

284563

T.C.
HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ FAKÜLTESİ

DERİŞİK TIYON İN
ÇÖZELTİSİNİN FOTOKİMYASI

KİMYA (ECZ) PROGRAMI
DOKTORA TEZİ

AYTEKİN TEMİZER

ANKARA 1976

T.C.
HACETTEPE ONİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ FAKÜLTESİ

DERİŞİK TİYONIN
ÇÖZELTİSİNİN FOTOKİMYASI

KİMYA (ECZ) PROGRAMI

DOKTORA TEZİ

AYTEKİN TEMİZER

Rehber İğretim Görevlisi : Dr. Güler SOMER

ANKARA - 1976

Ö Z E T

Asidik çözeltilerdeki derişik tiyonin'in görünür ışık ile oluşturulan fotoindirgenmesi, elektrokimyasal yöntemlerle incelenip, reaksiyonun uyarılmış dimer üzerinden yürüdüğü bulundu. İki uyarılmış dimer ve buna bağılı olarak iki fotonun bu reaksiyonun oluşabilmesi için gerekli olduğu anlaşıldı.

Enerji transferlerinin oluştuğu reaksiyon basamakları gösterildi. TH^+ ve TH^t den meydana gelen uyarılmış kompleks, fotoindirgenme başlamadan oluşmaktadır. Hayat süresi bir kaç saniye olan bu kompleks ara ürün, suyun indirgen etkisi altında leyko boyar maddeye indirgenmektedir. Bu reaksiyonun sonucunda ise, varlığı deneysel bulgularla ispatlanan H_2O_2 oluşmaktadır.

Fotokimyasal hücredeki potansiyelin ışıkla değişme hızını gösteren bir eşitlik elde edildi. Bu eşitlik, deneysel neticelerle uyum içerisindedir. Deneysel ve teorik olarak, potansiyel değişme hızının ışık şiddetinin kare köküyle ve tiyonin konsantrasyonunun tersiyle orantılı olduğu bulundu.

Çalışmalarım boyunca yakın ilgilerini esirgemiyen Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Kimya Bilim Dalı Öğretim Görevlisi Dr. Güler Somer'e ve "New York City College" Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Michael E. Green'e teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışmamı yapabilmeme olanak sağlayan ve yardımcı olan başta Fakültemiz Dekanı Prof. Dr. Oğuz Kayaalp olmak üzere diğer öğretim üye ve görevlilerine ve tüm Kimya Bilim Dalı personeline de teşekkür ederim.

I Ç İ N D E K İ L E R

	<u>Sayfa</u>
1. GİRİŞ	1
1.1. Tarihsel Gelişim	1
1.2. Teorik Bilgi	2
1.2.1. Fotokimya	5
1.2.1.1. Jablonski Diyagramı	10
1.2.1.2. Işımasız Geçişler	10
1.2.1.3. Işımalı Geçişler	13
1.2.1.4. Fotokimyasal Olaylar	13
1.2.1.5. Yapılabilecek İleri Çalışmalar	16
1.3. Tiyoninin Fotokimyası	17
1.3.1. Tiyoninin Özellikleri	18
1.3.2. Bu Çalışmanın Amacı	34
2. DENEYSEL ÇALIŞMA	36
2.1. Ön Deneyler	38
2.1.1. Tiyoninin Saflandırılması	38
2.1.2. Tiyonin Çözeltisinin Hazırlanması	39
2.1.3. Hücre Potansiyeline pH Etkisi	40
2.1.4. Hücre Potansiyeline Sıcaklık Etkisi	41
2.1.5. Hücre Potansiyeline Hava Akımı Etkisi	42
2.1.6. Hücre Potansiyeline H ₂ O ₂ Etkisi	43
2.1.7. Hücre Potansiyeline H ₂ S Etkisi	43
2.1.8. Leyko Tiyoninin Havada Yükseltgenmesi	45
2.1.9. Leyko Tiyoninin Kararlılığına pH Etkisi	45

	<u>Sayfa</u>
2.1.10. Tiyonine Konsantrasyon Etkisi	45
2.1.11. Puls Polarografisiyle Yapılan Çalışmalar	48
2.1.12. Işık Şiddetinin Ölçülmesi	51
2.2. Deneysel Düzenek	53
2.2.1. Fotokimyasal Hücre Yapımı	53
2.2.2. Platin Elektrot	54
2.2.3. Potansiyeli Kaydedici Düzenek	56
2.2.4. Işık Yolunu Açıp Kapanan Sistem	58
2.2.5. Optik Düzenek	58
2.2.6. Kullanılan Diğer Cihazlar	59
3. SONUÇLAR	61
3.1. Fotokimyasal Deneyler	61
3.2. Kısa Süreli Işık Etkisi	64
3.3. Etki Spektrumu	64
3.4. Değişkenlerin Etkisi	66
3.4.1. Konsantrasyon Etkisi	66
3.4.2. Işık Şiddeti Etkisi	67
3.4.3. pH Etkisi	68
3.4.4. Sıcaklık Etkisi	71
3.4.5. Başlangıç Potansiyeli Etkisi	72
3.4.6. Hidrojen Peroksit Etkisi	74
3.4.7. Potasyum İyodür Etkisi	74
3.4.8. Potasyum Klorür Etkisi	74
3.4.9. Pik Absorbans Değerleri Oranının Etkisi	75
3.4.10. Tiyonin Çözeltisinin İndirgenmesi	75

	<u>Sayfa</u>
3.4.11. Tiyonin Çözeltilisinin Yükseltgenmesi	75
3.4.12. Sonuçların Tekrarlanabilirliği	76
3.4.13. Puls Polarografisiyle H ₂ O ₂ Tayini	76
4. SONUÇLARIN YORUMLANMASI	79
5. YORUMLARIN DERLENMESİ	105
EK I - Işık Şiddeti Ölçümleri	107
EK II - Redoks Reaksiyonun Serbest Enerji Miktarının Hesaplanması	111
EK III - k ₆ , k ₇ , k ₉ Hız Sabitlerinin Hesaplanması	113
EK IV - Tiyoninin Leyko Haline İndirgenme Ölçüsünün Hesaplanması	116
EK V - Tiyonin - Leyko Tiyonin Sisteminin Elektrokimyasal Ölçümlerinin Kanıtlanması	117
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	119
TABLULARIN LİSTESİ	120
FAYDALANILAN KAYNAKLAR	121

KULLANILAN SEMBOLLER

A	Alıcı Molekül
C	Konsantrasyon, mol/litre
D [*]	Verici molekülün singlet uyarılmış hali (Boyar madde)
D ^t	Verici molekülün triplet hali (Boyar madde)
E	Hücre potansiyeli, mv; E ₀ , Başlangıç hücre potansiyeli
F	Faraday, 96500 kulon
h	Plank sabiti, 6.62 x 10 ⁻²⁷ erg. saniye
I	Işık şiddeti; I _a , absorplanan ışık şiddeti; I ₀ , gelen ışık şiddeti; I _t , geçen ışık şiddeti
k	Reaksiyon hız sabiti
K	Dimerleşme sabiti
LTH	Leyko Tiyonin
l	Hücre kalınlığı, cm
M	Dimer konsantrasyonu, mol/litre
R	İdeal gaz sabiti, 82.05 cm ³ atm./mol °K
S	Tiyonin ve tiyonin tripletlerinin uyarılmış kompleksi
t	Zaman, saniye
t	Triplet (Üstel yazılışta)
T	Mutlak ısı, °K
TH	Tiyonin; TH, Baz; TH ⁺ , monoprotonlu; TH ₂ ⁺⁺ , diprotonlu
Q	Söndürücü (quencher)
V	Işık alan hücrenin hacmi, cm ³
V _c	Hücrenin toplam hacmi, cm ³
y	Reaksiyon ortağı
e	Molar absorptivite
ν	Işığın frekansı, sn ⁻¹
λ	Işığın dalga boyu, nm

1. G İ R İ Ş

1.1. Tarihsel Gelişim

Elektromanyetik ışımının madde ile etkileşmesi sonucunda oluşan elektronik uyarımın kimyasal ve fiziksel etkilerini konu alan fotokimyanın tarihsel gelişimi oldukça eskidir.

Mısır hiyroliflerinde, boyar maddelerin güneş ışığına bırakıldıkları zaman soldukları ve bitkilerin büyümesi için gerekli enerjinin güneş olduğu yazılıdır.

Gerçek anlamda fotokimyasal reaksiyonlarla ilk defa 1850-1920 seneleri arasında uğraşıldığını görüyoruz. İtalyan Ciamicien ve Alman Silber (1911-1914) beraberce yayınladıkları makalelerinde, bir organik kimyacının ışımaya sonucunda organik bileşiklerden çeşitli reaksiyonlar bekleyebileceğini belirtmişlerdir. Yapılan çalışmalarda açıklıyamadıkları bazı bölümlerin nedenleri: Ortamda bulunan eser miktardaki safsızlıkların etkilerinin dikkate alınmaması; deneylerin kontrol altında tutulamaması; ikincil reaksiyonların varlığı idi.

1900-1940 yılları arasında deneysel çalışmaların yanı sıra, teorik düşüncelerin de önemli ölçüde ilerleme gösterdiği görülmektedir. Bir bileşiğin fotokimyasal bir reaksiyona girebilmesi için ışık absorpsiyon olayının gerekli olduğu, Albert Einstein tarafından bu süre içinde belirtilmiştir.

1940-1958 yılları arasında genellikle yapılan gaz fazı fotokimyası üzerinde W.A.Noyes Jr. ve F.Bracet gruplarının çalışmalarını görmekteyiz. Çözelti fotokimyası üzerinde Mısır'da çalışmalarını yürü-

Işıma enerjisi $h\nu$ veya hc/λ olan kuantum veya foton adıyla bilinen enerji paketleri halinde ilerler. Moleküllerden oluşan bir sistemin ışımayı absorplıyabilmesi için, elektronik titreşim ve dönme enerjilerinin toplamına eşit olan molekülün enerjisiyle, ışımının enerjisinin eşit olması gerekir. Molekülün temel seviye ile uyarılmış seviye arasındaki elektronik enerji farkı, elektromanyetik spektrumun ultraviyole ve görünür bölgesini kapsar.

Moleküldeki değerlik elektronlarının geçişinden dolayı oluşan elektronik enerji değişmesinde, dolmuş moleküller orbitaldeki (genellikle nonbonding p veya bonding π orbital) elektronlar, yüksek enerjili orbitale (antibonding π^* veya σ^* orbital) uyarılırlar. Sisteme uygulanan ışık enerjisinin miktarıyla, uyarılmış seviyelerin polaritesi, absorpsiyonun şiddetini ortaya koyar.

Bonding π orbitalinden, antibonding π^* orbitaline ışık absorpsiyonu sonucunda uyarılan elektron $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini oluşturur (1).

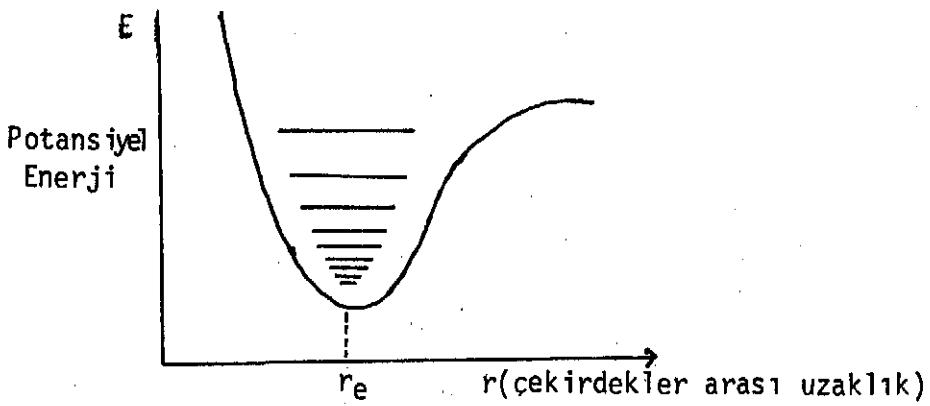
Heteroatom içeren moleküllerde ise diğer bir elektronik geçiş olasılığı vardır. Paylaşılmamış elektronları bulunan kükürt, oksijen ve azot atomları ışıma sonucunda $n \rightarrow \sigma^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişini oluşturur. Bu geçişleri enerjilerine göre sıralarsak:

$$\sigma \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* > \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^*$$

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ bandı için absorpsiyon maksimumu uzak ultraviyole bölgesinde bulunduğundan gözlemek için özel cihazlar gerekir. Diğerleri, ultraviyole ve görünür bölgede bandları olan geçişlerdir.

Elektron, bonding π orbitalinden antibonding π^* orbitaline uyarıldığı zaman karşımıza iki değişik durum çıkar: Eğer temel seviye singlet ise ve elektronik uyarım sonucunda elektronun spininde bir değişme yoksa, uyarılmış seviye de singlettir. Diğer taraftan uyarma sonucunda spinde değişme oluyorsa, triplet seviyeleri oluşur. Triplet ve singlet seviyelere ileride daha geniş bir şekilde değinilecektir.

Elektronik geçişler çekirdek hareketlerine (10^{-12} sn.) oranla öyle hızlıdır ki (10^{-15} sn.), geçişten hemen sonra çekirdek, bağıl olarak hemen hemen aynı yer ve hızdadır. "Frank-Condon prensibi" adıyla anılan böyle bir durumda, geçiş olasılığı en fazla olan elektronik geçiş, çekirdeğin moment ve durumunun değişmediği hallerde görülür. Bu prensip, mors eğrisi adıyla bilinen potansiyel enerjisi eğrileriyle açıklanır (2).



ŞEKİL 1. Mors Eğrisi

Çekirdekler arasında uzaklık belli bir r_e değerindeyken, sistemin potansiyel enerjisi en az değerdedir. İki atomun çekirdekleri bu durumda dengededir. Eğer çekirdekler birbirlerine yaklaşırlarsa, çekirdekler arası ve elektronik itmelerden dolayı sistemin potansiyel enerjisi artar. Çekirdekler arasındaki uzaklık büyüdükçe, çekirdekler arasındaki bağın gerilmesi nedeniyle potansiyel enerjide yine bir artma görülür. Belli bir değerden sonra bağ kopması olduğundan potansiyel enerji değişmez.

Elektronik absorpsiyona neden olan $-C \equiv C-$, $-N=N-$ ve benzen gibi kovalent doymamış gruplara "kromofor" adı verilir. Bir kromofor grupla birleşen $-OH$, $-NH_2$, ve $-Cl$ gibi diğer doymuş gruplara yardımcı kromofor denir. Bunlar kromoforun dalga boyunu ve absorpsiyon maksimumunu arttırırlar. Bazı durumlarda yer değiştirme, eklenme veya çözücü etkisiyle, molekülün absorpsiyonunda büyük dalga boyuna (Bathokromik) veya kısa dalga boyuna (Hypsokromik) kaymalar, absorpsiyon şiddetinde çoğalmalar (Hyperkromik) ve azalmalar (hyptokromik) görülebilir.

1.2.1. Fotokimya

Fotokimyayı: "Işıma ile uyarılmış atom veya moleküllerin yapmış olduğu kimyasal reaksiyonları inceleme" olarak tanımlayabiliriz. Fotokimyada kullanılan ultraviyole ve görünür bölge ışınlarıyla (700-200 nm, 1,7-6,0 e.v.) elektronik geçişler oluşturulur. Bu ışımının Avogadro sayısı kadar foton'a karşılık olan Einstein ölçüsünde ki enerjisi, bir çok reaksiyonların aktivasyon enerjilerinden, hatta bir çok bağ enerjilerinden oldukça büyüktür. Bu nedenle de bir çok reaksiyonlarda bağ kopmaları olmaktadır.

Molekül tarafından absorplanan ışımın, moleküldeki fotokimyasal reaksiyonların oluşmasında etkili olduğu, ilk defa Grotthus (1817) ve Draper (1843) tarafından ileri sürülmüştür. Stark (1908-1912) ve Einstein (1912-1913) ise, ışık ile oluşturulan kimyasal reaksiyonlarda rol alan her molekülün, reaksiyona neden olan ışımın bir kuantumunu absorpladığını söylemişlerdir.

Buna ek olarak, Stark ve Bodenstein (1913) bu kuralın birincil olaylara uygulanabileceğini, ikincil olaylarda ise, toplam kuantum verimin birim değerden büyük olabileceğinden uygulama olanağının olmadığını belirtmişlerdir.

Fotokimyadaki birincil olaylarda, uyarılmış elektronik seviyeler oluşturulur. Bu aşamada ya doğrudan kimyasal reaksiyonlar oluşur veya dissosiyeye olan uyarılmış parçacıklar kendi aralarında reaksiyona girerler. İkincil olaylar ise, serbest radikal ve yeniden birleşme gibi kimyasal ürünlerin olduğu çeşitli reaksiyonlardır (3).

Monokromatik ışın demetinin paralel yüzeyli homojen bir absorptlayıcı madde içerisinden geçtiği zaman Beer-Lamber kuralına uyması gerekir. Buna göre:

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-abc} \quad \text{dir.}$$

Burada I_0 içerisinde konsantrasyonu C (mol/litrede) olan ve bir tek absorptlayıcı bulunan sisteme birim zamanda gönderilen monokromatik ışığın enerjisini göstermektedir. Işık yolu olan "b" cm lik ortamı geçen ışığın şiddeti ise I ile gösterilir. Verilen bir dalga boyunda ve saf bir absorptlayıcı madde için belli bir değeri bulunan molar absorptivite a (litre/mol-cm), foton molekül etkileşmesi sonucunda fotonun absorplanma

olasılığının ölçüsü olarak belirlenir.

Kuantum kuramına göre: $A + h\nu \rightarrow B$ reaksiyonu sonucunda oluşan ürün "B" nin kuantum verimi (1):

$$\Phi_B = \frac{\text{Birim zaman içinde birim hacimde oluşan B'nin molekül sayısı}}{\text{Birim zaman içinde birim hacimde A tarafından absorplanan foton sayısı}}$$

Fotokimyasal olaylarda bir molekülün en az bir kuantum ışık enerjisi absorplaması gerekiyorsa da oluşan ürünlerin toplam verimi sistemde oluşan ikincil reaksiyonlara bağlıdır (3). Φ , 0.000 dan 10^6 ya kadar değişik değerler alabilir. Fotobozunmaya uğrayıp CO oluşturan asetonda $\Phi_{CO} = 1.00$ dır. Yani, ışığı absorplayan her aseton molekülü bir CO molekülü oluşturmaktadır.

Genel olarak fotokimyada dört kural bulunmaktadır:

a) Bir sistemdeki fotokimyasal reaksiyonlara, sadece absorplanan ışığa neden olur.

b) Molekül, fotokimyasal olaylar zincirindeki ilk uyarılmış seviyeye, absorpladığı foton veya kuantum tarafından çıkarılır.

c) Molekül tarafından absorplanan her foton veya kuantumun, en düşük uyarılmış singlet S_1 veya triplet T_1 seviyelerini belli bir doldurma olasılığı vardır.

d) En düşük uyarılmış singlet veya triplet seviyeler, hemen bütün organik fotokimyasal olaylarda başlama noktasıdır.

Hemen bütün organik moleküllerin temel seviyeleri, kararlı serbest radikal veya diradikal değilse, singlettir. Yani elektronik spinler çiftleşmiştir. Doğrudan doğruya triplet seviyeye uyarım olasılığı ise çok azdır. Oksijen, azot ve kükürt gibi heteroatomların

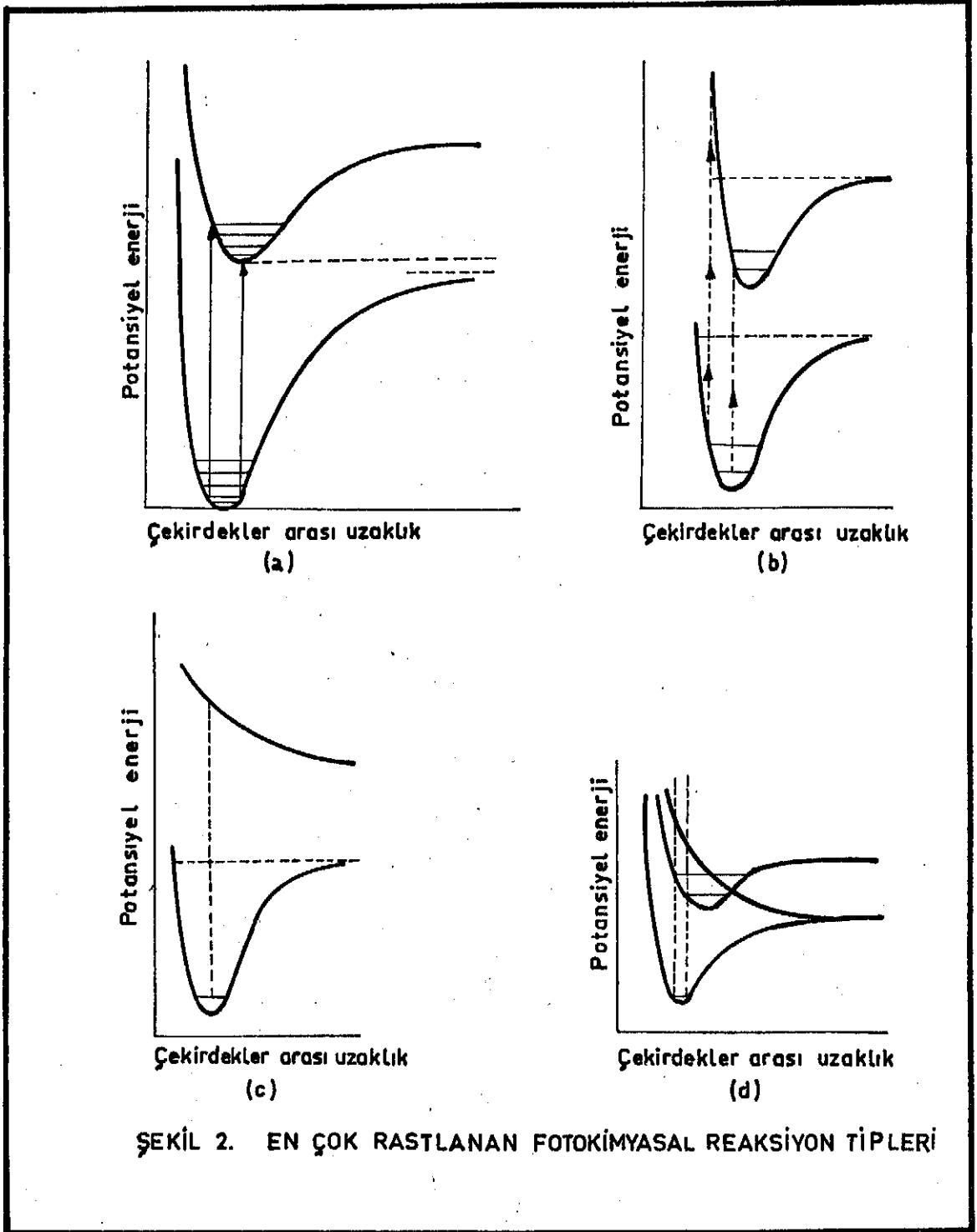
veya diğ er ağır atomların bulunduğ u ortamda ise singlet-triplet geçiş o-
lasılığ ı artar.

Uyarılmış singlet seviyedeki molekül veya atomun yaşam süresi 10^{-9} - 10^{-5} saniye iken, uyarılmış triplet seviyede bu süre 10^{-5} - 10^{-3} saniyeye kadar yükselir. Bazı özel durumlarda triplet seviyelerin ömrü bir kaç saniyeye kadar çıkar. Bu nedenle birçok fotokimyasal reaksiyonlar triplet uyarılmış seviyede oluşur. Singlet ve triplet seviyeleri arasındaki ikinci temel fark, manyetik özelliklerindedir. Triplet seviyelerinde paralel spinli iki elektron, molekülü paramanyetik yapar. Singlet seviyeler ise diamanyetikdir.

Görünür ve ultraviyole ışık etkisi altında molekül çeşitli fotokimyasal reaksiyonlar oluşturmaktadır. Bunlardan en çok rastlanan dört genel fotokimyasal reaksiyonu, potansiyel enerjisi eğrileri (Mors eğrileri) ile gösterebiliriz (4):

Şekil 2/a da: Temel ve uyarılmış seviye hemen hemen aynı çekirdekler arası uzaklığa sahip olup dissosiyasyon olasılığı oldukça azdır. Bundan dolayı da uyarılmış molekül tarafından fotokimyasal reaksiyonlar oluşturulur.

Şekil 2/b de gösterilen bazı geçişlerin sonucunda ise: Oluşan dissosiyasyonun yanı sıra normal uyarılmış moleküller de oluşabilir. Bu fotokimyasal olaylardan hangisinin oluşacağı, ışımamanın frekansına bağlıdır. Düşük frekansta, oluşan uyarılmış moleküller, yüksek frekanslı ışımama sunucunda ise oluşan uyarılmış parçacıklar fotokimyasal reaksiyonları oluştururlar.



Şekil 2/c de ise: Uyarılmış seviyede kararsız olan molekül, hemen dissosiyeye olup, uyarılmış parçacıkları oluşturur.

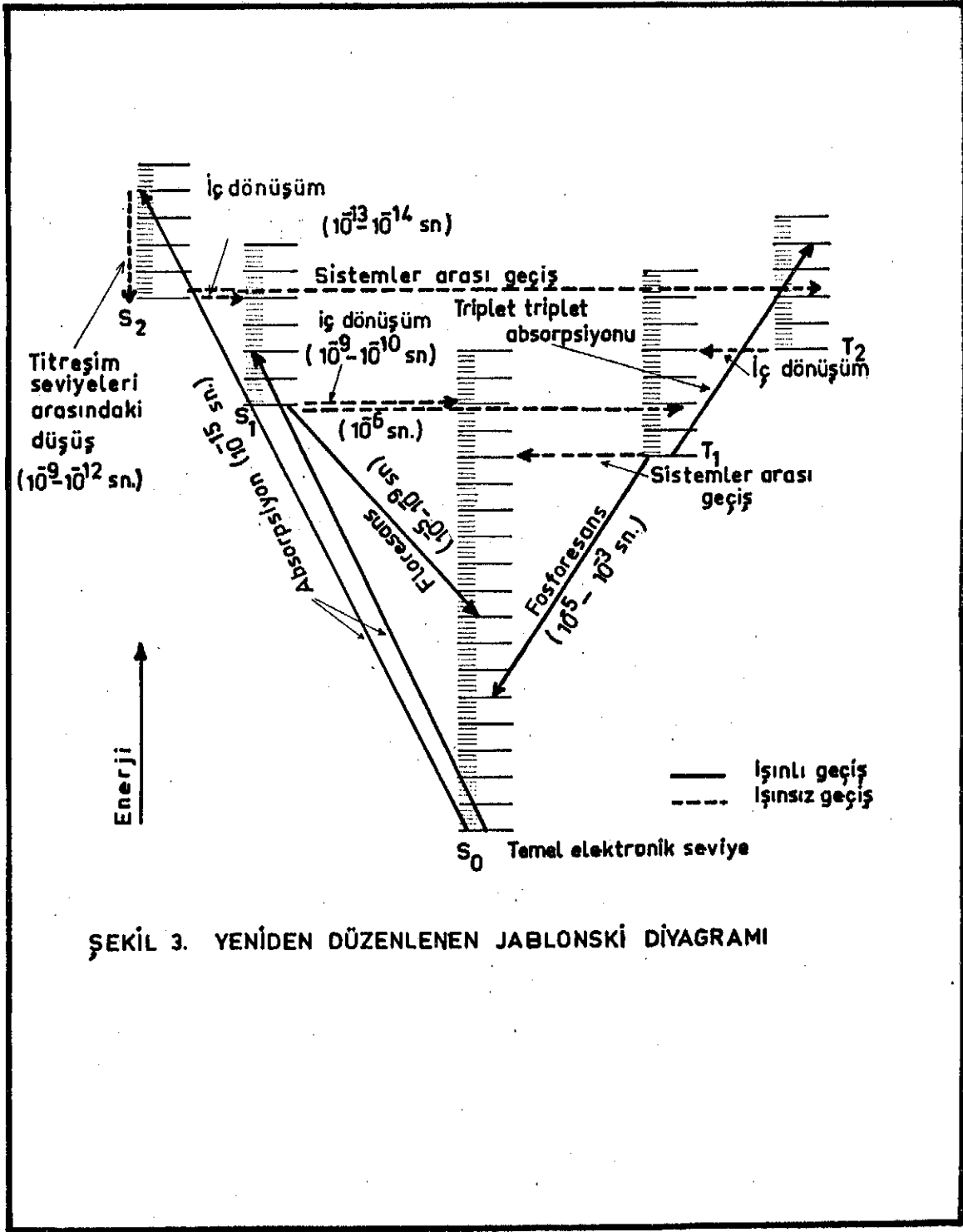
Şekil 2/d ise çok özel bir durum gösterilir: Burada enerjileri biribirlerine çok yakın iki uyarılmış seviye bulunmaktadır. Bunlardan biri kararlı, diğeri değildir. Düşük frekanslı ışığa sonucunda kararlı uyarılmış seviye oluşur. Yüksek enerjili ışıklarda ise önceleri oluşan kararlı uyarılmış seviyeden molekül, kararsız uyarılmış seviyeye geçip dissosiyeye olur. Bu olaya öndissosiyasyon adı verilmektedir.

1.2.1.1. Jablonski Diyagramı

Elektronik uyarıma sonucunda oluşan uyarılmış seviyeden ışımaları ve ışımamasız geçişler oluşur. Bu geçişler şekil 3 de gösterilen yeniden düzenlenen Jablonski diyagramında en iyi bir şekilde açıklanabilmektedir. Işık absorpsiyonu sonucunda molekül, S_0 , Singlet temel seviyeden uyarılmış singlet seviyelerden birine (S_1 veya S_2 'ye) gider. Triplet seviyelere geçiş olasılığı az olduğundan şekilde gösterilmemiştir. Ayrıca gösteriş kolaylığı açısından, enerji seviyeleri arasındaki uzaklıklar eşit alınmıştır.

1.2.1.2. Işımasız Geçişler

Fotouyarım sonucunda elektronik seviyelerin yanı sıra genellikle titreşim seviyelerinde de temel seviyeden yüksek seviyeye çıkma görülür. Bu fazla titreşim enerjisi, titreşim seviyeleri arasındaki düşmeler ve bir seri iç dönüşüm (internal conversion) adı ile bilinen ışımamasız geçişlerle uyarılmış singlet seviyenin en düşük enerji seviyesine, S_1 , dönmeye kaybedilir. S_1 ve S_0 arasındaki enerji farkı, S_1



ŞEKİL 3. YENİDEN DÜZENLENEN JABLONSKİ DİYAGRAMI

ile diğer yüksek enerji seviyelerine göre oldukça fazladır. Bundan dolayı da S_3 den S_2 'ye ve S_2 den S_1 'e düşüşün hızlı olmasına karşılık, S_1 den S_0 'a düşüş daha yavaştır (5).

Şekil 3 de görüldüğü gibi iç dönüşüm olayları aynı enerjilidir. İç dönüşüm olaylarından sonra elektron, daha düşük elektronik seviyenin yüksek titreşim seviyesinden en düşük titreşim seviyesine enerji kaybederek geçebilir.

Temel seviyedeki elektronlar yeni bir moleküler orbitale uyarıldıkları zaman, Pauli Prensibine göre bir kısıtlama olmadığından, elektronların spinleri paralel veya zıt olur. Spinler paralel değilse, yani elektronlar çiftleşmişse, singlet seviye oluşur. İki elektron çiftleşmemişse, yani spinler paralel ise, karşımıza üç durum çıkmaktadır: Elektronların bir ikisi de $+1/2$ veya $-1/2$, veya biri $+1/2$ diğeri $-1/2$ spinli olabilir. Dışarıdan uygulanan manyetik alan olmadığı sürece aynı enerjili olan bu üç duruma triplet adı verilir. Triplet seviyelerin enerjisi singlete göre daha düşüktür. Her uyarılmış singlet seviyeye karşılık bir triplet seviye bulunmaktadır. Seviyelerle ilgili potansiyel enerjisi eğrileri çoğunlukla çakışır. Kesim noktasında tripletin titreşim seviyesi, molekülün ilk uyarma sonucunda bulunduğu enerji seviyesinin altındadır. Uyarılmış molekül, bu noktada ikinci potansiyel eğrisine geçme durumundadır. Böylece singletten triplete ışımaz bir geçiş olan sistemler arası geçiş olur. Genellikle $S_1 \rightarrow T_1$ geçişi şeklinde olan sistemler arası geçiş, bazı durumlarda $S_2 \rightarrow T_2$ ve $S_3 \rightarrow T_3$ şeklinde görülür. Fakat bu geçişlerin olasılığı çok daha azdır. Bunun nedeni de S_3 ve S_2 seviyelerinden S_1 'e düşmenin çok hızlı olmasıdır (6).

1.2.1.3. Işımalı Geçişler

Işımalı geçişleri iki tip halinde inceleyebiliriz: Uyarılmış singlet seviyeden molekül, temel seviyeye ışımaya yayarak dönebildiği gibi, sistemler arası geçiş sonucunda ilk uyarılmış triplet, T_1 , seviyeye de gidebilir.

Bunlardan birincisi önemli spektroskopik olaylardan biri olan floresans olup 10^{-5} - 10^{-9} saniye arasında oluşur. Sistemler arası geçiş sonucunda oluşan triplet seviyeden ise, temel seviyeye dönüş sonucu foton yayınlanır. Bu olay sonucunda oluşan ışımanın dalga boyunun başlangıçta absorplanan değerden büyük olması, triplet seviyelerin düşük enerjili olmasındandır. Bu olaya fosforesans adı verilir.

1.2.1.4. Fotokimyasal Olaylar

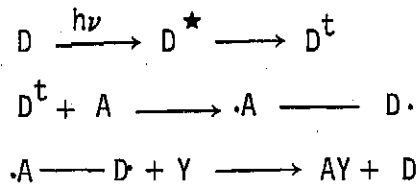
Fotokimyasal reaksiyonlar süresince oluşan olaylar, iki grup altında incelenebilir. Bunlardan birincil olaylar, ışık absorpsiyonu sonucunda uyarılmış seviye oluşmasını içerir. Bu pratikte molekülün doğrudan doğruya fotonu absorplaması sonucu oluşur. Birincil fotokimyasal olaylar ya molekülün dissosiyasyonu, ya da molekülün temel elektronik seviyeye dönmesiyle sonuçlanır.

İkincil fotokimyasal olaylar ise, uyarılmış seviyenin veya dissosiyasyon sonucunda oluşan parçacıkların oluşturduğu kimyasal reaksiyonlardır. Bunları: Fotokimyasal eliminasyon ve bozunma, fotokimyasal ekleme ve dimerleşme, fotokimyasal yeniden düzenleme, fotokimyasal yer değiştirme ve fotokimyasal zincirleme reaksiyonları diye sıralıyabiliriz.

Uyarılmış seviyedeki molekül genellikle oldukça aktif olup normal olarak temel seviyeye en kısa bir zaman içerisinde dönüp, üzerindeki fazla enerjiyi harcamak ister. Temel seviyeye dönüş genel olarak üç yolla olur: Bunlardan ilk ikisi fotokimyasal birincil ve ikincil olaylardır. Diğeri ise enerji transferi adıyla bilinen, molekülün fazla enerjisini yanındaki bir başka moleküle aktarması olayıdır. Teorik açıdan enerji transferi olayı, enerjiyi veren molekülün uyarılmış singlet veya uyarılmış triplet seviyesinde oluşur. Enerji transferi sonucunda ise alıcı molekül, uyarılmış singlet veya triplet seviyede bulunur. Enerji transferi için gerekli tek şart, alıcı molekülün enerji seviyesinin vericiden düşük olmasıdır. Enerji transferinin önemli sonucu ise, uyarılmış seviyenin singlet veya triplet olmasına bakmaksızın verici molekülün temel elektronik seviyeye dönmesidir (7).

Enerji transferi için en az dört teorik mekanizma bulunmaktadır. Bunlardan birincisi en genel tip olup verici molekül tarafından yayılan ışık enerjisinin alıcı molekül tarafından absorpsiyonudur. İkinci genel mekanizma enerjinin çarpışmalar yoluyla transferidir. Bu çarpışmanın alıcı ve verici moleküller arasında olduğu kabul edilmektedir.

Triplet seviyedeki vericinin enerjisini alıcıya çarpışmalar yoluyla vermesinin mekanizması tam manasıyla açıklığa kavuşmamıştır. Bunun üzerine iki teori ileri sürülmüştür. Bunlardan Schenck'e göre, enerji transferi, alıcı ve verici moleküllerin arasında kovalent bağın oluşmasıyla olmaktadır (8,9,10).



yukarıdaki reaksiyonlarda:

D^* : Singlet uyarılmış seviyede olan uyarılmış verici molekül

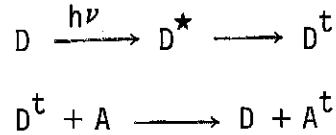
D^t : Triplet uyarılmış seviyede olan uyarılmış verici molekül

y : Reaksiyonda yardımcı molekül (eğer A' nin fotoyükseltgenmesi oluyorsa, Y yükseltgendir)

A : Alıcı molekül

Arada oluşan $A-D$ diradikal kompleks, bazan uyarılmış dimer diye de bilinir (excito). Oluşumu elektron spin rezonans spektrometresiyle yapılan çalışmalar sonunda görülebilmektedir (3).

Hammond ve arkadaşları (11,12), enerji transferinin doğrudan elektromanyetik enerjinin alıcıdan vericiye transferi şeklinde olduğunu ileri sürmüşlerdir.



Üçüncü tip enerji transferi ise alıcı ve verici moleküller arasındaki dipol-dipol etkileşmesinden oluşmaktadır (13).

Diğer bir tip enerji transferi olayı ise katılarda görülmektedir ve eksi yüklerin (exiton) hareketiyle oluştuğu ileri sürülmektedir.

Çarpışmalar yoluyla uyarılmış molekülün enerjisini başka bir moleküle verme olayı sonucunda bazan molekülün dissosiyeye olduğu görülür ki bu olaya foto duyarlandırma adı verilir.

1.2.1.5. Yapılabilecek İleri Çalışmalar

Konuya çoğalan ilgiye neden olabilecek birkaç etken bulunmaktadır: Bunlardan birincisi uzun ve yorucu genel sentez yöntemlerine oranla, fotokimya ile çok kısa yolla mümkün olan sentezlerdir.

Fotokimyanın seçilmesinin nedenlerinden diğeri de, verilen bir sistemdeki moleküllere veya molekülün belli bir parçacığına yüksek miktarda enerji tatbik edebilme özelliğidir. Böylece ısısal yöntemlerle sistemi bozabilecek çalışmalar yerine fotokimya ile reaksiyonu bir adımda tamamlamak olanağı vardır.

Modern fotokimyanın önemli bir diğer özelliği ise, fotokimyasal reaksiyonların ara basamakları içinde bulunan geçiş ürünlerinin üzerinde yapılacak çalışmalarda kullanılabilecek flaş fotoliz ve bunun gibi ileri spektroskopik tekniklerin bulunmasıdır.

Serbest radikaller ve kısa ömürlü geçiş ürünlerinin analizi, flaş fotoliz ve bunu takip eden absorpsiyon spektrumlarının çok hızlı bir şekilde kaydedilmesiyle gerçekleştirilmiştir.

Floresans ve fosforesansın deneysel ölçümleriyle çözücü ve uyarıcıların etkileri, önemli sonuçların elde edilmesine olanak sağlar. Foto uyarılmış seviyeler ile bunların yaşam süreleri ve reaksiyonların kinetiği bilinmesi istenen unsurlardır.

Enerji transferi mekanizması üzerine yapılacak çalışmalar da önemlidir. Enerji transferi olayları uyarılmış seviyelerin özelliklerinin tayinine yardım eder. Bazı moleküllerin fotokimyasal davranışları belli olduğundan yeni bir molekülle çalışmalara başlarken bilinen bir verici molekül kullanmak alıcının uyarılmış seviyede yapacağı davranışları inceleyebilmek için ilk adımı oluşturur.

Fotokimyasal reaksiyonların mekanizmalarını açıklıyabilmek için, enerji transferi olaylarından geniş ölçüde yararlanılmaktadır. Bu alanda geçen 10-15 yıl boyunca yapılmış olan uzun çalışmalara rağmen değişik şartlar altındaki oldukça basit sistemlerde dahi önceden birşeyler söyleyebilmek için oldukça çok araştırma yapmak gerekmektedir. Bazı etkiler tam anlamıyla anlaşıldıysa da, bir çok sistemlerde gözlenen etkilerin kantitatif veya kalitatif yönden kesin olarak açıklanması olanaksızdır.

Elde ettiğimiz bilgilerin daha karışık sistemlere uygulanmasında sınırlandırmalar ile karşılaşmaktayız. Fakat geçen yıllar süresince bilgi ve teknikteki ilerleyiş, ilerisi için oldukça ümit vermektedir.

1.3. Tiyoninin Fotokimyası

Fotokimyanın önemli amaçlarından birisinin, organik sistemlerdeki enerji transfer mekanizmalarının açığa kavuşturulması ve fotokimyasal reaksiyonların incelenmesi olduğu, daha önceleri belirtilmişti.

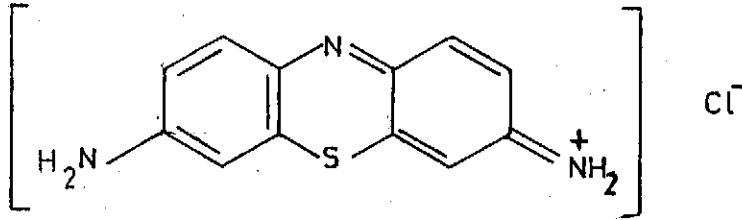
Tiyazin boyar maddelerinin, fotokimyasal indirgenme ve yükseltgenme mekanizmaları için en uygun moleküller olduğu (14,15,16,17) bilinmektedir.

Bu çalışmada sulu tiyonin çözeltilerinin seçilmesindeki amaçlardan birisi, görünür ışık etkisiyle oluşacak fotokimyasal reaksiyonlardaki enerji transferi olaylarını açıklıyabilmektir. Heteroatomları içeren tiyonin'in triplet seviyeye geçiş olasılığı yüksek olduğundan fotokimyasal reaksiyonların uyarılmış triplet seviyeden oluşması beklenir. Enerji transferi mekanizmalarını açıklıyabilmek için derişik çözeltilerle çalışılmasının nedeni ise, temel seviyedeki tiyonun molekülleri-

nin etkileşmesinin yüksek konsantrasyonda önemli olmasındandır. Diğer taraftan, çok derişik çözeltilerde bir çok problemler ortaya koyar. Boyar maddelerin ortak özelliği olan polimerleşme bu noktada karşımıza çıkan en büyük engeldir. Bu sebepten çalışmaya başlamadan, tiyonin'in fotokimyasal özelliklerinden başka derişik çözeltilerinin özelliklerini, kararlılığını, redoks özelliğini ve diğer fizikokimyasal özelliklerini ayrıntılı olarak incelemek gerekir.

1.3.1. Tiyoninin Özellikleri

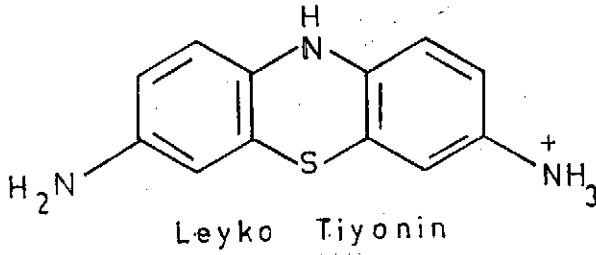
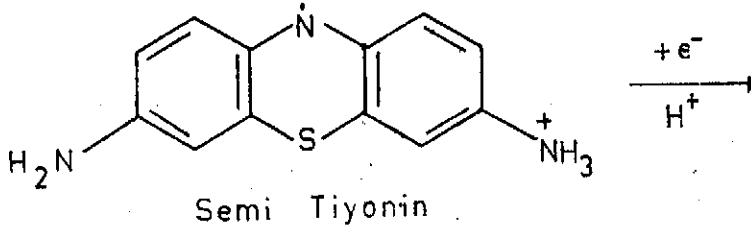
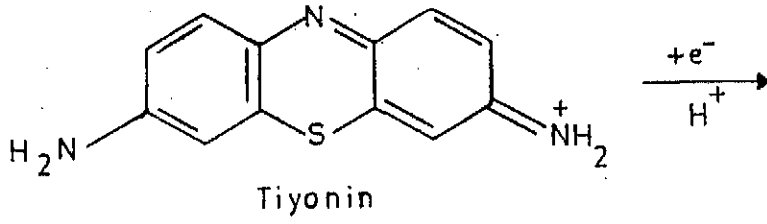
Tiyazin boyar maddelerinden biri olan tiyonin'in diğer adları: Fenatiazin 5 -ium, 3.7 diamino klorür; 3H fenatiazin 7 amine 3 imino ve Lauth'un morudur. Renk indeksi 52 000 olan tiyoninin klorür tuzunun formülü:



Siyahımsı yeşil parlak iğnemsı kristaller seklide olan tiyonin soğuk suda çok zor, sıcak suda daha kolay çözünür. Sudaki çözeltisi mor renktedir. HCl eklendikce bu renk, mavimsi mor halini alır. Tiyoninin sudaki çözeltisi NaOH ile mavimsi-kırmızı bir çökelme verir (18).

Sulu tiyonin çözeltisi üzerine eklenen derişik sülfürik asit ile oluşan sarımsı yeşil çözelti, seyreltikçe önce mavi daha sonrada mor rengi alır.

Yükseltgenmiş halde mor renkte olan tiyoninin indirgenmiş haline leyko tiyonin denilir ve renksizdir. Seyreltik asitli ortamda yapılan indirgenmesinde (19):

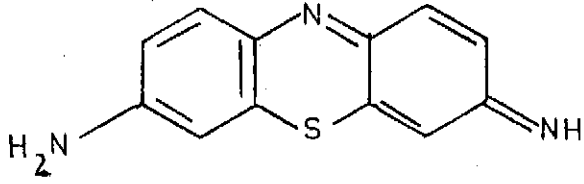


İndirgenmenin ilk basamağında bir elektron alan tiyonin semitiyonin radikalini, ikinci basamağında ise renksiz leyko tiyonini oluşturur. Renksizleşmenin nedeni ise, indirgenmede kinoxin halkasının benzenoit halkaya dönüşmesiyle rezonansın bozulmasından dolayı ışık absorpsiyonunun görünür bölgeden ultraviyoleye kaymasıdır.

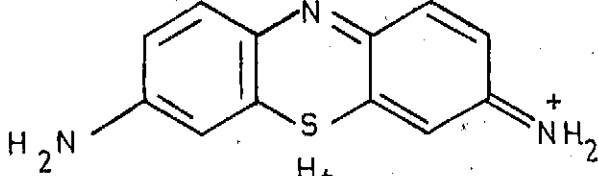
C.A. Parker (1959) 77°K de 10^{-6} M lik tiyoninin alkollü ortamda görünür ışığa sonucunda bir elektron alıp semitiyonini, ikinciyi de alıp renksiz leyko tiyonini oluşturduğunu göstermiştir (19).

Semitiyonin ayrıca Ti^{+4} / Ti^{+3} sistemi ile potansiyometrik titrasyon neticesinde de elde edilebilir (20,21,22).

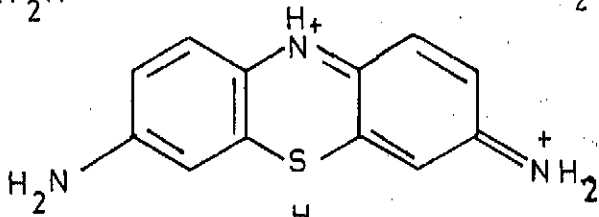
Tiyonin molekülü üç temel azot atomuna sahiptir. Bunlardan birincisi kinon imino grubunda, diğeri birincil amino grubunda ve üçüncü azot atomu da halka içerisindedir. Öyleyse tiyonin baz halinden başka en az üç iyonik halde bulunabilir (23,24).



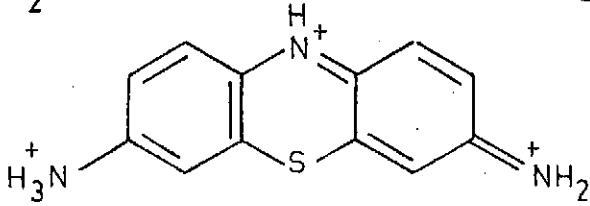
TH
%5 lik NaOH içinde
(Portakal)



TH⁺
pH=1-9
(Mor)



TH₂⁺⁺
5 N HCl veya H₂SO₄ içinde
(Mavi)



TH₃⁺
15 M H₂SO₄'den derişikte
(Yeşil)

Klorür tuzu olarak alınan tiyonin suda $2,49 \times 10^{-2} M$ olarak hazırlanabilir. Fakat bu çözünürlük, ortama eklenen asit miktarıyla orantılı olarak azalmaktadır. Örneğin:

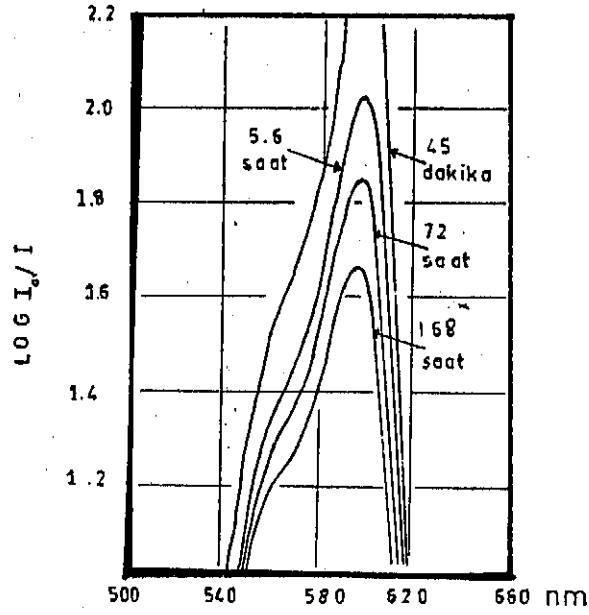
$1,58 \times 10^{-4} M H_2SO_4$ içerisinde $2,99 \times 10^{-3} M$

$8,50 \times 10^{-4} M H_2SO_4$ içerisinde $2,14 \times 10^{-4} M$

$5,00 \times 10^{-2} M H_2SO_4$ içerisinde $5,21 \times 10^{-5} M$

olacak şekilde çözünmektedir (25).

Seyreltik tiyonin çözeltileri, derişik olanlara oranla hava yükseltgenmesine ve sıcaklık ile olan bozunmaya karşı daha kararlıdır. Tiyonin çözeltilerinin kararlılığı üzerine yapılan çalışmalarda, (20,23, 26,27) adi cam balon jodelere konulan derişik tiyoninin diğer tiyazin boyar maddeleri gibi cam iç çeperlerine kuvvetlice adsorbe olması sonucunda renginin açılarak bozunduğu görülmüştür.



ŞEKİL 4. Tiyoninin adi cam balon jojede zamanla absorpsiyon spektrumunun değişimi

Bununla birlikte pyreks balon jojelerde ve asidik ortamda saklanıldığı zaman aylar sonunda, pH ve absorpsiyon değerlerinde bir değişme görülmemektedir (26). Ayrıca tiyoinin çözeltisinin balon jocuların iç çeperlerine adsorbe olması olayını önlemek için yapılan çalışmalarda, olayın cam yüzeyindeki yabancı maddelerden dolayı oluşabileceği düşüncesinden hareketle, balon joje önce seyreltik hidrojen florür sonra damıtık su ile yıkanmış ve böylece temizlenmiş olan balon jocularde değişik konsantrasyon ve pH lardaki tiyoinin sulu çözeltilerinin kararlı kaldığı görülmüştür. (28).

Sulu tiyoinin çözeltilerinin pH'sı 5,5-6,0 arasındadır. 100°C de sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulan tiyoinin klorür tuzunun, $C_{12}H_9N_3S.HCl$, molekül ağırlığı 263.76 dır.

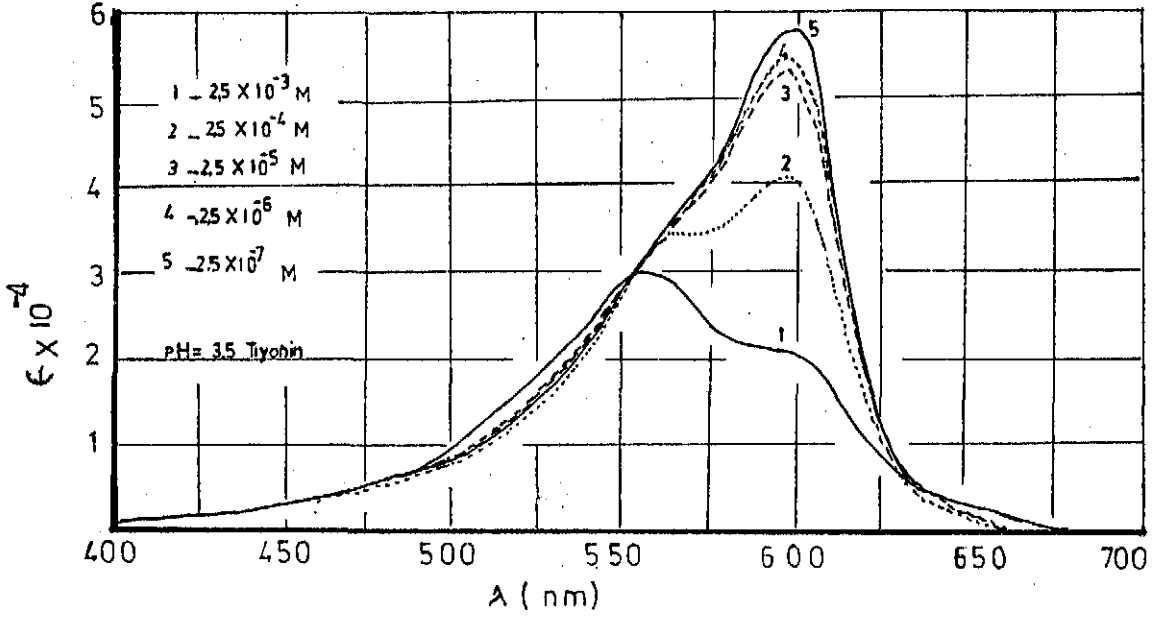
Tiyoinin ile yapılan ilk çalışmalar, 1886 yılına kadar uzanır. Paul Ehrlich yayınladığı makalesinde tiyoinin ve onun N-metil türevlerinin sinir dokularını boyamakta olduğunu belirtmiştir. Ehrlich'in

çalışmalarında sonra boyar maddeler, indirgenme-yükseltgenme sistemleriyle uğraşanların ilgisini çekmeye başlamıştır.

Tiyonin ile yapılan indirgenme ve yükseltgenme sistemi üzerine çalışmalar 1925 yılına dayanır (29,30). Potansiyel ile pH arasındaki bağıntıyı çıkarmak için çalışan Kohen ve arkadaşları $-dE/dpH = 0.09$ değerini bulmuşlardır. Daha sonraları yapılan çalışmalarda bu değer doğruluğu kanıtlanmıştır (18,21). İndirgenme olayında 2 elektronun rol oynadığı da ilk defa bu çalışmalarda belirtilmiştir.

Boyar maddelerin ortak özelliklerinden birisi de, konsantrasyon arttıkça ana absorpsiyon bandının ortadan kaybolarak bunun üzerine yeni bir bandın ortaya çıkmasıdır. Bu genel olarak organik boyar maddelerin polimerize olması ile açıklanabilir (26). Boyar maddeler sulu çözeltilerde, organik çözücülere göre daha çok dimerleşirler, Boyar maddelerin polimerize olmaları, dimer basamağında kalmayıp, trimer ve yüksek polimerlere doğru gider. Renksiz leyko boyar maddelerin dimerize olması ise renkli haline göre çok daha azdır.

$2.5 \times 10^{-3} M$ ile $2.5 \times 10^{-7} M$ konsantrasyonları arasında yapılan spektroskopik çalışmalar sonucunda, tiyoninin Beer kuramına uymadığı anlaşılmıştır (20,21,26). Yapılan ultraviyole ve görünür bölge spektroskopik çalışmalarda, 600 nm de monomer piki, 565 nm de ise dimer piki bulunduğu gösterilmiştir. UV bölgesindeyse 286 nm de şiddetli bir keskin pik görülmektedir. (21,23,24,25,26,28,31,32). Çözelti derişimi artıldıkça D bandında artma, aksi yapıldığında M bandında artma görülmektedir (Şekil 5).

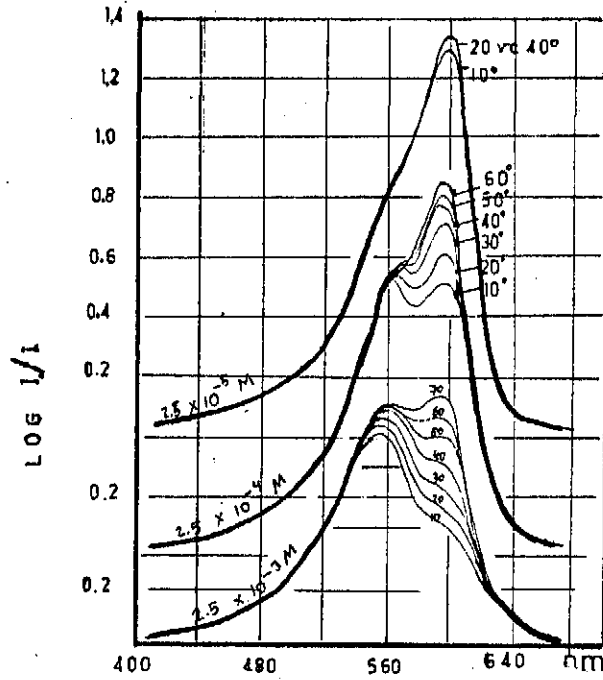


ŞEKİL 5. Konsantrasyonun görünür bölge spektrumuna etkisi

Tiyoninin Beer kuramından sapma göstermesinin iyonik etkileşmeden dolayı olduğu gösterilmişti (26,33,34,35,36). Fakat bu sadece basit bir dimerleşme veya yüksek polimer oluşmasından değil, anyonik parçacıkların katyon boya ile olan etkileşmelerinden de dolaydır (25). Beer kuramından sapmaları 2.5×10^{-3} M ile 2.5×10^{-7} M konsantrasyonları arasında pH = 3.5 da inceleyen Robinowitch, bulgularını basit bir dimer modeline uydurmuştur. Daha genel bir model anyon etkisini de içermektedir.

Isının çoğalmasıyla da monomer bandında artma görülmektedir. Yani, seyrelmeye benzer bir etki ortaya çıkmaktadır.

Asit konsantrasyonu artırıldığı zaman 673 nm yeni bir kuvvetli pik ortaya çıkmaktadır. 614 nm de eğrilerin keşişmesinden, bu isobesitik noktaya bakarak sadece iki absorplıyan maddenin varlığı düşünülebilir (23,24,31,32). Daha sonraları yapılan çalışmalarda ise (37), isobesitik noktaların bulunmasının absorplıyan unsurun yalnız iki tane olmasını ispat etmek için gerekli ama yeterli olmadığı ileri sürülmüştür.



ŞEKİL 6. Sıcaklığın iç değişik konsantrasyondaki tiyoninin absorpsiyon spektrumuna etkisi

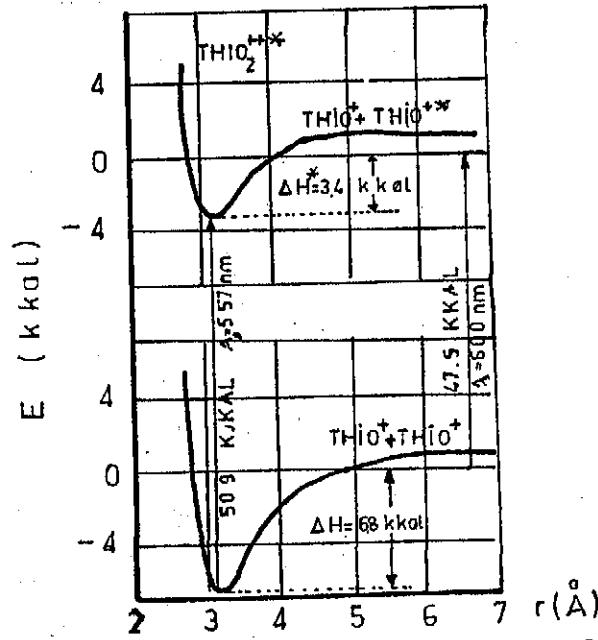
600 nm de yapılan spektrofotometrik Beer kuramı çalışmaları sonucunda molar absorptivitenin 5.7×10^4 olduğu bulunmuştur (25). Daha önceleri yapılan çalışmalarda bu değer $5,6 \times 10^4$ olarak alınmaktaydı (26). Bazı sistemlerde molar absorptivite, ortamın toplam iyon şiddetine bağlı olmasına karşılık, tiyonin için bulunan değer limit yaklaşımı sonucunda elde edildiğinden iyonik şiddete bağlı değildir.

700-200 nm arasındaki bölgelerde yapılan spektrofotometrik çalışmalar sonucunda dimer ve monomer tiyonine ait bandların sadece 610-570 nm arasındaki dalga boyları arasında olduğu görülmüştür. Dimerin 600 nm deki molar absorptivitesi $8-10 \times 10^4$, 560 nm deki ise 6×10^4 civarındadır. Derişik çözeltilerde görülen polimerleşmenin ortalama 5-10 molekülden olduğu tahmin edilmektedir (25). 256 nm de oluşan leyko tiyoninin molar absorpsiyonu ise 3.8×10^4 civarındadır.

Tiyonin katyonunun her iki tarafında hidrojen atomunu içeren amino grupları bulunmaktadır. Bu, tiyoninin diğer tiyazin boyar maddeleri içinde en basit molekül olması sağlar.

Aynı zamanda bazı özel karakteristiklerinin de olmasına sebep olur. Azot atomunun hidrojen bağı yapmasından dolayı, azotlara bağlı hidrojen atomları karbona bağlı olanlara nazaran daha aktiftirler, Tiyonin çözeltilerinde hidrojen atomları, su molekülleriyle N - H - O bağları ile kompleks oluştururlar (38). Tiyonin kasyonlarının birbirleriyle etkileşmelerinde hidrojen bağları önemli yer tutar. Bundan dolayı tiyoninin suda yapmış olduğu ve sadece Van Der Waals bağlarından ibaret olan bağlar, diğer bütün tiyazin boyar maddelerinden daha kararlıdır. Bu kararlı yapı ise molekülün enerji seviyelerini de etkileyip tiyonin ile yapılacak olan çalışmaları kolaylaştırır.

Şekil 7 de iki TH^+ iyonunun potansiyel enerji eğrileri gösterilmektedir. Bunlardan aşağıdaki eğri iki normal iyonun, yukardaki ise bir normal ile bir uyarılmış iyonun etkileşmesini göstermektedir. $\lambda_D > \lambda_M$ bağıntısı, dimerleşme enerjisi ΔH^* 'ın (yıldız uyarılmış seviyeyi gösterir) ΔH den küçük olmasının nedenini açıklar.



ŞEKİL 7. Normal ve uyarılmış sulu tiyonin moleküllerinin potansiyel enerji eğrileri.

ΔH^* pozitiftir, yani uyarılmış dimer kendiliğinden $TH10^+$ ve $TH10^{+*}$ ya dissosiyeye olmaz. Potansiyel eğrileri incelendiğinde, monomer halindeki tiyonin absorpsiyonunun, dimer halinden aşağı yukarı iki defa daha kuvvetli olduğu anlaşılır. Bir uyarılmış ve bir normal tiyonin iyonunun bağlama enerjisi, iki normal iyonunkinin yarısı kadardır.

Yapılan polarografik çalışmalarda (39,40,41) ise damlıyan civa elektrodunda diğer tiyazin boyar maddeleri gibi tiyoninin de tersinmez bir karakter gösterdiği görülmüştür. Çeşitli pH ve tampon kullanarak yapılan polarografik çalışmalarda, indirgenmede ilk basamağın tek elektron eklenmesiyle oluşan semikinon olduğu açıklanmıştır. pH ya karşı çizilen yarı dalga potansiyel eğrisindeki bükülme büyük bir olasılıkla semikinon oluşmasındandır denilmektedir.

Bir redoks indikatörü olan tiyonin eser miktarlardaki $Na_2S_2O_3$ ün kalitatif analizi için çok uygun bir reaktiftir (42). EDTA lı tiyonin çözeltisi fotokimyasal yollarla indirgenip leyko haline getirildikten sonra 16-385 ppb ölçüsünde çözünmüş oksijen tayininde kullanılmaktadır (43). Tiyonin ile yapılan potansiyometrik çalışmalarda (31,32) pH ile potansiyel arasındaki ilgi gösterilmiştir. Buna göre hidrojen elektroduna karşı platin elektrodunda yapılan okumalarda, pH = 1 de 474 mv olan potansiyel, pH = 7 de 56 mv'a pH = 11 de ise -53 mv'a düşmektedir.

Buraya kadar tiyoninin çeşitli özellikleri üzerine yapılan çalışmalar özetlendi. Çalışmamızda tiyoninin fotokimyası inceleneceği için daha önce yapılmış olan fotokimyasal çalışmalar literatür özetlerinin en önemli kısmını kapsar.

10^{-5} - 10^{-6} M lik seyreltik tiyoninin, tiyoüre, glikoz ve etil alkolle yapılan fotoindirgenme reaksiyonlarında aktif olan ışımının görünür bölgedeki ışık olduğu ve filtre kullanmaya gerek olmadığı anlaşılmıştır (44). Nötral alkollü çözeltilerde 1000 wattlık lambayla yapılan ışıma sonucunda renksiz ürün elde edilir. Asit artırılırsa indirgenme hızı da artar. 0.1 M asitte fotoindirgenme, nötraldekinden baş misli fazla olur. 2.5×10^{-5} M, pH = 1 olan tiyonin çözeltisi yukarıda adı geçen indirgenler ile birlikte 0-50 °C arasında 40 dakika süreyle ışıklandırılmış ve oluşan leyko tiyoninin yüzdesinin ısı arttıkça çoğaldığı görülmüştür (44).

1961 de Ususi, Obota ve Koizumi, uygun tampon çözeltilerde hiç bir indirgen madde kullanmadan, spektrofotometrik olarak çalışmış ve tiyoninin N-Metil türevi olan metilen mavisinin görünür ışınla leyko boyar maddesine fotoindirgendiğini söylemişlerdir (45,46,47). Borat tamponunda boyaya göre reaksiyonun birinci derece, fosfat tamponunda ise ikinci derece bir kinetik gösterdiği görülmüştür. Detaylı fotokimyasal çalışmalar sonucunda, fotokimyasal indirgenme-yükseltgenme tepkimelerinde tiyazin boyar maddelerinin en uygun çalışma maddesi olduğu anlaşılmıştır.

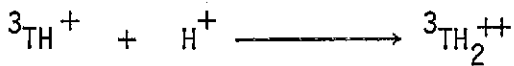
Tiyazin boyar maddelerinden olan yeni metilen mavisini, metilen yeşili, toluidin mavisini ve tiyoninin borat ve fosfat tamponlarında yapmış oldukları fotokimyasal reaksiyonlarda da yukarıdakine benzer davranış gözlenmiştir (14). Işıma sonucunda tiyoninin renginin açılmasının nedeninin fotoindirgenme olup olmadığını anlamak amacıyla ışıklandırılmış çözeltinin görünür bölge ve UV spektrumları çekilmiş, ayrıca rengin tekrar oluşması yani yükseltgenmeyi sağlamak için ortamdan hava geçirilmiştir.

Seyreltik alkollü tiyonin çözeltisi ile yapılan fotokimyasal çalışmalarda ise, spektrofotometre hücreğine alınan çözelti ışıklandırıldıktan sonra spektrumu çekilmiş, görünür ışıkla leyko tiyonin'in oluştuğu spektrumlarla anlaşılmıştır (15). Daha sonra alkollü tiyonin çözeltisine eklenen asetaldehit ile fotoindirgenmenin arttığı görülmüştür.

Havemen ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmalarda, tiyoninin, demir (II) tuzları, hidrokinon ve askorbik asitli ortamdaki fotoindirgenmesini incelemişlerdir (48-55). Tiyosulfonik asit ve pH=10 luk oksijenli ortamda ise fotoyükseltgenme tepkimeleri sonucunda tiyoninin tersinmez bir reaksiyon gösterdiği anlaşılmıştır (56).

Tiyazin boyar maddelerin fotoreaktif halleri genel olarak proton almış triplet seviyeleridir. Tiyoninin fotoindirgenmesinde pH'nın fonksiyonu olarak triplet seviyelerin pK sınını bulmak için, amino polikarboksilik asitin etkisi incelenmiş, bu iş için de EDTA ve NTT dan faydalanılmıştır (57,58). Çeşitli organik maddelerin bulunduğu ortamda ve pH = 6.6 da yapılan tiyoninin fotoindirgenmesinde $pK_T = 7.0$ değeri elde edilmiştir (59).

Tiyazin boyar maddelerinin sulu çözeltileriyle yapılan spektroskopik çalışmalar sonunda triplet seviyelerinde iyonlaşma dengelerinin pK değerleri bulunmuştur. Düşük pH değerlerinde yapılan bu çalışmalarda, izlenen asitliğin triplet seviyede ikinci proton eklenmesi olduğu ileri sürülmektedir (60).



Tiyonin için bu dengede $pK_a = 6.3$ olarak bulunmuştur. Daha önceleri bu değer 6.5 olarak alınmaktaydı.

İçerisinden oksijeni uzaklaştırılmış seyreltik sülfürik asit içerisindeki tiyonin, Fe (II) li ortamda flaş fotoliz ile tersinir bir reaksiyon gösterir (61,62). Rengin kaybolması 360-440 nm deki absorpsiyonun çoğalmasından anlaşılır. Bu bölgede tiyoninin absorpsiyonu çok azdır.

Tiyoninin triplet enerjisinin değerini bulabilmek için triplet enerjileri belli maddeler kullanılmıştır. Bunlar, akridin ($E_T = 45.5$ kkal./mol), eosin (43.0) azulen (41,9), 9-10 dibromantresen (40.3), kristal moru (39.0), hemotoporprin (37.0), klorofil b (33.0) ve klorofil a (28.6) dır. 365 nm de yapılan ışımayı yalnız bu maddeler absorplar. Tiyoninin absorpsiyonu bu bölgede çok azdır. Uyarılmış boyar madde tripletlerinden, tiyoninin tripletlerine, triplet-triplet enerji transferi oluşur. Ortamda bulunan alıcı madde (örneğin ATÜ) ile olan etkileşme sonucunda uyarılmış tiyonin temel seviyeye döner (63).

Tiyoninin tepkimeye girebilme ölçüsü, en düşük triplet ile singlet temel seviye arasındaki enerji farkıyla anlaşılır. Faure (64) ve Kramer (65), bu triplet enerjisi bulabilmek için flaş fotoliz tekniğiyle yapmış oldukları çalışmalarda, tiyoninin 1TH ve 3TH arasındaki enerji farkının hemotoporprin ve kristal morundan büyük, azulenden küçük olduğu sonucunu elde etmişlerdir.

Flaş fotoliz deneylerinin yanı sıra ultraviyole ve görünür bölge dalga boylu ışınlarla yapılan deneylerde tiyoninin triplet seviyelerinin enerjilerinin 39 ± 1.5 kkal./mol (13640 ± 550 cm^{-1}), en düşük singlet seviyesinin enerjisinin ise 13350 cm^{-1} olduğu anlaşılmıştır (65,66,67).

En düşük triplet seviyenin $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ veya yük-transferi karakterlerinden hangisi olduğu üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır. Deneylerin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini kanıtlıyacak ölçüde yeterli olmamasına karşılık, bazı gözlem ve bilgilere dayanarak bunun kabul edilebilecek bir geçiş olduğu fikrinde birleşilmiştir (65,66). En düşük uyarılmış tripletin 16350 cm^{-1} de olmasına bakarak $n \rightarrow \pi^*$ geçişinin gözlenemeyeceği kanısına varılmıştır. Bu geçiş ya uzun dalga boylu $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin altında kalmıştır veya daha kısa dalga boylarında bulunmaktadır. Bununla birlikte çok zayıf bir $n \rightarrow \pi^*$ absorpsiyonu $\pi \rightarrow \pi^*$ bandının bulunduğu uzun dalga boylarında bulunabilir.

Singlet-triplet geçişlerinde en düşük tripletin $\pi \rightarrow \pi^*$ tripleti olması beklenir. Bunun nedeni de, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş olasılığının $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine göre daha büyük olmasıdır (2).

Tiyoninin triplet hali ise $pK = 6.3$ olup temel duruma ($pK=1.67$) göre daha bazıktır. Bu aradaki fark, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden oluşan triplet halindeki halka azot atomundaki elektron yoğunluğunun artmasından dolayıdır. Bu arada amino azot atomlarında elektron yoğunluğu çok az bir artma gösterir. $n \rightarrow \pi$ geçişleri sonucunda oluşan tripletlerdeki, kükürt atomunda oluşacak az bir elektron yoğunluğu artışı, geçiş olasılığını da azaltır. Buna dayanarak bazlığın artışı $\pi \rightarrow \pi^*$ tripletleriyle daha iyi anlaşılabilir.

Asidik tiyonin tripleti, ${}^3\text{TH}_2^{++}$, ile bazik tiyonin tripletinin, ${}^3\text{TH}^+$, absorpsiyon maksimumları farklı olduğundan, tiyonin tripletlerinin ${}^3\text{TH}_2^{++}$ olduğu flaş fotoliz deneylerinden anlaşılmıştır.

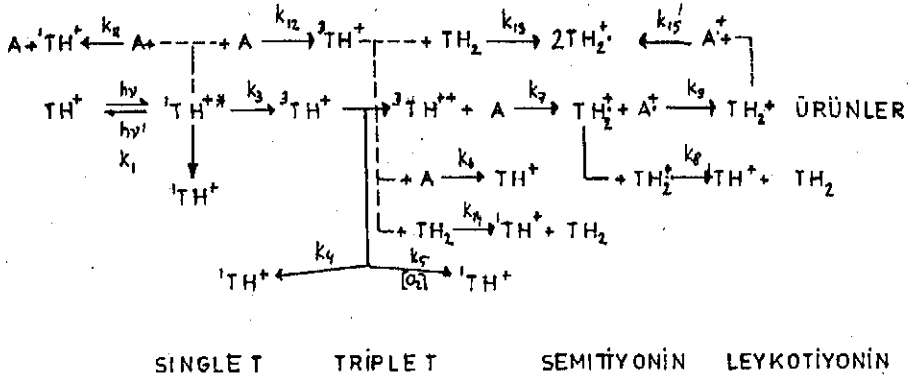
Anetol, alliltiyöre ve dietilalliltiyöre gibi alıcı molekül kullanarak seyreltik tiyonin çözeltilerinin görünür ışıkla fotokimyasal

reaksiyon kinetiği incelenmiştir (62). Açıklanan mekanizmaya göre, ışıma ile uyarılan tiyonin katyonu, yarı kararlı tiyonin tripletlerini oluşturur. Uyarılmış tiyonin enerjisini birkaç yolla kaybeder. Bunlardan birisi, enerjinin ortamda bulunan alıcı moleküle aktarılmasıdır. Bu da enerjisini floresans uyarılmasıyla kaybeder. Bir başka yol da, uyarılmış tiyoninin enerjisini çözücü moleküllerle çarpışarak kaybetmesidir.

Yapılan çalışmada, $10^{-5}M$ lik tiyonin çözeltisi alıcı ATD (aliltiyöüre) ile 15 dakika süreyle 579 nm dalga boyundaki görünür ışıkla ışınlandırılmış ve ışıma sonucunda %10'un renksizleştiği anlaşılmıştır. Aynı şartlarda, ortamdaki azot gazı geçirildiğinde fotoindirgenmenin hızlandığı görülmüştür. Ayrıca, alıcı maddenin eklenmesiyle tiyonin konsantrasyonunda bir değişimin, ışıma etkisinin olmadığı zaman, görülmediği gözlenmiştir.

Tiyoninin N-metil türevlerinden olan metilen mavisine göre görünür ışık etkisi altında oluşan fotoindirgenme üzerine yapılan çalışmalarda (17), derişik ve düşük pH lı ortamda hiç bir indirgen yokken metilen mavisinin indirgenme reaksiyon kinetiği incelenmiş ve ileri sürülen basamakların hız sabitleri hesaplanmıştır. Olayın karanlıkta tersine dönmesi, su ile reaksiyondan oluşan H_2O_2 'nin leyko metilen mavisinin yükseltgemesi şeklinde açıklanmıştır. Ancak bu çalışmada da H_2O_2 'nin oluştuğu deneysel olarak gösterilememiştir.

Tiyonin ile yapılan fotoindirgenme deneylerinde genellikle indirgen maddelerden faydalandığı görülmektedir. Bunların içerisinde de en fazla $FeSO_4$ göze çarpmaktadır. Tiyoninin flaş fotoliz tekniği ile $FeSO_4$ lü ortamdaki fotoindirgenmesinin inceleyen Hatchard ve Parker (69), mekanizmanın yarı kararlı triplet seviyeler üzerinden yürüdüğünü ileri sürmüş-



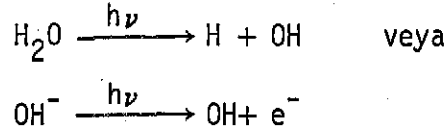
TH^+ tiyonini, TH^* ise ilk uyarılmış singlet seviyeyi gösterir. ${}^3\text{TH}^+$ ve ${}^3\text{TH}_2^{*+}$ ise tiyonin tripletlerinin iki değişik protonlu halidir. TH^+ asidik semitiyonin radikalini ve TH_2 ise leyko tiyonunu gösterir. Burada A (ATÜ) alıcı moleküldür. Tiyonin tripletleri ATÜ ile reaksiyona girip ya temel seviyeye dönerler (reaksiyon 6) veya semitiyonin radikalini oluştururlar (reaksiyon 7). ${}^3\text{TH}_2^{*+}$, ${}^3\text{TH}^+$ ye göre sekiz defa daha hızlı reaksiyona girer, Semitiyonin için ise iki reaksiyon olanağı vardır. Bunlardan birincisi: Kendisi ile reaksiyona girip tiyonin (TH^+) ve leyko tiyonin'i (TH_2) oluşturmasıdır (reaksiyon 8), veya alıcı molekül olan ATÜ radikalinden ikinci elektronu alıp leyko tiyonini oluşturur (reaksiyon 9). Leyko tiyonin'in reaksiyonları sonucunda tiyonin tripletleri temel seviyeye döner (reaksiyon 14) veya semitiyonin radikali oluşur (reaksiyon 13). Fakat yüksek ATÜ konsantrasyonunda 13 ve 14 No.lu reaksiyonlar yerine 6 ve 7 No.lu reaksiyonlar oluşur. Tiyonin singletlerinin hayat süresi kısa olduğundan 11 ve 12 No.lu reaksiyonların oluşabilmesi için yüksek ATÜ konsantrasyonu gereklidir.

1.3.2. Bu Çalışmanın Amacı

Tiyazin boyar maddelerinden olan tiyoninin fotokimyasal reaksiyonları, daha önceleri yapılan çalışmalarda incelenmiş olduğu literatürden anlaşılmaktadır. Tiyonin çözeltileri seyreltik olarak hazırlanmış, ortama indirgen ve alıcı moleküller eklenmiştir.

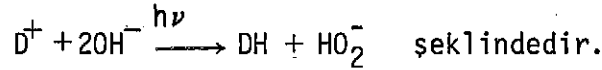
Yapılan ön çalışmalarda tiyoninin derişik çözeltilerinin görünür ışıkla ve ortama herhangi bir indirgen eklemekten fotoindirgenmeye uğrayabildiği görülmüştür. Ortaya, olması gereken indirgenin su olması düşüncesi çıkmaktadır. Yamafuji ve arkadaşlarının (92). çalışmalarında eosin ve klorofilin, güneş ışığı altında suyun fotobozunmaya uğrayıp, hidrojen peroksit'i oluşturduğu ileri sürülmüştür. Fakat kesin bir kanıtlama verilmemiştir. Daha sonraları Rabinowitch (73) tarafından eleştirilen bu neticelerin bugün için şüpheli olduğu kabul edilmektedir.

Hakikaten, suyun görünür ışınla bozunmaya uğraması,



Birden fazla fotonun absorplanması hali dışında termodinamik açıdan olanaksızdır.

Usui ve arkadaşlarının (45) ileri sürdükleri diğer bir mekanizma ise:



Bu reaksiyonin serbest enerji değişmesi $\Delta G = 50 \text{ kkal./mol}$ olduğundan, kabul edilebilir bir yoldur. Bunun nedeni de görünür ışınla (47.7 kkal/mol) bu ölçüde bir enerjiyi sisteme uygulayabilme olasılığıdır.

Yapılacak olan çalışmada amaç, derişik tiyonin çözeltilerinin yeterli serbest enerji olmamasına rağmen (Ek II) fotoindirgenmesindeki belirgin olmayan noktaları açıklamaktır. İkinci amaç ise, tiyonin çözeltilerinin fotoindirgenmesindeki enerji transferlerinin oynadığı rolün açıklığa kavuşturulmasıdır. Seyreltik, yüksek pH lı ve tamponlu çözeltilerle yapılan önceki çalışmalara karşılık, enerji transferlerinin derişik ve düşük pH lı çözeltilerde nasıl olduğunu araştırmak bizim için ilginç olacaktır.

Bütün bunlardan çok daha önemli ve çalışmanın ana amaçlarından birisi ise, fotokimyasal reaksiyon mekanizmasında gösterilen hidrojen peroksitin tayinidir. Tiyazin boyar maddeleriyle ve tamponlu ortamda çalışan Usui ve Koizumi (14,15,46,47,74) ve metilen mevisiyle asidik ortamda çalışan Somer (17) görünür ışık etkisiyle hidrojen peroksit oluşabileceğini düşünüp buna göre bir mekanizma ileri sürmüşlerdir. Fakat deneysel bir kanıtlama yoktur. Sistemde oluşan hidrojen peroksitin miktarı eser ölçüde olduğundan klasik yöntemler ile miktar tayini yapılamaz. Son yıllarda eser madde analizinde puls polariğrafisinden faydalanılmaya başlanılmıştır.

Normal polarografiye göre bir çok üstünlüğü olan bu yöntem ile hidrojen peroksiti görebileceğimizi umduk. Yapılacak olan puls polarografik çalışma sonucunda tiyoninin su tarafından görünür ışık etkisi altında indirgenmesiyle oluşan hidrojen peroksitin tayini ile ileri sürülen mekanizma kanıtlanmış olacaktır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

Deneyisel çalışmaya detaylı olarak girmeden önce, konunun daha kolay kavranabilmesi için kısa bir özetini vermeyi yararlı gördük.

Derişik tiyonin çözeltisinin görünür ışık altında su ile yapmış olduğu indirgenme mekanizması üzerinde çalışıldı. Bu iş için elektrokimyasal bir düzenek kuruldu. Tiyonin çözeltisi ile doldurulmuş pyreks camdan bir fotokimyasal hücrenin içine platin elektrot daldırılarak yarı hücrelerden biri oluşturuldu. Doymuş kalomel elektrot ise ikinci yarı hücre olarak kullanıldı. Bu iki hücre birbirlerine kılcal köprü yardımıyla bağlandı. Hücrenin sıcaklığı su ceketiyile kontrol altında tutuldu. Fotokimyasal hücre içerisindeki tiyonun çözeltisi saf azot gazı yardımıyla devamlı olarak karıştırıldı. Böylece sistemdeki oksijen de ortamdaki uzaklaştırılmış oldu. Işık kaynağı olarak 1000 wattlık wolfram projeksiyon lambasından faydalanıldı. Sistemde oluşan potansiyel, empedansları uyuşan bir pH metre ve yazıcı ile kaydedildi. Fotokimyasal hücreye, ışık şiddetinin değişmemesi için yeri her zaman aynı kalan, bir optik düzenek ile ışığa yapıldı.

Sistem, potansiyeli okuyup zamana karşı kaydedebilecek şekilde düzenlendi. Işık şiddeti, ışığa süresi, tiyoninin konsantrasyonu, çözeltinin pH'sı, ışığın dalga boyu ve başlangıç potansiyeli temel değişkenlerdi.

Çözeltinin konsantrasyonu spektrofotometrik ölçüm için çok fazla olduğundan, elektrokimyasal teknik tercih edildi. Böylece reaksiyonu saniye ölçüsünde takip edebilme olanağı doğmuş oldu. Sistemde oluşan kimyasal reaksiyonun hızının ölçülebilmesi, bazı fiziksel özelliklerdeki değişimin kaydedilebilmesi veya hücreden belli zaman ara-

lıklarında numuneler alıp analiz etmekle mümkün olabilmektedir. Tiyonin çözeltilerinde ise, fotoindirgenme oluşturulduğundan reaksiyon hızı, elektrokimyasal olarak incelenebilir.

Çözeltide tiyonin ve leyko tiyoninin her ikisinin de birlikte bulunduğu durumlarda bunların konsantrasyonlarının oranı, sisteme uygulanan Nernst eşitliğine göre, elektrot potansiyelini verir. Işıma sonucunda tiyonin zamanla leyko haline dönüşüyorsa konsantrasyonlarının oranının da zamanla değişmesi gerekir. Bundan dolayı da ışımaya süresince elektrot potansiyelinde negatif değerlere doğru bir azalma beklenir.

Bu yöntemin işlerliği Levin, White ve arkadaşlarının (75,76,77) yapmış oldukları alkollü çözeltilerdeki potansiyellerin ölçümlerinde çok iyi bir şekilde açıklanmaktadır. Yalnız yapılmış olan bu çalışmalarda, ortamdaki oksijen uzaklaştırılmadığından oluşan bazı karışık durumların izahı yapılamamıştır. Surash ve Hercules (78), havasız ortamda ve karıştırma olmaksızın fotoetkileşme sonucunda oluşan elektrot potansiyelindeki fiziksel değişimleri incelemişlerdir. Bu iş için 9-10 antrokinon ve on değişik organik maddenin etanol çözeltileri kullanılmıştır. Tiyonin ile bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Yöntemin geçerliği ve işlerliği hakkında bu referanslar yeterli olduğundan araştırmamızda kullanılmıştır.

Bu noktada karşımıza tesiri yok edilmesi gereken fotovolttaik etki çıkmaktadır. Bu etki, uygun bir elektrolite daldırılan ve yalnız birinin ışımaya etkisi altında bulunduğu iki elektrot arasındaki potansiyel farkına verilen addır. Bu etkiyi uzaklaştırmak için hücrenin ışık düşen kısmından başka her yer siyah boya ile boyanıp, platin elektrot yüzeyine ışımaya düşmesi önlenmiştir.

2.1. Ön Deneyler

Enerji transferi olaylarını gösterebilmek için derişik çözeltilerle çalışılacağı daha önce belirtildi. Derişik tiyonin çözeltisi ise kararlı bir yapıya sahip olmayıp dimer, trimer ve yüksek polimer oluşturur. Tiyoninin bu özelliğini açığa çıkaracak bir çok çalışmalar yapılmıştır. Çıkan neticeler ise bazı noktalar için açık ise de yapılacak çalışma yönünde oldukça eksiktir. Bu eksik olan bilgilerin tamamlanması ve tiyoninin özelliklerinden üzerinde durulmayanların belirlenmesi yapılacak öndeneyle kapsar. Potansiyometrik, spektrofotometrik ve puls polarografik çalışma neticeyi belirleyecek çalışmalardır.

2.1.1. Tiyoninin Saflandırılması

Tiyoninin saflandırılması için yapılan çalışmalarda (25,79), tiyonin önce su-etanol (1:1) karışımında üç defa yeniden kristallendirildi. Klorür tuzu halinde kristallendirilen tiyoninin sıcak derişik çözeltisi, sıfır dereceye kadar yavaşça soğutulup, belirgin şekilde kristaller oluşturuldu. Kolon kromatografisiyle yapılan çalışmalarda tiyonin, "nötral Alumina Grade I" ile doldurulmuş kolondan geçirildi. İnce tabaka ile yapılan çalışmalarda (80) ise, "silica gel G" ile kaplanmış, n-propanol, n-bütanol, NH₃, H₂O (4:4:1:1) çözücü sisteminde yapılan sü-rükleme sonucunda tiyonine ait tek bir leke görüldü. Literatürde, saf olmıyan tiyonin ile yapılan çalışmalarda safsızlığın tiyonol'e ait olduğu belirtilmektedir.

Bu çalışmada BDH pro analizi tiyonin kullanıldı. Kolon ve ince tabaka kromatografilerinde hiç bir yabancı lekeye rastlanılmadı. 2, 3 ve 5 defa kristallendirilmiş tiyonin ile hazırlanan değişik çözeltiler ile yapılan potansiyometrik, spektrofotometrik ve puls polarogra-

fik çalışmalar sonucunda bir fark görülmedi.

2.1.2. Tiyonin Çözeltisinin Hazırlanması

Yeniden oluşturulan tiyonin kristalleri 100°C da sabit ağırlığa gelene kadar kurutuldu. Çok iyi oluşmuş kristal parçacıklarından alınan belli miktar, 50-60°C sıcak suda çözülüp bir kaç saat devamlı olarak çalkalandı. Çözmek için iletkenliği 1µ mho olan üç kere damıtılmış su kullanıldı. Çözelti soğuduktan sonra katı madde kalmadığına emin olmak için süzüldü. Süzme işlemi daha sonraki deneylerde yapılmadı. Suda çözünmüş tiyoninin pH sı 1 yapmak için üzerine HCl veya H₂SO₄ eklendi. Bunun için de pro analizi Merck asitleri kullanıldı. Çözeltiler hazırlandıktan sonra ışıktan etkileşmeleri en düşük ölçüde olacak şekilde saklandı.

Terkarlanır neticeler alabilmek için fotokimyasal hücrenin temizliğine özel dikkat harcandı. Hücrenin üst kısmı çıkarılıp içi kromik asitle temizlendi. Kılcal köprü de temizleme çözeltisiyle yıkandı. Daha sonra üç kere damıtılmış suyla yıkanan hücrenin üst kısmı kapatılıp vakum ile kurutuldu.

Hücre içindeki çözeltiden çekilen 25-50-100µ l lik çözeltiler ile spektrofotometrik ölçümler yapıldı.

Fotokimyasal hücreye konulan çözeltinin potansiyeli sabit bir değere gelene kadar içerisinden saf azot gazı geçirildi. Daha sonra potansiyometrik ölçümler zamana karşı yazıcıda kaydedildi.

2.1.3. Hücre Potansiyeline pH Etkisi

Sistemde oluşan potansiyel, elektrokimyasal yöntemlerle ölçüldü. Tiyonin ve leyko tiyonin, devamlı olarak değişen miktarlar şeklinde çözeltide bulduklarından, potansiyelleri de bunların konsantrasyonları oranı ile orantılı olarak değişir. Tiyonin-leyko tiyonin yarı hücre potansiyeli, hidrojen iyonunun üçüncü kuvvetiyle orantılıdır (81).

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_0}{C_1} + \frac{3RT}{2F} \ln [H^+] + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\sqrt{1+8KC_0}-1}{4KC_0}$$

burada:

C_0 : Tiyoninin analitik konsantrasyonu olup, $[TH^+] + 2[TH_2^{++}]$ ya eşittir.

C_1 : Leyko tiyoninin konsantrasyonudur (LTH).

K : Dimerleşme sabitidir ($1.00 \times 10^3 \text{ l.mol}^{-1}$).

E_0 : 0.563 volt (25°C)

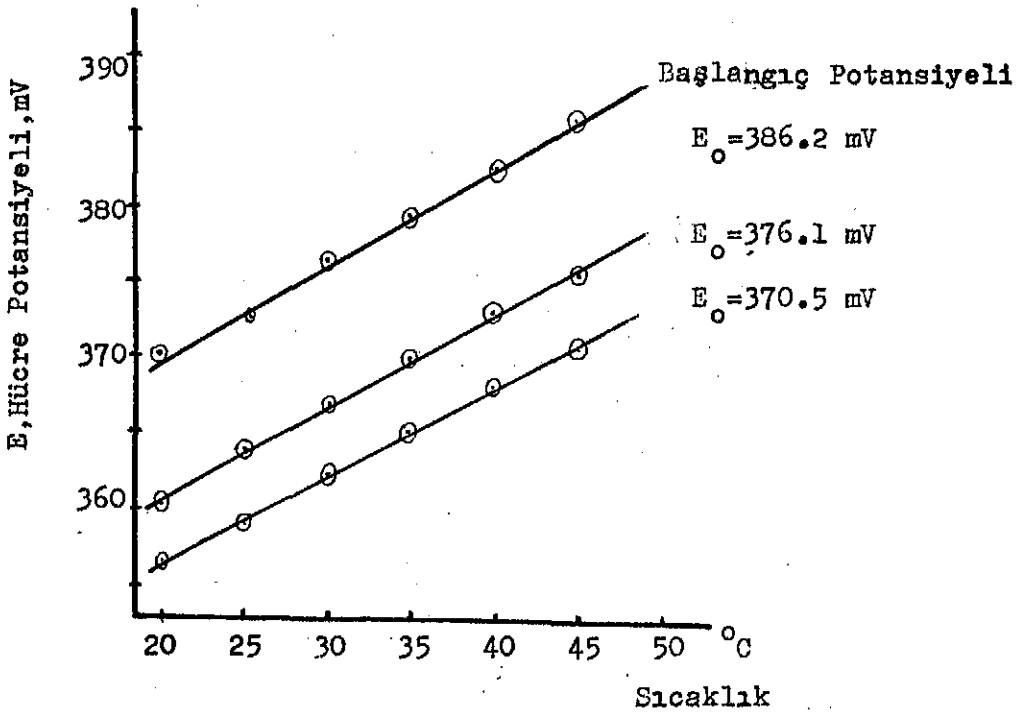
Eşitlikteki son terim çözeltide oluşan dimerleşmeyi hesaba katmaktadır. Bu eşitlikteki hidrojen iyonunun üçüncü kuvvetiyle olan logaritmik bağımlılık, sülfürik asit eklenerek kontrol edildi. Neticeler eşitlikle uyusmaktadır. Her bir pH azalması için hücre potansiyeli 90 mV artmaktadır.

TABLO 1. Hücre Potansiyeli ile pH Arasındaki Bağını

Çalışma Sıra No:	pH	$E_{25^{\circ}\text{C}}$, mV	$\Delta E / \Delta \text{pH}$
1	1.002	430	87
	1.501	386	
2	1.002	410	106
	1.502	360	
3	1.002	418	92
	1.502	372	
4	1.002	417.5	75
	1.502	380	
Ortalama :			90

2.1.4. Hücre Potansiyeline Sıcaklık Etkisi

Tiyonin çözeltisinin potansiyelinin değişik sıcaklıklarda okunan değerleri grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edildiği görülmektedir (Şekil 8). Bu doğrunun eğimi $dE/dt = 5.4 \times 10^{-4} \text{ V/}^{\circ}\text{C}$ dir.



ŞEKİL 8. Hücre Potansiyeline Sıcaklık Etkisi.

2.1.5. Hücre Potansiyeline Hava Akımı Etkisi

Hücre içerisindeki çözeltilerden geçirilen hava akımının etkisini inceleyebilmek için aşağıdaki deneyler yapıldı:

Çözelti içerisinde saf azot gazı geçirilerek potansiyelin sabit bir değere gelmesi beklendikten sonra, azot gazı kesilerek aynı girişten hücreye aynı hızla hava akımının girmesi sağlandı. Sabit olan potansiyelin yavaşça artmaya başladığı görüldü, belli bir süre sonunda hava akımı kesilip yeniden azot gazı geçirilmeye başlandığında da potansiyelin azaldığı görüldü. Potansiyel, sabit bir değere gelene kadar beklenildi. En son elde edilen potansiyel değerinin hava akımından önceki değerden farklı olduğu, yapılan çok sayıda deneyler sonucunda anlaşıldı. Hava akımından sonra potansiyelin daha büyük bir değerde sabitleştiği görüldü.

Ölçülen potansiyel değerleri tablo 2 de verilmektedir. Potansiyel artmasının ortamda bulunan tiyoninin leyko halinin yükseltgenmesinden ileri geldiği düşünülmektedir. Leyko tiyoninin varlığı spektrofotometrik çalışmalar sonucunda görülememiştir.

TABLO 2. Hücre Potansiyeline Hava Akımı Etkisi

Çalışma Sıra No.	Zaman (Dakika)	Gaz Akımı	Sabit Potansiyel (mV)
1	60	Azot	361.5
	15	Hava	404.5
	60	Azot	392
2	60	Azot	364.5
	15	Hava	392.5
	60	Azot	369.6
3	60	Azot	344.6
	15	Hava	375.5
	60	Azot	357.7

2.1.6. Hücre Potansiyeline Hidrojen Peroksit Etkisi

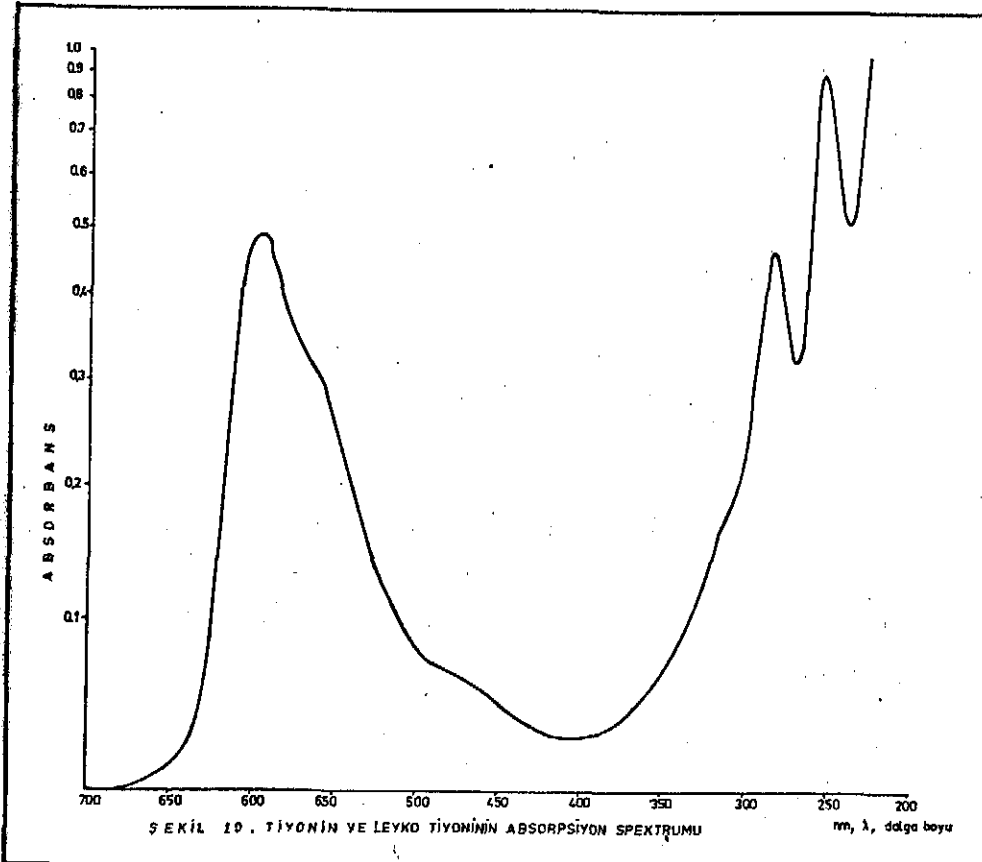
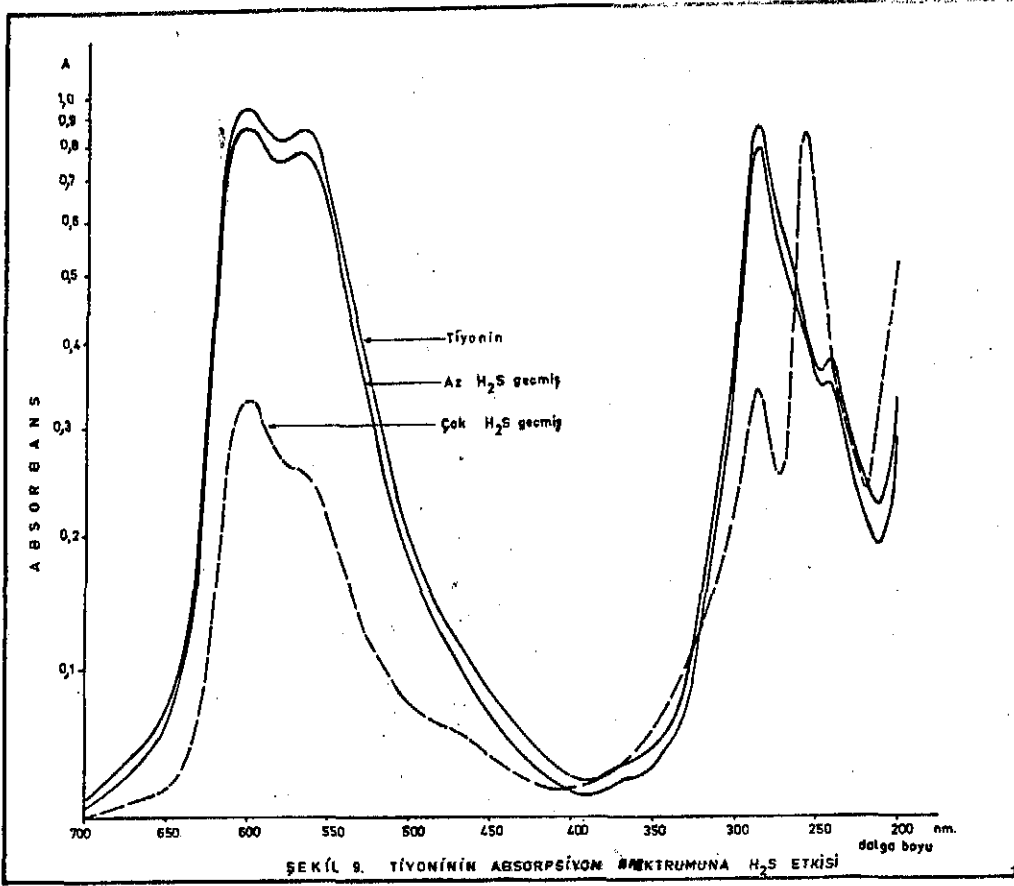
Hücre içerisindeki tiyonin çözeltisine eklenen seyreltik hidrajen peroksit ile oluşan değişimler elektrokimyasal olarak incelendi. İçerisinden geçirilen azot gazı ile hücre potansiyeli sabit değere getirildikten sonra üzerine 0.05 ml %0.183 lük H_2O_2 eklendi. 386.2 mV'da sabit olan potansiyel, ilk eklemede 414 mV'a yükseldi. Yapılan ikinci çalışmada ise, 353 mV'a sabitleşen tiyonin çözeltisinin potansiyeli eklenen hidrojen peroksit ile 401.2 mV'a yükseldi.

2.1.7. Hücre Potansiyeline H_2S Etkisi

Potansiyeli, içerisinden geçirilen azot gazı ile sabit değere gelen tiyonin çözeltisinden hidrojen sülfür gazı geçirildi. Sistemden geçirilen hidrojen sülfür gazı ile potansiyelde devamlı bir düşme görüldü. Hücreden geçen H_2S kesilip N_2 geçirildi ve potansiyel okuması yapıldı. Deney neticeleri tablo 3 de verilmektedir. Ortamdan geçirilen H_2S gazı ile kimyasal yolla yapılan indirgenme sonucunda oluşan leyko tiyonin absorpsiyon spektrumları şekil 9 ve 10 da görülmektedir.

TABLO 3. Hücre Potansiyeline H_2S Etkisi

Çalışma Sıra No.	Zaman (Dakika)	Gaz Akımı	Sabit Potansiyel (mV)
1	60	Azot	446
	5	H_2S	315.5
2	60	Azot	428
	5	H_2S	358.5
3	60	Azot	437
	5	H_2S	346



2.1.8. Leyko Tiyoninin Havada Yükseltgenmesi

Spektrumu çekilen asidik tiyonin çözeltisi H_2S gazı ile indirgenikten sonra spektrumu yeniden çekildi. Leyko tiyoninin hava ile teması sonucunda yükseltgendiği yapılan ön deneylerden görüldüğü için spektrumları belli zaman aralıkları sonucunda tekrarlandı. Hava ile olan yükseltgenmede, tiyoninin 600 nm deki absorbands değeri artarken, leyko tiyoninin 256 nm deki absorbands değeri azalmaktadır. Neticeler şekil 11 de görülmektedir.

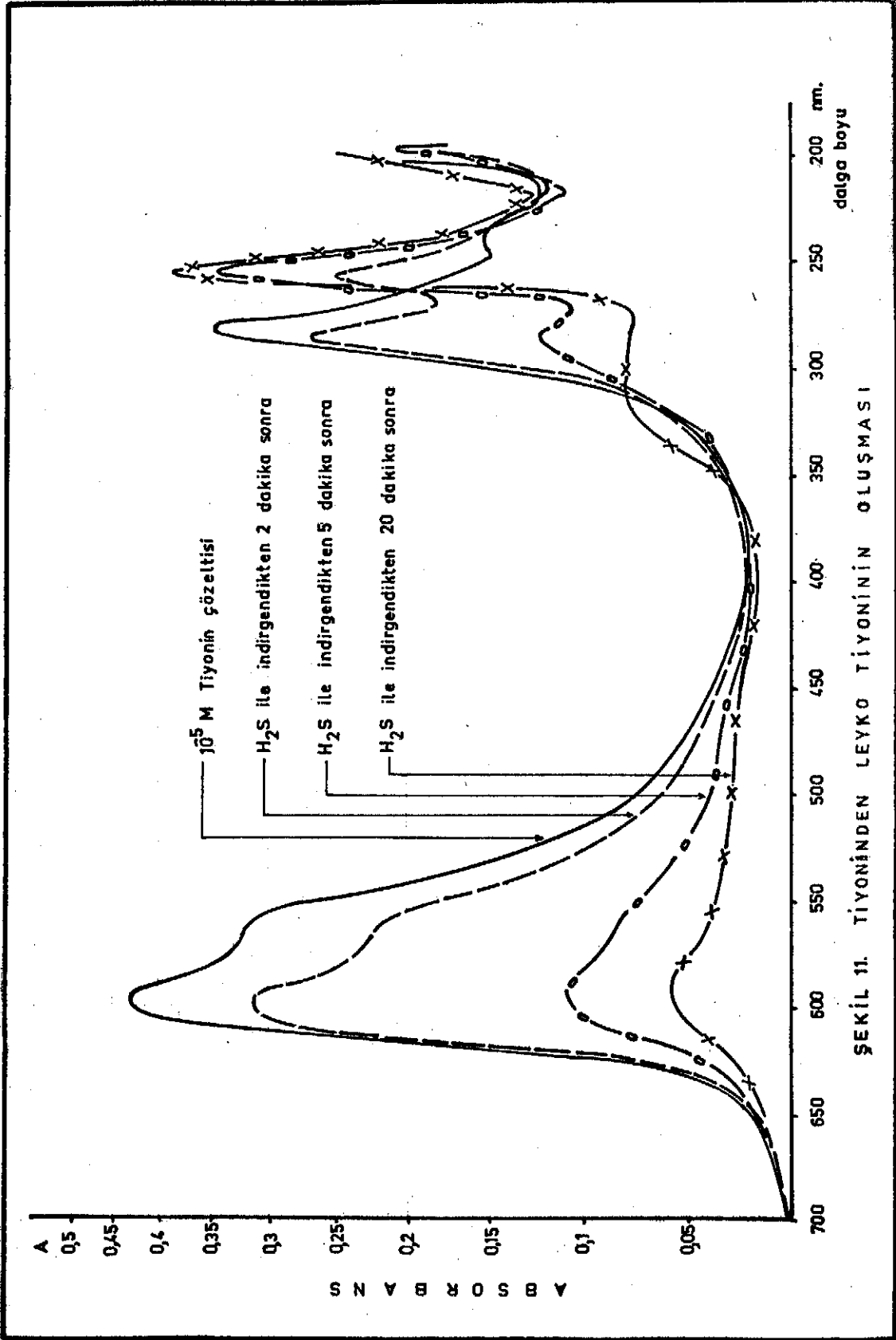
Spektrum üzerinden uygun dalga boyundan, indirgenmiş tiyoninin molar absorptivitelere yardımıyla konsantrasyonlar hesaplandığında değişimin aynı ölçüde kaldığı görülür. Bu bize toplam boya konsantrasyonunun sabit kalıp bir şekilden diğerine çevrildiğini gösterir.

2.1.9. Leyko Tiyoninin Kararlılığına pH Etkisi

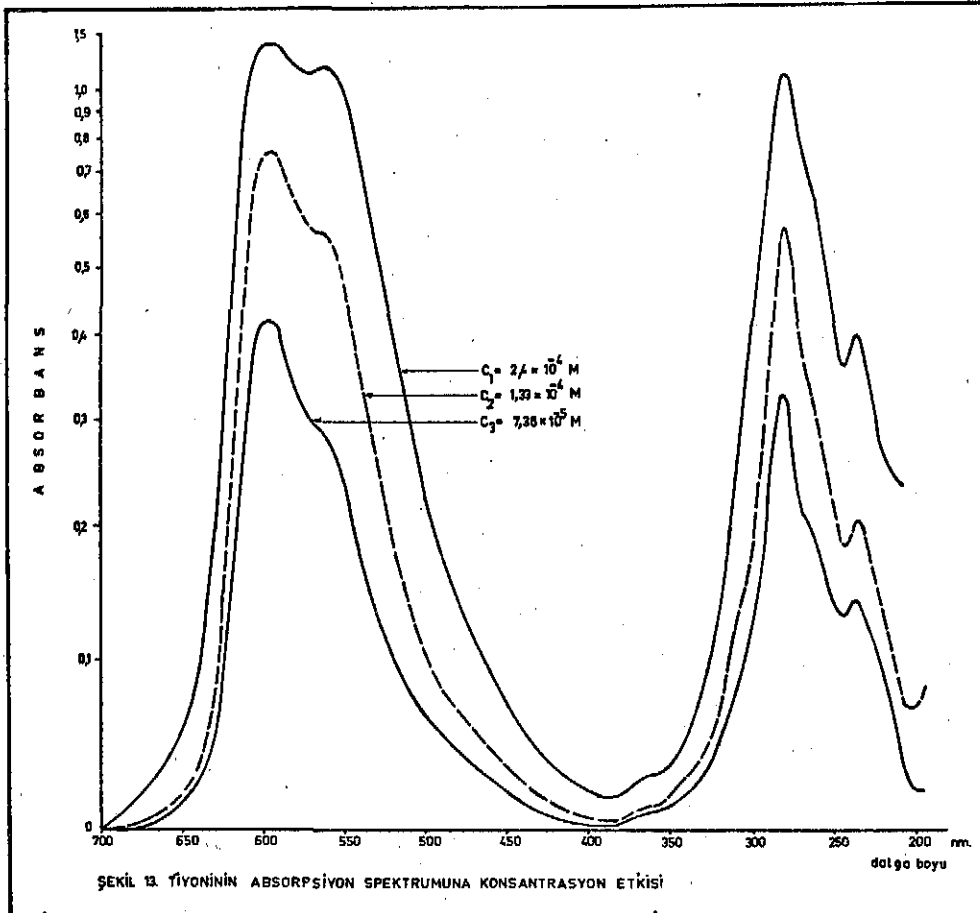
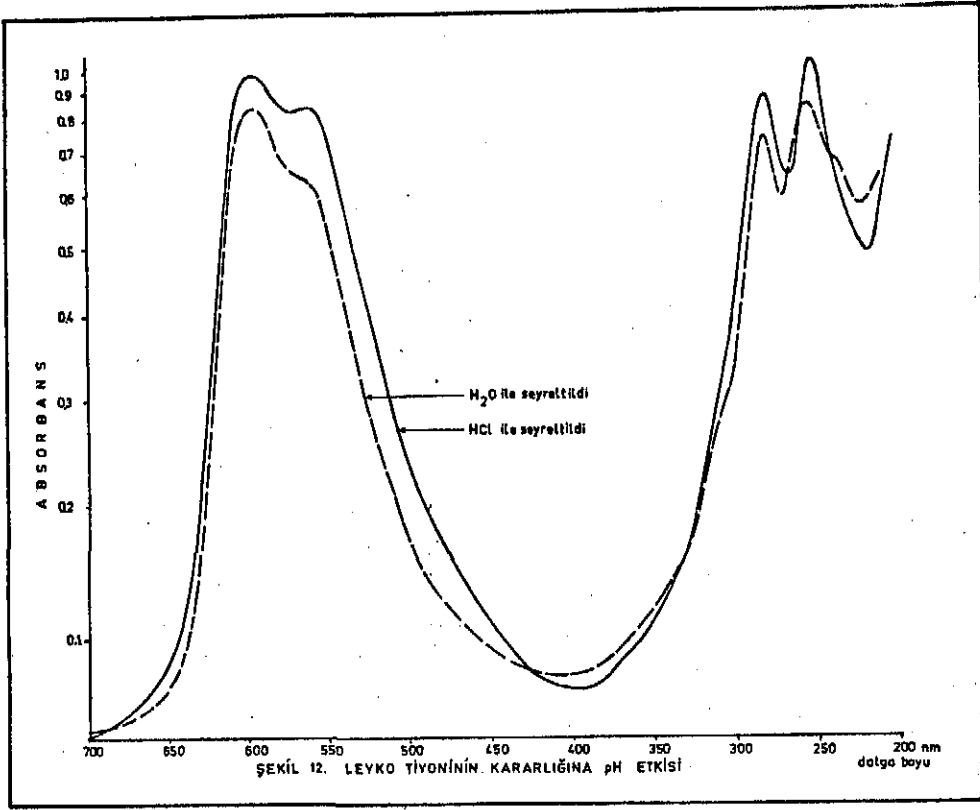
Tiyonin çözeltisinden hidrojen sülfür gazı geçirerek kısmen indirgenmesi sağlandıktan sonra iki eşit parçaya ayrıldı. Bunlardan birincisine damıtık su diğerine ise aynı hacimde 0.1 N HCl eklenip hava atmosferinde 10 dakika bekletildi. Bu süre sonunda çekilen spektrumlar incelendiğinde leyko tiyoninin asidik çözeltilerde daha kararlı bir yapıya sahip olduğu anlaşıldı (Şekil 12).

2.1.10. Tiyonine Konsantrasyon Etkisi

Değişik konsantrasyonlardaki tiyonin çözeltileriyle yapılan spektrofotometrik çalışmalar sonunda Şekil 13 de görüldüğü gibi 565 nm de bir omuz ve 600 nm de bir pik bulunmaktadır. Dimer ve monomer tiyonini gösteren bu piklerin oranı sabit olmayıp konsantrasyonla değişmektedir.



ŞEKİL 11. TİYONİNDEN LEYKO TİYONİNİN OLUŞMASI

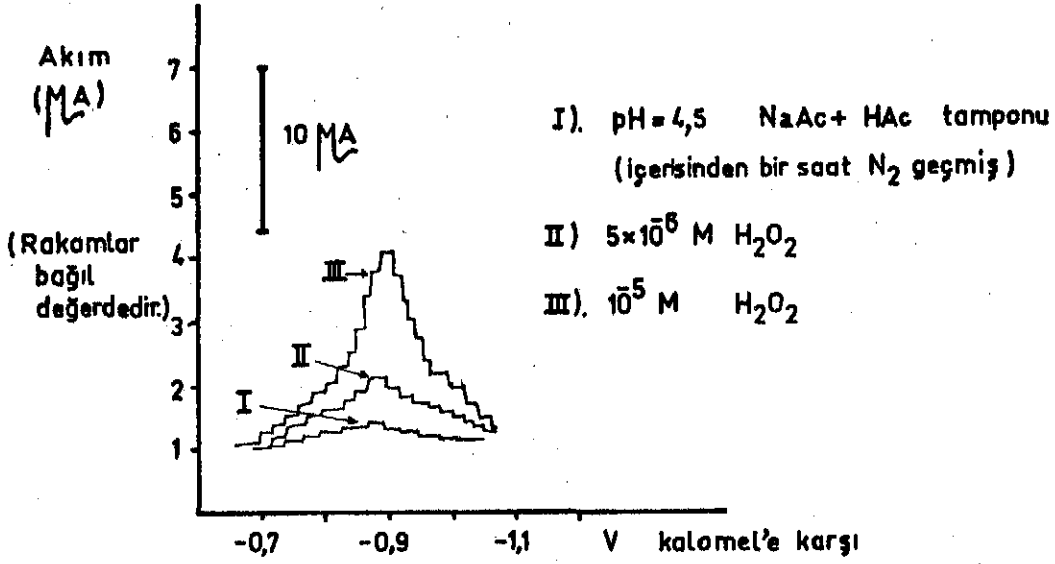


2.1.11. Puls Polarografisiyle Yapılan Çalışmalar

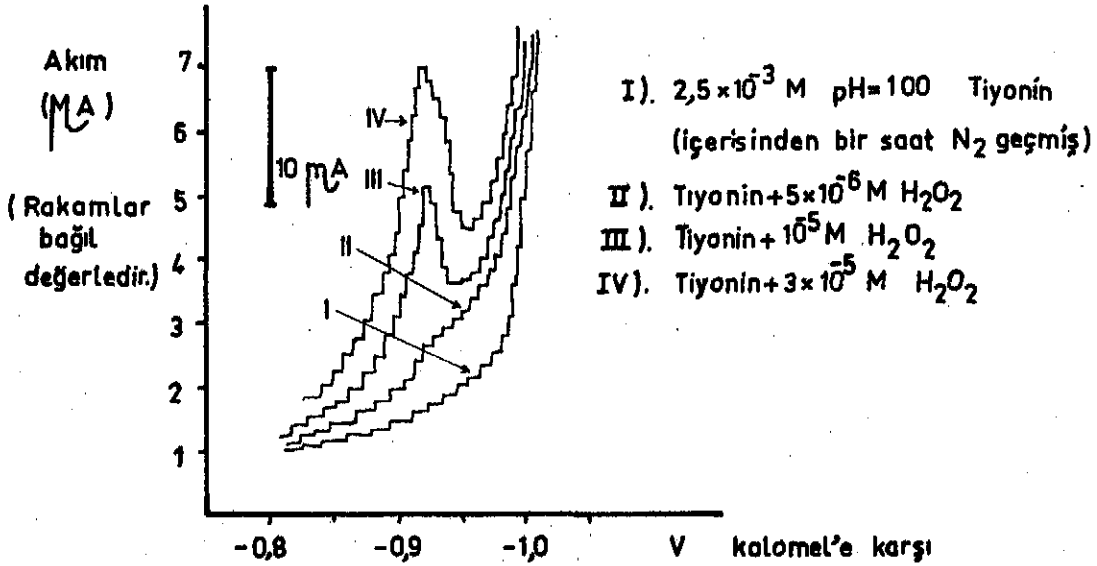
Normal polarografi ile yüksek konsantrasyonlarda hidrojen peroksit tayinleri yapılabilir (82). Bunun için 0.1 M NaAc ve 0.1 M HAc den oluşan pH = 4.7 tamponu elektrolit olarak kullanılır. Ön deneylerde, bu elektrolitin içerisinde bir saat süreyle N₂ gazı geçirilip ortamdaki oksijen uzaklaştırıldıktan sonra H₂O₂ tayinleri yapıldı.

1.223X10⁻³ M H₂O₂, E_{1/2} = 0.94 v. ta 15 μA lık bir akım şiddeti ile belirgin bir şekilde görülmesine karşılık, konsantrasyon 1.23X10⁻⁴ M'e düşürüldüğünde çok belirgin olmayan bir polarogram elde edildi. Puls polarografisiyle yapılan hidrojen peroksit tayini çalışmalarında ise önce alt sınırlar belirlendi. 10⁻⁶ M ve 5X10⁻⁶ M H₂O₂ görülmek istendiyse de, -0.9 v. civarında belirgin bir pik şeklinde artış görülemedi. 10⁻⁵ M lık H₂O₂ ise, çok belirgin bir pik şeklinde pH = 4.7 tamponunda -0.94 v. ta görüldü. Çalışmalarda türevsel puls polarografisi kullanıldığından, polarogramlar pik şeklinde oluşmaktadır (83,84,85). Daha sonra tamponlu çözelti yerine, değişik pH lardaki (pH = 4, pH = 3, pH = 2, pH = 1) çözeltiler ile 10⁻⁵ M H₂O₂ nin -0.9 v. civarında pik verdiği ve pH değişimiyle pik yerinde çok az bir kayma olduğu görüldü.

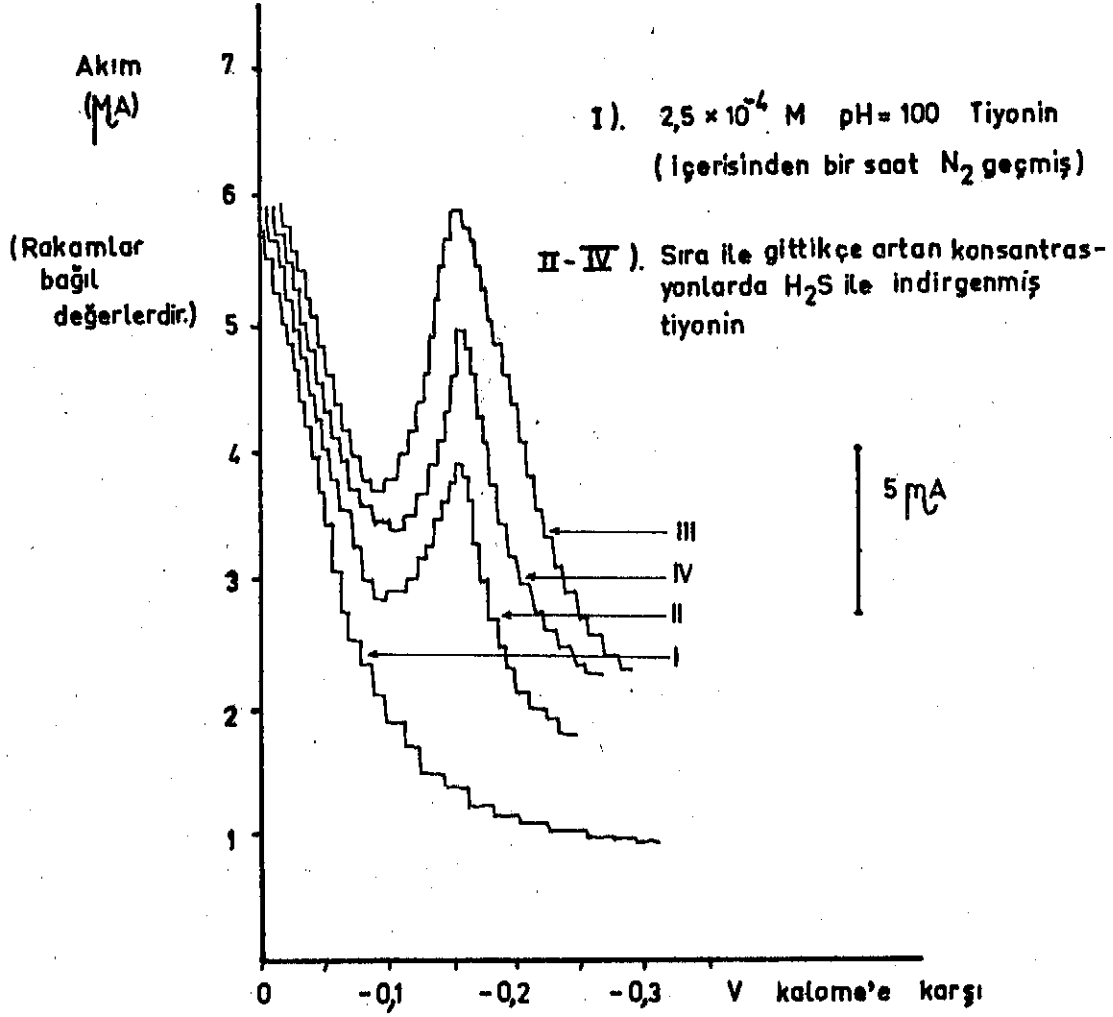
Tiyoninle yapılan çalışmalarda ise fotokimyasal reaksiyonların yapıldığı şartlarda çalışıldı. Tiyoninle pH = 1.00 (HCl) olan ortamda H₂O₂ nin -0.92 v. ta olduğu ekleme yöntemiyle belirlendi. Tiyonin üzerine konulan 10⁻⁶ M ve 5 X 10⁻⁶ M H₂O₂ pik şeklinde değil de artık akım eğrisinin artması şeklinde görüldü. Her iki konsantrasyonda da görülen ve omuz şeklinde olan bu artış, H₂O₂ nin az da olsa varlığını belirtirse de pik şeklinde olmadığından miktar tayininde kullanılacak ölçüde değildir. Deney sonuçları Şekil 14 ve 15 de görülmektedir.



Şekil 14. PULS POLAROGRAFİSİYE pH=4,5 TOMPONUNDA H₂O₂ MİKTAR TAYİNİ



ŞEKİL 15. TİYONİNLİ ORTAMDA PULS POLAROGRAFİSİYLE H₂O₂ MİKTAR TAYİNİ

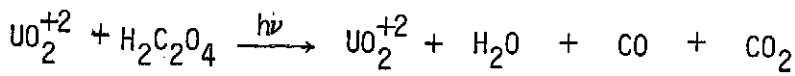


ŞEKİL 16. H_2S İLE OLUŞTURULAN SEMİKİNON RADİKALİNİN PULS POLAROGRAFİSİYLE TAYİNİ

Tiyoninin puls polarografik analizine literatürde rastlanılmamıştır. Polarografi ile yapılan çalışmalarda ise, daha çok semikinon radikali üzerinde durulmuş ve potansiyelin difüzyon akımına karşı grafiğinde görülen kırılmanın semikinondan dolayı olabileceği düşünülmüştür (40,41). Puls polarografisi ile yapılan çalışmalarda, pH = 1.00 (HCl) olan ortamda tiyoninin H₂S ile indirgenmesi sonucunda oluşan semikinon radikalinin -0.16 v. ta pik verdiği görüldü (Şekil 16).

2.1.12. Işık Şiddetinin Ölçülmesi

Işık şiddetinin ölçülebilmesi için fiziksel ve kimyasal yollardan faydalanılır. Fiziksel ölçümler daha hassas ve tam netice vermekle beraber, kimyasal yöntemler çalışma şartlarını aynen sağladığı için tercih edilir. Kimyasal yollarla ışık şiddetinin ölçülmesi "aktinometre" terimiyle adlandırılır. Kimyasal aktinometre, basit olarak tekrarlanabilen bir kimyasal sistem olup, belli bir kuantum verimine (efficiency) sahip olan ölçülebilen fotokimyasal bir reaksiyondur. Aktinometre çözeltisi reaksiyon hücrelerine konulup belli bir süre ışımaya tabi tutulur. Reaksiyon hücrelerinin bu süre zarfında absorpladığı foton sayısı hesaplanabilir. Bu iş için kullanılan çözeltilerden birincisi uranil okzalattır.

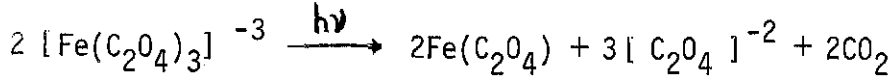


Bozulan okzalik asit miktarı permanganat ile titre edilerek bulunur.

(Leinghtan ve Forbes 1930; Heid ve Daniel 1932; Bracket ve Forbes 1933; Forbes ve Heid 1934).

Diğer bir yöntem ise (86), potasyum ferri okzalatin fotoliz ürününün 1:10 fenantrolin indikatörüyle vermiş olduğu kompleksin 510 nm

deki absorbands değeri nin ölçülmesidir. C.A.Parker (1953) bu aktinometrenin uranil okzalat ile karşılaştırıldığında çok daha hassas ve kullanışlı olduğunu göstermiştir. Reaksiyon:



Oluşan Fe (II) nin pH = 3.5 tamponunda 1:10 fenantrolin ile vermiş olduğu kompleks oldukça kararlıdır. 510 nm de maksimum absorpsiyon gösteren Fe (II) kompleksine karşılık aynı dalga boyunda Fe (III) hemen hiç bir absorpsiyon göstermez. Hazırlanan FeCl_3 ve $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltileri belli hacımlarda karıştırılarak $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kristalleri oluşturulur (86, 87). Bir kaç defa yeniden oluşturulan bu kristallerden belirli konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerle aktinometrik ölçümler yapılır.

Daha sonraki yıllarda yapılan çalışmalarda ise (88,89,90,91), potasyum ferriokzalat'ın kimyasal aktinometre için çok uygun olduğu kabul edilmekle birlikte yöntemin daha kullanışlı bir hale getirilmesi yolunda çalışmalar yapılmıştır. Daha geliştirilmiş spektrofotometrelerle 0-3 absorbands değerleri arasında ölçüm yapılabileceğinden, aktinometre çözeltilerinin konsantrasyonu 0.006 M den 0.02 M'e yükseltilmiş, bunun sonucunda daha fazla 0-fenentrolin eklemek gerekmiştir.

Hatchard ve Parker'in yönteminin değiştirilen bir başka tarafı ise, katı $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ oluşturmak yerine doğrudan aktinometre çözeltisi yapmaktır. Katı olarak potasyum ferri okzalat yapmak yerine ayarlı Fe(III) ve $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ çözeltilerinden oluşturulan $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ çözeltisiyle çalışmanın daha kullanışlı ve işleri daha kolaylaştırıcı olduğu görülmüştür. Yöntem kısaca şöyledir: 0.1 M H_2SO_4 içerisinde hazırlanan ayarlı 0.2 M Fe(III) çözeltisiyle 1.2 M $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisinden alınan

5 er ml, 100 ml'lik balon jodelere alınıp üzeri damıtık suyla tamamlanmaktadır. Böylece hazırlanmış olan potasyum ferri okzalat çözeltisi, aktinometre deneyleri için kullanılacaktır. Bu çözeltiden belli bir hacim çekilip ışıklandırılır. Işıklandırılmış olan bu çözeltiden alınan belli bir hacim da 25 ml'lik balon jodeye konulur. Bunun üzerine 2 ml %0.2 lik 0-fenantrolin ve ışıklandırılmış çözeltiden çekilen hacımın yarısı kadar da tampon çözelti eklenip 25 ml'ye damıtık suyla tamamlanır. Aynı işlemler ışıklandırma kısmı yapılmadan boş çözelti için de tekrarlanır. İyi-ce karıştırılan çözeltilerin absorbands değerleri bir saat sonunda 510 nm de ölçülür. Potasyum ferri okzalat çözeltisi ışığa çok hassas olduğundan bütün bu çalışmalar tam karanlıkta ve yalnız kırmızı ışık altında yapılmalıdır (88,89). Deney sonuçları Ek II de verilmiştir.

2.2. DeneySEL Düzenek

2.2.1. Fotokimyasal Hücre Yapımı

Tiyoninin sudaki çözeltisinin potansiyelini kalomel referans elektroduna karşı ölçebilecek potansiyometrik hücrede bulunması gereken özellikleri şöyle sıralıyabiliriz:

a) Hücre, içerisindeki çözeltinin azot atmosferinde kalmasını sağlamalı.

b) Sıcaklık kontrol edilebilmeli ve istenilen değerde tutulabilmeli.

c) Hücrenin ışık yolu, ışıktan en fazla faydalanılabilmesi ve oluşan ürünün her yere aynı şekilde dağılabilmesi için mümkün mertebe kısa olmalı.

d) Çözelti, içerisinde azot gazı geçirilerek devamlı bir şekilde karıştırılabilmeli.

e) Çözelti içerisine batırılan platin elektrot, her deneyden sonra çıkarılıp temizlenebilmeli.

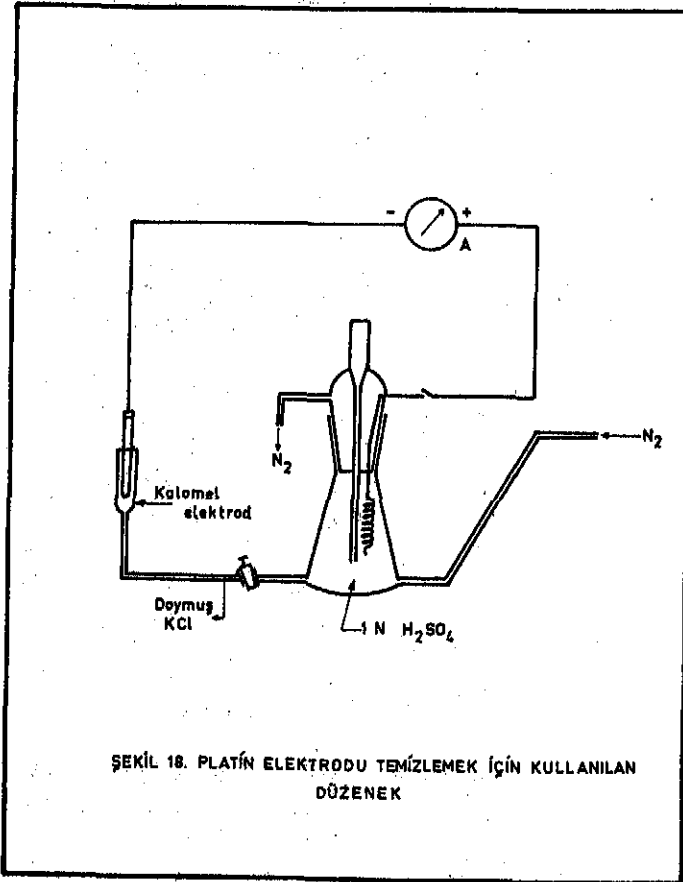
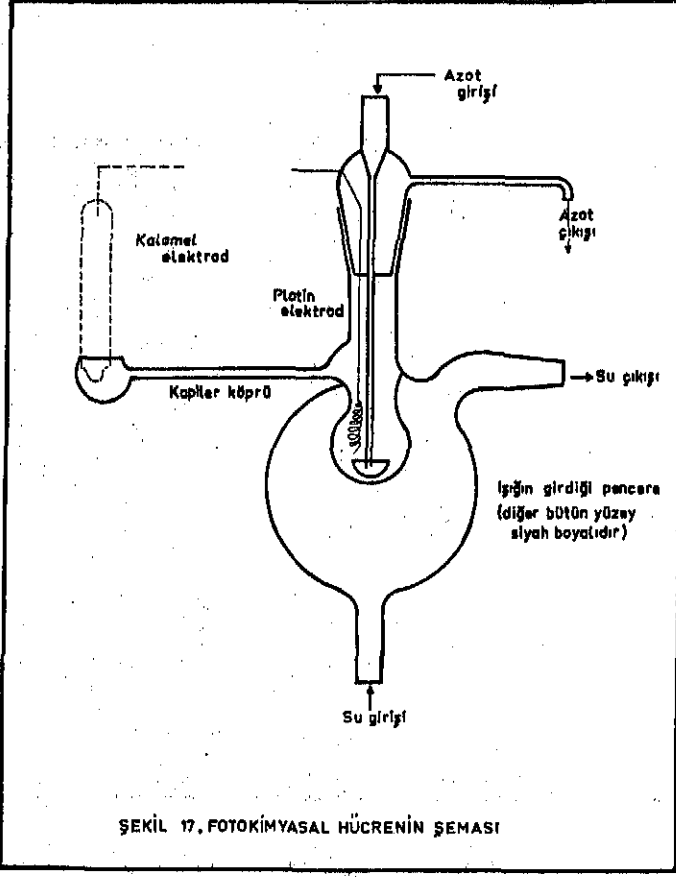
f) Fotoelektrik etkiyi önleyebilmek için platin elektrot doğrudan ışık görmemeli.

g) Referans elektrot doğrudan çözelti içerisine daldırılmamalı, hücreye kılcal bir boruyla bağlı olan ufak bir hazneye daldırılmalıdır. Kılcalın içi tiyoninle, ufak hazne ise doymuş KCl ile doldurulabilmeli.

Yukarıdaki özellikleri içeren pyreks camdan yapılan hücre, Şekil 17 de gösterilmiştir. Hücrede iki bağımsız bölüm bulunmaktadır: İç bölüm fotokimyasal reaksiyonları incelemek için düşünülmüş olup, 2-3 ml tiyonin çözeltisi alabilmektedir. Dış bölüm bir su ceketidir, termostata bağlanarak reaksiyon çözeltisinin sabit sıcaklıkta kalmasını sağlamaktadır. Su ceketinden geçen su aynı zamanda ışık kaynağından gelen mor ötesi (IR) ışınlarını da keserek bir ölçüde filtre etkisi yapmaktadır. Boyun kısmında birleşen bu iki bölümün üst kısmına rodajlı bir kapak takılmıştır. Bu kapak üzerinde cama kaynatılmış platin elektrot, azot gazı giriş ve çıkış boruları bulunmaktadır. İç kısımdan çıkan kılcal borunun ucunda ağzı yukarıya doğru açık ufak bir hazne bulunmaktadır.

2.2.2 Platin Elektrot

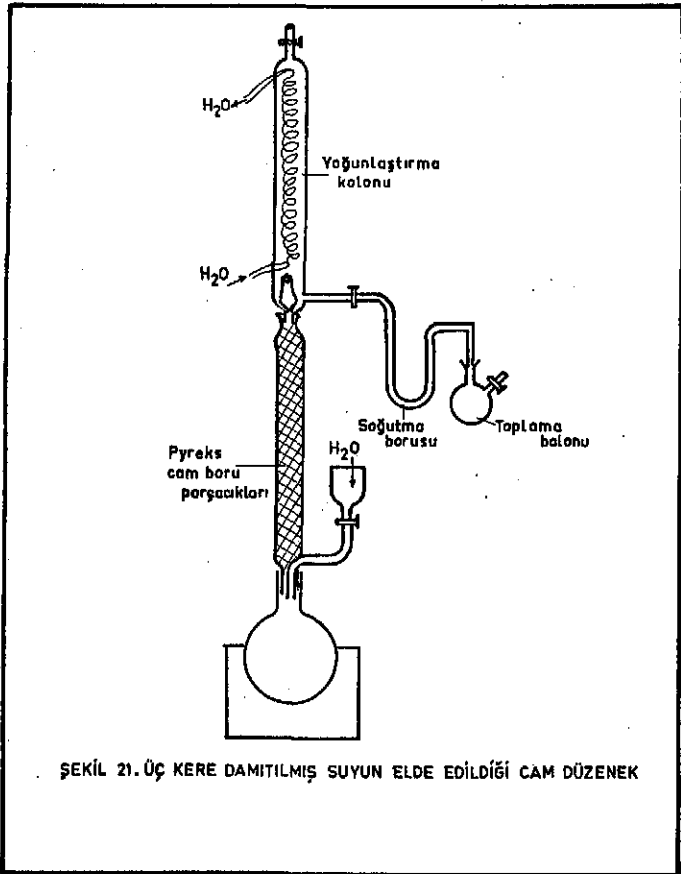
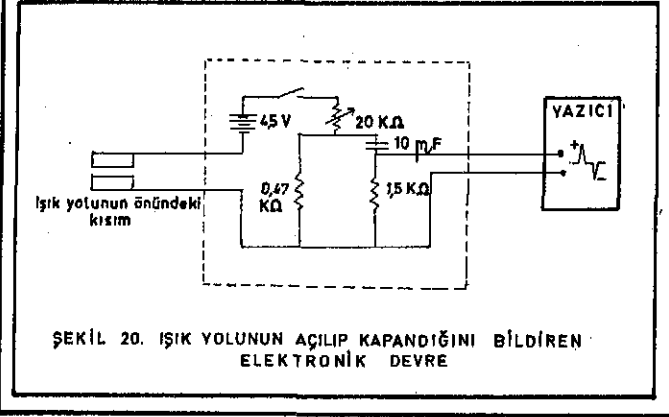
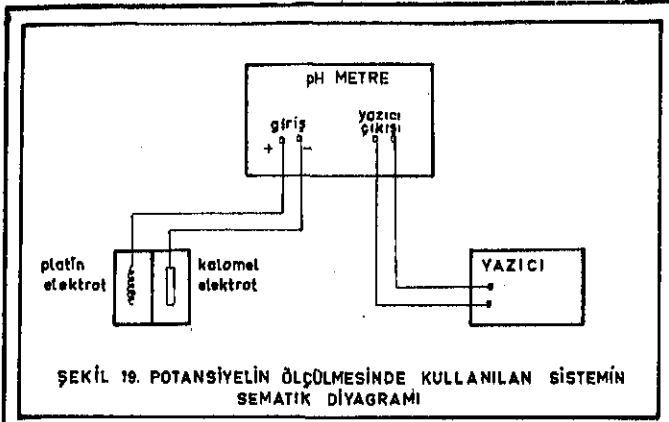
Büyük bir yüzey elde edebilmek için platin tek yay şeklinde hazırlanıp, ısıklandırılan yüzeyin hemen üzerinde olacak şekilde çözeltiye daldırıldı. Platin elektrodun yüzeyini temizlemek için yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin ölçümlerinde tekrarlanabilirliği sağlamak üzere aşağıdaki yöntem kullanıldı (92,93): 1 N H_2SO_4 içerisinde anod olarak kullanılan platin elektrot, 200 ma ve 4.5 V.ta 5 dakika süreyle elektroliz edildi. Bu iş için Heath-Schlumberger regüle güç kayna-



ğı kullanıldı. Bu işlemten sonra, şekil 18 de gösterilen düzenek kuruldu. Rodajlı bir erlen olan sistemin ana haznesine 1 N H₂SO₄ dolduruldu. Alt bağlantılardan biri azot gazı girişi, diğeri de kalomel elektrot bağlantı koludur. Sistemin üst rodaj kısmına fotokimyasal hücrenin üst kısmını yerleştirildi. Sistemden geçirilen azot gazı, ortamdaki oksijeni uzaklaştırmaktadır. Platin ve kalomel elektrotların üst bağlantıları, sistemdeki akımı gösteren bir ampermetreye bağlanmıştır. Ön temizleme işleminden alınan platin elektrot, sisteme yerleştirildiği zaman önceleri 20 µA gösteren ampermetrenin 1-2 saatte sıfıra düştüğü gözlemlendi.

2.2.3. Potansiyeli Kaydedici Düzenek

Fotokimyasal hücrenin potansiyelini okuyup kaydedebilmek için cevap verme süresi 0,06 saniye olan "Sergent-Welch, model SRG" yazıcısı ve "Corning model 12" araştırma pH metresi kullanıldı. 100 mV luk ve bir pH lık bölgeyi genişletilmiş göstergeye alabilen bu çok hassas pH metrenin yazıcıyla empedanslarının (10¹³ ohm) uyuşması sonucunda sistemin potansiyelini çok hassas bir şekilde okumak ve değişmeyi kaydedebilmek olanağı doğmuştur. pH metrenin okuduğu potansiyelin doğru olup olmadığı çok hasas bir ölçü cihazı olan "Heath Universal Digital Instrument, model EU-805" ile kontrol edilip doğruluğu saptandı. Altı katod lambalı voltmetre ünitesi olan bu alet ile ayrıca diğer cihazlar da kalibre edildi. Yazıcılar "Heath Voltage Referans Source, model EU-80 A" ile kalibre edildi. Potansiyel okuyucu sistemin bağlantısı şekil 19 da gösterildi.



2.2.4. Işık Yolunu Açıp Kapatan Sistem

Bu iş için bir elektrik devresiyle fotoğraf makinasından faydalanıldı. Fotoğraf çekilmesinde kullanılan düğmeye basmakla, fotokimyasal hücreye ışık düşmekte, belli bir süre ışık geçtikten sonra düğme bırakıldığında ışık yolu kapamaktadır. Işık açma ve kapama esnasında geçen süre 1/500 sn den az olmaktadır. Ayrıca bir saniyeden kısa süreli ışımalar için, fotoğraf makinası üzerinde yazılı değerler kullanıldığında çok daha hatasız çalışma yapılmaktadır.

Normal olarak ışık yolu kapalıdır. Işık yolu açılınca sistemden geçen akımdan dolayı, yazıcı üzerinde +yönde çok kısa süreli bir pik oluşmaktadır. Bu, sisteme ışığın düştüğü anı göstermektedir. Sistemden, kronometre ile saptanan istenilen süre boyunca ışık geçtikten sonra düğme bırakılınca bu sefer - yönde bir pik daha oluşmaktadır. (bak: potansiyometrik çalışma grafikleri, şekil 22-31). Işık yolunun açılıp kapatıldığı anları gösteren ve kısa süreli piklerin oluşmasını sağlayan şekil 20 deki elektriksel devre, hemen bütün yazıcılarda işaret koyucu olarak kullanılabilir.

2.2.5. Optik Düzenek

Işık kaynağı olarak 1000 wattlık projeksiyon lambası kullanıldı. Şehir voltajındaki değişmelerin ışık şiddetine etkisini azaltabilmek için voltaj regülatöründen büyük ölçüde faydalanıldı. Bir rayın üzerine hareketli parçacıklardan oluşan optik düzenekte: Işık kaynağı, toplayıcı ayna ve bir seri mercek bulunmaktadır. Işık kaynağının arkasında bulunan iç bükey ayna ile geriye saçılan ışık ön tarafa gönderilmektedir. Mercelerin yerleri ayarlanarak, ışığın fotokimyasal hücreye

en şiddetli bir şekilde düşmesi sağlandı. Işık kaynağı çok kuvvetli olduğu için bütün optik düzenek bir kutu içerisinde toplandı ve böylece aynı zamanda da ışık şiddetinin her seferinde aynı olması sağlandı. Optik düzeneğin ön tarafında ve hücre ile sistem arasında filtreleri koyabilmek için kısa bir boşluk bırakıldı. Belli dalga boyunu geçirip bu değerlerin alt ve üstünü kesen "Model Erma" cam filtreler kullanıldı. Işık şiddetini değiştirmek için ise, sistemle hücre arasına geçirgenliği Beckman DB-GT spektrofotometresiyle saptanmış nötral tel filtreler yerleştirildi.

2.2.6. Kullanılan Diğer Cihazlar

Absorpsiyon spektrumlarının çekilmesinde "Beckman DB-GT Grating" spektrofotometresi ve buna bağlı olan "Beckman 10" yazıcısı kullanıldı. Çözelti konsantrasyonlarının çeşitli olmaları yüzünden, standart 1.000 cm lik hücrelerin yanında 0.100, 0.500 ve 4.000 cm lik Beckman UV hücreleri kullanıldı. Bu spektrofotometrenin 100 mv lik yazıcı çıkışına bağlı olan Universal Digital alet ile transmitans değerleri digital olarak okunabildi.

Sistemdeki ısıyı 20-50°C arasında çok kısa aralıklarla sabit tutabilmek için "Medingen/Dresden U 3" ultra termostatdan faydalandık.

"Habas" tan temin edilen azot gazının Hıfzısıhha'da yapılan analizlerinde %99.9 saflıkta olduğu bildirildi. Azot gazı, fotokimyasal hücreye bağlanmadan önce içinde, hücredeki çözeltinin özelliklerine sahip bir çözelti bulunan yıkama şişesinden geçirildi. Böylelikle hücre çözeltisinin buharlaşmasına mani olundu.

Barnstat tipi metalik damıtma sisteminden alınan damıtık su, şekil 21 de gösterilen pyreks cam sisteminden geçirilerek üç kere damı-

tılmış su haline getirildi. Suyun iletkenliği "YSI model 31" iletkenlik köprüsü yardımıyla ölçüldü. 4-6 μ mho iletkenliği bulunan suyun, pyreks cam sisteminden geçirildikten sonra iletkenliğin 1'e düştüğü görüldü. Damıtılan su havayla temasta olduğundan, havadaki CO₂ suda çözülerek H⁺ ve HCO₃⁻ iyonlarını oluşturmaktadır. Bu iyonların iletkenliği ise 0.7 μ mho civarındadır. Öyleyse 0.3 μ mho luk bir kirlilik bulunmaktadır. Bunlar, suda genellikle raslanabilen Na⁺, K⁺, Ca⁺⁺, Cl⁻, SO₄⁼ ve Mg⁺⁺ iyonlarından ileri gelebilir. Bu iyonların tityoninin indirgenmesinde veya yükseltgenmesinde bir etkide bulunmadığı bilinmektedir. Üç kere damıtılmış suyun elde edilmesinde: İçinde KMnO₄ ve kaynama taşları bulunan balonda su, ısı şepeti yardımıyla kaynatılmakta ve buharlar kolondan çıkmaya zorlanmaktadır. 60 cm yüksekliğindeki bu kolonda pyreks boru parçacıkları bulunmaktadır. Burada su, her bir kademede bir defa daha damıtılmaktadır. Bu kolondan diğer kolona geçen buharlar burada yoğunlaştıktan sonra 1/20 damla oranıyla bir balonda toplanmaktadır. Aradaki U borusu suyun atmosferle etkileşmesinden önce soğumasını sağlamaktadır. Balona alınmayan 19 damla tekrar alttaki kolona dönüp buharlaşmaktadır.

Puls polarografik çalışmalar için ise elimizde bulunan "Heath" polarografik ünitesine Üniversitemiz Fizik Enstitüsü ve Bölümümüzün iş birliği sonucunda puls polarografisi sistemi eklenmiş ve vermiş olduğu neticelerin doğruluğu ve hassasiyeti Kimya Fakültesindeki "Par, model 174 A" puls polarografisi ile kontrol edilmiştir.

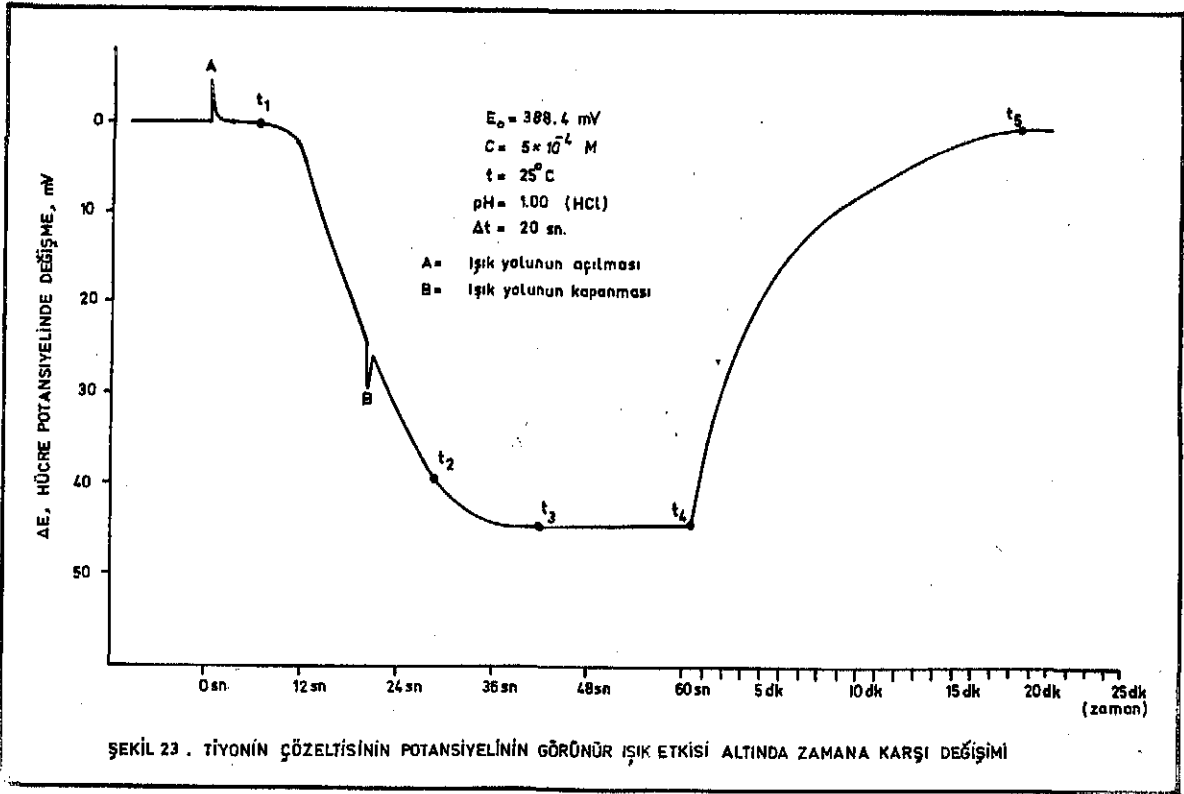
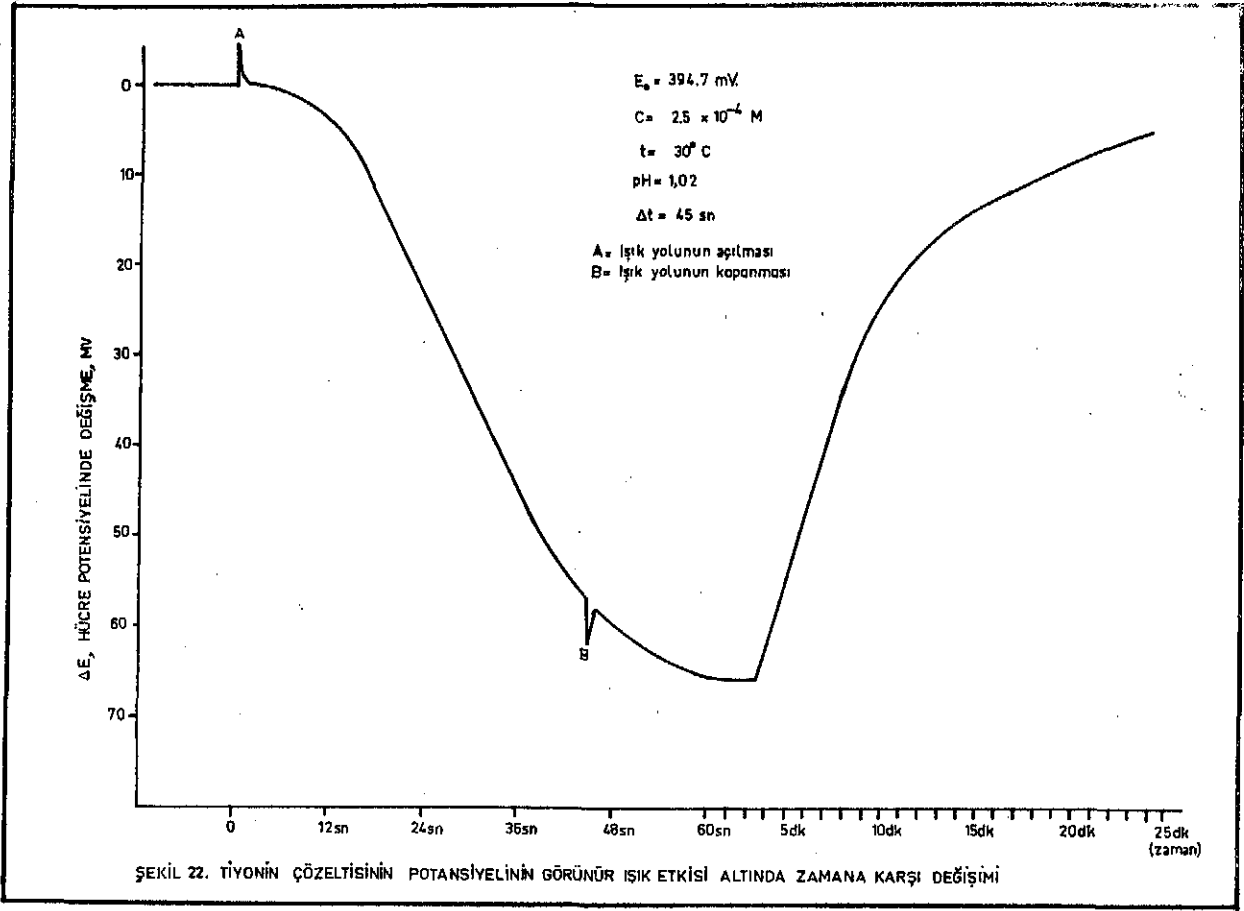
3. SONUÇLAR

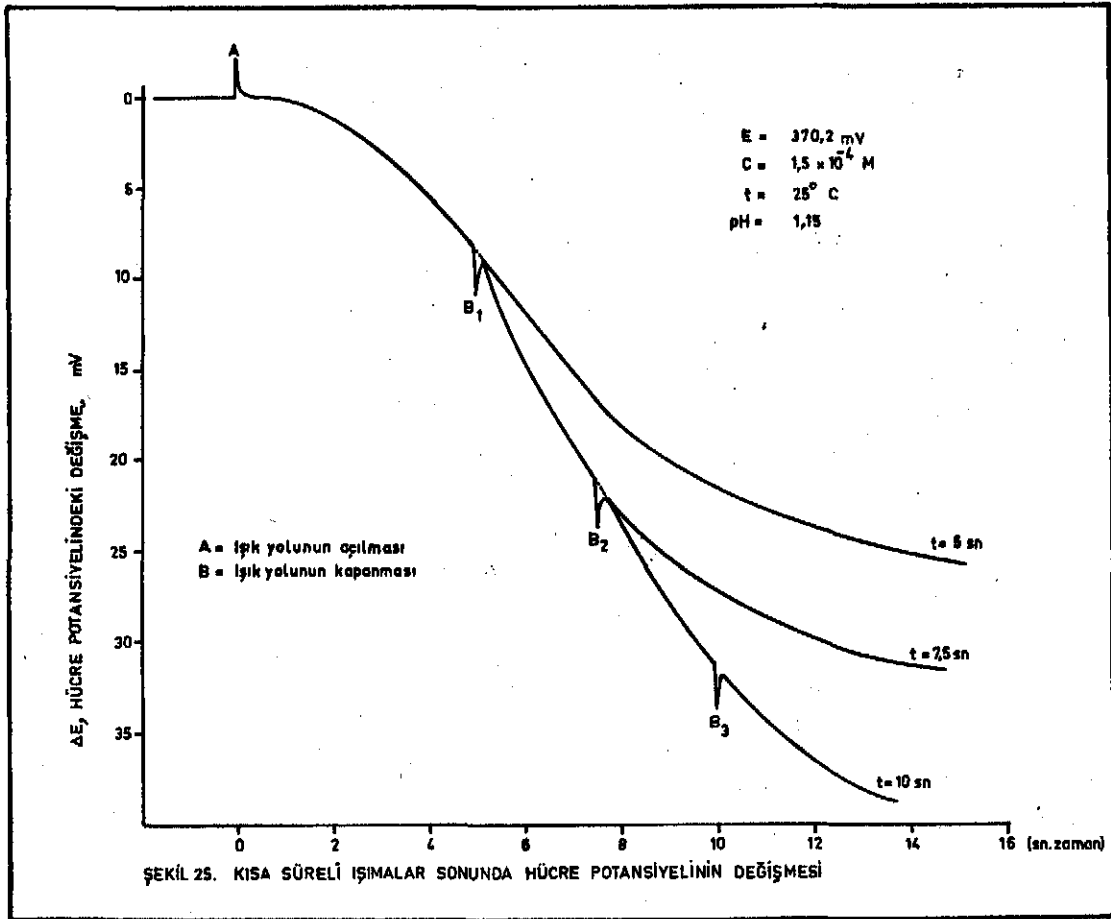
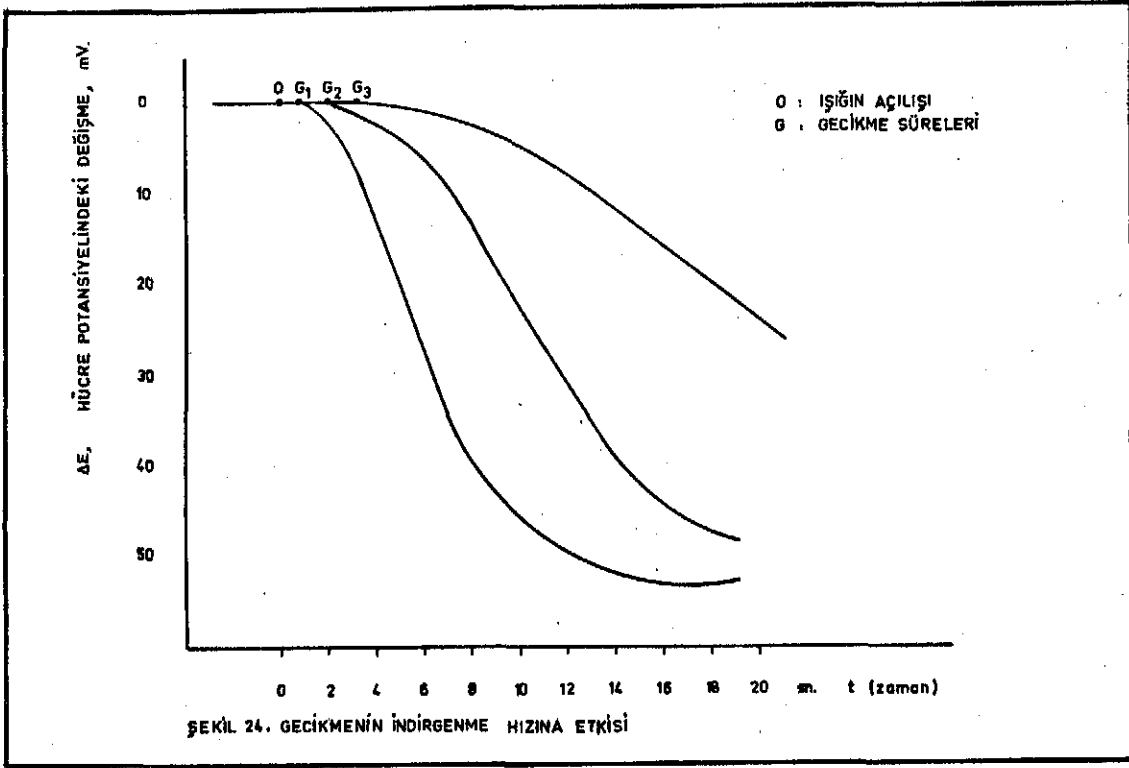
3.1. Fotokimyasal Deneyle

Fotokimyasal hücreye ışık düşürülmeden önce potansiyelin sabit bir değere gelmesi beklenildi. Bu durumda yazıcıda düz bir çizgi elde edildi. Daha sonra ışık yolunu açıp kapatan sistemin düğmesine basılarak hücreye ışığın düşmesi sağlandı. Bu sistem aynı zamanda bir elektronik devreye de bağlı olduğundan eğri üzerinde kısa süreli bir pikin oluşmasına sebep oldu.

Zamana karşı potansiyel değişmesini gösteren şekil 22 de sisteme ışık verilmesinden sonra potansiyelin hemen değişmeyip, bir süre sonra değişmeye başladığı görülmektedir. "Geçikme" diye adlandırılan bu süre ile, potansiyel değişmesi arasında kesin bir ilişki bulunmaktadır. Eğer geçikme uzun süreliyse hücre potansiyelindeki düşme hızı da azdır. Diğer taraftan çok kısa olan geçikme bize potansiyel azalmasının hızlı olacağını gösterir. Yapılan çalışmalar şekil 22, 23 ve 24 de görülmektedir.

Şekil 23 incelendiğinde: Işık yolu açıldıktan (A noktası) sonra potansiyelin hemen değişmediği görülmektedir. t_1 anından sonra hızla azalmaya başlayan potansiyel, ışık kapatıldıktan (B noktası) sonraki t_2 zamanına kadar aynı eğime sahiptir. t_2 ve t_3 zamanları arasında ise eğim daha düşük değerini almaktadır. t_3 zamanından sonra sabit bir değere erişen eğim. t_4 anından sonra yine artmaya başladığı görülmektedir. Bu artış t_5 zamanında son bulmaktadır. Bu noktadan itibaren sistem başlangıç potansiyeline dönmüştür.





Işıma, eğimin en dik olduğu yerde kesilirse, potansiyeldeki azalmanın karanlıkta da bir süre devam ettiği görülür. Yani başlatılan fotokimyasal reaksiyonlar ışığın kapatılmasıyla kesilmemektedir.

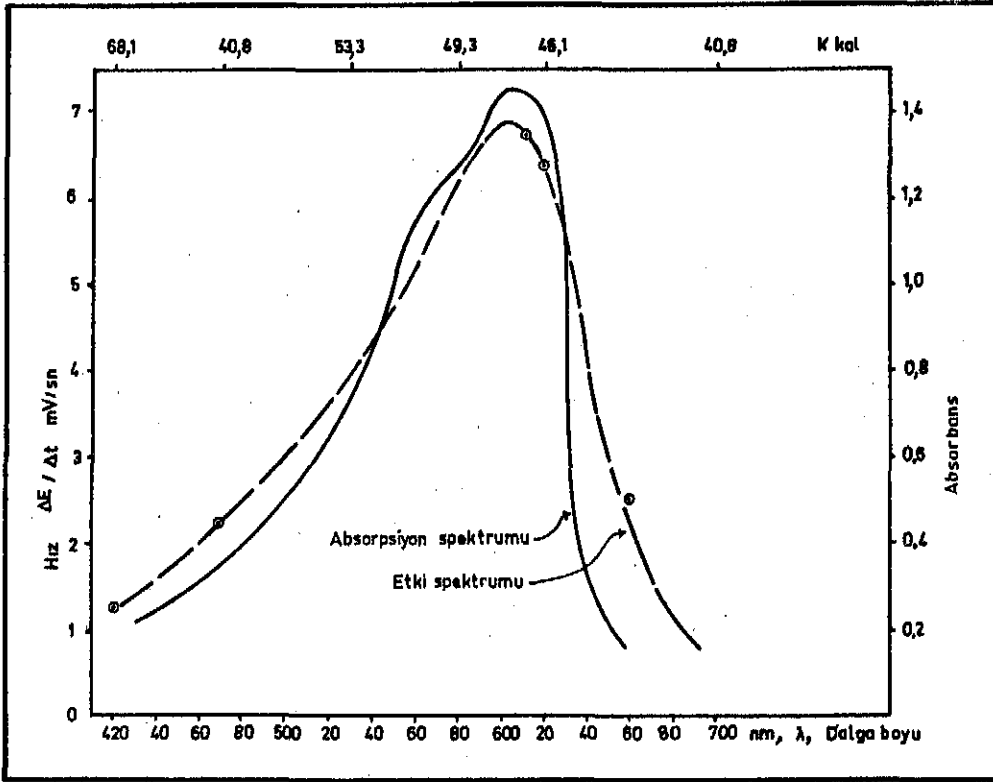
3.2. Kısa Süreli Işık Etkisi

Şekil 22 ve 23 de hücreye 20 ve 45 saniye süreyle ışık düşürüldüğü zamanki potansiyel değişimleri görülmektedir. Işıma daha önce kesilirse potansiyel değişimi de farklı olacaktır. Şekil 25 de üç ayrı deney aynı grafik üzerinde gösterildi. Bunlar 5, 7.5 ve 10 saniyelik ışımalar sonucunda oluşan potansiyel değişimleridir.

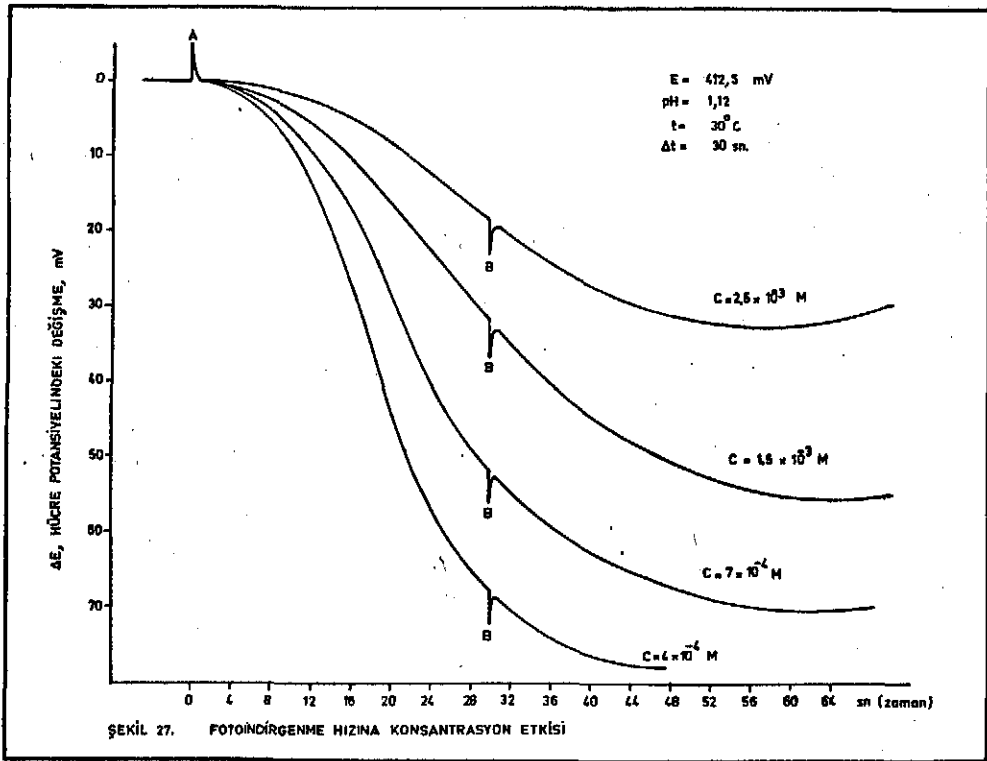
3.3. Etki Spektrumu

Reaksiyon hızına dalga boyunun etkisinin tayini, oldukça önemli bir konudur. En fazla absorpsiyonun olduğu dalga boyu aralığının tayini gerekmektedir. Bu çalışmalar sonucunda, aynı zamanda fotoreaktif maddenin özellikleri hakkında bilgi edinilir.

Gelen ışığın dalga boyu, uygun cam filtreler kullanılarak değiştirildi. Cam filtreler, optik sistem ile fotokimyasal hücre arasındaki her zaman için aynı olan yere yerleştirilip ışıma yapıldı. Elimizde 420, 470, 540, 580, 610, 620 ve 660 nm lik filtreler bulunmaktadır. Bu filtreler ile yapılan ayrı ayrı deneyler sonucunda, maksimum absorpsiyonun 580 ve 610 nm arasında olduğu görüldü. Bu bölge monomer tiyoninin maksimum absorpsiyonu olan 600 nm'i içine alır. Deney neticeleri şekil 26 de görülmektedir.



ŞEKİL 26. TİYONİNİN ETKİ SPEKTRUMUNUN ABSORPSİYON SPEKTRUMUNA BENZERLİĞİ



ŞEKİL 27. FOTOİNDİRGENME HIZINA KONSANTRASYON ETKİSİ

3.4. Değişkenlerin Etkisi

Fotoindirgenme hızına etki eden değişkenlerden konsantrasyon, ışık şiddeti, pH, sıcaklık ve başlangıç potansiyeli en önemlileridir.

3.4.1. Konsantrasyon Etkisi

2.5×10^{-3} M lik derişik tiyonin çözeltisiyle yapılan ön deneylerden sonra, konsantrasyon etkisini incelemek için bu çözelti seyreltildi. Seyreltme için, tiyonin çözeltisiyle aynı pH'ya getirilmiş damıtık su kullanıldı. Tablo 4 den anlaşılacağı gibi konsantrasyon, fotindirgenme hızına etki eden önemli bir etkendir. Çözelti seyreltikçe hızın da arttığı görülmektedir (Şekil 27).

TABLO 4. Tiyonin Konsantrasyonunun İndirgenme Hızına Etkisi

E_0 (mv)	Konsantrasyon (mol/l.) $\times 10^3$	Sıcaklık (°C)	pH	Başlangıç Eğimi (mv/sn)
412.5	2.5	30	1.120	1.01
412.4	1.5	30	1.120	1.63
412.6	0.7	30	1.120	3.21
412.0	0.4	30	1.120	4.07
388	5.00	25	1.001	0.92
388	0.20	25	1.001	5.32
392	2.5	30	0.911	1.12
391	1.75	30	0.911	1.54
391.4	0.9	30	0.911	2.92
393	0.4	30	0.911	4.46

3.4.2. Işık Şiddeti Etkisi

Fotokimyasal hücre ile ışık kaynağı arasına konulan nötral filtreler ile ışık şiddeti değeri değiştirildi. Bu iş için belli bir geçirgenlik ölçüsü olan elek teli kullanıldı. Bu ince gözenekli tel örgülerinden alınan parçalar, gergin bir şekilde olmalarını sağlamak için iki çerçeve arasına sıkıştırıldı. Absorpsiyon değerinin farklı olması için de, birden fazla tel örgü parçacığı üst üste konularak değişik ışık şiddeti geçirgenliği olan bir seri filtre elde edildi. Bu filtrelerin absorbans değerleri ise spektrofotometre ile saptandı. Böylelikle kullanılan her filtre ile hücreye düşen ışık miktarı belirlendi.

Fotoindirgenme hızının ışık şiddetine göre olan değişimi tablo 5 de gösterildi. Burada alınan hızlar, potansiyelin zamana karşı olan değişimini gösteren eğrilerin başlangıçtaki eğimi üzerinden hesaplandı.

Değişik ışık şiddetlerinde yapılan işımlar sonucunda elde edilen, potansiyelin zamana karşı olan değişimini gösteren eğriler incelendiğinde, potansiyel azalma hızının ışık şiddetiyle orantılı olduğu görülmüştür (Tablo 5). Bu noktadan hareketle:

$$-dE/dt = a(I/I_0)^b$$

şeklinde bir bağıntı olabileceği düşünülmüştür. Burada a ve b sabit iki değeri göstermektedir. b'nin ortalama değerini bulmak için her iki tarafın da logaritması alındığında:

$$\log (-dE/dt) = b \log (I/I_0) + \log a$$

Böylelikle, belli bir kesim noktası değeri bulunan doğrunun denklemi elde edilir. $\log (-dE/dt)$, $\log (I/I_0)$ 'a karşı grafiğe geçirildiğinde;

bir doğru elde edilir. Şekil 28 de de gösterilen bu doğrunun eğimi 0.5 dir. Çözelti konsantrasyonu arttırıldıkça bu bağıntının yine geçerli olduğu, yalnız eğimin azaldığı (0,2) görülmektedir.

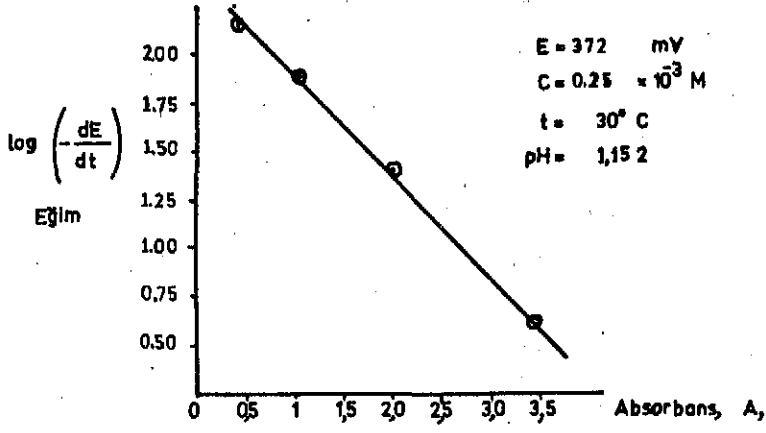
TABLO 5. Işık Şiddetinin İndirgenme Hızına Etkisi

E_o (mv)	Konsantrasyon (mol/l) $\times 10^3$	Sıcaklık (°C)	pH	Filtre Absorbansı (A)	Başlangıç Eğimi (mv/sn)
398.2	0.95	25	1.002	0.44	4.27
398.4	0.95	25	1.002	1.02	3.24
397.8	0.95	25	1.002	2.00	2.35
398.1	0.95	25	1.002	3.48	1.29
372.1	0.25	30	1.152	0.44	2.12
373.0	0.25	30	1.152	1.02	1.85
371.9	0.25	30	1.152	2.000	1.37
373.2	0.25	30	1.152	3.48	0.60

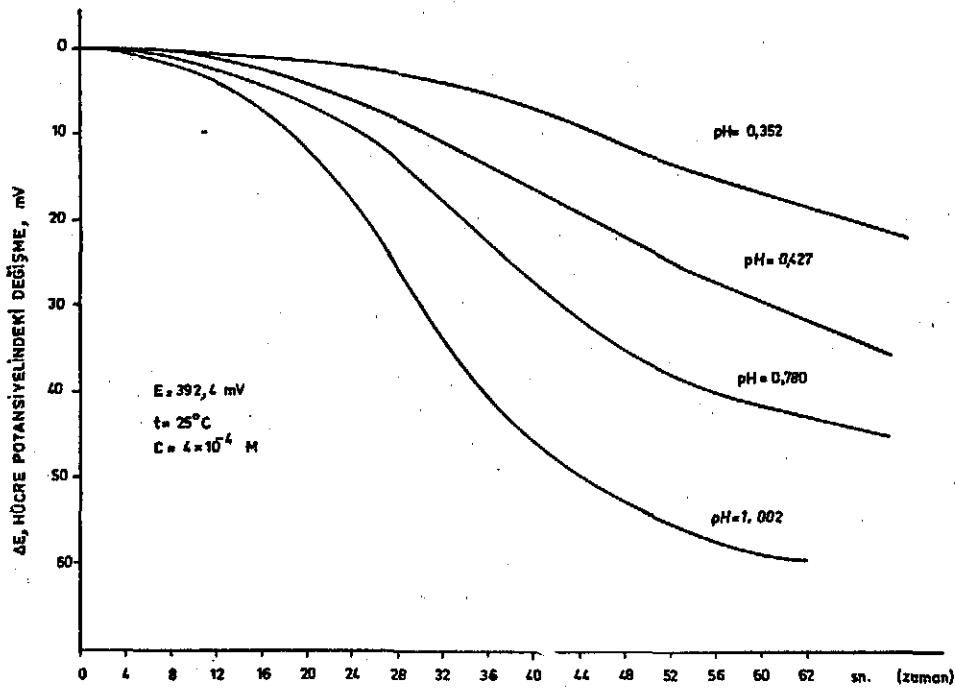
3.4.3. pH Etkisi

Düşük pH larda tiyonin çözeltileri hazırlanarak pH'nın fotoindirgenme hızına etkisi incelendi. Suda çözülmüş tiyoninin pH'sı 5-6 civarındadır. Bu değer, üzerine eklenen HCl ile düşürüldü. Sonuçlar, pH'nın fotoindirgenme hızına oldukça etki ettiğini göstermektedir. pH değeri azaltıldıkça fotoindirgenme hızı da azalmaktadır.

Fotoindirgenme süresince leyko tiyonin oluşmasından dolayı hidrojen iyonu konsantrasyonunda bir azalma olmaktadır. Uygun bir yöntem ile bu etkiyi ortadan kaldırmak gerekmektedir. pH'yı sabit bir değerde tutabilmek için tampon çözeltiler ile çalışılabilir (14,15,46,94).



ŞEKİL 28. IŞIK ŞİDDETİYLE FOTOİNDİRGENME HIZI ARASINDAKİ İLİŞKİ



ŞEKİL 29. pH'NİN FOTOİNDİRGENME HIZINA ETKİSİ

Yapılan çalışmada ise 0.1 N konsantrasyonundaki asit bu görevi yüklenmiştir. Tiyoninin leyko tiyonine indirgenmesinden dolayı hidrojen iyonu konsantrasyonundaki azalma oldukça azdır ($\sim 10^{-5}M$). Gereken hidrojen iyonu ise ortamda bulunan 0.1 N asitten karşılanmaktadır.

TABLO 6. pH'nın İndirgenme Hızına Etkisi

E_0 (mv)	Konsantrasyon (mol/l) $\times 10^3$	Sıcaklık ($^{\circ}C$)	pH	Başlangıç Eğimi (mv/sn)
392.4	0.4	25	0.352	0.500
392.0	0.4	25	0.427	0.703
392.7	0.4	25	0.780	1.202
391.9	0.4	25	1.002	1.295
370.2	0.7	30	0.212	0.425
371.0	0.7	30	0.752	1.315
370.8	0.7	30	1.150	3.252
386.3	1.25	25	0.921	0.612
384.2	1.25	25	1.023	1.751
387.7	1.25	25	1.115	2.514
385.9	1.25	25	1.212	2.712

Foto indirgenme hızına pH etkisiyle ilgili yapılan deney sonuçları şekil 29 da gösterildi. Eğrilerin herbiri değişik pH değerine karşılıktır. Bu eğrilerin ilk eğimi ise tablo 6 da verildi. HCl yerine H_2SO_4 kullanıldığı zaman sonuçların değişmediği görüldü.

3.4.4. Sıcaklık Etkisi

Fotokimyasal hücrenin dışında termostata bağlı bir su ceketinde bulunmaktadır. Böylelikle hücrenin sıcaklığı 20-80°C arasında istenen değerlerde sabit tutulabilmektedir.

Fotokimyasal deneylere başlamadan önce başlangıç potansiyeli kaydedilmektedir. Tiyoninin hücre potansiyeli ışık etkisiyle azalmakta, ışık kesildikten belli bir süre sonra da geri dönmektedir. Genellikle geri dönüş sonucunda okunan değer, ışık düşürülmeden önceki değerden az da olsa düşüktür. Bu iki potansiyel değerinin birbirine yaklaşması fotokimyasal reaksiyonun tersinirliğini gösterir.

TABLO 7. Sıcaklığın Fotoindirgenme Hızına Etkisi

E_0 (mv)	Konsantrasyon (mol/l) $\times 10^3$	Sıcaklık (°C)	pH	Başlangıç Eğimi (mv/sn)
386	0.8	20	0.912	0.922
385.8	0.8	25	0.912	1.284
386.1	0.8	30	0.912	1.787
386.4	0.8	50	0.912	4.062
373.5	0.95	20	1.03	0.912
372.8	0.95	25	1.03	1.124
373.7	0.95	30	1.03	1.673
372.7	0.95	35	1.03	2.013
373.8	0.95	40	1.03	2.924
371.7	0.95	45	1.03	3.523
373.0	0.95	50	1.03	4.313
372.0	0.95	55	1.03	5.012

Tersinirlik 45°C dan büyük değerler için bozulmaktadır. Bunun nedeni ise, yüksek sıcaklıkta fotokimyasal indirgenme reaksiyonu sonucunda oluşan H_2O_2 'nin bozunması veya tiyoninin oluşturacağı yan reaksiyonlar olabilir. 45°C 'dan sonra geri geri dönüş sonucu elde edilen potansiyel değerleri, ilk değerden oldukça farklı olduğundan bu sıcaklık, çalışmalarda üst sınır olarak alındı. $20-50^{\circ}\text{C}$ arasında yapılan çalışmalarda, fotoindirgenme hızının sıcaklık ile doğru orantılı olduğu anlaşıldı. Sonuçlar şekil 30 ve tablo 7 de verildi.

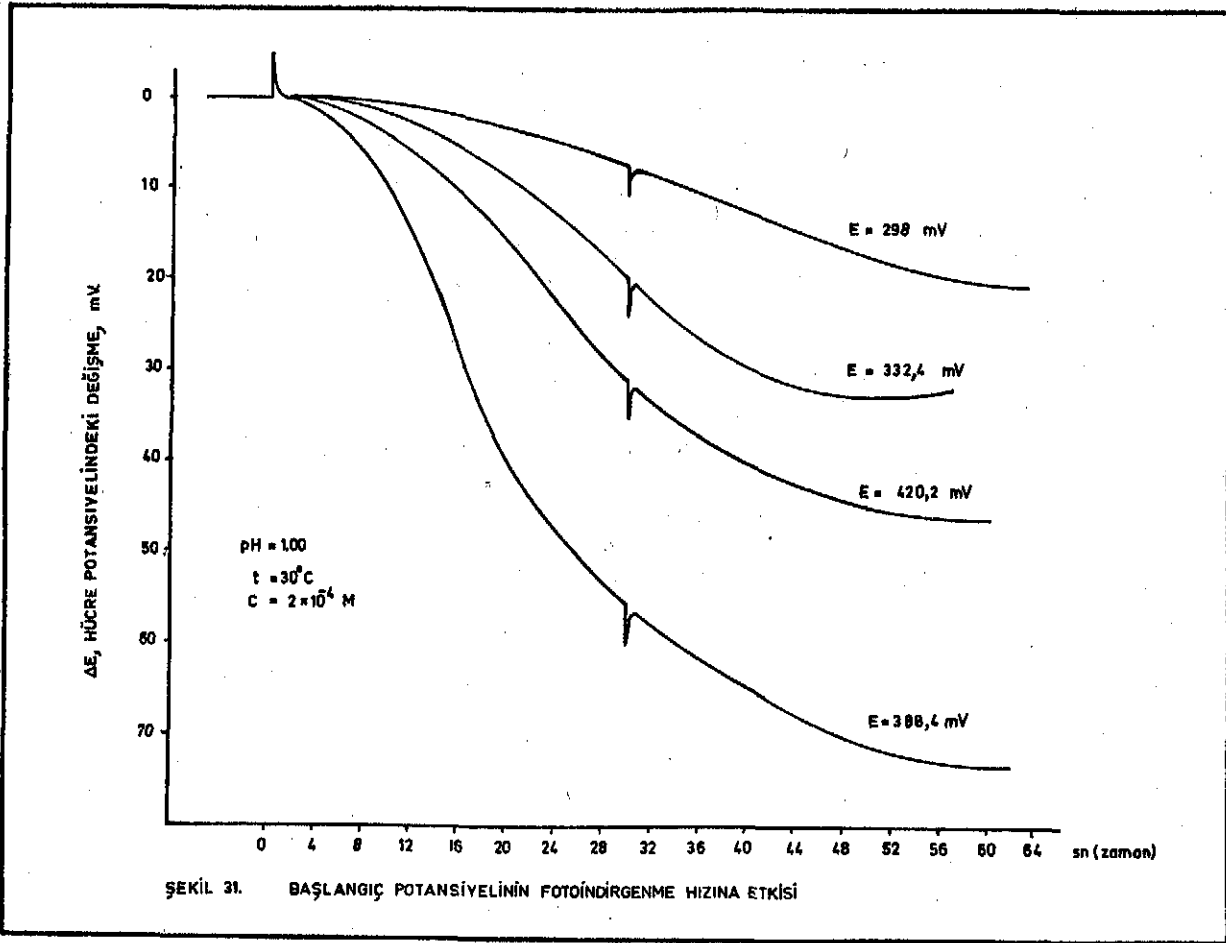
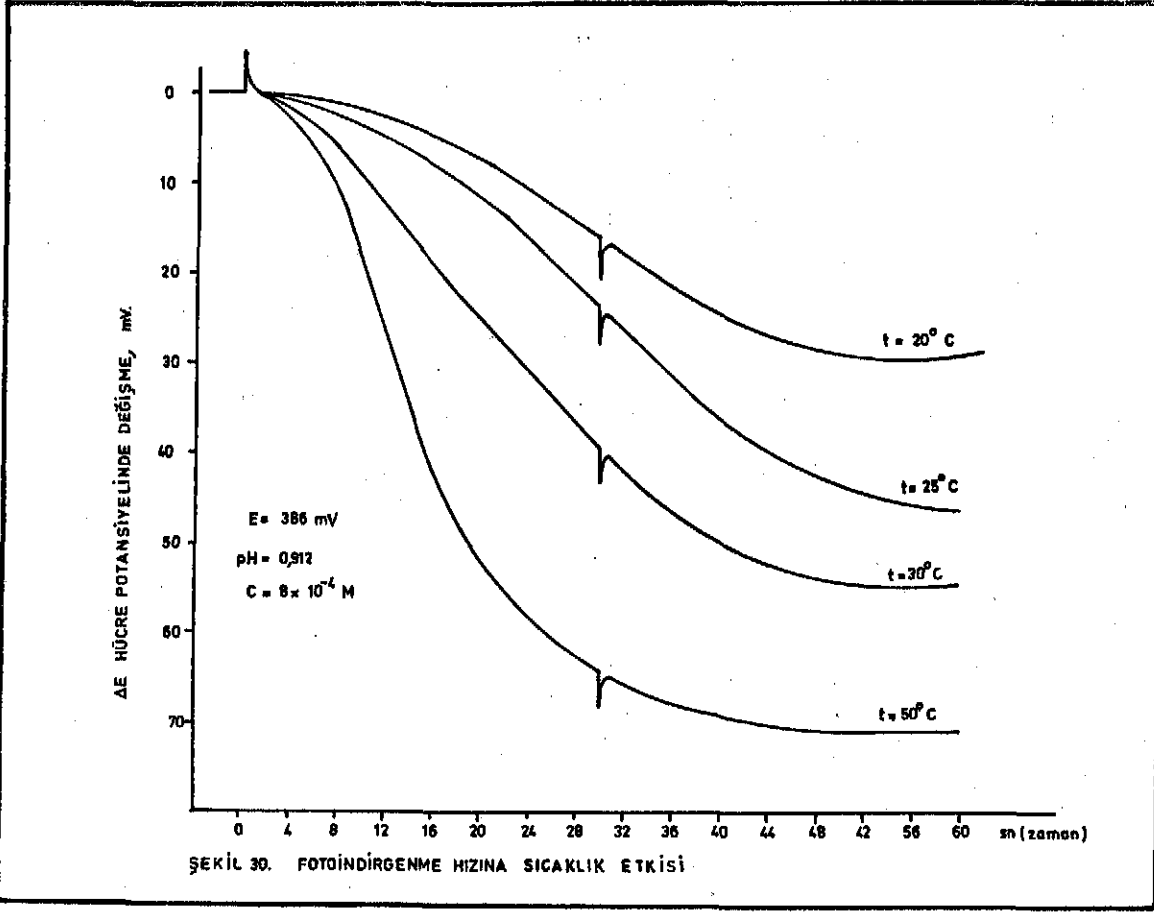
3.4.5. Başlangıç Potansiyelinin Etkisi

Tiyonin çözeltisinin ölçülen potansiyeli, platin ile kalomel elektrot arasındaki potansiyel farkından dolaydır. Bu değer, aynı zamanda tiyonin ve leyko tiyoninin konsantrasyonları oranının bir ölçüsüdür (Bak: Sayfa 40 deki eşitlik).

Fotoindirgenme hızı belli bir başlangıç potansiyelinde en büyük değerini alır. Fotoindirgenme hızıyla başlangıç potansiyeli arasındaki ilgi şekil 31 ve tablo 8 de gösterildi.

TABLO 8. Başlangıç Potansiyelinin İndirgenme Hızına Etkisi

E_0 (mv)	Konsantrasyon (Mol/l) $\times 10^3$	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	pH	Başlangıç Eğimi (mv/sn)
298.0	0.2	30	1.002	0.344
332.4	0.2	30	1.002	1.090
420.2	0.2	30	1.002	1.314
388.4	0.2	30	1.002	3.217
272.0	0.52	25	0.751	0.031
312.0	0.52	25	0.751	0.431
417.2	0.52	25	0.751	0.574
387.2	0.52	25	0.751	4.234
396.3	0.52	25	0.751	4.136



3.4.6. Hidrojen Peroksit Etkisi

Fotokimyasal hücredeki tiyoninin potansiyeli, içerisinden geçen azot gazı ile sabit bir değere geldikten sonra üzerine 0.05 ml %0.183 lük H_2O_2 eklendi. Hücre potansiyelinde karanlıkta bir değişme olmamasına karşılık, ışığa sonucunda potansiyelde bir artma görüldü. Işımanın normal etkisi, tiyoninin indirgenmesinden dolayı, potansiyel değerindeki azalmadır. Fakat hidrojen peroksitin eklenmesi sonucunda ters bir netice elde edilmesi olayın yükseltgenme olduğunu gösterir.

3.4.7. Potasyum İyodür Etkisi

Tiyoninin fotoindirgenme mekanizması çalışmalarında ortama indirgen bir madde eklenmedi. Bundan dolayı ortamda bulunan safsızlıkların ve klorür iyonlarının indirgen olup olmadıklarını araştırmak, mekanizmanın açıklanması açısından gereklidir.

Ortamdaki safsızlıkların etkisini açıklamak için: Tiyonin çözeltisi üzerine doymuş KI çözeltisi eklendi. KI'nın singlet-triplet geçişlerini kolaylaştırdığı bilinmektedir (1). Eğer çalışma şartları altında KI bir etki göstermezse, bulunabilecek safsızlıkların da bir etkisi olmaması gerekir. KI'nın fotoindirgenmeye olan etkisinin araştırılması, aynı zamanda klorür iyonlarının da etkisini ortaya çıkaracaktır. Potansiyeli sabit değere gelmiş olan tiyonin çözeltisine eklenen 1 damla doymuş KI ile yapılan fotokimyasal indirgenme çalışmalarında gözlenebilen bir farklılık olmadı.

3.4.8. Potasyum Klorür Etkisi

Fotoindirgenme mekanizması üzerine çalışılan tiyonin, klorür tuzu olduğundan, klorür iyonlarının indirgeyici etkisini araştırmak ge-

rekmedir. Bunun için hücreye eklenen 0.05 ml doymuş KCl çözeltisinin fotoindirgenme hızında gözlenebilen bir değişikliğe sebep olmadığı görüldü.

3.4.9. Pik absorbands Değerleri Oranının Etkisi

Tiyonun çözeltisinin görünür bölge spektrumu incelendiğinde biri 600 nm de monomere ait ve diğeri 560 nm de dimere ait olmak üzere iki pik görülmektedir. Bunların absorbands oranları sabit olmayıp konsantasyonla orantılı olarak değişmektedir. $A(600)/A(560)$ oranı çözelti seyreltikçe büyümektedir. Fotoindirgenme hızı da büyük absorbands oranı değerlerinde büyüktür.

3.4.10. Tiyonin Çözeltisinin indirgenmesi

Fotoetki gösterdiği bilinen tiyonin çözeltisinin potansiyeli ölçülüp kaydedildikten sonra ışığa yapmadan içerisinden hidrojen sülfür gazı geçirildi. Potansiyelin azaldığı gözlemlendi. Yapılan spektrofotometrik çalışmalar sonucunda ise, leyko tiyonine ait 256 nm deki pikin büyüdüğü buna karşılık tiyonine ait 600, 560 ve 286 nm lerdeki absorbands değerlerinin azaldığı görüldü. Bu noktada, yapılan fotokimyasal deneyler sonucunda, tiyonin çözeltisinin fotoetkisinin kaybolduğu ve ışığa ile potansiyelin değişmediği görüldü.

3.4.11. Tiyonin Çözeltisinin Yükseltgenmesi

H_2S ile potansiyeli 220-240 mV'a düşürülmüş olan tiyonin çözeltisinin fotoetki göstermediği anlaşıldıktan sonra içerisinden hava akımı geçirilerek yükseltgenmesi sağlandı. Böylece elde edilen yüksek potansiyetli çözeltinin fotoetki gösterdiği görüldü.

3.4.12 Sonuçların Tekrarlanabilirliği

Değişken değerlerin aynı olduğu bir deney setinde, başlangıç eğiminde çok az da olsa bir fark olmaktadır. Işık şiddeti değişmesinin neden olduğu düşünülebilir. Her ne kadar voltaj regülatörü kullanıldıysa da, şehir voltajında zaman zaman büyük değişiklikler olmaktadır.

Aynı çözeltiyle birkaç çalışma yapılabilir. Yalnız eğer ortamın sıcaklığı 45°C'ın üzerine çıkarsa H₂O₂'nin bozunması veya oluşabilecek diğer yan reaksiyonlar nedeniyle potansiyeldeki geri dönüş olamayacağından çalışmaya aynı çözeltiyle devam edilemez.

3.4.13. Puls Polarografisi ile H₂O₂ Tayini

Hidrojen peroksit tayini için puls polarografisinden faydalandı. Damlıyan civa elektrodu kullanılan bu voltametrik yöntemde, düzgün değişen potansiyel taraması üzerine belli büyüklükte pulslar bindirilmekte ve damlama süresinin ikinci yarısında ölçümler yazıcıya nakledilmektedir. (83,84,85).

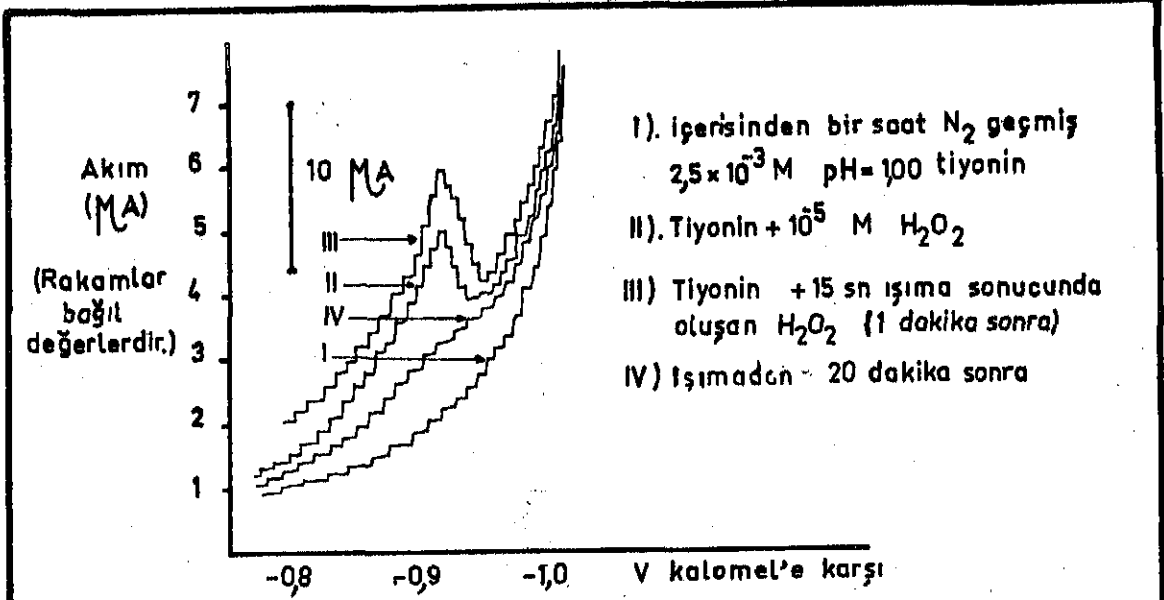
Deneyler önce literatürde verilen hidrojen peroksit miktar tayini yöntemine göre yapıldı (82). 0.1 N NaAc ve 0.1 N HAc den oluşan pH = 4.7 tamponlu çözeltide H₂O₂'nin 5.00X10⁻⁶M konsantrasyona kadar -0.94 V. ta tayin edilebileceği görüldükten sonra, fotokimyasal deneylerin yapıldığı şartlara doğru yaklaşımı sağlamak üzere tamponsuz ve değişik pH lardaki çözeltilerle çalışıldı. Ufak kaymalarla genellikle H₂O₂ nin -0.90 V. civarında olduğu görüldü. En son olarak fotokimyasal deneylerin yapıldığı 0.1 N HCl li tiyonin çözeltisi alındı. Bundan önceki deneylerde olduğu gibi çözeltideki oksijen, içerisinden bir saat süreyle geçirilen saf azot gazı ile çıkarıldı. Yapılan çalışmalar sonucunda hid-

rojen peroksitin bu ortamda -0.92 V. ta oluştuğu ve 5×10^{-6} M konsantrasyona kadar tayin edilebileceği görüldü.

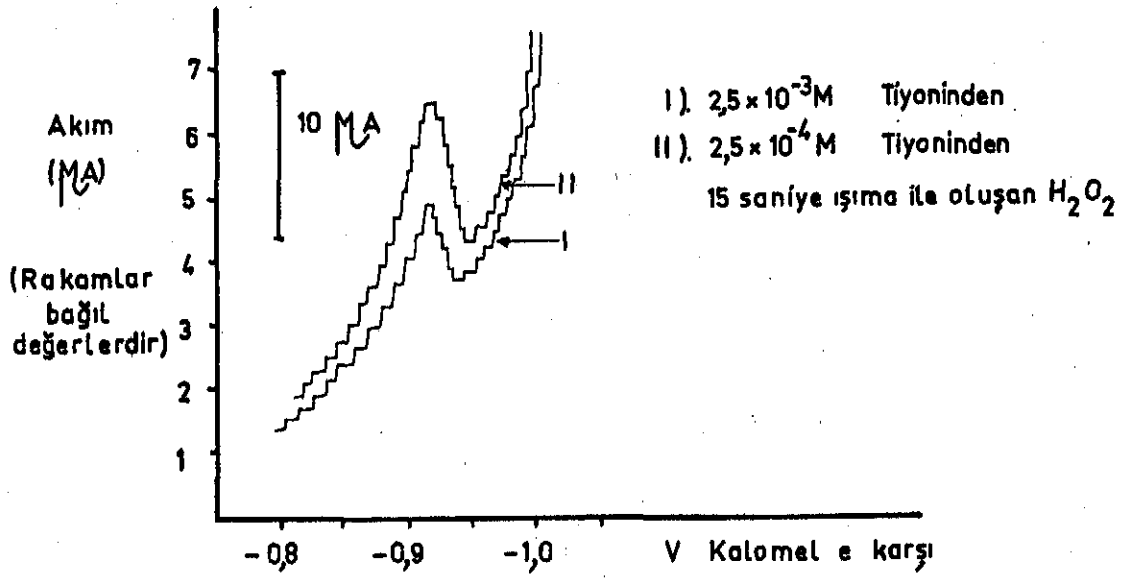
İçerisinden bir saat süreyle azot geçmiş 2.5×10^{-3} M pH =1.00 tiyonin çözeltisiyle yapılan fotokimyasal deneyler sonucunda 1.23×10^{-5} M H_2O_2 oluştuğu görüldü. Deney sonucu şekil 32 de görülmektedir. I. grafik, içerisinden bir saat süreyle N_2 geçmiş 2.5×10^{-3} M pH=1.00 (HCl) tiyoninin puls polarogramıdır. -0.8 V. ile -1.0 V. arasında yapılan taramada herhangi bir pik'e rastalanılmamıştır. Bu bize ortamdaki oksijenin de uzaklaştırıldığını göstermektedir. Daha sonra bu çözelti zerine 10^{-5} M H_2O_2 ekleyip bu arada sisteme giren oksijen uzaklaştırıldıktan sonra çekilen ikinci bir puls polarogramda (II), -0.9 V. civarında belirgin bir pikin oluştuğu gözlendi. Yeniden alınan 2.5×10^{-3} M tiyoninden tekrar azot gazı geçirilip oksijen uzaklaştırıldıktan sonra, bu sefer 15 saniye süreyle görünür ışıkla ışıma yapılıp puls polarogram çekildi(III). Fotokimyasal deneylerde, oluşan H_2O_2 nin geri döndüğü bilindiği için ışımadan hemen sonra puls polarogram çekilip deney bir dakika içinde tamamlandı. Oluşan H_2O_2 nin kaybolduğunu görmek içinde, ışımadan 20 dakika sonra puls polarogram yeniden çekildi (IV).

Fotoindirgenme hızı çözelti seyreltikçe artmaktadır (3.4.1.)

Yani çözelti seyreltikçe ışıma sonucunda daha çok H_2O_2 oluşmaktadır. 2.5×10^{-3} M ve 2.5×10^{-4} M pH=1.00 tiyonin çözeltisiyle yapılan çalışmalar sonucunda sıra ile 1.23×10^{-5} M ve 3.7×10^{-5} M H_2O_2 oluştuğu görülmektedir (şekil 33).



ŞEKİL 32 EKLEME VE İŞİMA İLE OLUŞTURULAN H_2O_2 NİN PULS POLAROGRAMLARI



ŞEKİL 33. DEĞİŞİK KONSANTRASYONLARDA İŞİMA İLE OLUŞTURULAN H_2O_2 NİN PULS POLAROGRAMLARI

4. SONUÇLARIN YORUMLANMASI

Deney sonuçlarının yorumuna geçmeden önce, üzerinde detaylı olarak tartışılması gereken bir konu, çözeltide bulunabilecek safsızlıklardır. Tiyoninin bazı özellikleri ve olayları açıklamadan önce, fotokimyasal deneylerde kullanılan su ve diğer bileşiklerden gelebilecek olan safsızlıkların etkisinin iyice belirlenmesi gerekir.

Kullanılan üç kere damıtılmış suyun iletkenliği $1 \mu\text{mho}$ olarak bulundu. Damıtma işlemi, hava atmosferinde yapıldığından havadaki CO_2 'nin suda çözünmesinden oluşan H^+ ve HCO_3^- iyonlarından dolayı suyun en az, $0.7 \mu\text{mho}$ luk bir iletkenliği vardır. Geride kalan $0.3 \mu\text{mho}$ luk bir iletkenlik ise, suda genellikle rastlanan Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Cl^- ve $\text{SO}_4^{=}$ gibi iyonlardan dolayıdır. Bütün bu iyonların tiyoninin indirgenmesine bir etkide bulunmadığı bilinmektedir.

Fotokimyasal deneylerin yapıldığı çözeltide tiyonini indirgeyici iyonların bulunabileceği düşüncesiyle sayfa 75 de anlatılan deney yapıldı. Yapılan deneyde, önceleri foto etki göstermiyen tiyonin çözeltisi içerisinden hava akımı geçirildiğinde foto etki göstermeye başladığı görüldü. Ortamda eğer indirgen iyonlar bulunuyorsa, bunların hava ile yüksek değerliklerine yükseltgenip, indirgen etkilerini kaybetmeleri gerekir. İçerisinden geçirilen hava akımıyla, çözeltinin foto etki göstermeye başlaması, ortamda indirgeyici etki gösterebilen iyonların olmadığını bir kanıtıdır. Tiyoninin kristallerinden veya kullanılan asitlerden gelebilecek safsızlıklar için de aynı düşünce geçerlidir. Bunlar da aynı şekilde hava ile yükseltgenirler.

Safsızlıkları tamamen ortadan kaldırmak olanağı yoktur. Yalnız bulunan iyonların konsantrasyonları çok düşük olduğundan bir etkide bulunamayacağı açıktır. Eser madde analizinde kullanılan yeni tekniklerden biri de, puls polarografisidir. 10^{-8} - 10^{-7} M konsantrasyona kadar ölçüm, bu cihazla yapılabilir. Tiyoninin çekilen puls polarogramlarında, indirgen maddelere rastlanılmamıştır. Tiyonin'in yapılan fotokimyasal indirgenmesi sonucunda %0.88 miktarı leyko durumuna dönüşmektedir (Ek IV). Ortamdaki safsızlıklar, eğer bulunuyor ise, 10^{-7} M civarında olacağından, 1.25×10^{-5} M civarındaki leykoyu oluşturamayacağı açıktır.

Sayfa 101 de çıkarılan hız denklemi, çeşitli değişkenlerin etkisi altındaki fotokimyasal hücredeki, potansiyel değişmelerini açıklamaktadır. Uzun süreli ışınım sonucunda bu hız denklemi aşağıdaki duruma dönüşür:

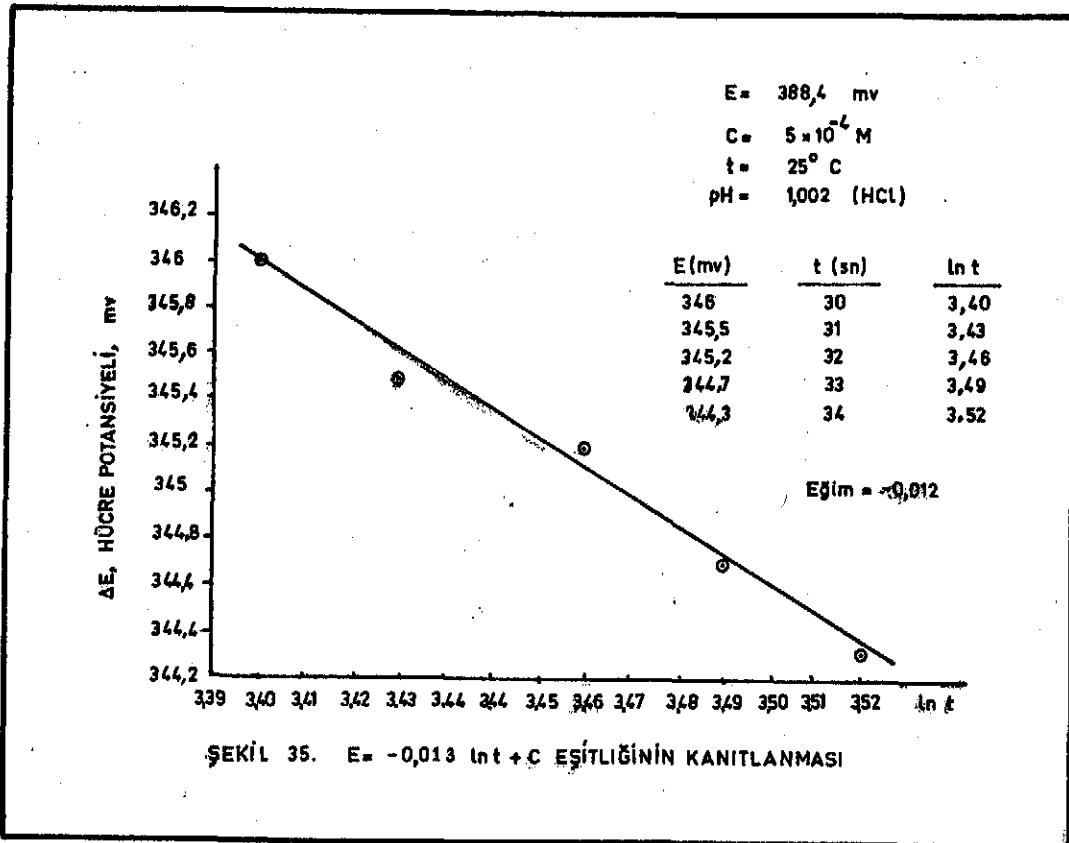
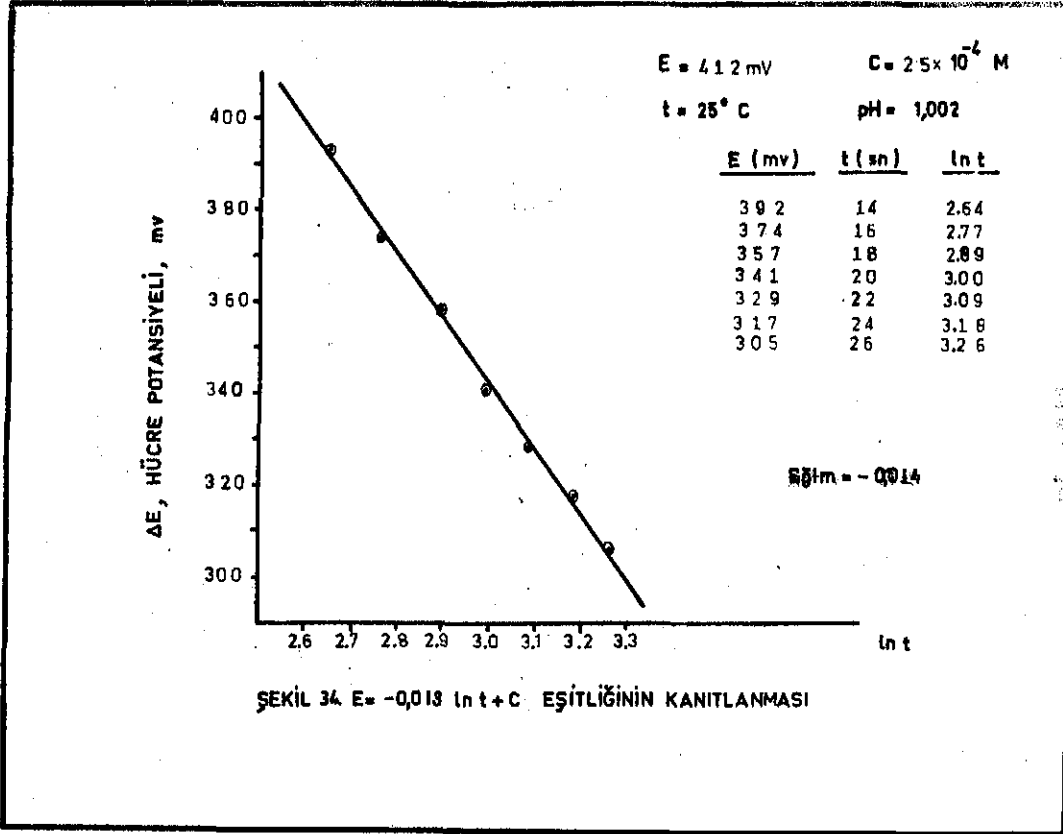
$$dE/dt = - \frac{(0.013)}{t} \quad (4-1)$$

Bu eşitlikle leyko konsantrasyonunun, LTH, başlangıçtaki leyko konsantrasyonundan, LTH_0 , çok büyük olduğu kabul edilmiştir. Bu ifadenin integre edilmesiyle:

$$E = - 0.013 \ln t + C \text{ elde edilir.} \quad (4-2)$$

Bu eşitliğe göre, uzun süreli ışınım sonucunda E ye karşı $\ln t$ nin grafiği bir doğru olup negatif bir eğime sahiptir.

Ortamda tiyonini indirgeyici iyonların bulunduğu kabul edilirse, tiyoninin indirgenmesi süresince onların da azalması gerekir. Bunun sonucunda da E'nin sabit bir değer alması gerekir. Fakat potansiyelin ışınım süresince devamlı değiştiği görülmektedir. Yapılan deneylerin sonucu, şekil 34-35 de gösterilmiştir. Bunların hiç birinde, E'ye karşı



In t grafiklerinde oluşan doğruların büyük t değerlerinde bozulmadığı görülmektedir. Bundan dolayı da tiyoninin indirgenmesine ortamda bulunabilecek safsızlıkların sebep olamayacağı açıklanmış olur.

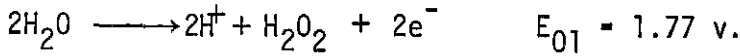
Üzerinde düşünülmesi gereken bir başka nokta da ölçme süresince homojenliğin sağlanıp sağlanmadığıdır. Bunun için fotokimyasal deneylerde kullanılan hücrenin geometrisi, yapılacak çalışma için en uygun bir şekilde düzenlendi. Sayfa 50'de açıklanan ve sayfa 51'de şekli bulunan hücredeki, 2-3 ml tiyonin çözeltisinin homojenliği, içerisinden geçirilen saf azot gazı ile sağlandı. Azot gazı hızı çoğaltılıp indirgenme hızına olan etkisi incelendiğinde bir değişiklik olmadığı görüldü. Yalnız azot gazı geçişinin çok hızlı olması, çözeltinin hücreden dışarıya çıkması ve aynı zamanda oluşacak gaz basıncından dolayı da hücrenin kırılması açısından mahzurludur.

Fotokimyasal deneylerin tartışmasına dönersek; uygun bir çözeltide görünür ışık altında fotoindirgenme elde edebilmek için, genel olarak ortama indirgen madde eklenir. Tiyazin boyar maddelerinde ise sulu çözeltilerinde görünür ışık altında fotoindirgenmeyi oluşturabilmek için ortama başka bir indirgen madde eklemeye gerek yoktur. Fotoindirgenmede suyun indirgen olabileceği düşüncesi, üzerinde araştırma yapmaya neden olabilecek bir konudur.

200 nm altındaki ışımayı su, önemli bir ölçüde absorplar. Su buharlarının spektrumu devamlılık gösterip ilk pik 165 nm de oluşur. Bu dalga boyu bölgesinde aşağıda gösterilen her iki birincil reaksiyonlar için yeterli enerji sağlanmaktadır.



Görünür ışımının bir fotonun enerjisi 40 kkal civarında olduğundan, yukarıdaki reaksiyonların oluşması için görünür ışık enerjisinin yeterli olamayacağı açıktır. Diğer bir olasılık ise aşağıda gösterilen redoks reaksiyonudur.



Bu yarı potansiyellerin toplamı $E = -1.207$ voltuttur. Ek II de gösterildiği gibi $\text{pH} = 1$ de $E = -1.027$ v olup 47.67 kkal'e eşittir.

Sayfa 65 deki etki spektrumu incelendiğinde fotokimyasal reaksiyonlarda etkili olan ışık enerjisinin 47,6 kkal'e karşılık olan dalga boyu bölgesine düştüğü görülür. Ancak reaksiyonun triplet üzerinden yürüdüğü bilinmektedir ve bunun enerjisi 39 kkal dir. Bu ise redoks reaksiyonunun oluşabilmesi için yeterli değildir. Öyleyse tiyoninin fotokimyasal reaksiyonunun oluşabilmesi için en az iki fotonun transferi gerekmektedir. İki fotonun transfer olasılığı, diğer araştırmacılar tarafından (45,46,61) dikkate alınmadığı görülmektedir. Bunun nedeni de, bir molekülün iki fotonu aynı anda absorplıyamıyacağı düşüncesiydi. Bunları şimdilik bırakarak, aşağıdaki soruları cevaplamağa çalışmak gerekir:

- 1) Bu redoks reaksiyonu hakikaten oluşuyormu?
- 2) Eğer oluşuyorsa, hangi ara kademelerden geçmektedir?
- 3) Eğer redoks reaksiyonu oluşuyorsa gerekli enerji hangi mekanizmaya göre ve nasıl elde edilmektedir.

Bu soruların açıklığına kavuşması için, yapılmış olan deney ve sonuçlar, üzerinde tartışılması gereken ilk konudur. Sorular, redoks reaksiyonlar ile ilgili olduğundan, deneysel çalışma için elektrokimyasal metodlar seçildi. Yarı hücrelerden biri tiyonin-leyko tiyonin sistemi olup, diğer hücreyi kalomel elektrot oluşturdu. Görünür ışık etkisi altında kalan tiyonin-leyko tiyonin sisteminin hücre potansiyelinin, konsantrasyonların değişmesinden dolayı, azaldığı görüldü.

Tiyoninin çözeltide yalnız monomer şeklinde değil dimer, trimer ve polimer şeklinde bulunduğu bilinmektedir. Monomerin absorpsiyon maksimumu 600 nm de dimerin ki ise 560 nm dedir. Etki spektrumu incelendiğinde; foto indirgenme hızının en çok 580-620 nm (sayfa 65) arasında olduğu görülür. Bu değerlerden düşük ve büyük dalga boylarında, foto etki yavaşca azalmaktadır. Bu neticeler, foto etkin halin dimer olmayıp monomer olduğunu açıkca ortaya koyar.

Monomer veya dimer şekillerinden hangisinin fotoaktif olduğu, çözeltiyi hidroklorik ve sülfürik asitle yapılan asitlendirmelerle de incelendi. Eklenen hidroklorik asitin polimerizasyona yardımcı olduğu, sülfürik asitin ise bir etkisi olmadığı bilinmektedir. Her iki asitle asitlendirilmiş tiyonin çözeltileriyle yapılan fotoindergenme deneylerinde (3.4.3) indirgenme hızında bir değişiklik görülmedi. Yani ortamdaki asitin, hidroklorik veya sülfürik asit olması önemli bir etken değildir. Burada da, polimerize halin fotoindergenmede önemli olmadığı anlaşılmış olur.

Tiyoninin temel seviyedeki elektronları, görünür ışığın etkisi altında yukarı enerji seviyelerine uyarılırlar. Bu uyarımın

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi olduğu literatürde tartışılmıştır (67,70). Tiyoninin singlet uyarılmış seviyelerinde elektronların kalış süresi çok kısa olduğundan fotokimyasal reaksiyonların bu basamaktan olması beklenmez. Bununla beraber sistemler arası geçiş sonucunda elektronlar, singlet uyarılmış seviyeye geçerler. Bu seviyedeki kalış süresi fotokimyasal reaksiyonların oluşabilmesi için yeterlidir. Bu olay flaş fotoliz tekniğiyle yapılan spektrofotometrik çalışmalar sonucunda Parker (61) ve Kramer (67-70) tarafından ispat edilmiştir.

Tam bir fotokimyasal olayda aktivasyon, sıcaklığa bağlı değildir. Bundan dolayı da aktivasyon hızına sıcaklık etkisi yoktur. Sıcaklık artması ile, fotokimyasal reaksiyon hızındaki artış, aktivasyon olaylarını takip eden termik reaksiyonlardan dolayıdır. Kısım (3.4.4.) da açıklandığı gibi sıcaklığın fotoindirgenme hızına etkisi görülmektedir. Bu bize ışık etkisi olmayan durumlardaki reaksiyonların varlığını açıklamaktadır. Sıcaklığın artışı ile çözeltideki çarpışmaların sayısında artış olacağından karanlıkta oluşan reaksiyonların hızında bir artış olması beklenir. Uyarılmış parçacıkların çarpışmasıyla oluşan reaksiyon hızındaki artış aynı düşünceyle kabul edilebilir. Sıcaklık etkisiyle oluşan fotoindirgenme hızındaki artışa, dimerlerin sıcaklık ile olan dissosiyasyonu sonucunda oluşan monomerlerin sebep olabileceği düşünülebilir. Fakat dimerlerin oluşma enerjileri bilinmediğinden kesin bir neticeye erişme olanağı da yoktur. Eğer bu bilgiyi edinebilseydik dissosiyasyon sabiti olan K_d 'yi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ifade edebilirdik. Daha önceki çalışmalarda olduğu gibi bu çalışmada da sıcaklık etkisi üzerinde çok durulmadığından daha ileri bir yorum yapılmayacaktır.

Fotoindirgenme hızının seyrelmeyle arttığı yapılan deneyler (3.4.1.) sonucunda anlaşıldı, bu, uyarılmış molekülün temel seviyedeki moleküle enerji transferi oluşu şeklinde açıklanabilir. Derişik çözeltilerde uyarılmış molekülün, enerjisini çarpışmalar yoluyla komşu moleküllere aktarma olasılığı daha fazladır. Ancak bu enerji transferi daha ziyade derece düşmesidir (degradation). Çünkü burada enerji verici, fotoativitesini kaybederken, alıcının fotoaktif hale gelmesi olasılığı çok az veya hiç yoktur. Bunun sebebi ise, uyarılmış molekülün üzerindeki fazla elektronik enerjiyi çarpışmalar yoluyla öteleme, dönme ve titreşim enerjilerine çevirmesidir. Derişik çözeltilerde enerji alıcı, dimer veya trimer olabilir. Bu moleküller foto aktif olmadığından bu enerji transferi "degradation" olayı olarak kabul edilir.

Seyrelme ile fotoindirgenme hızının ve A_{600}/A_{560} absorban oranının arttığı (3.4.9.) görüldü. Absorbans oranının artmasıyla monomer derişiminin de arttığı gözönünde tutularak seyrelme ile monomerin, dimere göre fazlalaştığı ortaya çıkar.

Seyrelme ile monomerin dimere göre bağıl konsantrasyonu artmakta ise de, mutlak konsantrasyonu, hakikatte azalmaktadır. Bu ifadenin doğruluğunu aşağıdaki hesaplama ve açıklama kanıtlayacaktır:

27°C deki dimerleşme sabiti Vetter ve Bardeleben tarafından (81) verilmektedir.

$$K = \frac{TH_t - C_m}{2C_m^2} \quad (4-3)$$

burada,

TH_t : Tiyoninin toplam konsantrasyonu, (mol/l)

C_m : Monomerin konsantrasyonu, (mol/l)

k : Dimerleşme sabiti, 1.0×10^3 ($l \cdot mol^{-1}$)

Yapılan deneylerde TH_t için 2.5×10^{-3} mol/l alındığında K değeri de yerine yerleştirilip C_m hesaplandığında:

$$C_m = 9 \times 10^{-4} M \text{ bulunur.}$$

Şimdi çözeltiyi tez çalışmalarında kullanılan en büyük seyrelme olan dört defa seyreltelim. Bu yeni $[TH]_t$ değeri için yapılan aynı hesaplamalar sonucunda;

$$C_m = 3 \times 10^{-4} M \text{ bulunur.}$$

Böylece çözelti dört kere seyreltildiğinde, monomer konsantrasyonunun dört değil de, üç kere azaldığı görülür. Buna göre seyrelme sonunda monomer konsantrasyonu artmayıp azalmıştır.

Hidrojen sülfür gazı ile yapılan çalışmalar sonucunda, tiyonin çözeltisinin leyko haline çevrilip fotoaktivitesini kaybettiği görüldü. Bundan anlaşıldığına göre leyko şekli boyanın absorpladığı bölgede fotoaktivite göstermemektedir.

Elektrokimyasal ölçümler ile ışık absorpsiyonu ölçümlerinin uygunluğunu göstermek için aşağıda gösterilen hesaplamalar ve açıklamalar yapıldı:

Hazırlanan tiyonin çözeltisindeki leyko konsantrasyonu çok düşük olduğundan absorpsiyon spektrumunda görülemedi. Sonuç olarak, leyko konsantrasyonu bilinmediğinden, tiyonin-leyko tiyonin sisteminin yarı hücre potansiyeli hesaplanamadı. Bu hesaplamayı yapabilmek için H_2S ile

indirgenmiş çözeltiler kullanıldı. Bu çözeltilerin spektrumlarından tiyonin ve leyko tiyonin konsantrasyonları tayin edildi. (Yapılan deneylerde sadece birinin spektrumu şekil 9 da gösterilmiştir). Ek IV de çıkarılması gösterilen aşağıdaki eşitliği bu değerler yerleştirildi;

$$E = 0.321 - 0.0885 \text{ pH} + 0.0295 \log \frac{[\text{TH}^+]}{[\text{LTH}]} \quad (4-4)$$

Burada, E, kalomel'e karşı hücre potansiyelini göstermektedir. Buradan elde edilen teorik değer. Deneysel neticeler ile karşılaştırıldığında, ölçülen potansiyelin tiyonin-leyko tiyonin sisteminin bir ölçüsü olduğu anlaşıldı. Hesaplamalar Ek V de verilmiştir. Hesaplanan ve deneysel yollarla tayin edilen hücre potansiyeli değerlerinin birbirlerine çok yakın olduğu görülmektedir. Bu, elektrokimyasal ölçümler ile ışık absorpsiyon ölçümlerinin uygunluğunu gösterir.

Tiyonin çözeltisinin potansiyeli ışık etkisi altında azalmaya başlar. Fakat, bu azalma hemen olmaz. Işık etkisi altında potansiyel belli bir süre aynı kalır sonra azalmaya başlar (3.1.).

"Geçikme", diye adlandırılabilen bu sabit potansiyelli sürenin oluşmasının nedenleri olarak üç olasılık düşünülebilir: Bu geçikme, difüzyon ve sıgalarla ilgili olarak bir elektrot etkisinden dolayı olabilir. İkinci olarak, eser miktardaki safsızlıkların da buna bir neden olabileceği düşünülebilir. Üçüncü olarak ise, fotoindirgenmeden önce oluşan ön reaksiyonlar, bu geçikmeye neden olabilir.

Bunlardan birincisinin olup olmadığını anlamak için voltmetrenin giriş empedansı, önüne konulan direnç ile değiştirildi. Giriş empedansı on defa arttırıldığında hücre, aynı hücre potansiyeli üzerinden daha fazla akım çekmeye başladı. Akımın arttırılmasının anlamı, elekt-

roda birim zamanda daha fazla iyonun difüzyon yoluyla gelmesi demektir. Eğer sığa veya difüzyon olayının etkisi bu geçikmeye bir nedense, hücreden çekilen fazla akımının bir etki göstermesi gerekir. Yapılan çeşitli deneyler sonucunda böyle bir etki görülmedi. Böylece, geçikmeye sığa ve difüzyon etkilerinin (elektrot etkileri) neden olmadığı anlaşıldı.

Ortamdaki eser miktardaki safsızlıkların tamamen tükenene kadar , yeni oluşan leyko ile reaksiyona girip geçikmeye neden olması ise ikinci olarak düşünülen bir husustur. Bu safsızlıkların ortamdaki tamamıyla uzaklaştırılması olasılığı olmadığından, bunların az da olsa yükseltgeyici etkileri de hesaba katılmalıdır. Bu takdirde eğride bir kırıklık olması gerekirdi. Ayrıca hızlı bir indirgenmede bu sürenin kısa oluşu da bu görüşün karşısındadır.

Üçüncü olasılık için şunlar düşünülebilir: Geçikme süresinin fotoindirgenme hızına bağlı olduğu (3.1.) yapılan deneyler sonucunda anlaşıldı. "Kısa süreli ışık etkisi" başlıklı deneylerde, elektrokimyasal hücredeki tiyonin çözeltisi kısa süreli ışık etkisine maruz bırakıldığı zaman potansiyel eğrisinin şekli, uzun süreli ışığa sonucunda elde edilenden oldukça farklı olduğu görüldü. Kısa süreli ışıkta ışık kesildikten sonra eğri hemen yatay duruma gelmeyip aynı eğimle bir müddet daha devam etmektedir. Daha sonra eğim azalır, eğri yatay duruma gelmekte, bir müddet sonra da potansiyel artmaya başlamaktadır.

Uzun süreli ışığa sonucunda ise ışık kesildiği zaman potansiyel eğrisi hemen yükselmeye başlamayıp, bir süre yatay olarak devam edip daha sonra artmaya başlamaktadır. Bu , geçikme ve kısa süreli ışığa gibi üç olay bir araya getirildiğinde, indirgenme başlamadan önce

yaşam süresi bir kaç saniye olan ara ürünün oluşması gerektiği ortaya çıkar. Geçikme süresiyle ölçülen bu ara ürünün oluşma hızı, fotoindirgenme hızıyla da orantılıdır. Bu ara ürün oluştuğundan sonra indirgenme başlar ve potansiyel eğrisinde azalma gözlenir.

Oluşan ara ürün sonradan leyko tiyonine indirgendiğine göre ortamda bir indirgen madde olmalıdır. Ortamdaki indirgenin bir an için su olmadığını düşünelim. Çözeltide sudan başka, klorür anyonları ve bazı safsızlıklar bulunmaktadır. Herne kadar safsızlıkların miktarı en düşük ölçüde tutulmak için gayret sarfedildiyse de tamamıyla ortamdaki uzaklaştırmak olanağı yoktur. Bunların etkisi yapılan deneylerde incelendi:

Sülfürik asit ile asitlendirilmiş tiyonin çözeltisi üzerine eklenen klorür iyonları ile fotindirgenme hızında bir farklılık görülmedi (3.4.8.). Böylece klorür iyonlarının indirgen olarak davranma olasılığı ortadan kaldırılmış olmaktadır. Safsızlıkların etkisinin araştırılmasında ise, BDH pro analizi tiyonin kristalleri üç kere damıtılmış suda bir kaç defa yeniden kristallendirildi. Böylece bir, üç ve beş kere kristallendirilmiş üç değişik tiyonin kristalleri elde edildi. Bu kristallerden hazırlanan üç değişik çözelti, aynı şartlar altında denendiği zaman fotoindirgenme hızlarında bir farklılık olmadığı görüldü. Bu üç değişik çözeltideki farklılığın, safsızlıkların konsantrasyonu olduğu kabul edilirse, bu safsızlıkların indirgen etki göstermediği ortaya çıkar.

Bununla beraber safsızlıkların etkisi başka bir açıdan da incelendi. Tiyonin çözeltisine bir kaç damla doymuş potasyum iyodür çözeltisi eklendi (3.4.7.). Bu eklemenin nedeni, iyodür iyonunun yörünge

ile spin kenetlenmesini şiddetlendirip singlet-triplet geçiş olasılığını artırmasıdır. Safsızlıklar tarafından ortaya konulabilecek etkiye benzeyen bir netice verebilecek bu ekleyiş sonucunda, fotoindirgenme hızında hiç bir değişiklik olmadı. I^- ün fotoindirgenme hızına bir etkide bulunmamasına rağmen, uyarılmış (excited) kompleks'in (S), iyodür iyonları tarafından söndürülüp temel seviyeye dönüşü sağlanacağından, fotoindirgenme hızında azalmaya neden olacağı düşünülebilir. Prensip olarak bu sönm olasılığı varsa da, her durumda olması şart değildir. Örneğin tiyoninin indirgenmesinde (S), triplet enerjisi iyi delokalize olan büyük bir molekül olup, oldukça kararlıdır. Buna ek olarak, yan gruplar I^- ün halkaya yaklaşıp söndürücü etkisini yapmasına mani olmaktadır. Yani (S) ara ürününün geçici orbitallerine iyodür iyonlarının yaklaşması sterik olarak perdelenmiştir.

Böylece, "iyodürün bir etkisi yoksa safsızlıkların da olamaz", sonucuna varılır. Geriye yalnız indirgen etki gösterebilen su kalmaktadır. Eğer su indirgen ise reaksiyon sonucunda geriye OH radikalleri kalmalıdır. Bu OH. radikalleri de birbirleriyle veya su molekülüyle reaksiyona girip:



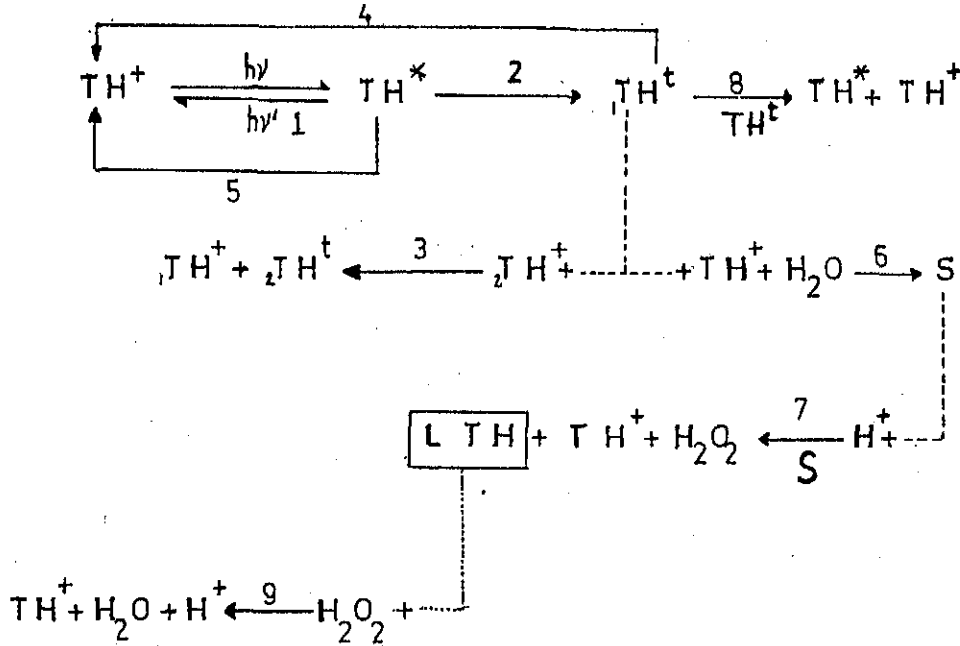
H_2O_2 'yi oluşturacaktır. Böylece, tiyoninin indirgenmesi süresince oluşan leykonun yanı sıra H_2O_2 de oluşmaktadır. Bu noktada elimizde çok fazla referans yoktur. Yalnız H_2O_2 nin tamponlu çözeltide oluşabileceği Japon çalışmacılar tarafından ileri sürülmüştür (14,15,45,46,47,74).. Ayrıca asidik ortamda tiyoninin bu tip bir reaksiyonda n-metil türevlerinden metilen mavisi ile çalışan Somer (17) H_2O_2 nin oluştuğunu söylemektedir. Bütün bu çalışmalarda H_2O_2 deneysel olarak kanıtlanmamıştır.

Fotokimyasal indirgenme mekanizmasında oluştuğunu ileri sürdüğümüz hidrojen peroksit, puls polarografisi ile tayin edildi. Normal polarografi ile hidrojen peroksit tayinleri yüksek konsantrasyonlarda yapılabilir (82). Ancak hidrojen peroksit konsantrasyonu 10^{-5} - 10^{-6} M kadar düşük olduğunda, normal polarografi yetersiz kalmaktadır. Puls polarografisi, normal polarografiye göre ileri bir teknik olup, eser maddelerde analizlerinde son yıllarda sık sık kullanılmaya başlanılmıştır.

Belli konsantrasyonlardaki hidrojen peroksitlerle asidik tityoninli ortamda elde edilen kalibrasyon eğrisinin yardımıyla, fotokimyasal indirgenme sonucunda 2.5×10^{-3} M tityoninde, 2.3×10^{-5} M H_2O_2 ; 5.5×10^{-4} M tityoninde ise 3.7×10^{-5} M H_2O_2 oluştuğu görüldü. Her iki çözeltinin de pH'sı 1.00 idi. -0.92 V tiki pikin büyümesiyle oluştuğu anlaşılan hidrojen peroksit, belli bir süre sonra geri döndüğünden, deneyler bu husus dikkate alınarak yapıldı. Potansiyelin zamana karşı olan değişmesini gösteren eğriler incelendiğinde 20 dakika sonra potansiyel eski durumuna geldiği görülmektedir (Şekil 32). Yani oluşan hidrojen peroksit, karanlıkta tityoyu yükseltgeyip geri dönüş reaksiyonu oluşmaktadır. Bu reaksiyonun oluştuğu, hidrojen peroksit oluşumu görüldükten 20 dakika sonra çekilen puls polarogramlarında hidrojen peroksit için pikin kaybolmasıyla kanıtlanmıştır (Şekil 32).

Önce oluşup sonra kaybolan bu pikin semitiyonin de olabileceği düşüncesi akla gelebilir. Tityoninin ilk indirgenme basamağı olan bu ara ürüne ait pikin polarogramın neresinde olduğu araştırıldı. Bu iş için hidrojen sülfür gazıyla yapılan çalışmalarda, semitiyoninin -0.16 V ta oluştuğu görüldü (Şekil 16).

Fotokimyasal indirgenme reaksiyonu sonucunda oluşan hidrojen peroksit ve geri dönüş reaksiyonu gösterildikten sonra, artık bir reaksiyon mekanizması şeması ileri sürülebilir.



TH⁺ : Asidik çözelti içindeki derişik tiyonin

TH^{*} : İlk uyarılmış singlet tiyonin

TH^t : İlk triplet seviyedeki tiyonin

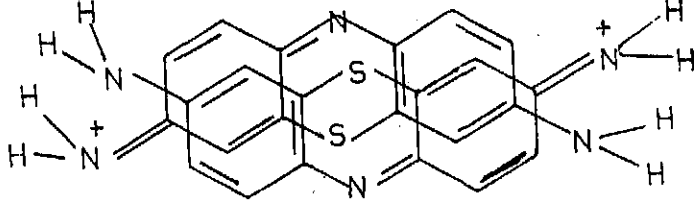
LTH : Leyko tiyonin

S : TH⁺ ve TH^t den oluşan uyarılmış kompleks

Böylelikle sayfa 83 de sorulan soruların da cevapları verilmiş olacaktır.

Reaksiyon 6 kompleks oluşturma reaksiyonudur. Bu ara ürünün varlığını kanıtlıyacak yeterli bilgiye sahip değiliz. Bununla beraber, ışık kapatıldıktan sonra reaksiyonun bir kaç saniye daha devam edebilmesi için böyle bir ara ürünün olması gerekmektedir.

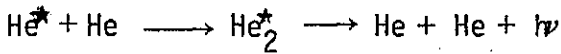
Uyarılmış tiyonin, üzerindeki fazla enerjiyi uyarılmış bir kompleks olan, S'e transfer eder. S için şöyle bir yapı düşünülebilir:



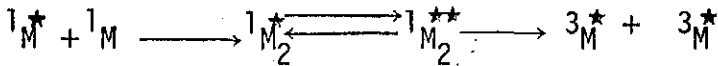
Orbitallerinin çakışmasına (overlap) en fazla olanak sağlayan bu yapıyla uyarma enerjisinin aktarımı da oldukça kolaydır ve en kararlı bir durumu gösterir.

Buna benzer bir yapı uyarılmamış dimer için ileri sürülmüştür (95). Bu yapının seçilmesindeki nedenlerden biri de en fazla enerji transferine olanak sağladığından uzun ömürlü olması ve böylece uyarılmış molekülün uzun olan yaşam süresi sonucunda reaksiyona girebilme için zaman bulabilmesidir.

Literatürde rastlanan yukarıdaki düşünceleri destekleyici araştırmalarda, fotokimyasal bazı reaksiyonlarda, uyarılmış dimerlerin oluştuğu ileri sürülmüştür. Örneğin Stevens (96) uyarılmış ve uyarılmamış soy gaz atomlarının çarpışmalar yoluyla uyarılmış dimeri oluşturduğunu ileri sürmüştür:



Buna benzer bir çalışma yapan Colpa (97), uyarılmış singlet seviyedeki molekül ile temel seviyedeki molekülün birleşmesiyle uyarılmış dimerin oluşabileceğini belirtmiştir.



Burada:

- 1_M^* : Uyarılmış singlet
- 1_M : Temel seviyede
- $1_{M_2}^{**}$: Uyarılmış singlet dimer
- 3_M^* : Triplet seviyede

Uyarılmış dimer, ikinci bir uyarılmış singlet dimere çevrilmektedir. Bu singlet dimer ise iki triplet seviyedeki moleküle ayrışır. Enerji açısından bu mekanizmanın antrasen için olanağı vardır. Antrasenin en düşük uyarılmış singlet seviyesi, en düşük uyarılmış triplet seviyelerin enerjisinin hemen hemen iki katına sahiptir.

Polar olmayan çözücülerde çalışan Beens ve Keller (98) hayat süresi bir saniye civarında bulunan uyarılmış yük-transfer komplekslerinin oluştuğunu ileri sürmüştür. Yük-transfer kompleksinde moleküllerden biri elektron verici diğeri ise alıcıdır. Bundan dolayı aynı iki molekülün böyle bir kompleks oluşturamayacağı fikri doğmaktaysa da yapılan çalışmalarda olabileceği belirtilmiştir (99-100). Büyük ve polar bir molekül olan tiyonin içinde uyarılmış dimer oluşumu fikri bu çalışmaların ışığı altında oldukça kuvvetlidir.

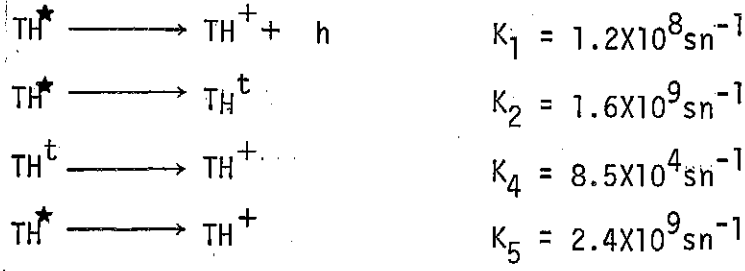
Sayfa 83 de enerjinin hangi ve nasıl bir mekanizmayla elde edildiği sorulmaktaydı. Fotoindirgenme için kullanılan kırmızı ışığın bir fotonunun enerjisinin yeterli olmadığı daha önce belirtilmişti. Gerekli olan fazla enerji kırmızı ışıktan alınan ikinci fotondan sağlanmaktadır. Bu olasılık daha önceki çalışmacılar tarafından düşünülmemiştir.

Fotoindirgenmenin oluşabilmesi için bir S'in enerjisi yeterli değildir. Ayrıca oldukça kısa hayat süresi olan S molekülünün ikinci fotonu absorplaması da beklenmez. Böylece bu reaksiyon için bir değil de iki S molekülünün gerekli olduğu ortaya çıkar. Bu iki S molekülünün toplam etkisi ise, iki fotonun absorpsiyonuna eşdeğerdir.

Kolaylık olması için gelen fotonların hepsinin absorplandığı kabul edilir. Bu aynı zamanda oldukça geçerli ve makul bir düşüncedir. Ayrıca, fotonların absorpsiyonu sonucunda elde edilen uyarılmış singletlerin triplet hale dönüştüğü kabul edilir. Bunların sonucu olarak, tripletlerin konsantrasyonu gelen ışığın şiddeti ile orantılı olmalıdır.

Yukarıdaki düşüncelerin ışığı altında tiyonin tripletlerinin yaklaşık konsantrasyonları ilk anda $10^{-5} - 10^{-6}M$ gibi görülürse de; tiyonin tripletleri hücre hacminin her tarafına dağılmadığından doğru değildir. Ek-III de detaylı bir şekilde açıklandığı gibi tripletler hücrenin ışık gören kısımlarında oluşur. Toplam hücre hacmiyle tripletlerin oluştuğu hacmin oranı 10^3 civarında olduğundan tripletlerin konsantrasyonları $10^{-3} - 10^{-4}M$ 'e yükselir. Çok kısa olan hayat süreleri gözönünde tutularak eğer tiyonin tripletlerinin (TH^{+t}) konsantrasyonu $10^{-7}M$ kadar düşük olsaydı, tripletlerden oluşturulan (reaksiyon 6) S'in yapmış olduğu ikinci dereceden 7. reaksiyonun 4 No.lu reaksiyon ile tamamiyle önlenmesi gerekirdi. Fakat TH^t 'nin yüksek olan konsantrasyonu 6 ve 7 No.lu reaksiyonların oluşmasına olanak sağlar.

1.2.4. ve 5. reaksiyonların hız sabitleri ancak flaş fotoliz çalışmaları sonucunda elde edilebilir. Kramer ve Maute (67) aşağıdaki reaksiyonlar için karşılıklarında gösterilen hız sabitlerini bulmuşlardır:



8. reaksiyon triplet-triplet yok edilme (annihilation) reaksiyonudur. Katı organik kristallerde iyi bilinir. Parker ve Hatchard (101, 102.103) piren, naftalin ve antresen gibi maddelerin çözeltilerinde gözlenen gecikmiş floresansın, triplet-triplet yok edilme reaksiyonundan dolayı olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca çözeltideki triplet seviyelerin moleküler çarpışmasının, triplet seviyelerin difüzyon kontrollü sönümüne sebep olduğu bilinmektedir (104). Konsantrasyon arttıkça hızda görülen azalma, ışık absorpsiyonunun çok küçük bir hacimde olmasından dolayı 8. reaksiyonun geçerli bir reaksiyon olduğunu gösterir. Konsantrasyona bağlı olan diğer bir reaksiyonda enerji transferlerinin rol oynadığı 3. reaksiyondur. Yüksek konsantrasyonlarda transfer olayının kolaylaşmasından dolayı, yok edilme reaksiyon olasılığının arttığı görülür. Ara ürün S'in olduğu 6. reaksiyon ile 3. reaksiyon birbirleriyle yarışmaktadır.

Deney sonuçlarına göre, bir geri dönüş reaksiyonu gerekmektedir. Bu da 9. reaksiyondur. Işık kapatıldıktan sonra potansiyel artmakta ve hemen hemen ilk değerini bulmaktadır. Potansiyelin yeniden eski değerini alabilmesi için 9. reaksiyonun oluşması gerekir.

Tripletlerin hayat süreleri çok kısa olduğundan, oluşan tripletlerin ışık açıkken kararlı bir duruma eriştikleri kabul edilebilir. Bunu takip eden saniyeler içinde oluşan uyarılmış kompleks S'in konsan-

rasyonunun da bu analizdeki hata sınırı içinde sabit olduğu kabul edilebilir. Böylece reaksiyon hızları için kabaca değerler bulunabilir. Bunun için önce, tiyonin tripletlerinin kararlı durumdaki konsantrasyonu hesaplanmalıdır.

Fotokimyasal deneylerde, gelen ışığın şiddeti $2,5 \times 10^{-5}$ Einstein/Sn olup, $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ ($5 \times 10^{-6} \text{ lt}$) lik bir hacimde absorplandı. Bu, ışık düşen alanı $0,5 \text{ cm}^2$, kalınlığı 10^{-2} cm olan bir tabakanın oluşturduğu hacme eşittir (Ek III). Normal birinci dereceden bozunmaya, yok edilme reaksiyonlarının üstün gelebilmesi için $k_8 [TH^t]^2 > k_4 [TH^t]$ olması gerekir. Kararlı durumda yok edilme reaksiyonlarının üstün geldiği kabul edilirse

$$\frac{d [TH^t]}{dt} = \frac{I}{V} - k_8 [TH^t]^2_{kd} = 0 \quad (4-5)$$

$$[TH^t]_{kd} = \left(\frac{I/V}{k_8} \right)^{1/2} \quad (4-6)$$

Burada

I : Işık şiddeti

V : Işığın içinden geçtiği hacim

k_d : (alt yazılıştta) kararlı durum (steady state)

TH^t : Tiyonin tripletleri

Yukarıdaki değerler yerlerine yerleştirildiğinde:

$$[TH^t]_{kd} = \left(\frac{I/V}{k_8} \right)^{1/2} = \left(\frac{2,5 \times 10^{-5} / 5 \times 10^{-6}}{k_8} \right)^{1/2} \leq \frac{I/V}{k_4} \quad (4-7)$$

$k_4 = 8,5 \times 10^4$ değeri bilinmekteydi.

$$\frac{I/V}{k_4} = \frac{2,5 \times 10^{-5} / 5 \times 10^{-6}}{8,5 \times 10^4} \cong 5,88 \times 10^{-5} \quad (4-8)$$

elde edilir. k_8 'in üstün gelebilmesi için yukarıdaki işlemler sonucunda $k_8 > 1.44 \times 10^9$ olması gerekir. Böylece triplet-triplet yok edilmenin difüzyon kontrollü olduğu ortaya çıkar. Enerji transferlerini gösteren 3. reaksiyonun, hakikatte difüzyon hızının artmasına yardım ettiği kabul edilirse k_8 için 3×10^9 'ın makul bir değer olduğu ortaya çıkar.

Yalnız indirgenme hızı değil, potansiyelin değişme hızının da hesaplanması gerekir.

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d}{dt} \left(0.013 \ln \frac{[TH]}{[LTH]} \right) = \frac{0.013}{[LTH]} \frac{d[LTH]}{dt} \quad (4-9)$$

Burada LTH, leyko tiyonini göstermektedir. Reaksiyon süresince tiyonin konsantrasyonundaki değişme ihmal edilirse, [TH] sabit olarak kabul edilebilir.

Öyleyse:

$$\frac{d[LTH]}{dt} = k_7 [S]^2 - k_9 [LTH] [H_2O_2] \quad (4-10)$$

$$[H_2O_2] = [LTH - LTH_0] \quad (4-11)$$

LTH_0 , leykonun başlangıç konsantrasyonudur.

$$\frac{d[LTH]}{dt} = k_7 [S]^2 - k_9 [LTH] [LTH - LTH_0] \quad (4-12)$$

Geri dönüş reaksiyonu 10-15 dakikada ve ilk indirgenme reaksiyonu 10-15 saniyede olduğundan, ikinci terim ihmal edilebilir. S'in değişmediği kabul edilen kararlı durum konsantrasyonu $[S]_k$ ile gösterilirse leyko tiyonin için aşağıdaki eşitlikler yazılabilir:

$$\frac{d[LTH]}{dt} = k_7 [S]^2 \quad (4-13)$$

$$d[LTH] = k_7 [S]_k^2 \int_0^t dt \quad (4-14)$$

bu integral alınır

$$[LTH] = [LTH_0] + k_7 [S]_k^2 t \quad (4-15)$$

$$\frac{d[S]}{dt} = k'_6 [TH^+] [TH^t] - k_7 [S]^2 \quad (4-16)$$

Yukarıdaki eşitlikte H_2O 'nun konsantrasyonu, k_6 'nın içine alınmıştır.

Kararlı durumda $d[S]/dt = 0$ olduğundan $[S] = [S]_k$ alınabilir.

$$[S]_k = \left(\frac{k'_6 [TH^+] [TH^t]}{k_7} \right)^{1/2} \quad (4-17)$$

Burada $[S]_k$ konsantrasyonu, fotoindirgenmenin olduğu ve ışığın düştüğü hacim parçası V 'ye karşılıktır. S oluşur oluşmaz toplam hacim V_t 'ye göre doğru difüzyon yoluyla yayılmaya başlar. S in hayat süresi uzun olduğundan bütün hacma düzgün bir şekilde dağılır. V den V_t ye difüzyon yoluyla yayıma sonucunda S 'in konsantrasyonu, V/V_t faktörü kadar azalır. Bundan dolayı,

$$[S]_k = \left(\frac{k'_6 [TH^+] [TH^t]}{k_7} \right)^{1/2} \cdot \frac{V}{V_t} \quad (4-18)$$

$$\frac{d[TH^t]}{dt} = I/V - k_8 [TH^t]^2 \quad (4-19)$$

Kararlı durumda: $[TH^t] = [TH^t]_k \quad (4-20)$

ve $\frac{d[TH^t]}{dt} = 0 \quad (4-21)$

$$[TH^t]_k = \left(\frac{I/V}{k_8}\right)^{1/2} \quad (\text{hacmin dar bir tabakası için geçerlidir.}) \quad (4-22)$$

$$[S]_k^2 = \frac{k'_6 [TH] (I/k_8 V)^{1/2}}{k_7} (V/V_t)^2 \quad (4-23)$$

$[S]_k^2$ nin bu değeri (4-15) de yerine konulursa aşağıdaki bağıntı elde edilir:

$$[LTH] = [LTH_0] + k'_6 [TH] (I/k_8 V)^{1/2} (V/V_t)^2 t \quad (4-24)$$

ve

$$d[LTH]/dt = k'_6 [TH] (I/k_8 V)^{1/2} (V/V_t)^2 \quad (4-25)$$

Bu $d[LTH]/dt$ değeri (4-9) da yerine konulduğunda:

$$\frac{dE}{dt} = -0,013 \frac{k'_6 [TH] (I/k_8 V)^{1/2} (V/V_t)^2}{[LTH_0] + k'_6 [TH] (I/k_8 V)^{1/2} (V/V_t)^2 t} \quad (4-26)$$

elde edilir. Paydadaki $[LTH_0]$ terimi, ikinci terimden daha büyük olduğu durumlar için aşağıdaki sonuçlara varılır:

1) Sabit ışık şiddeti altında potansiyelin zamanla değişimi, $[TH]V^{3/2}$ ile orantılıdır. V , $[TH]^{-1}$ ile orantılı olduğundan dE/dt , $[TH]^{-1/2}$ ile orantılı olur. Deneysel neticeler bize potansiyel değişmesinin konsantrasyonla ters orantılı olduğunu göstermektedir (3.4.1.).

2) Zamana karşı potansiyel değişmesi sabit ışık şiddetinde, ışık şiddetinin kare kökü ile orantılıdır. Bu deneysel sonuçlara oldukça yakın bir ifadedir. Yüksek konsantrasyonda ışık şiddetine olan bağımlılığın daha düşük değerlerde kalmasının nedeni ise, enerji transferi olaylarından dolayı yok edilme reaksiyon hızının artmasına bağlanabilir.

3) $[TH]/[LTH]$ oranı arttıkça yani yüksek başlangıç potansiyeli değerlerinde hızın da büyük olduğu eşitlikten anlaşılmaktadır. Deneysel sonuçlar da bunu kanıtlar (3.4.5.).

Yukarıdaki üç ifade paydadaki leyko konsantrasyonunun oldukça sabit kaldığı durumlar için geçerlidir.

Potansiyelin zamana karşı olan değişimi ile tiyonin konsantrasyonu arasında çok basit bir bağıntı yoktur. Örneğin,

$$-dE/dt = a[TH]^b \quad (4-27)$$

şeklinde ifade edilemez. Burada a ve b, sabit değerleri göstermektedir.

(4-26) eşitliğinden başlayarak, paydanın leykoyu gösterdiği dikkate alınıp k_6 ve k_8 de olabilecek değişimler ihmal edildiğinde, eşitlik şu şekilde yazılabilir:

$$-dE/dt = \frac{C_1 [TH] V^{3/2}}{[LTH]} \quad (4-28)$$

Ayrıca $[TH] = C_2/V$ (Ek-III) ve

$$E = C_3 + C_4 \log \frac{[TH]}{[LTH]} - C_5 \text{ pH} \quad (\text{ek-IV})$$

burada $C_1 - C_5$ pozitif sabit değerleri göstermektedir.

Ek III ve IV den alınan değerler (4-28) ile birleştirilince:

$$- \frac{dE}{dt} = \frac{C_6 (10^{C_7 E} + C_8 \text{ pH} - C_9)}{[TH]^{1.5}} \quad (4-29)$$

elde edilen eşitlikteki $C_6 - C_9$ katsayıları, sabit ve pozitif değerleri göstermektedir. (4-29) yaklaşık bir ifade olmakla beraber,

$$-dE/dt = f ([TH], E, \text{pH}) \quad (4-30)$$

olduğunu göstermektedir.

Sabit $[TH]$ ve E değerlerinde yalnız pH'ye bağımlı olan (4-29) denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$-dE/dt = C_1 \cdot 10^{C_2 \text{pH} + C_3} \quad (4-31)$$

Buna göre $-dE/dt$, sabit $[TH]$, E, I ve sıcaklıkta pH ile artar. İfadenin logaritması alındığında:

$$\log (-dE/dt) = C_2 pH + C_4 \quad (4-32)$$

C_2 ve C_4 sabit değerleri göstermektedir. Tablo 6 daki (sayfa 70) verilerden ve (4-32) den anlaşılacağı gibi $-dE/dt$, pH nın artması ile artar. Fakat sabit $[TH]$, E, I ve sıcaklık değerlerinde ve değişik pH larda yapılan ölçümler sonucunda elde edilen değerler, C_2 nin grafiksel yöntemle tayin edilebilmesine yeterli değildir.

Bütün bu 32 eşitlikten elde edilen teorik hesaplamaların sonuçlarıyla deney sonuçları uyum içerisindedir.

Ölçülen hız sabitlerinin değerleri $k_6 = 2 \times 10^7$ l/m-saniye, $k_7 = 1 \times 10^5$ l²/M²-sn ve $k_9 = 3.4 \times 10^3$ l/M-sn olarak bulunmuştur, (Ek III). Bu değerlerin ışığı altında sonuçların büyük bir kısmı açıklanabilir. Bunları sıralarsak:

1) Işık açıldıktan bir-iki saniye sonra kapatılırsa, ara ürün S in kararlı durum konsantrasyonu olan değere erişilmesine karşılık, leyko ilk değerinden pek değişmemiştir. Bundan dolayı leyko tiyoninin oluşması için bir kaç saniye daha zamana gerek vardır.

2) Başlangıçtaki "geçikme", S in oluşmasına bağlanabilir. Işık değişmesindeki, dE/dt , artışa sebep olur. Bunun terside doğrudur.

3) (4-26) No.lu eşitlikten anlaşılacağı gibi potansiyel, ışık şiddetinin kare köküyle orantılı olarak değişir. Deneysel çalışmalarda (3.4.2.) hata sınırları içinde bu bağıntının doğruluğu kanıtlanmıştır.

4) Deney sonuçlarına göre, potansiyeldeki değişme hızı, tiyonin konsantrasyonunun birinci kuvvetiyle ters orantılıdır. (4-26) No.lu eşitliğe ve sayfa 101 deki 1 No.lu açıklamaya göre de bu ters bağımlılık görülmektedir.

5) Yüksek sıcaklıkta H_2O_2 nin bozunduğu ve tiyonin bir takım yan reaksiyonlar oluşturduğu bilinmektedir. Yüksek sıcaklıkta potansiyelde görülen geri dönüşün olmaması, oluşan hidrojen peroksitin ve kısmen de tiyoninin bozunmasından dolayıdır. Bundan dolayı yüksek sıcaklıkta reaksiyon tersinir değildir.

5. YORUMLARIN DERLENMESİ

Görünür ışık etkisiyle tiyoninin su ile oluşturulan indirgenme reaksiyonlarında, enerji transferleri mekanizması araştırıldı. Asidik çözeltide hazırlanan tiyoninin fotoindirgenmesi, elektrokimyasal yöntemlerle incelendi. Elde edilen neticelerin ışığı altında, aşağıdaki sonuçlara varıldı:

- 1) Reaksiyon, uyarılmış dimer üzerinden yürümektedir. Reaksiyon için iki dimer yani iki foton gerekmektedir.
- 2) Enerji transferi şeması sayfa 98 de verilmiştir.
- 3) Tiyonin polimeri ve leyko tiyonin fotoindirgenmede bir rol oynamaz.
- 4) Görünür ışıkla uyarılan tiyonin moleküllerindeki elektron geçişi, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılıktır.
- 5) Fotoindirgenme hızı seyrelme ile artar.
- 6) Fotoindirgenme olaylarında görülen ve sabit potansiyel değerine sahip "gecikme" süresi, difüzyon ve sığalarla ilgili bir elektrot etkisinden dolayı olmayıp, fotoindirgenmede oluşan ön reaksiyonlardan ileri gelir.
- 7) "Gecikme" süresi, fotoindirgenme hızıyla orantılıdır.
- 8) Tiyonin çözeltilerinde fotoindirgenme başlamadan TH^+ ve TH^t den uyarılmış kompleks oluşur. 6 ve 7 reaksiyonlarda "S" ile gösterilen bu ara ürünün hayat süresi birkaç saniyedir.

9) Fotoindirgenme esnasında ise S, leyko haline indirgenmektedir. Safsızlıkların bir etkisi yoktur. Burada indirgen etkiyi H₂O gösterir. İndirgenme sonucunda H₂O₂ oluşur.

10) Işık kapandıktan sonra oluşan H₂O₂ ortamdaki indirgenmiş tiyonini yükseltiyip (reaksiyon 9) geri dönüşü sağlar.

Yüksek sıcaklıkta, fotoindirgenme sonucunda düşen potansiyelin geri dönmemesi ise, H₂O₂ nin bozunması veya tiyoninin oluşturacağı yan reaksiyonlara bağlanabilir.

11) Fotokimyasal hücrede oluşan potansiyel değişmesi, teorik olarak sayfa 101 de verilen (4-26) eşitliği ile ifade edilebilir. Kalitatif olarak bu eşitlik, bütün deneysel sonuçlar ve gözlemler ile uyusmaktadır. Bu eşitlik yardımıyla k₆' değeri (Ek III) ve Sayfa 98 de gösterildiği gibi k₈ değer hesaplandığında:

$$k_6' = 2 \times 10^7 \text{ l/mol-sn}$$

$$k_8 = 3 \times 10^9 \text{ l/mol-sn}$$

bulunmuştur. Bu değerler bir üstel birim (order of magnitude) kadar değişebilir.

12) Ayrıca reaksiyon şemasında geçen k₇ ve k₉ hız sabitleri de Ek III de gösterildiği gibi hesaplanmış ve alttaki değerler bulunmuştur: Bu değerler de bir üstel birim kadar değişebilir.

$$k_7 = 1 \times 10^5 \text{ l}^2/\text{M}^2\text{-sn}$$

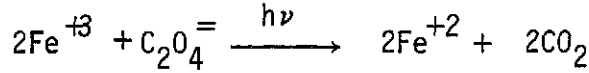
$$k_9 = 3,4 \times 10^3 \text{ l/M-sn}$$

13) Gerek deneysel ve gerekse teorik çalışmaların sonucuna göre, potansiyel değişmesindeki hız, ışık şiddetinin kare köküyle doğru ve tiyonin konsantrasyonunun birinci kuvvetiyle ters orantılıdır.

E K I

Işık Şiddetinin Ölçülmesi

Işık şiddetinin ölçülmesi için potasyum ferri okzalat aktinometresinden faydalanıldı. Oluşan net fotokimyasal reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Burada oluşan Fe (II) miktarı, o-fenontrolin ile vermiş olduğu kompleksin 510 nm de spektrofotometreyle ölçülmesiyle hesaplandı. Bu yöntemin diğer ışık ölçüm yöntemlerine ve diğer aktinometrelere göre birçok avantajı vardır. Bunları şöyle sıralıyabiliriz,

- 1) Kullanılması kolay ve hızlıdır.
- 2) Kuantum verimi kesin olarak bilinmektedir.
- 3) Görünür bölge spektrumunda kullanılabilir.

Deneylerde kullanılacak olan çözeltiler ise:

- 1) Süda hazırlanmış ağırlıkca %0.2 lik 1.10 fenantrolin.
- 2) Tampon çözelti:
 - a. 49.43 gr. susuz sodyum asetat.
 - b. 10 ml derişik H_2SO_4
 - c. Suyla bir litreye tamamlanır
- 3) Fe (III) sülfat çözeltisi, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
 - a. 100 gr. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ [yaklaşık %80 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$]
 - b. 5.5 ml derişik H_2SO_4
 - c. Suyla bir litreye tamamlanır.
- 4) Standart 0.1 M EDTA

- 5) Standart 1.2 M $K_2C_2O_4$
- 6) 0.1 M H_2SO_4 içinde 0.08 M $FeSO_4$ çözeltisi
- 7) Standart 0.1 M potasyum kromat çözeltisi
- 8) Derişik sülfirik asit içerisinde %1 lik difenilamin.

Ferro-fenantrolin kompleksinin molar absorptivitesinin hesabı:

Bunun için önce Fe (II) çözeltisi ayarlandı. Ayar için, 0.1 M H_2SO_4 içerisinde 0.08 M olacak şekilde hazırlanan Fe (II) çözeltisi, ayarlı 0.1 N potasyum kromat çözeltisi ile titre edildi. Renk dönümünü görebilmek için bir kaç damla difenilamin çözeltisi indikatör olarak kullanıldı. Daha sonra 0.08 M $FeSO_4$ den 4×10^{-4} M $FeSO_4$, seyreltme ile elde edildi. Bu 4×10^{-4} M $FeSO_4$ den 25'er ml.lik balon jodelere 0.1, 3, 5, 7 ve 9 ml. konulup üzerine 2 ml indikatör, 6 ml tampon çözeltisi ve su ile 25 ml ye tamamlandı. Ferro-fenantrolin kompleksi oluşması için karanlıkta bir saat beklenildikten sonra 510 nm deki absorbons değerleri, boş numuneye karşı ölçüldü. Bu deneyler sonucunda, $\epsilon = 1.11 \times 10^4$ değeri bulundu ki bu değer Hatchard ve Parker'in (86) değerine eşittir.

Aktinometre çözeltisinin hazırlanması:

Bunun için 0.2 N olarak hazırlanmış $Fe_2(SO_4)_3$ çözeltisi, ayarlı 0.1 M EDTA ile titre edildi. Bu deneyde indikatör olarak 0.2 gr salisilik asitin 100 ml suda hazırlanmış çözeltisi kullanıldı. pH ~ 3 tamponlu ortamda çalışıldı. Bundan sonra da yaklaşık 1.2 M olarak hazırlanan $K_2C_2O_4$ çözeltisi ayarlandı. Böylece ayarlı Fe (III) ve C_2O_4 çözeltileri hazırlandıktan sonra bunlardan alınan 5'er ml 100 ml lık balon jofeye konulup suyla tamamlandı. Bu potasyum ferri okzalat çözeltisi hazırlanırken çok zayıf kırmızı ışıklı bir odada çalışıldı. Çünkü çok az bir ışık dahi Fe (III.) den Fe (II) oluşmasına sebep olur.

Işık şiddetinin ölçülmesi:

Bunun için hazırlanmış olan $K_3Fe(C_2O_4)_3$ çözeltisinden fotokimyasal hücreye, fotokimyasal deneylerde kullanılan miktar kadar (2 ml) alındı. Fotokimyasal deneylerin yapıldığı şartlar tekrarlandı, değişik sürelerle ışığa yapıldı. Bu çözeltiden alınan 1 ml üzerine 2 ml. indikatör ve 0.5 ml tampon eklenip 25 ml'ye su ile tamamlandı. Ayrıca bir de ışıklandırma yapılmamış boş numune hazırlandı. Karanlıkta bir saat ferro-fenantrolin kompleksinin oluşması beklenildikten sonra, 510 nm de absorpsiyon ölçümleri yapıldı.

Yukarıda yapılan deneyler sonucunda ışık şiddeti aşağıdaki formüle göre (88) hesaplandı:

$$I \text{ (Einstein/saniyede)} = \frac{A \cdot V_2 \cdot V_3}{\epsilon \cdot \Phi \cdot t \cdot V_1}$$

burada;

A : Işıklandırılmış aktinometre çözeltisinin absorpsiyonundan boş numunenin absorpsiyonunun çıkarılmasından sonra elde edilen absorpsiyon değeri.

V_1 : Işıklandırılmış aktinometre çözeltisinden çekilen hacim

V_2 : Işıklandırılan aktinometre çözeltisinin hacmi

V_3 : Işıklandırılmış aktinometre çözeltisinden çekilen hacmin.

tampon ve indikatör çözeltileriyle karıştırılıp su ile belli bir değere tamamlandığı balon jogenin hacmi

ϵ : Ferro-fenantrolin kompleksinin 510 nm deki molar absorptivitesi (1.11×10^4)

Φ : Kullanılan ışıktaki oluşan ürün Ferronun kuantum verimi

t : Işıklandırma süresi (saniye)

Yapılan deneylerde:

$$V_1 = 1 \text{ ml}$$

$$V_2 = 2 \text{ ml}$$

$$V_3 = 25 \text{ ml}$$

$$\Phi = 1.04 (4)$$

$$\epsilon = 1.11 \times 10^4 (86)$$

değerleri değiştirilmedi.

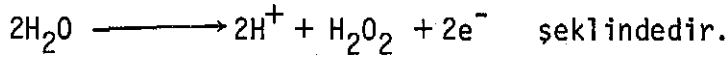
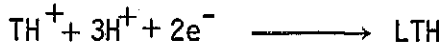
t (Saniye)	Absorbans		I (Einstein/sn) $\times 10^5$
	Okunan	Hesaplamada Kullanılan	
0	0.003	-	2.52
15	0.090	0.087	2.52
30	0.175	0.172	2.49
45	0.260	0.257	2.48
60	0.350	0.347	2.51

Ortalama I = 2.50×10^{-5} Einstein/saniyede

E K II

Redoks Reaksiyonun Serbest Enerjisinin Hesaplaması

Redoks reaksiyonlar:



Bu reaksiyonlar için E^0 değerleri literatürde sıra ile 0.563 V.(1) ve -1.77 V. (81) olarak verilmiştir.

Birinci ve ikinci reaksiyon için yarı hücre potansiyellerini hesaplayabilmek için:

$$E_1 = E_1^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[LTH]}{[TH^+][H^+]^3}$$

$$E_2 = E_2^0 - \frac{0.059}{2} \log [H^+]^2 [H_2O_2]$$

Hücre potansiyeli, bunların toplamına eşittir.

$$E = E_1 + E_2$$

$$E = E_1^0 + E_2^0 - 0.0295 \log \frac{[LTH][H^+]^2[H_2O_2]}{[TH^+][H^+]^3}$$

$$E = E_1^0 + E_2^0 - 0.0295 \log \frac{[LTH][H_2O_2]}{[TH^+][H^+]}$$

$$E = E_1^0 + E_2^0 - 0.0295 \log \frac{[LTH]}{[TH^+]} + 0.0295 \log [H^+] - 0.0295 \log [H_2O_2]$$

$$E = 0.563 - 1.77 - 0.0295 \text{ pH} + 0.0295 \log \frac{[TH^+]}{[LTH]} - 0.0295 \log [H_2O_2]$$

pH = 0 için:

$$E = -1.207 + 0.0295 \log \frac{[TH^+]}{[LTH]} - 0.0295 \log [H_2O_2]$$

pH = 1 için:

$$E = -1.237 + 0.0295 \log \frac{[TH^+]}{[LTH]} - 0.0295 \log [H_2O_2]$$

$[TH^+] = 2.5 \times 10^{-3}$ için pH = 1 de $[H_2O_2] = 2.3 \times 10^{-5}$ ve $[LTH] = 10^{-5} M$

bulduğundan, bu değerler yerine konulup:

$$E = -1.237 + 0.0295 \log \frac{(2.5 \times 10^{-3})}{(10^{-5})} - 0.0295 \log (2.3 \times 10^{-5})$$

$$= -1.237 + 0.0727 + 0.135$$

$$= -1.031 \text{ V bulunur.}$$

$$\Delta F = -nFE = -(2) (96500) (-1.031) = 199.033 \text{ Joule}$$

$$= 47.67 \text{ Kkal.}$$

EK III

Hız Sabitleri k_6 , k_7 ve k_9 'un Hesaplanması

1) k_6 'nın Hesaplanması:

Çözeltinin absorpsiyonu Beer kuramı ile tanımlanır: Tiyoninin molar absorptivitesinin 5.7×10^4 olduğu literatürden bilinmektedir. Gelen ışığın %90'ının absorpsiyonlandığı ($A=1.$) ışık yolunun hesabı:

$$b = A/aC = 1/5.7 \times 10^4 \times 10^{-3} = 1.75 \times 10^{-2} \text{ cm}$$

Bunun anlamı, hemen hemen gelen ışığın hepsinin ilk 1.75×10^{-2} cm de absorpsiyonlandığıdır. Fotokimyasal hücrenin ışık giren yerin alanı $5 \times 10^{-1} \text{ cm}^2$ olduğundan hacim:

$$V = 1.75 \times 10^{-2} \times 5 \times 10^{-1} = 8.75 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$$

Bu hacmin toplam hacim olan $V_t = 2 \text{ cm}^3$ 'e oranı:

$$\begin{aligned} V/V_t &= 4.375 \times 10^{-3} & (V/V_t)^2 &= 1.98 \times 10^{-5} \\ \frac{dE}{dt} &= \frac{0.013 [\text{TH}] (I/k_8 V)^{1/2} (V/V_t)^2 k_6}{[\text{LTH}_0] + k_6 [\text{TH}] (I/k_8 V)^{1/2} (V/V_t)^2 t} \end{aligned}$$

Deney sonuçları bu eşitlikte yerine yerleştirildiğinde:

$$[\text{TH}] = 2.5 \times 10^{-3}$$

$$[\text{LTH}_0] = 10^{-6} \text{ M}$$

$$I = 2.5 \times 10^{-5} \text{ Einstein/saniye}$$

$$dE/dt = 2.5 \text{ mv/saniye}$$

$$(V/V_t)^2 = 2 \times 10^{-5}$$

$$V = 8.75 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \quad \text{ve}$$

$$k_8 = 3 \times 10^9 \text{ l/M sn} \quad \text{ile}$$
$$k_6 = 2 \times 10^7 \text{ bulunur.}$$

2) k_7 'nin Hesaplanması:

Hız eşitliğinde k_7 görülmemektedir. k_7 'yi hesaplayabilmek için aşağıda açıklanan yol takip edilmiştir:

Ayrıntılı olarak (3.2.) de açıklandığı gibi, kısa süreli ışıktan sonra ışık kapatılınca potansiyel, aynı hızla bir kaç saniye daha düşmeye devam eder. Ara ürün S'in bozunmasının yarı ömrünü 3 saniye olarak alırsak hız ifadesi,

$$\frac{d[S]}{dt} = k_6'[TH][TH^t] - k_7[S]^2$$

ışık kapatıldığı zaman çok kısa ömürlü olan $[TH^t]$ sıfır olacağından,

$$\frac{d[S]}{dt} = -k_7[S]^2$$

Bu eşitlik $t = 0$, $[S] = [S]_k$ ve $t = 3$, $[S] = 1/2 [S]_k$ arasında integre edilirse

$$\int_{[S]_k}^{1/2[S]_k} \frac{1}{[S]^2} d[S] = -k_7 \int_0^3 dt, \quad \frac{1}{[S]_k} = 3 k_7$$

bulunur.

S_k ile k_7 arasındaki ikinci bir bağıntı ise 100. sayfada verilen

$$S_{[k]} = \left[\frac{k_6'[TH](I/k_8V)^{1/2}}{k_7} \right]^{1/2} \frac{V}{V_t} \quad \text{dir.}$$

Bu iki eşitlik arasında $[S]_k$ yok edilip k_7 'yi veren bir denklem elde edilir.

burada,

$$\begin{aligned}k_6 &= 2 \times 10^7 \\[TH] &= 2.5 \times 10^{-3} \text{ M} \\(I/k_8 V)^{1/2} &= 1 \times 10^{-6} \\(V/V_t)^2 &= 2 \times 10^{-5} \quad \text{değerleri yerine konulursa,}\end{aligned}$$

$$\underline{k_7 = 1 \times 10^5 \text{ l}^2/\text{M}^2\text{-saniye olarak bulunur.}}$$

3) k_9 'un Hesaplanması:

Işık etkisi altında 7. reaksiyon ile oluşan leyko tiyoninin, ışık kapatıldıktan sonra 9. reaksiyona göre karanlıkta H_2O_2 ile yükseltgenip geri döndüğü bilinmektedir. Bu geri dönüş reaksiyonunun hız denklemi ise:

$$\frac{d[LTH]}{dt} = -k_9[LTH][\text{H}_2\text{O}_2] \quad \text{şeklinde yazılabilir.}$$

Potansiyelin birim zamanda yükselmesi 1×10^{-3} V/saniye olduğundan

$$0.03 \log \frac{[LTH']}{[LTH]} = 1 \times 10^{-3} \text{ ve bu eşitliği}$$

$[LTH] = 2.5 \times 10^{-5}$ M değeri yerleştirildiğinde, $[LTH'] = 2.3 \times 10^{-5}$ M elde edilir. Buradan da,

$$\frac{d[LTH]}{dt} = -1.8 \times 10^{-6} \text{ mol/sn elde edilir.}$$

Deneyler sonucunda $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2.3 \times 10^{-5}$ M olduğundan yukarıdaki ilk eşitlikte yerine yerleştirildiğinde,

$$\underline{k_9 = 3.4 \times 10^3 \text{ l/mol-saniye bulunur.}}$$

E K I V

Tiyoninin - leyko haline indirgenmesi yüzdesinin hesaplanması:

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{TH}} + E_{\text{kalome1}}, \quad E_{\text{kal}} = -0.242 \text{ V.}$$

$$E_{\text{TH}} = E^{\circ} + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{TH}^+]}{[\text{LTH}]} + 3 \cdot \frac{0.059}{2} \log [\text{H}^+]$$

$$E = 0.563 - 0.242 + 0.0295 \log \frac{[\text{TH}^+]}{[\text{LTH}]} + 0.0885 \log [\text{H}^+]$$

Yapılan bir deney setinde: Hücre potansiyelinde 371.5 den 300 mv'a düşme görülmüştür. pH = 0.92 ve $[\text{TH}] = 2.5 \times 10^{-3} \text{M}$ değerleri kullanıldığında:

$$0.300 = 0.321 + 0.0295 \log \frac{[\text{TH}^+]}{[\text{LTH}]} - 0.0885 (0.92)$$

$$\log \frac{[\text{TH}^+]}{[\text{LTH}]} = 2.046, \quad [\text{TH}^+] \text{ yerine konulup}$$

$$[\text{LTH}] = 2.2 \times 10^{-5} \text{M bulunur.}$$

İndirgenmeden önce $E_0 = 371.5 \text{ mV}$; bu değer eşitlikteki yerine konulduğunda

$$0.3715 = 0.321 + 0.0295 \log \frac{[\text{TH}^+]}{[\text{LTH}]} - 0.0885 (0.92)$$

$$\log \frac{[\text{TH}^+]}{[\text{LTH}]} = 4.47, \quad [\text{LTH}] = 1 \times 10^{-7}$$

Çevrilme yüzdesi:

$$[(2.2 \times 10^{-5} - 10^{-7}) / (2.5 \times 10^{-3})] \times 100 = \%0,88$$

E K V

Tiyonin - Leyko Tiyonin Sisteminin Elektrokimyasal ölçümlerinin Kanıtlanması:

1) Spektrumdan (Şekil 9):

$$A_{600\text{nm}} = 0.85 \text{ (çözelti 50 kere seyreltildiğinde)}$$

$$\epsilon = 5.7 \times 10^5$$

$$[TH^+] = (0.85 \times 50) / 5.7 \times 10^4 = 7.456 \times 10^{-4} \text{M}$$

(buradaki $[TH^+]$, seyreltilmemiş çözeltideki değeridir.)

$$A_{256\text{nm}} = 0.92$$

$$\epsilon = 3.8 \times 10^4$$

$$[LTH] = 0.92 \times 50 / 3.8 \times 10^4 = 1.21 \times 10^{-3} \text{M}$$

100 defa seyreltildiğinden, hemen bütün dimerler, monomer'e çevrilmiştir. Yukarıdaki hesaplanan tiyonin konsantrasyonu toplam (analitik) değeri göstermektedir.

Seyreltilme olmadan orijinal çözeltideki monomer konsantrasyonunu hesaplayabilmek için:

$$K = \frac{[TH]_t - M_c}{2M_c^2}$$

$[TH]_t$ = Tiyoninin toplam konsantrasyonu, M

M_c = Monomerin konsantrasyonu,

K = Dimerleşme sabiti, $1 \times 10^{-3} \text{ l/M}$

Bu eşitliğe K ve $[TH]_t$ değerleri yerleştirilip $M_c = 4.09 \times 10^{-4} \text{M}$ bulunur.

$$\begin{aligned} E_{\text{hucre}} &= 0.321 - 0.0885 \text{ pH} + 0.0295 \log \frac{[\text{TH}^+]}{[\text{LTH}]} \\ &= 0.321 - 0.885(1.002) + 0.0295 \log \frac{(4.09 \times 10^{-4})}{(1.21 \times 10^{-3})} \\ &= 0.321 - 0.0886 - 0.0138 \\ &= 0.218 \text{ deneysel netice ise } 221.2 \text{ mV idi.} \end{aligned}$$

2) Aynı şekilde yapılan deneyler ve hesaplama sonucunda:

[TH] M	[LTH] M	pH	E(mV) hesaplanmış	E(mV) deneysel
4.09×10^{-4}	1.21×10^{-3}	1.002	218	221.2
2.5×10^{-3}	4.52×10^{-3}	0.920	232	230.4
8×10^{-4}	6.43×10^{-2}	0.427	227	234.5
5×10^{-5}	7.36×10^{-5}	0.780	247	244.2

Ş E K İ L L E R İ N L İ S T E S İ

	<u>Sayfa</u>
1. Mors Eğrisi	4
2. En çok Rastlanan Fotokimyasal Reaksiyon Tipleri	9
3. Yeniden Düzenlenmiş Jablonski Diyagramı	11
4. Tiyoninin Adi Cam Bolan Jojede Zamanla Absorpsiyon Spektrumunun Değişmesi	21
5. Konsantrasyonun Görünür Bölge Spektrumuna Etkisi	23
6. Sıcaklığın Üç Değişik Konsantrasyondaki Tiyoninin Absorpsiyon Spektrumuna Etkisi	24
7. Normal ve Uyarılmış Sulu Tiyonin Moleküllerinin Potansiyel Enerji Eğrileri	25
8. Hücre Potansiyeline Isı Etkisi	41
9. Tiyoninin Absorpsiyon Spektrumuna H ₂ S Etkisi	44
10. Tiyonin ve Leyko Tiyoninin Absorpsiyon Spektrumu	44
11. Tiyoninden Leyko Tiyoninin Oluşması	46
12. Leyko Tiyoninin Kararlılığına pH Etkisi	47
13. Tiyoninin Absorpsiyon Spektrumuna Konsantrasyon Etkisi	47
14. Puls Potarografisiyle pH=4.5 Tamponunda H ₂ O ₂ Miktar Tayini	49
15. Tiyoninli Ortamda Puls Polarografisiyle H ₂ O ₂ Miktar Tayini	49
16. H ₂ S ile Oluşturulan Semikinon Radikalinin Puls Polarografisiyle Tayini	50
17. Fotokimyasal Hücrenin Şeması	55
18. Platin Elektrodu Temizlemek İçin Kullanılan Düzenek	55
19. Potansiyelin Ölçülmesinde Kullanılan Sistemin Şematik Diyagramı	57
20. Işık Yolunun Açılıp Kapandığını Bildiren Elektronik Devre	57
21. Üç Kere Damıtılmış Suyun Elde Edildiği Cam Düzenek	57

	<u>Sayfa</u>
22. Tiyonin Çözeltisinin Potansiyelinin Görünür Işık Etkisi Altında Zamana Karşı Değişimi	62
23. Tiyonin Çözeltisinin Potansiyelinin Görünür Işık Etkisi Altında Zamana Karşı Değişimi	62
24. Geçikmenin İndirgenme Hızına Etkisi	63
25. Kısa Süreli Işımalar Sonucunda Hücre Potansiyelinin Değişmesi	63
26. Tiyoninin Etki Spektrumu ile Görünür Bölge Spektrumu Arasındaki Benzerlik	65
27. Fotoindirgenme Hızına Konsantrasyon Etkisi	65
28. Işık Şiddetiyle Fotoindirgenme Hızı Arasındaki İlişki	69
29. pH'nın Fotoindirgenme Hızına Etkisi	69
30. Fotoindirgenme Hızına Sıcaklık Etkisi	73
31. Başlangıç Potansiyelinin Fotoindirgenme Hızına Etkisi	73
32. Ekleme ve Işıma ile Oluşturulan H ₂ O ₂ 'nin Puls Polarogramları	78
33. Değişik Konsantrasyonlarda Işıma ile Oluşturulan H ₂ O ₂ 'nin Puls Polarogramları	78
34. $E = -0.013 \ln t + C$ Eşitliğinin Kanıtlanması	81
35. $E = -0.013 \ln t + C$ Eşitliğinin Kanıtlanması	81

T A B L O L A R I N L İ S T E S İ

1. Hücre Potansiyeli ile pH Arasındaki Bağını	41
2. Hücre Potansiyeline Hava Akımı Etkisi	42
3. Hücre Potansiyeline H ₂ S Etkisi	43
4. Tiyonin Konsantrasyonunun İndirgenme Hızına Etkisi	66
5. Işık Şiddetinin İndirgenme Hızına Etkisi	68
6. pH'nın İndirgenme Hızına Etkisi	70
7. Sıcaklığın İndirgenme Hızına Etkisi	71
8. Başlangıç Potansiyelinin İndirgenme Hızına Etkisi	72

F A Y D A L A N I L A N K A Y N A K L A R

1. Calvert, J.G., Pitts, J.N. Jr., "Photochemistry", John Wiley, New York (1966)
2. Turro, N.J., "Molecular Photochemistry", W.A. Benjamin, Inc., New York (1967)
3. Neckers, D.C., "Mechanistic Organic Photochemistry", Reinhold Book Co., New York (1967)
4. Green, M.E., et Al., "Physical Chemistry", Academic Press, New York (1969)
5. Robinson, G.W., Frosch, U.R.P., J.Chem.Phys. 38, 1187 (1963)
6. El Sayed, M.A., J.Chem.Phys., 38, 1187 (1963)
7. Förster, Th., Ann. Physik, 2, 55 (1948)
8. Shenck, G.O., Steinmetz, R., Tetrahedron Letter, 21, 1 (1960)
9. Shenck, G.O., Wolgast, R., Naturwissenschaften, 49, 36 (1962)
10. Shenck, G.O., Z. Electrochemie, 64, 997 (1960)
11. Hammond, G.S., Saltiel, J., J. Am. Chem. Soc., 84, 4983 (1962)
12. Hammond, G.S., Liu, R.S., ibid., 85, 477 (1963)
13. Förster, Th., Discussion Farad. Soc., 27, 7 (1959)
14. Koizumi, M., Obata, H., Hayashi, S., Bull. Chem. Soc. (Japan), 37(1), 108 (1964)
15. Usui, Y., ibid., 38(2), 206 (1965)
16. Koizumi, M., Usui, Y., Mol. Photochem., 4(1), 57 (1972)
17. Somer, G., Green, M.E., Photochem. Photobiol., 17, 179 (1973)
18. Bishop, E., "Indicators", Pergamon Press, New York (1972)
19. Parker, C.A., Rees, W.T., J. Chim. Phys., 56, 761 (1959)
20. Michaelis, L., Schubert, M.P., Granick, S., J. Am. Chem. Soc. 62, 204 (1940)
21. Michaelis, L., Granick, S., ibid., 62, 1802 (1940)
22. Ibid., 63, 1636 (1941)
23. Rabinowitch, E., Epstein, L.F., Karush, F., J. Optical Soc. Am., 31, 77 (1941)
24. Nikitine, S., Gazz. Chim. Ital., 82, 476 (1952)

25. Haugen, G.R., Hardwik, E.R., J. Phys. Chem., 67, 725 (1963)
26. Rabinowitch, E., Epstein, L.F., J. Am. Chem. Soc., 63, 69 (1941)
27. Weber, K., Zeit. F. Physik. Chemie., B15, 18 (1931)
28. Porro, J.J., Sandra, D.D., Green, M., Morse, T., Stain Technology, 38, 37 (1963)
29. Cohen, B., Gibbs, H.D., Clak, W.M., Public Health Reports, 39, 381 (1924)
30. Cohen, B., Clark, W.M., *ibid.*, 40, 1146 (1925)
31. Meyer, H.W., Treadwell, W.D., *Helv. Chim. Acta*, 35, 1444 (1952)
32. *Ibid.*, 35, 1460 (1952)
33. Rabinson, C., Garrett, H.E., *Trans. Faraday Soc.*, 35, 771 (1939)
34. Rabinson, C., Selby, J.W., *ibid.*, 35, 780 (1939)
35. Rabinson, C., *ibid.*, 31, 245 (1935)
36. Valko, E., *ibid.*, 31, 230 (1936)
37. Ballard, R.E., Park, C.H., *J. Chem. Soc. (A)*, 1340 (1970)
38. Melankholin, N.M., Slavnova, E.N., *Optics and Spectroscopy*, 7, 396 (1959)
39. Vojir, V., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 18, 629 (1953)
40. Pamfilov, A.V., Mazurkevic, Y.S., Pahomova, E.P., *Ukrain. Khim. Zhur.*, 34(1), 48 (1968)
41. *Ibid.*, 34(3), 276 (1968)
42. Steigmann, A., *J. Chem. Ind.*, 233 (1946)
43. Hamlin, P.A., Lambert, J.L., *Anal. Chem. Vol. 43, No. 4.*, 618 (1971)
44. Kostrykova, E., Dain, B., *Ukrain. Khim. Zhur.*, 21, 48 (1955)
45. Usui, Y., Obata, H., Koizumi, M., *Bull. Chem. Soc. (Japan)*, 34, 1049 (1961)
46. Obata, H., *ibid.*, 34, 1057 (1961)
47. Usui, Y., Koizumi, M., *ibid.*, 34, 1651 (1961)
48. Havemann, R., Pietsch, H., *Z. Phys. Chem.*, 98, 208 (1957)
49. *Ibid.*, 210, 208 (1957)
50. Havemann, R., Reimer, K.G., *ibid.*, 211, 26 (1959)

51. Havemann,R.,Pietsch,H.,ibid.,211,257 (1959)
52. ibid.,211,267 (1959)
53. Pietsch,H.,Z.Wiss.Phot.,4,54 (1960)
54. Havemann,R.,ibid.,10,54 (1960)
55. Havemann,R.,Reimer,K.G.,Z.Phys.Chem.,334,216 (1961)
56. Havemann,R.,Pietsch,H.,Bornikow,J.,Z.Wiss.Phot.Photophys.
Photobiol,58(5-8),125 (1965)
57. Dubien,J.J.,Feure,J.,Bull.Soc.Chim.,Belges,71,877 (1962)
58. Dubein,J.J.,Faure,J.,J.Chim.Phys.,1214 (1963)
59. ibid.,63(4),621 (1966)
60. Dubien,J.J.,Faure,J.,Bonneu,R.,Photochem.Photobiol.,6(5),331 (1967)
61. Parker,C.A.Nature,182,130 (1958)
62. Parker,C.A.,J.Phys.Chem.,63,26 (1959)
63. Fischer,H.Z.,Physik.Chem.,,Neue Folge,43,177 (1959)
64. Feure,J.,Bonneau,R.,Dubien,J.J.,Photochem,Photobiol.,6,331 (1967)
65. Kramer,H.E.A.,Hafner,M.,Zügel,M.,Z.Phys.Chem.,65,276 (1969)
66. Kramer,H.E.A.,ibid,66,73 (1969)
67. Kramer,H.E.A.,Maute,A.,Photochem.Photobiol.,15(1),7 (1972)
68. Pestemer,M.,Z.Electrochim.,58,121 (1954)
69. Parker,C.A.,Hatchard,C.G.,Trans.Faraday Soc.,57,1094 (1961)
70. Kramer,H.E.A.,Maute,A.,Photochem.Photobiol.,15(1),25 (1972)
71. Kramer,H.E.A.,Förster,T.,Zügel,M.,ibid,15,33 (1972)
72. Jamafuji,K.,ve diğerleri,Biochem.Z.,301,404 (1936)
73. Rabinowich,E.I.,"Photosynhesis and Related PRocesses"
Vol.I.Interscience Publisher Inc.,New York (1956)
74. Kato,S.,Morita,M.,Koizumi.,Bull Chem.Soc. (japan),37,117 (1964)
75. Levin,I.,White,C.E.,J.Chem.Phys.,18,417 (1950)

76. *ibid.*, 19, 1079 (1951)
77. Levin, I., Wienbush, J. R., Bush, M. B., White, C. E., *ibid.*, 21, 1654 (1953)
78. Surash, J. J., Hercules, D. M., *J. Phys. Chem.*, 66, 1602 (1962)
79. Nerenberg, C., Fischer, R., *Stain Tech.*, 38, 75 (1963)
80. Dobres, H. L., Moats, W. A., *ibid.*, 43(1), 27 (1968)
81. Vetter, K., Bardeleben, J. Z., *Electrochem.*, 61, 135 (1957)
82. Heyrovsky, J., "Practical Polarography", Academic Press, New York, S. 81 (1968)
83. Crow, D. R., Westwood, J. V., "Polarography", Methuen Ltd., London, s. 137 (1968)
84. Zuman, P., Kolthoff, I. M., "Progress in Polarography", Volume II, Interscience Publishers, New York, s. 411 (1962)
85. Schmidt, H., Stackelberg, M. V., "Modern Polarographic Methods", Academic Press, New York, s. 63 (1963)
86. Parker, C. A., *Poc. Roy. Soc. (London)*, A220, 104 (1953)
87. Parker, C. A., Hatchard, C. G., *ibid.*, A235, 518 (1956)
88. Murov, S. L., "Handbook of Photochemistry", Marcel Decker Inc., New York, (1973)
89. Cooper, G. D., DeGraff, B. A., *J. Phys. Chem.*, 75, 19 (1971)
90. Kurien, K. C., *J. Chem. Soc. (B)*, 2081 (1971)
91. Wegner, E. E., Adamson, W. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 394 (1966)
92. Kolthoff, I. M., Shams, E., *J. Phys. Chem.*, 60, 1564 (1960)
93. Kibasakaloğlu, M. Öneri. S., *Commun. Fac. Scie. Univ. Ankara, Serie. B, Tome. 14 B. s. 23* (1967)
94. Brandt, M., *C. A. 30*, 386, *Arkiv Kemi Mineral Geölogy*, 12 B No 7 (1935)
95. Bergmann, K. B., O'Konski, C. T. O., *J. Phys. Chem.*, 67, 2169 (1963)
96. Stevens, B., *Nature*, 192, 725 (1961)
97. Colpa, J. P., 5. Avrupa Moleküler Spektroskopi Kongresi, Amsterdam (1961)
98. Beens, H. Weller, A., "Molecular Luminescence", Ed. By. Lim, L. C., (Konferans, Şikago), Benjamin, New York (1969)

99. Chandra, K.A., Lim, E.C. *ibid.*, Benjamin, New York (1969)
100. Azumi, T., Armstrong, A.T., McGlynn, S.P., *J. Chem. Phys.*, 41, 3839 (1964)
101. Parker, C.A., *Proc. Roy. Soc. (London)*, A276, 125 (1962)
102. Parker, C.A., Hatchard, G.G., *ibid.*, 66, 147 (1962)
103. *ibid.*, A269, 574 (1962)
104. Porter, G., Wright, M.R., *Diss. Farad. Soc.*, 27, 18 (1957)