

**PİROLÜN ELEKTROKİMYASAL  
POLİMERİZASYONUNA  
ORGANİK ASİT ETKİLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**Arzu Aydın**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı  
Ağustos-2002**

**Bu çalışma Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca  
kabul edilen "011045 nolu" proje kapsamında desteklenmiştir.**

## ÖZET

**Yüksek Lisans Tezi**

### **PIROLÜN ELEKTROKİMYASAL POLİMERİZASYONUNA ORGANİK ASİT ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

**ARZU AYDIN**

**Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Yard.Doç.Dr.Yücel ŞAHİN**

**2002, 61 sayfa**

Bu çalışmada, biyolojik olarak önemli olan amino asitlerin, pirolün elektrokimyasal polimerizasyonuna etkileri incelendi. Amino asit olarak glisin, alanin ve fenil alanin kullanıldı. Pirolün ve amino asitlerin elektrokimyasal davranışları sulu perklorik asit ( $\text{HClO}_4$ ) ve florosülfonik asit ( $\text{FSO}_3\text{H}$ ) içerisinde incelendi. İki farklı çözeltiden elde edilen filmler bilinen organik çözücülerde ve suda çözünmedi.  $\text{FSO}_3\text{H}$  çözeltisinden elde edilen filmin iletkenliği  $\text{HClO}_4$  çözeltisindekine göre daha düşük ölçüldü. Polimerizasyon çözeltisine amino asit eklendiğinde filmlerin iletkenlikleri iki kat azaldı. Infrared (IR) ve UV-Vis spektrumları polipirole ait karakteristik pikler gösterdi. Buna ek olarak,  $\text{FSO}_3\text{H}$  çözeltisinden elde edilen polimerin yapısında  $-\text{SO}_3$  grubunun bulunduğu elementel analiz ve IR spektroskopisi ile saptandı. Sıcaklığın artmasıyla filmlerin ağırlık kayıpları arttı.

**Anahtar kelimeler:** Polipirol, Glisin, Alanin, Fenil Alanin, Elektrokimyasal polimerleşme

**ABSTRACT****Master of Science Thesis****INVESTIGATION OF ORGANIC ACID EFFECTS ON THE  
ELECTROCHEMICAL POLYMERIZATION OF PYRROLE****ARZU AYDIN****Anadolu University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Chemistry Programme****Supervisor: Assist.Prof. Yücel ŞAHİN****2002, 61 pages**

In this study, the effects of amino acids which are important biologically on the electrochemical polymerization of pyrrole were investigated. Glycine, alanine and phenyl alanine were used as amino acids. Electrochemical behavior of pyrrole and amino acids were investigated in aqueous solution of perchloric acid ( $\text{HClO}_4$ ) and fluorosulfonic acid ( $\text{FSO}_3\text{H}$ ). The films, obtained from the two different solutions, were not soluble in common organic solvents and water. The conductivity of the film, obtained from  $\text{FSO}_3\text{H}$  solution, was measured to be lower than that from  $\text{HClO}_4$  solution. The conductivity of the films decreased two orders by the addition of amino acids into the polymerization solution. Infrared (IR) and UV-Vis spectra showed the characteristic peaks of polypyrrole. In addition,  $-\text{SO}_3$  group was determined in the polymer structure, obtained from  $\text{FSO}_3\text{H}$  solution, by elemental analysis and IR spectroscopy. The weight loss of the films increased with increase of temperature.

**Keywords:** Polypyrrole, Glycine, Alanine, Phenylalanine, Electrochemical polymerization

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tezimi hazırlamamda bana her türlü bilimsel araştırma ve çalışmalarda sonsuz destek veren, sabır gösteren çok değerli hocam Sayın Yard.Doç.Dr. Yücel Şahin'e çok teşekkür ederim.

Çalışmam süresince bölüm imkanlarından yararlanmamı sağlayan Kimya Bölüm Başkanı Prof.Dr. Lale Zor'a teşekkür ederim.

Yardımlarını esirgemeyen Yard.Doç.Dr. Arzu Ersöz hocama çok teşekkür ederim.

İletkenlik ölçümleri yapmamıza izin veren Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Prof.Dr. Attila Yıldız ve Doç.Dr. Kadir Pekmez'e teşekkür ederim.

Element analizi ölçümlerinde her türlü desteği veren Süleyman Demirel Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanı Sayın Prof.Dr. Güleren Özkan Alsancak hocaya şükranlarımı sunarım.

Bana her zaman anlayışlı özverili olan aileme de teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. İLETKEN POLİMERLER.....	2
2.1. İletken Polimerlerin Sentezi.....	4
2.2. İletkenlik Teorisi.....	7
2.3. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları.....	8
3. AMİNO ASİTLER.....	12
4. POLİPİROL.....	14
4.1. PİROLÜN ÖZELLİKLERİ.....	14
4.2. PİROLÜN ELEKTROKİMYASAL POLİMERİZASYONU.....	14
4.3. Polipirol Kompozitlerinin Hazırlanması, Özellikleri ve Uygulama Alanları.....	21
4.4. Polipirol Membranların Oluşumu ve Sıvı Ayrıştırması.....	22
4.5. Gaz Ayrımı İçin Polipirol Membranlar.....	22
4.6. Polipirol ve Türevlerinin Hazırlanması, Özellikleri ve Uygulamaları.....	23
5. DENEYSEL YÖNTEMLER.....	25
5.1. Doğrusal-Taramalı ve Dönüşümlü Voltametri.....	25
5.2. Kulometrik Yöntemler.....	26
5.3. İletkenlik Ölçümleri.....	26

5.4. Spektroskopik ve Spektroelektrokimyasal Yöntemler.....	27
5.5. Termal (Isısal) Analizler (TGA).....	28
6. DENEYSEL KISIM.....	29
6.1. Kullanılan Kimyasallar.....	29
6.2. Elektronik Cihazlar.....	29
6.3. Spektroelektrokimyasal Çalışmalar.....	29
6.4. Elektroliz ve Ölçüm Hücresinin Hazırlanması.....	30
6.5. Elektrotlar.....	31
6.6. İletkenlik Ölçümleri.....	32
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	33
7.1. Pirol'ün Elektroyükseltgenme Davranışı.....	33
7.2. Amino Asitlerin Elektrokimyasal Davranışı.....	36
7.2.1. Glisinin Elektroyükseltgenmesi.....	37
7.2.2. Alaninin Elektroyükseltgenmesi.....	38
7.2.3. Fenil alaninin Elektroyükseltgenmesi.....	39
7.3. Pirolün Polimerizasyonuna Amino Asit Etkisinin İncelenmesi.....	40
7.3.1. Alanin Etkisi.....	43
7.3.2. Fenil Alanin Etkisi.....	45
7.3.3. Glisin Etkisi.....	47
7.4. İletkenlik Ölçümleri.....	49
7.5. Polipirol ile İlgili Spektroskopik Çalışmalar.....	50
8. KAYNAKLAR.....	57

## ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1.	İletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması. PE: Polietilen, PS: Polistiren, PA: Poliasetilen, PPP: Poliparafenilen, PT: Politiyofen, PPy: Polipirol, PANI: Polianilin.....	2
2.2.	Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları.....	4
2.3.	Konjugasyon hatalarının poliasetilen üzerinde gösterimi.....	8
3.1.	Amino asitlerin iyonik yapıları.....	13
4.1.	Pirol ve rezonans formlarının yapısı.....	14
4.2.	Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen reaksiyon mekanizması. (A) Elektrofilik aromatik süstitüsyon, (B) radikal birleşmesi.....	15
4.3.	Nötral (katkılanmamış) polipirol yapısı.....	16
4.4.	Polipirolün yükseltgenmiş yapısı (bipolaron).....	16
4.5.	Polipirolün yükseltgenme- indirgenme mekanizması.....	17
5.1.	Doğrusal-taramalı voltametrimin (A) ve dönüşümlü voltametrimin prensibi (B); Üst: zamanla gerilim değişimi; Alt: akım-gerilim eğrisi.....	25
6.1.	Spektroelektrokimyasal çalışma düzeneği.....	30
6.2.	Elektrokimyasal hücrenin (a) yandan, ve (b) üstten görünüşü.....	31
7.1.	Pirolün dönüşümlü voltamogramı (0.1 M pirol-0.1 M LiClO <sub>4</sub> /asetonitril sistemi). Tarama hızı: 50 mV/s.....	33
7.2.	0.1 M LiClO <sub>4</sub> -0.1 M pirol/asetonitril çözeltisinde gerilim taramalı elektroliz ile biriktirilen filmin çoklu döngü voltamogramı. Tarama hızı 50 mV/s.....	34
7.3.	0.1 M LiClO <sub>4</sub> -0.1 M pirol çözeltisinde gerilim taramalı elektroliz ile biriktirilen filmin boş çözelti (0.1 M LiClO <sub>4</sub> /asetonitril) voltamogramı. Tarama hızı 50 mV/s.....	35
7.4.	HClO <sub>4</sub> derişimine göre anodik pik akımının değişimi.....	36

7.5.	Glisinin (a) tek döngü ve (b) çoklu döngü voltamogramı (0.1 M LiClO <sub>4</sub> -50 mM HClO <sub>4</sub> -50 mM glisin/sulu çözelti). Tarama hızı 50 mV/s.....	38
7.6.	Alaninin (a) tek döngü ve (b) çoklu döngü voltamogramı (0.1 M LiClO <sub>4</sub> -50 mM HClO <sub>4</sub> -50 mM alanin/sulu çözelti). Tarama hızı 50 mV/s.....	39
7.7.	Fenil alaninin (a) tek döngü ve (b) çoklu döngü voltamogramı (0.1 M LiClO <sub>4</sub> -50 mM HClO <sub>4</sub> -50 mM fenil alanin/sulu çözelti). Tarama hızı 50 mV/s.....	40
7.8.	0.1 M LiClO <sub>4</sub> -0.1 M pirol-50 mM HClO <sub>4</sub> /sulu çözeltisinde gerilim taramalı elektroliz ile biriktirilen filmin (a) ilk döngü, (b) çoklu döngü ve (c) boş çözelti voltamogramı. Tarama hızı 50 mV/s.....	42
7.9.	0.1 M LiClO <sub>4</sub> -0.1 M pirol-50 mM HClO <sub>4</sub> -50 mM alanin/sulu çözeltisinde gerilim taramalı elektroliz ile biriktirilen filmin (a) ilk döngü, (b) çoklu döngü ve (c) boş çözelti voltamogramı. Tarama hızı 50 mV/s.....	44
7.10.	0.1 M LiClO <sub>4</sub> -0.1 M pirol-50 mM HClO <sub>4</sub> -50 mM fenil alanin/sulu çözeltisinde gerilim taramalı elektroliz ile biriktirilen filmin (a) ilk döngü, (b) çoklu döngü ve (c) boş çözelti voltamogramı. Tarama hızı 50 mV/s.....	46
7.11.	0.1 M LiClO <sub>4</sub> -0.1 M pirol-50 mM HClO <sub>4</sub> -50 mM glisin/sulu çözeltisinde gerilim taramalı elektroliz ile biriktirilen filmin (a) ilk döngü, (b) çoklu döngü ve (c) boş çözelti voltamogramı. Tarama hızı 50 mV/s.....	48
7.12.	0.1 M pirol-50 mM HClO <sub>4</sub> ve (a) 50 mM glisin, (b) 50 mM alanin, (c) 50 mM fenilalanin çözeltisinden elde edilen filmlerin IR spektrumları.....	52
7.13.	0.1 M pirol-50 mM FSO <sub>3</sub> H ve (a) 50 mM glisin, (b) 50 mM alanin, (c) 50 mM fenilalanin çözeltisinden elde edilen filmlerin IR spektrumları.....	53



- 7.14. 0.1 M pirol-50 mM FSO<sub>3</sub>H ve 50 mM alanin çözeltilisinden ITO üzerinde elde edilen filme (a) -1.00 V'dan +2.00 V'a ve (b) +2.00 V'dan -1.00 V'a değişen gerilimler uygulanarak alınan eş-zamanlı UV-Vis spektrumları.....55
- 7.15. 0.1 M pirol-50 mM FSO<sub>3</sub>H ve 50 mM alanin çözeltilisinden elde edilen filmin TG eğrisi.....56

**TABLÖLAR DİZİNİ**

- 7.1. HClO<sub>4</sub> ortamından elde edilen polipirol filmlerinin elementel analiz ve kuru iletkenlik sonuçları.....50
- 7.2. FSO<sub>3</sub>H ortamından elde edilen polipirol filmlerinin elementel analiz ve kuru iletkenlik sonuçları.....51

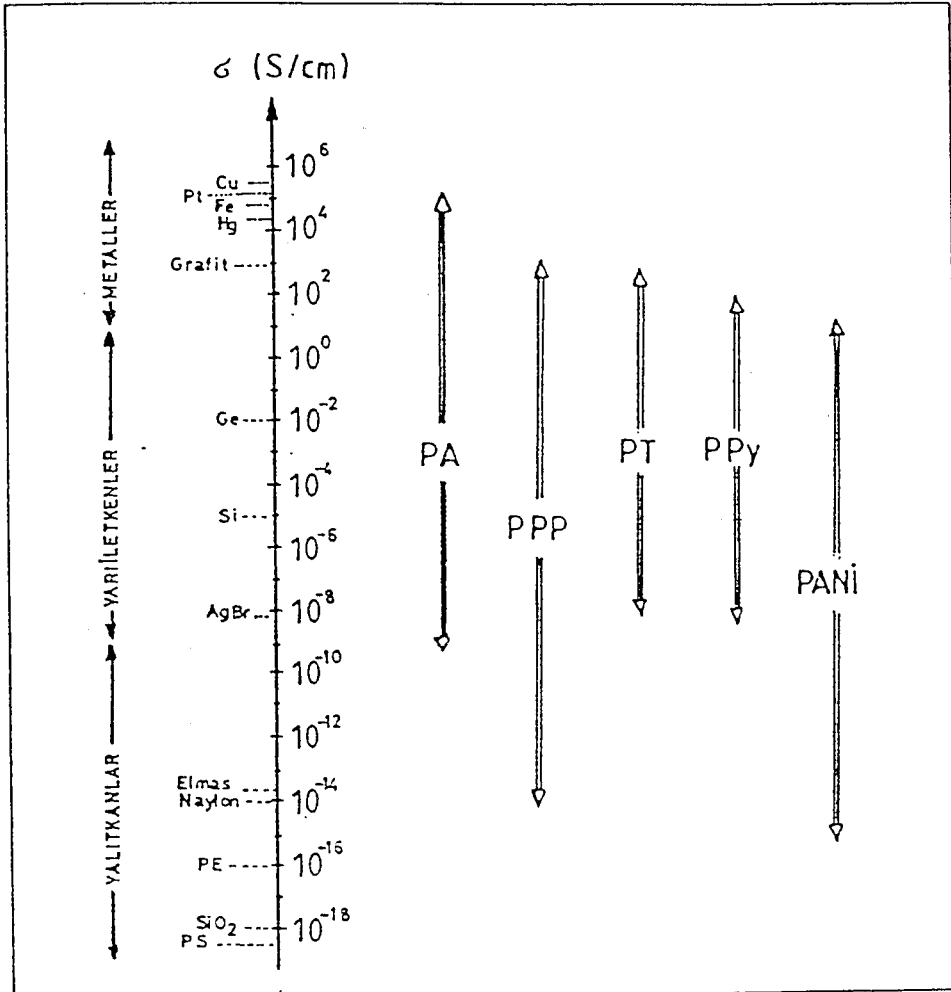
## 1. GİRİŞ

Son yıllarda, konjüğe çift bağlı iletken polimerler iletkenlikleri ve uygulamaları açısından metaller kadar dikkat çekmektedir. Bu iletken polimerler arasında polipirol, çevreye karşı kararlılığından, kolay sentezlenebilmesinden ve diğer iletken polimerlerden daha yüksek iletkenlik göstermesinden dolayı yaygın olarak ticari amaçlı kullanılmaktadır. Polipirolün uygulama alanları genel olarak biyosensör ve gaz sensör uygulamaları, kablo üretimi, mikro elektronik sistemler, anti elektrostatik kaplamalar, elektrokromik pencereler, polimerik bataryalar, fotovoltajik hücreler ve fonksiyonel membranlardır. Polipirol, pirolün kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonu ile kolayca sentezlenebilir. Geçen on yıl içinde polipirol hakkında bir çok makale yayınlanmış, iletkenlik ve diğer özellikleri büyük ilgi çekmiştir. Aynı zamanda polimerizasyon koşulları değiştirilerek farklı özelliklere sahip polimerler elde edilmiştir.

Bu çalışmada pirol monomerinin farklı ortamlarda elektrokimyasal polimerleşmesi gerçekleştirilmiş ve oluşan polipirolün elektrokimyasal davranışı dönüşümlü voltametri, gerilim kontrollü kulometri ve spektroskopik yöntemler kullanılarak incelenmiştir.

## 2. İLETKEN POLİMERLER

Son yıllarda bilim ve teknolojiye hızlı gelişmeler, fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı olan yeni malzemeler üzerinde araştırmalar yapılması ihtiyacı doğurmuştur. Bu çalışmalarda doğal olarak yalıtkan olan polimerik malzemelere veya bazı sentetik organik maddelere metalik ya da yarı iletken özelliği kazandırılmaya çalışılmıştır. Daha sonra ise bu malzemelerin elektriksel iletkenliğini artırıcı çalışmalar yapılmıştır.



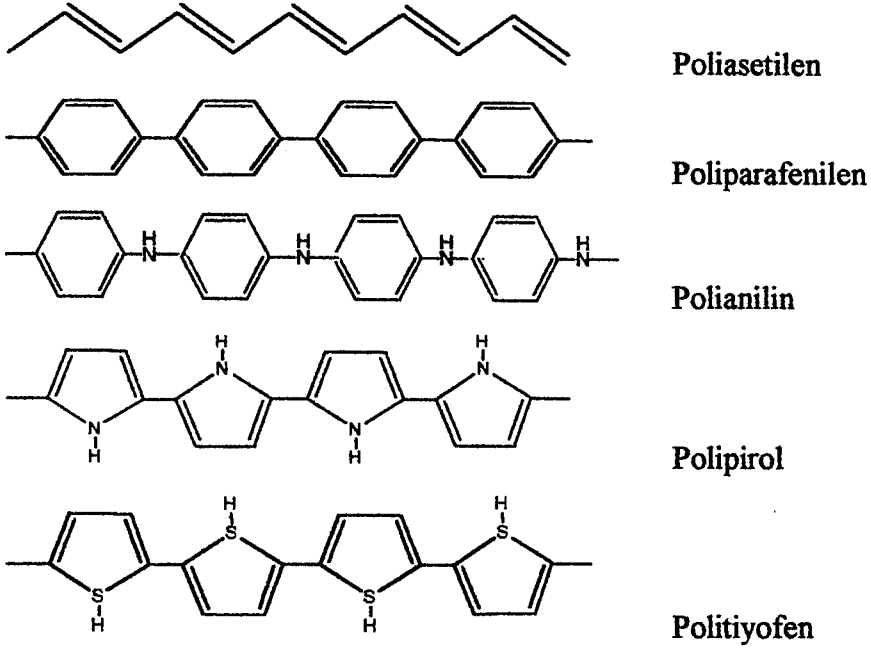
Şekil 2.1. İletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması. PE: Polietilen, PS: Polistiren, PA: Poliasetilen, PPP: Poliparafenilen, PT: Politiyofen, PPy: Polipirol, PANI: Polianilin

Yapılarındaki değişiklikler nedeniyle iletken polimerler genellikle "sentetik metal" veya "organik metal" olarak isimlendirilir. Doymamış yapılar da (ikili ve üçlü bağlı bileşiklerde) metalik iletkenliğe neden olan elektronlar  $\pi$  bağlarındaki elektronlarıdır. Doymuş hidrokarbonlardaki  $\sigma$  elektronlarının uyarılarak zincir boyunca taşınımını sağlamak için oldukça yüksek enerji gerekir (7-10 eV). Bu nedenle bu bileşikler yalıtıcıdır.

İletken polimer alanında ilk önemli çalışmalar en basit konjuge polimer olan poliasetilen ile başlamıştır (Ito ve ark. 1974; Shirakawa ve ark. 1977). Poliasetilen ilk sentezlendiğinde iletkenliği çok düşük iken daha sonra kısmi yükseltgenme (pozitif katkılama) ile polimer zincirindeki konjuge çift bağların üzerinde hata merkezleri oluşturularak iletkenliği  $10^7$ - $10^8$  kat artırmışlardır. İletkenlikteki bu değişiklik diğer tüm iletken konjuge polimerlerde de gözlenmiştir.

1862 yılında Letheby suda, alkolde ve diğer organik çözücülerde çözünmeyen, mavi-siyah ve parlak bir toz ürünü sulu  $H_2SO_4$ 'li ortamda anilinin anodik yükseltgenmesi ile Pt elektrot yüzeyinde oluşturmuştur. Daha sonra 1876 yılında Gppelsroede yine anilinin yükseltgenmesi ile oligomerler elde etmiştir. 1968 yılında da Dail'Olio ve arkadaşları elektrokimyasal sentez yoluyla, sulu sülfürik asitli ortamda, pirolün anodik yükseltgenmesi ile Pt elektrot yüzeyinde kırılğan pirol siyahını elde etmişlerdir. Bu filmin iletkenliği  $8 \text{ Scm}^{-1}$  olarak ölçülmüş ve ESR sinyalleri fazla sayıda ortaklanmamış spinler olduğunu göstermiştir. 1961 yılından önce de H.Lund elektrokimyasal polimerleşme ile polipirol (PPy) elde etmiştir. İletkenliği  $100 \text{ Scm}^{-1}$  olan ilk esnek ve kararlı PPy filmi Pt elektrot yüzeyinde, pirolün asetonitril içinde anodik yükseltgenmesi ile 1979 yılında Diaz ve arkadaşları tarafından elde edilmiştir. Bu çalışmalar elektrokimyasal yoldan elde edilen filmlerin iletkenliklerinin kimyasal yoldan elde edilen filmlerin iletkenliklerinden daha fazla olduğunu göstermiştir. Böylece bu yöntem diğer monomerlerle de elektropolimerleşmenin denenmesi yolundaki eğilimi artırmıştır. Tiyofen, furan, indol ve azulin gibi heterosiklik ve homosiklik monomerlerin anodik yükseltgenmeleri gerçekleştirilmiş ve politiyofen (PTh), polifuran (Pfu), poliindol (PIn) ve poliazulin (PAz) bileşikleri elde edilmiştir (Heinze ve ark. 1990).

Bazı önemli iletken polimerlerin genel yapıları Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları

## 2.1 İletken Polimerlerin Sentezi

Farklı özelliklere sahip iletken polimerler genel olarak kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenebilir. Kimyasal sentezde monomer uygun sıcaklık ve basınç aralığında yükseltgeyici özelliği olan reaktifler ( $H_2SO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KMnO_4$  vb.) ile çözelti içerisinde polimerleştirilir. Polimerin elde edildiği çözelti ortamı polimerin yapısını direkt olarak etkiler. Elektrokimyasal yöntemlerde ise iletken polimerler doğrudan elektrot yüzeyinde oluşturulur ve buradan sıyrılarak alınır. Elektrokimyasal polimerizasyon üç yöntemle gerçekleştirilebilir.

- Dönüşümlü voltametri
- Gerilim kontrollü (Potentiostatik)
- Akım kontrollü (Galvanostatik)

İletken polimer elde etmek için kullanılan elektrokimyasal polimerleşmenin kimyasal senteze göre bazı avantajları vardır:

- a- Tepkime oda sıcaklığında gerçekleşir.
- b- Uygulanan gerilim veya akım değiştirilerek film kalınlığı kontrol edilebilir.
- c- Polimer filmleri doğrudan elektrot yüzeyinde oluşturulur.
- d- Homojen filmler elde edilir.
- e- İstenen iyon ile polimer katılanması, film oluşumu ile eş zamanlı olarak gerçekleştirilebilir.
- f- Kopolimer ve aşırı kopolimerleri elde edilebilir (Malhotra ve ark. 1986).
- g- Saflaştırma işlemlerine gerek yoktur.

Aşağıda bazı önemli iletken polimerler hakkında genel bir bilgi verilmiştir.

**Poliasetilen (PA):** Asetilenin ilk elektrokimyasal polimerleşmesi Kornicker (1969) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu poliasetilen tozu, bir platin katot, bir nikel folyonun anot olarak kullanıldığı durumda ve elektrolitin nikel bromür olduğu bir ortamda asetilen gazı ile doyurulmuş asetonitril içinde elde edilmiştir (Kaner 1990). Bunu takip eden çalışmada Chen ve Shy (1985) nikel bromür derişimini arttırarak polimer verimini de arttırmışlardır (Kaner 1990). Ziegler-Natta polimerleşmesi ile düşük sıcaklıklarda cis-poliasetilenin, trans-poliasetilene göre daha yüksek oranda elde edildiği görülmüştür. Huang ve ark. (1985) asetilen gazı ile doyurulmuş çözeltinin düşük sıcaklıkta katodik polimerleşmesi ile katot-çözelti ara yüzeyinde kırmızı bir renk görmüşlerdir. Bu kırmızılığın cis-poliasetilenin fazlalığından olabileceğini savunmuşlardır (Kaner 1990). Shirakawa ve arkadaşları halojen veya  $AsF_5$  yükseltgeyici reaktileri kullanarak PA filmi elde etmişlerdir (Feast ve ark. 1996).

Kijima ve arkadaşları,  $LiClO_4$  içeren dimetilformamid (DMF) içerisinde bulunan asetilen gazına -2 ve -3 V sabit gerilim uygulayarak poliasetilen bileşimini elde etmişlerdir (Kijima ve ark. 1999). Katalizör olarak  $CuCl$  kullanılmış ve  $I_2$  ile katkılandıktan sonra iletkenliği 10 S/cm ölçülmüştür. Şahin ve çalışma grubu, elektrokimyasal yöntemlerle susuz  $CuClO_4$  bileşiği sentezlemiş ve bunu katalizör olarak kullanmışlardır (Şahin ve ark. 2002). Pt ve Cu elektrotlarının kullanıldığı çalışmada asetilen içeren asetonitril çözeltisine -0.60 V gerilim uygulanarak

poliasetilen bileşiği sentezlenmiş ve iletkenlik değeri 550 S/cm olarak ölçülmüştür.

**Polianilin (PANI):** Polianilin elektrokimyasal olarak ilk defa 1862 yılında Letheby tarafından sülfürik asit içinde, anilinin elektrolizi sonucu mavi-yeşil bir toz ürün elde edilmiş ve anilin siyahı olarak adlandırılmıştır. Benzer bir ürün, anilinin HCl içinde yükseltgenmesi ile de elde edilmiştir. 1962 yılında Mohilner ve arkadaşları sülfürik asit içinde elektrokimyasal yükseltgenme sonucu elde edilen PANI'nin özelliklerini incelemişlerdir (Kaner 1990). PANI ile ilgili çalışmaların büyük bir kısmı sulu ortamda gerçekleştirilmiştir. Pekmez ve arkadaşları susuz ortamda elektropolimerleşme ile PANI elde etmişler ve ayrıca PANI oluşumunun p-aminodifenilamin gibi bir ara ürün üzerinden gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Bu bileşiğin elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve PANI'nin elektropolimerleşme mekanizması aydınlatılmıştır (Pekmez ve ark. 1993). Şahin ve çalışma grubu, anilinin elektrokimyasal polimerizasyonunu florosulfonik asit (FSO<sub>3</sub>H) içeren asetonitril çözeltisi içinde incelemiş ve sülfolanmış polianilin bileşiği elde etmişlerdir (Şahin ve ark. 2002). FSO<sub>3</sub>H derişimi değiştirilerek polimer zincirindeki sülfonik asit grubunun miktarı kontrol altına alınmıştır.

**Politiyofen (PTh):** Politiyofen ilk olarak 1883'de Meyer tarafından sülfürik asit varlığında kimyasal olarak sentezlenmiştir. 1977'de (Shirakawa) katkılanmış PA'nin iletken özelliğe sahip olduğunun belirlenmesi ve özellikle 1979'da (Diaz ve ark. 1981; Ivory ve ark. 1979) iletken polimer olan PPy'ün elektrokimyasal olarak sentezlenmesi ile birlikte tiyofen gibi heteroaromatik bileşiklerin elektropolimerleşmeleri üzerinde çalışmalar başlamıştır. Tiyofenin elektrokimyasal yöntemlerle polimerleşmesi ilk olarak 1982 yılında gerçekleştirilmiştir. 1982'den (Tourillon ve Garnier 1982; Kaneto ve ark. 1982) sonra tiyofen türevleri olan alkil tiyofenlerle ilgili çalışmalar bugüne kadar devam etmiştir. 1997 yılında Can ve arkadaşları tarafından tiyofen ve 3-metiltiyofenin nötral, asidik ve bazik ortamlardaki elektropolimerleşmeleri, bu monomerlerden elde edilen PTh ve poli (3-metiltiyofen) polimerlerinin bu ortamlardaki elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve mekanizmalar önerilmiştir (Can 1997).

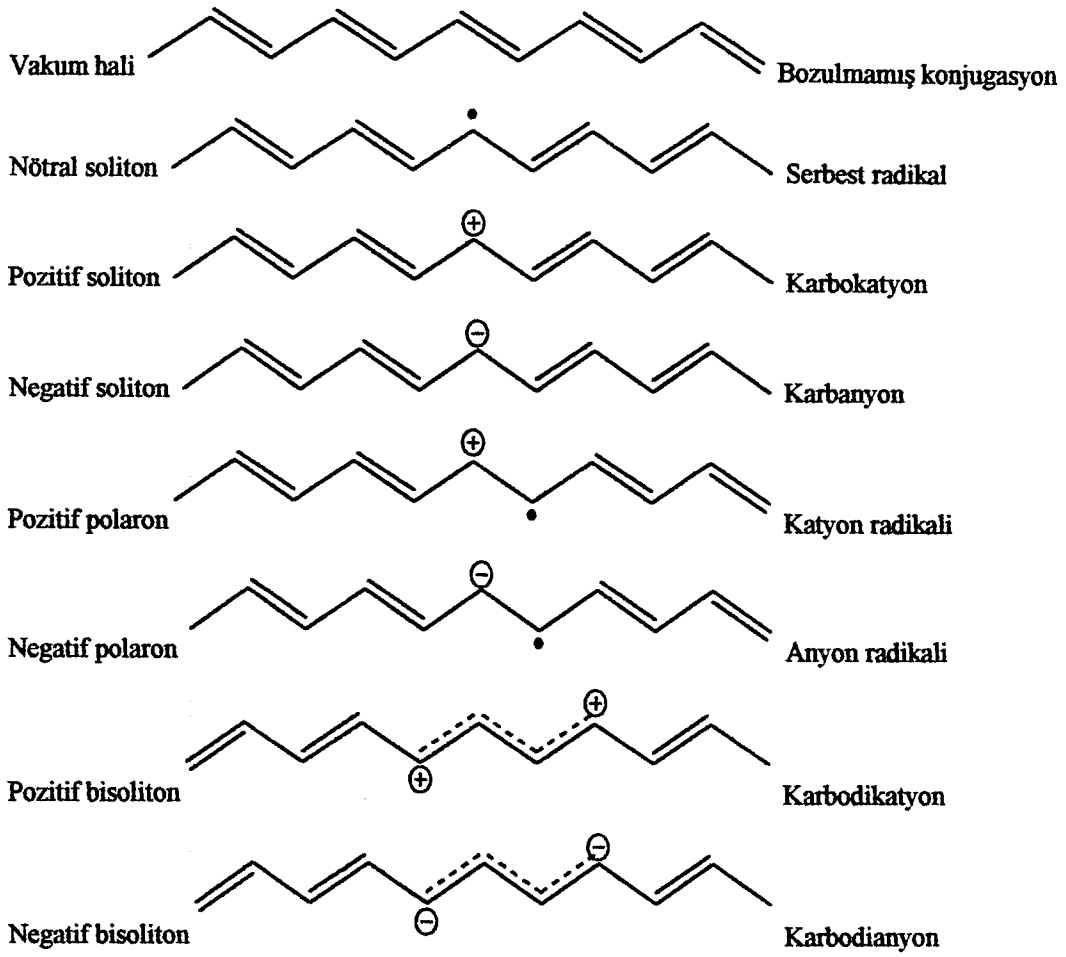


Bu polimerlerle ilgili çalışmalar halen devam etmekte ve polikarbazol, poliindol, polipridazin, poliizotiyonaften, poliselenofen, polifuran, polinaftalin, poliazulin, polipiren, politrifenilen, polifloranten ve polifloren gibi monomerlerin elektrokimyasal sentezleri üzerine çalışmalar yapılmaktadır (Kaner 1990).

## 2.2 İletkenlik Teorisi

Organik bileşikler metallere göre yaklaşık  $10^{12}$  kadar daha zayıf elektriksel iletkenlik gösterirler. Buna karşın bazı organik polimerlerin (poliasetilen, polianilin, ve polipirol gibi konjuge bileşikler) iletkenlik değerleri oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir. İletken polimerlerin ortak özelliği konjuge çift bağa sahip olmalarıdır. Eğer konjuge sistem bir uçtan bozunmaya uğratılırsa bu bütün sistem tarafından hissedilecektir. Bu hata merkezlerinden biri olan “soliton” kimyasal veya elektrokimyasal tepkimeler (katkılama) sonucu oluşmaktadır. Katkılama sonucu ikili bağlar kırılmakta ve polimer zincirinden elektron ayrılmaktadır (p-katkılama, yükseltgeme) veya sisteme elektron girmektedir (n-katkılama, indirgeme). Soliton her zaman bir antisoliton tarafından takip edilmektedir. Soliton veya antisoliton arasındaki çekim sonunda polaron oluşmaktadır. Ters yüklü iki soliton birbirlerini yok etmektedirler. Aynı yüklü solitonlar elektrostatik güç tarafından birbirlerinden ayrı tutulmaktadır. Bu yapı “bisoliton” veya “bipolaron” olarak adlandırılmaktadır. Şekil 2.3’de konjugasyon hataları poliasetilen üzerinde görülmektedir (Roth ve Bleir 1987).

Polimerin iletkenlik ve optik yansıma gibi metalik özellikleri ancak katkılanması işleminden sonra gerçekleşir. Katkılama tepkimeleri redoks tepkimeleridir ve bu tepkime ile polimerin yükseltgenme basamağı değişmektedir (Roth 1989). Uygun redoks reaktifleri (iyot gibi elektron alıcı veya potasyum, naftalin gibi elektron verici) elektrokimyasal hücre içinde tepkimenin gerçekleşmesini sağlarlar. Redoks tepkimesinden dolayı polimer zinciri indirgeme sırasında negatif yüklü, yükseltgenme sırasında pozitif yüklü hale geçer. Elektriksel dengeyi sağlamak için yükleme sırasında polimerin içine ve boşalma sırasında polimerden dışarı doğru karşıt iyonların difüzyonu gerçekleşmektedir (Heinze ve ark. 1990).



Şekil 2.3. Konjugasyon hatalarının poliasetilen üzerinde gösterimi

Sonuç olarak katkılama ile polimerlerde, yasak enerji aralığındaki enerji düzeylerine yerleşen soliton, polaron ve bipolaron gibi yapılar polimerlere iletkenlik kazandırmaktadırlar. Şekil 2.3'te oluşabilecek hata türleri, poliasetilen yapısı üzerinde iletkenlik teorilerinde kullanılan katı hal fiziği terimleri ile kimyasal isimlendirmeler birlikte verilerek gösterilmiştir (Roth ve Bleir 1987).

### 2.3 İletken Polimerlerin Uygulama Alanları

İletken polimerlerin en önemli uygulama alanlarından biri doldurulabilir pillerdir. Bunun yanında bu malzemelerin elektronikte ve elektrokimyasal çalışmalarda önemli uygulamaları ortaya çıkarılmıştır. Poliasetilenin

elektrokimyasal yöntemlerle hem anyonik hem de katyonik olarak katkılanabileceğinin bulunması ile doldurulabilir pillerde elektrot malzemesi olarak kullanımı gerçekleştirilmiştir. Kurşun-asitli akü ile karşılaştırıldığında poliasetilen pilinin çok hafif olduğu ve daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu anlaşılmıştır. Ancak poliasetilen pilinin hava oksijeni ile bozunduğu ve termal kararlılığının katkılama ile azaldığı saptanmıştır (Malhotra ve ark. 1986). Doldurulabilir piller için elektrot malzemesi olarak polipirol, politiyofen ve polianilin havada daha kararlı olduklarından poliasetilene tercih edilmektedirler. Polipiroiden yapılmış doldurulabilen pil Almanya'da BASF firması tarafından imal edilmiş olup halen denenmektedir (Ersöz 1998).

İletken polimerler fotoelektrokimyasal hücrelerde elektrot malzemesi olarak kullanılabilir. Örneğin elektrokimyasal olarak hazırlanmış politiyofen güneş ışığı ile etkileştirildiğinde önemli miktarda fotoakımın oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca fotoelektrokimyasal hücrelerde kullanılan yarı iletken elektrotlar veya tozlar iletken polimerlerle kaplandığında istenmeyen fotokorozyon olayının önlenildiği bulunmuştur (Malhotra ve ark. 1986). Buna ek olarak iletken polimerlerin bünyesine sokulabilecek ve görünür bölgede ışığı absorplayan bir boyar madde yardımı ile elektrot tepkimesi hassaslaştırılabilmekte ve güneş enerjisi ile daha verimli bir biçimde hidrojen gazı üretilmektedir. Bu tür bir uygulamada polipirolle kaplı  $n\text{TiO}_2$  üzerine anyon halinde yerleştirilen florosein yardımıyla fotokatalitik yoldan hidrojen oluşumu gerçekleştirilmiştir (Yıldız ve ark. 1989). Bundan başka polipirolle kaplı altın mikroelektrotlarla kimyasal transistörün yapımı gerçekleştirilmiştir. İletken polimerlerin iletkenlik değerleri katkılanmayla orantılı olarak yalıtkan ve metalik değerler arasında değiştirilebildiğinden, bunların açma-kapama ve hafıza elemanı olarak elektrooptik uygulamalarda kullanılmaları da mümkün olmaktadır.

Elektrot/elektrolit arayüzeyindeki elektron transferi yalnızca uygun elektrot potansiyeli uygulamak ile değil, fotoenerjetik yöntemlerle de oluşmaktadır. Bu fotofiziksel veya fotovoltajik yöntemler yarı iletkenlerle gerçekleşir. Bu yarı iletkenler ışık enerjisini elektrik veya kimyasal enerjiye dönüştürürler. Güneş pili (Roth ve Bleir 1987) olarak adlandırılan bu sistemlerin en önemli dezavantajı elektrotlardaki fotokorozyondur. Bu bozunma elektrot

yüzeyinin uygun bir madde ile kaplanması sonucu önlenebilir. İletkenlikleri yüksek olan PPy ve PTh gibi elektrotlar bu uygulama için uygundur (Heinze ve ark. 1990).

Ayrıca yukarıda özetlenen uygulamalar dışında iletken polimerler nem sensörü, gaz sensörü ve radyasyon detektörü olarak da kullanılmaktadır. Bu tür sensör uygulamaları polimerlerin iletkenlik değerlerinin ortamdaki nem miktarı, radyasyon miktarı ve NO, NO<sub>2</sub>, CO kısmi basınçlarıyla değişmesi esasına dayanmaktadır. Bazı ilaçların elektriksel sinyaller uygulanarak mikro dozajlar düzeyinde belli zaman aralıklarında ve istenilen bir hızda bir yüzeyden belli bir ortama salınması modern tıp uygulamalarında önemlidir. Bu amaçla elektrot yüzeyindeki polipirol filminin yapısında anyon olarak bulunan glutamat anyonunun elektroda negatif bir gerilim uygulanarak kontrollü bir biçimde salınması gerçekleştirilmiştir (Malhotra ve ark. 1986).

İyon-seçici elektrotlar (ISE) elektrokimyasal sensörlerin en eski, en iyi şekilde yapılmış ve en iyi tanımlanmış grubudur. Temel olarak bu sensörler amperometrik veya potansiyometrik yöntemlerde kullanılır. Biyosensörlerin elektrokimyasal sensörlerin arasında önemli bir yeri vardır. Enzim sensörleri biyosensör kavramını geliştiren ilk çalışmadır. Biyosensörler biyoteknoloji, yiyecek ve tarım ürünleri proseslerinde, sağlık, ilaç ve kirlilik konularının incelenmesinde ümit verici ilerlemeler göstermiştir. Elektrokimyasal sensörler içinde yer alan gaz sensörleri de potansiyometrik, amperometrik ve kondüktometrik olmak üzere üçe ayrılırlar (Kaner 1990).

Elektrokromik devreler polimerin elektrokimyasal tepkimesine dayanır. Bu tepkimeye göre polimer görülebilir bir değişiklik gösterir. Bu devrelerin kullanımındaki avantajlar kolay hazırlanabilir olması ve hazırlanan filmin düzgünlüğüdür. Elektrokromik devreler hafıza elemanı olarak kullanılmakta olup PPy, PTh ve PANI elektrokromik devrelerde kullanılan polimerlerdir. PANI yükseltgenme sırasında spektrumun bütün renklerini göstermekte ve sarıdan yeşile, maviye, menekşe ve kahverengine dönüşmektedir. Bir durumdan diğerine geçerken gerekli olan cevap süresi 10 ms'den düşüktür (Heinze ve ark. 1990).

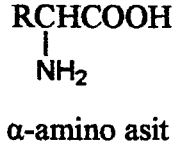
Polimerlerle modifiye edilmiş elektrotların (PME) elektrokatalitik özellikleri uzun bir süredir incelenmektedir. Bu elektrotlar metalik bir iletkenin

üzerine ince polimerik bir filmin kaplanması ile gerçekleştirilmektedir (Kaner 1990). Bu alanda daha çok  $Co^{2+}$ ,  $RuO^4$ , Co ve Fe-fitalosiyanın ve Co-farfarin ile katkılanmış PPy kullanılmaktadır (Heinze ve ark. 1990). PME'in yapılması basit ve ucuzdur.

İletken polimerler ayrıca mikroelektronik sistemlerde diyot ve transistör yapımında kullanılmaktadır. Örneğin Au mikroelektrotlar polipirol, poli (3 metil tiyofen) ve polianilin ile kaplanarak elektronik malzemeler türetilmiştir. Polimerlerle kaplanmış transistör benzeri sistemler polimeri yükseltgeyen veya indirgeyen elektriksel veya kimyasal sinyallerle açılır veya kapanırlar (Heinze ve ark. 1990).

### 3. AMİNO ASİTLER

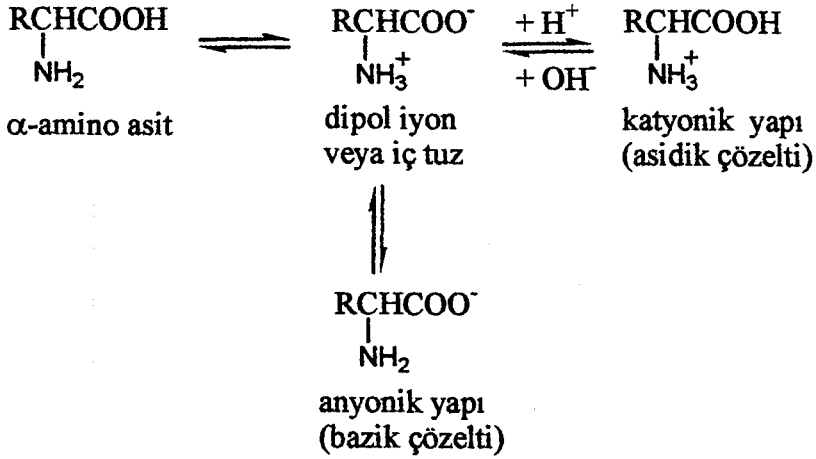
En az bir amino grubu taşıyan organik asitler amino asit olarak sınıflandırılırlar. Bir kaç istisna dışında doğal proteinlerin hidrolizi ile elde edilen amino asitler, L-konfigürasyonuna sahip  $\alpha$ -amino karboksilik asitlerdir.



Büyük organik moleküller olan proteinler, çok sayıda amino asidin birleşmesiyle oluşurlar.

Amino asitler kristal yapıda, yüksek sıcaklıkta eriyen katılar olup suda organik çözücülerde olduğundan daha fazla çözünürler. Tipik organik bileşiklerden daha çok inorganik tuz yapısındadırlar. Amino asitler kuru katı halde dipol iyonlar olarak bulunurlar. Yani karboksil grubu karboksilat iyonu ( $-\text{COO}^-$ ) halinde amino grubu da amonyum iyonu ( $-\text{NH}_3^+$ ) halinde bulunur. Molekül içi asit-baz tepkimesinin sonucu olan bu yapı iç tuz yapısıdır. Bu doğal iyon yapısında atomlar kovalent bağlarla bir arada tutulduğu için sulu ortamda iyonik yüklerin ayrılması söz konusu değildir.

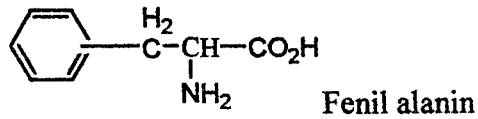
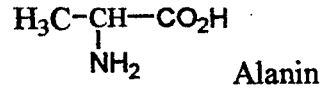
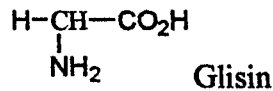
Tüm amino asitler en az bir asidik grup ( $-\text{COOH}$ ) ve bir bazik grup ( $-\text{NH}_2$ ) içerdikleri için, çözeltideki baskın tanecikler kurulan asit-baz dengesine yani pH değerine ve amino asidin niteliğine bağlı olarak değişir. Beklenildiği gibi kuvvetli asidik çözeltide (düşük pH) katyonik yapı baskındır; kuvvetli bazik çözeltide (yüksek pH) ise baskın olan anyonik yapıdır. Sulu çözeltide bir amino asidin dipol iyon, anyonik yapı ve katyonik yapıları arasında bir denge kurulur:



Şekil 3.1. Amino asitlerin iyonik yapıları

Bir elektrik alanının etkisiyle amino asit kationu (asidik çözelti) negatif kutba; bazik koşullarda ise amino asit anyonu pozitif kutba göçer. Dipol iyonun derişiminin maksimuma eriştiği pH değeri “izoelektrik nokta” (pI) olarak bilinir. Bu noktada anyon ve kationların derişimleri eşittir. Her amino asidin kendine özgü bir pI değeri vardır. İzoelektrik nokta; nötral amino asitlerin çoğunda pH 5-6, asidik olanlar için pH 2-3 ve bazik olanlar için de pH 9-11 aralığındadır.

Deneysel çalışmalarda kullanılan amino asitlerin yapıları aşağıda verilmiştir:

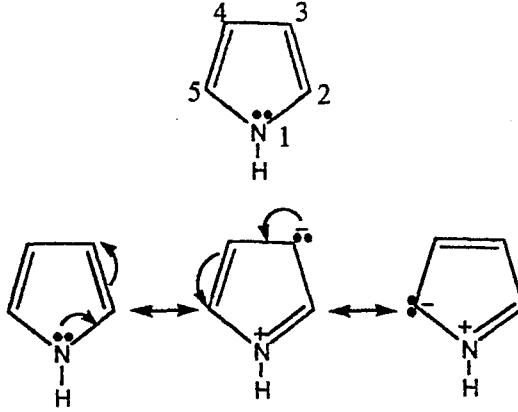


## 4. POLİPIROL

### 4.1 PİROLÜN ÖZELLİKLERİ

Azot üzerindeki çiftleşmemiş elektronlar halkada bulunan  $4\pi$  elektronları (iki çift bağdan gelen) ile birleştiğinde benzen gibi planar (düzlemsel) aromatik  $6\pi$  elektronlu bir sistemi oluşturur.

Pirol ve türevleri halkada yüksek elektron yoğunluğuna sahip olan bileşiklerdir. Dolayısıyla, bu bileşikler elektrofilik katılma ve yer değiştirme reaksiyonlarına karşı son derece aktif iken, nükleofilik reaksiyonlara karşı daha az aktiftirler. Azot üzerindeki elektronlar halkaya verilir ve elektrofile karşı aktifliği artar. Pirol genellikle elektrofilik süstitüsyon reaksiyonunu 2 veya 5 pozisyonundan gerçekleştirir. Pirol monomerinin yapısı ve rezonans formları aşağıda verilmiştir.



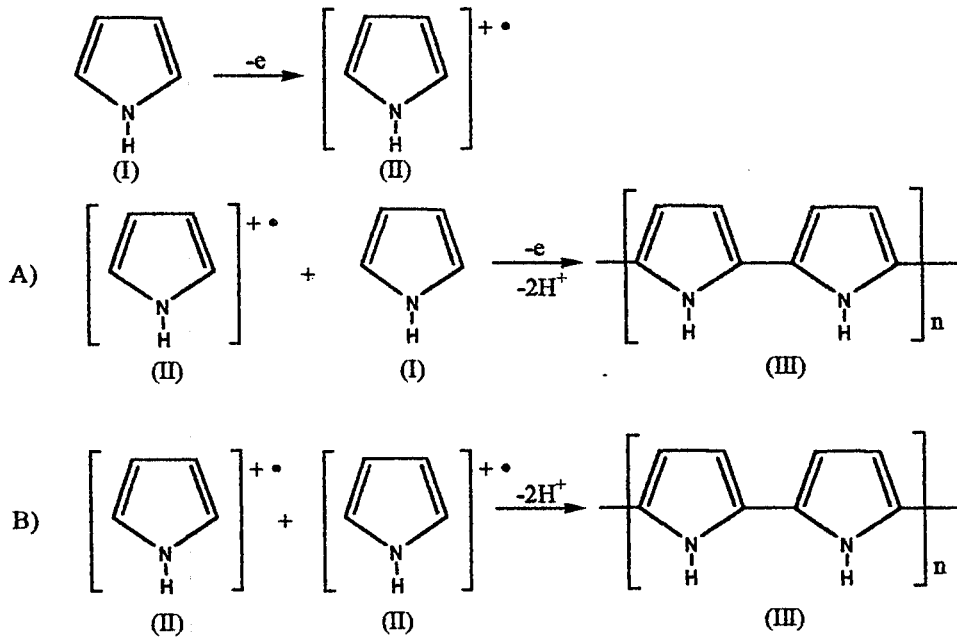
Şekil 4.1. Pirol ve rezonans formlarının yapısı

### 4.2 PİROLÜN ELEKTROKİMYASAL POLİMERİZASYONU

Pirol'ün elektrokimyasal polimerizasyonu, ilk kez Diaz ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu alandaki araştırmalar genellikle aprotik ortamda, asetonitril, propilen karbonat vb. gibi organik çözücülerde, elektrokimyasal yoldan gerçekleştirilmiştir. Bunun yanında pirol'ün protik ortamlardaki polimerizasyonu da bilinmektedir (Takakubo 1987).

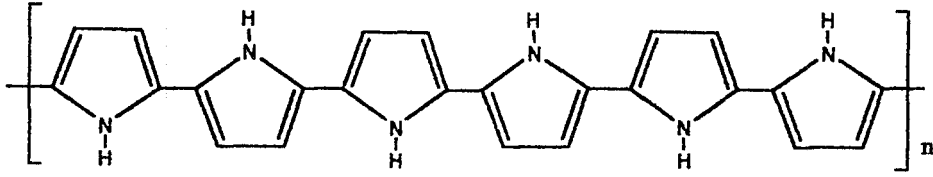


Genies ve arkadaşlarının (Genies ve Bidan 1983; Imanishi ve ark. 1988) önerdiği polimerizasyon mekanizmasına göre, pirol monomeri, (I), bir elektron vererek katyon radikale, (II)'ye, yükseltgenmektedir. Daha sonra, elektrofilik aromatik substitüsyon reaksiyonu ile (A), veya radikal birleşme (coupling) reaksiyonu ile (B), meydana gelen yapıdan iki protonun eliminasyonu sonucu bir dimer, (III), oluşmaktadır. Aromatik dimer ve daha büyük molekül ağırlığına sahip oligomerler, aynı reaksiyon mekanizması gereğince polimeri oluşturmaktadır. Her iki polimerizasyon mekanizması da radikal katyon ara ürünü üzerinden gerçekleşmektedir. Genies ve arkadaşları tarafından pirol'ün elektrokimyasal polimerizasyonu ile polipirol (PPy) oluşumu için önerilen bu mekanizma Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



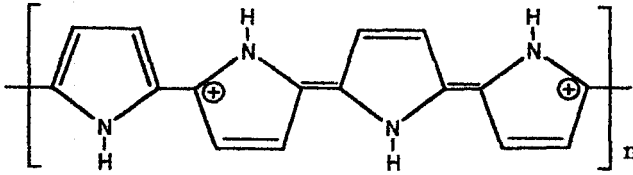
Şekil 4.2. Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen reaksiyon mekanizması. (A) Elektrofilik substitüsyon, (B) radikal birleşmesi

Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu sonucu meydana gelen nötral polimerin yapısı Şekil 4.3'de gösterilmiştir (Mizoguchi ve ark. 1997).



Şekil 4.3. Nötral (katılanmamış) polipirol yapısı

Polipirol filmi nötral halde yalıtkandır. Ancak film yükseltgendikten sonra ortaya çıkan yapı yüksek iletkenlik gösterir (Czerwinski ve ark. 1987). Polipirol'ün elektronik olarak iletken hali Şekil 4.4'de verilmiştir (Samuelson ve Druy 1986).



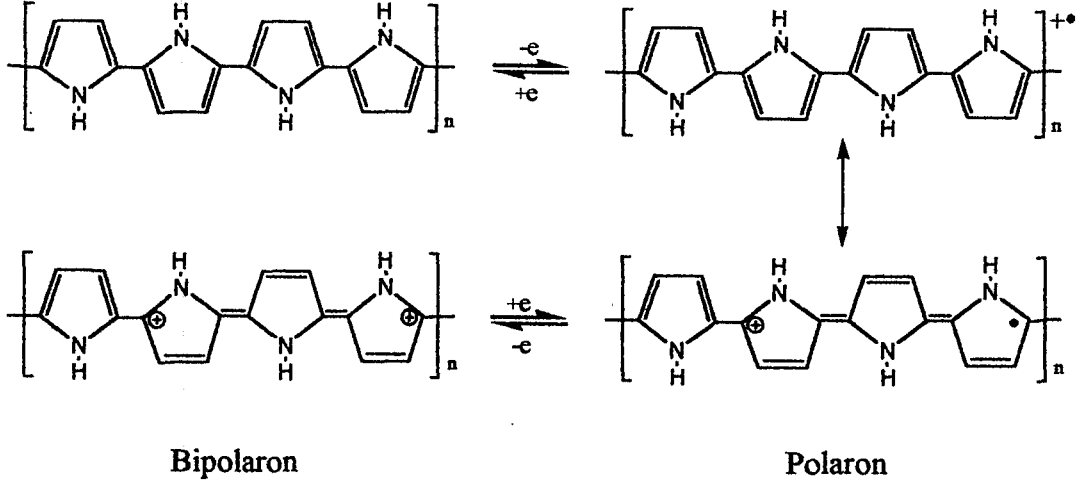
Şekil 4.4. Polipirolün yükseltgenmiş yapısı (bipolaron)

Polipirol ve türevlerinin polimerleri yoğun bir şekilde çalışılmıştır. Polipirol bileşikleri elektrokimyasal veya kimyasal polimerizasyon ile sentezlenebilir. Bu bileşiklerin işlenebilirliğini artırmak için bir çok yöntem kullanılmaktadır. Polipirol yüksek elektriksel, termal (ısısal) ve mekanik özelliklere sahiptir. Bundan dolayı polipirolün geniş bir çalışma alanı vardır.

Pirol monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu sonucu elektrot yüzeyini kaplayan polipirol, uygulanan potansiyele bağlı olarak, bir elektron vermektedir. Bir elektron kaybı sonucunda ortaya çıkan katyon radikali literatürde "polaron" konumu olarak adlandırılmıştır. Polaron konumundaki filmin bir elektron daha kaybetmesi sonucunda ise di-katyonik yapı, yani "bipolaron" konumu ortaya çıkmaktadır (Johnson ve Kriz 1997). Polipirol'ün redoks mekanizması Şekil 4.5'de gösterilmiştir (Fermin ve ark. 1996).

Polipirol'ün redoks reaksiyonu esnasında filmde renk değişimi (elektrokromik özellik) gözlenmektedir (Funt ve Lowen 1985). Polimer

indirgenmiş durumda açık kahverengi/sarı renkte iken, yükseltgenmiş konumda siyah kadifemsi bir görünüşe sahip olmaktadır (Diaz ve ark. 1981).



Şekil 4.5. Polipirrolün yükseltgenme- indirgenme mekanizması

Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi (ESR), ortaklanmamış elektrona sahip yapılara uygulanabilen bir spektroskopidir ve bu spektroskopi ile serbest radikallerin varlığı saptanabilir. Oudard ve arkadaşları, polipirrol kaplı tungsten elektrotlar kullanılarak dönüşümlü voltametrik ve ESR-spektroskopik incelemeler yapmışlardır. Bu durumda elde edilen voltamogramlardaki pikler ile ESR-sinyalleri yaklaşık aynı potansiyelerde görülmüştür. Dolayısıyla, dönüşümlü voltamogramlarda (CV) görülen piklerin ortaya çıktığı gerilimlerde, polimer paramanyetik (polaron) bir özellik kazanmaktadır (Oudard ve ark. 1988). Oudard ve arkadaşları, in-situ ESR spektroskopik incelemeler sonucu, polipirrol'ün belli gerilimlerde ESR sinyali verdiğini saptamışlardır. Bu sinyal yükseltgenme sonucu ortaya çıkan yapının ( $PPy^+$ ) paramanyetik olduğunu göstermektedir. ESR sinyalinin şiddeti gerilime bağlı olarak değişmektedir (Oudard ve ark. 1988).

İletkenlik mekanizması, pozitif gerilimlerde polimerden elektron uzaklaşması sonucu ortaya çıkan "+" yüklü yapıdaki elektronların zincir boyunca hareketiyle (electron hopping mechanism) açıklanmaktadır (Samuelson ve Druy 1986).

Polaron konumuna gelmiş olan bir polimerdeki elektronötrallite, ortamda bulunan anyonlarca (karşı iyon) sağlanır. Tipik anyonlar perklorat ( $\text{ClO}_4^-$ ), tetrafloraborat ( $\text{BF}_4^-$ ) ve p-toluensülfonat (PTS)'dir (Samuelson ve Druy 1986). Perklorat, tetrafloraborat ve hekzaflorafosfat eklenerek elde edilen polipirol'ün, yaklaşık  $150^\circ\text{C}$  üzerinde bozunduğu ve iletkenliğini kaybettiği, bunun yanı sıra toluensülfonat içeren filmlerin  $280^\circ\text{C}$ 'ye kadar bozunmadığı gözlenmiştir (Samuelson ve Druy 1986). Anyon seçimi polipirol'ün dayanıklılığını etkilemektedir. Diaz, polipirol'ün mekanik özelliklerinin anyon seçimine bağlılığını incelemiş, perklorat ve tetrafloraborat varlığında sentezlenen polipirol'ün, toluensülfonat varlığında sentezlenen polipirol'den daha dayanıksız ve kırılğan olduğunu gözlemiştir (Diaz ve ark. 1979; Samuelson ve Druy 1986).

Rodriguez ve arkadaşları, polipirol'ün iletkenliğine tuz derişiminin etkisini incelemiştir. Polipirol'ü, p-toluensülfonatin asetonitrildeki 0.05 M ile 0.15 M arasında değişen çözeltilerinden sentezlemiştir. Tuz derişiminin artması ile polipirol'ün iletkenlik değerinin arttığı gözlenmiştir. 0.15 M'dan daha büyük derişimlerde tuz içeren elektrolitin, sentezlenen filmin iletkenliğini etkilemediği gözlenmiştir. Bu, radikal katyon ara ürününün kararlılığı ile açıklanmıştır (Genies ve Bidan 1983; Rodriguez ve ark. 1996). Elektrolit içerisinde kullanılan iletken tuzun derişimi, yükseltgenme esnasında ortaya çıkan katyonik ara ürünün kararlılığını etkilemektedir. Tuz derişiminin düşmesiyle radikal katyonlar daha yüksek aktivite göstermektedir. Bu nedenle, sentezlenen polimer kusurlu konjuge yapıya sahip olmakta ve iletkenlik değeri düşmektedir (Rodriguez ve ark. 1996). Rodriguez ve arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada, aprotik ortamda sentezlenen polipirol'ün elektriksel iletkenliğine monomer derişiminin etkisi araştırılmıştır. 0.1 M pirol çözeltilisinden elde edilen film düşük iletkenlik değeri gösterirken, maksimum iletkenlik değeri 0.25 M'lık çözeltiden elde edilen filmde gözlenmiştir. Bu filmin iletkenlik değeri  $310 \text{ Scm}^{-1}$ 'dir. 0.25 M'dan yüksek derişimlerde iletkenlik değerinde düşüş gözlenmiştir. 0.25 M'dan daha büyük derişimlerde pirol içeren çözeltiden elde edilen filmin iletkenliğindeki düşüş, hızlı polimerizasyon reaksiyonu ile açıklanmıştır (Rodriguez ve ark. 1996).

Yüksek oranda elektriksel iletkenlik gösteren iletken polimerler düşük mekanik dirence sahip olup kırılğandırılar. Bunun için esnek polimer filmlerinin

sentezine önem verilmiştir. Polimer oluşumu ile elde edilen filmin fiziksel ve elektriksel özellikleri sıcaklık, monomer derişimi, gerilim ya da akım yoğunluğu, çözücü ve destek elektrolit gibi parametrelere bağlıdır (Ouyang ve Li 1996).

Polipirol filminin yapısı ve iletkenliği üzerine sıcaklığın etkisi incelenmiş ve yüksek sıcaklıklarda hazırlanan filmlerin daha düşük iletkenlik gösterdikleri gözlenmiştir (Ouyang ve Li 1996). Child ve Kuhn'da, polimerin termal kararlılığının, polimerizasyon şartlarına ve eklenen iyonla bağlı olduğunu ve özellikle eklenen iyonun, elde edilen polipirol filminin kararlılığını önemli ölçüde etkilediğini belirtmişlerdir (Child ve Kuhn 1997). Lee ve arkadaşları, elektrokimyasal olarak sentezlenen polipirol filminin termal kararlılığının, polimerizasyonda termal kararlılığı olan katkı malzemeleri kullanılarak artırabileceğini göstermişlerdir. Bunun yanında, polipirol'ün elektriksel iletkenliğinin polimerizasyon sıcaklığı ve yükseltgen derişimi ile ilişkili olduğunu tespit etmişlerdir. Polipirol'ün iletkenliği, azalan polimer sentez sıcaklığı ve artan yükseltgen madde derişimi ile artmaktadır (Lee ve ark. 1997).

Substrata ve tabakalaşma şartlarına bağlı olarak kristal, yumrulu ve süngerimsi olmak üzere üç farklı morfoloji belirlemişlerdir (Warren ve Anderson 1987). Substrata bağlı olarak, susuz asetonitril çözeltilisinden elde edilen polipirol filmleri, sulu ortamda elde edilen polipirol filmlerine göre daha pürüzlü olmaktadır (Diaz ve ark. 1981; Warren ve Anderson 1987).

Köleli, aprotik ortamda sentezlenen polipirol filminin gerilime bağlı olarak direncini in-situ ölçümlerle tespit etmiştir. Buna göre, maksimum akım pikinin gözlendiği potansiyelde minimum direnç değeri tespit edilmiştir. Bu gerilim değerinde de polimerin polaron konumunda olduğu, dolayısıyla polimerin maksimum iletkenlik gösterdiği safhanın, polaron konumu olduğu hem dönüşümlü voltametri, hem ESR spektroskopisi, hem de in-situ iletkenlik ölçümleriyle kanıtlanmıştır. Dolayısıyla polimer film, ancak belli bir gerilimde iletken konuma geçebilmektedir (Köleli 1989).

Downard ve arkadaşları, susuz ortamda ( $\text{CH}_3\text{CN}+\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ ) ve 0.1; 1.0 ve 10 mol.dm<sup>-3</sup> su içeren  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  ortamında elde ettikleri polipirol filminin iletkenliğinin zamanla değişimini incelemişlerdir. 1.0 mol.dm<sup>-3</sup> su içeren  $\text{CH}_3\text{CN}+\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  çözeltilisinde sentezlenen polipirol filminin iletkenliğinin

zamanla artışı, diğer ortamlara nazaran çok daha fazladır.  $10 \text{ mol.dm}^{-3}$  su içeren  $\text{CH}_3\text{CN}+\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  ortamında sentezlenen polipirol filminin iletkenliği ise zamanla azalmaktadır (Downard ve Pletcher 1986).

Pürüzsüz polipirol filmi elde edebilmek için, pirol'ün elektrokimyasal polimerizasyonu, Diaz tarafından önerilen  $\text{CH}_3\text{CN} + \%1 \text{ H}_2\text{O}$  ( $0.5 \text{ mol.dm}^{-3}$ ) ortamında gerçekleştirilmiştir. Düşük derişimlerde su içeren  $\text{CH}_3\text{CN}$  çözeltisinde sentezlenen polipirol filmlerinin kalitesi artmaktadır. Fakat  $\%1$  oranı üzerindeki su miktarı, filmin kalitesini bozmaktadır (Downard ve Pletcher 1986).

Polimerin elektrokimyasal eldesinde kullanılan çözücünün film oluşumu ve filmin elektrokimyasal davranışı üzerine önemli bir etkisi vardır. Çözücünün nükleofilliği, yani donör özelliği, film oluşumunu etkileyen önemli bir faktördür. Film morfolojisi ve karalılığı da çözücünün yapısına bağlıdır (Dhanalakshmi ve ark. 1996).

Elektrokimyasal veya kimyasal yollardan elde edilen polipirol filmleri (Boutrois ve ark. 1997) uygun çözücüler kullanıldığı takdirde çözünebilmektedirler. Çözünebilir polipirol filmi, serbest elektron miktarı açısından zengindir. Buna karşılık çözünmeyen polipirol filmlerindeki serbest elektron miktarı daha düşüktür. Dolayısıyla, çözünmenin sağlanabildiği ortamlarda filmin daha fazla iletkenlik gösterdiği belirtilmektedir (Lee ve ark. 1997).

Pirol monomerinin elektrokimyasal yükseltgenmesi ile sentezlenen polipirol filmi, farklı çözücülerde ve çeşitli yükseltgeyiciler kullanılarak kimyasal yollardan da sentezlenebilir (Genies ve Bidan 1983; Genies ve Syed 1984).

Yükseltgeyici madde olarak moleküler oksijen ve katalizör olarak Fe (III) tuzunun kullanılması ile pirol'ün katalitik yükseltgenmesi sonucu polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Yüksek dielektrik sabitine sahip bir organik çözücü, yüksek elektroiletkenliğe sahip bir polimer vermektedir. Düşük dielektrik sabitine sahip bir çözücü kullanıldığında elde edilen polimerin iletkenliği ve polimerleşme oranı düşük olmaktadır. Çözücü olarak propilen karbonat ve katalizör olarak Fe (III) klorür'ün kullanıldığı deneylerde, propilen karbonatın polimerizasyonda önemli etkisi olduğu saptanmıştır. Bu durum, propilen karbonat molekülleri ile koordine olmuş Fe (III) komplekslerinin, asetonitril veya suya göre daha yüksek

yükseltgeme yeteneğine sahip olmasıyla açıklanabilmektedir (Toshima ve Ihata 1996).

Pirol'ün elektrokimyasal polimerizasyonu ile elde edilen polipirol filmleri oda sıcaklığında  $10-100 \text{ S.cm}^{-1}$  iletkenliğe ve yine oda sıcaklığında  $8 \mu\text{V.K}^{-1}$  (thermopower) değerine sahiptir. İletkenlik, soğutma ile doğrusal olarak azalır ve  $-193 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $30 \text{ S.cm}^{-1}$ 'dir (Diaz ve ark. 1981).

### 4.3 Polipirol Kompozitlerinin Hazırlanması, Özellikleri ve Uygulama Alanları

Polimer karışımların, alaşımların ve kompozitlerin oluşumu ile farklı fiziksel özelliklere sahip yeni polimerik materyaller hazırlanabilir. Üç iletken polimer (polianilin, politiyofen ve polipirol) karşılaştırıldığında polipirol, yalıtkan polimerler ile daha kolay karışım oluşturur. Polipirol'ün yüksek iletkenlik ve çevresel kararlılığına karşın mekanik özellikleri biraz zayıftır. Bu özellik kompozit yapılarının kullanılmasıyla giderilebilir. Örneğin polipirol filminin poli-N-vinil karbazol, polivinil alkol ve poli-N-vinil imidazol gibi yalıtkan polimerler ile oluşturduğu kompozitlerin mekanik özellikleri oldukça geliştirilmiştir. İletken kompozit filmler elektrokimyasal olarak sentezlenebileceği gibi kimyasal olarak da sentezlenebilir. Elektrokimyasal sentezde elektrot malzemesi yalıtkan polimer film ile kaplanır ve bu elektrot yüzeyinde pirolün elektropolimerizasyonu gerçekleştirilir. Kimyasal sentezde ise çeşitli yükseltgeyici reaktifler ile pirol polimerleştirilir. Her iki durumda da elde edilen iletken kompozitlerin mekanik özelliklerinin polipirol'den daha iyi olduğu gözlenmiştir (Wang ve ark. 2001).

Yakın zamanda yapılan çalışmalarda polipirolün diğer iletken polimerler ile karışım veya kompozitleri incelenmiştir. Sacak ve grubu polipirol/polianilin filmini platin levha elektrot üzerinde sentezlemiştir. Pirol ve anilin monomerlerinin karışımından elektroliz ile elde edilen filmlerin pirol açısından daha zengin olduğu saptanmıştır (Wang ve ark. 2001).

Polipirol/politiyofen çift tabaka filmleri elektrokimyasal yöntemle elde etmiştir. Elektrolit çözeltisi olarak pirol ve tiyofen kullanılmıştır.

Polimerlerin işlenebilirliğini artırmak için çeşitli blok ve aşırı kopolimerleri sentezlenmiştir. Bu yöntemle polistiren yapısının üzerine elektrokimyasal olarak pirol aşılamaı başarmıştır.

#### 4.4 Polipirol Membranların Oluşumu ve Sıvı Ayrıştırması

Polipirol, iletken polimer olarak kullanılmakla beraber çok fonksiyonlu membran olarak da kullanılır. Polipirol gibi iletken elektroaktif membranlar son on yılda etkin kimyasal/elektrokimyasal özelliklerinden dolayı büyük bir ilgi çekmiştir. İyonik niceliklerin iletken, elektroaktif polimer zinciri boyunca taşınımı elektrokimyasal olarak incelenmiştir. İyonik niceliklerin membran üzerinde taşınımı, uygulanan elektriksel gerilim ile kontrol edilebilir. Farklı karşı iyonlar kullanılarak iletkenliği, mekanik özelliği ve elektroaktivitesi farklı membranlar sentezlenebilir.

#### 4.5 Gaz Ayrımı İçin Polipirol Membranlar

Son yıllarda iletken polimer membranların gaz ayırımında kullanımı ile ilgili çalışmalarda bir artış gözlenmiştir. İletken polimerlerin gaz ayırım amacıyla kullanılmasının nedenleri:

- 1- Konjuge polimerler üzerinde sabit ve yüksek derişimde iyonik grupların bulunması, özellikle katkılanmış polimerlerin gazlar için büyük seçicilik göstermesi.
- 2- İnce iletken film sentezinin oldukça kolay olması.
- 3- İletken polimerlerin poliiyonik yapıdan tersinir olarak nötral yapıya dönüşebilmesi.

Yapılan bazı çalışmalarda polipirol filmi oksijen gazının analizi için kullanmıştır. İletken poli(N-metil pirol) (PMPy) polimerinin gaz geçirme hızı ve seçiciliği çalışılmış ve uygulanan gerilimin önemi belirtilmiştir (Wang ve ark. 2001).



#### 4.6 Polipirol ve Türevlerinin Hazırlanması, Özellikleri ve Uygulamaları

Son yıllarda, konjuge çift bağlı iletken polimerler metaller kadar çok dikkat çekmektedir. Bu iletken polimerlerden özellikle polipirolün çevre açısından kararlı olması, kolay sentezlenebilmesi ve iletkenliğinin diğer polimerlerden daha yüksek olması, ticari uygulamalar için ümit vermektedir. PPy genel olarak biyosensör, gaz sensörleri, kablo, mikro çalıştırıcılar, antielektrostatik kaplamalar, katı elektrolitik kapasitör, elektrokromik pencereler, polimerik bataryalar, elektronik aygıtlar ve fonksiyonel membranlar üretiminde kullanılır (Wang ve ark. 2001).

PPy kaplamalar üstün termal kararlılığından dolayı karbon karışımları ile birlikte kullanılabilir. Ayrıca elektrokimyasal yöntemin hassas parametreleri, PPy kaplamalarının özelliğini büyük ölçüde etkiler. PPy, pirolün kimyasal ya da elektrokimyasal yükseltgenmesiyle kolay hazırlanabilir. Bununla birlikte sentetik iletken polipirol çözünmediği için proses ve uygulamalar diğer alanlar içinde sınırlıdır. PPy–temelli polimer alaşımları metalleri korozyona karşı korur. Demir ve çeliğin nitrik aside karşı korozyonunu önlemek için PPy kullanılmıştır.

Kimyasal polimerizasyonda kullanılan uygun yükseltgeyicilerden bazıları şunlardır:  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve  $\text{KmnO}_4$  yükseltgeyici olarak kullanıldığı zaman ürün verimi artarken (polimerizasyon hızı artarken) iletkenlikte azalmalar gözlenmiştir.

Geçen on yıl içinde PPy hakkında bir çok makale yayınlanmış iletkenlik ve diğer elektriksel özellikleri büyük ilgi çekmiştir. Aynı zamanda polimerizasyon koşulları ve özellikleri arasındaki ilişkiler de çalışılmıştır (i.e. protein bağ kapasitesi, pH değeri vb). PPy'ün sulu ortamda ısısız, kararlılık, morfolojik ve iletken karakteristiklerini incelemiş ve sonuçta PPy'ün süngerimsi bir yapı gösterdiği, ilk analiz sıcaklığının  $180\text{-}237^\circ\text{C}$  olduğu, camsı-geçiş sıcaklığının  $160\text{-}170^\circ\text{C}$  olduğu ve iletkenliğinin de  $3 \text{ Scm}^{-1}$ 'den küçük olduğu saptanmıştır (Biswas ve Roy 1994).

PPy filminin yüzey morfolojisi Atomic Force Mikroskopi (AFM) ile çalışılmıştır. Elektrokimyasal olarak elde edilen PPy filminin farklı kalınlıklarda, farklı destek elektrolitlerde sülfat, perklorat, dodesilsülfat gibi farklı anyonlarla

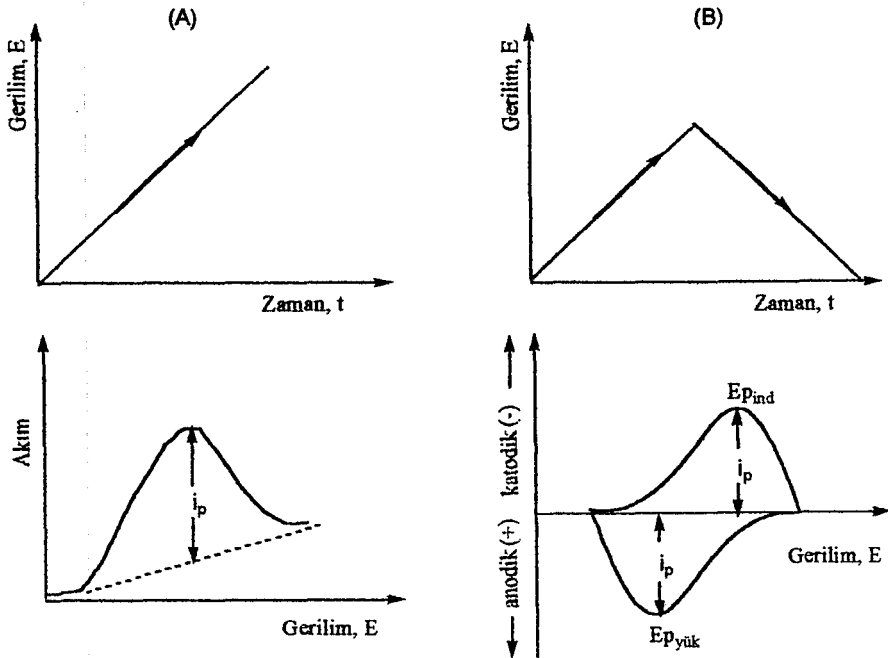
katkılanmış yüzey morfolojisi incelendiğinde, AFM verileri yüzey sertliğinin tek bir parametreye (RMS, sertlik faktörü Ra) bağlı olduğu saptanmıştır. PPy filmi oluşumuna çözücü, elektrolit, monomer seçimi, polimerizasyon sıcaklığı etkileri incelenmiştir.

PPy'nin çözünürlüğünden dolayı işlenebilirliğindeki problemleri çözmek için yapısal ve fiziksel özellikleri üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Poli (3-alkil pirol) gibi (alkil grubu bütil veya daha büyük grup) çözünür polimerler sentezlenmiştir. Poli (3-alkil pirol)'e SO<sub>3</sub>H gibi hidrofilik bir süstitüent bağlandığında bilinen bazı organik çözücülerde ve suda çözünürlüğü artırılmıştır. İletkenlik değerlerinin 10<sup>-2</sup>-10<sup>-1</sup> S/cm arasında olduğu ölçülmüştür. Buna karşın bu yöntemin başlıca problemi 3-süstitüentli pirol monomerinin sentezidir. Poli (N-süstitüe piroller) de polimer zinciri boyunca konjugasyonun zorlanacağı için iletkenlik değerleri daha da düşük ölçülmüştür. PPy'in iletkenliği poli (3-süstitüe pirol)'e benzerken poli (N-süstitüe pirol)'den çok daha yüksektir. p-dodesilbenzen sülfonik asit (DBSA) katkılı PPy'nin iletkenliği 2 S/cm'dir ve bu polimer m-kresol veya kloroform içerisinde çözünür. Lee ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmalarda, uygun polimerizasyon sıcaklığında çözünür PPy elde etmek için yükseltgeyicinin kritik derişim aralığı içerdiği saptanmıştır. O/M < 0.2 (O/M; yükseltgeyici/monomer) ve D/M < 1.0 (katkılayıcı/monomer) oranlarında oluşturulan PPy'ün m-kresol ve NMP içerisinde kısmen çözüldüğünü saptamışlardır. O/M oranının artmasıyla çözünürlüğün azaldığı, O/M oranının 0.2'den büyük olduğunda ise elde edilen polimerin hiçbir çözücüde çözünmediği gözlenmiştir (Lee ve ark. 1997). Shen ve Wan büyük molekül yapısına sahip sülfonik asitler (kamfor sülfonik asit (CSA), dodesil benzen sülfonik asit (DBSA) vb.) kullanarak çözünür PPy elde etmişlerdir. Sülfonik asitlerin yapısı PPy'nin morfolojisini de etkiler. CSA ve DBSA kullanılarak sentezlenen PPy granül yapısındaiken naftalensülfonik asit (NSA) kullanıldığında şerit şeklinde (fibrillar) olduğu gözlenmiştir (Shen ve Wan 1998).

## 5. DENEYSEL YÖNTEMLER

### 5.1 Doğrusal-Taramalı ve Dönüşümlü Voltametri

Doğrusal-taramalı voltametri (LSV) ve dönüşümlü voltametrinde (CV) çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasına doğrusal olarak değişen bir gerilim uygulanır ve çalışma ile karşıt elektrot arasında oluşan akım ölçülür. Çalışma elektroduna uygulanan gerilim elektroaktif maddenin indirgenme veya yükseltgenme gerilimine ulaşınca elektrot yüzeyindeki maddenin çok hızlı tüketilmesi akımda artışa neden olur. Bu işlem elektrot yüzeyi ile çözelti arasında bir derişim farkı doğurur. Bunun sonucu olarak çözeltiden elektrot yüzeyine difüzyonla kütle aktarımı başlar. Difüzyonla kütle aktarımı elektron aktarım işleminin hızı ile yarışmadığından akımda üstel bir düşüş gözlenir ve bir pik elde edilir (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. Doğrusal-taramalı voltametrinin (A) ve dönüşümlü voltametrinin prensibi (B); Üst: zamanla gerilim değişimi; Alt: akım-gerilim eğrisi

Dönüşümlü voltametrde ileri ve geri yöndeki tarama hızları aynı tutulabildiği gibi farklı tarama hızları da kullanılabilir. İleri ve geri yönde gerilim taramasına durmadan devam edilirse çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar elde edilir. Dönüşümlü voltamogramların ayrıntılı incelenmesi ile bir sistemin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgenebileceğini, elektrokimyasal olarak tersinirliğini, elektrot tepkimesini izleyen bir çözelti tepkimesinin olup olmadığını, oluşan ürünlerin kararlılığını, elektrot tepkimesine giren maddelerin veya ürünlerin elektrot yüzeyine tutunup tutunmadıklarını anlamak olasıdır.

## 5.2 Kulometrik Yöntemler

Bir elektrokimyasal hücrede bulunan elektroaktif madde veya maddelerin tamamının elektroliz edilerek harcandığı yöntemlere kulometrik yöntemler denir. Faraday yasasına göre elektroliz edilen maddenin her bir eşdeğer gramı için 96487 kulon harcanır. Harcanan elektrik yükü (Q), akım zaman eğrisinin integre edilmesi ile bulunan değere eşittir.

$$Q = \int_0^t i \cdot dt \quad (5.1)$$

Bu eşitlikte  $t_1$  elektroliz akımının artık akım düzeyine inmesine kadar geçen süredir. Elektroliz işleminde harcanan yük miktarı ise şu eşitlik ile verilir:

$$Q = n \cdot F \cdot \frac{W}{M} \quad (5.2)$$

Bu eşitlikte W, elektroaktif maddenin eşdeğer ağırlığı (g), M, elektroaktif maddenin molekül ağırlığı, n, mol başına aktarılan elektron sayısı, F ise Faraday sabitini göstermektedir.

## 5.3 İletkenlik Ölçümleri

Kuru iletkenlik veya direnç ölçümü için en çok kullanılan yöntem "Dörtlü Uç Yöntemi"dir. Bu yöntemde dört uç, iletkenliği ölçülecek örneğin düzgün yüzeyine yerleştirilir. Eşit uzaklıkta bulunan bu dört ucun iki dış uçları arasındaki

örneğe doğru akım veya alternatif akım uygulanır. Uygulanan akım, iki nokta arasındaki örnek direnci ile orantılı olarak gerilim düşmesine neden olur ve içteki iki uç arasından gerilim farkı okunur. Doğru akım dörtlü uç ölçüm tekniğinde ölçüm sinyalinin dış etkenlerden etkilenmemesi için kontak bağlantı dirençlerinin minimum düzeyde tutulması gerekir. Alternatif akım dörtlü uç ölçüm tekniğinde ise referans sinyaliyle ölçüm sinyali arasındaki fark alınarak örnekteki gerilim düşmesi (DV) ölçüldüğünden gürültü, ısısız değişmeler ve kontak direnci gibi dış etkenler ihmal edilebilir düzeydedir. Bu nedenle ölçüm sinyali tüm dış etkenlerden arındırıldığından daha düşük voltaj değerlerini ölçmek mümkün olmaktadır.

Uygulanan akım ve okunan gerilim farkı değerleri kullanılarak iletkenlik aşağıdaki eşitlikten bulunabilir;

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi} \frac{i}{V.d} = 0.22 \cdot \frac{i}{V.d} \quad (5.3)$$

V: gerilim farkı (Volt)

i: örneğe uygulanan akım (amper)

d: örneğin kalınlığı (cm)

Burada iletkenlik ( $\sigma$ )  $\text{ohm}^{-1}/\text{cm}$  olarak bulunur.  $\text{ohm}^{-1}$ , Siemens (S) olarak gösterilir ve iletkenlik birimi S/cm olarak kullanılır.

#### 5.4 Spektroskopik ve Spektroelektrokimyasal Yöntemler

FTIR iletken polimerlerin ve katkılama sistemlerinin karakterizasyonu için yaygın olarak kullanılan spektroskopik bir yöntemdir. Katkılamada kullanılan organik veya anorganik iyonlar ile katkılama maddelerinin polimer zincirinde yaptığı değişiklikler IR spektrumundan faydalanılarak saptanabilir. Pozitif katkılanmış konjuge polimerlerin titreşim bantları polimer zincirindeki polaronik yapıların oluşumu ile ilgilidir. İletken polimerlerin IR bantları organik bileşiklere göre daha geniş çıkar.

UV-Vis spektroskopisi iletken polimerlerin karakterizasyonunda kullanılan bir başka spektroskopik yöntemdir. Konjuge polimerlerdeki  $\pi$  bağ sistemlerinde bulunan elektronların UV-Vis bölgedeki elektronik geçişleri incelenir. Nötral (katkılanmamış) polimerlerdeki temel pik genel olarak  $\pi-\pi^*$  geçişleri ile ilgilidir. Konjuge polimerlerin UV-Vis spektrumları kullanılarak  $\pi$  orbitallerinin çakışmasına ait ölçümler yapılabilir. Spektrumlardaki absorpsiyon bantlarının kaymalarından yararlanılarak polimer zincirine bağlı grupların elektron çekme veya verme özellikleri saptanabilir (Zagorska ve ark. 1997).

Spektroelektrokimyasal çalışmalarda UV-Vis, FTIR ve Raman gibi değişik spektroskopik yöntemler ile dönüşümlü voltametri ve elektroliz gibi herhangi bir elektrokimyasal yöntemin birleşmesi sonucu elektrot yüzeyinde gerçekleşen değişimler incelenir.

UV-Vis spektroelektrokimyasal çalışmalarda ışık geçirgen özelliği bulunan ITO (Indium Tin Oksit) elektrot kullanılır (Genies ve Syed 1983). Bu çalışmada kullanılan düzenek Şekil 6.1'de gösterilmiştir.

### 5.5 Termal (Isısal) Analizler (TGA)

Termal analizler ile polimerin (veya herhangi bir maddenin) zamanla artan sıcaklık karşısında gösterdiği davranış incelenir. Yaklaşık 15-20 mg ağırlığında örnekler alınarak azot atmosferinde belirli bir ısıtma hızı ile ( $10^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ ) ile termogravimetrik eğriler (uygulanan sıcaklığa karşı % ağırlık kaybı) elde edilir. Isısal bozunma sırasında başlangıç ağırlığının yüzdesi olarak ağırlık kaybının zamanla değişimi kaydedilmiştir. Ayrıca polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları da ısısal analizler ile saptanır.

## 6. DENEYSEL KISIM

### 6.1 Kullanılan Kimyasallar

Pirol (%99 Aldrich), çalışmaya başlanmadan önce distillendi ve azot atmosferinde saklandı. Kullanılmadığı durumlarda +4°C'de tutuldu. HClO<sub>4</sub> (%70, Aldrich), FSO<sub>3</sub>H (çift distile, susuz, Aldrich), alanin (%98 Aldrich), fenilalanin (%98 Aldrich), glisin (%98 Aldrich), LiClO<sub>4</sub> (%99 Aldrich), asetonitril (LiChrosolv, Aldrich) saflaştırılmadan direkt olarak kullanıldı.

### 6.2. Elektronik Cihazlar

Bu çalışmada elektrokimyasal analizler, Potentioscan Wenking POS 88 model Potentiostat, Wenking EVI 95 Voltaj integratör ve DAS 1602 Soft Ware yazılım programı kullanılarak yapıldı.

Polimerlerin IR spektrumları Jasco FT/IR 420 spektroskopisiyle alındı. Toz halindeki polimerler KBr ile tablet yapılarak titreşim spektrumları incelendi.

Polimerlerin elementel bileşimleri CHNS-932 LECO marka elementel analiz cihazı ile ölçüldü.

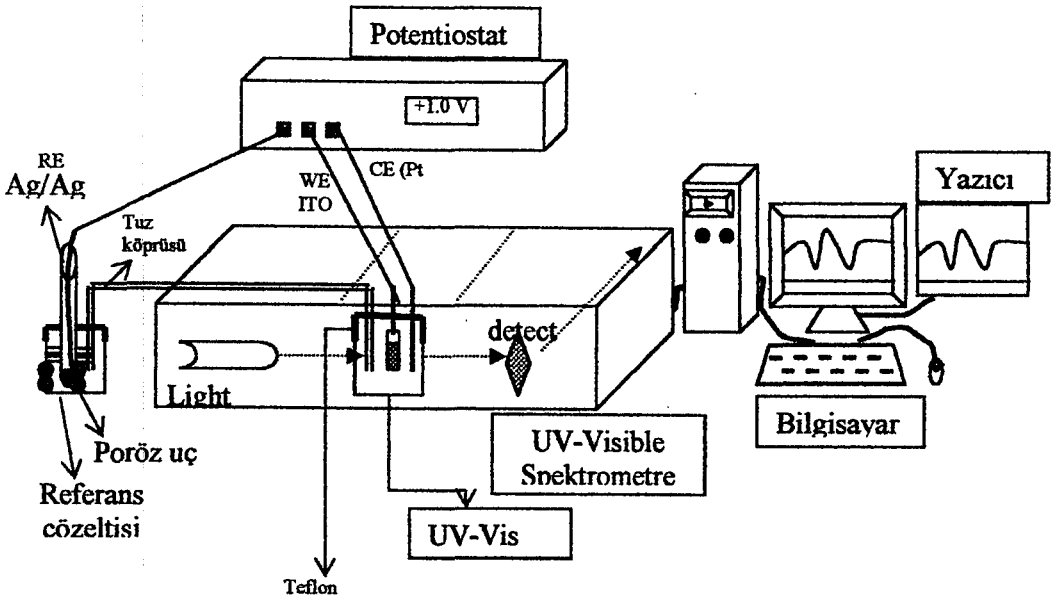
Eş zamanlı (in-situ) spektroeletrokimyasal çalışmalar Wenking POS 88 model Potentiostat ve Shimadzu UV-2101 PC spektroskopisinin kombinasyonu ile yapıldı.

Polimerlerin termal davranışları Linseis L81 marka TG-DTA sistemi ile incelendi.

### 6.3 Spektroeletrokimyasal Çalışmalar

Polipirol bileşiklerinin spektroeletrokimyasal davranışları optik geçirgen özelliği olan ITO elektrotları kullanılarak UV-Vis spektroskopisinde incelendi. Spektroeletrokimyasal çalışmalarda 1 cm ışık yolu uzunluğunda olan kuarts küvetler kullanıldı. Çalışma elektrodu olarak ITO, karşıt elektrot olarak Pt tel ve

Ag/AgCl referans elektrodu kullanıldı (Şekil 6.1). ITO üzerinde elde edilen filme farklı gerilimler uygulanarak absorpsiyon spektrumları alındı.



Şekil 6.1. Spektroelektrokimyasal çalışma düzeneği

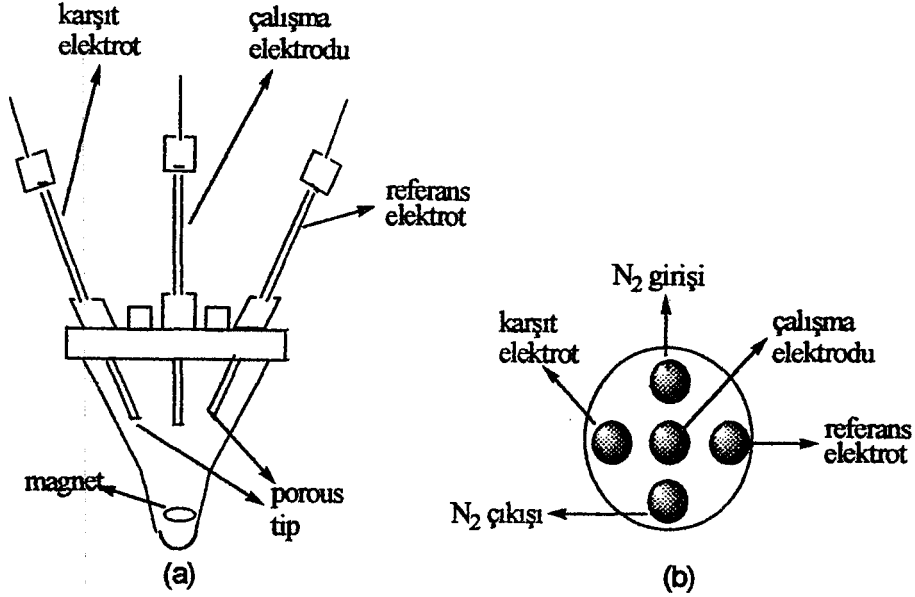
#### 6.4 Elektroliz ve Ölçüm Hücresinin Hazırlanması

Elektrokimyasal Ölçümler destek elektrolit-çözücü sisteminin direncinden kaynaklanan gerilim düşüşünden (IR düşmesi) gelecek hatayı önlemek için üç elektrotlu elektroliz hücresinde yapıldı. Deneyler sırasında Potantiyostat yardımı ile karşılaştırma ve çalışma elektrodu arasında bir gerilim programı uygulanarak, çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında akan akım ölçüldü.

Elektrokimyasal çalışmalar rodajlı, beş girişi bulunan ve uç kısmı geniş alt bölümü ise dar olan bir cam hücrede yapıldı (Şekil 6.2). Bu rodajlı girişlerden birine gaz borusu, birine musluklu gaz çıkışı ve diğer üç tanesine ise çalışma, karşılaştırma ve karşıt olmak üzere üç elektrot yerleştirildi. Bu hücreler asidik yıkama çözeltisi ve arkasından damıtık su ile yıkandıktan sonra vakumda 100°C'de kurutularak kullanıldı. Hazırlanan bu hücreye çalışılacak madde, tartım yolu ile veya stok çözeltiden mikropipet yardımı ile eklendikten sonra hücreye



elektrotlar yerleştirildi ve elektrot bağlantıları yapılarak deney düzeneği hazır hale getirildi.



Şekil 6.2. Elektrokimyasal hücrenin (a) yandan, ve (b) üstten görünüşü

## 6.5 Elektrotlar

Elektrokimyasal deneylerde karşılaştırma elektrodu olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak Pt tel elektrodu ve çalışma elektrodu olarak da dönüşümlü voltametrik çalışmalarda Pt disk ( $A=0,0132\text{cm}^2$ ), kulometrik çalışmalarda ise Pt levha ( $A=1,0\text{cm}^2$ ) ve spektroelettrokimyasal çalışmalarda ise ITO elektrot kullanıldı. Pt disk elektrot her deneyden önce  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ile temizlendi ve çözücü içinde yıkanarak kullanıldı. Pt levha elektrot ise bek alevinde yakılarak temizlendi. Ag/AgCl elektrodu hazırlandıktan sonra içinde destek elektrolit, çözücü ve AgCl kristalleri bulunan firtili bir cam kabın içine yerleştirildi. Ölçüm sırasında çözelti ile elektriksel temas frit sayesinde sağlandı. Bu elektrot, içinde destek elektrolit ve AgCl tanecikleri bulunan çözücü ile dolu bir U borusuna konularak azot atmosferinde saklandı.

Karşıt elektrot olarak, teflon rodaj içine yerleştirilmiş Pt tel kullanıldı. Pt tel, içinde destek elektrolit çözeltisi ve ucunda gözenekli frit bulunan bir cam

içine yerleştirildi. Bu elektrot da içinde destek elektrolitli çözelti bulunan başka bir U borusunda azot atmosferinde saklandı.

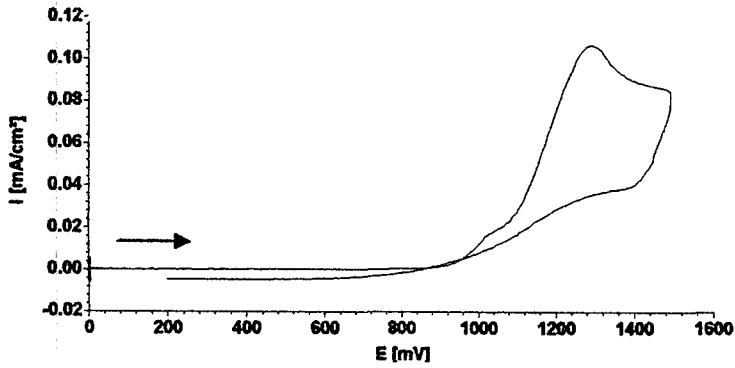
## 6.6 İletkenlik Ölçümleri

Polipirol film örneklerinin iletkenlikleri doğru akım dörtlü uç tekniği (four-probe) kullanılarak ölçüldü. Polimerler ile uçlar arasında olabilecek indirgenme veya yükseltgenmeyi önlemek amacı ile uçlar altın ile kaplandı. Örnekler film şeklinde aletin altın kaplı ucunun üzerine kondu ve sıkıştırılarak bağlantı sağlandı. Her bir örnek için film üzerindeki değişik noktalardan akım uygulanarak gerilim değerleri ölçüldü. Ölçülen gerilim ve uygulanan akım iletkenlik eşitliğinde yerine konarak S/cm cinsinden iletkenlik hesaplandı (bkz. formül 5.3).

## 7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

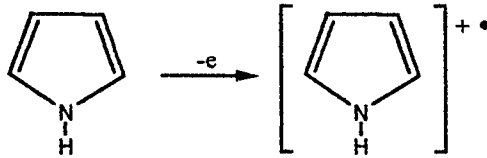
### 7.1. Prolün Elektroyükseltgenme Davranışı

0.1 M prol ve 0.1 M LiClO<sub>4</sub> destek elektrolit içeren asetonitril çözeltilisine 0.00 V'dan başlayıp +1.50 V'a kadar anodik yönde gerilim taraması uygulandığında +1.30 V civarında prolün yükseltgenmesine ait tersinmez bir pik gözlemlendi (Şekil 7.1).



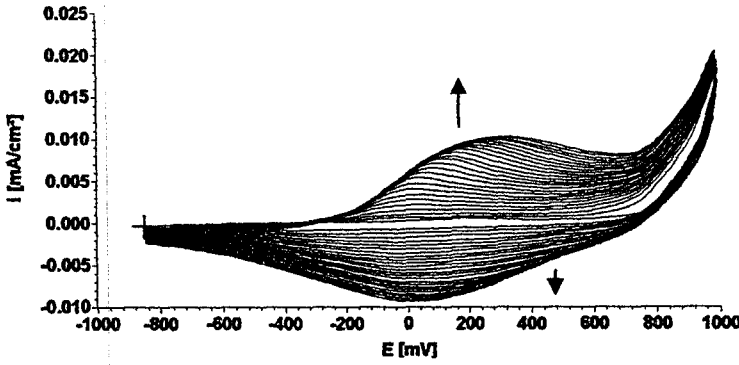
Şekil 7.1. Prolün dönüşümlü voltamogramı (0.1 M prol-0.1 M LiClO<sub>4</sub>/asetonitril sistemi).  
Tarama hızı: 50 mV/s

Prol +1.30 V'da yükseltgenerek molekülden bir elektron uzaklaşır ve bir katyon radikali oluşur.



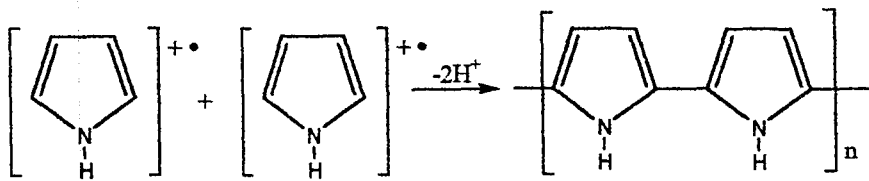
Daha sonra, elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu veya radikalik birleşme reaksiyonu ile yapıdan iki elektron ve iki proton kaybı sonucu bir dimer oluşmaktadır. Aynı reaksiyon mekanizması ile dimerler oligomerleri ve sonuçta polimeri oluşturmaktadır.

100 mM pirol çözeltisinde  $-0.85$  V ile  $+1.00$  V gerilim değerleri arasında çok döngülü gerilim taraması uygulandığında, belli bir süre sonra Pt elektrot yüzeyinde bir film tabakası oluşmaktadır. Bu filmin kendisine ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımları, filmin büyümesi ile birlikte giderek artmaktadır (Şekil 7.2). Polipirolün oluşum ve büyüme voltomogramı incelendiğinde  $+0.25$  V civarında geniş bir yükseltgenme piki gözlenmektedir. Polipirol filmine uygulanan bu gerilimde polimer bir elektron vererek katyon radikalini (polaron yapıyı) oluşturur. Polaron yapısındaki polimer bir elektron daha kaybederek dikatyonik yapıya (bipolaron) dönüşür (Devreux ve ark. 1987). Elde edilen film, uygulanan gerilime bağlı olarak tersinir bir şekilde  $0.00$  V civarında indirgenmektedir (Genies ve Bidan 1983).

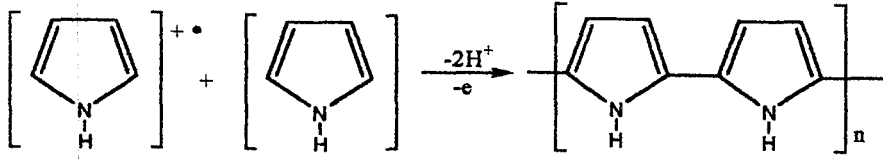


Şekil 7.2.  $0.1$  M  $\text{LiClO}_4$ - $0.1$  M pirol/asetonitril çözeltisinde gerilim taramalı elektroliz ile biriktirilen filmin çoklu döngü voltamogramı. Tarama hızı  $50$  mV/s

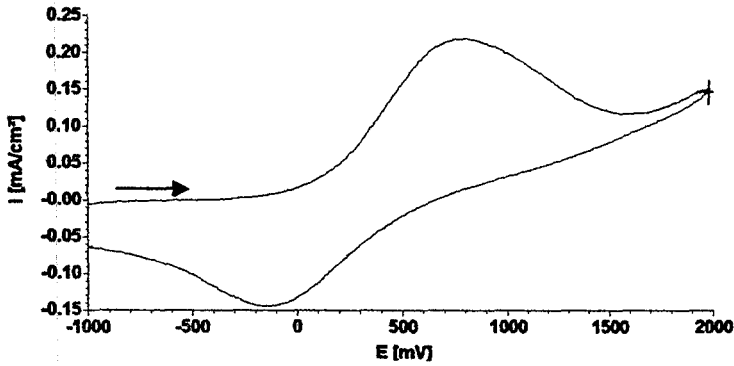
Pirol monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu aşağıdaki reaksiyon ile gösterilmiştir.



veya

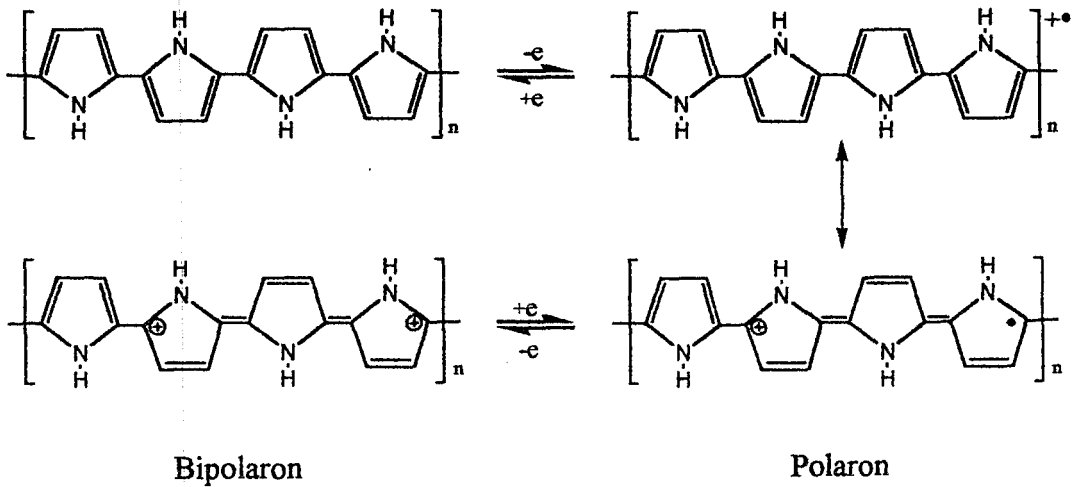


Oluşan polipirol filminin, sadece 0.1 M LiClO<sub>4</sub> destek elektroliti içeren asetonitril çözeltisinde (boş çözelti) dönüşümlü voltamogramı (-1.00 V - +2.00 V) alındığında, +0.75 V civarında geniş bir yükseltgenme piki ile geri döngüde -0.15 V'da yine geniş bir indirgenme piki gözlenmektedir (Şekil 7.3).



Şekil 7.3. 0.1 M LiClO<sub>4</sub>-0.1 M pirol çözeltisinde gerilim taramalı elektroliz ile biriktirilen filmin boş çözelti (0.1 M LiClO<sub>4</sub>/asetonitril) voltamogramı. Tarama hızı 50 mV/s

Polipirolün yükseltgenme- indirgenme mekanizması aşağıda verilmiştir.

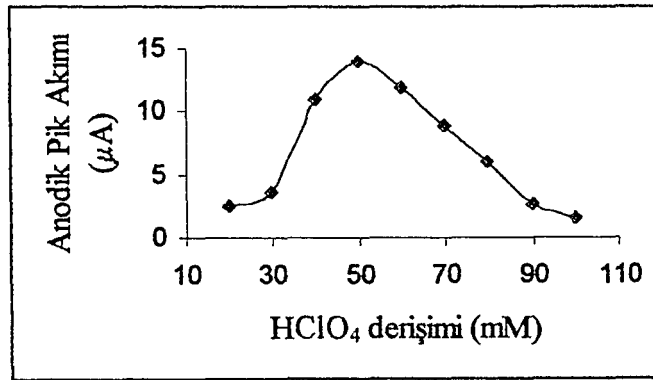


Boş çözelti davranışı, elde edilen polipirol filminin elektroaktif bir özelliğe sahip olduğunu göstermektedir.

## 7.2 Amino Asitlerin Elektrokimyasal Davranışı

Literatürde amino asitlerin elektrokimyasal davranışları kuvvetli asidik ortamda incelenmiştir. Genel olarak bu bileşiklerin yükseltgenme sonucu karboksilik asitlere, aldehitlere, amonyağa ve karbondioksit'e parçalandığı saptanmıştır (Weinberg 1968).

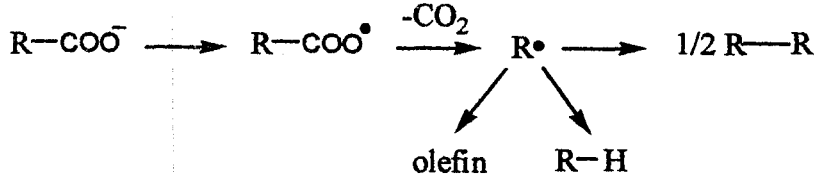
Glisin'in elektroyükseltgenmesine  $\text{HClO}_4$  derişiminin etkisini incelemek amacıyla, 50 mM glisin üzerine 10 ile 100 mM arasında değişen  $\text{HClO}_4$  eklenerek 0.00 V ile +1.30 V arasında gerilim taraması uygulanarak voltamogramlar alındı ve bunların anodik pik akımları kaydedildi. Anodik pik akım değeri  $\text{HClO}_4$  derişimine karşı grafiğe geğirildiğinde, maksimum  $\text{HClO}_4$  değeri 50 mM olan bir eğri elde edildi (Şekil 7.4). Böylece optimum  $\text{HClO}_4$  derişiminin 50 mM civarında olduğu saptandı. Glisin için yapılan bu çalışma alanin ve fenilalanin için de yapıldığında yaklaşık aynı elektrokimyasal davranışlar ve sonuçlar gözlemlendi. Bu yüzden yapılan tüm çalışmalarda 50 mM  $\text{HClO}_4$  ve 50 mM aminoasit kullanıldı.



Şekil 7.4.  $\text{HClO}_4$  derişimine göre anodik pik akımının değişimi

Genel olarak amino asitler asidik çözeltide katyonik yapı şeklinde bulunur (Şekil 3.1). Karboksilik asitlerin yükseltgenme davranışları Kolbe reaksiyonuyla açıklanabilir. Kolbe reaksiyonları elektroorganik kimyada önemli bir yer tutar. Bu reaksiyonda, aminoasitlerin dekarboksilasyonu sonucunda oluşan alkil radikalleri

birleşerek bir dimer oluşturur. Karboksil grubunun genel olarak verdiği elektrokimyasal reaksiyon şu Şekildedir;

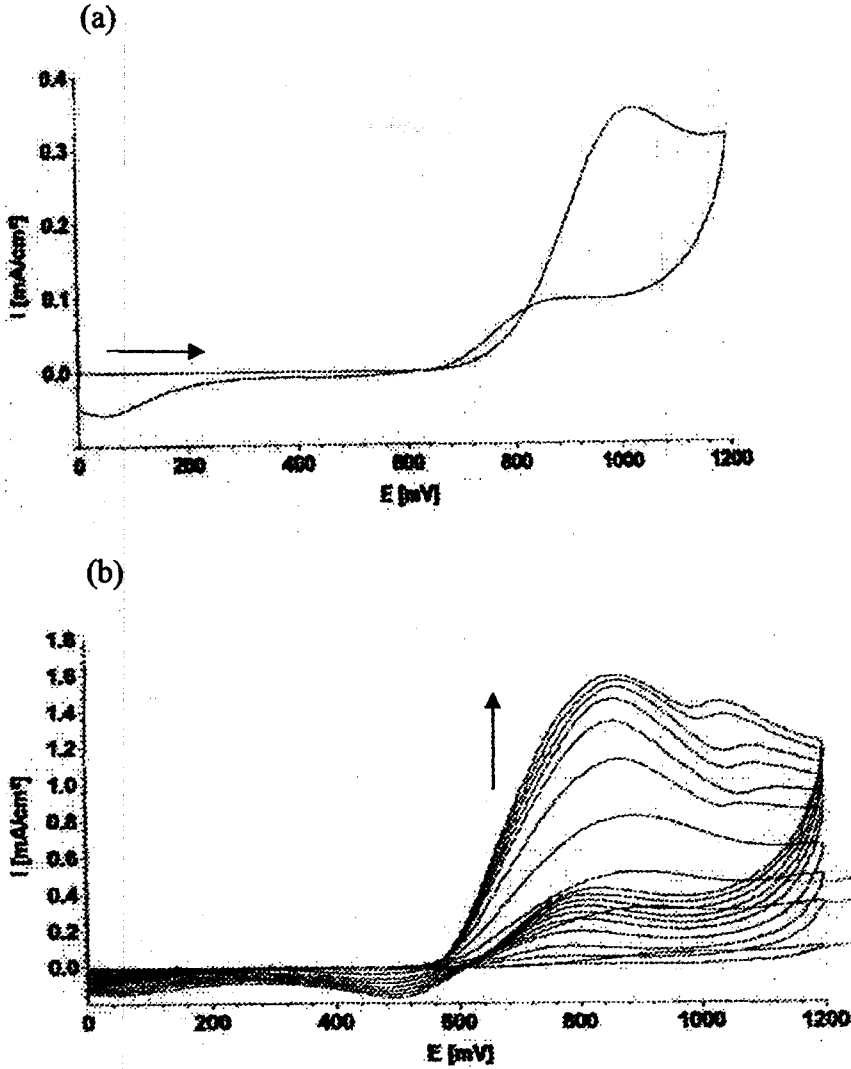


Amino asitler ile ilgili yapılan dönüşümlü voltamogram çalışmalarında, ikinci ve üçüncü döngüde elde edilen voltamogramdaki pik akımlarının arttığı gözlemlendi. Bu sonuç, elektrot yüzeyinde oluşan radikalik türlerin dimer ve/veya trimer oluşturacak şekilde birleştiğini gösterir. Bununla beraber beşinci döngüden sonra pik akımı önce sabit kaldı sonra azalmaya başladı. Bu da oluşan türlerin tekrar bozunarak başlangıç ürüne döndüğünü gösterir. Amino asit yapısında bir de amin grubu olduğu düşünülürse elde edilecek ürünlerin amonyak ve türevleri olması da gayet doğaldır.

Amino asitlerin asetonitril içerisinde çözünürlükleri çok az olduğu için çalışmalar sulu ortamda yapıldı.

### 7.2.1 Glisinin Elektroyükseltgenmesi

50 mM glisinin elektrokimyasal davranışı 0.1 M LiClO<sub>4</sub> ve 50 mM HClO<sub>4</sub> içeren su içerisinde 0.00 - +1.20 V ve 0.00 - -1.20 V gerilim aralıklarında incelendi (Şekil 7.5. (a)). Anodik yönde yapılan bu gerilim taramasında +1.00 V civarında bir yükseltgenme piki gözlenirken katodik bölgede yapılan çalışmada herhangi bir pike rastlanmadı. Çok döngülü voltamogram alındığında pik akımının arttığı gözlemlendi (Şekil 7.5. (b)).



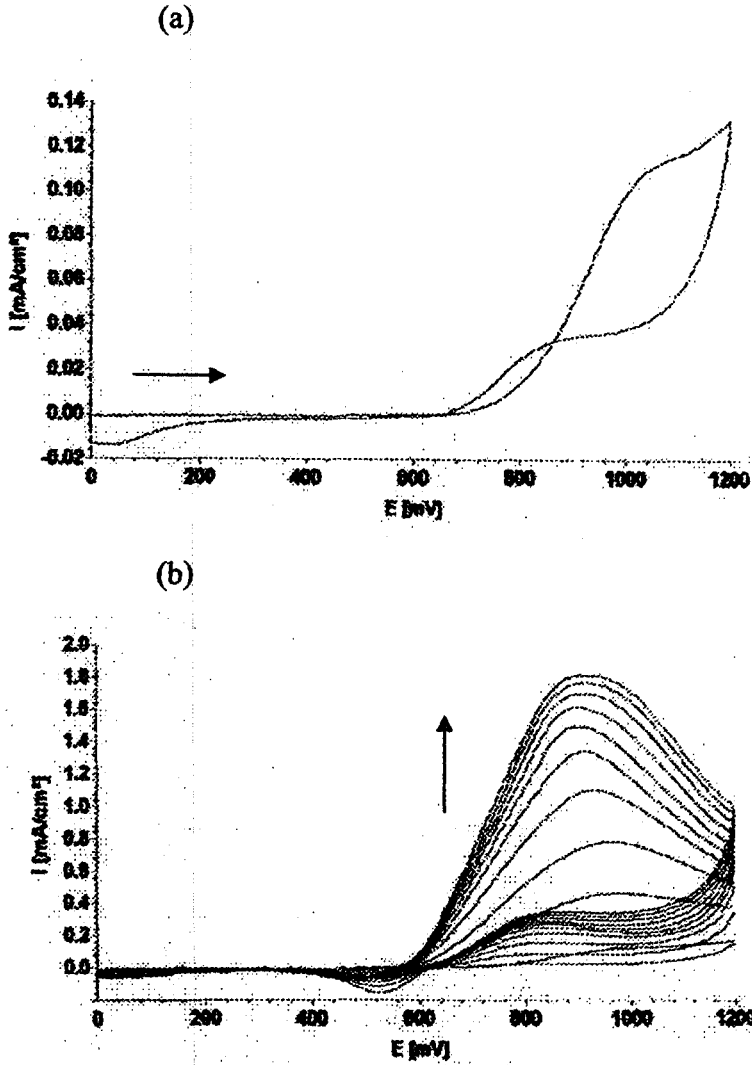
Şekil 7.5. Glisinin (a) tek döngü ve (b) çoklu döngü voltamogramı (0.1 M LiClO<sub>4</sub>-50 mM HClO<sub>4</sub>-50 mM glisin/sulu çözelti). Tarama hızı 50 mV/s

### 7.2.2 Alaninin Elektroyükseltgenmesi

Alanin ile yapılan çalışmalarda çözücü olarak glisinde olduğu gibi su kullanıldı. 50 mM alaninin elektrokimyasal davranışı 0.1 M LiClO<sub>4</sub> destek elektroliti ve 50 mM HClO<sub>4</sub> içeren su içerisinde 0.00 V ile +1.20 V arasında gerilim taraması uygulanarak incelendiğinde, alanine ait bir yükseltgenme piki +1.00 V civarında gözlemlendi (Şekil 7.6. (a)). Çoklu döngülü voltamogram



alındığında ilk on döngüde alaninin yükseltgenmesine ait pik akımının arttığı gözlemlendi (Şekil 7.6. (b)).

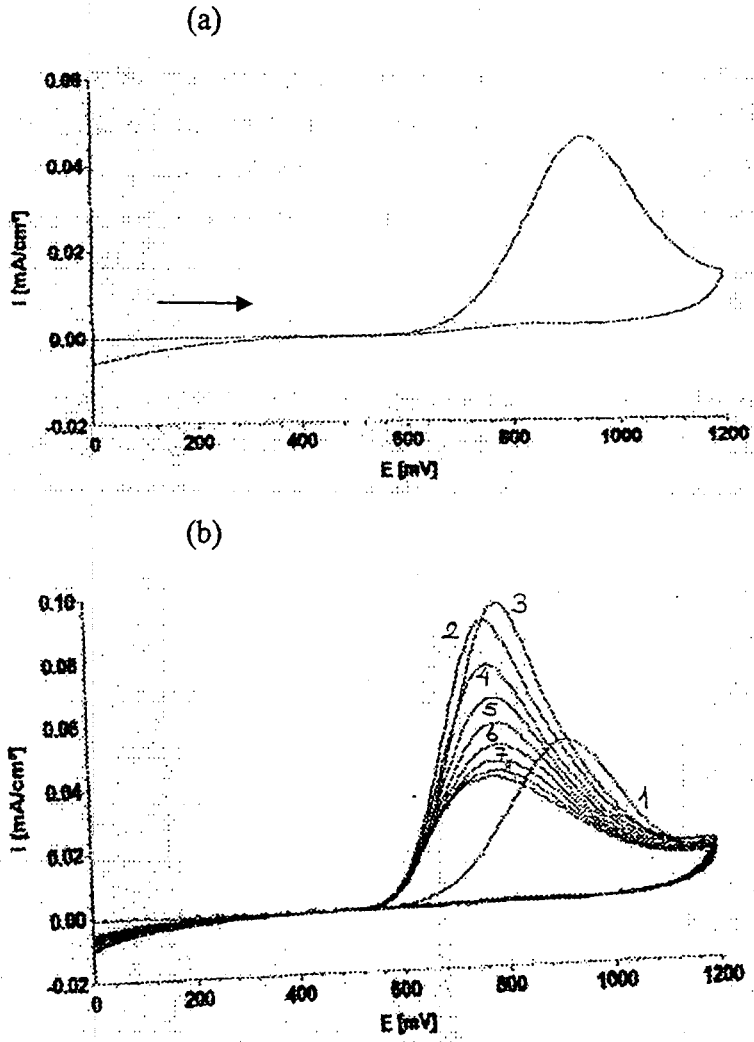


Şekil 7.6. Alaninin (a) tek döngü ve (b) çoklu döngü voltamogramı (0.1 M LiClO<sub>4</sub>-50 mM HClO<sub>4</sub>-50 mM alanin/sulu çözelti). Tarama hızı 50 mV/s

### 7.2.3 Fenil alaninin Elektroyükseltgenmesi

Fenil alaninin su içerisindeki çözünürlüğü glisin ve alanine göre daha düşüktür. Bununla beraber üzerine asit eklendiğinde tamamen çözüldü. 50 mM fenil alanin + 50 mM HClO<sub>4</sub> çözeltisinde 0.00 V ile +1.20 V gerilim değerleri arasında alınan dönüşümlü voltamogramda +1.00 V civarında bir yükseltgenme

piki gözlendi (katodik bölgede pik gözlenmedi) (Şekil 7.7. (a)). Çok döngülü voltamogram alındığında, ilk üç döngüde pik akımı artarken dördüncü döngüden sonra azalmaya başladı (Şekil 7.7. (b)).



Şekil 7.7. Fenil alaninin (a) tek döngü ve (b) çoklu döngü voltamogramı (0.1 M LiClO<sub>4</sub>-50 mM HClO<sub>4</sub>-50 mM fenil alanin/sulu çözelti). Tarama hızı 50 mV/s

### 7.3 Pirolün Polimerizasyonuna Amino Asit Etkisinin İncelenmesi

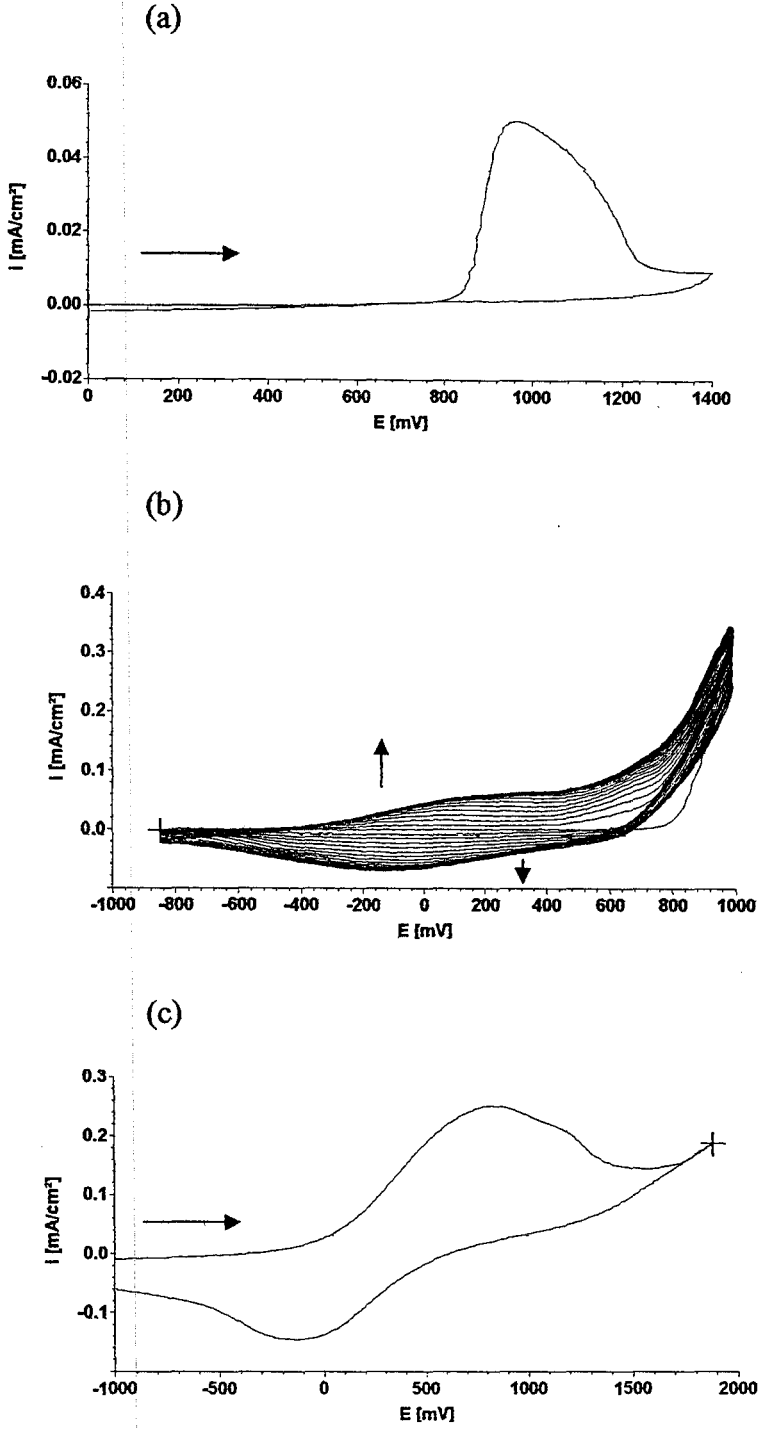
Amino asitler ile sulu ortamda çalışıldığı için pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu da sulu ortamda incelendi.

0.1 M pirolün 0.1 M LiClO<sub>4</sub> destek elektroliti ve 50 mM HClO<sub>4</sub> içerisinde dönüşümlü voltamogramı alındığında +1.00 V civarında pirole ait tersinmez bir yükseltgenme piki gözlemlendi (Şekil 7.8. (a)). Çözücü olarak asetonitril kullanıldığında pirole ait yükseltgenme pik potansiyeli +1.30 V'da gözlenirken pik akımı yaklaşık iki kat daha büyük elde edildi. Bu yükseltgenme piki asetonitrilde olduğu gibi pirolün bir elektron kaybederek katyon radikaline dönüşmesine aittir.

Yukarıdaki çözeltiye -0.85 V ile +1.00 V arasında uygulanan gerilim taraması sonucu alınan dönüşümlü voltamogramda polipirol filminin oluşumu ve büyümesi kolaylıkla gözlemlendi (Şekil 7.8 (b)). Polipirolün büyüme voltamogramı incelendiğinde +0.10 V'da polimere ait geniş bir yükseltgenme piki ve -0.15 V civarında ise yine geniş bir indirgenme piki gözlemlendi. Başlangıçta voltamogramdaki büyüme belirgin iken bir süre sonra büyüme durdu ve pik akımı sabit kaldı. Asetonitril ortamında alınan voltamogramda polimere ait indirgenme ve yükseltgenme pikleri sulu ortama göre daha net olarak gözlemlendi. Bu esnada elektrot yüzeyi polipirol filmi ile kaplandı. Burada gerçekleşen mekanizma asetonitril içerisindeki ile aynıdır.

Polipirol oluşumu esnasında uygulanan gerilime bağlı olarak filmin rengi değişti (elektrokromik özellik). Film -0.80 V civarında sarı iken 0.00 V civarında yeşil, +0.30 V'da kiremit rengi, +0.50 V civarında mavi ve +1.0 V civarında da siyah görünüm aldı. Polipirole ait bu elektrokromik etki ITO elektrodunda gözlemlendiği gibi Pt çalışma elektrodunda da net bir şekilde gözlemlendi.

Polipirol filminin elektrokimyasal davranışı hakkında bilgi edinebilmek için, 0.1 M LiClO<sub>4</sub> içeren suda 0.1 M pirol ve 50 mM HClO<sub>4</sub> kullanılarak hazırlanan filmin, 0.1 M LiClO<sub>4</sub> içeren boş çözeltide -1.00 V ile +2.00 V gerilim aralığında dönüşümlü voltamogramı alındı (Şekil 7.8. (c)). +0.75 V civarında polipirole ait geniş bir yükseltgenme piki ve -0.15 V'da bir indirgenme piki gözlemlendi. Bu pikler Şekil 4.5'deki reaksiyona göre polaron-bipolaron yapılarına aittir.



Şekil 7.8. 0.1 M  $\text{LiClO}_4$ -0.1 M pirol-50 mM  $\text{HClO}_4$ /sulu çözeltisinde gerilim taramalı elektroliz ile biriktirilen filmin (a) ilk döngü, (b) çoklu döngü ve (c) boş çözelti voltamogramı. Tarama hızı 50 mV/s

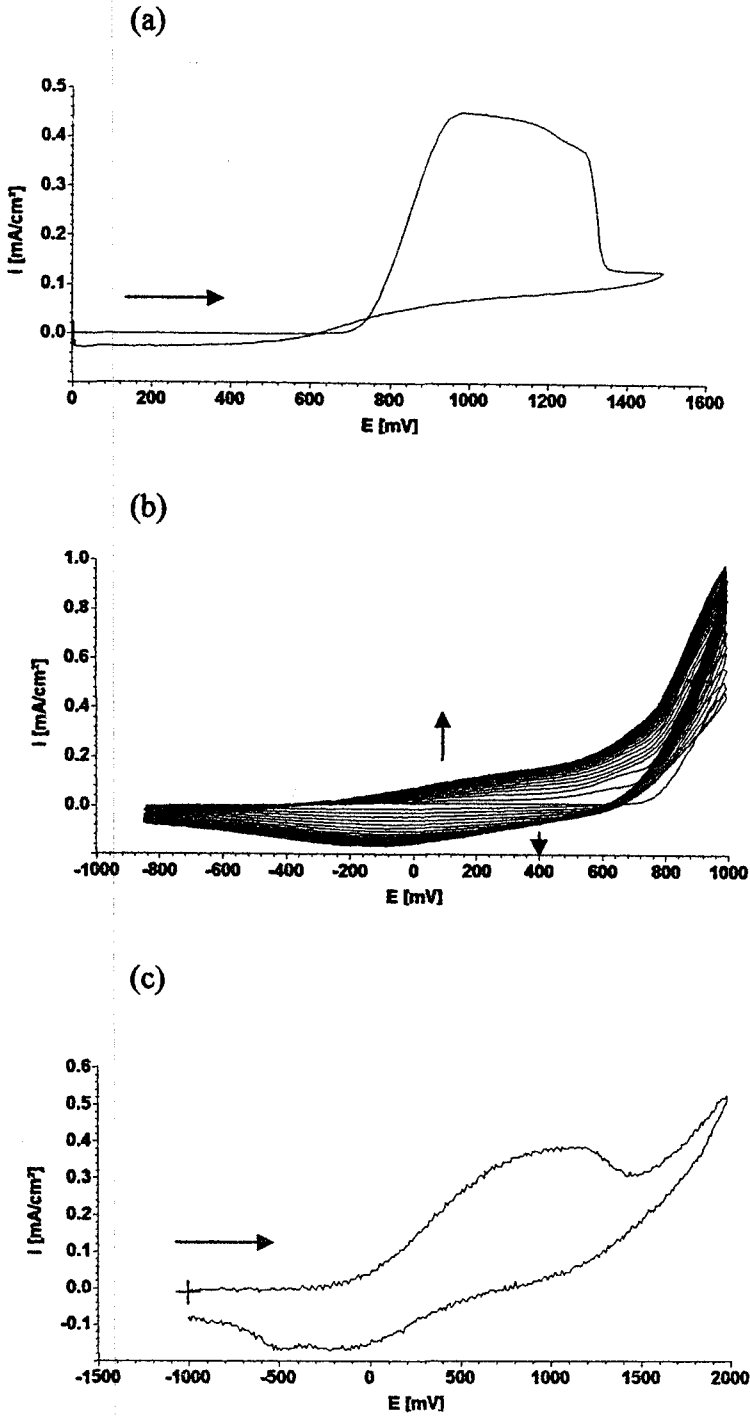
### 7.3.1 Alanin Etkisi

0.1 M pirol ve 0.1 M  $\text{LiClO}_4$  destek elektroliti ile 50 mM  $\text{HClO}_4$  içeren çözeltiye 50 mM alanin eklenerek 0.00 V ile +1.50 V arasında dönüşümlü voltamogram alındığında yaklaşık 500 mV (0.90 V-1.40 V) genişliğinde bir yükseltgenme piki gözlemlendi (Şekil 7.9. (a)). Çözeltinin yükseltgenmeye başlaması pirole göre daha küçük gerilim değerinde gerçekleşti. Ayrıca +1.10 V civarında omuz şeklinde bir pik gözlemlendi. Bu, alaninin pirol ile etkileşmesi sonucu oluşan bir ara ürünün yükseltgenmesine ait olabilir.

Pirol yükseltgenildiğinde radikalik bir katyon oluşurken alaninin yükseltgenmesi sırasında Kolbe reaksiyonuna göre, önce bir elektron kaybederek radikal oluşur. Daha sonra yapıdan karbondioksit uzaklaşır ve sonuçta alkil radikali kalır. Alkil radikaline bağlı bir de primer amin grubu vardır. Karbondioksit gazının oluşumu esnasında yapıdan amonyak gazı veya amonyum iyonu da çıkabilir. Birkaç basamakta gerçekleşen bu yükseltgenme reaksiyonu pirol radikali ile etkileştiğinde pik genişler ve omuz şeklinde ikinci bir pik gözlenir.

Pirol ile alkil radikali birleşerek süstitüe pirol (dolayısıyla polipirol) bileşiği oluşabilir. Böyle bir yapının oluşup oluşmadığı IR spektrumlarından anlaşılabilir.

Aynı çözeltinin -0.85 V ile +1.0 V arasında çoklu döngüsü incelendiğinde +0.20 V civarında geniş bir yükseltgenme piki ve -0.15 V civarında geniş bir indirgenme piki gözlemlendi. Voltamogramdaki büyüme belirli bir akım değerine ulaşıncaya yavaşladı ve daha sonra pik akımı sabit kaldı. Elektrot yüzeyinde ilk döngüde polipirolde olduğu gibi renk değişimi gözlenirken ikinci döngüden sonra renk tamamen siyaha dönüştü. Elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 7.9 (b)'de verilmiştir. Voltamogramdaki büyüme polipirole göre daha kısa sürede durdu ve sabit kaldı. Elde edilen voltamogramlarda indirgenme ve yükseltgenme pik akımları birbirine yakın değerlerde gözlemlendi. Büyüme voltamogramlarında birbirinden farklı herhangi bir pik kaydedilmedi. Bu sonuç, film büyümesinin polipirol oluşum mekanizması üzerinden yürüdüğünü gösterir.



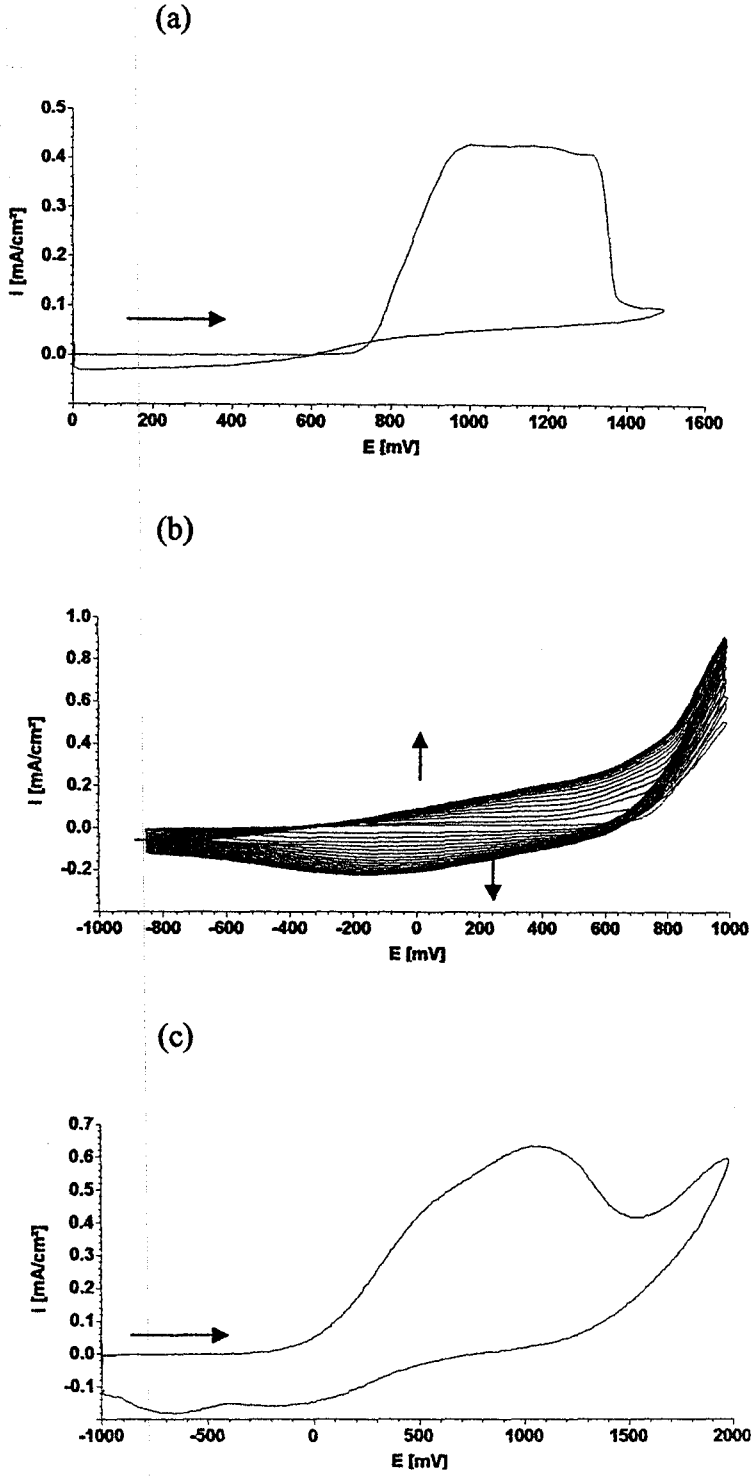
Şekil 7.9. 0.1 M LiClO<sub>4</sub>-0.1 M pirol-50 mM HClO<sub>4</sub>-50 mM alanin/sulu çözeltisinde gerilim taramalı elektroliz ile biriktirilen filmin (a) ilk döngü, (b) çoklu döngü ve (c) boş çözelti voltamogramı. Tarama hızı 50 mV/s

Pt elektrot yüzeyinde elde edilen filmin elektroaktivitesi 0.1 M  $\text{LiClO}_4$  içeren su içerisinde  $-1.00$  V ile  $+2.00$  V gerilim aralığında incelendi (Şekil 7.9. (c)). Elektroaktif özellik gösteren filme ait,  $+1.00$  V civarında geniş bir yükseltgenme piki ile  $-0.25$  V'da pik akımının yükseltgenmeye göre düşük olduğu bir indirgenme piki gözlemlendi. Voltamogramın şekline bakıldığında yarı tersinir bir elektrot tepkimesine ait olduğu söylenebilir. Anodik yönde gerilim taraması ile yükseltgenen türler, gerilimin katodik yöne çevrilmesiyle anodik pik akımının yaklaşık yarısı kadar katodik bir pik akımı oluşturdu. Yani oluşturulan yükseltgenmiş ürünler kısmen indirgendi.

### 7.3.2 Fenil Alanin Etkisi

Fenil alaninin polipirol oluşumu üzerine etkisini incelemek amacıyla 0.1 M pirol, 0.1 M  $\text{LiClO}_4$  ve 50 mM  $\text{HClO}_4$  içeren çözeltiye 50 mM fenil alanin eklendi. 0.00 V ile  $+1.50$  V gerilimleri arasında dönüşümlü voltamogram alındığında yaklaşık 500 mV genişliğinde (0.90 V-1.40 V) bir yükseltgenme piki oluştu. İkinci döngüde ise pik genişliği azalarak  $+1.0$  V civarında pik maksimumu daha belirgin olan bir pike dönüştü (Şekil 7.10. (a)).

Aynı çözeltinin  $-0.85$  V ile  $+1.00$  V arasındaki çoklu döngüsü (oluşum ve büyüme voltamogramı) incelendiğinde  $+0.20$  V civarında geniş bir yükseltgenme piki ve  $-0.20$  V civarında geniş bir indirgenme piki gözlemlendi. Voltamogramdaki büyüme belirli bir akım değerine ulaştıncaya büyüme yavaşladı ve son döngülerde pik akımı sabit kaldı. Elektrot yüzeyinde ilk döngüde renk değişimi net bir şekilde gözlenirken, diğer döngülerde renk siyaha döndüğünden değişim gözlenemedi. Elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 7.10. (b)'de verilmiştir. Fenil alanine ait hemen hemen tüm davranışlar (pik şekli, büyüme voltamogramları ve akım değerleri) alanine benzer şekilde gerçekleşti.



Şekil 7.10.

0.1 M  $\text{LiClO}_4$ -0.1 M piroil-50 mM  $\text{HClO}_4$ -50 mM fenil alanin/sulu çözeltisinde gerilim taramalı elektroliz ile biriktirilen filmin (a) ilk döngü, (b) çoklu döngü ve (c) boş çözelti voltamogramı. Tarama hızı 50 mV/s



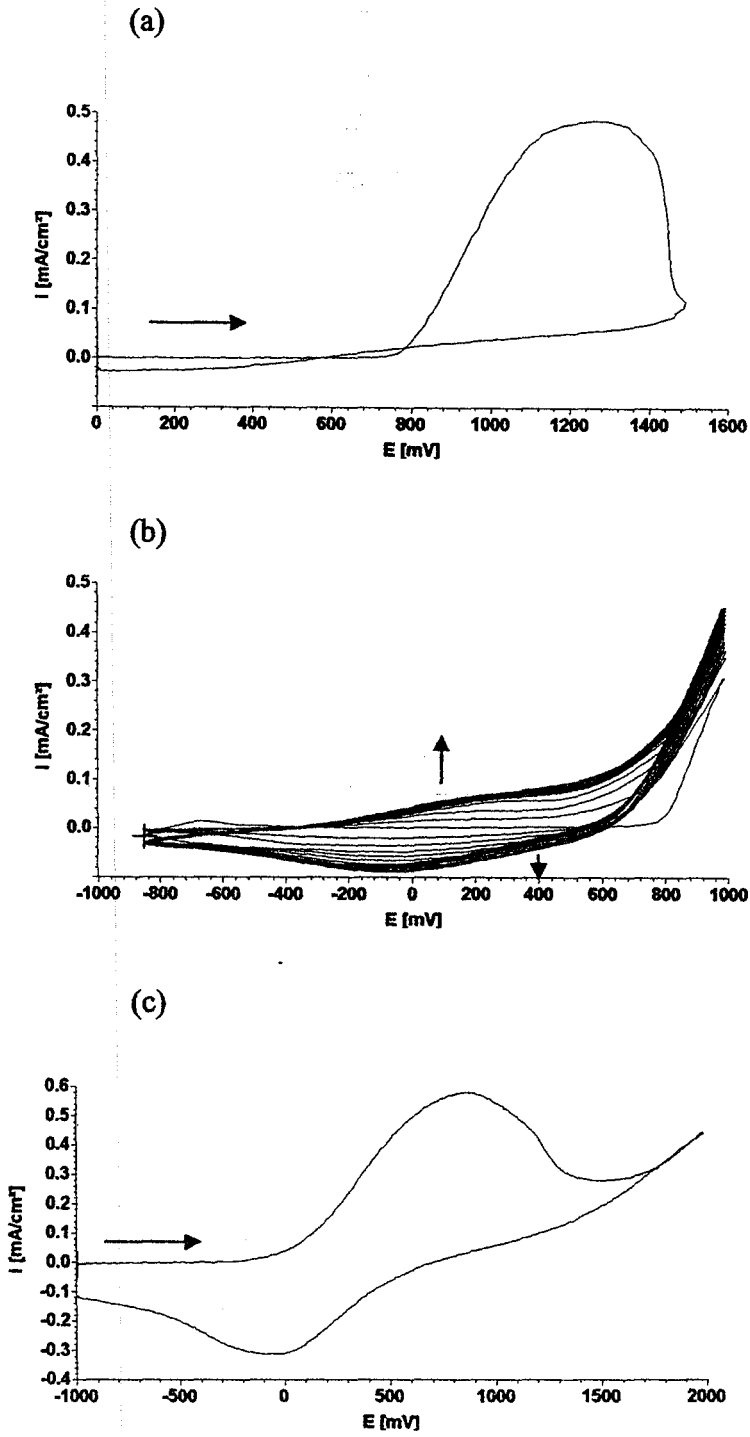
Elde edilen filmin elektrokimyasal davranışı 0.1 M  $\text{LiClO}_4$  içeren sulu çözeltide – 1.00 V ile +2.0 V arasında gerilim taraması yapılarak incelendi (Şekil 7.10. (c)). Elektroaktif özellik gösteren filme ait +0.50 V civarında omuz şeklinde ve +1.00 V’ da daha belirgin iki yükseltgenme piki gözlenirken -0.10 V ve -0.70 V civarında bunlara ait iki küçük indirgenme piki saptandı. Birinci yükseltgenme piki katyon radikalının (polaron yapının) oluşumuna , ikinci yükseltgenme piki de dikatyonik yapının (bipolaron) oluşumuna ait olabilir. Çok küçük pik akımlarına sahip olan indirgenme pikleri de bu yapıların tekrar indirgenmelerine aittir. Burada da yarı tersinir bir tepkime gerçekleşmektedir.

### 7.3.3 Glisin Etkisi

0.1 M pirol + 0.1 M  $\text{LiClO}_4$  + 50 mM  $\text{HClO}_4$  içeren çözeltiye 50 mM glisin ekleyerek 0.00 V ile +1.50 V gerilimleri arasında dönüşümlü voltamogramı alındığında yaklaşık 500 mV genişliğinde (0.90 V-1.40 V) bir yükseltgenme piki elde edildi. Pik şekli diğer aminoasitlerden biraz farklı gözlendi (Şekil 7.11. (a)). İkinci döngüde pik genişliği azaldı ve +1.00 V civarında pik maksimumu daha belirginleşti.

Bu çözeltinin –0.85 V ile +1.0 V arasında çoklu döngüsü incelendiğinde +0.20 V civarında geniş bir yükseltgenme piki ve -0.20 V civarında ise geniş bir indirgenme piki gözlendi (Şekil 7.11. (b)). Voltamogramdaki büyüme maksimumuna ulaştıktan sonra yavaşlayarak sabit kaldı. Elektrot yüzeyinde ilk döngüde renk değişimi gözlenirken, diğer döngülerde renk değişimi gözlenemedi. Büyüme voltamogramı alanin ve fenil alanine benzemektedir.

Elde edilen bu filmin boş çözeltideki elektrokimyasal davranışı –1.00 V ile +2.00 V arasında incelendiğinde, +1.00 V civarında bir yükseltgenme piki ve 0.00 V civarında da bir indirgenme piki oluştu (Şekil 7.11. (c)). Burada gözlenen pikler alanin ve fenil alaninde gözlenen piklerden daha belirgin ve farklıdır. Tek bir yükseltgenmeye ait tek bir indirgenme piki vardır. Polipirole ait olan boş çözelti voltamogramına benzemektedir. Yükseltgenen türler tamamen indirgenememiştir (yarı tersinir reaksiyon).



Şekil 7.11. 0.1 M  $\text{LiClO}_4$ -0.1 M piroil-50 mM  $\text{HClO}_4$ -50 mM glisin/sulu çözeltisinde gerilim taramalı elektroliz ile biriktirilen filmin (a) ilk döngü, (b) çoklu döngü ve (c) boş çözelti voltamogramı. Tarama hızı 50 mV/s

İletkenlik ölçümleri ve spektroskopik çalışmalar için kullanılan polimerler +1.00 V sabit gerilimde elde edilmiştir. Ayrıca destek elektrolit olarak  $\text{HClO}_4$  veya  $\text{FSO}_3\text{H}$  kullanılmıştır ( $\text{LiClO}_4$  kullanılmadı).  $\text{LiClO}_4$  sadece bileşenlerin ve polimerin elektrokimyasal davranışları incelenirken kullanıldı.

#### 7.4. İletkenlik Ölçümleri

Farklı ortamlarda hazırlanan PPy filmlerinin oda sıcaklığında, doğru akım dörtlü uç yöntemi kullanılarak elektriksel iletkenlikleri ölçüldü (tablo 7.1 ve tablo 7.2). Alanin içeren çözeltiden elde edilen polimerlerin iletkenliği en yüksek iken fenil alanin içerenden oluşturulan polimerlerin en düşüktür. Alanin yapısındaki metil elektron veren, fenil alanindeki fenil elektron çeken gruplardır. Polimer yapısında elektron yoğunluğu ne kadar fazla olursa elektronların zincir boyunca taşınmaları o kadar kolay olur. Böylece polimerin iletkenlik değeri artar. Glisindeki H'nin ise elektron verme veya çekme özelliği olmadığından buradan elde edilen polimerin iletkenlik değeri diğerlerine göre ortada yer alır.  $\text{HClO}_4$  kullanılarak elde edilen PPy filmlerinin iletkenlikleri  $\text{FSO}_3\text{H}$  kullanılarak elde edilen iletkenlik değerlerine göre daha yüksek çıkmıştır.  $\text{HClO}_4$  PPy oluşumunu ve aminoasit yükseltgenmesini katalizlerken kendisi hiç bir şekilde pirol veya polipirol ile reaksiyona girmez. Buna karşın  $\text{FSO}_3\text{H}$ 'in kuvvetli asit olmasının yanında taşıdığı sülfü gruplarının aktifliği nedeniyle kendisi de reaksiyona girmiştir. Elementel analiz ve IR sonuçlarına göre sülfü grubu polimer yapısına girmiş ve iletkenliğin düşmesine neden olmuştur. Zincirler arası yük taşıyıcılarının difüzyonundaki azalma nedeniyle düşük iletkenlik gözlenir. Yan grubun ( $-\text{SO}_3$ ) bulunmasıyla polimer zincirleri arasındaki uzaklık artar.  $\text{SO}_3$  grubu kuvvetli elektron çekici özelliğinden dolayı polimer zincirinin düzlemselliğini bozarak elektronların zincir boyunca hareketlerini güçleştirir.

$\text{HClO}_4$  ve  $\text{FSO}_3\text{H}$ 'li ortamda sentezlenen polipirol filmlerinin iletkenliği çözeltiye amino asit eklenmesiyle azaldı. Bunun nedenleri yukarıda anlatılmıştır.

## 7.5 Polipirol ile İlgili Spektroskopik Çalışmalar

**Elementel Analiz:** Farklı çözeltilerden elde edilen polipirol bileşiklerinin elementel bileşimleri Tablo 7.1 ve 7.2'de verilmiştir.

Polimer filmini oluşturan elementlerin oranlarını ve dolayısıyla polimerin yapısını aydınlatmak için elementel analiz kullanışlı bir yöntemdir. Tablo 7.1'de HClO<sub>4</sub>'li ortamda elde edilen polimerlerin elementel analiz sonuçları, Tablo 7.2'de ise FSO<sub>3</sub>H içeren çözeltiden elde edilen filmlerin elementel analiz sonuçları listelenmiştir. Pirol ve normal polipirol yapısı C, N ve H'den oluşmaktadır. C/N oranı her iki yapı içinde 4'dür. HClO<sub>4</sub> içeren çözeltiden elde edilen filmlerin elementel analizleri incelendiğinde yapıda, C, N ve H elementlerinin bulunduğu, S elementinin bulunmadığı ve C/N oranının da yaklaşık 4 olduğu saptandı. FSO<sub>3</sub>H ile oluşturulan filmlerin yapılarında ise C, N ve H'nin yanında S elementide saptandı. S/N oranına (molar oranlarına), genel olarak sülfolama oranı denir. Hem pirol hemde pirol + aminoasit içeren çözeltilerde oluşturulan filmlerde ölçülen S/N ve C/N oranları Tablo 7.2'de verilmiştir. Ayrıca filmlerin iletkenlik değerleri karşılaştırıldığında yapısında -SO<sub>3</sub> içeren polimerlerin daha düşük elektriksel iletkenlik gösterdiği saptanmıştır.

Tablo 7.1. HClO<sub>4</sub> ortamından elde edilen polipirol filmlerinin elementel analiz ve kuru iletkenlik sonuçları

Bileşenler (mM)	Mol oranları			$\sigma$ (S/cm)
	C/N	S/N	C/S	
100 Pirol + 50 HClO <sub>4</sub>	4.10	–	–	8.51
100 Pirol + 50 HClO <sub>4</sub> + 50 Glisin	4.15	–	–	2.22
100 Pirol + 50 HClO <sub>4</sub> + 50 Alanin	4.10	–	–	4.16
100 Pirol + 50 HClO <sub>4</sub> + 50 Fenil alanin	4.15	–	–	1.25

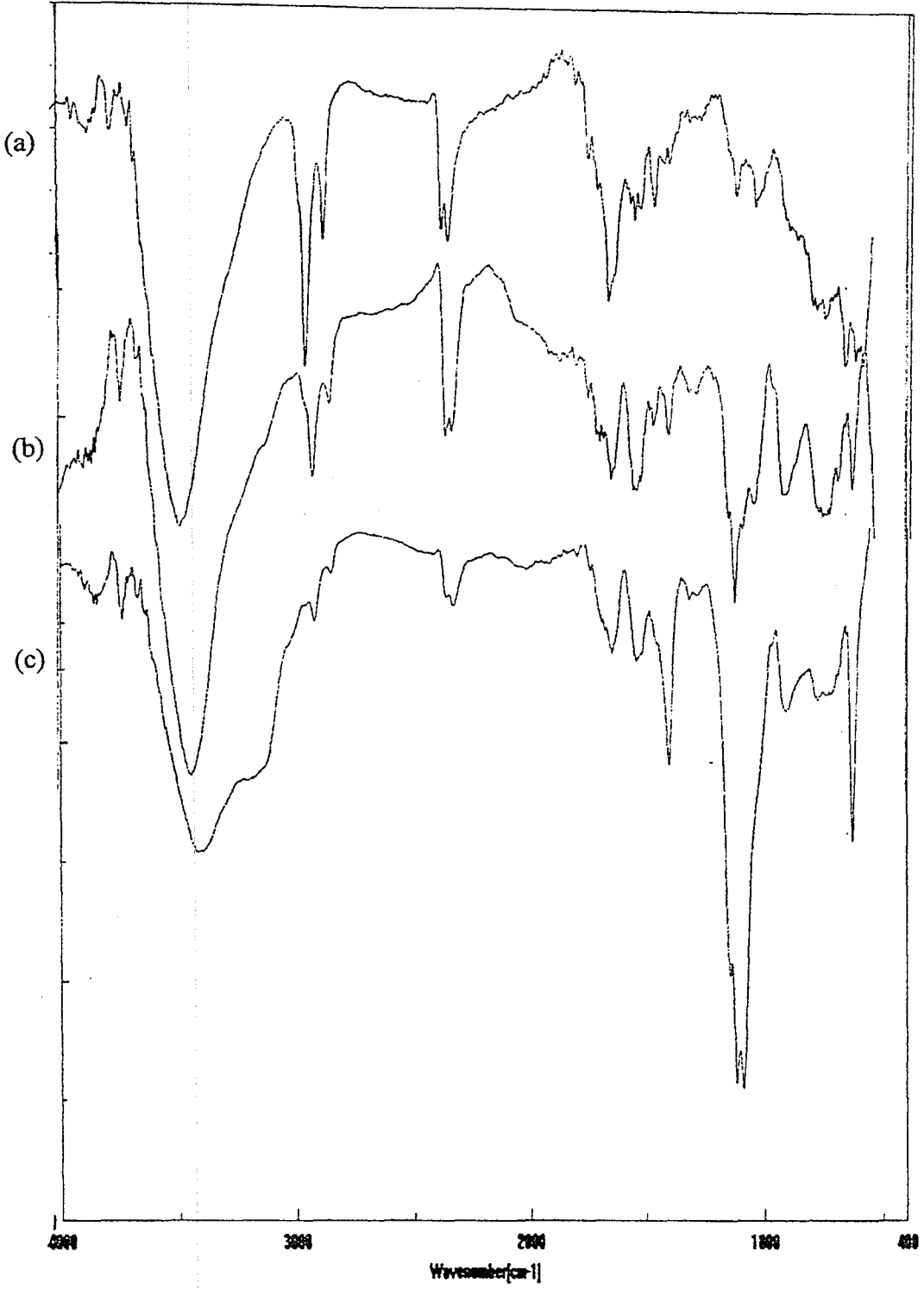
Tablo 7.2. FSO<sub>3</sub>H ortamından elde edilen polipirol filmlerinin elementel analiz ve kuru iletkenlik sonuçları

Bileşenler (mM)	Mol oranları			$\sigma$ (S/cm)
	C/N	S/N	C/S	
100 PiroL + 50 FSO <sub>3</sub> H	4.44	0.19	22.6	5.95
100 PiroL + 50 FSO <sub>3</sub> H + 50 Glisin	3.76	0.19	19.5	1.46
100 PiroL + 50 FSO <sub>3</sub> H + 50 Alanin	4.47	0.18	24.5	2.50
100 PiroL + 50 FSO <sub>3</sub> H + 50 Fenil alanin	3.78	0.19	19.0	1.12

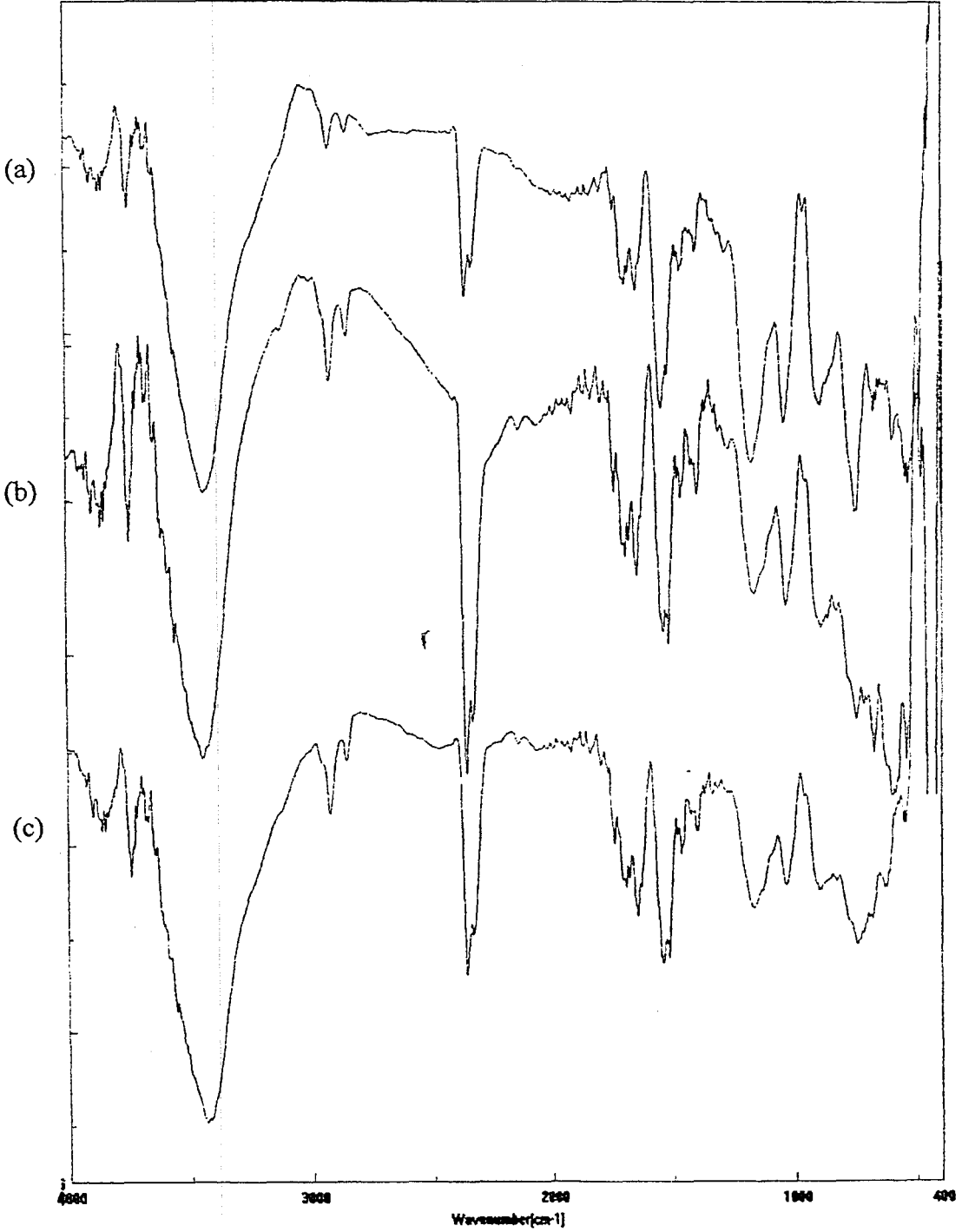
İletkenliğin düşük olması bir kaç faktör ile verilebilir. Birincisi, zincirler arasındaki yük taşıyıcılarının azalması düşük iletkenlik değerinin ölçülmesine neden olur. Bu etki polimer zincirinde yan grupların bulunması ve zincirler arasındaki kristalografik düzenin azalmasıyla gözlenir. İkincisi, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> grubunun kuvvetli elektron çekici özelliğinden dolayı zincirlerin düzlemselliğinin bozunmasıdır.

**IR Spektroskopisi:** Değişik koşullarda hazırlanan polipirol filmlerinin KBr tabletleri hazırlanarak IR spektrumları alındı. Spektrumlarda geniş titreşim bandları gözlemlendi. Polimerin yapısındaki fonksiyonel gruplar IR spektrumları yardımıyla açıklanmaya çalışıldı. HClO<sub>4</sub> ve FSO<sub>3</sub>H ortamlarından elde edilen filmlerin IR spektrumları sırasıyla Şekil 7.12. ve 7.13'de verilmiştir.

3425 cm<sup>-1</sup> civarındaki geniş titreşim bandı N-H grubuna aittir. 1540 cm<sup>-1</sup> ve 925 cm<sup>-1</sup> dalga sayılarında gözlenen gerilme titreşimleri sırasıyla pirol halkasına ve aromatik C-H titreşimlerine aittir. 1690 ve 1360 cm<sup>-1</sup> civarında gözlenen pikler polipirol yapısındaki C=N ve C-N titreşimlerini gösterir. Simetrik O=S=O gerilme titreşimi yaklaşık 1040 cm<sup>-1</sup> civarında, asimetric O=S=O gerilme titreşimleri ise 1120 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlendi. S-O gerilim bandı 700 cm<sup>-1</sup>'de ve C-S gerilim titreşimi de 630 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlendi (Yue ve ark. 1991). IR spektrumunda 1120, 1040, 700 ve 630 cm<sup>-1</sup> dalga sayılarında gözlenen pikler yapıya -SO<sub>3</sub> grubunun girdiğini gösterir. Ayrıca elementel analiz sonuçları da bu durumu desteklemektedir.



Şekil 7.12. 0.1 M pirol-50 mM HClO<sub>4</sub> ve (a) 50 mM glisin, (b) 50 mM alanin, (c) 50 mM fenilalanin çözeltilisinden elde edilen filmlerin IR spektrumları



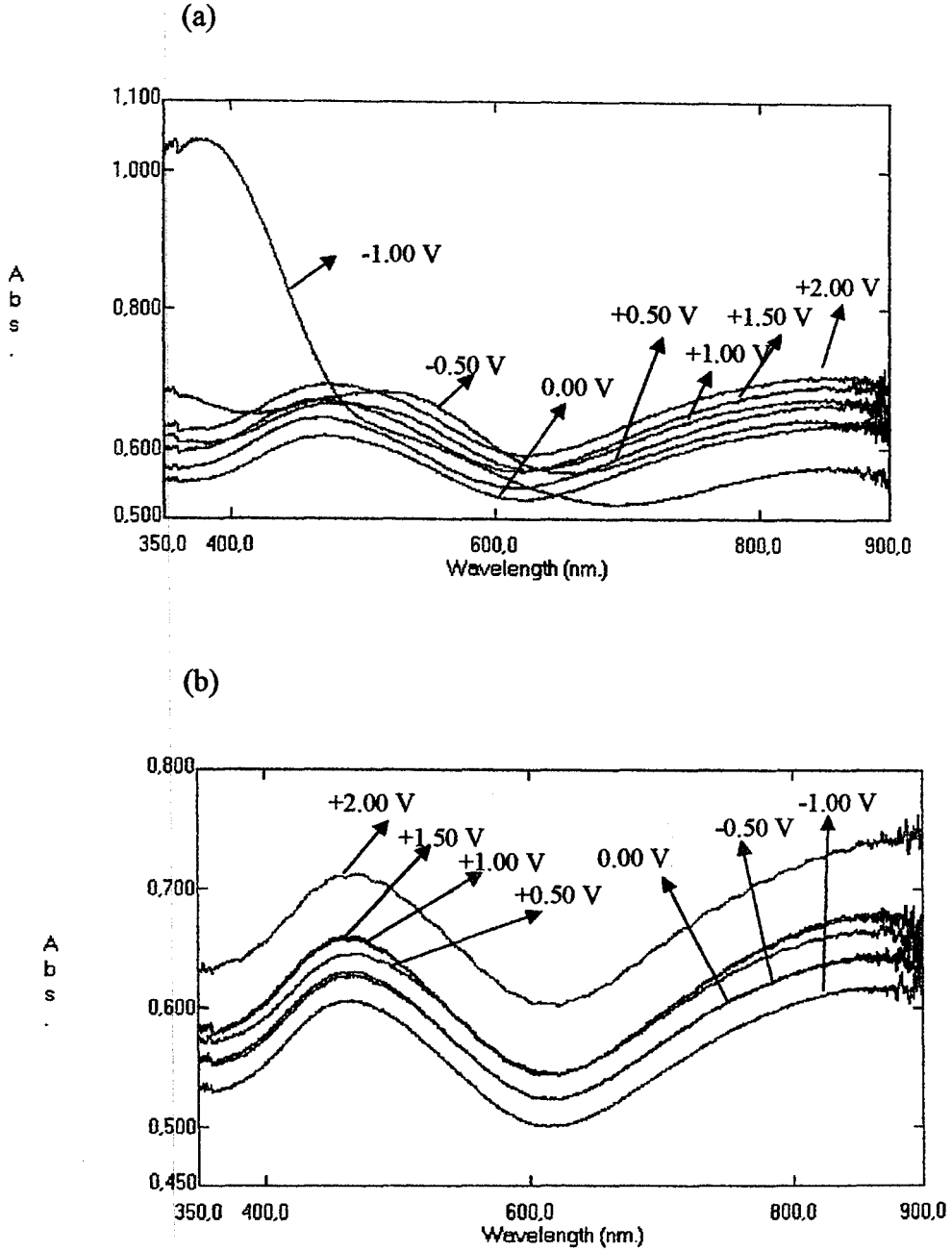
Şekil 7.13. 0.1 M pirol-50 mM FSO<sub>3</sub>H ve (a) 50 mM glisin, (b) 50 mM alanin, (c) 50 mM fenilalanin çözeltisinden elde edilen filmlerin IR spektrumları

**UV Sonuçları:** UV-Vis spektroskopisi konjuge polimerlerin karakterizasyonunda yaygın bir şekilde kullanılır. Konjuge polimerlerde bulunan  $\pi$  bağ sistemlerindeki geçişler genel olarak UV-Vis-NIR bölgesinde gözlenir.

Sabit gerilimde elde edilen polipirol bileşikler su ve çeşitli organik çözücüler içerisinde (DMSO, THF, asetonitril, alkol,vb...) çözünürlükleri test edildi ve polimerlerin çözünmediği gözlemlendi. Böylece polimerlerin çözelti içindeki absorpsiyon özellikleri incelenemedi. Polimerin ITO elektrodu üzerinde oluşturulan filmine  $-1.00$  V ile  $+2.00$  V arasında değişen gerilimler uygulanarak eş zamanlı UV-Vis (in-situ UV-Vis) spektrumları alındı (Şekil 7.14. (a)). Daha sonra film yapısındaki değişiklikleri incelemek amacıyla uygulanan gerilim ters çevrilerek ( $+2.00$  V'dan  $-1.00$  V'a) UV-Vis spektrumları alındı (Şekil 7.14. (b)).

UV-Vis spektrumunda gözlenen  $475$  nm'deki absorpsiyon bandı bipolaron bir yapıyı gösterir. NIR bölgesinden başlayarak görünür bölgeye kadar gelen geniş absorpsiyon bandı serbest taşıyıcı kuyruklanmasına (free-carrier tailing) aittir. Ayrıca bu bandın; polipirol konjuge zincirindeki elektronun değerlik bandından bipolaron banda geçişine ait olduğu da kaydedilmiştir (Lei ve ark. 1992). Bu geçişin şiddeti iletken polipirol'ün katkılanmış haline ve polipirol zincirinin konjugasyon uzunluğuna bağlıdır. Absorpsiyonun NIR bölgede şiddetli olması karşı iyon katkılama derecesinin yüksek olduğunu gösterir. Filme ilk olarak  $-1.00$  V gerilim uygulandığında  $380$  nm,  $550$  nm ve  $850$  nm civarında üç absorpsiyon piki gözlemlendi. Gerilim  $-0.50$  V'a getirildiğinde ise  $380$  nm'deki pik gözlenmezken yaklaşık  $475$  nm ve  $800-900$  nm arasında iki pik saptandı. Daha sonraki gerilimlerde ( $0.00$ ,  $+0.50$ ,  $+1.00$ ,  $+1.50$  ve  $+2.00$  V) bu iki pikin absorpsiyon şiddetleri artarken yeni pikler gözlenmedi.  $+2.00$  V'dan sonra gerilim  $-1.00$  V'a kadar ters çevrildiğinde filme ait iki absorpsiyon piki gözlemlendi (Şekil 7.14. (b)). Başlangıçta  $-1.00$  V'da gözlenen pikler geri döngüde oluşmadı. Bu da yüksek gerilim uygulanması sonucunda yapının bozunmuş olabileceğini gösterir.

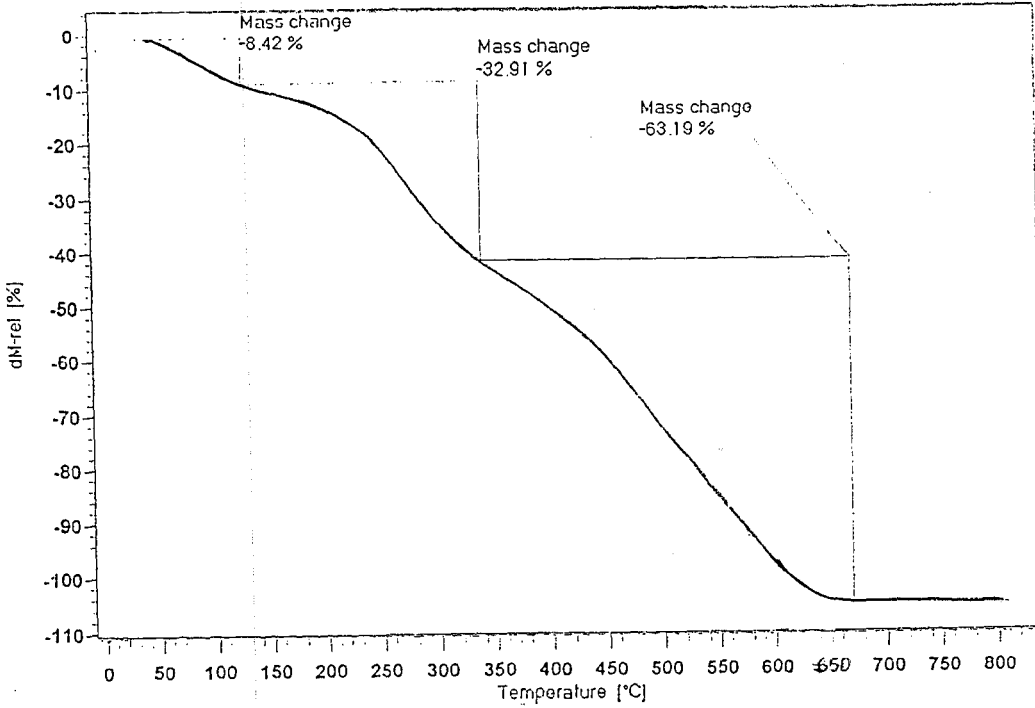




Şekil 7.14. 0.1 M pirol-50 mM  $\text{FSO}_3\text{H}$  ve 50 mM alanin çözeltisinden ITO üzerinde elde edilen filme (a) -1.00 V'dan +2.00 V'a ve (b) +2.00 V'dan -1.00 V'a değişen gerilimler uygulanarak alınan eş-zamanlı UV-Vis spektrumları

**Termal (Isısal) Analizler:** PPy filmlerinin termogravimetrik analiz (TGA) eğrileri birbirlerine benzer şekilde elde edilmiştir. Bu yüzden sadece tek bir TGA eğrisi Şekil 7.15'de verilmiştir. Buna göre elektrokimyasal olarak elde edilen bu

filmde 60°C'ye kadar ağırlık kaybı gözlenmezken 65°C'de filmin ağırlık kaybı başlamıştır. Sıcaklığın artmasıyla ağırlık kaybı aşamalı olarak artmıştır. 120-320°C arasında başlangıç ağırlığının yaklaşık olarak %33'ünü kaybetmiştir. Maksimum ağırlık kaybı 320-640°C'de gerçekleşmiştir. Bu sıcaklık aralığında ağırlığının yaklaşık %63'ünü kaybetmiştir.



Şekil 7.15. 0.1 M pirol-50 mM FSO<sub>3</sub>H ve 50 mM alanin çözeltisinden elde edilen filmin TG eğrisi

## 8. KAYNAKLAR

- BISWAS, M. ve ROY, A., *Thermal stability, morphological, and conductivity characteristics of polypyrrole prepared in aqueous*, J. Appl. Polym. Sci., **51**, 1575 (1994).
- BOUTROIS, J.P., JOLLY, R. ve PETRESCU, C., *Process of polypyrrole deposit on textile. Product characteristics and applications*, Synth. Met., **85**, 1405-1406 (1997).
- CAN, M., *İletken politiyofen filminin susuz ortamda elektropolimerizasyon ile eldesi ve özelliklerinin elektrokimyasal ve spektroskopik yöntemlerle incelenmesi*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Beytepe/ANKARA, (1997).
- CHEN, A.S. ve SHY, H.J., *Electrochemical polimerization of acetylene on a surface on platinum*, Polym. Sci.:Poly. Chem., **23**, 2441 (1985).
- CHILD, A.D. ve KUHN, H.H., *Enhancement of the thermal stability of chemically synthesized polypyrrole*, Synth. Met., **84**, 141-142 (1997).
- CZERWINSKI, A., CUNNINGHAM, D.D., AMER, A., SCHRADER, J.R., PHAM, C.V., ZIMMER, H., MARK JR, H.B. ve PONS, S., *The electrochemical behavior in aqueous media of conducting polymers*, J. Electrochem. Soc., **134**, 1158-1164 (1987).
- DEVREUX, F., GENOUD, F., NECHTSCHHEIN, M. ve VILLERET, B., *ESR Investigation of polarons and bipolarons in conducting polymers: The case of polypyrrole*, Synth. Met., **18**, 89-94 (1987).
- DHANALAKSHMI, K., SARAWATHI, R. ve SRINIVASAN, C., *Synthesis and electrochemical stability of polyaniline and polypyrrole in an ambient temperature acetamide-urea-ammonium nitrate eutectic melt*, Synth. Met., **82**, 237-243 (1996).
- DIAZ, A.F., CASTILLO, J.I., LOGAN, J.A. ve LEE, W.Y., *Electrochemistry of conducting polypyrrole films*, J. Electroanal. Chem., **129**, 115-132 (1981).
- DIAZ, A.F., KANAZAWA, K.K. ve GARDINI, G.P., *Electrodes with covalently attached monolayers*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 635 (1979).

- DOWNARD, A.J. ve PLETCHER, D., *The influence of water on the electrodeposition of polypyrrole in acetonitrile*, J. Electroanal. Chem., **206**, 139-145 (1986).
- ERSÖZ, A., *Poliparafenilen filmlerin elektrokimyasal olarak eldesi, elektrokimyasal ve spektroskopik yöntemlerle incelenmesi*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Beytepe/ANKARA, (1998).
- FEAST, W.J., TSIBOUKLIS, J., POUWER, K.L., GROENENDAAL, L. ve MEIJER, E.W., *Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers*, Polymer., **37** (22), 5017-5047 (1996).
- FERMIN, D.J., TERUEL, H. ve SCHARIFKER, B.R., *Changes in the population of neutral species and charge carriers during electrochemical oxidation of polypyrrole*, J. Electroanal. Chem., **401**, 207-214 (1996).
- FUNT, B.L. ve LOWEN, S.V., *Mechanistic studies of the electropolymerization of 2,2'-bithiophene and of pyrrole to form conducting polymers*, Synth. Met., **11**, 129-137 (1985).
- GENIES, E.M. ve BIDAN, G., *Spectroelectrochemical study of polypyrrole films*, J. Electroanal. Chem., **149**, 101-113 (1983).
- GENIES, E.M. ve SYED, A.A., *Polypyrrole and poly n-methylpyrrole-an electrochemical study in an aqueous medium*, Synth. Met., **10**, 21-30 (1984).
- HEINZE, J., MERZ, A. ve SCHAFFER, H.J., *Electronically conducting polymers*, Topics in Current Chemistry., **152**, 1-90 (1990).
- HUANG, M., YE, M. ve TIAN, Z., *Polyacetylene film prepared by electrochemical technique*, Wuli Huaxue Xuebao, **1**, 193 (1985).
- IMANISHI, K., SATOH, M., YASUDA, Y., TSUSHIMA, R. ve AOKI, S., *Solvent effect on electrochemical polymerization of aromatic compounds*, J. Electroanal. Chem., **242**, 203-208 (1988).
- ITO, T., SHIRAKAWA, H. ve IKEDA, S., *Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of a concentrated soluble ziegler-type catalyst solution*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **12**, 11 (1974).
- IVORY, D.M., MILLER, G.G., SOWA, J.M., SHACKLETTE, L.W., CHANCE, R.R. ve BAUGHMAN, R.H., *Highly conducting charge-transfer complexes of poly (p-phenylene)*, J. Chem Phys., **71** (3), 1506-1507 (1979).

- JOHNSON, K.A. ve KRIZ, D., *Development of a three-electrode cell containing a polypyrrole coated auxiliary electrode*, Inst. Sci. Tec., **25** (1), 29-38 (1997).
- KANER, R.B., *Electrochemically synthesized polymers*, USA, 97-149 (1990).
- KANETO, K., YOSHINO, K. ve INUSHI, Y., *Electrical properties of conducting polymer, polythiophene, prepared by electrochemical polymerization*, Jap. Appl. Phys., **21**, L567 (1982).
- KIJIMA, M., OHMURA, K. ve SHIRAKAWA, H., *Electrochemical synthesis of free-standing polyacetylene film with copper catalyst*, Synth. Met. **101**, 58 (1999).
- KOLELI, F., *Erzeugung und charakterisierung organischer elektrisch leitender polymere*, Doktora Tezi, Oldenburg Üniversitesi, Oldenburg, Almanya (1989).
- KORNICKER, W.A., *Metalloccinium cations, nucleic acids, and proteins*, Us Patent **3, 474, 012** (1969).
- LEE, J.Y., SONG, K.T., KIM, S.Y., KIM, Y.C., KIM, D.Y. ve KIM, C.Y., *Synthesis and characterization of soluble polypyrrole*, Synth. Met., **84**, 137-140 (1997).
- LEI, J., CAI, Z. ve MARTIN, C.R., *Effect of reagent concentrations used to synthesize polypyrrole on the chemical characteristics and optical and electronic properties of the resulting polymer*, Synth. Met., **46**, 53 (1992).
- MALHOTRA, D., BANSI, KUMAR, N. ve CHANDRA, S., *Recent studies of heterocyclic and aromatic conducting polymers*, Progress in Polymer Science, **12**, 179 (1986).
- MIZOGUCHI, K., KACHI, N., SAKAMOTO, H., KUME, K., YOSHIOKA, K., MASUBUCHI, S. ve KAZAMA, S., *Magnetic properties in polypyrrole doped by series of dopants*, Synth. Met., **84**, 695-698 (1997).
- OUARD, J.F., ALLENDOERFER, R.D. ve OSTERYOUNG, R.A., *Simultaneous EPR electrochemical measurements on polypyrrole in ambient temperature ionic liquids*, J. Electroanal. Chem., **241**, 231-246 (1988).
- OUYANG, J. ve LI, Y., *Preparation and characterization of flexible polypyrrole nitrate films*, Synth. Met., **79**, 121-125 (1996).
- PEKMEZ, N., PEKMEZ, K. ve YILDIZ, A., *The electro-oxidation of p-aminodiphenylamine in acetonitrile*, J. Electroanalytical Chem., **348**, 389-398 (1993).

- RODRIGUEZ, J., OTERO, T.F., GRANDE, H., MOLITON, J.P., MONITON, A. ve TRIGAUD, T., *Optimization of the electrical conductivity of polypyrrole films electrogenerated on aluminium electrodes*, Synth. Met., **76**, 301-303 (1996).
- ROTH, S. ve BLEIR, H., *Temperature dependence of transient photoconductivity in polyacetylene*, Advances in Physics, **36** (4), 385-462 (1987).
- ROTH, S., *Switching processes in molecules and conducting polymers*, Synthetic Metals, **34**, 617-622 (1989).
- SAMUELSON, L.A. ve DRUY, M.A., *Kinetics of the degradation of electrical conductivity in polypyrrole*, Am. Chem. Soc., **19**, 824-828 (1986).
- SHEN, Y.Q. ve WAN, M.X., *Soluble conducting polypyrrole doped with DBSA-CSA mixed acid*, J. Appl. Polym. Sci., **68**, 1277 (1998).
- SHIRAKAWA, H., LOUIS, E.J., MACDIARMID, A.G., CHIANG, C.K. ve HEEGER, A.J., *Electrical conductivity in doped polyacetylene*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 578 (1977).
- ŞAHİN, Y., PEKMEZ, K. ve YILDIZ A., *Electrochemical polymerization of acetilene with copper catalyst on platinum and copper electrodes*, Synth. Met., **129**, 117 (2002).
- ŞAHİN, Y., PEKMEZ, K. ve YILDIZ A., *Electrochemical synthesis of self-doped polyaniline in fluorosulfonic acid/acetonitrile solution*, Synth. Met., **129**, 107 (2002).
- TAKAKUBO, M., *Electrochemical polymerization of pyrrole in aqueous solutions*, Synth. Met., **18**, 53-58 (1987).
- TOSHIMA, N. ve IHATA, O., *Catalytic synthesis of conductive polypyrrole using iron (III) catalyst and molecular oxygen*, Synth. Met., **79**, 165-172 (1996).
- TOURILLON, G. ve GARNIER, F., *New electrochemically generated organic conducting polymers*, J. Electroanal. Chem., **135**, 173 (1982).
- WANG, L., LI, X. ve YANG, Y., *Preparation properties and applications of p polypyrroles*, Reactive & Functional Polymers., **47**, 125 (2001).
- WARREN, L.F. ve ANDERSON, D.P., *Polypyrrole films from aqueous electrolytes*, J. Electrochem. Soc., **134** (1), 101-105 (1987).
- WEINBERG, N.L. ve WEINBERG, H.R., *Electrochemical oxidation of organic compounds*, Chem. Rev., **68**, 475-485 (1968).

YILDIZ, A., SOBCZYNSKI, A., BARD, A.J., CAMPION, A., FOX, M.A., MALLOUK, T.E., WEBBER, S.E. ve WHITE, J.M., *Sensitized polypyrrole-coated semiconducting powders as materials in photosystems for hydrogen generation*, *Langmuir*, **5**, 148 (1989).

YUE, J., WANG, Z.H., CROMACK, K.R., EPSTEIN A.J. ve MACDIARMID, A.G., *Effect of sulfonic acid group on polyaniline backbone*, *J.Am.Chem.Soc.*, **113**, 2665 (1991).

ZAGORSKA, M., PRON, A. ve LEFRANT, S., *Electroluminescence of regioregular poly (alkylthiophenes)*, *Handbook of Org. Cond. Mol. and Poly.*, 183 (1997).