

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKTORA TEZİ

FENAZOPRİDİN HİDROKLORÜR
VE BAZI SCHIFF BAZLARININ
ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ
İNCELENMESİ

Sultan YAĞMUR

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 15.10.2010

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Selhattin YILMAZ

ÇANAKKALE

DOKTORA TEZİ SINAV SUNUÇ FORMU

SULTAN YAĞMUR tarafından PROF. DR. SELEHATTİN YILMAZ yönetiminde hazırlanan “FENAZOPRIDİN HİDROKLORÜR VE BAZI SCHIFF BAZLARININ ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Selehattin YILMAZ

Danışman

Prof. Dr. Mahmut COŞKUN

Doç. Dr. Başaran DÜLGER

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Mustafa YILDIZ

Yrd. Doç. Dr. Murat SADIKOĞLU

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Sıra No:

Tez Savunma Tarihi: 15.10.2010

Prof. Dr. İsmail TARHAN

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Sultan YAĞMUR

TEŞEKKÜR

Bu konuyu yüksek lisans tezi olarak öneren çalışmalarım sırasında çok yakın ilgi ve desteğini gördüğüm danışman hocam, Analitik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Selehattin YILMAZ'a teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Deneylem sırasında deneyim ve bilgilerine başvurduğum Anorganik Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Mustafa YILDIZ'a, Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fen Bilgisi Eğitimi Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Murat SADIKOĞLU'na ve Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Doç. Dr. Kamran POLAT'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneylem için kimyasal madde desteğinde bulunan Kimya Bölümü öğretim üyeleri, Yrd. Doç. Dr. Fatma AYDIN'a, Yrd. Doç. Dr. Fatih ALGI'ya ve Yrd. Doç. Dr. Osman DAYAN'a teşekkür ederim

Laboratuvar çalışmalarım boyunca bana destek olan çalışma arkadaşım Arş. Gör. Gülşen SAĞLIKOĞLU'na, Schiff bazlarının sentez aşamasında yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Diğdem ERDENER ve Arş. Gör. Hava ÖZAY'a teşekkür ederim.

Beni yetiştiren ve bugüne kadar maddi manevi her türlü desteğini gördüğüm aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Sultan YAĞMUR

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
A	Elektrodun yüzey alanı
q	Elektrodun birim yüzeyine t anında gelen madde miktarı
D	Difüzyon katsayısı
I	Damla ömrü sonundaki akım
I_l	Sınır akımı
i_p	Pik akımı
n	Aktarılan elektron sayısı
F	Faraday sabiti
t	Damla ömrü
C	Ana çözeltideki madde derişimi
$C_{x=0}$	Elektrot yüzeyindeki madde derişimi
i_d	Difüzyon akımı
X	Ana çözelti ile elektrot yüzeyi arasındaki uzaklık
E_m	Elektrokapiler maksimum potansiyeli
DKE	Doygun kalomel elektrot
E	Uygulanan potansiyel
DE	Biriktirme potansiyeli
Dt	Biriktirme süresi
K	Çift tabakanın birim yüzey için sığası
E_p	Pik potansiyeli
$E_{p/2}$	Yarı pik potansiyeli
$E_{1/2}$	Yarı dalga potansiyeli
PA	Pik yüksekliği
i_c	Kapasitif akım
A_{max}	Damlanın maksimum alanı
t_j	Bir iyonu taşıma sayısı
λ_j	Bir iyonun iyonik iletkenliği
E^0	Çözeltinin standart potansiyeli
R	İdeal gaz sabiti
T	Sıcaklık

I_f	Faraday akımı
t_m	Puls uygulaması ile akım arasında geçen zaman
α	Elektrot reaksiyonunun transfer katsayısı
π	Pi sayısı
$E_{1/2}^r$	Tersinir elektrot reaksiyonunun yarı dalga potansiyeli
k_f	Katodik elektrot reaksiyonunun hız sabiti
k_b	Anodik elektrot reaksiyonunun hız sabiti
k_s	Elektrot reaksiyonunun standart hız sabiti
ΔI	Diferansiyel puls akımı
ΔE	Diferansiyel puls genliği
E_1	Puls uygulamasından önceki I_1 akımının ölçüldüğü potansiyel
E_2	Puls uygulamasından sonraki I_2 akımının ölçüldüğü potansiyel
σ	Elektrot yüzey gerilimi
$W_{1/2}$	DPP' de pik yarı genliği
C^∞	Ana çözeltinin konsantrasyonu
C^σ	Çözeltinin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu
TH, v	Tarama hızı
E_p^A	Anodik pik potansiyeli
E_p^C	Katodik pik potansiyeli
I_p	Akım yoğunluğu
λ	Birimsiz homojen kinetik parametre
i_p^k	Kinetik akım
i_p^d	Difüzyon akımı
r	Korelasyon katsayısı
AC	Alternatif akım polarografisi
NPP	Normal puls polarografisi
DPP	Diferansiyel puls polarografisi
SWV	Kare dalga voltametri
CV	Dönüşümlü voltametri
LSV	Doğrusal taramalı voltametri
ASV	Anodik sıyırma voltametri
CSV	Katodik sıyırma voltametri
AdSV	Adsorptif Sıyırma Voltametri

TBAI	Tetrabütil amonyum iyodür
DMSO	Dimetil sülfoksit
FAP	Fenazopridin Hidroklorür
SAL	Salisilaldehit
NAFTAL	Naftaldehit
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
UV	Ultraviole Spektroskopisi
UV-VIS	Ultraviole-Görünür Bölge Spektroskopisi
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
nm	Nanometre
ads	Adsorpsiyon

ÖZET

FENAZOPRIDİN HİDROKLORÜR VE BAZI SCHIFF BAZLARININ ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Sultan YAĞMUR

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Selehattin YILMAZ

15.10.2010,89

Bu çalışmada Fenazopridin hidroklorür (FAP)'ün salisilaldehit, 5-metoksi-salisilaldehit, 5-nitro-salisilaldehit ve 2-hidroksi-1-naftaldehit ile reaksiyonlarından dört farklı Schiff bazı sentezlendi. Sentezlenen Schiff bazlarının yapıları spektroskopik yöntemler ile (FT-IR, ¹H NMR and ¹³C NMR) aydınlatıldı.

FAP ve FAP'tan sentezlenen Schiff bazlarının elektrokimyasal indirgenme özellikleri, optimum deney şartları (çözücü, elektrot, destek elektrolit) belirlendikten sonra 0,1 M tetrabutilamonyum iyodürün dimetilsülfoksitteki çözeltisinde (TBAI/DMSO) camsı karbon elektrotta dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile incelendi. Pik potansiyeli ve pik akımına süstitüent ve tarama hızının etkisi araştırıldı. Akım türü ve elektrot reaksiyonunun kinetiği belirlendi. Çalışılan tüm bileşikler için indirgenme mekanizmaları verildi.

Anahtar sözcükler: Fenazopridin hidroklorür, Schiff bazı, dimetilsülfoksit, tetrabutilamonyum iyodür, dönüşümlü voltametri, camsı karbon elektrot

ABSTRACT

THE INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIOURS OF PHENAZOPYRIDINE HYDROCHLORIDE AND SOME OF ITS SHIFF BASES

Sultan YAĞMUR

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Science and Engineering

Chair for Chemistry Thesis of Ph.D. of Science

Advisor: Prof. Dr. Selehattin YILMAZ

15.10.2010, 89

In this study, four Schiff bases were synthesized from fenazopridin hydrochloride (FAP)'s reaction with salicylaldehyde, 5-methoxy-salicylaldehyde, 5-nitro-salicylaldehyde and 2-hydroxy-1-naphtaldehyde. The structure of Synthesized these Schiff bases were determined with spectroscopic methods (FT-IR, ^1H NMR and ^{13}C NMR).

After optimum experimental conditions (solvent, electrode, supporting electrolyte) were determined, the electrochemical reduction properties of FAP and its Schiff bases were investigated in 0,1 M tetrabutylammonium iodide / dimethyl sulfoxide (TBAI / DMSO) on glassy carbon electrode by cyclic voltammetry (CV) technique. The effect of substituent and scan rate on peak potential and peak current were investigated. Current type and kinetics of the electrode reaction were determined. The reduction mechanism were proposed for all compounds.

Keywords: Fenazopridin hydrochloride, Schiff base, dimethyl sulfoxide, tetrabutylammonium iodide, cyclic voltammetry, glassy carbon electrode

İÇERİK

	sayfa
TEZ SINAVI SONUÇ BELGESİ.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	v
ÖZET	viii
ABSTRACT.....	ix
BÖLÜM 1-GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2-ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	2
2.1.Schiff Bazların Tarihsel Gelişimi ve Kullanım alanları.....	2
2.2. Elektroanalitik Yöntemler.....	3
2.3. Voltametri.....	5
2.4. Voltametrik Hücrenin Bileşenleri.....	8
2.4.1. Voltametrik Kap.....	8
2.4.2. Destek Elektrolit.....	8
2.4.3. Çalışma (İndikatör) Elektrodu.....	9
2.4.3.1. Cıva Kökenli Elektrotlar.....	10
2.4.3.2. Katı Elektrotlar.....	11
2.4.3.3. Modifiye Elektrotlar.....	12
2.4.3.4. Dönen Elektrotlar.....	13
2.4.4. Karşılaştırma (Referans) Elektrodu.....	13
2.4.5. Yardımcı (Karşıt) Elektrot	14
2.5. Voltametrik Analizde Temel İşlemler.....	14
2.5.1. Destek Elektrolitin Seçimi	14
2.5.2. pH Ayarı.....	15
2.5.3. Sıcaklık Kontrolü.....	15
2.5.4. Oksijenin Uzaklaştırılması.....	15
2.5.5. Polarografik Maksimumların Giderilmesi.....	16
2.5.6. Elektrotlara Yapılan Ön İşlemler	17
2.6 Voltametrik ve Polarografik Teknikler.....	17
2.6.1. Normal Polarografi.....	18
2.6.2. Puls Polarografisi.....	20

2.6.2.1. Normal Puls Polarografisi	20
2.6.2.2. Diferansiyel Puls Polarografisi	21
2.6.2.3. Kare Dalga Voltametri	22
2.6.3. Dönüşümlü Voltametri.....	23
2.6.4. Sıyırma Voltametri.....	42
2.7. Schiff Bazlarının Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi ile İlgili Yapılmış Çalışmalar.....	44
BÖLÜM 3-MATERYAL VE YÖNTEM.....	49
3.1. Materyal.....	49
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	49
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	49
3.2. Yöntem.....	49
3.2.1. Schiff Bazlarının Sentezi.....	50
3.2.1.1. Fenazopridin hidroklorür-salisiliden Schiff Bazı (FAP-SAL)'nın Sentezi.....	50
3.2.1.2. Fenazopridin hidroklorür-5-metoksi-salisiliden Schiff Bazı (FAP-5-metoksi SAL)'nın Sentezi.....	50
3.2.1.3. Fenazopridin hidroklorür-5-nitro-salisiliden Schiff Bazı (FAP-5-nitro SAL)'nın Sentezi.....	51
3.2.1.4. Fenazopridin hidroklorür-naftaliden Schiff Bazı (FAP-NAFTAL)'nın Sentezi.....	51
3.2.2. Deneylerde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	51
3.2.2.1. Schiff Bazlarının Stok Çözeltilerinin Hazırlanması	51
3.2.2.2. Destek Elektrolit Çözeltisinin Hazırlanması.....	52
BÖLÜM 4-ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	53
4.1. Araştırma Bulguları.....	53
4.1.1. Schiff Bazlarının IR Spektrumu Yorumları.....	53
4.1.2. Schiff Bazlarının ¹ H-NMR Spektrumu Yorumları.....	53
4.1.3. Schiff Bazlarının ¹³ C-NMR Spektrumu Yorumları	54
4.1.4. Dönüşümlü Voltametri (CV) Tekniği ile Elde Edilen Sonuçlar....	56
4.2. Tartışma	59
4.2.1. FAP ve Schiff Bazlarının Elektrokimyasal İndirgenme Davranışlarının İncelenmesi.....	59

4.2.2. FAP ve Schiff Bazlarının Elektrot Reaksiyon Mekanizması	80
BÖLÜM 5-SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	84
KAYNAKLAR.....	85
Çizelgeler.....	I
Şekiller.....	II
Özgeçmiş.....	VI

BÖLÜM 1**GİRİŞ**

Schiff bazları koordinasyon kimyası alanına ilk olarak 1932 yılında girmiş ve günümüze kadar literatürde yer almışlardır. Schiff bazlarının 1932-1970 yılları arasında elektrokimyasal çalışmalarına rastlanılmamasına rağmen; ilk literatür verilerine 1976-1980 yılları arasında rastlanır. Bu maddelerin susuz ortamdaki elektrokimyasal davranışlarıyla ilgili detaylı araştırmalara ise 1995'ten sonra rastlanmaktadır (Kale, 2007).

Bu çalışmanın amacı; mikroorganizmaların neden olduğu sistit, üretrit gibi idrar yolu enfeksiyonlarının tedavisinde sıklıkla kullanılan ilaç etken bir madde olan; Fenazopridin hidroklorür [(E)-3-(fenildiazenil)pridin-2,6-diamin] (FAP) ile bazı 5-sübstitüe-salisilaldehit türevleri ve naftaldehitten elde edilen Schiff bazlarının susuz ortamdaki elektrokimyasal indirgenme özelliklerini araştırmaktır.

FAP bir antibiyotik değildir. Ancak idrar yolu üzerindeki lokal analjezik etkisinden dolayı antibiyotik ile birlikte kullanıldığında erken dönemde iyileşme sağlar. İlaç tablet olarak ya 100 mg ya da 200 mg dozunda günde 3 defa yemeklerden sonra alınır. Tabletler ve hafif kırmızı, koyu kırmızı veya koyu mor renklidir. Farmakokinetik özellikleri ise tam tespit edilmemiştir. Bu kimyasal maddenin üriner sistem mukozasında astar üzerinde doğrudan topikal analjezik etkisi olduğu bilinmektedir. FAP idrar yolu ile hızla böbreklerden atılır. İdrara tipik koyu turuncu bir renk verir. Bu etki yaygın ve zararsız olup vücutta ilaç varlığını göstermektedir (Wikipedia).

Organik ve inorganik maddelerin elektrokimyasal özelliklerinden yararlanılarak, kalitatif ve kantitatif analizlerinin yapılabilmesi çalışmanın analitik kimya açısından önemini artırmaktadır.

Literatürde genellikle sulu ve susuz ortamda sadece $-N=N-$ veya sadece $-C=N-$ grubu içeren Schiff bazlarının elektrokimyasal indirgenme özellikleri ile ilgili çalışmalar yer almaktadır. Hem $-N=N-$ hem $-C=N-$ grubu içeren bileşiklerle ilgili ise sulu ortamdaki bir çalışmaya rastlanmıştır (Çakır, 2005). Bu çalışmada ise, hem $-N=N-$ hem de $-C=N-$ grubu içeren FAP ve FAP'tan elde edilen Schiff bazlarının susuz ortamdaki elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi amaçlandı. Bu amaç kapsamında FAP ve FAP'tan sentezlenen Schiff bazlarının dimetil sülfoksit (DMSO) ortamında, dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile elektrokimyasal davranışları incelendi.

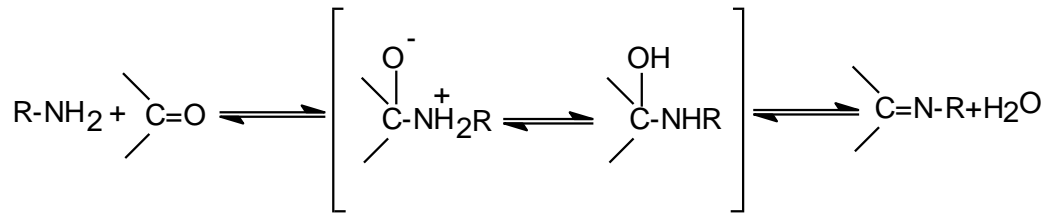
BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Schiff Bazlarının Tarihsel Gelişimi ve Kullanım Alanları

Schiff bazları karbonil bileşiklerinin primer aminlerle verdiği kondenzasyon ürünleridir. Kondenzasyon reaksiyonu sonunda karbon azot çift bağı meydana gelir. Bu bağa imin veya azometin bağı adı verilir. Karbonil bileşiği aldehit ise oluşan bağ azometin veya aldimin, keton ise oluşan bağa imin veya ketimin adı verilir. (Brown, 1995; Beyer, 1980; Kale, 2007).

Schiff bazları ilk defa 1869 yılında Alman kimyacı H. Schiffer tarafından sentezlenmiş (Schiff, 1869) ve koordinasyon kimyasında Pfeiffer tarafından ilk kez ligand olarak kullanılmıştır (Pfeiffer, 1937). Schiff bazlarının oluşum mekanizması aşağıda verilmiştir.



Schiff bazlarının iki ana basamakta oluştuğu anlaşılmıştır. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondenzasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği meydana gelir. İkinci basamakta ise bu karbinolamin ara bileşiğinin dehidratasyonu sonunda Schiff bazı oluşur. Reaksiyon ortamında su bulunması reaksiyonu sola kaydırır. Bu nedenle, ortamın susuz olması gerekmektedir (Sadıkoğlu, 2005).

Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılırlar ve merkez atomuna yapısında bulunan donör atomları ile bağlanırlar. Yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranabilirler. Özellikle son yıllarda dört dişli Schiff bazlarının metal şelatlarına olan ilgi bu komplekslerin değişik uygulama alanları bulmalarından dolayı artmıştır. Bu bileşiklerin metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından, boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır (Serin ve ark., 1988). Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivitesi göstermesinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmakta ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır. Elektron çekici grup

içeren ligandların metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu, bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği, özellikle hidroksi süstitüe Schiff bazı ve komplekslerinin daha fazla aktivite gösterdiği bulunmuştur (Yusnita ve ark., 2009). Ayrıca bazı Schiff bazlarının platin komplekslerinin antitümoral aktivite göstermesi (Kuduk ve ark., 1994), Mn ve Ru komplekslerinin suyun fotolizini katalizlemesi gibi uygulama alanları yanında, Schiff bazlarının seçici özellikte elektrokimyasal sensörler olarak kullanıldığı bir çok çalışma da bulunmaktadır (Singh ve ark., 2004). İnhibitör olarak kullanılan Schiff bazlarının, benzen halkası üzerinde bulunan fonksiyonel grupların türüne bağlı olarak inhibisyon etkilerinin değiştiği, korozyon davranışında sıcaklığın etkisi ve diğer termodinamik parametreler tayin edilerek bu bileşiklerin mükemmel inhibitörler olduğu bulunmuştur (Agrawal ve ark., 2004). Schiff bazlarının inhibisyon etkisinin, sentezinde kullanılan aldehit ve aminlerden daha büyük olduğu tespit edilmiş, moleküldeki imin grubunun bulunmasına bağlı olarak inhibisyon etkisinin artacağı şeklinde değerlendirmiştir (Desai ve ark., 1986). Salisilaldehitten sentezlenen Schiff bazları geçiş metalleri ile kararlı kompleksler oluşturarak iyon seçici elektrot yapımında da kullanılmaktadır (Abbaspour ve ark., 2002).

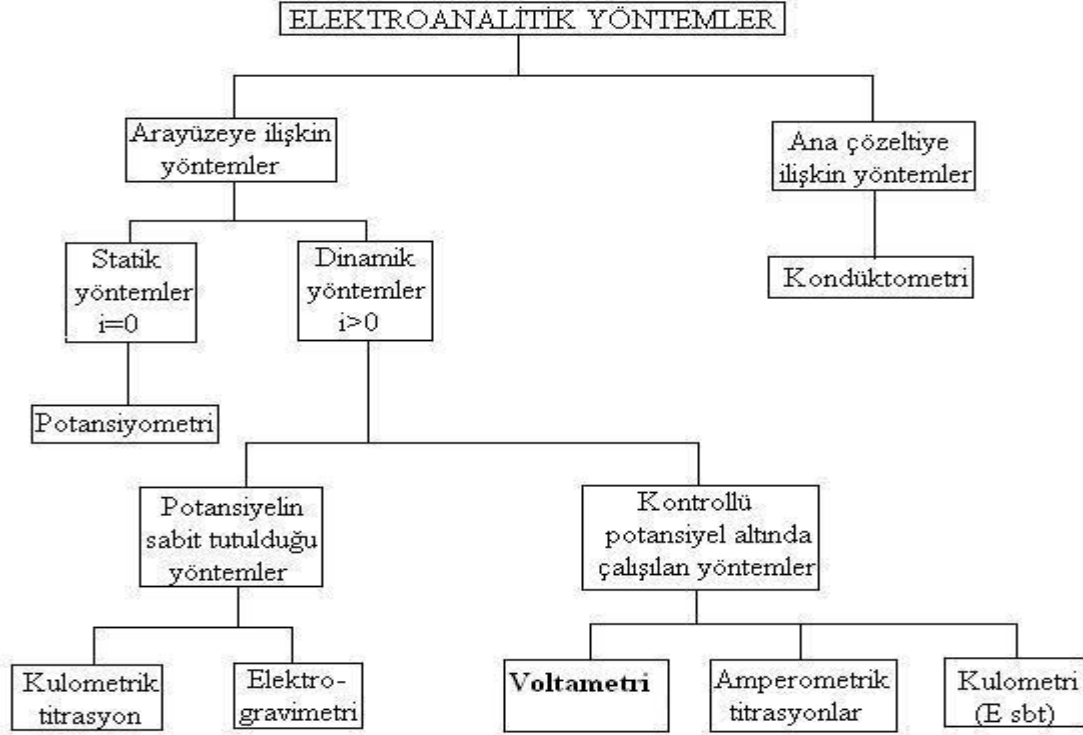
Schiff bazlarının yukarıda belirtilen geniş çalışma alanlarının olması sebebiyle, elektrokimyasal açıdan bu tür bileşiklerin incelenmesi, özelliklerinin daha iyi anlaşılması için gereklidir (Sadıkoğlu, 2005).

2.2. Elektroanalitik Yöntemler

Elektroanalitik Kimya, çözeltilerin elektrokimyasal bir hücrede elektriksel özelliklerinin ölçülmesi ve ölçülen bu özelliklerinden yararlanılarak maddelerin kalitatif ve kantitatif analizine dayanan teknikleri içeren Analitik Kimya biliminin önemli bir dalıdır (Yılmaz, 2008). Elektroanalitik yöntemler incelenen elementin türlemesinin daha kolay uygulanması, kullanılan cihazların kromatografik ve spektroskopik cihazlara göre daha ucuz olması ve genellikle kimyasal türlerin derişimini değil etkin derişimini belirtmesi gibi üstünlükler taşır (Henden ve ark., 2001).

Elektroanalitik yöntemlerin çok çeşitli sınıflandırma yolları vardır. En yaygın sınıflandırma şekli Şekil 2.1'de şema halinde verilmiştir (Yağmur, 2005). Şemadan görüldüğü gibi elektroanalitik yöntemler genelde net akımın sıfır olduğu denge durumundaki statik yöntemler ve denge durumundan uzakta net akımın gözlemlendiği dinamik yöntemler olmak üzere ikiye ayrılır. Dinamik yöntemler çoğunlukla ya potansiyel

kontrollü ya da akım kontrollüdür. Potansiyel veya akımın kontrol edildiği yöntemlerde bu parametreler *büyük genlikli* veya *küçük genlikli* olarak uygulanır. Büyük genlikli yöntemler diğerlerine göre daha yaygın olarak kullanılır. (Sadıkoğlu, 2005).



Şekil 2.1. Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması (Yağmur, 2005).

Elektrokimyasal tepkimeler, yükseltgenme-indirgenme türü tepkimelerdir. Elektrokimyasal işlemler elektrokimyasal hücrede gerçekleştirilir. Elektrokimyasal hücre, analiz edilecek maddeyi (analiti) içeren bir çözelti, bu maddenin kimyasal dönüşüme uğradığı elektrotlar ve bu elektrotları birbirine bağlayan bir dış devreden oluşur. Hücrede bulunan iyon veya molekül halindeki madde katot adı verilen elektrotta elektron alarak indirgenir. Bu indirgenme ile birlikte yürüyen Anot adı verilen elektrotta ise iyon veya molekül halindeki madde ya da elektrot malzemesinin kendisi elektron vererek yükseltgenir. Böylece elektrotlarda tepkimeye giren her bir tür, dış devrede belli sayıda elektronun iletilmesine neden olur. Elektrik akımı elektrik yükünün akışı nedeniyle oluşur. Elektrotları birbirine bağlayan devredeki metalik kısımlarda elektrik yükü elektronlar tarafından taşınır. Metallerde bulunan değerlik elektronları, bir örgü düzeni içinde bulunan ve belli bir frekans ile titreşen metal iyonları arasında serbestçe hareket ederek yükü taşırlar. Çözeltide ise elektrik yükünün taşınması bu ortamlarda bulunan iyonlar tarafından gerçekleştirilir. Metallerdeki elektronların elektrik yükünü taşıması sonucu metalik

iletkenlik, çözeltilerde iyonların elektrik yükünü taşıması sonucu ise iyonik iletkenlik oluşur.

Elektrik akımının birimi amper adını alır. Bir amperlik elektrik akımı birim zamanda (s) akan elektrik yük miktarı (kulomb) olarak tanımlanır. Bir devredeki iki nokta arasında elektrik akımının akması için bu iki nokta arasında bir elektriksel potansiyelin uygulanması gereklidir. Elektrik akımı, bu potansiyelin yüksek olduğu noktadan düşük olduğu noktaya doğru akar. Elektriksel gerilimin birimi ise volt olarak adlandırılır (Yılmaz, 2008).

2.3. Voltametri

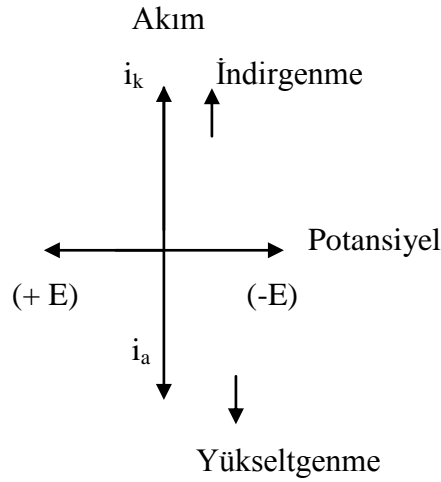
Voltametri; yükseltgenebilen ve/veya indirgenebilen elektroaktif (elektrot tepkimesine giren) organik ve inorganik maddelerin çeşitli ortamdaki çözeltilerinden uygun koşullarda elde edilen akım şiddeti – potansiyel eğrilerinin (voltamogram) özelliklerini inceleyen ve değerlendiren analiz tekniğidir (Yağmur, 2005).

Voltametrimin gelişimi, Çekoslovak kimyacı Heyrovski tarafından 1922 yılında bulunup geliştirilen ve voltametri tekniğinin özel bir tipi olan “polarografi” ile başlamıştır. Bu buluş Heyrovski’ye 1959 yılında Kimya Nobel ödülünü kazandırmıştır. Buna paralel olarak elektrokimyasal önderiştirmeye ilişkin kimi fikirler öne sürülmekle birlikte, sıyırma teknikleri olarak adlandırılan duyarlı tekniklerin doğuşu 1950’li yıllarda Kemula’nın asılı civa damla elektrodunu (ACDE) geliştirmesi ile başlamıştır. Sıyırma tekniklerinin duyarlılığının iyi oluşu, tayin edilecek maddenin elektrot yüzeyinde küçük bir hacimde ön deriştirilmesinden ileri gelmektedir. Bu önderiştirme işlemi genellikle elektroda uygulanan potansiyel altında ve çözelti karıştırılarak yürütülür. Ardından potansiyelin anodik veya katodik yönde taranması sonucu yüzeyde deriştirilen maddeye ilişkin akım potansiyel eğrilerinden yararlanılarak analiz gerçekleştirilir. 1970’li yıllarda diferansiyel puls tekniğinin cihazlarda yer almasıyla birlikte daha duyarlı ölçümler yapılmıştır. Böylelikle spektroskopik yöntemlerin tercih edilmesinden dolayı laboratuvarlardan uzaklaştırılan voltametrik cihazlar, duyarlılık ve seçicilik yönünden diğer tekniklere göre avantaj sağlayan değişikliklerle yeniden laboratuvarlara dönmüştür (Henden ve ark., 2001).

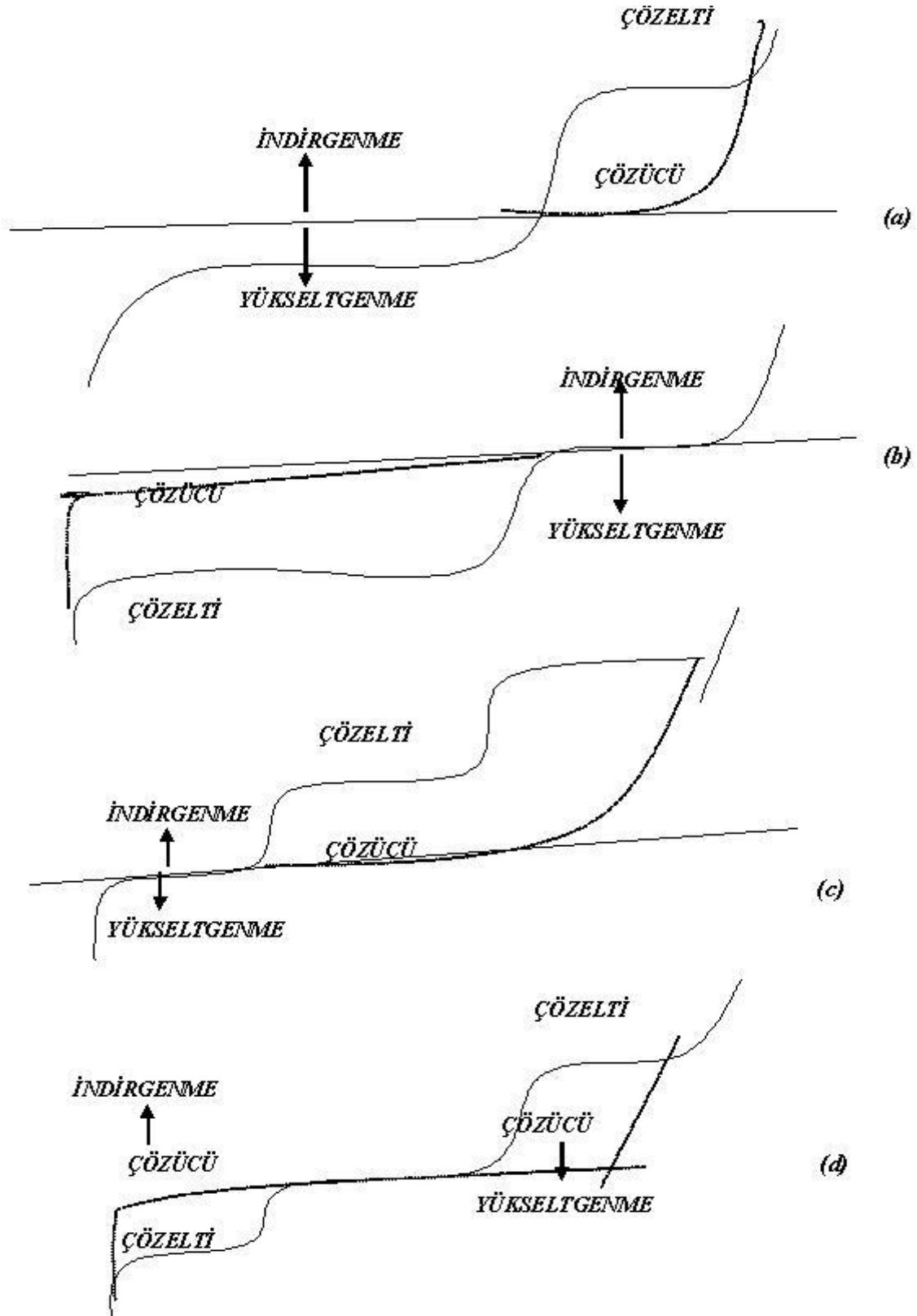
Voltametrimin çalışma prensibi; elektrokimyasal hücrede bulunan, polarize olabilen bir çalışma (indikatör) elektrodu ile karşılaştırma (referans) elektrodu arasında değeri zamanla değiştirilen potansiyel uygulanarak üç elektrotlu hücrelerde çalışma elektrodu ile yardımcı (karşıt) elektrot, iki elektrotlu hücrelere ise çalışma elektrodu ile

karşılaştırma elektrodu arasındaki akımın ölçülmesi ilkesine dayanır (Yıldız ve Genç, 1993; Bond, 1980).

Hücreye uygulanan potansiyel artırılarak bir potansiyel-akım eğrisi elde edilir. Bu işlemde çalışma elektrodu olarak katı elektrotlar kullanılırsa elde edilen bu eğriye **voltamogram**; çalışma elektrodu olarak civa elektrodu kullanılırsa **polarogram** adı verilir. Voltamogramlar (polarogramlar) çizilirken, katodik akımın “y eksenin” pozitif kısmında, anodik akımın “y ekseninin” negatif kısmında yer alması, ayrıca potansiyelin negatif yönde değişmesi “x ekseninin” pozitif tarafına doğru, potansiyelin pozitif yönde değişmesi ise “x ekseninin” negatif tarafına doğru olması ilkesi benimsenmiştir (Şekil 2.2). Şekil 2.3’de ise elektroaktif türlere ait voltamogramlar verilmiştir (Yılmaz, 2008)



Şekil 2.2. Voltametricde akım ve potansiyel için kullanılan koordinat sistemi.



Şekil 2.3. a) İndirgenebilen madde içeren bir çözeltinin voltamogramı; b) Yükseltgenebilen madde içeren bir çözeltinin voltamogramı; c) İki basamakta indirgenebilen madde veya iki ayrı potansiyelde indirgenebilen iki farklı elektroaktif madde içeren çözeltinin voltamogramı; d) Hem yükseltgenebilen hemde indirgenebilen madde içeren bir çözeltinin voltamogramı (Yılmaz, 2008).

2.4. Voltametrik Hücrenin Bileşenleri

Voltametrik bir hücre genel olarak; voltametrik kap, destek elektrolit, çalışma elektrodu, karşılaştırma (referans) elektrodu ve yardımcı (karşıt) elektrottan oluşur.

2.4.1. Voltametrik Kap

Voltametrik analizler cam, kuartz veya teflon kaplarda yürütülür. Kabin yapıldığı malzeme kirlenme ve adsorpsiyon olaylarının en az olduğu maddelerden seçilir (Henden ve ark., 2001).

2.4.2. Destek Elektrolit

Hücre içindeki çözeltilerde tayini yapılacak maddeden (analitten) başka bir madde daha bulunur. Buna destek maddesi veya destek elektrolit denir. Destek elektrolit deney şartlarında elektroaktif olmayan (elektrolizlenmeyen) maddedir. Hidrodinamik voltametriye iyonların elektrik çekim etkisiyle elektrotlara göç etmelerini en aza indirmek için destek elektroliti ilave edilir. Destek elektrolitin konsantrasyonu, tayini yapılan maddenin konsantrasyonunun en az 80 katı olması gerekir. Bu şartlarda tayini yapılanın elektrik etkisiyle elektroda doğru göçü ve dolayısıyla taşıdıkları elektrik miktarı ihmal edilecek seviyeye gelir. Bu da tayini yapılacak iyonun, zıt yüklü elektroda doğru çekiminin veya göçünün elektroda uygulanan potansiyelden artık bağımsız hale geldiğini gösterir.

Voltametriye destek elektrolit, analit çözeltilisine fazla miktarda ilave edilen bir tuzdur. En yaygın tuzlar analit tayininde kullanılan potansiyelde mikroelektrotta reaksiyona girmeyen alkali metal tuzlarıdır. Bu amaçla ortama KCl, KNO₃ gibi bir inorganik tuz, bir mineral asidi veya baz katılabilir. Sitrik asit / sitrat veya asetik asit / asetat gibi tampon sistemleri pH kontrolünün gerektiği konularda destek elektrolit olarak kullanılabilir. Destek elektrolitin konsantrasyonu genellikle 0,1 M civarındadır. Çalışmalardaki destek elektrolit konsantrasyonu 0,01-1,0 M arasında değişir. Ohmik düşmelerdeki değişimlerden sakınmak için, destek elektrolit konsantrasyonu örnekten örneğe hep aynı şekilde olmalıdır. Destek elektrolit hazırlanmasında kullanılan reaktifler çok yüksek saflıkta olmalıdır.

Bazı organik çözücüler suya göre daha zor indirgenir veya yükseltgenir. Özellikle susuz çözücülerde indirgenme ve yükseltgenme potansiyel sınır değerleri suya göre daha

yüksektir. Bu nedenle voltametrik analizlerde çözücü, destek elektrolit ve elektrot seçimi oldukça önemlidir. Bazı çözücü-destek elektrolit-elektrot sistemleri için katodik (indirgenme) ve anodik (yükseltgenme) sınır potansiyelleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Bazı çözücü-destek elektrolit-elektrot sistemleri için katodik (indirgenme) ve anodik (yükseltgenme) sınır potansiyelleri (volt) (Yıldız ve ark., 1993; Yılmaz, 2008)

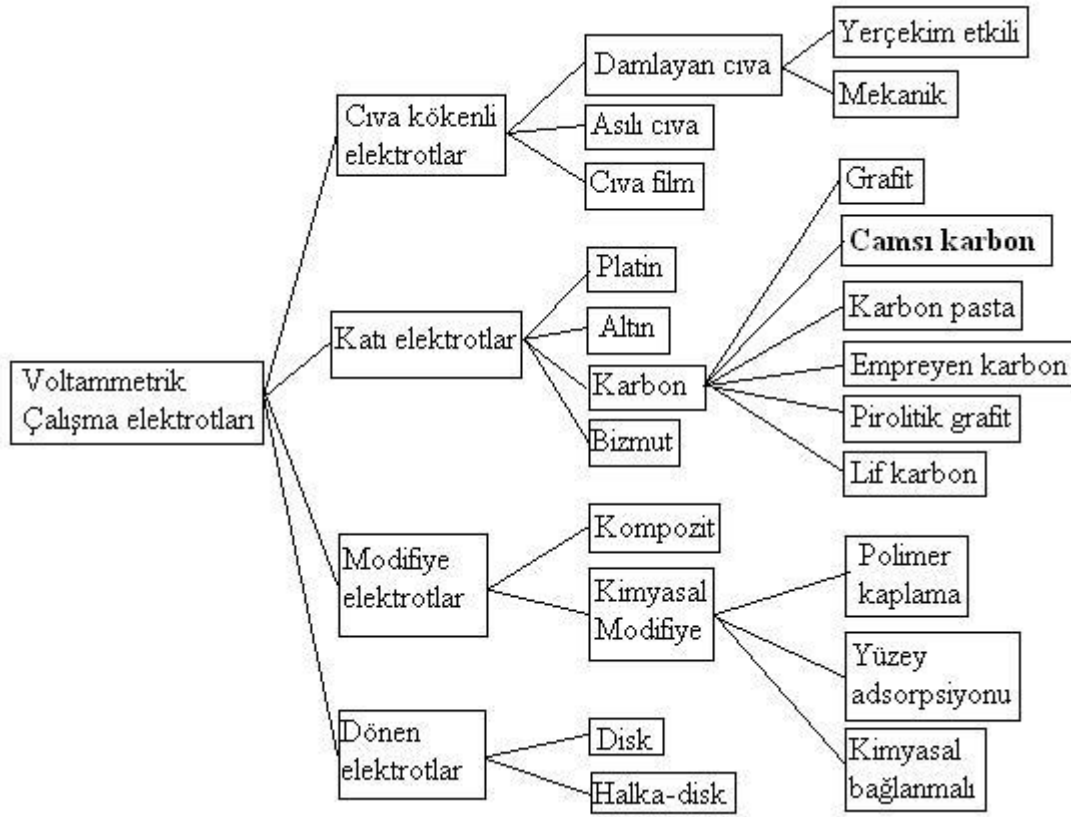
Elektrot	Çözücü	Destek Elektrolit	Anodik potansiyel sınırı(DKE’ya göre)	Katodik potansiyel sınırı(DKE’ya göre)
Hg	H ₂ O	1 M H ₂ SO ₄	+ 0.25	- 1.10
Hg	H ₂ O	1 M KCl	+ 0.10	- 1.80
Hg	H ₂ O	1 M NaOH	- 0.10	- 2.00
Pt	H ₂ O	1 M H ₂ SO ₄	+ 1.25	-0.25
Pt	H ₂ O	1 M NaOH	- 0.20	-1.80
C	H ₂ O	1 M HClO ₄	+ 1.40	-0.20
C	H ₂ O	0.1 M KCl	+ 1.00	-1.25
Pt	CH ₃ CN	0.1 M TBABF ₄	+ 2.40	-2.60
Pt	DMF	0.1 M TBAClO ₄	+ 1.40	-2.70
Pt	BN	0.1 M TBABF ₄	+ 2.40	-1.80
Pt	PC	0.1 M TEAClO ₄	+ 2.20	-2.50
Pt	SO ₂ (sıvı)	0.1 M TBAClO ₄	+ 3.50	0.00
Pt	NH ₃ (sıvı)	0.1 M KI	+ 0.10	-3.00

2.4.3. Çalışma (İndikatör) Elektrodu

Elektroanalitik kimyada çalışma elektrodu, potansiyeli zamanla değişen ve üzerinde analitin yükseltgendiği veya indirgendiği mikro elektrottur. İndirgenme veya yükseltgenme bu elektrotta gerçekleşir. Bu elektroda genel olarak indikatör elektrot da denir.

Voltametrik yöntemlerde kullanılan çalışma elektrotları polarlanmanın olabilmesi için küçük yüzey alanına sahip olmalıdır. Bunun için kullanılan çalışma elektrotları mikro elektrotlardır. Mikro elektrotların kullanılması sonucunda örnekteki elektroaktif türlerin çok küçük bir miktarı elektrokimyasal tepkimeye girmektedir. Böylece örneğin bileşimi hemen hemen aynı kalır. Bunun sonucunda aynı örneğin defalarca voltaqramı alınabilmektedir. Çalışma elektrodu ile referans elektrot arasında potansiyel uygulanırken,

çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasında akım kaydedilir (Türe, 2008). Voltametri de kullanılan çalışma elektrotları Şekil 2.4’de verilmiştir.



Şekil 2.4. Voltammetrik çalışma elektrotlarının genel sınıflandırılması.

2.4.3.1. Cıva Kökenli Elektrotlar

Cıva elektrotlar, üzerinde hidrojenin çıkış potansiyelinin büyük olması nedeniyle, oldukça geniş bir katodik çalışma potansiyel aralığına ve her damlada yenilenen elektrot yüzeyine sahiptirler. Metallerle malgama oluşturma özelliğinden dolayı, metal iyonlarının metalik halde önderiştirilmesini sağlarlar. Bu özellikleri nedeniyle de voltametri de oldukça geniş bir kullanım alanı bulurlar.

Cıva kökenli elektrotlar;

- Damlayan cıva elektrot
- Asılı cıva damla elektrot
- Cıva film (zar) elektrotlar

olmak üzere sınıflara ayrılmıştır. Bu elektrotlardan en çok kullanılanı Damlayan cıva elektrottur

Bütün bu avantajlarına rağmen cıva elektrotların bazı dezavantajları da vardır. Metalik cıvanın + 0.4 V gibi pozitif potansiyelde bile kolayca yükseltgenebilmesi, cıva elektrotun kullanılmasını sınırlayan en önemli özelliklerden birisidir. Ayrıca kullanılan cıvanın temizlenmesi, damlama süresinin ayarlanmasındaki zorluklar, cıvanın damlatılmasında kullanılan kılcalların tıkanması, cıva buharlarının toksik olması ve tekniğin doğrudan doğruya uygulanamaması bu elektrodun başlıca dezavantajlarıdır (Yağmur, 2005).

2.4.3.2. Katı Elektrotlar

Damlayan cıva elektrotun yukarıda belirtilen sorunlarını ortadan kaldırmak için 1940'lı yılların sonunda Skobets ve arkadaşları tarafından başlatılan ve günümüze kadar süren katı metal elektrot çalışmaları voltametriye geniş bir uygulama alanı sağlamıştır (Skoog ve ark., 1996).

Cıva kökenli elektrotların anodik çalışma bölgesi dardır. Daha pozitif potansiyellerde gerçekleşen yükseltgenme olaylarının incelenmesi gerektiğinde elektrot çalışma penceresinin buna izin vermesi, başka bir deyişle elektrot malzemesinin anodik çözünmesinin daha pozitif potansiyellerde olması gerekir. Bu özelliğe sahip platin, altın gibi soy metaller ve karbon gibi materyaller elektrot yapımında kullanılır. Bu yolla elde edilen katı elektrotlar daha geniş anodik çalışma bölgesi sağlamakla birlikte; kimi sorunlara da neden olur. Deney süresince elektrot yüzeyine adsorblanmış veya birikmiş safsızlıklardan dolayı katı elektrotlar son derece düzensiz davranış gösterirler. Katı elektrotlarda, cıva elektrotta olduğu gibi elektrot yüzeyinin yenilenmesi söz konusu olmadığından tekrar edilebilir sonuçların alınabilmesi için katı elektrotların yüzeyinin her ölçümden önce temizlenmesi gerekir. *Ön işlem* adı verilen bu işlemler her metal için kendine özgü olmaktadır (Wang ve ark., 1985; Fagan ve ark., 1985; Özkan ve ark., 1994).

Voltametrde kullanılan katı elektrotlar; *platin elektrot, altın elektrot, bizmut elektrot ve karbon grubu (grafit, camı karbon, karbon pasta, empreyen karbon, pirolitik grafit ve lif karbon)* elektrotlardır.

Camı karbon elektrot materyali ilk defa Yamada ve Sato tarafından 1962 yılında geliştirilmiştir. Bu materyali, inert bir gaz içerisinde fenol formaldehit reçinesini çok dikkatli bir şekilde ısıtma sonucunda elde etmişlerdir.

Camsı karbon, diğer karbon yapılarından farklı fiziksel özellikler taşır. Yüzeyinde daha ufak gözenekler bulunur ve bu özelliğinden dolayı diğer karbon türlerine göre daha çok kullanılır.

Camsı karbon yapısının, rastgele yerleşmiş ve karışık aromatik şerit moleküllerinden oluştuğu saptanmıştır. Diğer katı elektrotlarda olduğu gibi camsı karbon elektrotla da aktivasyonu sağlamak ve tekrar edilebilir sonuçları elde edebilmek için çeşitli ön işlemler geliştirilmiştir. Bu işlemler parlatma; kimyasal ve elektrokimyasal, radyofrekans, düşük basınç altında sıcaklık uygulaması, vakum – sıcaklık uygulaması, lazer ışını ile uyarılma ve metal oksit filmlerinin elektrot yüzeyinde kaplanması olarak sınıflandırılabilir. Standart bir aktivasyon işlemi henüz saptanamamıştır. Çünkü aktivasyon işlemi kullanılan çözeltiliye ve incelenecek maddeye bağlı olarak değişmektedir

Elektron transferi açısından aktivasyon işleminin amacı, yüzey kirliliklerinin uzaklaştırılması, yüzeydeki fonksiyonel grupların oluşturulması ve yüzey alanının büyütülmesi, serbest keskin uçlar oluşturulması ve mikropartikül oluşumunu sağlamaktır. Yüzeydeki fonksiyonel gruplar oksidasyon derecesine göre değişir, az oksitlenirse hidroksil, kuvvetli oksitlenirse karboksil veya kinolik yapılar oluşabilir (Yağmur, 2005).

2.4.3.3. Modifiye Elektrotlar

Voltametrde kullanılan elektrotların sınırlı olması nedeniyle elektrotların kimyasal ya da elektrokimyasal nitelikleri değiştirilerek çalışma koşulları geliştirilmiştir. Genel olarak ya elektrot yüzeyinde ön deriştirme sağlayan kimyasal maddelerle işlem ya da elektrot yüzeyinin elektron aktarma niteliğini değiştiren işlem (elektrokataliz) yapılar hazırlanır.

Modifiye elektrotların ön deriştirme amacıyla kullanımları iki şekilde yürütülebilir;

- Örnek ve destek elektrolitin bulunduğu ortamda biriktirme yapıldıktan sonra yine aynı ortamda voltametrik analiz yapılabilir.

- Örnek ortamında ön deriştirme yapıldıktan sonra, elektrot saf su ile yıkanıp, ayrı bir destek elektrolit ortamına aktarılarak da voltametrik analiz yapılabilir (Tural ve ark., 2003).

2.4.3.4. Dönen Elektrotlar

Dönen elektrotlar; dönen disk ve halka-disk elektrotlar olarak ikiye ayrılır. Bu elektrotlar Platin ve camsı karbondan yapılıp, bir motor sistemi ile dönme hızları kontrol edilir. Kimi zaman diğer katı elektrotlar doğrudan veya cıva ile kaplanarak da kullanılabilir.

Dönen disk elektrotlarla elektroda madde taşınması konvektif difüzyonla sağlandığında durgun elektrotlardan daha büyük bir akım yoğunluğu sağlarlar. Bu nedenle, bu tür elektrotlarla yapılan ölçümlerde duyarlık daha yüksektir.

Halka-disk elektrotlar, ortadaki diskten elektriksel olarak yalıtılmış ve belli bir uzaklıkta halka şeklinde ikinci bir elektrot içerirler. Bu elektrot ikilisi kullanıldığında, disk elektrotta elektrokimyasal olarak oluşan tür, elektrodun dönme hareketiyle halka elektroda doğru taşınır.

2.4.4. Karşılaştırma (Referans) Elektrodu

Elektroanalitik kimyada karşıt elektrot çalışma elektrodu ile bir çift oluşturan fakat ölçülen potansiyelin büyüklüğünün tayininde rol oynamayan bir elektrottur (Skoog ve ark., 1996).

Bu elektrot, bilinen ve sabit bir potansiyel değeri sağlayan ve incelenen çözeltinin bileşiminden etkilenmeyen elektrotlardır. Karşılaştırma elektrodunun bileşimi değişmez ve analiz boyunca polarlanmadan kalır. Bu amaçla Ag/AgCl veya doygun kalomel elektrot (DKE) kullanılır (Henden ve ark., 2001).

Bu elektrotlardan anodik akım geçtiğinde metaller yükseltgenir ve ortamdaki aşırı klorürle çökeldiklerinden, elektrot yüzeyindeki derişimleri değişmez ve böylece potansiyelleri akımdan bağımsız olur. Bu elektrotlardan katodik akım geçtiğinde ise, çözünürlükten gelen metal iyonları indirgenir, elektrot yüzeyinde çökelek ayrışarak tekrar aynı denge düzeyinde metal iyonu oluşturur, böylece potansiyel yine değişmeden kalır.

İyi bir referans elektrottan beklenen özellikleri şu şekilde özetleyebiliriz;

- Tersinir olmalı ve Nerst eşitliğine uymalı,
- Zamanla bağımlı olmayan sabit bir potansiyel vermeli,
- Az miktarlarda akım elde edildikten sonra yine eski haline kısa sürede dönmeli,

- Sıcaklık değişmelerinde önemli bir değişiklik göstermemelidir.

Sudan başka çözücülerde çalışıldığında ise uygun başka karşılaştırma elektrotları kullanılır. Örneğin asetonitrilde çalışılırken Ag/Ag^+ ($Ag/AgNO_3$) referans elektrodu kullanılır (Tural ve ark., 2001; Yılmaz, 2008).

2.4.5. Yardımcı (Karşıt) Elektrot

Çalışma elektrodunun potansiyelini kontrol eden hücre direncinden gelebilecek hataları en aza indirmek için yardımcı elektrot adı verilen üçüncü bir elektrot kullanılır. Bu elektrot, kimyasal olarak inert ve iletken maddelerden belli bir yüzey alanına sahip olacak şekilde yapılır. Pt ve grafit çubuklar en çok kullanılan türleridir (Henden ve ark.,2001).

İki elektrotlu sistemlerdeki polarlanmayan elektrot, üzerinden akım geçtiği için, yüksek akımlarda polarlanır. Ayrıca çözelti direnci yüksek ise bu direnci yenmek için gerekli olan potansiyel (IR) önemli bir düzeye çıkar. Bu iki nedenden dolayı çalışma elektrodunun polarizasyon potansiyeli hatalı algılanır. Bunun sonucu olarak $i = f(E)$ eğrileri yatıklaşırlar ve belirli bir noktadan sonra basamak ya da pikler kaybolur. Bu sorun, sistemde üçüncü bir elektrot kullanılarak çözümlenir. Akım, çalışma elektrodu ile yardımcı elektrot ikilisinden geçirilir ve çalışma elektrodunun potansiyeli karşılaştırma elektroduna karşı sıfır akım altında saptanır. Akım yardımcı elektrot üzerinden geçtiği için bu elektrotların soy metal olmaları gerekir. Bu nedenle daha çok platin, grafit, tantal ya da tungsten tel çubuklar kullanılır. Bu elektrotların alanı çalışma elektrodu alanının en az 50 katı olmalıdır. Ayrıca çok küçük hacimlerle çalışıldığında yardımcı elektrotta oluşan ürünlerin, çalışma elektrodunda girişim yapmayacağı elektrot türü seçilmelidir (Tural ve ark., 2001; Yağmur, 2005).

2.5. Voltametik Analizde Temel İşlemler

2.5.1. Destek Elektrolitin Seçimi

Voltametik tekniklerde kullanılan destek elektrolit yeterince saf olmalıdır. Eğer safsızlık varsa, bunların derişimi analit derişiminin % 1' ini geçmemelidir. Karşıt halde saflaştırma işlemlerinden biri uygulanmalıdır. Örneğin cıva katotta önelektroliz yapılabilir ya da MnO_2 gibi metal iyonlarını adsorplayıcı katılar kullanılabilir. Ayrıca destek elektrolit çalışma elektrodunun çalışma potansiyel aralığını daraltır nitelikte olmamalıdır. Başka bir

deyişle, destek elektrolit anyonu elektrodun metal iyonu ile kompleks oluşturmamalı, katyonu veya çözücü indirgenerek katodik bölgeyi daraltmamalıdır.

Bunların dışında eğer örnekte birden fazla analit varsa ve bunlardan bazılarının voltametrik dalgaları çakışiyorsa, destek elektrolit bu çakışmayı giderici biçimde olmalıdır.

2.5.2. pH Ayarı

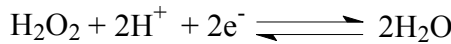
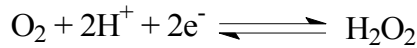
Organik moleküllerin elektrot tepkimelerinin çoğunda proton görev alır. Bu nedenle akım-potansiyel ilişkileri pH'ya bağımlı olur. Voltametrik çalışmalarda bu bağımlılığın oluşturacağı yanılğılardan kurtulmak için çözeltilerin tamponlanması gerekir. Seçilen tampon çalışma aralığını daraltmayacak nitelikte olmalıdır. Çalışma potansiyel aralığı katodik yönde genişletilmek istendiğinde bazik tamponlar kullanılmalıdır. Analit dalgalarının örtüşmesi halinde, bunların birbirinden ayrılabilmesi için analitlerin akım-potansiyel ilişkilerinin pH'ya bağılılığı göz önüne alınarak, destek elektrolitin pH'sı ayarlanmalıdır.

2.5.3. Sıcaklık Kontrolü

Tüm voltametrik sınır akım eşitliklerinde difüzyon katsayısı (D) yer aldığından sıcaklık, akım şiddetini değıştirir. Sıcaklıktaki 1 °C'lik değışim, elektroetkinlerin çoğunun difüzyon katsayısını % 1-2 oranında değıştirir. Bu nedenle çalışmalarda termostatik koşullarda yapılmalı ve sıcaklık ± 0.5 °C aralığında sabit tutulmalıdır.

2.5.4. Oksijenin Uzaklaştırılması

Çalışma çözeltilerinde çözünmüş oksijen gazı çalışma elektrotlarında iki adımda indirgenir. Bu adımlar;



Her iki indirgenme basamağı da iki elektronlu olduğundan dalga yükseklikleri yaklaşık eşittir. Ayrıca, yarı tersinir olan birinci dalganın yarı dalga potansiyeli pH

değerinden bağımsız olup DKE'a karşı yaklaşık -0.15 V'tur. Tersinmez olan ikinci dalganın yarı dalga potansiyeli ise pH'ya bağlı olup, -0.95 ile -1.30 V arasında değişir.

Geniş bir aralıkta indirgenme dalgaları vermesi ve güçlü bir yükseltgen olması nedenleriyle, oksijen voltametrik çalışmalarda aşağıdaki sorunları yaratır;

- a) O_2 indirgenmesi ek bir faradaik akım yaratır.
- b) O_2 'nin indirgenmesine ilişkin dalga, geniş bir potansiyel aralığını kapsadığından, analit dalgalarıyla girişim yapar.
- c) Kimi analitler oksijenle tepkime verebilir. Örneğin ağır metal iyonları varlığında metal oksitleri oluşur veya anodik sıyırma voltametrisinde toplanan metalin yükseltgenmesine neden olur.

Bu sakıncalar nedeniyle çalışmaya başlamadan önce, çözülmüş oksijenin çözüldüğü ortamdan N_2 , He, CO_2 gibi elektroinert bir gaz geçirilerek uzaklaştırılması gerekir. İnert gaz geçirme süresi; 2-30 dakika kadardır. Pratikte, oksijene ait bu dalgalar tamamen kaybolana dek gaz geçirme işlemi sürdürülür. Ayrıca çalışma süresince sisteme atmosferik oksijenin difüzyonunu önlemek amacıyla, çözelti inert gaz atmosferinde tutulur. Bazı çözeltilerle çalışıldığında, oksijen sodyum sülfid ile de giderilebilir.

2.5.5. Polarografik Maksimumların Giderilmesi

Damlayan civa elektrotla çalışıldığında, polarografik dalgaların sınır akım bölgelerinde ani ve derişimle çizgisel değişmeyen akım değişimlerinden ibaret olan ve polarografik maksimum denilen tepcikler oluşur. Genellikle bunlar iki türdür. Ya hemen sınır akımla birlikte oluşurlar (birinci tür), ya da eğrinin düzlük kesiminde kambur biçiminde oluşurlar (ikinci tür). Maksimumlar diğer elektrotlarda oluşmaz. Bu oluşumun potansiyel ve yüzeydeki yük dengesi değişimine bağlı olarak çözeltinin elektrot yüzeyindeki hidrodinamik akışından kaynaklandığı sanılmaktadır.

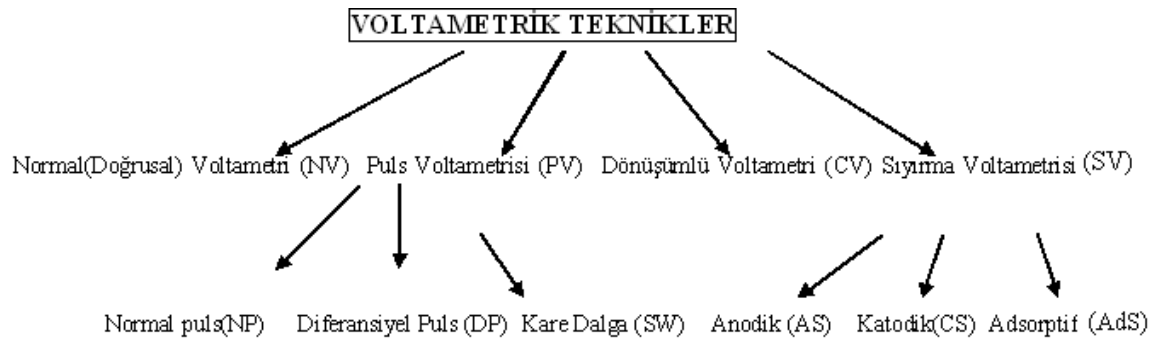
Maksimumların yüksekliği derişimle doğru orantılı olmadığı gibi, bu oluşumlar difüzyon akımının sağlıklı ölçülmesini de engeller. Bu nedenle giderilmesi gerekir. Ortama jelatin, tritonX-100, metil kırmızısı gibi yüzey etkin maddeler katılarak giderilmeleri sağlanır. Yüzey etkin maddelerin aşırısı, sınır akım yüksekliğinde düşürdüğünden, ortamdaki derişimleri % 0.002 - % 0.001 aralığında olmalıdır. Tüm çalışma boyunca düzeyi değişmez tutulmalıdır (Tural ve ark., 2003).

2.5.6. Elektrotlara Yapılan Ön İşlemler

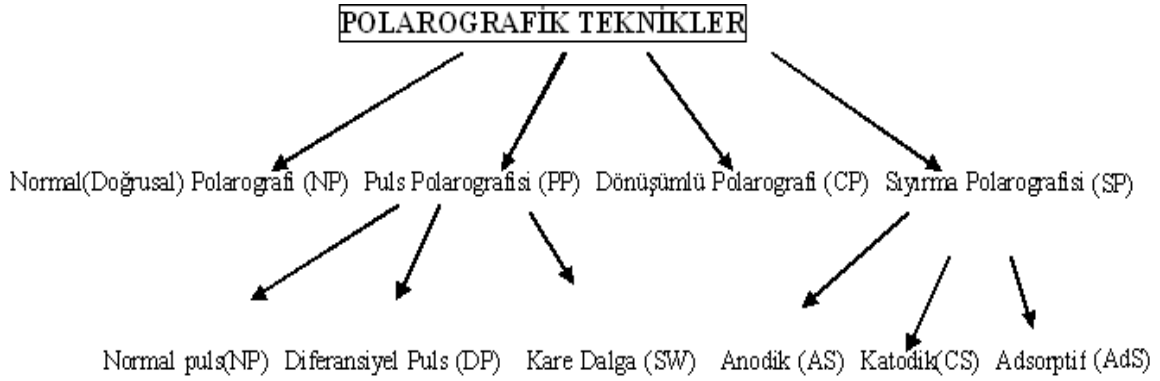
Elektrooksidasyon olayları, elektroredüksiyon olaylarına oranla daha az incelenmiştir. Bunun nedeni, polarografide damlayan civanın daima yenilenerek temiz bir yüzey sağlaması ve bu nedenle de tekrar edilebilir sonuçlar elde edilebilmesidir. Ancak bu elektrot pozitif potansiyelerde yükselttiği için elektrooksidasyon olaylarının incelenmesi için uygun değildir. Katı elektrotlar da elektrooksidasyonda kullanabilmelerine karşın yüzey, adsorblanabilen maddelerle kaplandığından veya elektrotların kendileri yükselttiklerinden ve oksitle kaplandıklarından tekrar edilebilirliğin sağlanması için her deneyden önce aynı yüzey halinin oluşturulması gerekmektedir. Bu işleme ön işlem denilmektedir. Ön işlem hem elektrotun cinsine, hem deney çözeltisinin bileşimine bağlıdır. Kimyasal, elektrokimyasal ve hem kimyasal hem de elektrokimyasal ön işlemler olabilir (Yağmur, 2005).

2.6. Voltametrik ve Polarografik Teknikler

Voltametrik teknikler ile polarografik teknikleri ayıran tek şey; voltametride çalışma elektrodu olarak **katı elektrotların**, polarografide ise **cıva elektrodunun** kullanılmasıdır. Yaygın olarak kullanılan voltametrik ve polarografik tekniklerin genel sınıflandırılmaları Şekil 2.5 ve Şekil 2.6'da şematik olarak verilmiştir (Yılmaz, 2008).



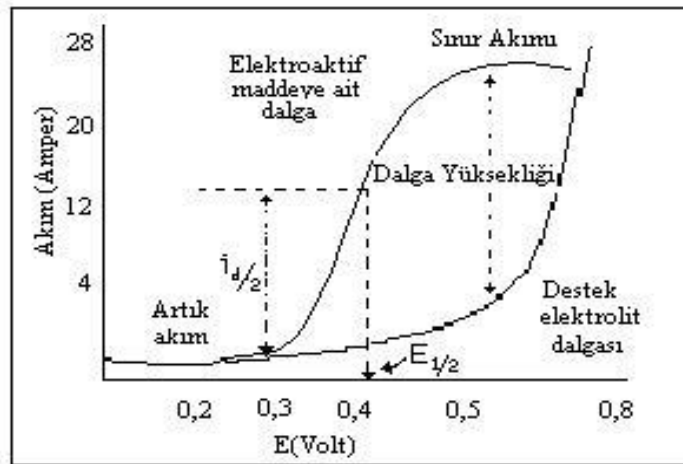
Şekil 2.5. Yaygın olarak kullanılan voltametrik tekniklerin genel bir sınıflandırılması.



Şekil 2.6. Yaygın olarak kullanılan polarografik tekniklerin genel bir sınıflanlandırılması.

2.6.1. Normal Polarografi

Daha önce de bahsedildiği gibi polarografi, çalışma elektrodu olarak damlayan civa elektrodunun kullanıldığı voltametrik bir yöntemdir. Damlayan civa elektrodun potansiyeli bir referans elektroda karşı değiştirilir. Referans elektrot olarak genellikle Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrottur. Damlayan civa elektrot ile referans elektrot arasında bir potansiyometri yardımıyla potansiyel uygulanır. Hücreden geçen akım bir galvanometre ile ölçülür. Ölçülen akımın uygulanan potansiyele karşı grafiği polarogram adını alır. Şekil 2.7’de normal polarografide gözlenen akım-potansiyel eğrisi görülmektedir (Yılmaz, 1995).



Şekil 2.7. Normal polarografide gözlenen akım-potansiyel eğrisi.

Polarografide akım, çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucunda oluşur. İngirgenmeden dolayı oluşan akıma *katodik akım*, yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma ise *anodik akım* denir. Katodik akımın işareti pozitif ve anodik akımın işareti ise negatif olarak kabul edilmiştir.

Şekil 2.7'deki polarogramdan görüldüğü gibi belli bir potansiyelden sonra akımın sabit kaldığı bir plato bölgesine ulaşılmaktadır. Bu akıma *sınır akımı* adı verilmektedir. Elektrot üzerinde henüz reaksiyon olmadığı zaman küçükte olsa bir akım gözlenir. Bu akıma *artık akım* denir. Sınır akımı ile artık akım arasındaki yükseklik dalga yüksekliğidir.

Dalga yüksekliği, elektroaktif maddenin konsantrasyonu ile doğrusal olarak artar. Bu durum

$$i_d = kC \text{ (ilkoviç eşitliği)}$$

ile ifade edilir. Bu eşitlikte i_d , difüzyon akımını; k , sabit ve C , ise elektroaktif (indirgenen veya yükseltilen) maddenin (analitin) molar konsantrasyonunu ifade eder. Voltametik ve polarografik *kantitatif analizler* bu eşitliğe dayanır.

Akımın sınır akımı değerinin yanı sıra eşit olduğu potansiyel yan dalga potansiyelidir. *Yarı dalga potansiyeli* $E_{1/2}$ ile gösterilmektedir. $E_{1/2}$ değeri genellikle elektroaktif maddenin konsantrasyonuna bağlı değildir ve standart yarı hücre potansiyeli ile yakından ilişkilidir. Yarı dalga potansiyelinin her madde için karakteristik olması özelliğinden dolayı, polarografi kalitatif analizlerde de kullanılabilir.

Voltametri en önemli parametrelerden biri de sınır akımı türleridir. Bu akımlar analitin elektrodta taşınma şekline bağlıdır. Genel olarak analit elektrot yüzeyine difüzyon, konveksiyon ve iyonik göç ile taşınır.

Bir çözeltilde bulunan iyonların, elektrostatik alanın çekim (itme) etkisinde hareket etmesi olayına **iyonik göç etme** denir. Voltametri ve polarografide iyonik göç istenmeyen olaydır ve en aza indirilmesi gerekir. Göç akımı, voltamogramı alınacak elektroaktif maddenin (*analitin*) bulunduğu ortama destek elektrolitin yeterince konmamasından kaynaklanır. Oysaki voltametri, analitin elektrot yüzeyine difüzyonla taşınması istenir (Yılmaz, 2008). **Difüzyon**, konsantrasyonu yüksek olan ana çözeltilerden konsantrasyonu düşük olan elektrot yüzeyine analitin doğal olarak ulaşmasıdır. Analitin elektrot yüzeyine difüzyonla taşınması için, elektroliz çözeltilisi içine *destek elektrolit* adı verilen elektrot reaksiyonlarına girmeyen ve onları engellemeyen elektrolitten aşırı miktarda eklenir. Destek elektroliti olarak; genellikle yükseltgenme veya indirgenmesi güç olan alkali metal

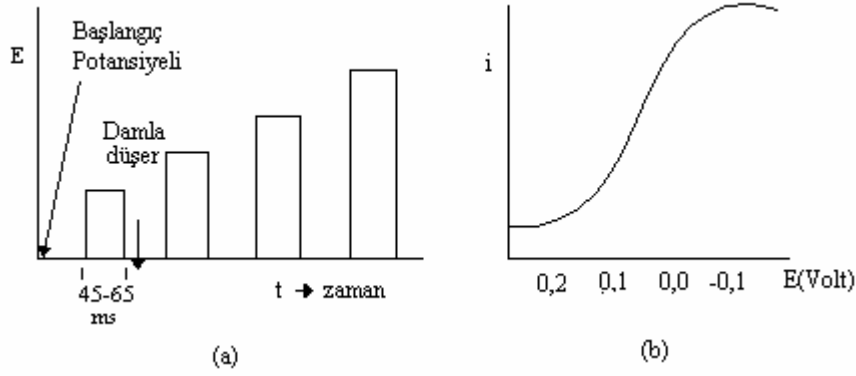
tuzları veya $(Et_4N)^+(BF_4)^-$, $(n-Bu)_4N^+BF_4^-$, $(n-Bu_4N)^+PF_6^-$ gibi anyonu ve katyonu kararlı iyonik bileşikler kullanılır. Çözeltide bulunan bütün iyonlar elektriği taşıdıkları için, destek elektrolitine oranla indirgenen veya yükseltgenen iyonun katkısı ihmal edilir ve reaksiyon veren iyonun göçü ihmal edilmiş olur (Kale, 2007).

Maddenin elektroda en kolay şekilde taşınması, çözeltinin mekanik karıştırılmasıyla yapılır. Bu olaya **konveksiyon** denir. Reaksiyona giren iyon türü (reaktant), konveksiyonla da, çözeltinin yoğun olduğu kısımdan, çok ince olan elektrot yüzeyine taşınır. Konveksiyonla taşınma iki şekilde olur. Bunlar; mekanik taşınma ve doğal taşınmadır. Mekanik taşınma, çözeltinin elle veya bir karıştırıcıyla (motorla) karıştırılmasıyla olur. Böylece elektrot üzerindeki konsantrasyon polarizasyonu büyük ölçüde önlenir. Doğal konveksiyon ise, sıcaklık veya yoğunluk farkından ileri gelir. Bu olayların her ikisi de difüzyondan farklıdır. Konveksiyon, polarografide istenmediği için polarografik deneyler durgun ortamlarda yapılır (Yılmaz, 2008).

2.6.2. Puls Polarografisi

2.6.2.1. Normal Puls Polarografisi

Normal puls polarografisinde zamanla genliği artan pulslar uygulanır. Uygulanan potansiyel pulsları yaklaşık 40-60 s süreyle sınırlıdır, fakat pulslar arasındaki potansiyel daima başlangıç değerine döner. Damlayan civa elektrodunda elektrot yüzeyi damlama süresinde değişmesine rağmen, pulslar daima damla sonunda uygulandığından sabit elektrot yüzeyi korunmuş olur. Akım ölçümü her puls süresinin sonuna doğru yapıldığından kapasitif akımın etkisi minimumdur. Burada elde edilen polarogram normal polarografideki gibi dalga şeklindedir. Bunun sebebi ise plato bölgesindeki akımın $i = 0$ ile $i = i_d$ arasında değişmesi yani alternatif akımın sabit değerler almasıdır. Potansiyel bu bölgede DC potansiyel ile pulsla verilen potansiyel arasında değiştiğinden ve uygulanan DC potansiyelinde indirgenme olmadığından akımın sıfır ve i_d değerleri arasında değişir. Normal puls polarografisinde uygulanan potansiyel ve elde edilen polarogram Şekil 2.8'de verilmiştir (Türe, 2008).

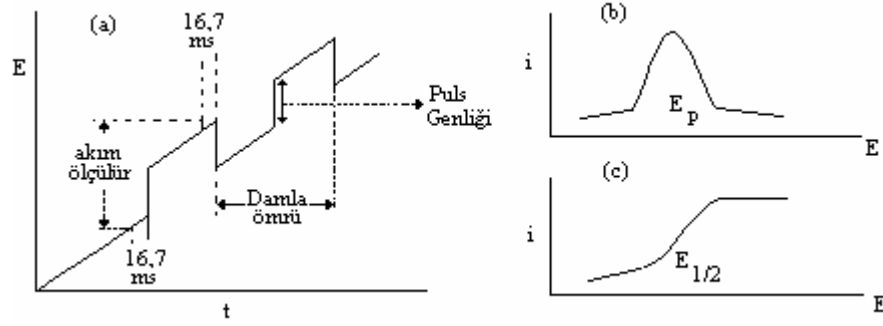


Şekil 2.8. a) Normal puls polarografisinde uygulanan potansiyelin zamanla değişimi
b) Normal puls polarografisinde akım- potansiyel eğrisi.

2.6.2.2. Diferansiyel Puls Polarografisi

Diferansiyel puls polarografisinde negatif yönde artan bir DC potansiyeline sabit genlikli pulslar bindirilir. Puls genliği 50-100 mV olabilir. DPP’de her damla kopmadan puls verilir. Bu durumda aletin damla kopmadan önce damlayı fark etmesini sağlayan kısmı olmalıdır. Puls eklenmeden önce ve puls ekleyince damla sonuna doğru ölçüm yapılır, bu iki ölçümün akım farkı alınır. Ölçümün puls ekleden ve ekleyince sonuna doğru yapılmasının nedeni faradaik akımın maksimum kapasitif akımın minimum olduğu damla ömrü sonuna doğru ara yüzeyi puls ile uyarıp hassasiyeti arttırmaktadır. Pulsun sonuna doğru kapasitif akım boşalır. DPP’de akım puls uygulanmadan önce ve pulsun sonuna doğru ölçülüp, ikisi arasındaki fark potansiyel karşı grafiğe geçirildiğinde pik elde edilir. Elde edilen pikin tepe noktasındaki potansiyel pik potansiyelidir, (E_p) ve DC polarografisindeki $E_{1/2}$ civarındadır. Pik yüksekliği maddenin konsantrasyonu ile orantılıdır. Pik oluşumunun sebebi plato bölgesindeki potansiyelin pulsun alt ve üst sınırında maddeyi indirgeyecek değerde olması, bunun sonucunda pulstan önce ve sonra $i=i_d$ bağıntısının bulunmasıdır. Böylece bir alternatif akım oluşmayacağı için $i = 0$ olur.

Diferansiyel puls polarografisinde uygulanan potansiyel ve elde edilen polarogram Şekil 2.9’da gösterilmiştir. Ayrıca aynı maddenin aynı şartlarda alınan DPP ve DC polarogramları da karşılaştırılmıştır.



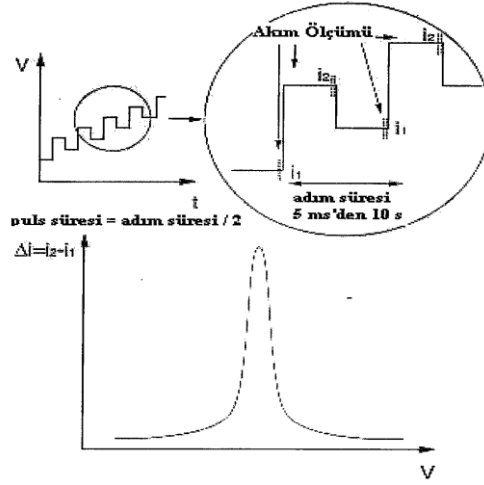
Şekil 2.9. a) Diferansiyel puls polarografisinde (DPP'de) uygulanan potansiyelin zamanla değişimi-b) Diferansiyel puls polarografisinde (DPP'de)akım- potansiyel eğrisi c) Akım-örnekli polarografide (DC'de) akım- potansiyel eğrisi.

Normal puls polarografisinde duyarlık reaksiyonun tersinir olması halinde 10^{-7} M'a ulaşır. İki değerlikli bir depolarizer, bu konsantrasyonda aletin en duyarlı olduğu durumda 30 mm'lik bir dalga yüksekliği verebilir. Bu tip dalga şeklindeki polarogramlar kimyasal reaksiyonların devamlı kontrolünde pik şeklindeki polarogramlardan daha kullanışlıdır. Diferansiyel puls polarografisinde tersinir elektrot reaksiyonlarında 1.10^{-8} M, tersinir olmayanlarda ise 5.10^{-8} M konsantrasyona kadar maddenin tayini yapılabilir. Destek elektrolit konsantrasyonu normal puls polarografisine kıyasla daha az olup, 1.10^{-2} M yeterlidir. Böylece elektrolit ve yüzey aktif maddelerden safsızlık gelme olasılığı azalır. Ayırma gücü AC polarografisindeki kadardır. DPP tekniği ile karışım halindeki maddelerin pikleri ayrı ayrı görülebildiğinden ayırma gücü fazladır ve kantitatif analizler için normal polarografiye göre daha çok kullanılır. Puls polarografisi pek çok organik ve inorganik maddelerin analizinde kullanılmaktadır.

2.6.2.3. Kare Dalga Voltametrisi

Kare dalga voltametrisinde kullanılan tarama programı Şekil 2.10'daki gibidir. Akım her bir kare dalga pulsunun sonunda ve bir sonraki puls uygulamadan hemen önce ölçülür. Diferansiyel puls polarografisinde olduğu gibi polarogram bir klasik polarogramın birinci türevinin şekline benzer.

Puls polarografi ve diferansiyel polarografiden farklı olarak kare dalga voltametrisi sırasında tüm tarama tek bir damla üzerinde elde edilir. Kare dalga voltametrisinin en önemli avantajı son derece hızlı ve duyarlı bir yöntem olmasıdır. Kare dalga voltametrisi bir sıvı kromatografisinden alınan bileşiklerin saptanmasında da kullanılabilir

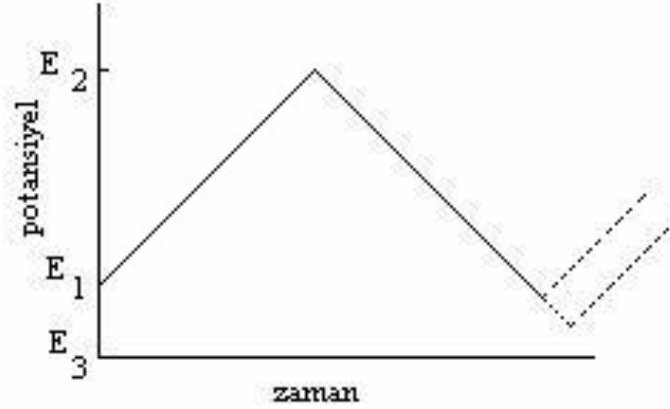


Şekil 2.10. Kare Dalga voltametri tarama programı ve voltamogramı.

2.6.3. Dönüşümlü Voltametri

Normal polarografide potansiyel tarama hızı damla ömrüne göre çok yavaştır. Örneğin 5 mV/s tarama hızında damla süresi 1 s ise bir damla ömrü esnasında potansiyeldeki değişim 5 mV kadardır. Tarama hızı bir damla ömrü için 100–200 mV/s civarında tutulursa ve belli bir potansiyelden sonra ilk tarama yönünde tarama yapılırsa bu voltametik tekniğe dönüşümlü voltametri (CV) denir (Yılmaz, 1995).

CV'de uygulanan potansiyelin zamanla değişim grafiği Şekil 2.11'de gösterilmiştir. Potansiyel taraması E_1 ve E_2 arasında yapılırsa, bu teknik doğrusal taramalı voltametri (LSV) adını alır. Eğer E_2 potansiyeline ulaşıldıktan sonra aynı tarama yönüne göre ters yönden tarama yapılırsa bu tekniğin adı dönüşümlü voltametri olur. Ters taramada potansiyel E_1 'de sonuçlanabileceği gibi farklı bir E_3 potansiyeline de götürülebilir.



Şekil 2.11. Dönüşümlü voltametri de uygulanan potansiyelin zamanla değişmesi.

Gerek LSV' de gerekse CV' de akım, potansiyele karşı grafiğe geçirilir. Tarama hızı pratikte 100 mV/s' den birkaç yüz V/s' ye kadar değiştirilebilir. Çok yüksek tarama hızlarında (birkaç bin V/s) çift tabaka yüklenmesi ve IR problemleri ortaya çıkar. Ancak mikroelektrot kullanıldığı zaman bu tür problemler minimuma indirilir.

CV' de tarama hızı değiştirilerek pik yüksekliklerinin tarama hızı ile değişmesinden adsorbsiyon, difüzyon ve elektron aktarım reaksiyonuna eşlik eden kimyasal reaksiyon olaylarının varlığı ve tabiatı belirlenebilir. Ayrıca ileri ve geri tarama piklerinden reaksiyon mekanizması hakkında fikir edinilebildiği gibi ileri taramadan kinetik veriler de bulunabilir. CV' de genellikle katodik ve anodik yöndeki tarama hızları eşit alınır. Ancak özellikle hızlı homojen kimyasal reaksiyonların varlığında anodik ve katodik tarama hızları farklı da alınabilir.

Tersinir (reversible) Reaksiyonlar

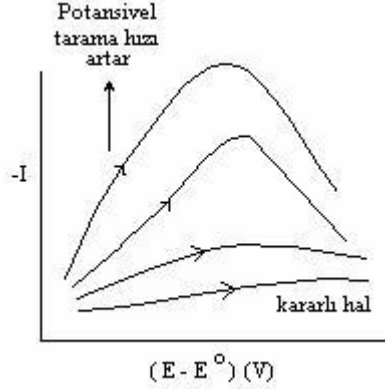
Tersinir reaksiyonlar, bir elektrot reaksiyonunda elektroaktif maddenin (analitin) aynı anda hem indirgenmesi hem de yükseltengemesidir (Geref, 1993; Yılmaz, 2008).

Elektrot reaksiyonunun;



şeklinde tersinir indirgenme reaksiyonu olduğunu ve başlangıçta çözeltide yalnız O maddesinin bulunduğunu kabul edelim. Potansiyel tarama hızı çok yavaş ise i-E grafiği kararlı halde olduğu gibidir. Yani belli bir potansiyelden sonra sınır akımına ulaşılır ve akım potansiyelden bağımsız hale geçer. Potansiyel tarama hızı arttırılınca i-E grafiği pik

şeklinde gözlenir ve Şekil 2.12'den görüleceği gibi tarama hızı arttıkça da pik yüksekliği artar. Bunun neden böyle olduğu, O maddesinin konsantrasyon-potansiyel profilinden anlaşılabilir.



Şekil 2.12. Dönüşümlü voltametri akımın potansiyel tarama hızı ile değişmesi.

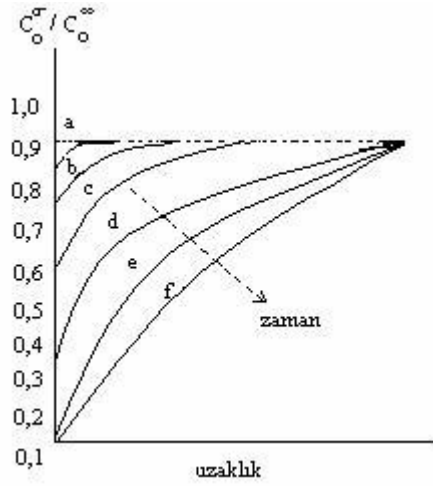
Kararlı hal durumunda tarama hızı yavaş ise herhangi bir potansiyelde elektrot yüzeyinden belli uzaklıktaki reaktif konsantrasyonu sabittir. Diğer taraftan *Nernst Difüzyon Tabakası* adı verilen elektrot yüzeyine çok yakın bir tabakada konsantrasyon gradienti (farkı) doğrusaldır. Bu tabakada, tersinir bir reaksiyon için C_o^σ / C_R^σ oranı *Nernst eşitliği* ile potansiyele bağlıdır. Potansiyel negatifleştikçe reaktifin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu (C_o^σ) azalır, yani konsantrasyon gradienti artar ve buna bağlı olarak akım da artar. Bu durum aşağıdaki eşitlikten kolayca görülebilir.

$$E = E^\circ - (RT / nF) \ln (C_R^\sigma / C_o^\sigma) \quad (2.2)$$

Bunun sonucunda reaktifin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu sıfır olur. bu potansiyelden sonra artık konsantrasyon gradienti değişmez ve buna bağlı olarak akım da sabitleşir.

Tarama hızı yüksek ise difüzyon hızı denge durumuna ulaşacak kadar yüksek değildir. Dolayısıyla konsantrasyon profili doğrusal olmaz ve E ile C_o^σ / C_R^σ ilişkisi Nernst eşitliği ile ifade edilemez. O'nun indirgenebileceği potansiyele ulaşıldığı zaman yüzey konsantrasyonu çözeltili konsantrasyonuna eşittir ($C_o^\sigma = C_R^\sigma$). O'nun indirgenmeye başladığı potansiyelde elektrot yüzeyi ile ana çözeltideki O konsantrasyonu arasında bir fark oluşacaktır.

Bu fark sebebi ile elektrot yüzeyi ile ana çözelti arasında konsantrasyon gradienti meydana gelecektir. Bu gradient etkisi ile elektroaktif madde elektrot yüzeyine doğru difüzlenecek ve bunun sonucunda akım oluşacaktır (Şekil 2.13.a). Potansiyel negatifleştikçe elektrot yüzeyindeki O konsantrasyonu çözeltideki değerine göre daha da azalacaktır. Bu durumlar Şekil 2.13. b, c, d ve e eğrilerinde görülmektedir. Nihayet belli bir potansiyelde O'nun elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu sıfır olacaktır ($C_o^\sigma = 0$).



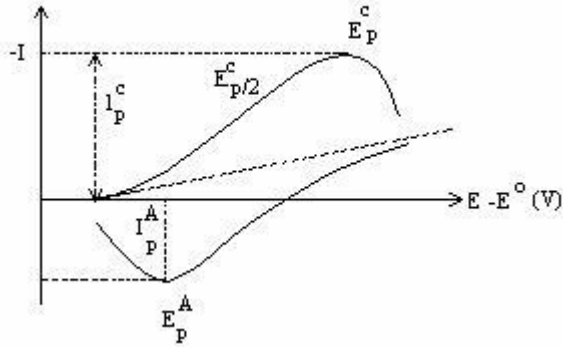
Şekil 2.13. Elektrot yüzeyinde O konsantrasyonunun zaman ve uzaklığa göre değişimi.

a) $E^o + 90 \text{ mV}$ b) $E^o + 50 \text{ mV}$ c) $E^o - 128 \text{ mV}$ d) $E^o - 280 \text{ mV}$.

Hızlı taramada herhangi bir potansiyeldeki yüzey konsantrasyon gradienti kararlı hal gradientinden daha büyüktür ve bu nedenle akım fazladır. Elektrot yüzeyindeki O konsantrasyonu sıfır olunca konsantrasyon gradienti azalacak ve akım da buna bağlı olarak azalacaktır. Bu etkilerin toplamında I-E grafiği pik şeklinde olacaktır. Pikin yüksekliği de tarama hızındaki artış ile artacaktır.

Potansiyel taraması geriye doğru yapıldığı zaman tarama hızlı ise elektrot yüzeyinde yeteri kadar R bulunacağından E^o değerinden itibaren daha pozitif potansiyellerde R yükseltgenmeye başlayacaktır. Bu nedenle ters taramada da akım oluşacaktır. Ters tarama esnasında E^o değerine kadar O indirgenmeye yani R oluşmaya devam edecektir. Ters taramada potansiyel pozitifleştikçe Nernst eşitliğine göre R konsantrasyonu azalacak ve yeteri kadar pozitif değerlerde sıfıra gidecektir. İleri taramadaki düşünce şekli ile geri taramada da bir pik elde edileceği kolayca anlaşılabilir. Ancak deney esnasında yüzeyde oluşan R, çözeltiliye doğru difüzleneceğinden ters pik akımı (anodik akım) katodik akımdan

biraz daha düşük olacaktır. Tersinir bir reaksiyonunun CV voltagramı Şekil 2.14'deki gibidir.



Şekil 2.14. Dönüşümlü voltametri tersinir (reversible) bir reaksiyonun akım potansiyel eğrisi (Geref, 1993; Yılmaz, 2008).

CV' de pik akımı değeri (I_p) için sınır durumları ve tarama hızı göz önüne alınarak $D_o = D_R = D$ kabul edilerek Fick' in ikinci kanunundan matematiksel olarak aşağıdaki eşitlik türetilir.

$$I_p = - 0,4463 nF (nF / RT)^{1/2} C_o^\infty D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.3)$$

Bu eşitlik Randles-Sevcik eşitliği olarak bilinir. 25 °C' de *Randles-Sevcik eşitliği* aşağıdaki şekle dönüşür.

$$I_p = - (2.69 \times 10^5) n^{3/2} C_o D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.4)$$

Bu eşitliklerdeki terimlerin anlamları aşağıdaki şekildedir:

I_p : Akım yoğunluğu, A/cm²

D : Difüzyon katsayısı, cm²/s

v : Tarama hızı, V/s

C_o^∞ : O' nun ana çözelti konsantrasyonu, mol/cm³

Görüldüğü gibi pik akımı elektroaktif maddenin konsantrasyonu ile ve tarama hızının karekökü ile doğru orantılıdır.

CV verileri ile bir reaksiyonun tersinirlik testi yapılabilir. Eğer $I_p - v^{1/2}$ grafiği doğrusal ise ve orjinden geçerse sistem tersinirdir. Buna ilaveten bir sistemin tersinir

olması için diğer bazı özelliklerin de bulunması gerekir. Bu özelliklerin test edildiği kriterler şunlardır.

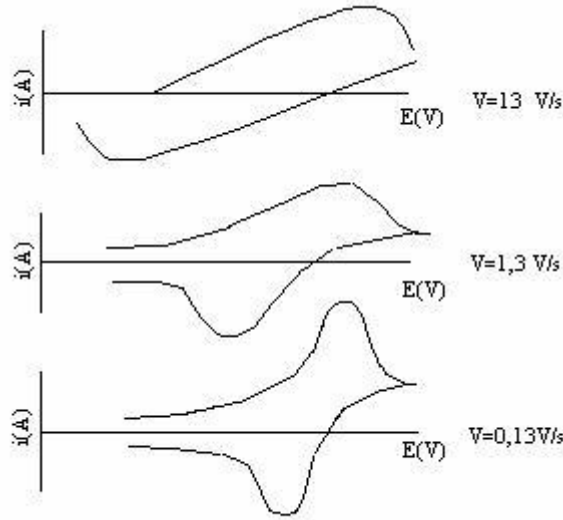
1. $\Delta E_p = E_p^A - E_p^C = 59/n \text{ mV}$
2. $|E_p - E_{p/2}| = 59/n \text{ mV}$
3. $|I_p^A / I_p^C| = 1$
4. $I_p \propto v^{1/2}$
5. E_p, v 'den bağımsızdır
6. E_p 'den daha negatif (veya daha pozitif) potansiyellerde $I^2 \propto t$ 'dir.

Bir sistemin tersinir olması için yukardaki kriterlerin hepsinin geçerli olması gereklidir. Bir veya bir kaç geçerli değilse sistem tersinir değildir. I_p ve E_p 'nin v ile ilişkisi yeteri kadar geniş bir tarama hızı aralığında test edilmelidir. Yukarıdaki kriterlerden biri veya birkaçı geçerli değilse elektrot reaksiyonu ya tersinmez ya da kabul edilenden daha kompleks bir mekanizmaya sahiptir.

Tersinmez(irreversible) Reaksiyonlar

Tersinmez reaksiyonlar, elektroaktif maddenin(analitin) sadece indirgendiği veya yükseltgendiği reaksiyonlardır. *Tersinir* sistemlerde bütün potansiyellerde elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından büyüktür ve *Nernst eşitliği* elektrot yüzeyinde geçerlidir. *Tersinmez* sistemlerde ise elektron aktarım hızı yeteri kadar büyük olmadığından Nernst eşitliği geçerli değildir. Bu durumda CV voltamogramının şekli tersinir durumdan farklıdır (Şekil 2.15).

Tersinmez durumlarda potansiyel tarama hızı çok düşük ise elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından daha yüksektir ve sistem tersinir gibi gözlenebilir. Tarama hızı arttıkça kütle aktarım hızı artar ve elektron aktarım hızı ile aynı seviyeye gelir. Bu durum tarama hızı arttıkça anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması ile anlaşılır.



Şekil 2.15. Tersinmez (irreversible) bir elektrot reaksiyonunun CV voltamogramının potansiyel tarama hızı ile değişmesi (Geref, 1993; Yılmaz, 2008).

Fick' in ikinci kanunu sınır değerlerinde çözülrse tersinmez sistemin 25 °C' de pik akımı için aşağıdaki eşitlik bulunur.

$$I_p = - (2.99 \times 10^5) n (\alpha_c n_\alpha)^{1/2} C_{O^\infty} D_o^{1/2} v^{1/2} \quad (2.5)$$

Burada n_α aktarılan toplam elektron sayısıdır. Buna hız tayin basamağında aktarılan elektron sayısı da dahildir. Tersinir durumda olduğu gibi pik Akımı konsantrasyon ve tarama hızının kare kökü ile doğru orantılıdır. İlaveten transfer katsayısının karekökü ile doğru orantılıdır. Aktarılan elektron sayısının 1 olduğu durumda eğer $\alpha_c=0.5$ ise tersinmez pik akımı aynı şartlardaki tersinir pik akımının % 75.8'i kadardır.

Tamamen tersinmez bir sistemin önemli belirtisi ters tarama pikinin (anodik pikin) gözlenmemesidir. Ancak unutmamak gerekir ki bunun tersi her zaman doğru değildir. Yani anodik pikin gözlenmeyişi mutlaka elektron aktarım basamağının tersinmez olduğunu göstermez. Mesela elektron basamağını takip eden çok hızlı bir kimyasal reaksiyonda da aynı durum gözlenir. Oluşan ürün hızlı bir şekilde başka bir maddeye dönüşeceği için ters taramada yükseltgenme gözlenmeyebilir.

Tersinir durumda E_p^C , tarama hızının bir fonksiyonu olmadığı halde tersinmez durumda E_p^C , v ile aşağıdaki eşitliğe göre değişir.

$$E_p^C = K - (2.3RT / 2\alpha_c n_\alpha F) \log v \quad (2.6)$$

Bu eşitlikte, $K = E_e^{\circ} (RT / \alpha_C n_{\alpha} F) [0,78 - (2.3 / 2) \log (\alpha_C n_{\alpha} FD / k_s^2 RT)]$ 'dir. Yani tersinmez bir elektron transfer reaksiyonunun katodik pik potansiyeli, tarama hızı arttıkça negatif bölgeye kayar ve bu kaymanın miktarı her 10 birimlik v artışına karşı 25°C ' de $30 / \alpha_C n_{\alpha} \text{ mV}$ ' dur. Ayrıca dalganın şeklindeki değişme kriteri olarak alınan $|E_p - E_{p/2}|$ kaymasıda farklıdır.

$$|E_p - E_{p/2}| = (48 / \alpha_C n_{\alpha}) \text{ mV} \quad (25^{\circ}\text{C}' \text{ de}) \quad (2.7)$$

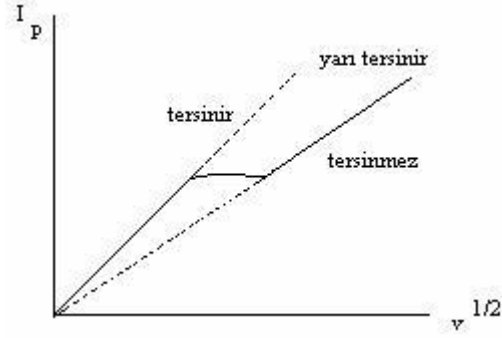
Dolayısıyla E_p^C ve $|E_p - E_{p/2}|$ kaymalarından $\alpha_C n_{\alpha}$, D ve k_s sabitleri hesaplanabilir.

Özetlenecek olursa tersinmez bir dalganın aşağıdaki kriterlerin tümüne uyması gerekir;

1. Ters tarama piki gözlenmez.
2. $I_p^C \propto v^{1/2}$
3. E_p^C kayması 25°C ' de tarama hızındaki 10 birimlik artmada $30 / \alpha_C n_{\alpha}$ ' dir.
4. Tarama hızı 10 kat artarsa $|E_p - E_{p/2}| = 48 / (\alpha_C n_{\alpha}) \text{ mV}$ ' dur. 25°C ' de.

Yarı-Tersinir(quasi-reversible) Reaksiyonlar

Elektrot reaksiyonu *yarı tersinir* ise, yani akım hem elektron aktarımıyla hemde kütle transferinin katkısıyla oluşuyorsa k_s değeri: $0.3 \text{ v}^{1/2} \geq k_s \geq 2 \times 10^{-5} \text{ v}^{1/2} \text{ cm/s}$ aralığındadır. Bu durumda I_p ' nin $v^{1/2}$ ile grafiği Şekil 2.16' daki gibidir.



Şekil 2.16. Tersinir, yarı-tersinir(quasi-reversible) ve tersinmez elektrot reaksiyonlarında Pik akımının tarama hızının karekökü ile değişimi (Geref, 1993; Yılmaz, 2008).

Bir reaksiyon aşağıdaki kriterleri sağlarsa yarı tersinirdir.

1. $|I_p|$, $v^{1/2}$ ile artar ancak doğrusal değildir.
2. $|I_p^A / I_p^C| = 1$ dir (Eğer $\alpha_C = \alpha_A = 0,5$ ise).
3. $\Delta E_p > 59/n$ mV ve ΔE_p , v ile artar.
4. E_p^C , v ' nin artması ile negatif değerlere kayar.

CV ile adsorpsiyon olayının belirlenmesi

$O + ne^- \rightarrow R$ şeklindeki elektrot reaksiyonunun elektrokimyasal sinyali (yani voltametik $i-E$ eğrisi) O veya R'nin adsorpsiyonundan önemli ölçüde etkilenebilir. Bu etkiyi inceleyebilmek için öncelikle elektroaktif türün davranışının dikkate alınması ve bir adsorpsiyon izotermine seçilip, buna göre yeni parametrelerin düşünülmesi gerekir. Ayrıca elektrokimyasal deneye başlamadan önce adsorpsiyon dengesine ne derecede ulaşıp ulaşılmadığına ve adsorbe olmuş türün elektron transfer hızının çözünmüş türe göre hızının ne olduğuna karar verilmelidir.

Voltametik metodlarla ilgili daha önce kullanılan eşitlikler ve ilk sınır değerleri aynıdır. Ancak elektrot yüzeyine olan madde göçü farklıdır. Çünkü elektrot yüzeyinde hem adsorbe olmuş "O" türü hem de difüzleneren "O" türü elektrolizlenir. Oluşan R türü adsorbe olabileceği gibi elektrot yüzeyinden çözeltiye doğru difüzlenebilir.

"O" türünün elektrot yüzeyinde difüzlenebilme hızı ile adsorpsiyon hızının farkı, R türünün elektrottan uzaklaşma ve R'nin difüzlenerme hızına eşittir. Bu net olarak belli bir

akım verir. $\Gamma_{O(t)}$ ve $\Gamma_{R(t)}$, O ve R' nin t anında adsorbe olmuş miktarlarıdır. Bu durumda gerekli olan Γ ve C ilişkisi genellikle Langmuir izotermiyle belirlenir.

$$\Gamma_{O(t)} = \frac{\beta_o \Gamma_{o,s} C_o(0,t)}{1 + \beta_o C_o(0,t) + \beta_R C_R(0,t)} \quad (2.8)$$

$$\Gamma_{R(t)} = \frac{\beta_R \Gamma_{R,s} C_R(0,t)}{1 + \beta_R C_R(0,t) + \beta_o C_o(0,t)} \quad (2.9)$$

İlk değerlerde t = 0 anında $\Gamma_O = \Gamma_O^*$, $\Gamma_R = 0$ ise ürün yoktur ve başlangıçta adsorbe olmuş konsantrasyon sıfır kabul edilir.

Deneyin başlangıcında hemen dengeye ulaşıldığı kabul edilerek ilgili elektrokimyasal metodun eşitlikleri ve elektron transfer hızı da göz önüne alınır ve aşağıdaki durumlar için gerekli eşitlikler türetilir.

Yalnız Adsorbe Olmuş Türlerin Elektroaktif Olduğu Durum

Yalnız adsorbe olan O' nun elektroaktif olduğu durumda kütle aktarım hızı çok yüksekse, elektrot yüzeyinde "O" nun difüzyonu ihmal edilebilir. Çünkü difüzyonla taşınma hızı, aşağıdaki eşitlikle ifade edilen adsorpsiyon hızına göre düşüktür (Sadıkoğlu, 2005).

$$\frac{\partial \Gamma_o(t)}{\partial t} = \text{Adsorpsiyon hızı}$$

Adsorbe olan maddeler indirgenince bir taraftan da yeni maddeler adsorbe olur. Bu durumda "O" nun adsorpsiyon dalgası, çözülmüş "O" nun adsorpsiyon dalgasına göre daha pozitif potansiyellerde gözlenir. Kuvvetli adsorpsiyon durumlarında düşük konsantrasyon ve yüksek tarama hızlarında oluşan akım adsorpsiyondan dolayı oluşan akımdır. Çözülmüş "O" nun akıma katkısı ihmal edilir. "O" nun adsorpsiyonunun hızı ne kadar yüksekse o kadar fazla akım elde edilir.

$$t = 0 \quad \Gamma_O = \Gamma_O^* \quad \Gamma_R = 0$$

$\Gamma_{O(t)} + \Gamma_{R(t)} = \Gamma_O^*$ olarak bulunur.

$\frac{\Gamma_O(t)}{\Gamma_R(t)}$ oranı elektrot yüzeyindeki “O” ve R’ nin konsantrasyonu ile orantılıdır. Bu

oran konsantrasyon oranlarına, potansiyele, doygunluk konsantrasyonuna da bağlıdır. Adsorbe olmuş “O” nun indirgenme reaksiyonu tersinir ise Nernst Eşitliği elektrot yüzeyi için aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} = \exp\left[\left(\frac{nF}{RT}\right) \left(\epsilon - E^o\right)\right] \quad (2.10)$$

Eşitliğin sol kısmı yerine değeri yazılırsa Γ ve potansiyel ilişkisi bulunur ve diğer sınır durumları da göz önüne alınarak yüzey konsantrasyonu ve tarama hızına bağlı olarak adsorpsiyon pik akımı aşağıdaki şekilde elde edilir.

$$i_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} v A \Gamma_O^* \quad (2.11)$$

Dalganın tüm noktalarındaki akım ve dolayısıyla pik akımının tarama hızıyla doğru orantılı olarak değiştiği görülür. Difüzyon olayında ise akım, tarama hızının karekökü ile değişir. Akım ve tarama hızı arasındaki oran yalnız kapasitif akımın olduğu durumdaki gibidir. İndirgenme dalgasının altındaki alan adsorbe olmuş “O” tabakasının indirgenmesi ile ortaya çıkan yükün ifadesidir (yani $nFA \Gamma_O^*$). Böyle bir durumda anodik taramadaki pik, potansiyel eksenine göre katodik pik ile simetriktir. Langmuir izotermi şartlarında ideal bir tersinir reaksiyon için anodik pik potansiyeli katodik pik potansiyeline eşittir. Bu durumda anodik ve katodik piklerin yarı yükseklikteki genişliği aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$\Delta E_{p/2} = 3,53 \frac{RT}{nF} = \frac{90,6}{n} mV(25^\circ C) \quad (2.12)$$

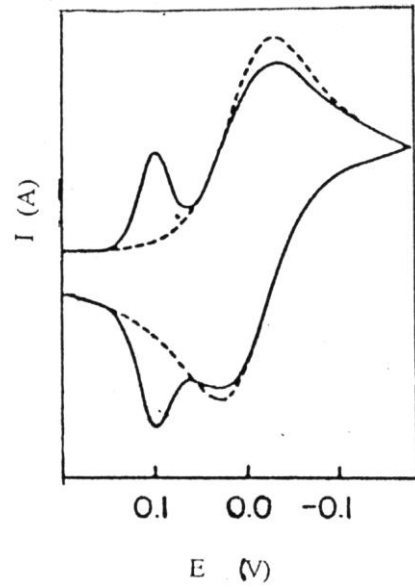
Pik potansiyelinin formal potansiyele göre yeri O ve R’ nin adsorplanma kuvvetlerine bağlıdır.

Çözeltideki ve Adsorbe Olmuş Türlerin Elektroaktif Olduğu Durumlar

Bu durum için kütle transferiyle ilgili kısmi diferansiyel denklemler kullanılacağı için matematik türetmeler oldukça karmaşıktır (Wopschall ve Shain, 1967; Sadıkoğlu, 2005). Burada ya sadece adsorbe olmuş “O” nun veya sadece adsorbe olmuş R’ nin tersinir elektron transfer reaksiyonu durumları incelenmektedir.

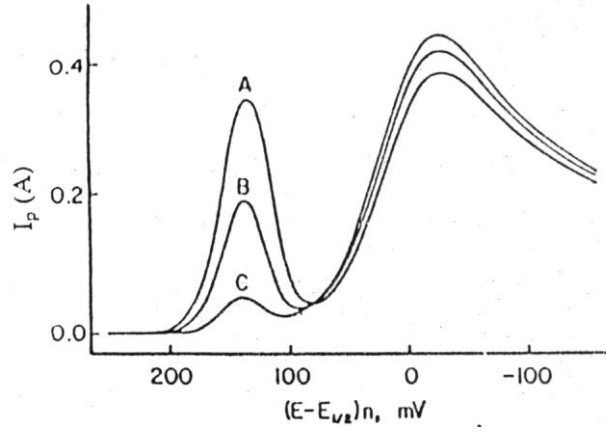
Ürünün (R) Kuvvetli Adsorbsiyonu:

Böyle bir durum için $\beta_O \rightarrow 0$ ve β_R yeteri kadar büyüktür ($\beta_R C^* \geq 100$). Başlangıçta elektrot yüzeyindeki konsantrasyon, ana çözelti konsantrasyonu ile aynıdır. R’ nin adsorbsiyonu sıfırdır. Bu durumda, O ve R’ nin difüzyon eşitlikleri, toplam madde göçü eşitliği adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon tersinir kabul edildiği için Nernst eşitliği çözülür. Bu bölümlerden elde edilen sonuçlar şöyle özetlenebilir. Bir ön dalga veya ön pik gözlenir ki bu pikin davranışı yalnız adsorbe olmuş türlerin elektroaktif olduğu durumda gözlenen pikin davranışı ile aynıdır (Wopschall ve Shain, 1967; Sadıkoğlu, 2005). Bu pik difüzyon kontrollü pikten daha pozitif potansiyellerde gözlenir. Çünkü R’ nin adsorpsiyon serbest enerjisi, O’ nun adsorbe olmuş R’ ye indirgenmesini, çözünmüş R’ ye indirgenmesine göre kolaylaştırır. Adsorpsiyon olmadığı durumdaki dalgaya benzemesine rağmen difüzyon dalgasının şekli değişir (Şekil 2.17).



Şekil 2.17. Ürünün kuvvetli adsorpsiyonunda gözlenen ön pik.

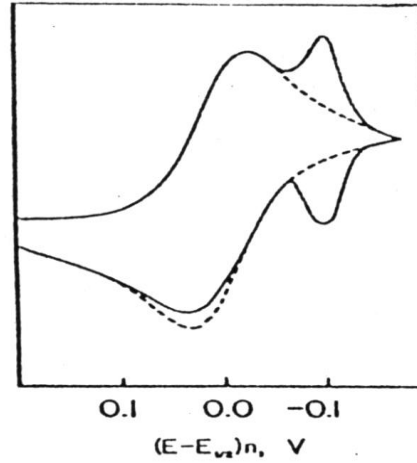
Bu ön pikin yüksekliği tarama hızıyla doğru orantılı olduğu için ve difüzyon pikinin akımı ise tarama hızının karekökü ile arttığı için $\frac{(i_p)_{ads}}{(i_p)_{dif}}$ oranı tarama hızı arttıkça artar (Şekil 2.18).



Şekil 2.18. Ürünün kuvvetli adsorpsiyonunda gözlenen ön pikin tarama hızı ile değişimi.

Reaktantın (O) Kuvvetli Adsorpsiyonu:

“O”nun adsorpsiyonu söz konusu ise $\beta_R \rightarrow 0$, $\beta_O C_O^* \geq 100$ şartları sağlandığı takdirde adsorbe olmuş “O”dan dolayı arka pik gözlenir (Wopschall ve Shain, 1967; Sadıkoğlu, 2005). Bu arka pikin ortaya çıkma sebebi, adsorbe olmuş türün çözeltideki türe göre daha kararlı olmasıdır. Bu durumun genel yorumu yukarıda yapıldığı gibidir. İleri taramadaki difüzyon piki, “O”nun adsorpsiyonundan etkilenmez. Çünkü tarama başlamadan önce elektrot yüzeyinden her uzaklıkta $C_O(x,t)=C_O^*$ dur ve adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı kabul edildiği için difüzyon dalgası değişmez. Çözünmüş “O”nun indirgenmesi muhtemelen hem serbest yüzeyde hem de adsorpsiyon tabakasında meydana gelir. Bu arka pikin şekli paraboliktir ve bir önceki bölümde tartışılan adsorpsiyon dalgasının özelliğini gösterir.



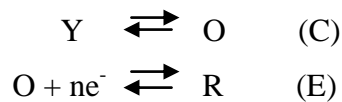
Şekil 2.19. Reaktifin kuvvetli adsorpsiyonunda gözlenen arka pik.

CV Tekniği ile Elektrot Reaksiyon Mekanizmasının Belirlenmesi

Elektron transferine eşlik eden kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonların varlığının tespitinde CV çok önemli bir metottür. Genellikle ilk mekanizma araştırmaları CV ile yapılır. CV ile mekanizma çalışmalarında mümkün olduğu kadar geniş potansiyel tarama hızı aralıklarında çalışılır (Yılmaz, 2008).

CE mekanizması:

Bir elektrot reaksiyonunda elektron aktarım basamağından önce elektroaktif maddenin oluşmasına yol açan bir kimyasal reaksiyonun bulunması CE mekanizması olarak adlandırılır



Bu mekanizmaya en iyi örnek formaldehidin indirgenmesidir. Formaldehit, sulu çözeltilerinde çoğunlukla elektroaktif hidrate şekilde bulunur. Böyle bir çözeltide akım, alaktroaktif monohidrat şeklin formaldehite dönüşmesi olan dehidratasyon reaksiyonunun hızı ile belirlenir.

Böyle bir CE mekanizmasında C basamağının hızı çok yavaş ve E basamağı tersinir ise akım sadece kinetik kontrollüdür. Bu durumda CV de pik gözlenmez. Bunun yerine kararlı haldeki gibi DC polarogramına benzer bir akım-potansiyel eğrisi gözlenir. Yani

akım değişen potansiyelle belli bir sınır değerine ulaşır. Bu sınır akımından aşağıdaki formüle göre kimyasal reaksiyonun hız sabitleri hesaplanabilir.

$$I_L = -nFC_y D^{1/2} K (k_F + k_b)^{1/2} \quad (2.13)$$

Bu eşitlikte K kimyasal basamağın denge sabitidir. Eğer kimyasal reaksiyonun hızı çok yüksek ise CV voltamogramı normal difüzyon kontrollü elektron aktarım reaksiyonununki ile aynı olacaktır (Tersinir durum). Orta derecede hızlarda CV voltamogramının (özellikle katodik voltamogramın) şekli tersinir voltamogramdan farklı olacaktır.

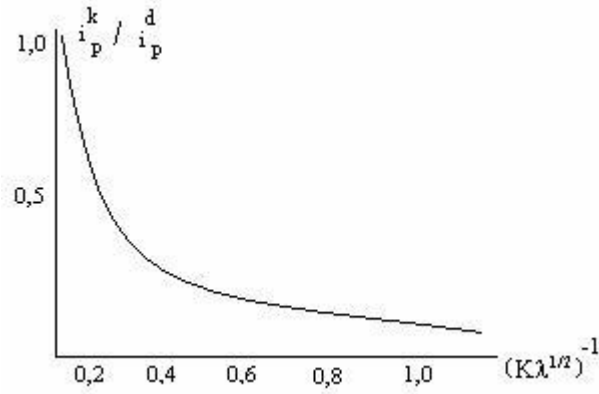
Bir elektrot reaksiyonu CE mekanizmasına göre yürüyorsa aşağıdaki kriterler geçerli olur.

1. Tarama hızı arttıkça $I_p^C / V^{1/2}$ azalır.
2. $| I_p^A / I_p^C |$ oranı v ile artar ve bu oran ≥ 1 dir.

CE mekanizmasına göre yürüyen bir elektrot reaksiyonunun kinetik verilerinin bulunması için çalışma eğrilerinden yararlanılır. *Nicholson ve Shain* tarafından teorik voltamogramlar çizilerek çalışma eğrileri elde edilmiştir. Bu eğrinin eşitliği aşağıdaki gibidir.

$$i_p^k / i_p^d = 1 / [1.02 + (0.471 / K\lambda^{1/2})] \quad (2.14)$$

Bu eşitlikte i_p^k , kinetik; i_p^d , difüzyon akımı, $\lambda = [(k_F + k_b) / v] RT / nF$ dir.
 i_p^k / i_p^d , nin $[K_f \lambda^{1/2}]^{-1}$ parametresine göre çalışma grafikleri Şekil 2.20'deki gibidir.



Şekil 2.20. CE mekanizmasına göre yürüyen bir reaksiyonun CV’ de kinetik parametrelerin bulunacağı Nicholson ve Shain çalışma eğrisi.

DeneySEL olarak i_p^k bulunur ve deneySEL i_p^k/i_p^d hesaplanır (i_p^d , düşük tarama hızlarında kinetik komplikasyonun olmadığı durumdaki deneySEL sınır akımıdır.). Daha sonra çalışma grafiğinden (Şekil 2.20) $K \lambda^{1/2}$ ve buradan da kinetik sabitler hesaplanabilir.

Eğer C mekanizmasında elektron aktarım basamağı tersinmez ise CV’de anodik pik gözlenmez. Bu durum için ise ampirik (deneySEL) olarak Nicholson ve Shain tarafından aşağıdaki eşitlik bulunmuştur.

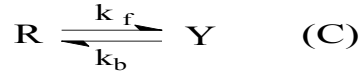
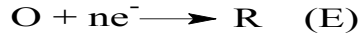
$$i_p^k / i_p^d = 1 / [1.02 + (0.531 / K\lambda_i^{1/2})] \quad (2.15)$$

Burada $\lambda_i = [(k_F + k_b) / v] RT / \alpha_c n_\alpha F'$ dir. Aynı şekilde tersinir elektron aktarımında olduğu gibi çalışma eğrilerinden kinetik parametreler bulunabilir.

Bazen iki elektroaktif tür dengede bulunabilir ve bunlardan biri daha pozitif potansiyelerde gözlenebilir. Böyle bir durumda CV’ de iki pik gözlenir ve pik yükseklikleri oranı potansiyel tarama hızına bağlı olarak değişir. Tarama hızı düştükçe birinci pikin yüksekliği artar ve bu artıştan yukarıdaki gibi yalnız bir elektroaktif türün davranışlarından bulunduğu gibi kinetik parametreler bulunabilir.

EC mekanizması:

EC mekanizmasında elektron aktarım (E) basamağını bir kimyasal (C) basamak takip eder. Genellikle yükseltgenme yönündeki elektron aktarımı E_O ile İndirgenme yönündeki elektron aktarımı ise E_R ile gösterilir (Marcus, 1963).



Organik elektrokimyada çok rastlanan bu mekanizmanın CV voltamogramı E ve C basamaklarının bağıl hızları ile değişir. En basit şekilde E basamağı tamamen tersinmezdir ve bu durumda kimyasal basamağın CV voltamogramları üzerine etkisi gözlenmez ve kimyasal reaksiyonun kinetik verileri incelenemez. Elektrot reaksiyonu tersinmez bir $O + ne^- \rightarrow R$ reaksiyonu gibi incelenir ve böyle bir durumda 25 °C’ de;

1. Anodik pik yoktur.
2. I_p^C , $v^{1/2}$ ile doğru orantılıdır.
3. Tarama hızındaki 10 kat artışta $\Delta E_p^C = 30 / \alpha_C n \alpha$ mV’ dur.
4. $|E_p - E_{p/2}| = 48 / (\alpha_C n \alpha)$ mV’ dur.

Eğer E basamağı hızlı (tersinir) ve C basamağının k_1 değeri büyük ise bu sefer elektrot reaksiyonu tersinir E basamağından ibarettir. Anodik pik gözlenmez ve tersinir CV kriterleri bu duruma daha uygun olur.

Eğer E basamağı tersinir, C basamağı tersinmez ise anodik pik gözlenir. Ancak bu pikin büyüklüğü kimyasal reaksiyonun hızına bağlıdır. Kimyasal reaksiyon hızlı ise düşük tarama hızlarında R çözeltiye difüzlenererek elektrot yüzeyinden uzaklaşacağından anodik pik tespit edilemez. Tarama hızı arttırılırsa anodik pik ortaya çıkar ve bu pikin yüksekliği artan tarama hızıyla artar.

EC mekanizmasının tersinirlik kriterleri aşağıdaki gibidir.

1. $|I_p^A / I_p^C| < 1$ ’dir. Ancak v arttıkça 1’e yaklaşır.
2. $I_p^C / v^{1/2}$ oranı v arttıkça çok az da olsa azalır.
3. E_p^C , tersinir durumdakinden daha pozitifdir.
4. Artan v ile E_p^C negatif bölgeye kayar ve kinetik bölge için v ’deki 10 kat artış (reaksiyon birinci dereceden ise) $30/n$ mV kaymaya neden olur. Reaksiyon ikinci dereceden ise kayma $19/n$ mV’ dur.

Katalitik Mekanizma

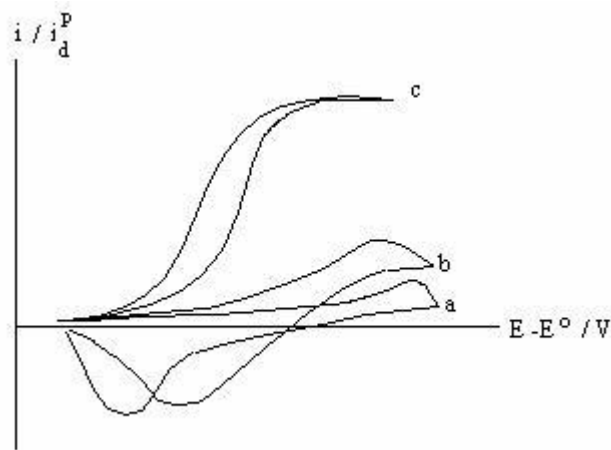
Katalitik mekanizma EC mekanizmasının özel halidir. Bu mekanizmada reaktif indirgendikten (veya yükseltgendikten) sonra bir kimyasal reaksiyonla tekrar oluşur;



Kimyasal reaksiyon ikinci dereceden ise bu mekanizmanın aydınlatılması çok karmaşıktır. Bu nedenle ortamda bulunan X'in konsantrasyonu, O'nun konsantrasyonundan çok yüksek tutularak birinci dereceye dönüştürülür. Yani $C_X^{\infty} \gg C_O^{\infty}$ şartı sağlanır.

Eğer E basamağı tersinir ise K'nın küçük veya v'nin büyük olduğu durumda kimyasal reaksiyonun bir etkisi olmaz ve tersinir bir durum gözlenir. Hız sabiti büyük veya v küçük ise ortamda O konsantrasyonu yüksek olacağından Randles-Sevcik eşitliğinden beklenen daha büyük bir katodik akım gözlenir. Tarama hızı düştükçe $I_p^C / v^{1/2}$ oranı da artar ve pik belirsizleşir. Sınır durumunda I_p^C tarama hızına bağlı olmaktan çıkar ve bir plato bölgesi gözlenir. Şekil 2.21'de normalize edilmiş teorik CV voltamogramları farklı değerleri için çizilmiştir.

$$\lambda = (k C_X^{\infty} / v) (RT / nF) \quad (2.16)$$



Şekil 2.21. Katalitik mekanizma için teorik CV voltamogramları. Akım pik akımına göre normalize edilmiştir a) $\lambda = 0.04$, b) $\lambda = 0.4$, c) $\lambda = 3.16$.

Plato (sınır akımı) bölgesindeki akım yoğunluğu aşağıdaki eşitlikte olduğu gibidir.

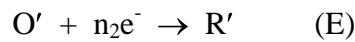
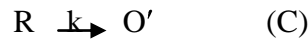
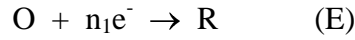
$$I_L = - nFC_o^\infty (DkC_x^\infty)^{1/2} \quad (2.17)$$

I_L ' nin deneysel değerinden k hesaplanabilir. Katalitik mekanizmanın test kriterleri aşağıdaki gibidir. Bu mekanizma tarama hızının azalmasıyla $I_p^C / v^{1/2}$ oranı artan tek mekanizmadır.

1. $| I_p^C / v^{1/2} |$ oranı v arttıkça azalır.
2. I_p^C , düşük tarama hızlarında sınır değere ulaşabilir.
3. I_p^C değeri Randles-Sevcik eşitliğinden beklenenden daha büyüktür.
4. $| I_p^A / I_p^C | < 1$ ' dir.

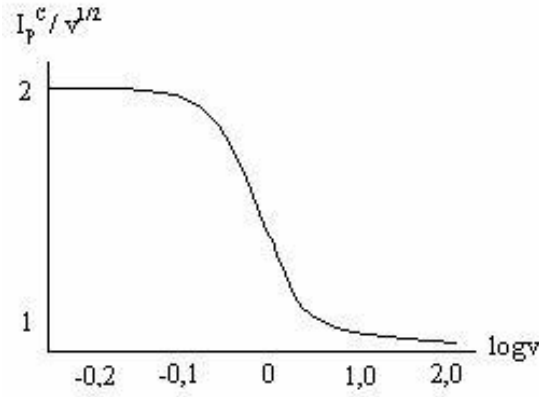
ECE mekanizması:

Bu mekanizmada ilk indirgenmeyi takiben, oluşan R maddesi bir kimyasal reaksiyon ile yine indirgenebilen O maddesine dönüşür. Organik elektrokimyada birden fazla elektron aktarımının yer aldığı reaksiyonlarda çok gözlenen bir mekanizmadır



Yalnız katodik pik göz önüne alınırsa eğer k büyükse, başka bir ifade ile kimyasal reaksiyonun hızı kütle transfer hızına göre daha büyükse elektrot reaksiyonu ($n_1 + n_2$) elektronlu tek indirgenme şeklinde gözlenecektir. Bu mekanizmada tarama hızı artınca gözlenen elektron sayısı (n_{APP}), ($n_1 + n_2$)' den n_1 ' e doğru azalacaktır. Bu değişimler anodik ve daha sonraki piklerde gözlenir.

Eğer sistemde birinci taramanın $| I_p^C / v^{1/2} |$ değerleri v veya $\log v$ ' ye göre grafiğe geçirilirse ($n_1 = n_2 = 1$ için) aşağıdaki eğri elde edilir (Şekil 2.22).



Şekil 2.22. CV tekniği ile elde edilen $| I_p^C / v^{1/2} |$, nin $\log v$ ' ye karşı grafiği.

Yavaş tarama hızlarında kütle transferi de yavaştır ve bu nedenle iki elektron aktarımına tekabül eden pik akımı gözlenir. Yüksek tarama hızlarında ise tersinir bir elektron transferine karşılık gelen akım gözlenir. Kimyasal reaksiyonun hız sabiti $| I_p^C / v^{1/2} |$ değerinin $\log v$ ' ye karşı çizilen grafiğinden bulunabilir. Bu mekanizma için Nicholson ve Shain aşağıdaki eşitliği türetmişlerdir.

$$I_p^C / v^{1/2} = - \pi^{1/2} F C_o^\infty (D n F / RT)^{1/2} \{ n_1 \chi C_o^\infty + n_2 \emptyset C_o^\infty \} \quad (2.18)$$

χ ve \emptyset değerleri (kRT / nFv) ' ye göre tablolar halinde verilmiştir. Deneysel $I_p^C / v^{1/2}$ değerlerinden curve fitting yaparak k hesaplanabilir.

Bir elektrot reaksiyonunun ECE mekanizması olabilmesi için aşağıdaki kriterleri taşıması gerekir;

1. $| I_p^C / v^{1/2} |$ değeri tarama hızı ile değişir. Ancak yüksek ve düşük tarama hızlarında limit değere ulaşır ve $| I_p^C / v^{1/2} | (\text{düşük } v) > | I_p^C / v^{1/2} | (\text{yüksek } v)$ 'dir.
2. $| I_p^A / I_p^C |$ oranı, artan tarama hızı ile artar ve yüksek tarama hızlarında 1'e yaklaşır.

2.6.4. Sıyırma Voltametri

Sıyırma teknikleri çok seyreltik çözeltilerin (10^{-10} M'a kadar) analizlerinde başvurulan; başlangıç basamağı ortak ve karakteristik olan çok sayıdaki elektroanalitik tekniğini kapsar. Bütün bu işlemlerde analit genellikle karıştırılan bir çözeltide önce bir

mikroelektrot üzerine biriktirilir. Yeterli *biriktirme süresi* sonunda karıştırma durdurulur ve birikmiş analit daha önceden anlatılan voltmetrik tekniklerden (DPV, SW, CV) biri ile analiz edilir. Analizin bu ilk basamağında analit mikroelektrot yüzeyinden çözülür ve sıyrılır; bu yüzden bunlara sıyırma teknikleri verilir. Sıyırma teknikleri *anodik, katodik ve adsorptif* olmak üzere üçe ayrılır.

Anodik sıyırma voltametrisi (ASV) tekniğinde mikroelektrot biriktirme basamağı sırasında bir katot olarak; analitin ilk haline tekrar yükselttiği sıyırma basamağında ise anot olarak davranır. Sıyırmanın yapıldığı voltametri tekniğe göre adını alır. Örneğin diferansiyel puls tekniğiyle sıyırma yapılırsa uygulanan bu tekniğe *diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi (DPASV)* denir

Katodik sıyırma voltametrisi (CSV) tekniğinde ise; mikroelektrot biriktirme sırasında bir anot gibi; sıyırma sırasında da bir katot gibi davranır. Biriktirme basamağında, analit elektrokimyasal olarak bir *önderiştirilme (zenginleştirme)* işlemine uğrar, yani mikroelektrot yüzeyindeki analit konsantrasyonu, çözültideki konsantrasyonundan çok daha büyüktür.

Adsorptif Sıyırma Voltametrisi (AdSV) ise maddenin çalışma elektrodu üzerine kısa sürede adsorbe edilmesi esasına dayanır. Voltametik veri, adsorbe edilen maddenin yüzeydeki konsantrasyonuna doğrudan bağlıdır. AdSV tekniğinde biriktirme işleminde madde herhangi bir kimyasal reaksiyona tabi tutulmaz. AdSV ile tıbbi ve biyolojik önemi olan birçok organik molekülün sulu çözeltilerde cıva yüzeyinde adsorbe olma özelliğinden yararlanarak analizleri yapılabilmektedir (Gratteri ve ark., 1992).

Adsorptif Katodik Sıyırma Voltametrisi'nde (AdCSV) madde elektrot yüzeyinde iyonik veya moleküler halde biriktirilir. Böylece akım indirgenen türlerinin difüzyonundan bağımsız olur. Biriktirilen analit elektrot yüzeyinden katodik (indirgenme) yönünde sıyrılır.

Adsorptif Anodik Sıyırma Voltametrisi'nde (AdASV) madde elektrot yüzeyinde yine iyonik veya moleküler halde biriktirilir. Böylece akım yükseltgenen türlerinin difüzyonundan bağımsız olur. Biriktirilen analit elektrot yüzeyinden anodik (yükseltgenme) yönde sıyrılır ve sıyırmanın yapıldığı voltametri tekniğe göre adını alır. Bu teknikte çok hızlı tarama teknikleri uygulanabilmektedir.

2.7. Schiff Bazlarının Elektrokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi ile İlgili Yapılmış Çalışmalar

Kononenko ve ark.(1968), Schiff bazının önce aldehit, daha sonra amin bileşeninde para pozisyonunda H, Cl, Br, I, SO₂, NH₂, Me, MeO ve OH süstitüentleri bulunan çok sayıda farklı Schiff bazının dimetil formamit (DMF) ortamında polarografik olarak indirgenmesini incelemişlerdir. İndirgenme ürünleri, ArCH₂NHAr' ve (ArCHNMAr)₂ olarak belirtilmiştir. Birinci indirgenme basamağında reaktantın 1e⁻ alarak serbest radikal oluşturduğu ve daha sonra ya ikinci elektronu da alarak dianyon oluşturduğu veya dimerleşme reaksiyonunun meydana geldiğini belirtmişlerdir. Toplam polarografik indirgenmenin depolarizerin elektroda difüzyonu ile kontrol edildiği ve sekonder amine indirgenme reaksiyonunun tersinmez olduğunu belirtmişlerdir.

Fry ve Reed (1969), bir çok Schiff bazının Dimetil formamit (DMF) ortamında indirgenme mekanizmasını, polarografi, CV, kronokulometri (CC) teknikleri kullanarak incelemişler ve elektroliz, katalitik hidrojenasyon ve sodyum hidroksit ile elde edilen aminlerin stereokimyalarını karşılaştırmışlardır. Polarografi ve CV verilerinin 2 elektronlu tersinmez bir indirgenmeyi gösterdiğini belirtmişler, ancak ilk olarak radikalik bir anyon oluştuğunu ifade etmişlerdir.

Hackman v e ark. (1974), plazmada bulunan klordiazapoksit ve önemli iki metabolik bileşimini 0,1 N H₂SO₄ ortamında diferansiyel puls polarografisiyle kantitatif olarak tayin etmişlerdir. Plazma pH=9'a tamponlanmış ve üç bileşik ince tabaka kromatografisi ile ayrılmıştır. Bu bileşikler 0,1 N H₂SO₄'de çözülerek DPP tekniği ile analiz edilmiştir. Moleküldeki -C=N- grubuna ait indirgenme pikini -600 mV civarında gözlemişlerdir.

Madhara ve ark. (1992), salisiliden-2-hidroksianilin, asetofenoniden-2-hidroksianilin, 4-hidroksiasetofenoniden-2-hidroksianilin ve 4-hidroksiasetofenoniden-2-hidroksi-5-kloranilin Schiff bazlarının asılı duran cıva damlası (HMDE) yüzeyinde elektrokimyasal olarak indirgenmelerini CV, CA ve CC teknikleri yardımıyla farklı pH ortamlarında ve %100 DMF ortamında gerçekleştirmişlerdir. Kinetik parametreler hesaplanmış ve elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunu için mekanizma önerilmiştir. Buna göre asidik ortamlarda (pH=3,5 ve pH=5,2) protonlanmış türün ve bazik ortamda ise (pH=8) nötral türün 2e⁻ ve 2H⁺ alarak amine indirgendiği ve DMF ortamında 2e⁻ alarak dianyon radikalinin meydana geldiğini ileri sürmüşlerdir.

Solak ve ark. (1996), bir makrosiklik diimin taç eter olan (O-en-N-tn)'nin elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. -C=N- grubunun indirgenmesi etil alkol-su

karışımında DPP, CV, CC, CA teknikleriyle incelenmiş, difüzyon katsayısı, heterojen hız sabitleri ve elektrot reaksiyonunun transfer katsayısı CA tekniği ile belirlenmiştir. Ayrıca elektrot reaksiyonu için bir mekanizma önermişlerdir.

Isse ve ark. (1997), salisiliden anilin Schiff bazının DMF ortamında elektrokimyasal indirgenme mekanizmasını CV, Bulk elektroliz (BE) ve Kulometri teknikleriyle incelemişlerdir. HPLC, IR, ¹H-NMR ve X-ışınları ile yapısı belirlenen temel indirgenme ürününün, iki diastereoizomerik formda bulunan ve substratın konjuge bazı ile beraber bir anyonik dimer olduğunu belirtmişlerdir (Sadıkoğlu, 2005).

Glezer ve ark. (1999), 1,4-benzokinonemonoimin türevlerinin elektrokimyasal indirgenmesini asetonitril ortamında gerçekleştirmişlerdir. İndirgenmede ilk pik ile bir anyon radikalın oluştuğunu, kinonmonoiminyum perkloratların elektrokimyasal indirgenmesi durumunda da bir elektronlu ikinci bir indirgenmenin gerçekleştiğini belirtmişlerdir (Sadıkoğlu, 2005).

Murali ve ark. (2002), bazı benziliden anilin ve süstitüe benziliden anilin Schiff bazlarını camsı karbon elektrotta ve CV tekniği ile farklı pH'lara sahip ortamlarda elektrokimyasal olarak indirgemişlerdir. -C=N- grubunun indirgenmesine ait tek bir tersinmez dalga gözlenmiş; tarama hızı, elektroaktif madde ve asit konsantrasyonlarının etkisi değerlendirilmiştir. Elektrot reaksiyonunun difüzyon kontrollü ve adsorpsiyon etkileriyle tersinmez olduğunu tespit etmişlerdir. Katyonik bir surfaktan kullanıldığında indirgenme işleminin engellendiği gözlenmiştir. Bu surfaktanın konsantrasyonunun ve sıcaklığın; pik potansiyeli, pik akımı, difüzyon katsayısı, heterojen hız sabiti ve termodinamik parametrelere etkisini araştırmışlardır. Potansiyel kontrollü elektroliz ile elde edilen ürünleri karakterize etmişlerdir (Sadıkoğlu, 2005).

Ünver ve ark. (2003), yeni Schiff bazı ligandları [(C₁₇H₁₂NOX), X = F, Br, I] sentezlemişler, moleküller arası hidrojen bağlarını ve keto-enamin tautomerizmini IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR (DEPT), UV-Visible ve GC-MS teknikleri ile incelemişlerdir. Bileşiklerin UV-Vis spektrumlarını farklı çözücülerde, asidik ve bazik ortamlarda almışlardır. Bileşiklerin polar ve nonpolar çözücülerde enol-imin (O-H...N) ve keto-amin (O...H-N) tautomerik formlarda olduğunu tespit etmişlerdir (Sadıkoğlu, 2005).

Polat ve ark. (2004), 1-[[3-halofenil]imino]metil}-2-naftol bileşiğinin elektrokimyasal davranışını grafit elektrotta çalışmışlardır. Destek elektrolit olarak çözeltisi 1:4 oranındaki tetra hidro furan (THF) ve metanol karışımında hazırlanmış

NaClO₄ kullanmışlardır. CV, CA ve BE teknikleri ile elektrokimyasal çalışmalar yapılmış ve mekanizmanın EC olduğunu tespit etmişlerdir (Sadıkoğlu, 2005).

Kale (2004), molekülleri üzerinde bir, iki ve üç tane azometin grubu bulunduran altı Schiff bazının susuz MeCN (asetonitril) ve DMSO (dimetil sülfoksit) içindeki bazı elektrokimyasal davranışlarını dönüşümlü voltametri (CV) ve kronoamperometri (CA) teknikleri ile döner disk elektrot (DDE) ve ultramikro disk elektrot (UME) kullanarak araştırmıştır. Azometin bağının (-1) ile (-1,8) V arasındaki katodik bölgede tek elektron alarak indirgendiği ultramikro disk elektrot, döner disk elektrot kullanarak kronoamperometri ile belirlemiştir. İndirgenme sonucunda tek azometin bulunduran Schiff bazlarının dimerleştiği, çok azometin bağı bulunduranların polimerleştiği sonucuna varmıştır.

Gökmeşe ve ark. (2005), 1-[N-(2-pyridyl)aminomethylidene]-2(1H)-naphthalenone (PN)' in elektrokimyasal indirgenme mekanizmasını 0,1 M Tetrabutylamonyum tetrafloroborat (TBATFB) içeren asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta farklı elektrokimyasal teknikler kullanarak araştırmışlardır. Bileşiğin aktarılan elektron transfer sayısını ve difüzyon katsayısını ultra mikro elektrot kullanarak tahmin etmişlerdir. PN'nin elektrokimyasal indirgenme mekanizmasının EC mekanizması olduğunu CV tekniği ile tayin etmişler, homojen kimyasal reaksiyonun bir dimerizasyon reaksiyonu olduğunu çoklu CV deneyleri, dopamin testi ve raman spektroskopisi ile belirlemiştir. Ayrıca bu prosesin kinetiklerini digital simülasyonla hesaplamışlardır (Sadıkoğlu, 2005).

Çakır ve ark. (2005), azo ve imin grupları içeren 4-(fenildiazenil)-2-([tris-(hidroksi metil)metil]aminometilen)sikloheksa-3,5-dien-1(2H)-on'un elemental analiz, FT-IR, NMR ve elektronik spektrum ile yapısını aydınlatmışlar. Elektrokimyasal indirgenme davranışlarını bir sulu ortam çözeltisi olan Britton-Robinson (BR) tamponunda (pH=2-9) asılı duran civa damla elektrotta (HMDE) kare dalga (SW), adsorptif sıyırma kare dalga (AdSW) ve dönüşümlü voltametri (CV) teknikleri ile incelemiştir. pH= 4.09'da -0,2 V ve -1 V civarında iki tane indirgenme piki gözlemişler. Bu piklerin sırası ile -N=N- ve C=N gruplarına ait olduğunu belirtmişler. Artan pH ile bu piklerinin daha negatif potansiyellere kaydığını tespit etmişlerdir. Ayrıca azo grubunun hidrazin grubuna, imin grubunun ise amin grubuna indirgendiğini mekanizmaları ile göstermişler.

Sadıkoğlu ve ark. (2008), camısı karbon (GC) ve aromatik diazonyum tuzları ile modifiye edilmiş camısı karbon elektrot kullanarak, 4-{{(1E)-(2-hydroxynaphthyl)methylidene]amino}-1,5-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-3-one (NAP)'in elektrokimyasal indirgenme özelliğini asetonitril ortamında CV tekniği ile

incelemişler ve NAP'ın tüm elektrotlarla yapılan çalışmalarda iki adet indirgenme piki gözlemişlerdir. NAP'ın indirgenmesindeki elektron aktarım hızında camısı karbonun modifikasyonunda kullanılan maddelerin önemli rol oynadığını belirtmişler ve elektron salıcı metoksi grubu içeren p-metoksifenil GC elektrodun NAP'ın indirgenmesindeki elektron aktarım hızında önemli bir artışa neden olduğunu belirtmişlerdir.

Sadıkoğlu ve ark.(2007), GC ve modifiye GC elektrotlar kullanarak 4-[[[(1E)-(5-nitro-2-hydroxyphenyl)methylidene]amino]-1,5-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-3-one (5-NSP)'nin elektrokimyasal indirgenme özelliğini CV tekniği ile incelemişlerdir. Tüm elektrotlarla yapılan çalışmalarda dönüşümlü voltamogramlarda 3 adet indirgenme piki gözlemişler ve p-metoksi fenil GC elektrodun 5-NSP'nin indirgenmesindeki elektron aktarım hızında önemli bir artışa neden olduğunu belirtmişlerdir.

Özel ve ark. (2009), 6 farklı hidrazon bileşiği sentezlemişler. Bu bileşiklerin yapılarını IR, NMR ve magnetik süsseptibilite ölçümleri ile aydınlatmışlar, ayrıca 0,1 M TBATFB'ın DMF'deki çözeltisinde dönüşümlü voltametri (CV), potansiyel kontrollü elektroliz ve kronoamperometri tekniklerini kullanarak elektrokimyasal indirgenme özelliklerini incelemişlerdir. Bu bileşiklere ait -1,6 V ve -2,2 V civarında iki tane indirgenme piki gözlemişler ve indirgenmenin EC mekanizmasına göre tersinmez olarak gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Ayrıca ultra mikro elektrot kullanarak, bileşiklerin difüzyon katsayılarını ve aktarılan elektron sayılarını hesaplamışlardır.

Literatür bilgilerine göre FAP'ın indirgenmesi ile aşağıda özetlenen birkaç çalışma olmasına rağmen FAP'tan elde edilen Schiff bazlarının sentezi ve elektrokimyasal özellikleri ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu açıdan çalışma oldukça yeni bir çalışma olup, bilimsel literatüre ve Schiff bazlarının uygulama alanlarına önemli katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Sabry (1999) asılı civa damla elektrot kullanarak pH =11 Britton-Robinson tampon ortamında adsorptif sıyırma diferansiyel puls polarografi (ASDPP) tekniği ile FAP'ın elektrokimyasal indirgenmesini incelemiş, geliştirdiği yöntem ile plazma, idrar ve tabletlerden FAP'ın miktarını belirlemiştir.

Surman ve Aswakun (2006) da yine civa elektrot kullanarak pH=5.5 Britton-Robinson tampon ortamında diferansiyel puls polarografi (DPP) tekniği ile FAP'ın elektrokimyasal indirgenmesini araştırmışlar, geliştirdikleri yöntem ile nitrofurantoin tabletlerinden FAP'ın miktarını belirlemişlerdir.

Çıtak ve ark. (2007), camı karbon elektrot kullanarak 0.5 M H₂SO₄ ortamında osteryoung kare dalga (OSW) voltametri tekniği ile FAP'ın elektrokimyasal indirgenmesini araştırmışlar ve geliştirdikleri teknik ile insan idrarından ve FAP içeren tabletlerden FAP'ın miktarını belirlemişlerdir.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada Fenazopridin hidroklorür (Fako İlaç Firması), salisilaldehit (Merck, %98), 5-metoksi salisilaldehit (Merck, %98), 5-nitro salisilaldehit (Merck, %99), naftaldehit (Merck, %99), etil alkol (Merck, %96), Dimetil sülfoksit (DMSO) (Merck, %99), tetrabütülamonyum iyodür (TBAI)(BDH Chemicals LTD, %98), alüminyumoksit (Sigma-Aldrich), gümüş nitrat (Sigma-Aldrich, %99,5) kullanıldı. Ayrıca voltametri hücresi ve diğer cam malzemelerin ön yıkama işlemleri deiyonize saf su ile yapıldı.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Sentezlenen Schiff bazlarının erime noktaları kapiler tüplerin kullanıldığı Electrothermal IA 9100 erime noktası cihazı ile belirlendi.

IR (KBr disk) spektrumları Perkin Elmer BX II FT model spektrometre yardımıyla 4000 cm^{-1} - 350 cm^{-1} aralıkta 1 cm^{-1} çözünürlükte 16 tarama sayısı ile, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz DMSO, SiMe₄ iç standart) , $^{13}\text{C-NMR}$ (101.6 MHz DMSO, SiMe₄ iç standart) spektrumları Bruker DPX FT NMR spektrometresi ile alındı.

Voltamogramlar, Metrohm 757 VA Trace Analyzer cihazı ile alındı. Voltametrik ölçümler; camsı karbon [(elektrodun yüzey boyutu (ϕ) 7 mm; disk çapı (R) 2 mm] çalışma elektrodu, platin tel yardımcı elektrot, Ag/Ag⁺ referans elektrodu (DMSO'da hazırlanmış 0,01 M AgNO₃ içeren)'ndan oluşan üçlü elektrot sisteminde yapıldı.

Voltametrik hücre ve diğer cam malzemelerin ön yıkaması için kullanılan deiyonize saf su, Millipore marka deiyonize saf su cihazından alındı.

3.2. Yöntem

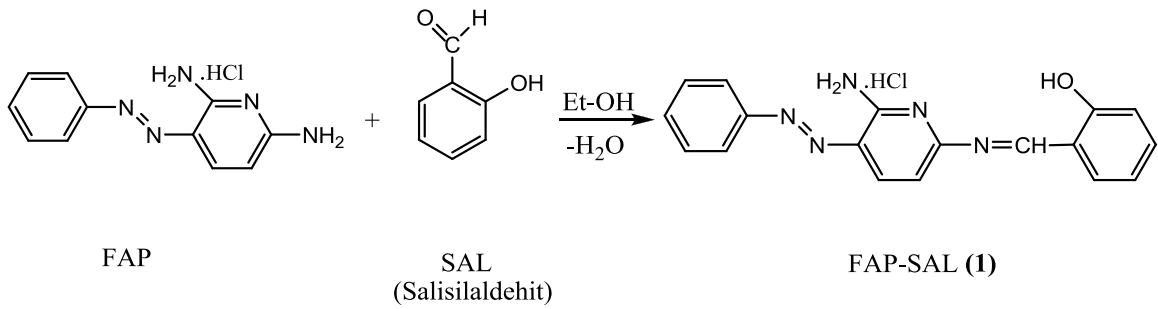
Bu çalışmada Fenazopridin hidroklorür (FAP) ile salisilaldehit, 5-metoksi-salisilaldehit, 5-nitro-salisilaldehit ve 2-hidroksi-1-naftaldehit'in reaksiyonlarından dört farklı Schiff bazı sentezlendi. Sentezlenen Schiff bazlarının yapıları spektroskopik yöntemler ile (FT-IR, $^1\text{H NMR}$ and $^{13}\text{C NMR}$) aydınlatıldı.

Daha sonra FAP ve FAP'tan sentezlenen Schiff bazlarının her biri için 0,1 M TBAI/DMSO ortamında GC elektrotta dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile sırasıyla 0,1; 0,25; 0,5; 1; 3; 5; 7 Vs⁻¹ tarama hızlarındaki voltamogramları alındı. Her bir bileşik için tarama hızlarının karekökü-pik akımı ve logaritma tarama hızı-logaritma pik akımı grafikleri çizilerek akım türü ile elektrot reaksiyonunun tersinirliği ve mekanizma türü belirlendi.

3.2.1. Schiff Bazlarının Sentezi

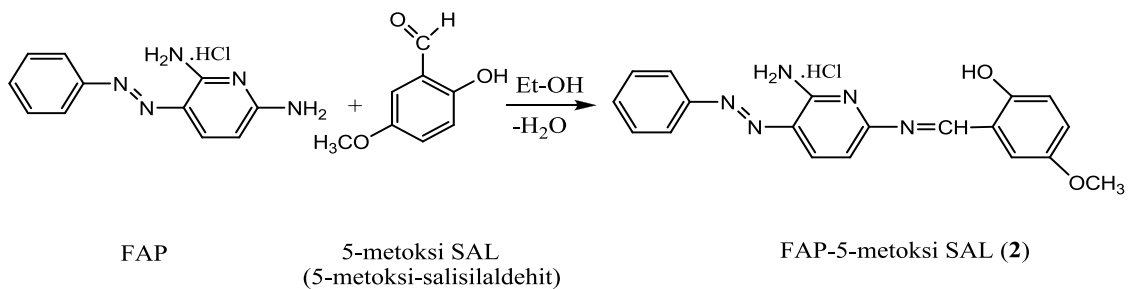
3.2.1.1. 2-[(6-Hidroklorüramino-5-(fenildiazenil)pidin-2-ylimino)metil]fenol'ün sentezi (1)

0,1 g FAP ve 0,042 ml salisilaldehit etanolde çözüldü ve geri soğutucu altında yaklaşık 2 saat kaynatıldı. Çözelti sıcakken süzüldü ve kristallenmeye bırakıldı. Erime noktası 227 °C olan kahverengi katı madde elde edildi.



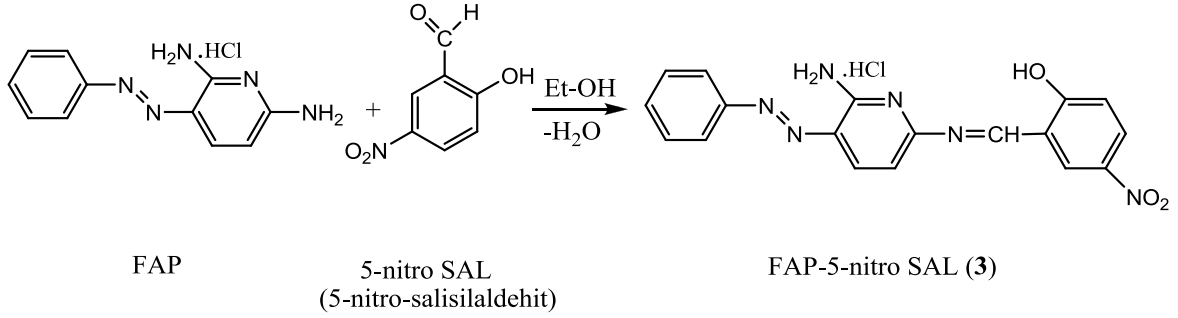
3.2.1.2. 2-[(6-Hidroklorüramino - 5-(fenildiazenil) pidin - 2-ylimino)metil] -4-metoksifenol'ün Sentezi (2)

0,1 g FAP ve 0,061 g 5-metoksi salisilaldehit etanolde çözüldü ve geri soğutucu altında yaklaşık 2 saat kaynatıldı. Çözelti sıcakken süzüldü ve kristallenmeye bırakıldı. Erime noktası 195 °C olan kahverengi katı madde elde edildi.



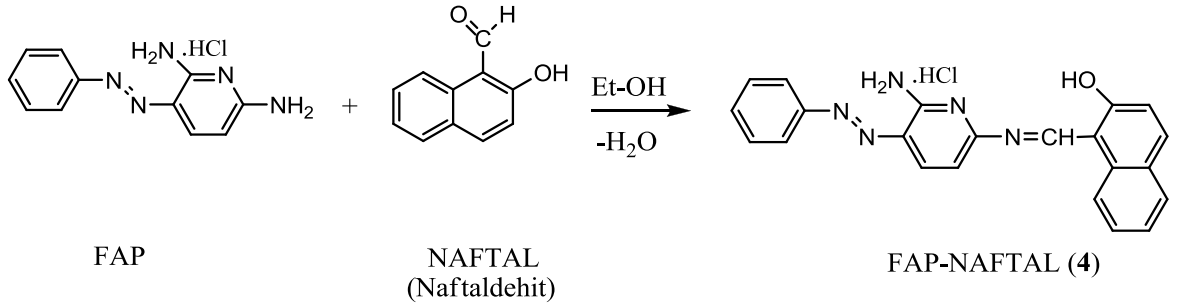
3.2.1.3. 2-[(6-Hidroklorüramino-5-(fenildiazenil) pridin-2-ylimino) metil] -4-nitrofenol'ün Sentezi (3)

0,1 g FAP ve 0,067 g 5-nitro salisilaldehit etanolde çözüldü ve geri soğutucu altında yaklaşık 2 saat kaynatıldı. Çözelti sıcakken süzüldü ve kristallenmeye bırakıldı. Erime noktası 167 °C olan kahverengi katı madde elde edildi.



3.2.1.4. 2-[(6-Hidroklorüramino-5-(fenildiazenil)pridin-ylimino)metil]naftalen-1-ol'ün Sentezi (4)

0,1 g FAP ve 0,069 g naftaldehit etanolde çözüldü ve geri soğutucu altında yaklaşık 2 saat kaynatıldı. Çözelti sıcakken süzüldü ve kristallenmeye bırakıldı. Erime noktası 237 °C olan kahverengi katı madde elde edildi.



3.2.2. Deneylerde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

3.2.2.1. Schiff Bazlarının Stok Çözeltilerinin Hazırlanması

İlk olarak FAP ve Schiff bazlarının su, asetonitril ve DMSO gibi çözücülerde çözünürlükleri araştırıldı. Bileşiklerin tamamı DMSO'da çözüldüğü için çözücü olarak DMSO kullanıldı. FAP ve tüm Schiff bazlarının 0,1 M'lık stok çözeltilerini hazırlamak

için 10 mL'lik balon joje içine gerekli miktarda tartımlar alınarak çözelti hacimleri 10 mL oluncaya kadar DMSO ilave edildi ve balon jocular çalkalanarak homojen çözeltiler elde edildi.

3.2.2.2. Destek Elektrolit Çözeltisinin Hazırlanması

Çözücü olarak DMSO kullanıldığı için aynı ortam şartlarını sağlamak amacıyla destek elektrolit olarak tetrabutilamonyum iyodür (TBAI)'ün DMSO'daki 0,1 M çözeltisi kullanıldı. Bu amaçla 100 mL'lik balon jocular TBAI'den gerekli miktarda tartım alınarak çözelti hacmi 100 mL oluncaya kadar DMSO ilave edildi ve yine balon joje çalkalanarak homojen çözelti elde edildi.

3.2.3 Schiff Bazlarının Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi

Katı elektrotların yüzeyleri adsorplanabilen maddelerle kaplandığından tekrar edilebilen ölçümler alınabilmesi için her deneyden önce aynı yüzeyin oluşturulması için elektrot yüzeyinin temizlenmesi gerekmektedir. Bu işlemlere ön işlemler denilmektedir. Ön işlemler kimyasal ve elektrokimyasal olabilir (Yılmaz, 2008).

Voltamogramlar alınmadan önce GC elektrot bulamaç haline getirilmiş alümina ile mekanik olarak temizlendikten sonra 5 dakika DMSO'da bekletildi. Hazırlanan her yeni çözelti için elektrot temizleme işi aynı şekilde tekrarlandı.

FAP ve FAP'tan sentezlenen Schiff bazlarının elektrokimyasal indirgenme özellikleri, destek elektrolit olarak tetrabutilamonyum iyodürün dimetilsülfoksitteki 0,1 M çözeltisi (TBAI/DMSO) kullanılarak camsı karbon elektrotta dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile incelendi.

Bu amaçla destek elektrolitin (0,1 M TBAI/DMSO) CV tekniği ile voltamogramı alındıktan sonra Schiff bazlarının (2×10^{-3} M) sırasıyla 0,1; 0,25; 0,5; 1; 3; 5; 7 Vs^{-1} tarama hızlarındaki voltamogramları alındı. Elde edilen bu voltamogramlardan tarama hızlarının karekökü-pik akımı ve logaritma tarama hızı-logaritma pik akımı grafikleri çizilerek akım türü ile elektrot reaksiyonunun tersinirliği ve mekanizma türü belirlendi.

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Araştırma Bulguları

4.1.1. Schiff Bazlarının IR Spektrumu Yorumları

Schiff bazlarının IR (KBr disk) spektrumları Perkin Elmer BX II FT model spektrometrede 4000-350 cm^{-1} aralıkta 4 cm^{-1} çözünürlükte 16 tarama sayısı ile kaydedildi. Ligandların karakteristik OH, Ar-H, C=N, C=C ve C-O gerilme titreşimleri aşağıda verilmiştir.

Bileşikler için sırasıyla **OH**; 3306,3298, 3306 ve 3282 cm^{-1} , **Ar-H**; 3071, 3079, 3063 cm^{-1} ve 3062, **C=N**; 1631, 1623, 1619 ve 1633 cm^{-1} , **C=C**; 1450, 1451, 1451 ve 1455 cm^{-1} , **C-O**; 1264, 1266, 1336 ve 1365 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

4.1.2. Schiff Bazlarının $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu Yorumları

Schiff bazlarının $^1\text{H-NMR}$ spektrumları (400 MHz, DMSO, SiMe₄ iç standart) Bruker DPX FT NMR spektrometresi ile kaydedildi. Bileşik **1**, **2** ve **4** için OH protonları yayvan olarak gözlemlendi. Bileşik **3** için 14 ppm'in üstünde bir tarama yapmadıkları için OH protonu gözlenemedi. Bileşik **1**, **2** ve **4** için NH₂ protonu 6,29-6,60 ppm arasında gözlenirken, bileşik **3** için 8,44 ppm de gözlemlendi. Ayrıca tüm imin protonları tekli olarak bulundu.

Çizelge 4.1. Schiff bazlarının $^1\text{H NMR}$ Spektrum verileri

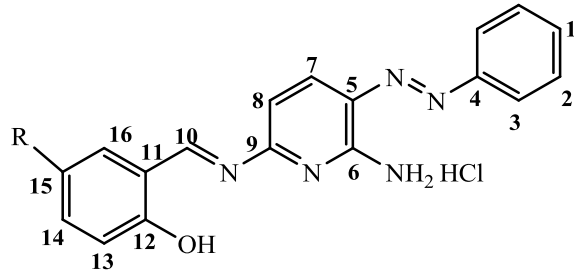
Bileşik No	δ OH	δ N=CH	δ Aromatik-H	δNH_2
1	14,86 (yayvan)	8,59 (tekli-geniş)	6,61-7,90 (çoklu)	6,29 (tekli)
2	15,85 (yayvan)	8,63 (tekli-geniş)	6,64-7,92 (çoklu)	6,32 (tekli)
3	-	8,90 (tekli-geniş)	6,21-8,51 (çoklu)	8,44 (tekli)
4	14,34 (yayvan)	8,61 (tekli-geniş)	7,58-8,96 (çoklu)	6,60 (tekli)

4.1.3. Schiff Bazlarının ¹³C-NMR Spektrumu Yorumları

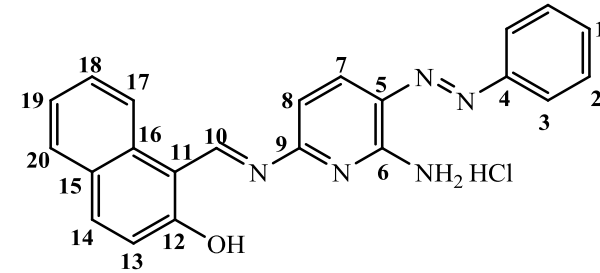
Bileşik **1**, **2**, **3** ve **4**'ün ¹³C-NMR spektrumundan elde edilen pikler bileşiklerin yapısından beklenen karbon sayısına eşittir. Bileşik **1**, **2**, **3** için 16, **4** için 20 tane aromatik C ve bileşik **2** için 1 tanede alifatik metoksi C gözlemlendi. Metoksi karbonu 55,92 ppm'de pik vermiştir. Dolayısıyla spektrumda gözlenen sinyal sayılarının moleküldeki karbon sayılarına eşit olması bileşiklerin verilen yapılarıyla uyumlu olduğunu göstermektedir. Bileşiklerin ¹³C-NMR verileri çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Schiff bazlarının ^{13}C NMR Spektrum verileri

Bileşik No	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20
1	119,90	129,90	117,10	155,20	146,80	139,10	118,90	129,60	117,10	192,00	116,20	162,30	117,70	136,80	128,30	137,50				
2	122,50	129,70	116,80	150,10	142,30	130,10	118,80	126,50	110,30	191,20	114,50	155,90	117,80	126,60	152,60	119,20				
3	123,10	128,80	118,20	142,30	130,10	129,20	121,10	124,30	116,40	192,20	115,20	166,10	119,30	127,30	139,30	125,20				
4	112,90	129,80	108,90	155,10	138,80	130,50	109,90	122,80	106,40	164,50	108,30	193,20	119,70	124,60	128,20	130,10	128,00	129,70	121,70	129,60



Şekil 4.1. Bileşik 1, 2 ve 3'de karbon atomlarının numaralanışı.

[R: H (1), OCH₃ (2), NO₂ (3)]

Şekil 4.2. Bileşik 4'de karbon atomlarının numaralanışı.

4.1.4. Dönüşümlü Voltametri (CV) Tekniği ile Elde Edilen Sonuçlar

FAP ve Schiff bazlarının indirgenme yönünde [0- (-3 V) aralığındaki] CV tekniği ile tarama hızına bağlı olarak elde edilen akım ve potansiyel değerleri aşağıda verildi (Çizelge 4.3-4.9).

Çizelge 4.3. 2×10^{-3} M FAP'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında GC elektrotta tarama hızına bağlı olarak CV tekniği ile elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri

Tarama Hızı (Vs^{-1})	1. Pik		2. Pik		3. Pik	
	E_{p1} (V)	I_{p1} (μA)	E_{p2} (V)	I_{p2} (μA)	E_{p3} (V)	I_{p3} (μA)
0,1	-0,59	3,82	-1,54	1,85	-2,05	1,33
0,5	-0,61	8,71	-1,57	4,92	-2,09	4,04
1	-0,64	12,20	-1,57	5,65	-2,11	6,02
3	-0,66	14,20	-1,58	8,78	-2,18	10,30
5	-0,71	16,40	-1,62	16,10	-2,20	11,00
7	-0,73	20,70	-1,68	31,00	-2,22	12,80

Çizelge 4.4. 2×10^{-3} M FAP-SAL'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında GC elektrotta tarama hızına bağlı olarak CV tekniği ile elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri

Tarama Hızı (Vs^{-1})	1. Pik		2. Pik		3. Pik	
	E_{p1} (V)	I_{p1} (μA)	E_{p2} (V)	I_{p2} (μA)	E_{p3} (V)	I_{p3} (μA)
0,1	-0,60	4,90	-1,54	2,53	-2,06	2,15
0,5	-0,62	10,03	-1,58	6,50	-2,09	5,50
1	-0,67	13,70	-1,65	11,10	-2,15	7,90
3	-0,70	18,50	-1,63	20,30	-2,17	13,10
5	-0,75	20,30	-1,73	26,83	-2,26	14,80
7	-0,78	22,50	-1,76	33,50	-2,30	20,30

Çizelge 4.5. 2×10^{-3} M FAP-5-metoksi-SAL'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında GC elektrotta tarama hızına bağlı olarak CV tekniği ile elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri

Tarama Hızı (Vs^{-1})	1. Pik		2. Pik		3. Pik	
	Ep ₁ (V)	Ip ₁ (uA)	Ep ₂ (V)	Ip ₂ (uA)	Ep ₃ (V)	Ip ₃ (uA)
0,1	-0,58	5,03	-1,53	2,73	-2,08	2,48
0,5	-0,62	11,00	-1,57	7,86	-2,11	5,84
1	-0,64	14,60	-1,59	12,00	-2,11	8,73
3	-0,73	20,40	-1,69	21,80	-2,24	13,70
5	-0,78	21,90	-1,78	28,20	-2,32	15,60
7	-0,79	23,70	-1,77	34,90	-2,33	20,60

Çizelge 4.6. 2×10^{-3} M FAP-5-nitro-SAL'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında GC elektrotta tarama hızına bağlı olarak CV tekniği ile elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri

Tarama Hızı (Vs^{-1})	1. Pik		2. Pik		3. Pik		4. Pik	
	Ep ₁ (V)	Ip ₁ (V)	Ep ₂ (uA)	Ip ₂ (uA)	Ep ₃ (uA)	Ip ₃ (uA)	Ep ₄ (uA)	Ip ₄ (uA)
0,1	-0,49	3,76	-1,08	1,94	-1,68	3,47	-2,48	11,70
0,5	-0,51	7,52	-1,12	4,61	-1,7	6,29	-2,55	17,30
1	-0,57	8,81	-1,21	5,77	-1,65	8,72	-2,65	16,20
3	-0,58	12,10	-1,21	10,10	-1,53	18,40	-2,69	17,10
5	-0,60	13,00	-1,23	11,80	-1,67	23,40	-2,73	15,50
7	-0,61	13,60	-1,26	14,30	-1,69	26,60	-2,77	14,50

Çizelge 4.7. 2×10^{-3} M FAP-NAFTAL'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında GC elektrotta tarama hızına bağlı olarak CV tekniği ile elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri

Tarama Hızı (Vs^{-1})	1. Pik		2. Pik		3. Pik	
	E_{p1} (V)	I_{p1} (μA)	E_{p2} (V)	I_{p2} (μA)	E_{p3} (V)	I_{p3} (μA)
0,1	-0,58	5,12	-1,53	2,97	-2,05	2,30
0,5	-0,62	10,95	-1,58	7,44	-2,11	6,51
1	-0,66	14,50	-1,62	11,50	-2,14	9,97
3	-0,79	19,80	-1,77	22,10	-2,33	17,50
5	-0,73	21,60	-1,68	28,90	-2,23	22,00
7	-0,76	23,90	-1,71	35,30	-2,26	24,50

Çizelge 4.8. FAP ve Schiff bazlarının 0,1 M TBAI/DMSO ortamında GC elektrotta $0,1Vs^{-1}$ tarama hızında CV tekniği ile elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri (Hücre konsantrasyonu: $2 \times 10^{-3}M$)

Bileşik Adı	1. Pik		2. Pik		3. Pik		4. Pik	
	E_{p1} (V)	I_{p1} (V)	E_{p2} (μA)	I_{p2} (μA)	E_{p3} (μA)	I_{p3} (μA)	E_{p4} (μA)	I_{p4} (μA)
FAP	-0,59	3,82	-1,54	1,85	-2,05	1,33	-	-
FAP-SAL	-0,60	4,90	-1,54	2,53	-2,06	2,15	-	-
FAP-5-metoksi-SAL	-0,58	5,03	-1,53	2,73	-2,08	2,48	-	-
FAP-NAFTAL	-0,58	5,12	-1,53	2,97	-2,05	2,30	-	-
FAP-5-nitro-SAL	-0,49	3,76	-1,08	1,94	-1,68	3,47	-2,48	11,70

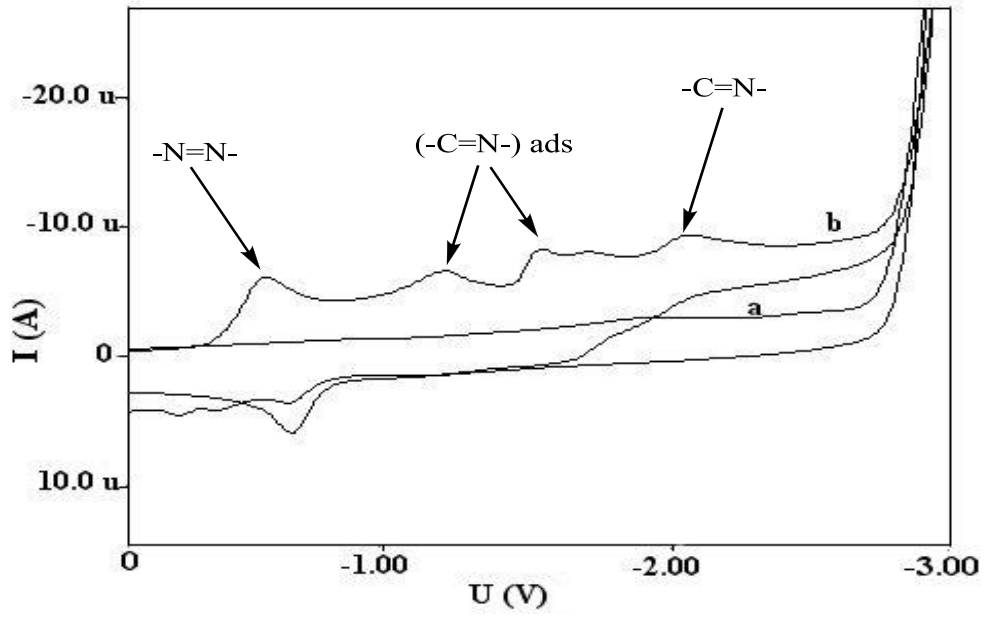
Çizelge 4.9. FAP ve Schiff bazlarının 0,1 M TBAI/DMSO ortamında GC elektrotta 7 Vs^{-1} tarama hızında CV tekniği ile elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri (Hücre konsantrasyonu: $2 \times 10^{-3} \text{ M}$)

Bileşik Adı	1. Pik		2. Pik		3. Pik		4. Pik	
	Ep ₁ (V)	Ip ₁ (uA)	Ep ₂ (uA)	Ip ₂ (uA)	Ep ₃ (uA)	Ip ₃ (uA)	Ep ₄ (uA)	Ip ₄ (uA)
FAP	-0,73	20,70	-1,68	31,00	-2,22	12,80	-	-
FAP-SAL	-0,78	22,50	-1,76	33,50	-2,30	20,30	-	-
FAP-5-metoksi-SAL	-0,79	23,70	-1,77	34,90	-2,33	20,60	-	-
FAP-NAFTAL	-0,76	23,90	-1,71	35,30	-2,26	24,50	-	-
FAP-5-nitro-SAL	-0,61	13,60	-1,26	14,30	-1,69	26,60	-2,77	14,50

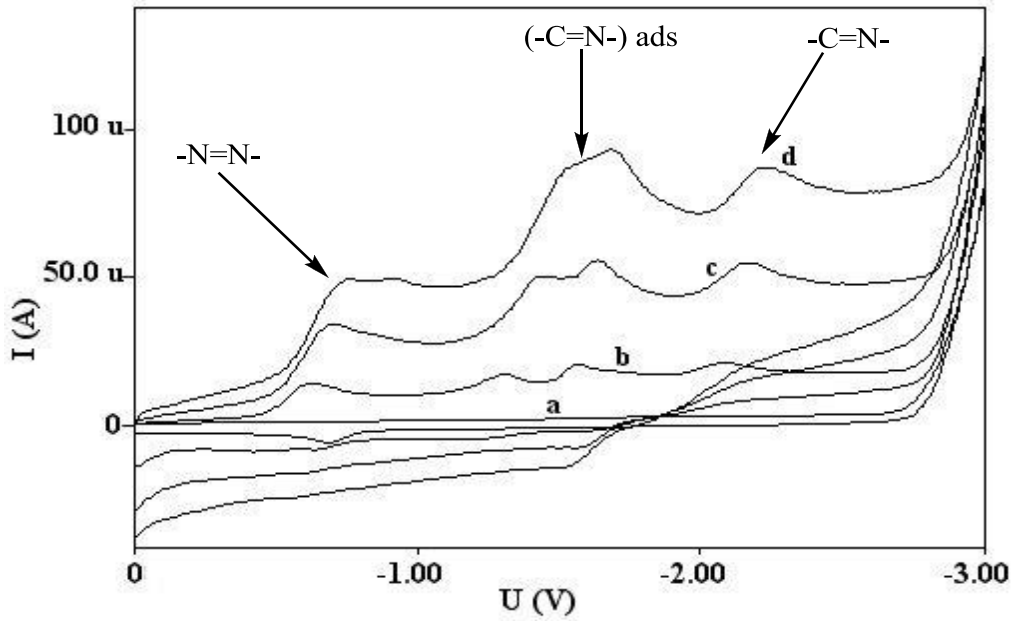
4.2. Tartışma

4.2.1. FAP ve Schiff Bazlarının Elektrokimyasal İndirgenme Davranışlarının İncelenmesi

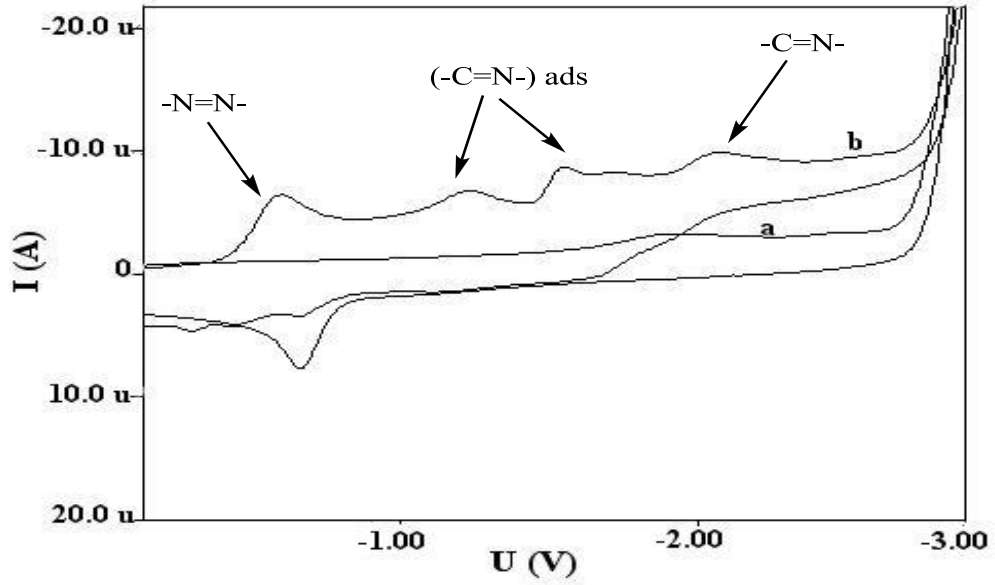
Bu çalışmada sentezlenen Schiff bazları suda çözünmediklerinden dolayı Çakır ve arkadaşlarından farklı olarak FAP ve Schiff bazlarının elektrokimyasal indirgenme özelliği susuz ortamda incelendi. Bu amaçla bileşiklerin 0,1 M TBAI/DMSO ortamında camı karbon (GC) elektrot yüzeyinde CV tekniği ile voltamogramları alındı. FAP, SAL (1), 5-metoksi-SAL (2) ve NAFTAL (4) Schiff bazlarına ait farklı tarama hızlarında $-0,7 \text{ V}$; $-1,5 \text{ V}$ ve -2 V civarlarında üç tane indirgenme piki gözlemlendi (Şekil 4.3-4.12). $-0,7 \text{ V}$ civarında olan pikin $-\text{N}=\text{N}-$ grubuna, $-1,5 \text{ V}$ civarında olan pikin elektrot yüzeyine adsorbe olmuş moleküldeki $-\text{C}=\text{N}-$ grubuna, -2 V civarındaki pikin ise çözeltideki molekülün $-\text{C}=\text{N}-$ grubuna ait olduğu bulundu. 5-nitro-SAL (3) Schiff bazında ise bunlara ilave olarak $-2,5 \text{ V}$ civarında yeni bir indirgenme piki gözlemlendi (Şekil 4.9-4.10). Gözlenen bu pikin NO_2 grubunun indirgenmesine ait olduğu belirlendi.



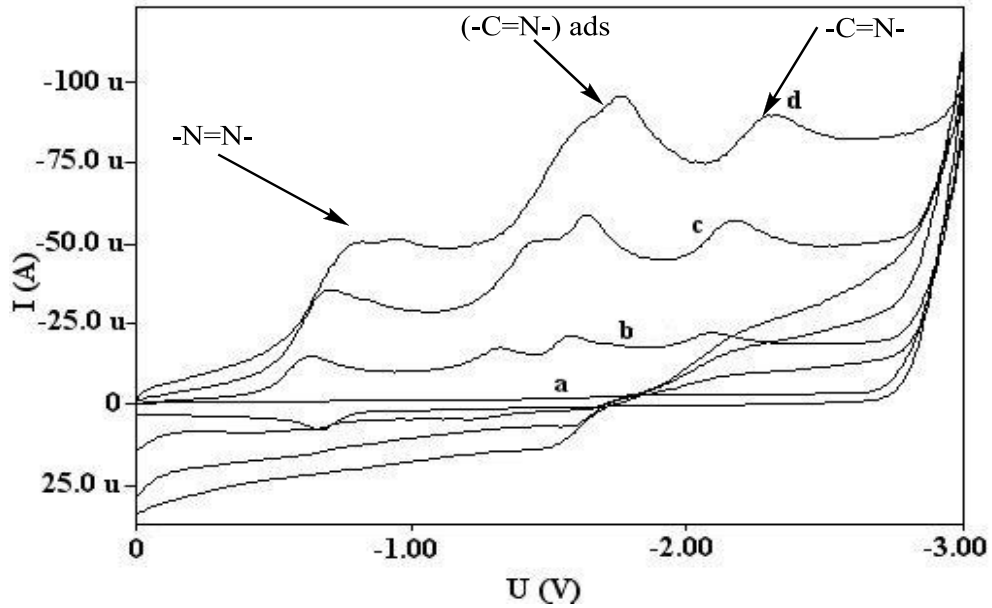
Şekil 4.3. 2×10^{-3} M FAP'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında GC elektrottaki CV voltamogramı **a)** Destek elektrolit **b)** FAP (Tarama hızı= $0,1 \text{Vs}^{-1}$).



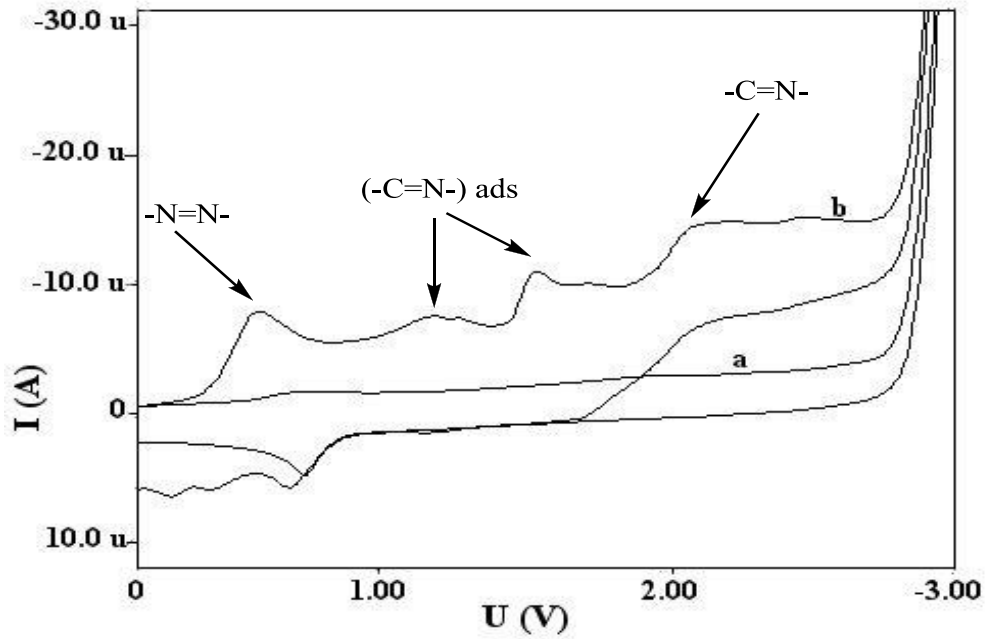
Şekil 4.4. 2×10^{-3} M FAP'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında GC elektrotta farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları: **a)** Destek elektrolit **b)** FAP, Tarama hızı= $0,5 \text{Vs}^{-1}$ **c)** 1Vs^{-1} **d)** 3Vs^{-1} .



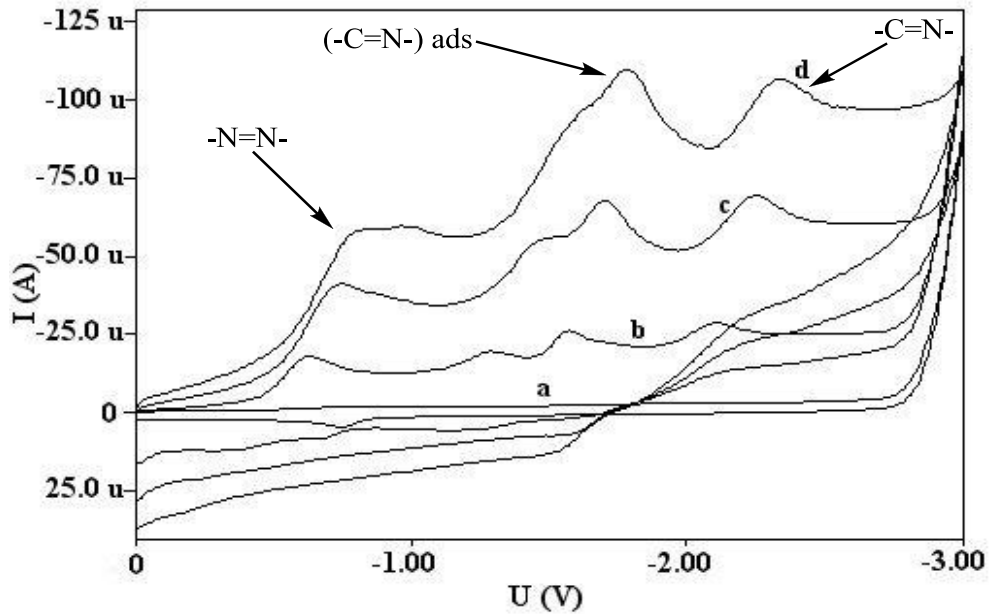
Şekil 4.5. 2×10^{-3} M FAP-SAL'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında GC elektrottaki CV voltamogramı **a)** Destek elektrolit **b)** FAP-SAL (Tarama hızı= $0,1 \text{Vs}^{-1}$).



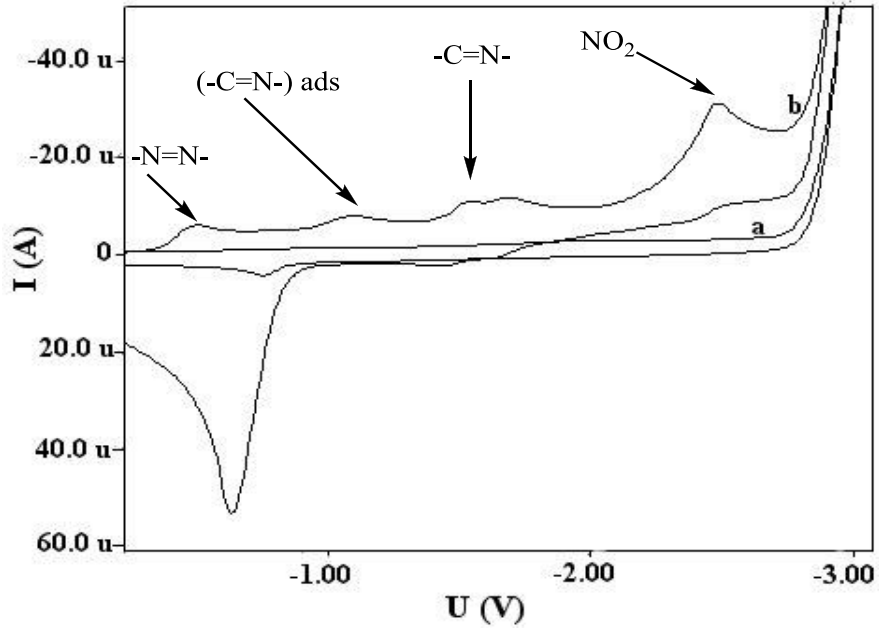
Şekil 4.6. 2×10^{-3} M FAP-SAL'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında GC elektrotta farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları **a)** Destek elektrolit **b)** FAP-SAL, Tarama hızı= $0,5 \text{Vs}^{-1}$ **c)** 1Vs^{-1} **d)** 3Vs^{-1} .



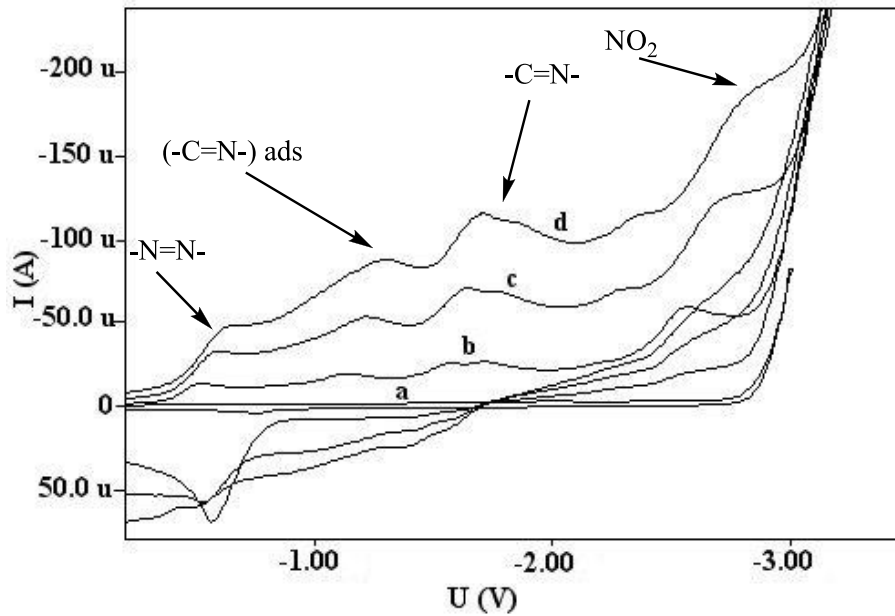
Şekil 4.7. 2×10^{-3} M FAP-5-metoksi-SAL'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında GC elektrottaki CV voltamogramı **a)** Destek elektrolit **b)** FAP-5-metoksi-SAL(Tarama hızı= $0,1 \text{Vs}^{-1}$).



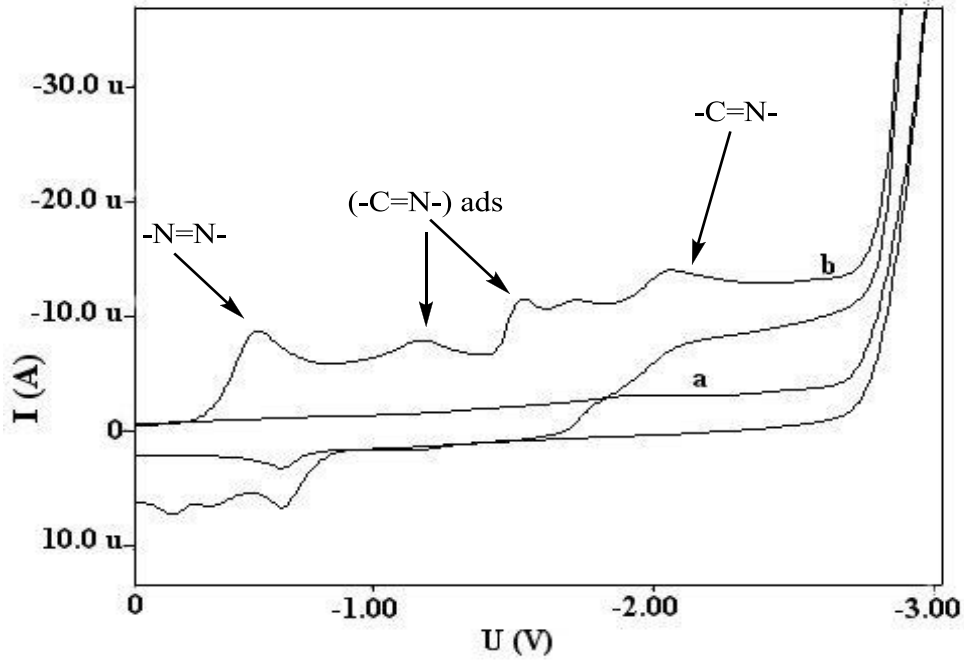
Şekil 4.8. 2×10^{-3} M FAP-5-metoksi-SAL'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında GC elektrotta farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları **a)** Destek elektrolit **b)** FAP-5-metoksi-SAL, Tarama hızı= $0,5 \text{Vs}^{-1}$ **c)** 1Vs^{-1} **d)** 3Vs^{-1} .



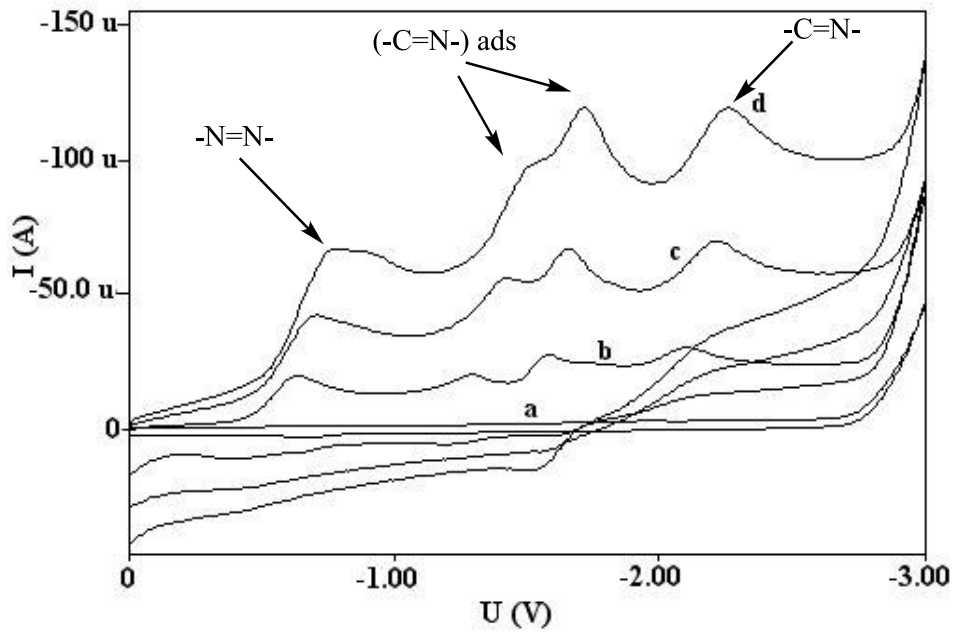
Şekil 4.9. 2×10^{-3} M FAP-5-nitro-SAL'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında GC elektrottaki CV voltamogramı a) Destek elektrolit b) FAP-5-nitro-SAL(Tarama hızı= $0,1 \text{ Vs}^{-1}$).



Şekil 4.10. 2×10^{-3} M FAP-5-nitro-SAL'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında GC elektrotta farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları a) Destek elektrolit b) FAP-5-nitro-SAL, Tarama hızı= $0,5 \text{ Vs}^{-1}$ c) 1 Vs^{-1} d) 3 Vs^{-1} .



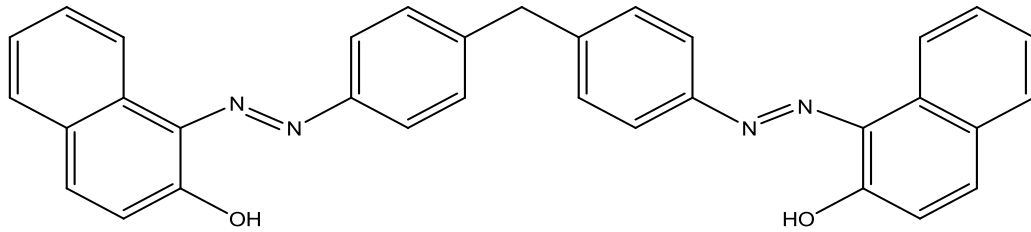
Şekil 4.11. 2×10^{-3} M FAP-NAFTAL'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında GC elektrottaki CV voltamogramı **a)** Destek elektrolit **b)** FAP-NAFTAL (Tarama hızı= $0,1 \text{Vs}^{-1}$).



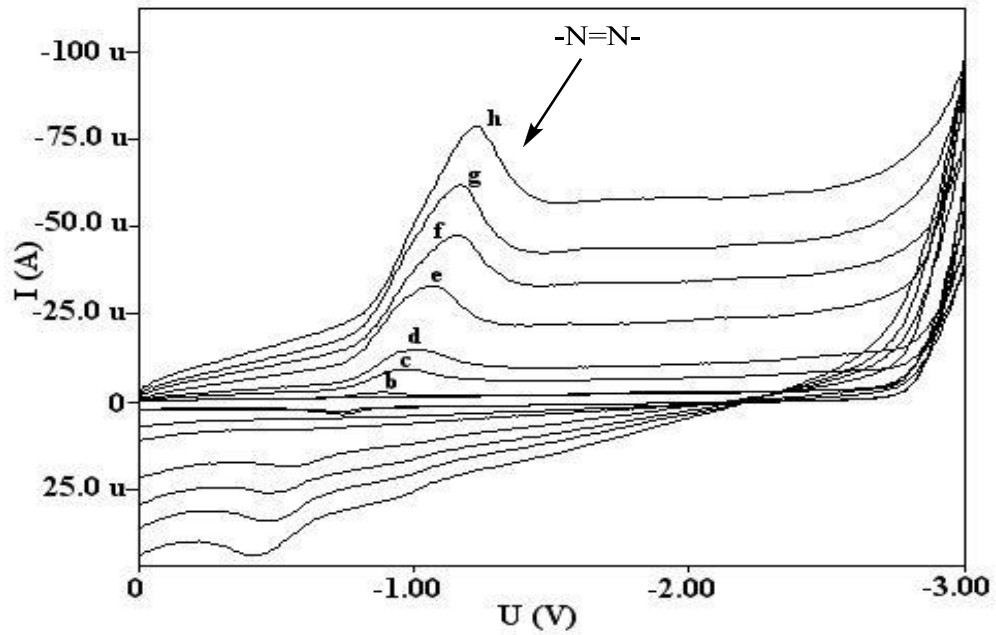
Şekil 4.12. 2×10^{-3} M FAP-NAFTAL'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında GC elektrotta farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları **a)** Destek elektrolit **b)** FAP-NAFTAL, Tarama hızı= $0,5 \text{Vs}^{-1}$ **c)** 1Vs^{-1} **d)** 3Vs^{-1} .

Şekil 4.3- 4.12'den görüldüğü gibi birinci pik $-N=N-$ grubuna, ikinci pik adsorbe olmuş moleküldeki $-C=N-$ grubuna ve üçüncü pik ise çözeltideki molekülün $-C=N-$ grubuna aittir. Tezin önceki çalışmalar kısmında da anlatıldığı gibi, adsorbe olmuş türlerle çözeltideki türler denge halindedir. Dolayısıyla her iki türde indirgenmektedir. Adsorbe olmuş türler daha kolay indirgendiklerinden pik potansiyelleri daha pozitif bölgeye kaymıştır.

Bu durumu doğrulamak için iki farklı model maddenin aynı ortamdaki voltamogramları alındı. Bu amaçla öncelikle sadece $-N=N-$ grubu içeren 1,1'-(4,4'-metilenbis(1,4-fenilen))bis(diazen-1,2-diyl)dinaftalen-2-ol (Şekil 4.13) (Pamuk, 2008) voltamogramı alındığında sadece -1 V civarında bir tane indirgenme piki gözlemlendi (Şekil 4.14). Ancak FAP ve Schiff bazlarında gözlenen ikinci (iki omuzlu) ve üçüncü pikler gözlenmedi. Dolayısıyla gözlenen pikin $-N=N-$ grubunun indirgenmesine ait olduğu sonucuna varıldı.

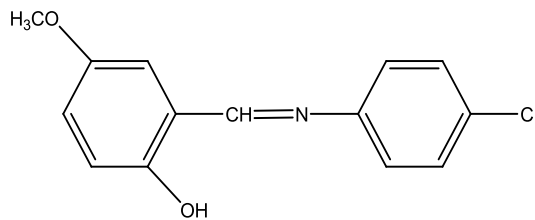


Şekil 4.13. 1,1'-(4,4'-metilenbis(1,4-fenilen))bis(diazen-1,2-diyl)dinaftalen-2-ol'ün formülü.

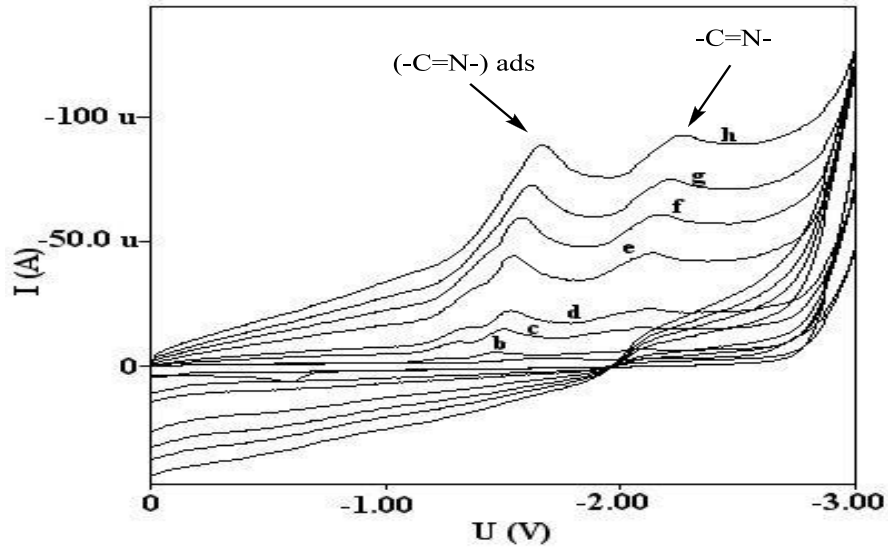


Şekil 4.14. 2×10^{-3} M 1,1'-(4,4'-metilenbis(4,1-fenilen))bis(diazen-2,1-diyl)dinaftalen-2-ol'ün 0,1 M TBAI/DMSO ortamında GC elektrottaki CV voltamogramları a) Destek elektrolit b) Tarama hızı= $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ c) $0,5 \text{ Vs}^{-1}$ d) 1 Vs^{-1} e) 3 Vs^{-1} f) 5 Vs^{-1} g) 7 Vs^{-1} h) 10 Vs^{-1} .

Daha sonra yapısında sadece $-\text{C}=\text{N}-$ grubu bulunduran ikinci model madde olarak 2-[(4-klorofenilimino)metil]-4-metoksifenol'un (Şekil 4.15) aynı şartlardaki voltamogramı alındı. FAP ve Schiff bazlarında olduğu gibi $-1,5 \text{ V}$ (iki omuzlu) ve -2 V civarında iki adet indirgenme piki gözlemlendi (Şekil 4.16). Dolayısıyla ikinci pikin adsorbe olmuş moleküldeki $-\text{C}=\text{N}-$ grubunun, üçüncü pikin ise çözeltideki molekülün $-\text{C}=\text{N}-$ grubunun indirgenmesine ait olduğu sonucuna varıldı (Wopschall ve Shain, 1967; Sadıkoğlu, 2005).



Şekil 4.15. 2-[(4-klorofenilimino)metil]-4-metoksifenol'ün formülü.



Şekil 4.16. 2×10^{-3} M 2-((4-chlorophenylimino)methyl)-4-methoxyphenol'ün 0,1 M TBAI/DMSO ortamında GC elektrottaki CV voltamogramları **a)** Destek elektrolit; **b)** Tarama hızı = $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ **c)** $0,5 \text{ Vs}^{-1}$ **d)** 1 Vs^{-1} **e)** 3 Vs^{-1} **f)** 5 Vs^{-1} **g)** 7 Vs^{-1} **h)** 10 Vs^{-1} .

Nitro grubu içeren Schiff bazı (3) bileşiğinde ise diğer Schiff bazlarından farklı olarak -2,5 V civarında bir pik daha gözlemlendi. Bu pikin bileşikteki nitro grubunun indirgenmesine ait olduğu sonucuna varıldı.

Çizelge 4.9 incelendiğinde, iki tane -C=N- grubu içeren Schiff bazlarının indirgenmelerine ait akım değerlerinin tek -C=N- içeren FAP bileşiğinin akım değerinin yaklaşık iki katı olduğu bulundu. Bu sonuçlara göre FAP'daki -C=N- grubu ile FAP'tan elde edilen Schiff bazlarındaki -C=N- grubunun aynı potansiyelde indirgendiği ve akım değerlerinin FAP'a göre yaklaşık iki katına çıktığı söylenebilir.

Yine Çizelge 4.9'dan görüldüğü gibi Schiff bazlarının indirgenme potansiyelleri elektronegatif gruplara bağlı olarak değişmektedir. Nitro grubu içeren Schiff bazının diğerlerine göre daha pozitif potansiyelde, metoksi grubu içeren Schiff bazının ise diğerlerine göre daha negatif potansiyelde indirgendiği görülmektedir. Bu durum nitro grubunun diğerlerine göre daha elektron çekici olması nedeni ile -C=N- bağı etrafındaki elektron yoğunluğunu azaltarak elektron alımını (indirgenmeyi) kolaylaştırması, benzer şekilde metoksi grubunun ise diğerlerine göre elektron çekiciliğinin daha az olması nedeni ile -C=N- bağının etrafındaki elektron yoğunluğunu artırarak indirgenmeyi zorlaştırması şeklinde açıklanabilir. Schiff bazlarındaki grupların elektronegatifliklerinin indirgenme potansiyellerine etkisi aşağıdaki sırada verildiği gibidir.

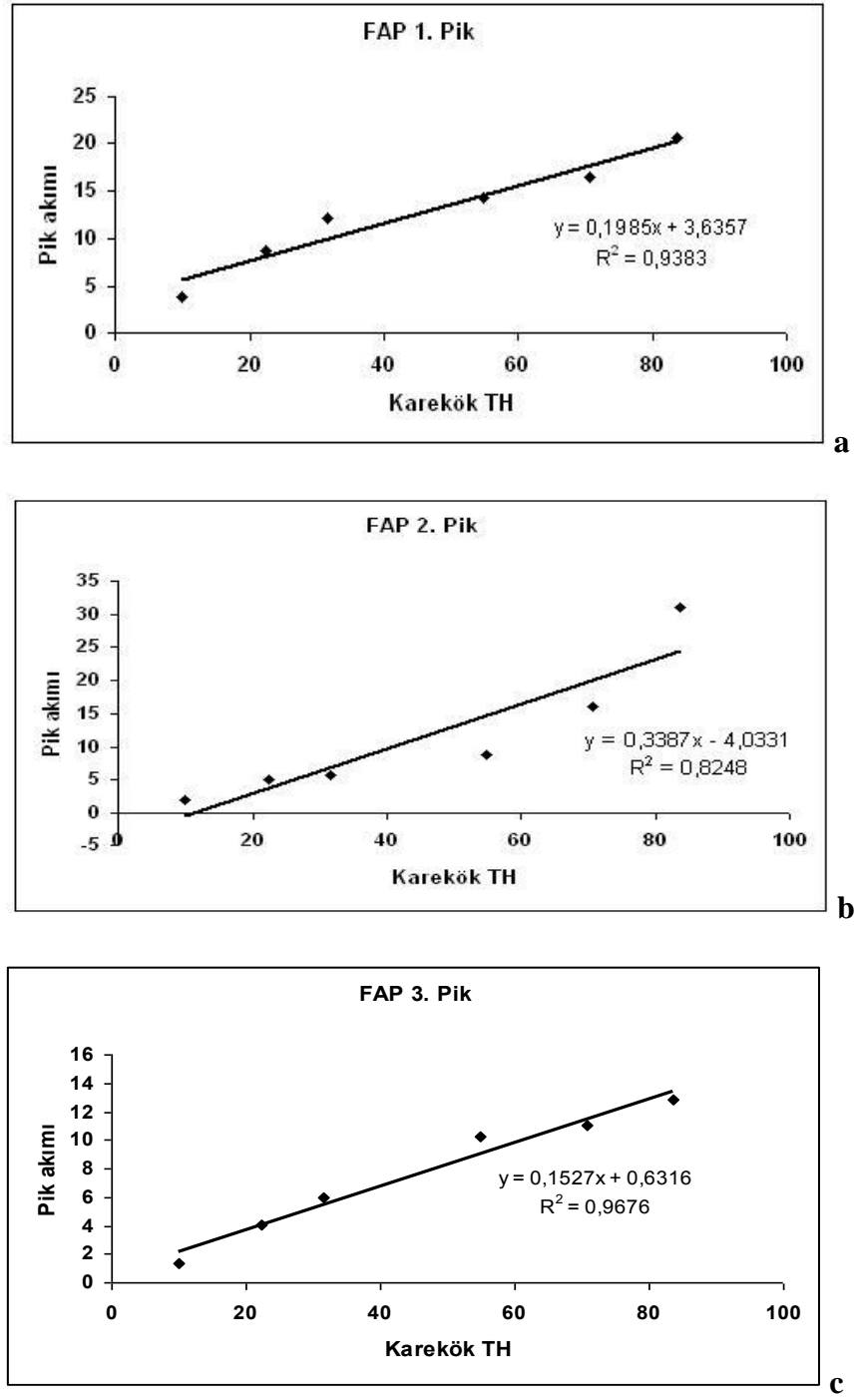
Nitro-SAL > NAFTAL > SAL > metoksi-SAL

Şekil 4.3- Şekil 4.12'deki voltamogramlardan ve Çizelge 4.9'dan da görüldüğü gibi tarama hızının artması ile pik potansiyeli değerleri değişmektedir. Pik potansiyelinin tarama hızı ile değişmesi elektrot reaksiyonunun tersinmez olduğunun bir göstergesidir (Solak, 1995).

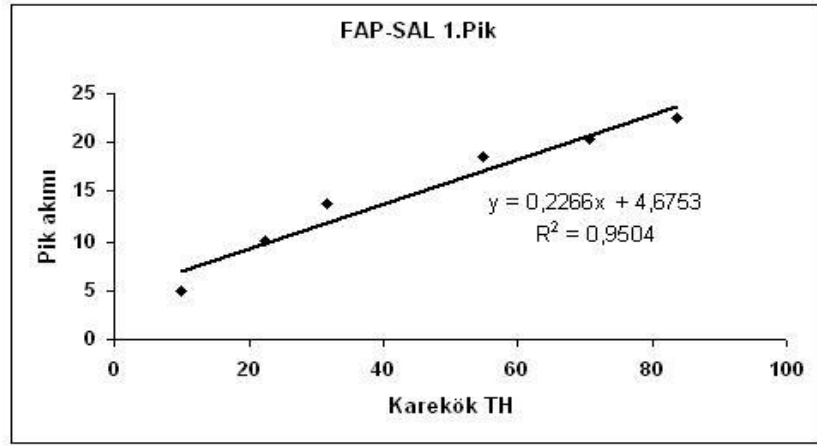
Ters tarama pikinin (anodik pikin) gözlenmemesi ve pik akımının tarama hızının karekökü ile artması tersinmez bir sistemin diğer bir göstergesidir (Yılmaz, 2008).

Çalışmamızda bileşiklere ait ters tarama piki (anodik pik) gözlenmedi. Voltamogramlardan da görüldüğü gibi sadece destek elektrolitin voltamogramında ters taramada -0,5 V civarında küçük bir pik gözlendi. Bu pikin destek elektrolitin hazırlanmasında kullanılan TBAI'deki muhtemelen iyodürün iyoda yükseltgenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Çalışmadaki bileşiklerin indirgenme yönündeki davranışları incelendiğinden anodik yöndeki bu pikin varlığı elektrot reaksiyonunun özelliğini etkilememektedir.

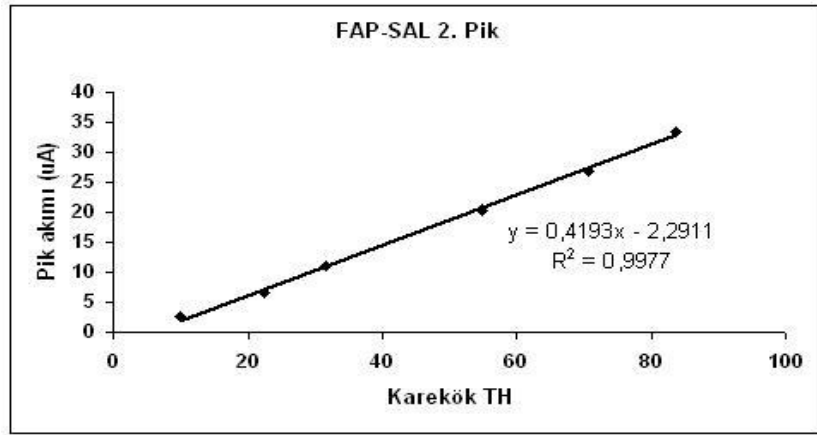
Çalışılan bileşiklerde gözlenen tüm pikler için tarama hızlarının karekökü-pik akımı ve logaritma tarama hızı-logaritma pik akımı grafikleri Şekil 4.17-4.21'de verildi.



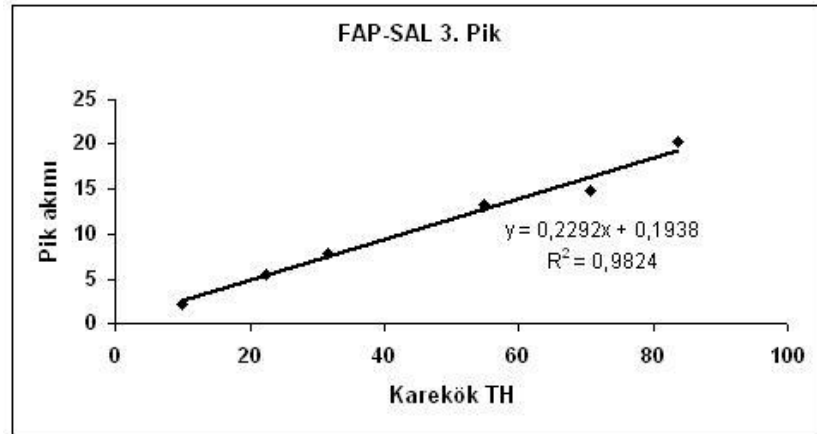
Şekil 4.17. 2×10^{-3} M FAP'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında pik akımlarının tarama hızlarının karekökü ile değişimi a) 1. Pik b) 2. Pik c) 3. Pik.



a

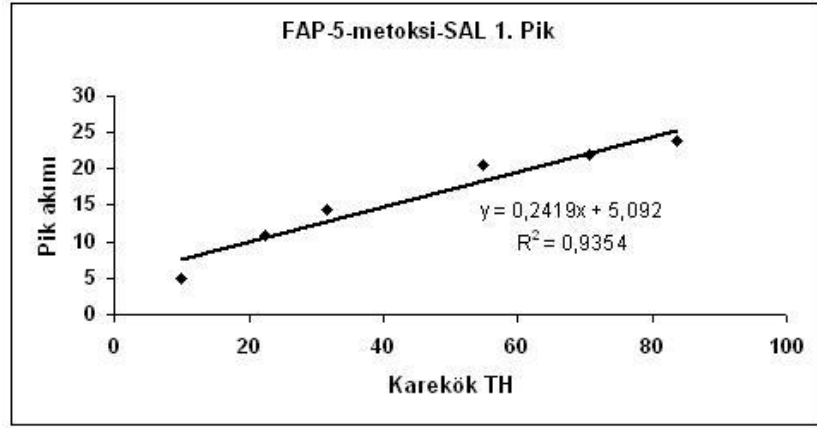


b

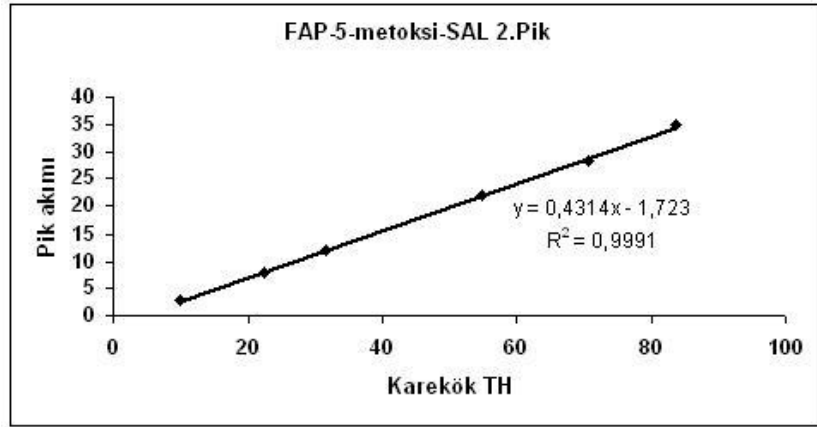


c

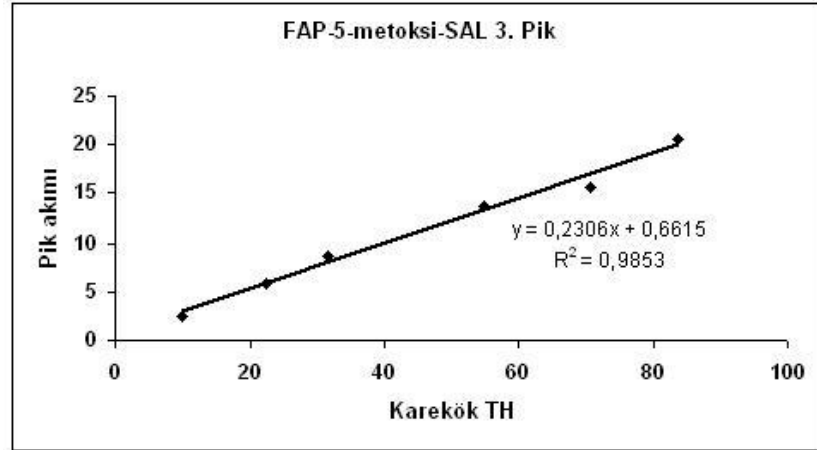
Şekil 4.18. 2×10^{-3} M FAP-SAL'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında pik akımlarının tarama hızlarının karekökü ile değişimi a) 1. Pik b) 2. Pik c) 3. Pik.



a

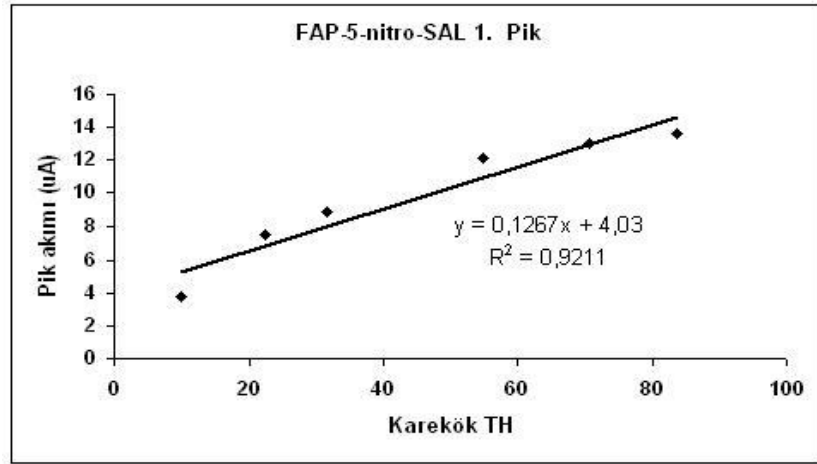


b

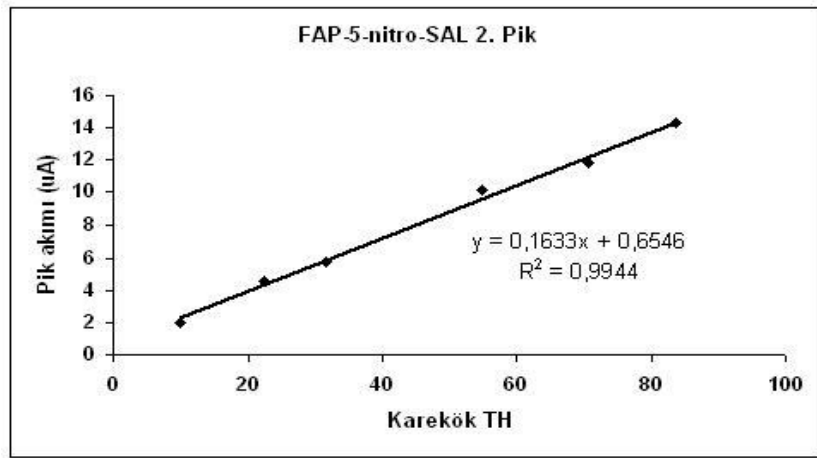


c

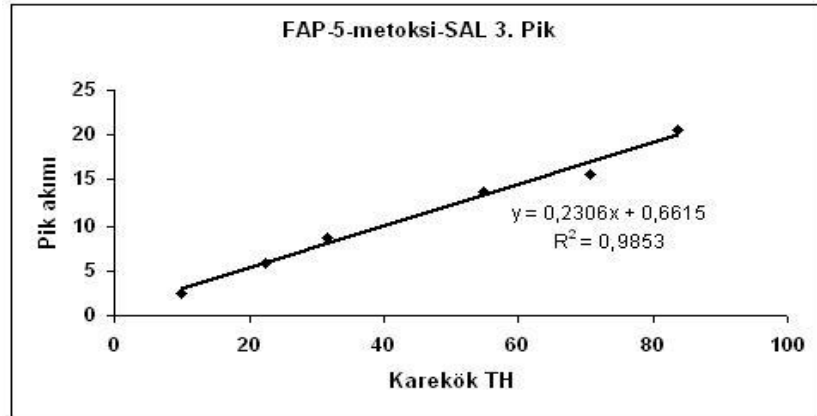
Şekil 4.19. 2×10^{-3} M FAP-5-metoksi-SAL'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında pik akımlarının tarama hızlarının karekökü ile değişimi a) 1. Pik b) 2. Pik c) 3. Pik.



a

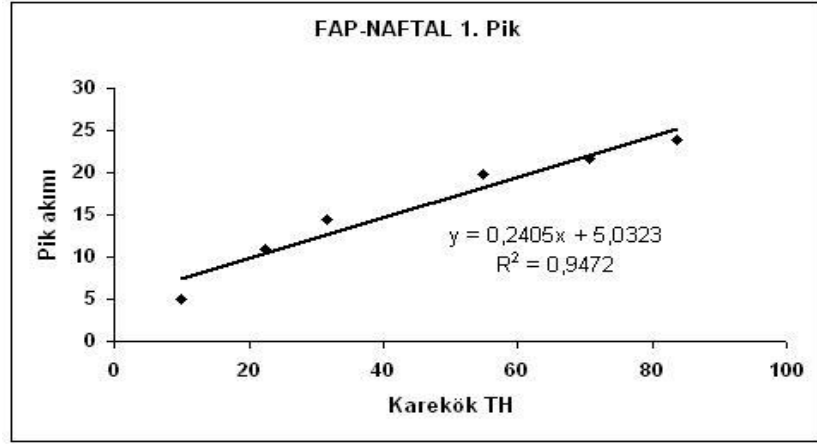


b

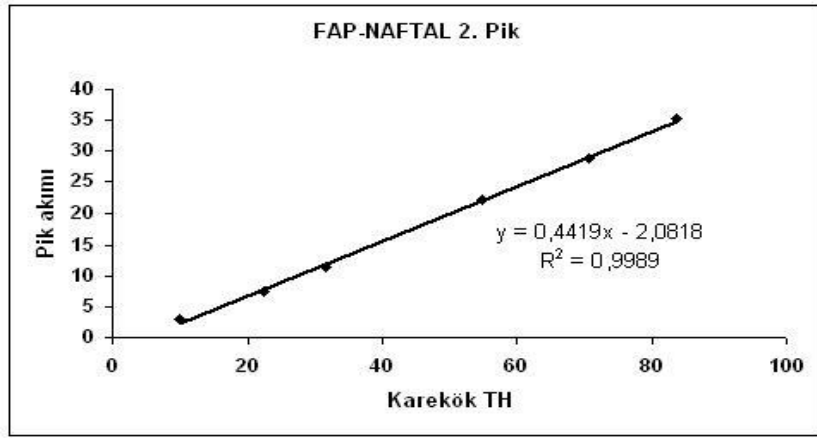


c

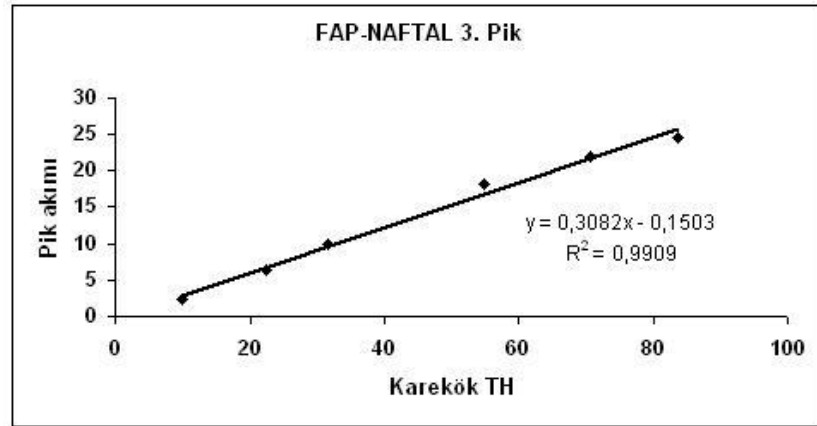
Şekil 4.20. 2×10^{-3} M FAP-5-nitro-SAL'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında pik akımlarının tarama hızlarının karekökü ile değişimi a) 1. Pik b) 2. Pik c) 3. Pik.



a

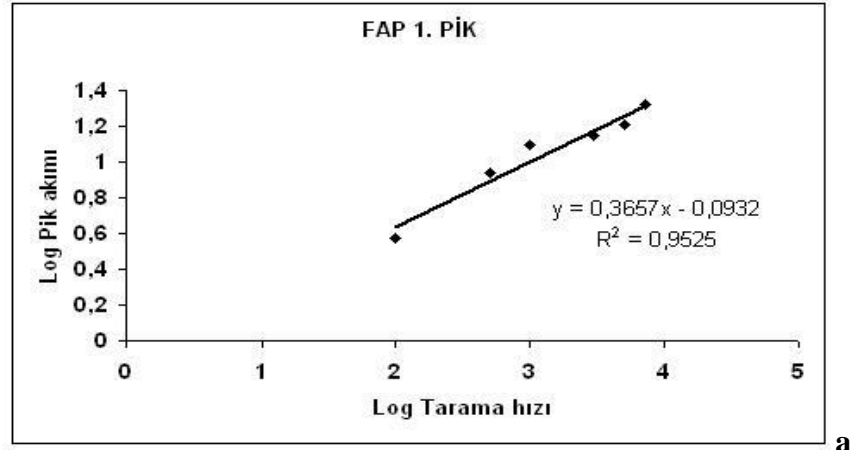


b

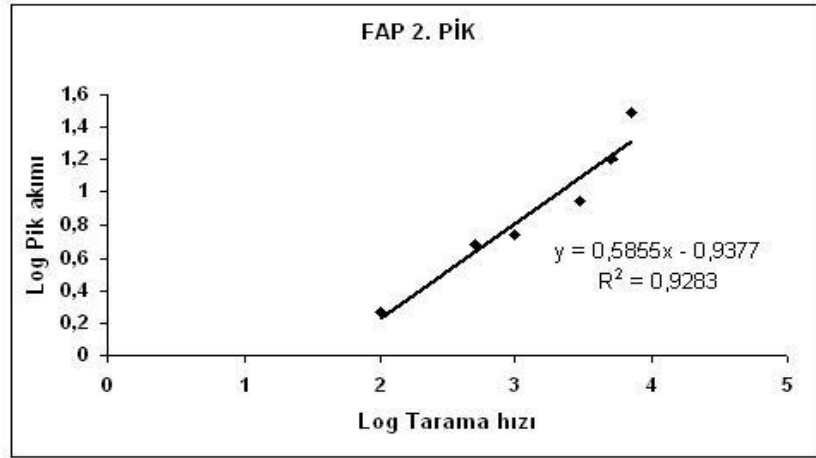


c

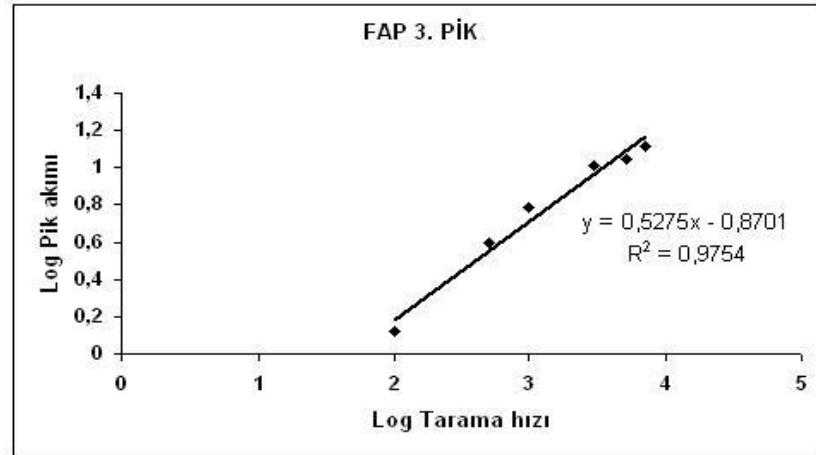
Şekil 4.21. 2×10^{-3} M FAP-NAFTAL'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında pik akımlarının tarama hızlarının karekökü ile değişimi a) 1. Pik b) 2. Pik c) 3. Pik.



a

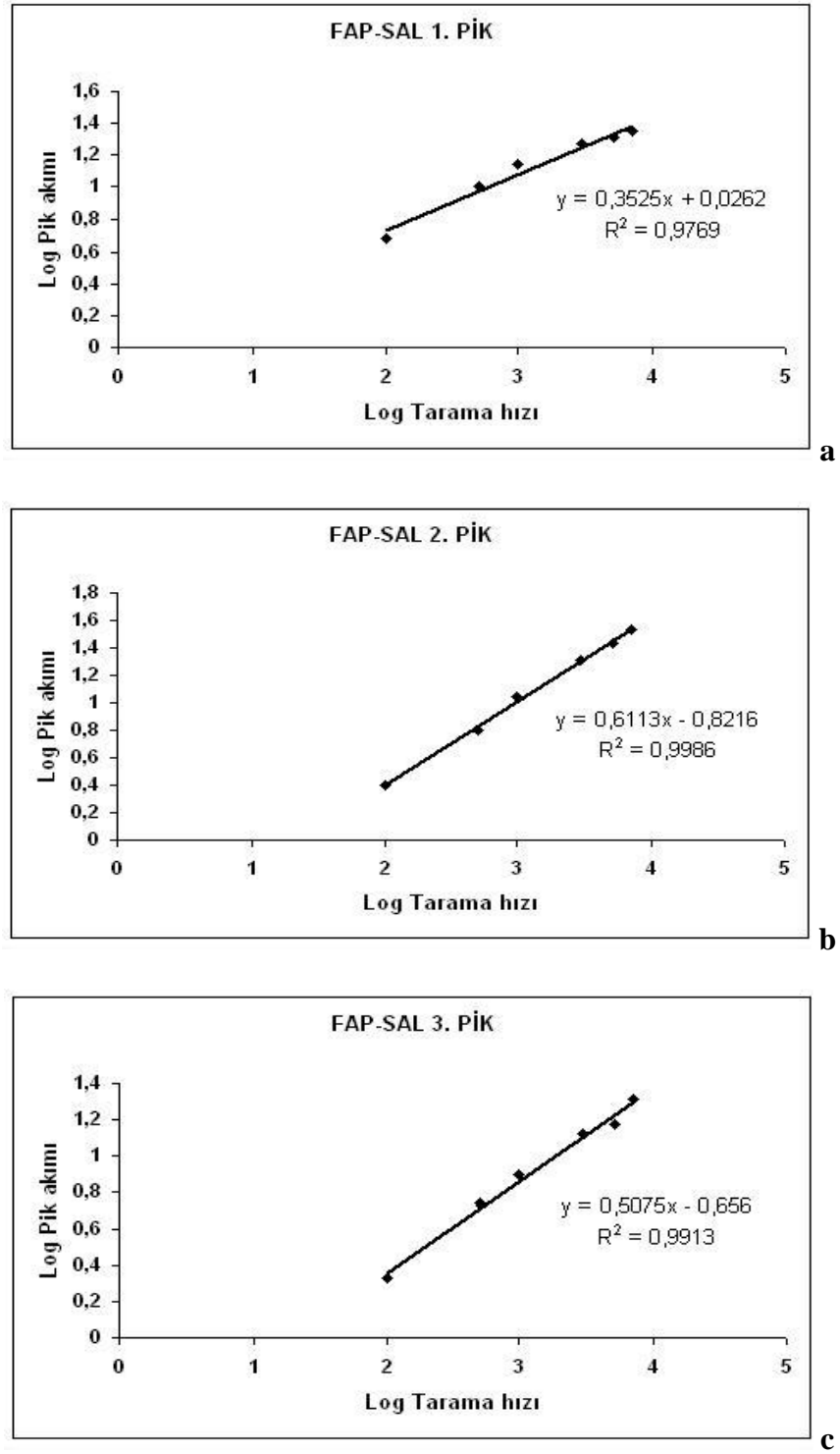


b

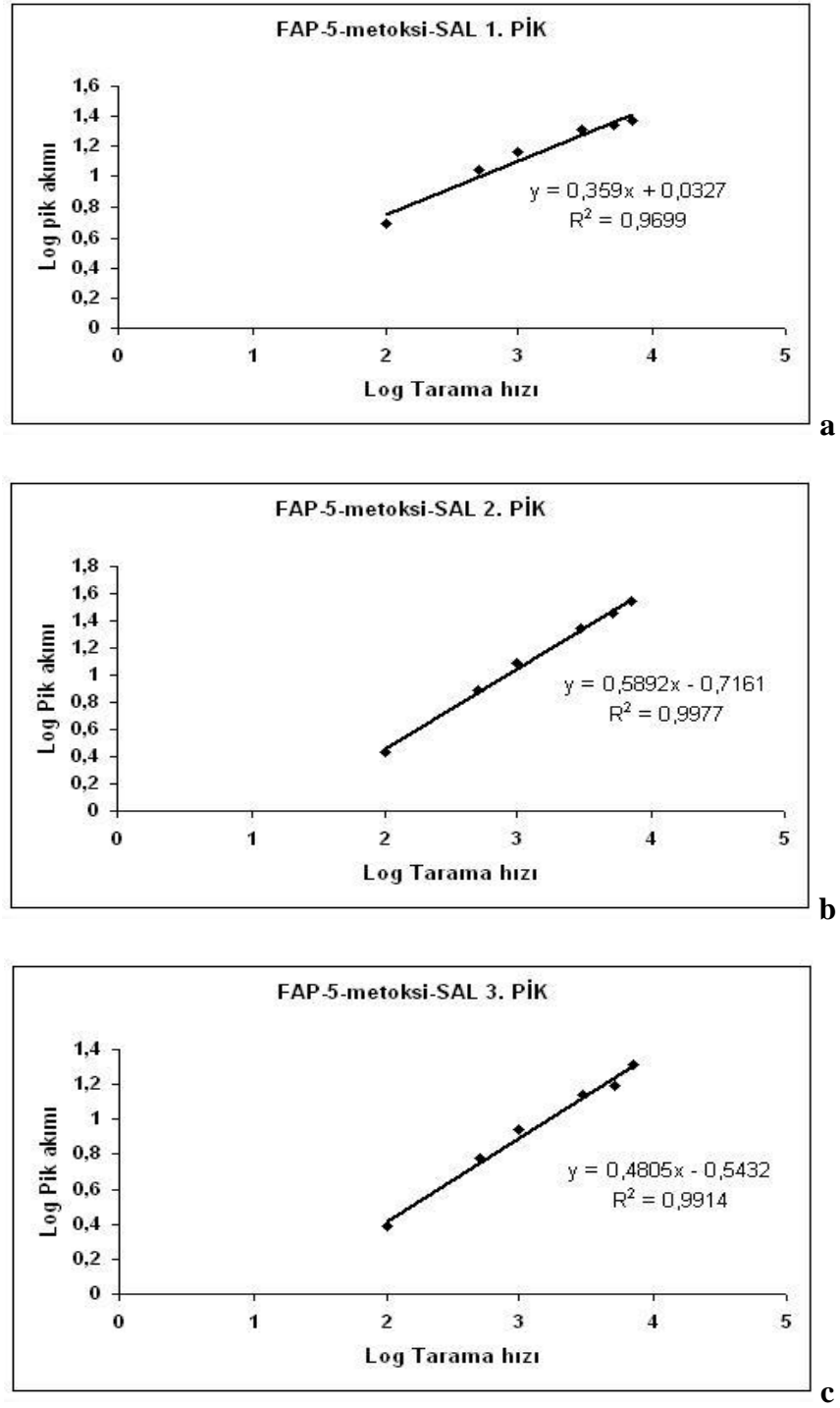


c

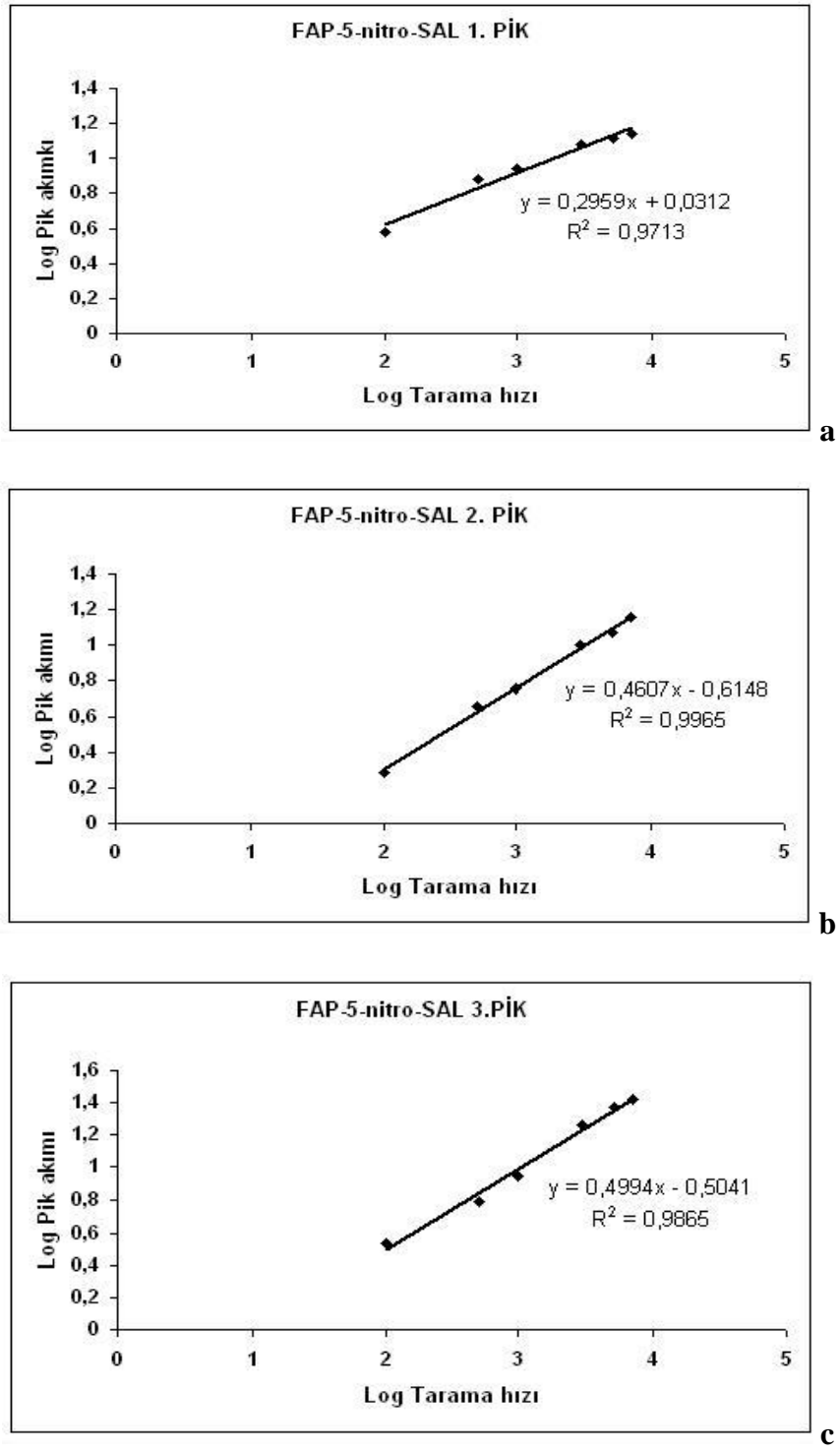
Şekil 4.22. 2×10^{-3} M FAP'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında log tarama hızı-log pik akımı değişimi a) 1. Pik b) 2. Pik c) 3. Pik.



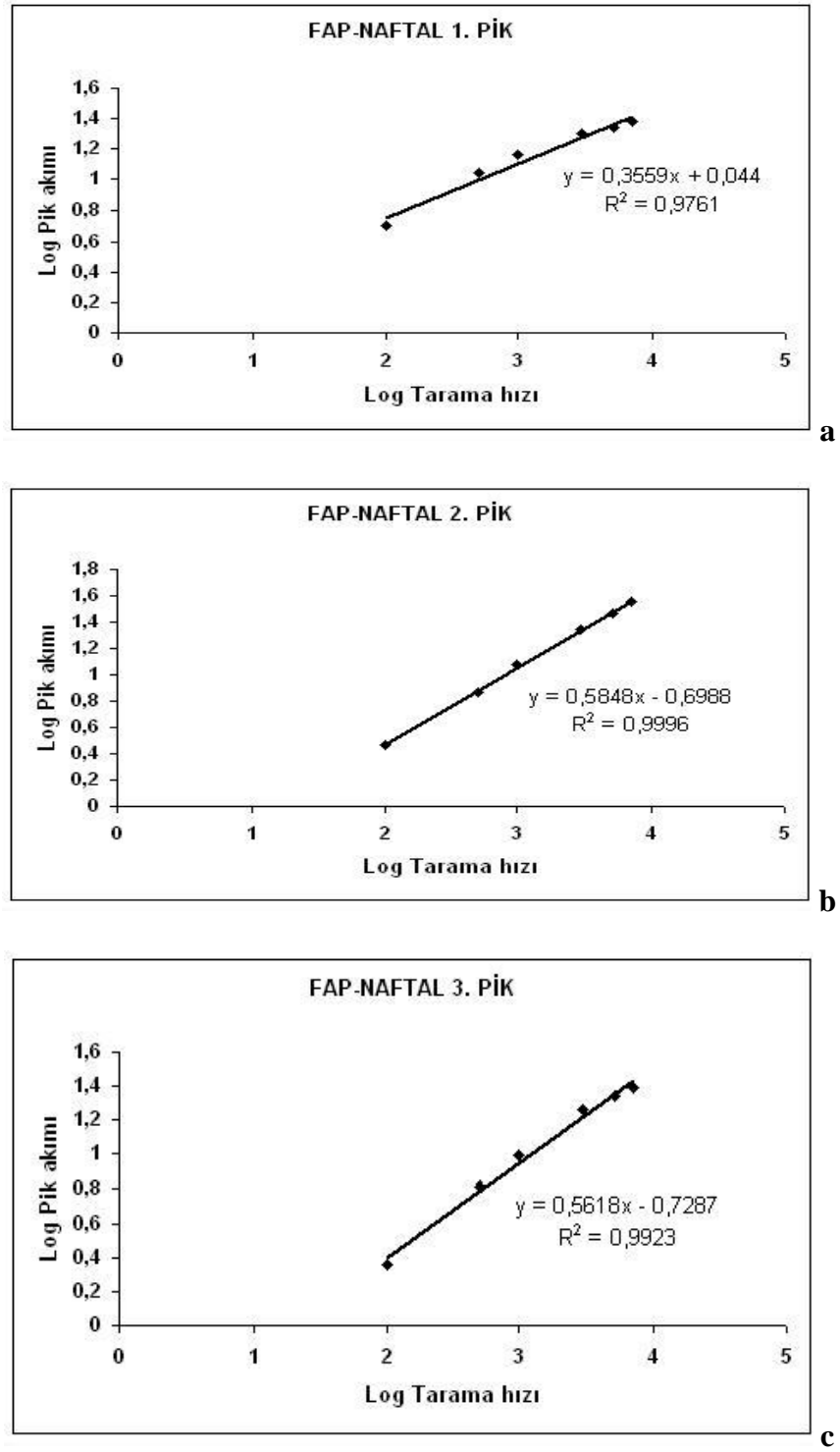
Şekil 4.23. 2×10^{-3} M FAP-SAL'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında log tarama hızı-log pik akımı değişimi a) 1. Pik b) 2. Pik c) 3. Pik.



Şekil 4.24. 2×10^{-3} M FAP-5-metoksi-SAL'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında log tarama hızı-log pik akımı değişimi a) 1. Pik b) 2. Pik c) 3. Pik.



Şekil 4.25. 2×10^{-3} M FAP-5-nitro-SAL'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında log tarama hızı- log pik akımı değişimi a) 1. Pik b) 2. Pik c) 3. Pik.



Şekil 4.26. 2×10^{-3} M FAP-NAFTAL'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında log tarama hızı-log pik akımı değişimi a) 1. Pik b) 2. Pik c) 3. Pik.

Şekil 4.17-4.21'den görüldüğü gibi pik akımı değerlerinin tarama hızlarının karekökleri ile doğrusal olarak artması (korrelasyon sayılarının 1' e yakın olması) ve logaritma tarama hızı – logaritma pik akımı grafiklerinin eğimlerinin 0.5 civarında olması, akım türünün difüzyon kontrollü olduğunu (Yılmaz, 2008) ve indirgenmenin EC mekanizmasına göre yürüdüğünü göstermektedir (Marcus, 1963).

Çakır ve ark.(2005), azo ve imin grupları içeren yeni bir bileşik sentezleyerek bileşiğin yapısını elemental analiz, FT-IR, NMR ve elektronik spektrum ile aydınlatmışlardır. Elektrokimyasal indirgenme davranışını sulu ortamda Britton-Robinson (BR) tamponunda (pH=2-9) CV, SW ve AdSWV teknikleri ile incelemişler ve pH= 4.09'da -0,2 V ve -1V civarında iki tane indirgenme piki gözlemişlerdir. Artan pH ile bu piklerinin daha negatif potansiyellere kaydığını tespit etmişlerdir. Bu piklerden -0,2 V civarındaki pikin -N=N- ve -1 V civarındaki pikin ise -C=N- grubuna ait olduğunu belirtmişlerdir. Elektrot reaksiyonunun tersinirliğini incelediklerinde; azometin grubunun tersinmez olarak azo grubunun ise yarı-tersinir olarak indirgendiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca azo grubunun $2e^-$ ve $2H^+$ olarak hidrazin grubuna indirgendiğini, imin grubunun ise amin grubuna indirgendiğini mekanizmaları ile göstermişlerdir.

Bizim çalışmamızda Çakır ve arkadaşlarının çalışmasından farklı olarak pik potansiyelleri daha negatif değerlere kaymıştır. Bunun nedeni indirgenmenin susuz ortamda sulu ortama göre daha zor olmasıdır. Mekanizmalar karşılaştırıldığında ise her iki mekanizmada da benzer şekilde indirgenmenin gerçekleştiği görülmektedir. Yani azo grubu $2e^-$ ve $2H^+$ olarak hidrazin grubuna, imin grubu ise $2e^-$ ve $2H^+$ olarak amin grubuna indirgenmektedir.

Özel ve ark. (2009), ise 6 farklı hidrazon bileşiği sentezleyerek bileşiklerin yapılarını IR, NMR ve magnetik süsseptibilite ölçümleri ile aydınlatmışlardır. Bileşiklerin susuz ortamda (0,1 M TBATFB'ın DMF'deki çözeltisinde) dönüşümlü voltametri (CV), potansiyel kontrollü elektroliz ve kronoamperometri tekniklerini kullanarak elektrokimyasal indirgenme özelliklerini incelemişlerdir. Bu bileşiklere ait -1,6 V ve -2,2 V civarında iki tane indirgenme piki gözlemişler ve indirgenmenin EC mekanizmasına göre tersinmez olarak gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Bileşiklerdeki süstitüe grupların indirgenme potansiyeline etkisini incelemişler; elektron çekici grupların -C=N- bağı etrafındaki elektron yoğunluğunu azaltarak indirgenmeyi kolaylaştırdığını yani daha pozitif potansiyelde indirgendiğini ve elektron salıcı grupların ise -C=N- bağı etrafındaki elektron yoğunluğunu arttırarak indirgenmeyi zorlaştırıp daha negatif potansiyelde indirgendiğini

belirtmişlerdir. Ayrıca bileşiklerin difüzyon katsayılarını ve aktarılan elektron sayılarını ultra mikro elektrot kullanarak hesaplamışlar.

Çalışmamız, Özel ve arkadaşlarının çalışmalarında olduğu gibi susuz ortamda gerçekleştirildi. Bileşik **1,2** ve **4** için -0,7 V; -1,5 V ve -2 V civarlarında üç tane indirgenme piki, bileşik **3** için ise bunların dışında -2,77 V'da bir pik daha elde edildi. **1,2** ve **4** bileşiklerinde Özel ve arkadaşlarının çalıştığı bileşiklerden farklı olarak -N=N- grubu, bileşik **3**'te ise NO₂ grubu bulunmaktadır. Dolayısıyla Özel ve arkadaşlarının çalışmasında -0,7 V ve -2,7 V civarında pik gözlenmemiştir. Bu nedenle çalışmamızda gözlenen -0,7 V civarındaki pikin -N=N- grubuna; -2,77 V'dakinin ise NO₂ grubuna ait olduğu anlaşılmaktadır. -1,5 V ve -2 V civarındaki pikler ise Özel ve arkadaşlarının çalışmasında olduğu gibi -C=N- grubunun indirgenmesine aittir.

4.2.2. FAP ve Schiff Bazlarının Elektrot Reaksiyon Mekanizması

Bu çalışmada elde edilen deneysel verilere göre FAP ve Schiff bazlarının elektrokimyasal indirgenmesi için aşağıdaki mekanizmalar verildi.

İndirgenme mekanizmasına bakıldığında birinci aşamada FAP molekülündeki diazen grubunun 2e⁻ alması ile -N=N- bağı açılarak $[-\bar{N}-\bar{N}-]^{-2}$ anyonu oluşur. Daha sonra anyon 2H⁺ bağlayarak hidrazin bileşiği (-NH-NH-) meydana gelir.

İkinci aşamada ise FAP molekülündeki imin grubu 1e⁻ alarak $[-\dot{C}-\bar{N}-]^{-}$ radikal anyonu meydana gelir. Daha sonra negatif yüklü azot 1H⁺ bağlayarak

$-\dot{C}-\bar{N}H-$ oluşur. Bundan sonraki aşamada karbon radikali bir elektron daha alarak

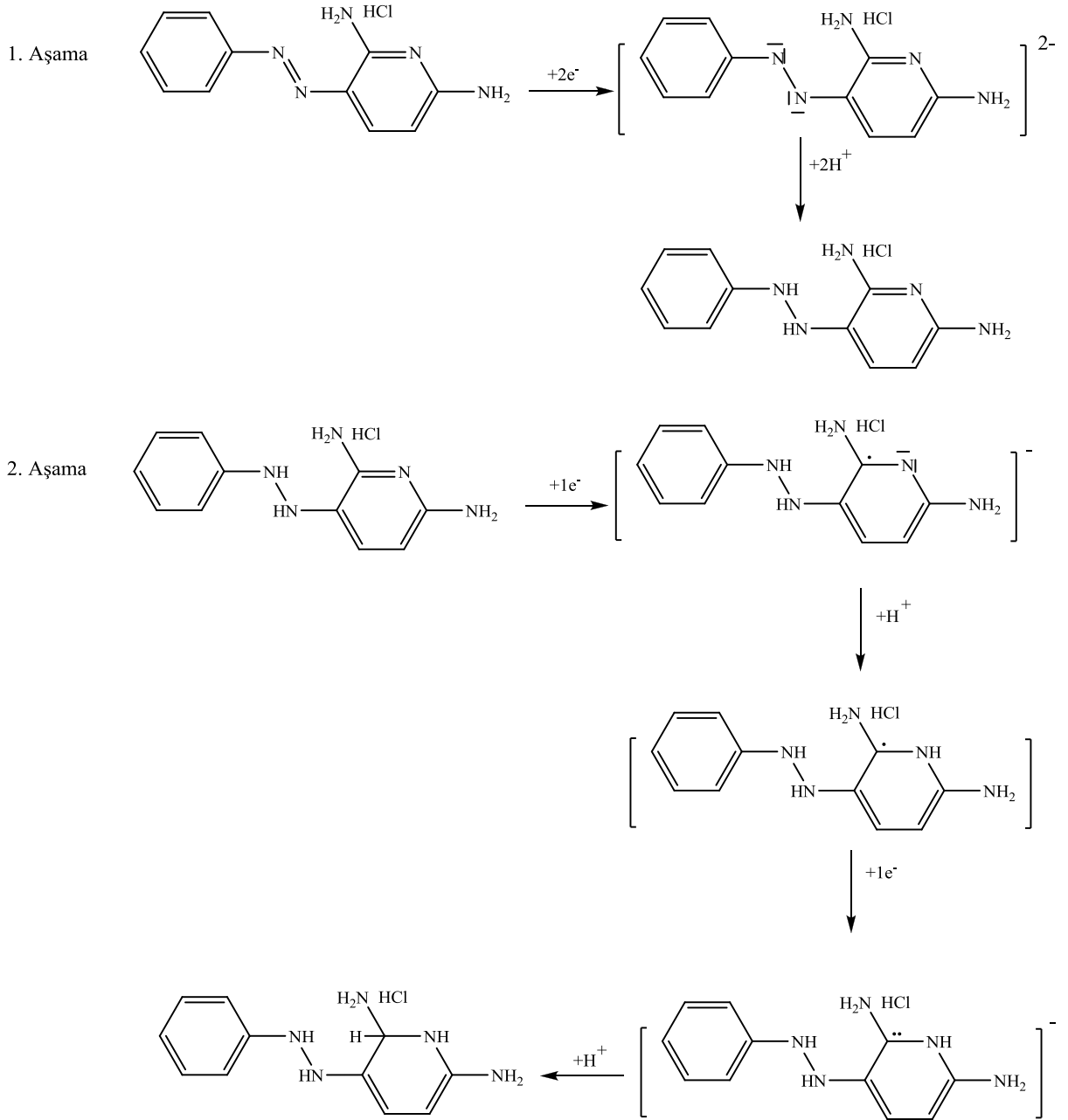
$-\bar{C}-NH-$ karbanyonunu meydana getirir. Son aşamada ise karbanyon 1H⁺ alarak amin

bileşiği $-\overset{H}{\underset{|}{C}}-NH-$ oluşur.

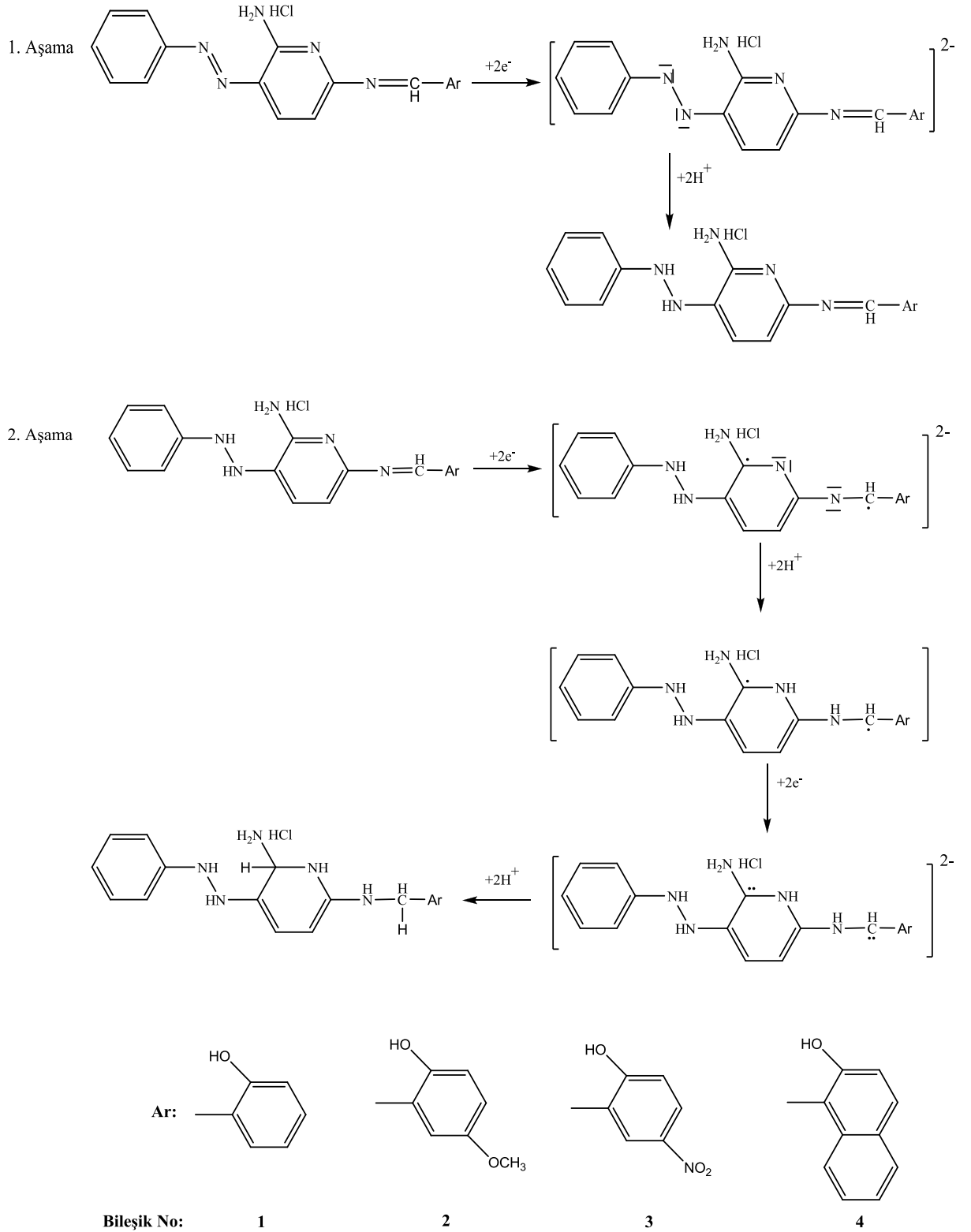
Bu reaksiyon basamakları indirgenmenin EC mekanizmasına göre yürüdüğünü göstermektedir (Marcus, 1963).

FAP'tan elde edilen **1**, **2**, ve **4** nolu Schiff bazlarında da mekanizma aynı şekildedir. Birinci aşamada -N=N- grubu indirgenir. İkinci aşamada ise FAP'ın kendisindeki imin grubu ile Schiff bazından gelen imin grubu aynı anda indirgenmektedir.

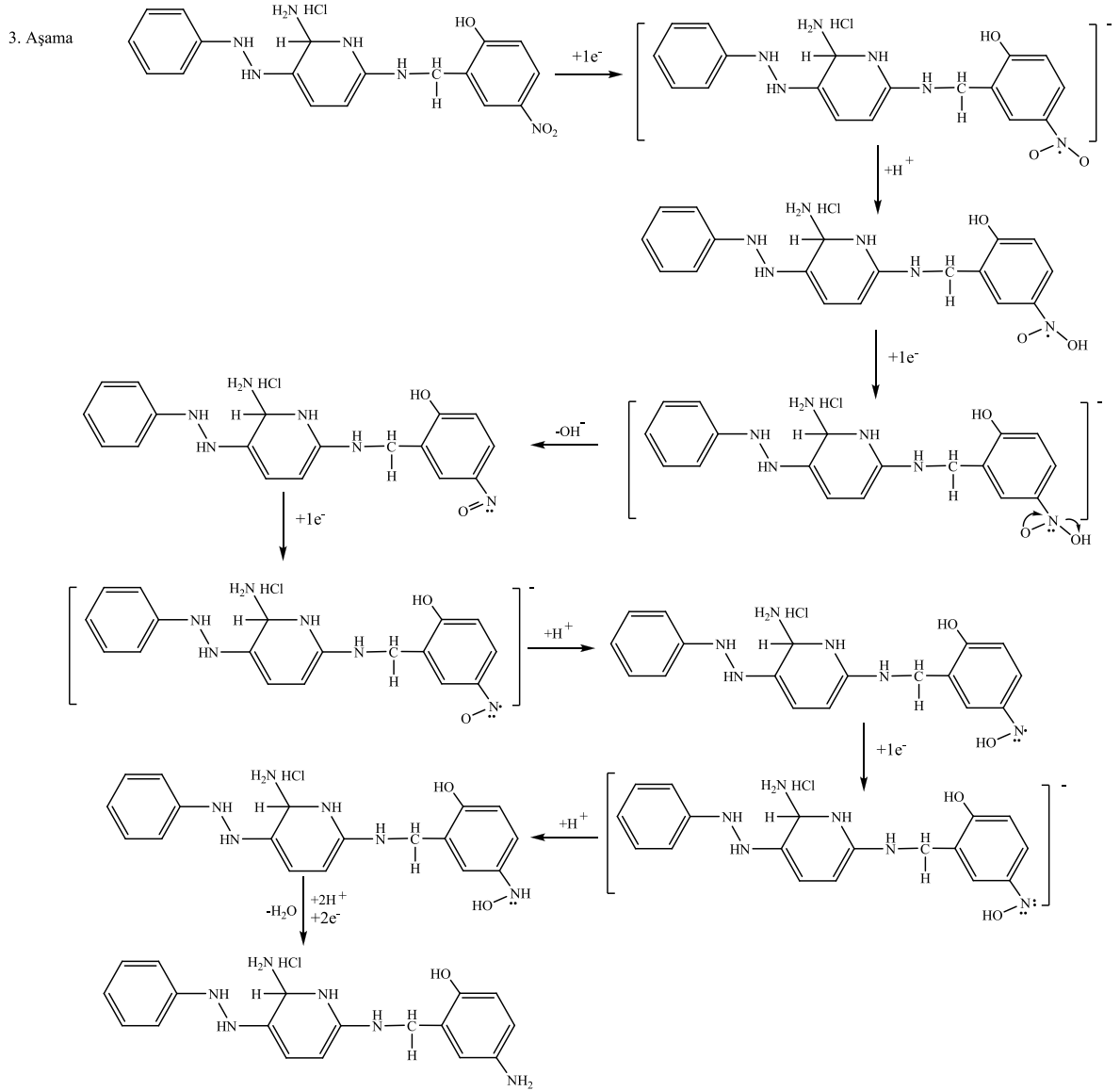
Sadece Schiff bazı 3 bileşiğinde üçüncü aşama olarak nitro grubu sayfa 83'te verildiği gibi indirgenmektedir.



Şekil 4.27. FAP'ın elektrokimyasal indirgenme mekanizması.



Şekil 4.28. FAP'tan elde edilen Schiff bazlarının elektrokimyasal indirgenme mekanizması



Şekil 4.29. FAP-5-nitro SAL Schiff bazındaki nitro grubunun elektrokimyasal indirgenme mekanizması.

BÖLÜM 5 SONUÇLAR VE ÖNERİLER

İlk kez bu çalışmada, FAP ile bazı 5-süstitüe-salisilaldehit türevleri ve naftaldehitten yeni Schiff bazları sentezlendi. Bu yeni bileşiklere ait spektroskopik verilerin değerlendirilmesinden istenen Schiff bazlarının elde edildiği görüldü. Bu bileşiklerin susuz ortamdaki (TBAI/DMSO) elektrokimyasal indirgenme özellikleri ise camsı karbon elektrotta dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile tezin amaç ve kapsamına uygun olarak başarılı bir şekilde incelendi. Böylece bu bileşiklerin sentezi ve elektrokimyasal indirgenme özelliklerinin belirlenmesi açısından istenilen amaca ulaşıldı.

Geçiş metalleriyle kararlı kompleksler oluşturması özelliğinden dolayı Schiff bazları iyon seçici elektrot (elektrokimyasal sensör) yapımında kullanılabilir ve böylece metallerin analizleri gerçekleştirilebilir (Singh ve ark., 2004). Dolayısıyla Analitik Kimya ve Kordinasyon Kimyası'na önemli bir katkı sağlanabilir. Bu bileşikler aynı zamanda antimikrobiyal aktivite de gösterdiği için (Zishen ve ark., 1993; Ünver ve ark., 2005; Yıldız ve ark., 2006; Yıldız ve ark., 2007; Junne ve ark., 2010) özellikle Tıp, Eczacılık, Biyoloji ve Biyokimya bilim dallarına katkı sağlayabilir. Son yıllarda Elektroanalitik Kimya'da bileşiklere, elementlere ve özellikle metallere duyarlı modifiye elektrotlar geliştirilmektedir. Bu bileşikler modifikasyon maddesi olarak da kullanılabilirlerinden dolayı yeni ve daha duyarlı modifiye elektrotlar hazırlanarak eser orandaki metal, element ve bileşiklerin elektrokimyasal olarak analizleri yapılabilir (Sadıkoğlu, 2005; Yılmaz, 2008).

Bu çalışmalar bilimsel yayına dönüştürülerek uluslararası literatürde yer alarak araştırmacılara ve uygulayıcılara önemli katkı sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

- Abbaspour A., Esmailbeig A.R., Jarrahpour A.A., Khajeh B. ve Kia R., 2002. Aluminium (III)-Selective Electrode Based on a New Synthesized Tetradentate Schiff Base. *Talanta*, 58 (2): 397-403.
- Agrawal Y.K., Talati J.D., Shah M.D., Desai M.N. ve Shah N.K. 2004. Schiff Bases of Ethylenediamine as Corrosion Inhibitors of Zinc in Sulphuric Acid. *Corrosion Science*, 46 (3): 633-651.
- Beyer H., 1980. Lehrbuch der Organischen Chemie, S. Hirzel Verlag, 18. Auflage, 174-177, Stuttgart.
- Beyer H., 1980. Lehrbuch der Organischen Chemie, S. Hirzel Verlag, 18. Auflage, 16-17, Stuttgart.
- Bond A.M., 1980. Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry. Marcel Dekker Inc. N.Y., 121-134.
- Brown W.H., 1995. Organic Chemistry. Saunders College Publishing, 674-675.
- Çakır S., Biçer E., Odabaşoğlu M. ve Albayrak Ç., 2005. Electrochemical and Spectroscopic Study of 4 - (Phenyldiazenyl) - 2 - ([tris - (hydroxymetyl) methyl] aminomethylene)cyclohexa-3,5-dien-1(2H)-one. Mechanism of the Azo and Imine Electroreduction, *J. Braz. Chem. Soc.*, 16 (4): 711-717.
- Çıtak M., Yılmaz S., Dilgin Y., Turker G., Yagmur S., Erdugan H. ve Erdugan N., 2007. Osteryoung Square Wave Voltammetric Determination of Phenazopyridine hydrochloride in Human Urine and Tablet Dosage Forms Based on Electrochemical Reduction at Carbon Paste Electrode. *Current Pharmaceutical Analysis*, 3 (2): 141-145.
- Desai M.N., Desai M.B., Shah C.B. ve Desai S.M. 1986. Schiff Bases as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solutions. *Corrosion Science*, 26: 827.
- Fagan D.T., Hu I.F., Kuwana T., 1985. Vacuum Heat Treatment for Activation of Glassy Carbon Electrode. *Anal. Chem.*, 57: 2759 – 2763.
- Fry A. J. ve Reed R. G., 1969. The Electrochemical Reduction of Imines in Dimethylformamide. *Journal of the American Chemical Society*, 91 (23): 6448-6451.
- Gereef R., Peat R., Pether L.M. ve Pletcher D., Robinson J., 1990. Instrumental Methods in Electrochemistry, Ellis Harwood Series in Physical Chemistry, London, England.

- Glezer V., Turovska B., Stradins J. ve Freimanis J., 1999. Electrochemical Reduction of N-aryl- and N-arylsulphonylbenzoquinonemonoimines in Acetonitrile-I. Electroreduction Mechanism and Effects of Proton Donors on Electrochemical Process. *Electrochim. Acta*, 35: 1933-1940.
- Gratteri P., Pinzauti G., Porta E.L. ve Furlanetto S., 1992. Adsorptive Stripping Voltammetry, Pharmaceutical Analysis, II Farmaco, 47: 695-709.
- Hackman M. R., Brooks M. A. ve de Silva J. A. F., 1974. Determination of Chlordiazepoxide Hydrochlorid and Its Major Metabolites in Plasma by Differential Puls Polarography, *Anal. Chem.*, 46(8): 1075-1082.
- Henden E., Gökçel H. İ. ve Ertaş F. N., 2001. Eser Analiz Yaz Okulu. Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı, İzmir, 151-160.
- Isse A. A., Abdurahman A. M. ve Vianello E., 1997. Role of Proton Transfer in The Electrochemical Reduction Mechanism of Salicylidenaniline. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 431: 249-255.
- Junne S. B., Archana B. K., Shinde S. L., Waghmare G. S., ve Vibhute Y. B., 2010. Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of Some Halo Substituted Schiff Bases. *E-Journal of Chemistry* 7 (3): 882-886.
- Kale C., 2004. ON Tipindeki Schiff Bazlarının Susuz Çözücülerde Bazı Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kononenko L.V., Bezuglyi V.D. ve Dmitrieva V.N., 1968. Mechanism of Reduction of The Azomethine Group in Aromatic Schiff Bases at a Dropping Mercury Electrode, *Zhurnal Obshchei Khimii*, 38 (10): 2135-2139.
- Kuduk J., 1994. New Platinum(II) Complexes with Schiff Base Ligands. *Transition Metal Chemistry*, 19 (3): 296-298.
- Madhava A. S., Ramachandraiah G. ve Vyas D. N., 1992. Studies on Electrode Kinetics of Schiff Bases in Aqueous and DMF Media. *Indian Journal of Chemistry*, 31A (12): 947-950.
- Marcus R. A., 1963. On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. V. Comparison and Properties of Electrochemical and Chemical Rate Constants. *J. Phys. Chem.*, 67: 853.

- Murali S. R., Swamy B.E. ve Sherigara B. S., 2002. Electrochemical Investigation of Benzylidenaniline and Substituted Benzylidenaniline Schiff Bases at Glassy Carbon Electrode. *Bulletin of Electrochemistry*, 18 (9): 385-390.
- Özel A.D., Durmuş Z., Yılmaz İ., Çukurovalı A. ve Kılıç E., 2009. Electroreduction of Some Substitued Hydrazones on Platinum Electrode in Dimethylformamide. *Acta Chim. Slov.*, 56: 797-806.
- Özkan S.A., Biryol İ. ve Şentürk Z., 1994. An Activation Method for Glassy Carbon Electrode. *Tr. J. Chem.*, 18: 34-38.
- Pamuk M., 2008. Yeni Bis-Azo Boyarmaddelerin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.
- Pfeiffer P. Breith, E., Lübbe E. ve Tsumaki, T., 1933. Tricyclische orthokondensierte Nebenvolenzringe. *Annalen der Chemie*, 503: 84-127.
- Polat K., Uçar M., Aksu M.L., Ünver H., 2004. Electrochemical Behaviour of 1-[(3-halophenyl)imino]methyl]-2-naphthol Schiff Bases on Graphite Electrodes. *Can. J. Chem.*, 82: 1-7.
- Surmann P. ve Aswakun P., 2006. Polarographische Simultanbestimmung von Nitrofurantoin und Phenazopyridin in Tabletten. *Archive der Pharmazie*, 318 (1): 14 -21.
- Sadıkoğlu M., 2005. Camsı Karbon ve Modifiye Karbon Elektrotlar kullanılarak Bazı Schiff Bazlarının Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi (Doktora Tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Sadıkoğlu M., Solak A. O., Işıklan M. ve Kılıç Z., 2008. Electrochemical Reduction of NAP on the Glassy Carbon Electrodes Modified with Aromatic Diazonium Salts. *Current Analytical Chemistry*, 4: 136-141.
- Sadıkoğlu M., Solak A. O., Dal H. ve Kılıç Z., 2007. The Modification of Glassy Carbon Electrodes with Aryl Diazonium Salts: The Effect of The Modified Glassy Carbon Electrodes on Reduction of 4-[(1E) - (5-nitro-2-hydroxyphenyl) methylidene] amino} - 1,5 - dimethyl - 2 - phenyl - 2,3 - dihydro - 1H - pyrazol - 3 - one (5-NSP). *International Journal of Pure & Applied Chemistry*, 2(2): 213-221.
- Serin S. ve Gök Y., 1987. Hidroksi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Tekstil Boyamacılığında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, *Doğa*, 12: 325-331.
- Schiff H. 1869. Über die Aldehyd und Amin Reaktionen. *Liebings Ann. Chem*, 150-197.

- Singh L. P. ve Bhatnagar J. M., 2004. Copper(II) Selective Electrochemical Sensor Based on Schiff Base Complexes. *Talanta*, 64 (2): 313-319.
- Skoog D.A., Holler F.J. ve West D.M., 1996. Fundamentals of Analytical Chemistry. Çeviri Editörleri Kılıç E., Köseoğlu F., Bilim Yayıncılık, Ankara, 460-496.
- Solak A. O., Yılmaz S. ve Kılıç Z., 1996. Electrochemical Behaviour of a Macrocyclic Diimine Crown Ether: 2,3,11,12-dibenzo-5,9-diaza-4,9(10)-cis-diimino-1,13-dioxacyclopentadecane. *J. Electroanal. Chem.*, 408: 119-124.
- Suzy M. ve Sabry, 1999. Adsorptive Stripping Voltammetric Assay of Phenazopyridine hydrochloride in Biological Fluids and Pharmaceutical Preparations. *Talanta*, 50: 133-140.
- Tural H., Ertaş N. ve Gökçel İ., 2003. Enstrümental Analiz I Elektroanalitik Yöntemler. Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, İzmir, 132-134.
- Türe M., 2009. Fenilefrin Hidroklorür'ün Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi ve Ticari İlaç Formlarından Miktarının Belirlenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.
- Ünver H., Polat K., Uçar M. ve Zengin D. M., 2003. Synthesis and Keto-Enol Tautomerism in N-(2-hydroxy-1-naphthylidene)anils. *Spectroscopy Letters*, 36: 287-301.
- Ünver H., Yıldız M., Dülger B., Özgen Ö., Kendi E. ve Durlu T. N., 2005. Crystal Structures, Spectroscopic Study and Antimicrobial Activity of N-(2-hydroxy-3-methoxybenzalidene)2-aminophenol and N-(2-hydroxy-3-methoxybenzalidene)1-aminonaphthalen. *J. Mol. Struct.*, 737: 159-164.
- Wang J. ve Hutchins L.D., 1985. Activation of Glassy Carbon Electrodes by Alternating Current Electrochemical Treatment. *Anal. Chim. Acta.*, 167: 325 – 334.
- Wopschall R.H. ve Shain I., 1967. Adsorption Effect in Stationary Electrode Polarography with a Chemical Reaction Following Charge Transfer, *Anal. Chem.*, 39, 1535.
- Yağmur S., 2005. Famotidin ve Natamisin'in Voltametrik Teknikler ile Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi ve İlaçlarda Kantitatif Tayinleri (Yüksek Lisans Tezi). Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.
- Yıldız A., Genç Ö. ve Bektaş S., 1993. Enstrümental Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara. 2.Baskı, 331-376.
- Yıldız M., Ünver H., Ocak N., Erdönmez A., Dülger B. ve Durlu T. N., 2006. Spectroscopic Studies, Antimicrobial Activities and Crystal Structure of N-[2-

- hydroxy-1-naphthylidene]3,5-Bis (trifluoromethyl)aniline. *Journal of Chemical Crystallography*, 36 (3): 229-237.
- Yıldız M., Kiraz A. ve Dülger B., 2007. Synthesis and Antimicrobial Activity of New Crown Ethers of Schiff Base Type. *J. Serb. Chem.*, 72 (3): 215-224.
- Yılmaz S., 1995. O-en-N-tn Molekülü ve Bazı Komplekslerin Elektrokimyasal ve Polarografik Davranışlarının İncelenmesi (Doktora Tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Yılmaz S., 2008. Analitik Voltametri. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Yayınları, Çanakkale.
- Yusnita J., Puvaneswary S., Mohd. Ali H., Robinson W. T. ve Kwai-Lin T., 2009. Synthesis, Structural Characterization and Antibacterial Activity of 2,6-diacetylpyridine Bis(benzenesulfonohydrazide) Schiff Bases and Their Copper(II) Complexes. *Polyhedron*, 28 (14): 3050-3054.
- Zishen W., Zhiping L. ve Zhenhuan Y., 1993. Synthesis, Characterization and Antifungal Activity of Glycylglycine Schiff Base Complexes of 3d Transition Metal Ions. *Transition Metal Chemistry*, 18 (3): 291-294.

ÇİZELGELER LİSTESİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1. Bazı çözücü-destek elektrolit-elektrot sistemleri için katodik (indirgenme) ve anodik (yükseltgenme) sınırlar potansiyelleri (volt).	9
Çizelge 4.1. Schiff bazlarının ¹ H NMR Spektrum verileri.....	53
Çizelge 4.2. Schiff bazlarının ¹³ C NMR Spektrum verileri.....	55
Çizelge 4.3. 2x10 ⁻³ M FAP'ın 0,1 M TBAI (DMSO) ortamında GC elektrotta tarama hızına bağlı olarak CV tekniği ile elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri.....	56
Çizelge 4.4. 2x10 ⁻³ M FAP-SAL'ın 0,1 M TBAI (DMSO) ortamında GC elektrotta tarama hızına bağlı olarak CV tekniği ile elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri.....	56
Çizelge 4.5. 2x10 ⁻³ M FAP-5-metoksi-SAL'ın 0,1 M TBAI (DMSO) ortamında GC elektrotta tarama hızına bağlı olarak CV tekniği ile elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri.....	57
Çizelge 4.6. 2x10 ⁻³ M FAP-5-nitro-SAL'ın 0,1 M TBAI (DMSO) ortamında GC elektrotta tarama hızına bağlı olarak CV tekniği ile elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri.....	57
Çizelge 4.7. 2x10 ⁻³ M FAP-NAFTAL'ın 0,1 M TBAI (DMSO) ortamında GC elektrotta tarama hızına bağlı olarak CV tekniği ile elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri.....	58
Çizelge 4.8. FAP ve Schiff bazlarının 0,1 M TBAI (DMSO) ortamında GC elektrotta 0,1 V/s tarama hızında CV tekniği ile elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri	58
Çizelge 4.9. FAP ve Schiff bazlarının TBAI (DMSO) ortamında GC elektrotta 7 V/s tarama hızında CV tekniği ile elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri	59

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması	4
Şekil 2.2. Voltametrde akım ve potansiyel için kullanılan koordinat sistemi..	6
Şekil 2.3. a) İndirgenebilen madde içeren bir çözeltinin voltamogramı; b) Yükseltgenebilen madde içeren bir çözeltinin voltamogramı; c) İki basamakta indirgenebilen madde veya iki ayrı potansiyelde indirgenebilen iki farklı elektroaktif madde içeren çözeltinin voltamogramı;d) Hem yükseltgenebilen hemde indirgenebilen madde içeren bir çözeltinin voltamogramı.....	7
Şekil 2.4. Voltametrik çalışma elektrotlarının genel sınıflandırılması	10
Şekil 2.5. Yaygın olarak kullanılan voltametrik tekniklerin genel bir sınıflanlandırılması.....	17
Şekil 2.6. Yaygın olarak kullanılan polarografik tekniklerin genel bir sınıflanlandırılması.....	18
Şekil 2.7. Normal polarografide gözlenen akım-potansiyel eğrisi.....	18
Şekil 2.8. a) Normal puls polarografisinde uygulanan potansiyelin zamanla değişimi b) Normal puls polarografisinde akım- potansiyel eğrisi...	21
Şekil 2.9. a) Diferansiyel puls polarografisinde (DPP'de) uygulanan potansiyelin zamanla değişimi-b) Diferansiyel puls polarografisinde (DPP'de)akım- potansiyel eğrisi c) Akım-örnekli polarografide (DC'de) akım- potansiyel eğrisi.....	22
Şekil 2.10. Kare Dalga voltametrise tarama programı ve voltamogramı.....	23
Şekil 2.11. Dönüşümlü voltametrde uygulanan potansiyelin zamanla değişmesi.....	24
Şekil 2.12. Dönüşümlü voltametrde akımın potansiyel tarama hızı ile değişmesi	25
Şekil 2.13. Elektrot yüzeyinde O konsantrasyonunun zaman ve uzaklığa göre değişimi	26
Şekil 2.14. Dönüşümlü voltametrde tersinir (reversible) bir reaksiyonun akım potansiyel eğrisi.....	27

Şekil 2.15.	Tersinmez (irreversible) bir elektrot reaksiyonunun CV voltamogramının potansiyel tarama hızı ile değişmesi.....	29
Şekil 2.16.	Tersinir,yarı-tersinir(quasi-reversible)ve tersinmez elektrot reaksiyonlarında Pik akımının tarama hızının karekökü ile değişimi.....	31
Şekil 2.17.	Ürünün kuvvetli adsorpsiyonunda gözlenen ön pik.....	34
Şekil 2.18.	Ürünün kuvvetli adsorpsiyonunda gözlenen ön pikin tarama hızı ile değişimi.....	35
Şekil 2.19.	Reaktifin kuvvetli adsorpsiyonunda gözlenen arka pik.....	36
Şekil 2.20.	CE mekanizmasına göre yürüyen bir reaksiyonun CV' de kinetik parametrelerin bulunacağı Nicholson ve Shain çalışma eğrisi.....	38
Şekil 2.21.	Katalitik mekanizma için teorik CV voltamogramları.....	40
Şekil 2.22.	CV tekniği ile elde edilen $ I_p^C / v^{1/2} $, nin $\log v$ ' ye karşı grafiği....	42
Şekil 4.1.	Şekil 4.1. Bileşik 1 , 2 ve 3 'ün kimyasal yapısı.....	55
Şekil 4.2.	Bileşik 4 'ün kimyasal yapısı.....	55
Şekil 4.3.	2×10^{-3} M FAP'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında GC elektrottaki CV voltamogramı	60
Şekil 4.4.	2×10^{-3} M FAP'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında GC elektrotta farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları.....	60
Şekil 4.5.	2×10^{-3} M FAP-SAL'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında GC elektrottaki CV voltamogramı.....	61
Şekil 4.6.	2×10^{-3} M FAP-SAL'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında GC elektrotta farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları.....	61
Şekil 4.7.	2×10^{-3} M FAP-5-metoksi-SAL'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında GC elektrottaki CV voltamogramı.....	62
Şekil 4.8.	2×10^{-3} M FAP-5-metoksi-SAL'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında GC elektrotta farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları.....	62
Şekil 4.9.	2×10^{-3} M FAP-5-nitro-SAL'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında GC elektrottaki CV voltamogramı.....	63
Şekil 4.10.	2×10^{-3} M FAP-5-nitro-SAL'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında GC elektrotta farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları.....	63

Şekil 4.11.	2×10^{-3} M FAP-NAFTAL'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında GC elektrottaki CV voltamogramı.....	64
Şekil 4.12.	2×10^{-3} M FAP-NAFTAL'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında GC elektrotta farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları.....	64
Şekil 4.13.	Bis [4,4'-(2''-hidroksi-naftizo)]-difenil metan'ın formülü.....	65
Şekil 4.14.	2×10^{-3} M Bis [4,4'-(2''-hidroksi-naftizo)]-difenil metan'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında GC elektrottaki CV voltamogramları.....	66
Şekil 4.15.	2-[(4-klorofenilimino)metil]-4-metoksifenol'ün formülü.....	66
Şekil 4.16.	2×10^{-3} M 2-((4-chlorophenylimino)methyl)-4-methoxyphenol'ün 0,1 M TBAI/DMSO ortamında GC elektrottaki CV voltamogramları.....	67
Şekil 4.17.	2×10^{-3} M FAP'ın 0,1 M TBAI (DMSO) ortamında pik akımlarının tarama hızlarının karekökü ile değişimi.....	69
Şekil 4.18.	2×10^{-3} M FAP-SAL'ın 0,1 M TBAI (DMSO) ortamında pik akımlarının tarama hızlarının karekökü ile değişimi.....	70
Şekil 4.19.	2×10^{-3} M FAP-5-metoksi-SAL'ın 0,1 M TBAI (DMSO) ortamında pik akımlarının tarama hızlarının karekökü ile değişimi.....	71
Şekil 4.20.	2×10^{-3} M FAP-5-nitro-SAL'ın 0,1 M TBAI (DMSO) ortamında pik akımlarının tarama hızlarının karekökü ile değişimi.....	72
Şekil 4.21.	2×10^{-3} M FAP-NAFTAL'ın 0,1 M TBAI (DMSO) ortamında pik akımlarının tarama hızlarının karekökü ile değişimi.....	73
Şekil 4.22.	2×10^{-3} M FAP'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında log tarama hızı-log pik akımı değişimi.....	74
Şekil 4.23.	2×10^{-3} M FAP-SAL'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında log tarama hızı-log pik akımı değişimi.....	75
Şekil 4.24.	2×10^{-3} M FAP-5-metoksi-SAL'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında log tarama hızı-log pik akımı değişimi.....	76
Şekil 4.25.	2×10^{-3} M FAP-5-nitro-SAL'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında log tarama hızı-log pik akımı değişimi.....	77

	Sayfa No
Şekil 4.26. 2×10^{-3} M FAP-NAFTAL'ın 0,1 M TBAI/DMSO ortamında log tarama hızı-log pik akımı değişimi.....	78
Şekil 4.27. FAP'ın elektrokimyasal indirgenme mekanizması.....	81
Şekil 4.28. FAP'tan elde edilen Schiff bazlarının elektrokimyasal indirgenme mekanizması	82
Şekil 4.29. FAP-5-nitro SAL Schiff bazındaki nitro grubunun elektrokimyasal indirgenme mekanizması.....	83

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Sultan YAĞMUR

Doğum Yeri: Ankara

Doğum Tarih: 09.01.1980

EĞİTİM DURUMU:

Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü (2002)

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı (2005)

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar SCI-Diğer

- 1- Murat Sadikoglu, Gulsen Saglikoglu, Sultan Yagmur, Erdem Orta, Selehattin Yilmaz, Voltammetric Determination of Acyclovir in Human Urine Using Ultra Trace Graphite and Glassy Carbon Electrodes, Current Analytical Chemistry, 2010 (Baskıda).
- 2- Selehattin Yilmaz, Sultan Yagmur, Gulsen Saglikoglu, Murat Sadikoglu, Direct Determination of Zn Heavy Metal in Tap Water of Canakkale (TURKEY) by Anodic Stripping Voltammetry Technique, Int. J. Electrochem. Sci., 4, 288-294, 2009.
- 3- Selehattin Yilmaz, Baris Baba, Alper Baba, Sultan Yagmur and Meryem Citak, Direct Quantitative Determination of Total Arsenic in Natural Hotwaters by Anodic Stripping Voltammetry at the Rotating Lateral Gold Electrode, Current Analytical Chemistry, 5, 29-34, 2009.
- 4- Selehattin Yilmaz, Murat Sadikoglu, Gulsen Saglikoglu, Sultan Yagmur, Gokce Aksin, Determination of Ascorbic Acid in Tablet Dosage Forms and Some Fruit Juices by DPV, Int. J. Electrochem. Sci., 3, 1534–1542, 2008.

- 5- Yılmaz S., Skrzypek S., Dilgin Y., Yagmur S., Coşkun M., Electrochemical Oxidation of Prednisolone at Glassy Carbon Electrode and Quantitative Determination in Human Serum and Tablets by Osteryoung Square Wave Voltammetry, *Current Analytical Chemistry*, 3, 41-46, 2007.
- 6- Çıtak M., Yılmaz S., Dilgin Y., Türker G., Yagmur S., Erduğan H., Erduğan N., Osteryoung Square Wave Voltammetric Determination of Phenazopyridine Hydrochloride in Human Urine and Tablet Dosage Forms Based on Electrochemical Reduction at Carbon Paste Electrode, *Current Pharmaceutical Analysis*, 3, 141-145, 2007.
- 7- Akı C., Yılmaz S., Dilgin Y., Yagmur S., and Süren E., Electrochemical Study of Natamycin(Pimaricin)-Analytical Application to Pharmaceutical Dosage Forms by Differential Pulse Voltammetry, *Die Pharmazie*, 60, 747-750, 2005.

b) Bildiriler (Uluslararası)

- 1- Murat Sadikoglu, Gülsen Sağlıkoğlu, Sultan Yagmur, Erdem Orta, Selhattin Yılmaz, “Voltammetric Determination of Acyclovir in Human Urine Using Ultra Trace Graphite and Carbon Electrodes”, *International Symposium on Drug Research and Development*, Ankara, May 4-7, 2009.
- 2- Sultan Yagmur, Selhattin Yılmaz, Gulsen Saglikoglu, Bengi Uslu, Murat Sadikoglu, Sibel A. Özkan, “Electroanalytical Investigation and Determination of Famotidine in Human Urine and Tablet Dosage Forms on Ultra Trace Graphite and Glassy Carbon Electrodes”, *IX. International Symposium on Pharmaceutical Sciences*, Ankara, June 23-26, 2009.
- 3- Başaran Dülger, Nurcihan Hacıoglu, Selhattin Yılmaz, Sultan Yagmur “Antifungal Activity of Phenazopyridine Hydrochloride and Its Schiff Base Derivatives Againsts Clinically Relevant Yeast Cultures ”, *IX. International Symposium on Pharmaceutical Sciences*, Ankara, June 23-26, 2009.
- 4- S. Yılmaz, G. Askin, S. Yagmur, G. Turker, G. Saglikoglu, H.Erdugan “Rapid and Sensitive Voltammetric Determination of Ascorbic Acid in Tablet Dosage Forms and Some Fruit Juices”, *International Symposium on Drug Research and Development*, Antalya, May 17-20, 2007.
- 5- M. Citak, S. Yılmaz, G. Turker, Y. Dilgin, S. Yagmur, H. Erdugan “Voltammetric Determination of Phenazopyridine Hydrochloride in Human Urine and Tablet

Dosage Forms”, VIII. International Symposium and Pharmaceutical Sciences, Ankara, June 13-17, 2006.

- 6- C. Aki, S. Yagmur, S. Yilmaz, A. Yazici, M. Citak, “Determination of Loratadine in Pharmaceutical Dosage Forms and Human Serum by UV-Spectrophotometry”, IV. International Symposium on Pharmaceutical Chemistry, İstanbul, September 17-19, 2003.
- 7- S. Yagmur, C. Aki, S. Yilmaz, A. Yazici, M. Citak, “UV-Spectrophotometric Determination of Acyclovir in Pharmaceutical Preparations and Human Serum”, IV. International Symposium on Pharmaceutical Chemistry, İstanbul, September 17-19, 2003.
- 8- S. Yilmaz, A. Yazici, M. Citak, C. Aki, S. Yagmur “Quantitative Determination of Natamycin in Pharmaceuticals and Human Serum by UV-Spectrophotometry”, VII. International Symposium and Pharmaceutical Sciences, Ankara, June 24-27, 2003.

Bildiriler (Ulusal)

- 1- Selehattin Yılmaz, Sultan Yağmur, Gülşen Sağlıkkoğlu, Çiğdem Yengin, Emrah Kılınc “ Fenazopridin Hidroklorür’ün (FAP) Voltametri ve Yüksek-Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Teknikleri ile Tablet Dozaj Formlarından ve İnsan İdrarından Analizi”, Kromatografi Kongresi, Isparta, 9-11 Haziran 2008 (Sözel bildiri).
- 2- S.Yılmaz, Y. Dilgin, S. Yağmur, E.Süren, Natamisin (Pimarisin) Elektrokimyasal Davranışı ve İlaçlarda Voltametik Tayini, IV. Elektrokimya Günleri, Adana, 11-13 Haziran 2003 (Sözel bildiri).
- 3- Sultan Yağmur, Selehattin Yılmaz, Gülşen Sağlıkkoğlu “Fenazopridin Hidroklorür’ün Voltametik Teknikler ile Ticari Tabletlerden ve İnsan İdrarından Miktarının Tayini ” IV. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Elazığ, 25-27 Haziran 2008.
- 4- M. Sadıkoğlu, S. Yılmaz, G. Sağlıkkoğlu, S. Yağmur, G. Türker, G. Aşkın, “Çanakkale Belediyesi Şehir Musluk Suyundaki Çinko miktarının Anodik Sıyırma Voltametri Tekniği ile Doğrudan Belirlenmesi”, XXI. Ulusal Kimya Kongresi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 23-27 Ağustos 2007.
- 5- M. Çıtak, S. Yağmur, S. Yılmaz, G. Türker “Sülfametaksazol’ ün Elektrokimyasal Yükseltgenme Özelliğinden Yararlanılarak İnsan İdrarı ve Ticari Tabletlerdeki

Miktarının Voltametrik Teknikler ile Belirlenmesi”, III. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Çanakkale, 5-7 Temmuz 2006.

- 6- S. Yağmur, M. Çıtak, S. Yılmaz, D. Erdener, M. Yıldız “Sülfametaksazol ve Schiff Bazının Elektrokimyasal Davranışlarının Voltametrik Teknikler ile İncelenmesi”, III. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Çanakkale, 5-7 Temmuz 2006.
- 7- K. Oktor, G. Türker, M. Çıtak, S. Yağmur, S. Yılmaz, “İzmit Körfezindeki Boya Atık Sularında ICP- AES Tekniği ile Krom Türleştirmesi”, III. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Çanakkale, 5-7 Temmuz 2006.
- 8- S. Yağmur, S. Yılmaz, Y. Dilgin, S. Özkan, B. Uslu, “Famotidin’in Elektrokimyasal Davranışı ve İlaçlarda Voltametrik Yöntem ile Tayini”, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası, 30 Eylül- 4 Ekim 2005.
- 9- İsmet Kaya, Sultan Yağmur ve Eyüp Özdemir, “Oligo-N-2-Aminopridinil Naftiliminin Sentezi ve Karakterizasyonu”, XVI. Ulusal Kimya Kongresi, Konya, 2002.

c) Katıldığı Projeler

- 1- “Bazı İlaç Aktif Maddelerin Farmasötik Preperatlarda ve İnsan Serumu Gibi Biyolojik Sıvılarda Elektroanalitik Metotlar (Voltametrik ve Polarografik Teknikler) ile Tayini”, **102T062** nolu TÜBİTAK projesi, **Yardımcı Araştırmacı**, 2002-2005.
- 2- “Tuzla-Kestanbol (ÇANAKKALE) Sıcak Su Kaynaklarında ICP-AES Metodu ile Metal Analizi ”, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi **2003/26** nolu AFP Projesi, **Yardımcı Araştırmacı**, 2003-2004.
- 3- “Çanakkale Boğazındaki Toksik Etki Gösteren Bazı Ağır Metallerin Elektroanalitik ve ICP-AES Yöntemleriyle Kantitatif Tayini”, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi **2003/08** nolu AFP Projesi, **Yardımcı Araştırmacı**, 2003-2004.

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yılı: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü (2002-----)

İLETİŞİM:

E-posta Adresi: sultan.yagmur@hotmail.com