-co-SNS)/GOx platformunun 50 Mm pH=5 PBS içindeki floresans spektrumu

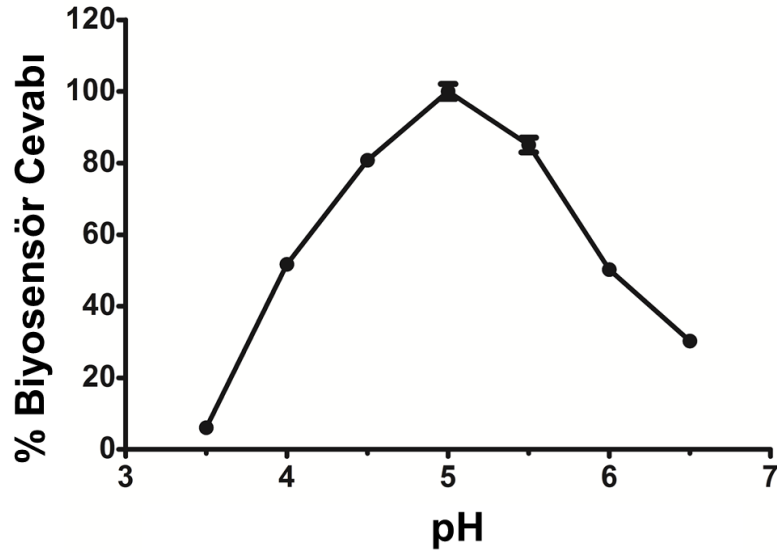


Şekil 3. 73: P(RD-co-SNS) kopolimerinin florimetrik glukoz biyosensörü mekanizması



### 3.13.7 P(RD-co-SNS)/GOx Floresans Glukoz Biyosensörünün Çalışma Koşullarının Optimizasyonu

P(RD-co-SNS)/GOx floresans glukoz biyosensörü yüzeyinde immobilize olan GOx enziminin en etkin çalıştığı optimum pH' ı belirlemek amacıyla 50 mM sodyum fosfat ve sodyum asetat çözeltileri kullanılarak 3.5 - 6.5 pH aralığında farklı tamponlar hazırlanmış, en iyi biyosensör cevabının hangi pH değeri ile alındığı belirlenmiştir. Floresans ölçüm üzerinden en yüksek biyosensör cevabı pH 5.0 50 mM asetat tamponunda alınmıştır (Şekil 3.74).



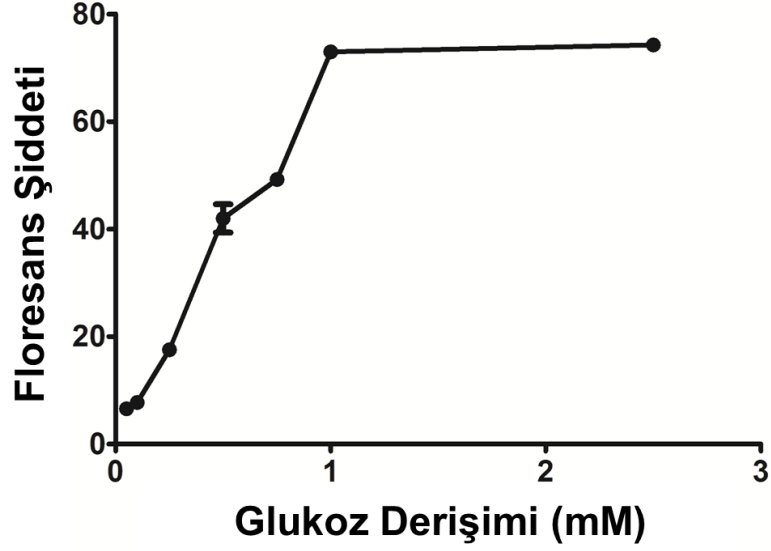
Şekil 3. 74: P(RD-co-SNS)/GOx floresans glukoz biyosensörü cevabı üzerine pH'nın etkisi

### 3.13.8 P(RD-co-SNS)/GOx Floresans Glukoz Biyosensörünün Karakterizasyonu

#### 3.13.8.1 Doğrusal Tayin Aralığı

Geliştirilen P(RD-co-SNS)/GOx floresans glukoz biyosensörünün biyoaktif tabaka bileşenleri ve çalışma koşullarının optimizasyonu sonrası karakterizasyonu amacıyla standart grafikler çizilerek glukoz ölçüm aralığı belirlenmiştir. Hazırlanan

sensör platformunun farklı substrat derişimlerinde biyosensör cevabını incelemek amacıyla glukozun farklı derişimleri kullanılmıştır. Belirlenen çalışma koşullarında, farklı substrat derişimlerinde elde edilen biyosensör cevapları Şekil 3.75’de verilmiştir. 0.05-1.0 mM glukoz derişimi aralığında doğrusallık gözlenmiştir.



Şekil 3. 75: P(RD-co-SNS)/GOx floresans glukoz biyosensörünün değişen glukoz derişimindeki floresans şiddet ölçümleri ( 50 Mm sodyum asetat tamponu, pH=5.0)

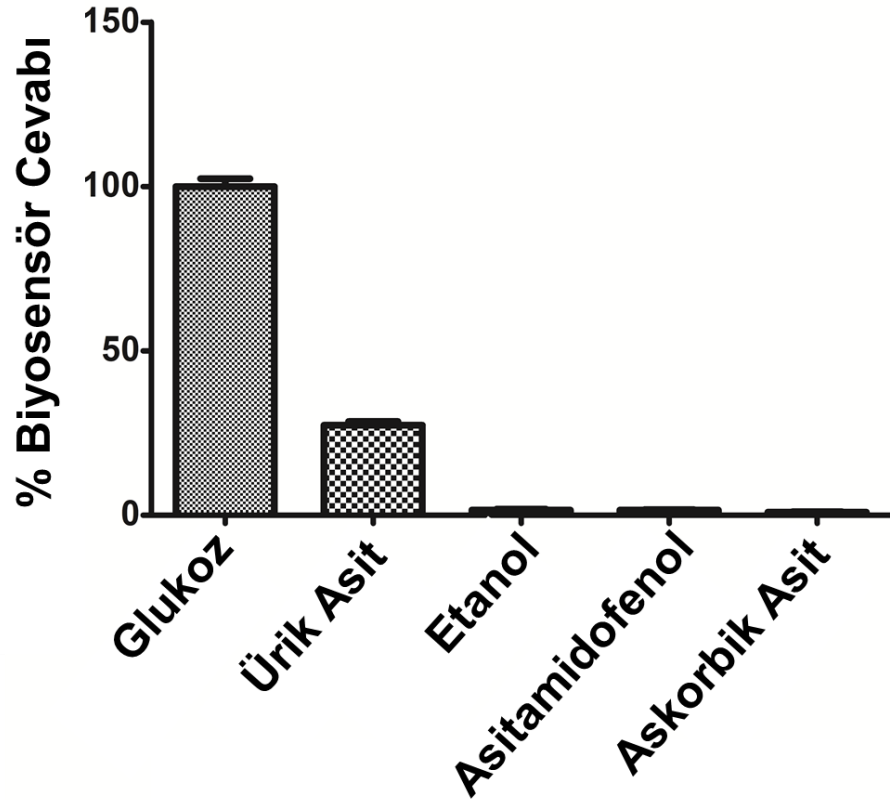
### 3.13.8.2 Analiz Sonuçlarının Tekrarlanabilirliği

P(RD-co-SNS)/GOx floresans glukoz biyosensörünün belirli glukoz derişimlerinde, pH=5 çalışma tamponu ve çalışma sıcaklığında tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Bu amaçla, doğrusal tayin aralığına giren glukoz derişimi (0.05 mM) seçilerek tekrarlı 10 ölçüm alınmıştır. Tekrarlanan ölçümler sonrasında kalibrasyon grafikleri yardımıyla glukoz derişimi saptanmıştır. Bu işlemler sonrasında P(RD-co-SNS)/GOx floresans glukoz biyosensörünün standart sapması (S.D)  $\pm 0.010$  mM (n=10) ve varyasyon katsayısı (c.v) % 3.053 olarak bulunmuştur.

### 3.13.8.3 Girişim Etkisi

Enzim sensörlerinin farklı örneklerde kullanılabilirliğini kısıtlayan en önemli etmenlerden biri de ortamda girişim yapabilecek bileşiklerin bulunmasıdır. Örneğin alkollü içeceklerde glukoz tayini yaparken etanol ve meyve sularında glukoz tayini yaparken fenolikler potansiyel girişimci bileşiklerdir. Yine kan ya da idrarda glukoz tayini yaparken de ürik asit girişim yapabilecek bir bileşendir. P(RD-co-SNS)/GOx enzim sensörünün asitamidofenol, askorbik asit, etanol ve ürik asit bileşiklerinin biyosensör cevabına etkisi test edilmiştir.

Şekil 3.76'da görüldüğü gibi P(RD-co-SNS)/GOx sensörünün floresans glukoz tayininde 0.25 mM derişimdeki etanol, askorbik asit, asitamidofenol girişim yapmazken, ürik asit % 24' lük girişim yapmıştır.



Şekil 3. 76: P(RD-co-SNS)/GOx floresans glukoz biyosensör cevabına ürik asit, etanol, asitamidofenol ve askorbik asit bileşiklerinin etkisi

## 4. SONUÇLAR

Doktora tezi kapsamında tez amacına uygun olarak yapısında konjuge çift bağ içeren elektroaktif monomer gruplar ile floresans özellik gösteren spesifik maddeler inert şartlarda reaksiyona sokulmuş ve floresans grup içeren sırasıyla CZD, ED, PR-SNS, RD-CZ ve RDC kodlu iletken monomerler sentezlenmiştir.

CZD kodlu, dansil klorür floresans grubunu içeren karbazol türevi özgün monomer başarıyla sentezlenmiştir. <sup>1</sup>H-NMR, FTIR analizleriyle monomer yapısı karakterize edilmiştir. CZD monomeri DCM çözeltisi içinde 437 nm’de floresans emisyon şiddeti göstermiştir. Ayrıca elektronca zengin karbazol ve sülfö grupları içeren CZD monomeri çeşitli metal iyonlarıyla etkileşime sokulmuş, yapıdaki dansil grubu sayesinde etkileşim fluorimetrik bir sinyalle saptanmıştır. CZD monomeri, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> iyonlarından sadece Zn<sup>2+</sup> iyonuna seçimlilik göstermiş, CZD’nin floresans şiddetinde sönümlenme gözlenmiştir. CZD LiClO<sub>4</sub>/ACN ortamında elektrokimyasal olarak İTO yüzeyinde polimerleştirilmiş, SEM analiziyle yüzey karakterizasyonu yapılmıştır. PCZD’ nin redoks özellikleri dönüşümlü voltametri ile incelenmiştir. Spektroelektrokimya deneyleri ile PZCD’nin E<sub>g</sub> değeri 2.59 eV, tepki süresi ise 1.5 s. olarak bulunmuştur. Ayrıca polimerin floresanslığı da elektrokimyasal olarak çözülmüş PCZD’nin NMP içinde çözülmesiyle 492 nm’ de gözlenen floresans emisyon şiddetiyle kanıtlanmıştır.

ED kodlu dansil klorür floresans grubunu içeren karbazol türevi özgün monomer başarıyla sentezlenmiştir. <sup>1</sup>H-NMR, FTIR analizleriyle monomer yapısı karakterize edilmiştir. ED monomeri DCM çözeltisi içinde 535 nm’de floresans emisyon şiddeti göstermiştir. ED monomeri için de Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> iyonlarına karşı metal seçimliliği deneyi yapılmış ancak hiçbir seçimlilik görülmemiştir. ED, CZD ile aynı floroför grubu içermesine rağmen CZD’ ye göre metal ile etkileşecek grupların azlığı sebebiyle metal etkileşimi gözlenmemiştir. ED LiClO<sub>4</sub>/ACN ortamında elektrokimyasal olarak İTO yüzeyinde polimerleştirilmiş, SEM analiziyle yüzey karakterizasyonu yapılmıştır. PED’ in redoks özellikleri dönüşümlü voltametri ile incelenmiştir. Spektroelektrokimya deneyleri ile PED’ in E<sub>g</sub> değeri 3.35 eV, tepki süresi ise 2 s. olarak bulunmuştur. Elektrokimyasal olarak

polimerleştirilmiş PED çözünebilir hale getirilemediğinden dolayı, polimerin floresanslığı floresans mikroskopuyla kanıtlanmıştır. İTO yüzeyindeki polimer filmin floresans emisyon spektrumu 540 nm’ de gözlenmiştir.

PR-SNS kodlu 1-piren karboksaldehit grubunu içeren SNS türevi özgün malzeme başarıyla sentezlenmiştir. <sup>1</sup>H-NMR, FTIR analizleriyle monomer yapısı karakterize edilmiştir. PR-SNS monomeri DCM çözeltisi içinde 413 nm’de floresans emisyon şiddeti göstermiştir. PR-SNS monomerinin yapısındaki Schiff bazı dolayısıyla Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> iyonlarına karşı seçiciliği araştırılmıştır. PR-SNS Hg<sup>2+</sup> iyonunun ağır atom etkisinden dolayı Hg<sup>2+</sup> ile hiç bir floresans etkileşim göstermezken, kullanılan diğer iyonların floresans şiddetini sönmülemiş ve de dalga boylarını daha düşük enerjili dalga boyuna kaydırmıştır. PR-SNS TBAPF<sub>6</sub>/DCM ortamında elektrokimyasal olarak İTO yüzeyinde polimerleştirilmiş, SEM analiziyle yüzey karakterizasyonu yapılmıştır. P(PR-SNS)’ in redoks özellikleri dönüşümlü voltametri ile incelenmiştir. Spektroelektrokimya deneyleri ile P(PR-SNS)’ in E<sub>g</sub> değeri 2.13 eV, tepki süresi ise 1.25 s. olarak bulunmuştur. PR-SNS monomerinin yapısı gereği metal iyonlarına yaptığı seçicilik P(PR-SNS) polimerine de uygulanmış literatürde benzer örneği fazla bulunmayan elektrokimyasal polimerleştirilmiş iletken polimerle yapılan metal iyonu sensörü çalışması başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, P(PR-SNS) polimeriyle potansiyometrik Fe<sup>3+</sup> sensörü yapılmış, sensörün tayin edebileceği Fe<sup>3+</sup> iyonu derişimi 1.73x10<sup>-7</sup> M olarak bulunmuştur. Hazırlanan potansiyometrik Fe<sup>3+</sup> sensörünün tekrarlanabilirlik, yeniden üretilebilirlik ve sensör ömrü gibi karakterizasyonları yapılmıştır.

RD-CZ kodlu, rodamin floresans grubunu içeren karbazol türevi özgün monomer başarıyla sentezlenmiştir. <sup>1</sup>H-NMR, FTIR analizleriyle monomer yapısı karakterize edilmiştir. RD-CZ monomeri DCM çözeltisi içinde 587 nm’de floresans emisyon şiddeti göstermiştir. RD-CZ monomeri için Cr<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> iyonlarına karşı metal seçiciliği deneyi yapılmış ancak hiçbir seçicilik görülmemiştir. RD-CZ TBAPF<sub>6</sub>/DCM ortamında elektrokimyasal olarak İTO yüzeyinde polimerleştirilmiş, SEM analiziyle yüzey karakterizasyonu yapılmıştır. P(RD-CZ)’ nin redoks özellikleri dönüşümlü voltametri ile incelenmiştir. Spektroelektrokimya deneyleri ile P(RD-CZ)’ in E<sub>g</sub> değeri 2.62 eV, π-π\* geçişlerine ait tepki süresi ise 2 s ve maksimum dalga boyu olan 680 nm’ de ki tepki süresi ise

1.5 s olarak bulunmuştur. P(RD-CZ) polimer filmi ile iletken polimerin elektrokimyasal olarak kaplanmasıyla oluşturulmuş sensör platformuyla literatürde benzer örneği bulunmayan potansiyometrik, kolorimetrik ve voltametrik yöntemle  $Hg^{2+}$  iyonu tayini yapılmıştır. P(RD-CZ) polimerinin multi sinyalle verdiği sensör cevaplarıyla  $Hg^{2+}$  iyonu derişimleri tayin edilmiş, potansiyometrik ölçümle  $9.77 \times 10^{-8}$  M, kolorimetrik ölçümle  $3.16 \times 10^{-8}$  M, voltametrik ölçümle  $1 \times 10^{-7}$  M gibi düşük  $Hg^{2+}$  derişimleri tayin edilmiştir.

RDC kodlu, rodamin floresans grubunu içeren karbazol türevi özgün monomer başarıyla sentezlenmiştir.  $^1H$ -NMR, FTIR analizleriyle monomer yapısı karakterize edilmiştir. RD-CZ monomeri DCM çözeltisi içinde 598 nm'de floresans emisyon şiddeti göstermiştir. RD-CZ monomeri için  $Cr^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  iyonlarına karşı metal seçimliliği deneyi yapılmış ancak hiçbir seçimlilik görülmemiştir. RDC TBAPF<sub>6</sub>/DCM ortamında elektrokimyasal olarak İTO yüzeyinde polimerleştirilmiş, SEM analiziyle yüzey karakterizasyonu yapılmıştır. PRDC' nin redoks özellikleri dönüşümlü voltametri ile incelenmiştir. Spektroelektrokimya deneyleri ile PRDC' in  $E_g$  değeri 2.48 eV, tepki süresi ise 1.6 s olarak bulunmuştur.

RDC yapısındaki rodamininden ve benzer türevi RD-CZ'nin  $Hg^{2+}$  seçimliliği göstermiş olmasından dolayı metal iyonu sensörü çalışmalarında kullanılmıştır. Ancak gerek yapıya bağlanan karbazolün RD-CZ'de ki gibi uzun zincire sahip olmayışı, gerek karbazolün konjuge yapısı bu maddeyi daha rijit kılmış ve ne monomerde ne de polimerinde metal hassaslığı gözlenmemiştir. Monomerin ve hatta polimerinin floresans karakteri bu polimerin floresans modifiye elektrot olarak kullanılmasına fırsat vermiştir. Bu sebeple, literatürde az bulunan elektrokimyasal polimerleştirilmiş olan polimer filmin floresans özelliğinden yararlanarak glukoz biyosensörü çalışması başarıyla gerçekleştirilmiştir. Sensör sisteminin temel mekanizması elektrot yüzeyindeki enzimin ortamdaki oksijeni kullanarak glukozu glukonik asite dönüştürürken oksijenin sönmlediği floresans şiddetinin artmasına dayanmaktadır. Nitekim hazırlanmış PRDC kaplı modifiye elektrotla artan glukoz konsantrasyonlarında alınan floresans emisyon şiddetinin artmasına dayalı sonuçlar alınmıştır. Hazırlanan sensör platformunun doğrusal tayin aralığı 0.05-1.0 mM olarak bulunmuş, tekrarlanabilirlik, girişimci testi ile sensör karakterize edilmiştir.

Son olarak ise doktora tezi kapsamında deneysel çalışmalardan edindiğim tecrübelerine göre, hedeflenen çalışmalar şunlardır:

Monomer sentezinde seçilecek reaktantlar arasında özel olarak metal iyonlarına duyarlı gruplar tercih edilip daha spesifik seçimlilik sağlanabilir ve bu maddenin monomerinden ya da polimerinden elde edilecek sensör sistemleriyle daha kapsamlı çalışmalar yapılabilir.

Tez kapsamında tasarlanan sensörler ağır metal iyonu içeren atık sularda ya da ağır metal iyonlarına maruz bırakılmış canlı hücrelerde kullanılıp tayin edilebilen metal iyonu derişimi hesaplanabilir.

Floresans özellik gösteren polimer yüzeyler biyokimyasal sensörler için uygun platform oluşturabilirler. Bu kapsamda hazırlanan sensör platformları kanserli hücre dedeksiyonunda görüntüleme aracı olarak kullanabilirler.

## 5. KAYNAKLAR

Ak, M. et al, "Optoelectrochemical properties of poly(5,12-dihydrothieno[1,4] dioxocino[6,7-b]quinoxaline- co -2,2 bithiophene) and its electrochromic device application", *Smart Mater. Struct.*, 16, 2621, (2007).

Ak, M., Tanyeli, C., Akhmedov, M.I., Toppare, L., "Optoelectrochemical properties of the copolymer of 2,5-di(4-methylthiophen-2-yl)-1-(4-nitrophenyl)-1H-pyrrole monomer with 3,4-ethylenedioxythiophene" *Thin Solid Films*, 516, 4334-4341, (2008).

Ak, M., Ak, M. S., Kurtay, G., Güllü, M., Toppare, L., "Synthesis and electropolymerization of 1,2-bis(thiophen-3-ylmethoxy)benzene and its electrochromic properties and electrochromic device application", *Solid State Sci.* , 12, 1199–1204, (2010).

Ak, M.; Durmus, A.; Toppare, L. "Synthesis and characterization of poly(N-(2-(thiophen-3-yl)methylcarbonyloxyethyl)maleimide)and its spectroelectrochemical properties", *J. Appl. Electrochem.* , 37, 729–735, (2007).

Akpınar, H., Cevher, Ş. C., Wei, L., Cirpan, A., Wong, B. M., Venkataraman, D., Lahti, P. M., "Poly((2-alkylbenzo[1,2,3]triazole-4,7-diyl)vinylene)s for organic solar cells", *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 53, 1539–1545, (2015).

Alexeev, Y. E., Kharisov, B. I., García, T. C. H., Garnovskii, A. D., "Coordination motifs in modern supramolecular chemistry", *Coord. Chem. Rev.* 254, 794–831, (2010).

Ayrancı, R., Ak, M., "Synthesis of a novel, fluorescent, electroactive and metal ion sensitive thienylpyrrole derivate.", *New J. Chem.* , 40, 8053–8059, (2016).

Ayrancı, R. Ak, M., "Synthesis Of Rhodamine And Carbazole Based Conductive Polymer For Fluorescence And Electrochromic Applications", *Journal of Electrochemical Society*, (in press), (2017).



Ayranci, R., Ak, M., Ocal, S., Karakus M. "Synthesis of new ferrocenyldithiophosphate derivatives: electrochemical, electrochromic, and optical properties", *Designed Monomers and Polymers*, 5551, 1-8, (2016).

Ayranci, R., Ak, M., Karakus, M., Cetisli, H., "The effect of the monomer feed ratio and applied potential on copolymerization: investigation of the copolymer formation of ferrocene-functionalized metallopolymer and EDOT", *Designed Monomers and Polymers*, 19, 545-552, (2016).

Ayranci, R., Demirkol, D. O., Ak, M., Timur, S. "Ferrocene-Functionalized 4-(2,5-Di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)aniline: A Novel Design in Conducting Polymer-Based Electrochemical Biosensors", *Sensors*, 15, 1389–1403, (2015).

Ayranci, R., Soganci, T., Guzel, M., Demirkol, D. O., Ak, M., Timur, S., "Comparative investigation of spectroelectrochemical and biosensor application of two isomeric thienylpyrrole derivatives", *RSC Adv.* 5, 52543–52549, (2015).

Baughman, R. H., "Conducting polymer artificial muscles", *Synth. Met.*, 78, 339–353, (1996).

Bobacka, J., Ivaska, A., "Chemical Sensors Based on Conducting Polymers", *Electroanalysis*, 15, 366–374, (2003).

Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., Burns, P. L., Holmes, A. B. "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", *Nat. (London, United Kingdom)* 347, 539–541, (1990).

Chen, L., McBranch, D. W., Wang, H. L., Helgeson, R., Wudl, F., Whitten, D. G., "Highly sensitive biological and chemical sensors based on reversible fluorescence quenching in a conjugated polymer", *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 96, 12287–12292, (1999).

Ding, W., Xu, J., Wen, Y., Zhang, H., Zhang, J., "Facile fabrication of fluorescent poly(5-cyanoindole) thin film sensor via electropolymerization for detection of Fe<sup>3+</sup> in aqueous solution", *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 314, 22–28, (2016).

Donat, R., Durmaz, Ö., Cetişli, H., "Transportation and kinetic analysis of Mo(VI) ions through a {MDLM} system containing {TNOA} as carrier" *J. Hazard. Mater.*, 295, 17–26, (2015).

Elçin, S., "Yeni Floresan Esaslı Azokaliks[4]Arenlerin Sentezi Ve Metal Sensör Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, (2013).

Espinosa, A., Ta, A., Molina, P., "New Hg 2 + and Cu 2 + Selective Chromo- and Fluoroionophore Based on a Bichromophoric Azine", 11–14, (2005).

Fabbrizzi, L., Licchelli, M., Rabaioli, G., Taglietti, A., "The design of luminescent sensors for anions and ionisable analytes" *Coord. Chem. Rev.* 205, 85–108, (2000).

Gerard, M., Chaubey, A., Malhotra, B. D., "Application of conducting polymers to biosensors" *Biosens. Bioelectron.*, 17, 345–359, (2002).

Goswami, S., Sen, D., Das, N. K., "A New Highly Selective , Ratiometric and Colorimetric Fluorescence Sensor for Cu 2 + with a Remarkable Red Shift in Absorption and Emission Spectra Based on Internal Charge Transfer", *Letters.*, 804–806, (2010).

Göker, S., Hizalan, G., Ileri, M., Hacıoglu, S. O., Toppare, L. "The effect of the different donor units on fluorescent conjugated polymers containing 2,1,3-benzooxadiazole as the acceptor unit", *J. Electroanal. Chem.*, 751, 80–89, (2015).

Grundler, P., "Chemical sensors: An introduction for scientists and engineers" , (2007).

Guzel, M., Karatas, E., Ak, M., "Synthesis and Fluorescence Properties of Carbazole Based Asymmetric Functionalized Star Shaped Polymer" *J. Electrochem. Soc.* , 164, H49–H55, (2017).

Huang, X., Meng, J., Dong, Y., Cheng, Y., Zhu, C., "Polymer-based fluorescence sensor incorporating triazole moieties for Hg<sup>2+</sup> detection via click reaction", *Polymer (Guildf)*, 51, 3064–3067, (2010).

Hulanicki, A., Glab, S., Ingman, F., "Chemical sensors: definitions and classification", *Pure Appl. Chem.*, 63, 1247–1250, (1991).

Irvin, D. J., Reynolds, J. R., "Tuning the band gap of easily oxidized bis(2-thienyl)- and bis(2-(3,4-ethylenedioxythiophene))-phenylene polymers, *Polym. Adv. Technol.*, 9, 260–265, (1998).

Jagur-Grodzinski, "J. Electronically conductive polymers", *Polym. Adv. Technol.*, 13, 615–625, (2002).

Kaewtong, C., Niamsa, N., Pulpoka, B., Tuntulani, T., "Reversible sensing of aqueous mercury using a rhodamine-appended polyterthiophene network on indium tin oxide substrates" *RSC Adv.* 4, 52235–52240, (2014).

Kaiser, J., Illarionov, B., Rohdich, F., Eisenreich, W., Saller, S., den Brulle, J. Van, Cushman, M., Bacher, A., Fischer, M., "A high-throughput screening platform for inhibitors of the riboflavin biosynthesis pathway", *Anal. Biochem.* 365, 52–61, (2007).

Kim, H. N., Guo, Z., Zhu, W., Yoon, J., Tian, H. "Recent progress on polymer-based fluorescent and colorimetric chemosensors" *Chem. Soc. Rev.* 40, 79–93, (2011).

Koyuncu, F. B., "Donör Akseptör Tipi Karbazol İçeren İletken Polimerlerin Sentezi ve Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, (2011).

Leray, I., Habib-Jiwan, J. L., Branger, C., Soumillion, J. P., Valeur, B. "Ion-responsive fluorescent compounds VI. Coumarin 153 linked to rigid crowns for improvement of selectivity" *J. Photochem. Photobiol. a-Chemistry*, 135, 163–169, (2000).

Li, G., Zhu, R., Yang, Y. "Polymer solar cells", *Nat. Photonics*, 6, 153–161, (2012).

Ma, X., Song, F., Wang, L., Cheng, Y. Zhu, C., "Polymer-based colorimetric and "turn off" fluorescence sensor incorporating benzo[2,1,3]thiadiazole moiety for Hg<sup>2+</sup> Detection" *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 50, 517–522, (2012).

MacDiarmid, A. G., Heeger, A. J., "Organic metals and semiconductors: The chemistry of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>, and its derivatives.", *Synth. Met.* , 1, 101–118, (1980).

Machida, S., Miyata, S., Techagumpuch, A., "Chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole", *Synth. Met.* , 31, 311–318, (1989).

Marinelli, F., Dell'Aquila, A., Torsi, L., Tey, J., Suranna, G. P., Mastrorilli, P., Romanazzi, G., Nobile, C. F., Mhaisalkar, S. G., Cioffi, N., Palmisano, F., "An organic field effect transistor as a selective NO<sub>x</sub> sensor operated at room temperature", *Sensors Actuators, B Chem.*, 140, 445–450, (2009).

Muccini, M., "A bright future for organic field-effect transistors", *Nat. Mater.* 5, 605–613, (2006).

Odaci, D., Gacal, B. N., Gacal, B., Timur, S., Yagci, Y., "Fluorescence Sensing of Glucose Using Glucose Oxidase Modified by PVA-Pyrene Prepared via "Click" Chemistry", *Biomacromolecules*, 10, 2928–2934, (2009).

Otero, T. F., Sansiñena, J. M., "Artificial muscles based on conducting polymers", *Bioelectrochemistry Bioenerg.* , 38, 411–414, (1995).

Oyman, G., Geyik, C., Ayranci, R., Ak, M., Odaci Demirkol, D., Timur, S., Coskunol, H., "Peptide-modified conducting polymer as a biofunctional surface: monitoring of cell adhesion and proliferation", *RSC Adv.* 4, 53411–53418, (2014).

Patil, A. O., Heeger, A. J., "Optical properties of conducting polymers" *Chem. Rev.*, 88, 183-200, (1988).

Pickup, P. G., "Electrochemistry of electronically conducting polymer films", *Modern Aspects of Electrochemistry*, 33, 549-597, (1999).

Rimmel, G., Baeuerle, P., "Molecular recognition properties of crown ether-functionalized oligothiophenes", *Synth. Met.*, 102, 1323–1324, (1999).

Roncali, J., "Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications", *Chem. Rev.*, 92, 711–738, (1992).

Roncali, J., "Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear  $\pi$ -Conjugated Systems", *Chem. Rev.*, 97, 173–206, (1997).

Sun, Y. M., Liu, Y. Q., Zhu, D. B., "Advances in organic field-effect transistors", *J. Mater. Chem.*, 15, 53–65, (2005).

Şahin, Ö., "Floresans Özellik Gösteren Kaliks[4]Aren Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, (2011).

Tekbaşoğlu, T. Y., Soganci, T., Ak, M., Koca, A., Şener, M. K., "Enhancing biosensor properties of conducting polymers via copolymerization: Synthesis of EDOT-substituted bis(2-pyridylimino)isoindolato-palladium complex and electrochemical sensing of glucose by its copolymerized film", *Biosens. Bioelectron.* 87, 81–88, (2017).

Turac, E., Sahmetlioglu, E., Toppare, L., Yuruk, H., "Synthesis, Characterization and Optoelectrochemical Properties of Poly(2,5-di(thiophen-2-yl)-1-(4-(thiophen-3-yl)phenyl)-1H-pyrrole-co-EDOT)", *Des. Monomers Polym.* 13, 261–275, (2010).

Vetrichevan, M., Nagarajan, R., Valiyaveetil, S., "Carbazole-containing conjugated copolymers as colorimetric/fluorimetric sensor for iodide anion" *Macromolecules*, 39, 8303–8310, (2006).

Waltman, R. J., Bargon, J., "Reactivity/structure correlations for the electropolymerization of pyrrole: An INDO/CNDO study of the reactive sites of oligomeric radical cations", *Tetrahedron*, 40, 3963–3970, (1984).

Wu, Y., Dong, Y., Li, J., Huang, X, Cheng, Y. Zhu, c., "A highly selective and sensitive polymer-based fluorescence sensor for Hg<sup>2+</sup>-ion detection via click reaction" *Chem. - An Asian J.* 6, 2725–2729, (2011).

Xu, Z., Qian, X., Cui, J., "Colorimetric and Ratiometric Fluorescent Chemosensor with a Large Red-Shift in Emission: Cu ( II ) -Only Sensing by Deprotonation of Secondary Amines as Receptor Conjugated to Naphthalimide Fluorophore", 1612–1613, (2005).

Yağmur, İ., Ak, M., Bayrakçeken, A., "Fabricating multicolored electrochromic devices using conducting copolymers", *Smart Mater. Struct.* 22, 115022, (2013).

Yang, C., Jin, Y. K., Cho, S., Jae, K. L., Heeger, A. J., Wudl, F., "Functionalized methanofullerenes used as n-type materials in bulk-heterojunction polymer solar cells and in field-effect transistors", *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 6444–6450, (2008).

Yildiz, E., Camurlu, P., Tanyeli, C., Akhmedov, I., Toppare, L., "A soluble conducting polymer of 4-(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)benzenamine and its multichromic copolymer with EDOT", *J. Electroanal. Chem.*, 612, 247–256, ( 2008).

Zen, J. M., Kumar, A. S., Tsai, D. M., "Recent updates of chemically modified electrodes in analytical chemistry" *Electroanalysis*, 15, 1073–1087, (2003).

Zhang, J. F., Zhou, Y., Yoon, J., Kim, Y., Kim, S. J., Kim, J. S., "Naphthalimide Modified Rhodamine Derivative: Ratiometric and Selective Fluorescent Sensor for Cu<sup>2+</sup> Based on Two Different Approaches", 10–13, (2010).

Zhou, Y., Li, Z. X., Zang, S. Q., Zhu, Y. Y., Zhang, H. Y., Hou, H. W., Mak, T. C. W., "A novel sensitive turn-on fluorescent Zn<sup>2+</sup> chemosensor based on an easy to prepare C<sub>3</sub>-symmetric schiff-base derivative in 100% aqueous solution", *Org. Lett.* 14, 1214–1217, (2012).

Zhou, Y., Wang, F., Kim, Y., Kim, S. J., Yoon, J., "Cu<sup>2+</sup>-selective ratiometric and "off-on" sensor based on the rhodamine derivative bearing pyrene group", *Org. Lett.* 11, 4442–4445, (2009).

## 6. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Rukiye AYRANCI

Doğum Yeri ve Tarihi : Dazkırı 10.06.1988

Lisans Üniversitesi : Adnan Menderes Üniversitesi

Y. Lisans Üniversitesi (varsa) : Pamukkale Üniversitesi

Elektronik posta : rukiye.yagiz@gmail.com

İletişim Adresi : Gerzele Mah. 523 Sok. No: 11 A Blok Denizli

Yayın Listesi :

1- Oyman, G., Geyik, C., Ayranci R., Ak, M., Demirkol, D., Timur, S., Coskunol, H., “*Peptide-modified conducting polymer as a biofunctional surface: monitoring of cell adhesion and proliferation*”, **RSC Advances**, 4, 53411-53418, (2014).

2- Ayranci, R., Demirkol, D., Ak, M., Timur, S., “*Ferrocene-Functionalized 4-(2,5-Di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)aniline: A Novel Design in Conducting Polymer-Based Electrochemical Biosensors*”, **Sensors**, 15, 1389-1403, (2015).

3- Ayranci, R., Soganci, T., Guzel M., Demirkol, D., Ak, M., Timur, S., “*Comparative investigation of spectroelectrochemical and biosensor application of two isomeric thienylpyrrole derivatives*”, **RSC Advances**, 5, 52543-52549, (2015).

4- Ayranci, R., Ak, M., Ocal, S., Karakus, M., “*Synthesis of new ferrocenyldithiophosphonate derivatives: electrochemical, electrochromic, and optical properties*”, **Designed Monomers and Polymers**, 5551, 1-8, (2016).



5- Ayranci, R., Ak, M., Karakus, M., Cetisli, H., “*The effect of the monomer feed ratio and applied potential on copolymerization: investigation of the copolymer formation of ferrocene-functionalized metallopolymer and EDOT*”, **Designed Monomers and Polymers**, 19, 545-552, (2016).

6- Guzel M., Soganci, T., Ayranci R., Ak, M., “*Smart windows application of carbazole and triazine based star shaped architecture*”, **Physical Chemistry Chemical Pyhsics**, 18, 21659-21667, (2016).

7- Ayranci, R., Ak, M., “*Synthesis of a novel, fluorescent, electroactive and metal ion sensitive thienylpyrrole derivate*”, **RSC New Journal of Chemistry**, 40, 8053-8059, (2016).

8- Ayranci, R., Baskaya, G., Guzel, M., Bozkurt, S., Sen, F., Ak, M., “*Carbon Based Nanomaterials for High Performance Optoelectrochemical Systems*”, **Chemistry Select**, 2, 1548-1555, (2017).

9- Ayranci, R., Vargun, E., Ak, M., “*Conjugated and Fluorescent Polymer Based on Dansyl-Substituted Carbazole: Investigation of Electrochromic and Ion Sensitivity Performance*”, **Journal of Solid State Science and Technology**, 6 (5), 211-216, (2017).

10- Ayranci, R. Ak, M., “*Synthesis Of Rhodamine And Carbazole Based Conductive Polymer For Fluorescence And Electrochromic Applications*”, **Journal of Electrochemical Society**, (in press), (2017).

11- Ayranci, R., Baskaya G., Guzel, M., Bozkurt, S., Sen, F., Ak, M., “*Enhanced Optical And Electrical Properties Of Pedot Via Nanostructured Carbon Materials: A Comparative Investigation*”, **Nanostructures and Nano Objects**, (revision submitted), (2017).

12- Ayranci, R. Ak, M., “*Rhodamine-Based Conjugate Polymer: Potentiometric, Colorimetric And Voltammetric Sensing Of Mercury Ion in Aqueous Medium*”, **RSC Analyst**, (submitted), (2017).

13-Kırbay F.Ö., Ayrancı, R., Demirkol, D.O., Ak, M., Timur, S., “*Rhodamine Containing Conducting Polymers For Electrochemical Cell Sensing And Fluorescence Imaging*”, **Electrochimica Acta**, (submitted), (2017).

**Konferans listesi** :

1- Rukiye Ayrancı, Metin Ak, Mine Sulak, Mehmet Karakuş, “*Ditiyofosfat ve Ferrosen İçeren İletken Polimer Sentezi ve Edot ile Kopolimer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi*”, **III. Fiziksel Kimya Günleri**, 2012, (Balıkesir).

2- Rukiye Ayrancı, Metin Ak, Mehmet Karakuş, “*Ditiyofosfanat Ve Ferrosen İçeren İletken Polimerin Edot İle Kopolimer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi Ve Kopolimerin Spektroelektrokimyasal Özellikleri*”, **XIII. Ulusal Spektroskopik Kongresi**, 2013, (Burdur).

3- Rukiye Ayrancı, Metin Ak, Mehmet Karakuş, “*Organik-İnorganik Hibrit İletken Polimerlerin Sentezi, Elektrokromik ve Biyosensör Uygulamaları*”, **III. ARGE Proje Pazarı**, 2013, (İstanbul).

4- Rukiye Ayrancı, Mehmet Karakuş, Metin Ak, “*O-(2,3-dihidrodiene[3,4-b][1,4]dioksin-2-il)metil-ferrosenilditiyofosfonat’ in Sentezi ve Elektrokimyasal Özellikleri*”, **IV. Fiziksel Kimya Günleri**, 2014, (Denizli).

5- Rukiye Ayrancı, Dilek Demirkol, Metin Ak, Suna Timur, “*İletken Polimerlerle Yapılan 2. Nesil Sensör Tasarımı*”, **IV. ARGE Proje Pazarı**, 2014, (İstanbul).

6- Rukiye Ayrancı, Metin Ak, “*Floresans, Elektroaktif, Metal İyonlarına Duyarlı Yeni Nesil Tiyenilpirol Türevi Sentezi*”, **VI. Fiziksel Kimya Kongresi**, 2017, (Zonguldak).

7- Rukiye Ayrancı, Fatma Öztürk Kırbay, Dilek Odacı Demirkol, Metin Ak, Suna Timur, “*Fluorescence Glucose Sensing Modified by Rhodamine Containing Conducting Polymer Surface*”, **5<sup>th</sup> International Conference on Bio-Sensing Technology**, 2017, (Riva del Garda, Italy).