

**T.C.  
HİTİT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI GEÇİŞ METALLERİNİN ARGİNİN  
KOMPLEKSLERİNİN ELEKTROKİMYASAL  
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Kenan EREN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN  
Doç. Dr. Faruk GÖKMEŞE**

**EYLÜL 2014  
ÇORUM**

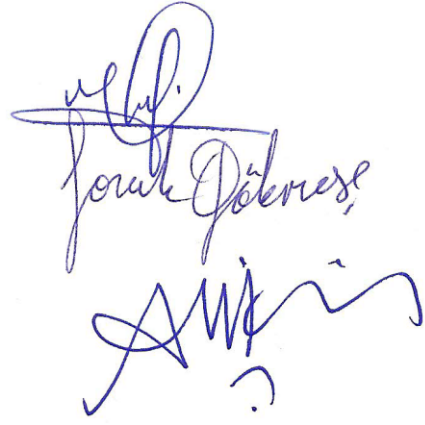
Kenan Eren tarafından hazırlanan “Bazı Geçiş Metallerinin Arginin Komplekslerinin Elektrokimyasal Özelliklerinin Araştırılması” adlı tez çalışması 29/9/2014 tarihinde oy birliği ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

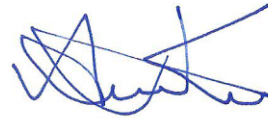
Doç. Dr. Mustafa Uçar

Doç. Dr. Faruk Gökmeşe

Doç. Dr. Dursun Ali Köse



Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünün Yönetim Kurulu'nun  
08/10/2014 tarih ve ...2014/03...sayılı kararı ile Kenan Eren'in Kimya Anabilim  
Dalı'nda Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.



Prof. Dr. Ali Kılıçarslan

Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## TEZ BEYANI

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesince elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.



Kenan EREN

# BAZI GEÇİŞ METALLERİNİN ARGİNİN KOMPLEKSLERİNİN ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Kenan EREN

HİTİT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Eylül 2014

## ÖZET

Bu çalışmada geçiş metallereinden Co, Cu, Ni ve Zn'nin Arginin ile verdiği kompleks bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri 0,1 M tetrabutilamonyum tetrafloroboratin (TBATFB) dimetil sülfoksitteki (DMSO) çözeltisinde ve camsı karbon (GC) elektrotta çeşitli elektrokimyasal yöntemler ile incelenmiştir. Aynı şartlarda, incelenen maddelerin difüzyon katsayıları ve aktarılan elektron mol sayıları ultramikro platin (UME) elektrot yardımıyla belirlenmiştir. Buna göre Co, Cu ve Ni metallereinin Arginin komplekslerinin, GC yüzeyinden bir elektron aktararak indirgendiği tespit edilmiştir. Zn(Arg)<sub>2</sub> molekülü için yapılan çalışmada ise aktarılan elektron mol sayısı çok farklı bir değer bulunmuştur. Bütün moleküllerin indirgenme pikleri Arginin için elde edilen değere yakın potansiyellerde gözlenmiştir. Adsorpsiyonun incelenmesi sonucu sadece Zn(Arg)<sub>2</sub> molekülünün GC yüzeyine kuvvetle adsorbe olduğu tespit edilmiştir ve böylece elektrokimyasal davranışındaki farklılığın bundan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Elektrot mekanizmalarının incelenmesinde, eşlik eden herhangi bir kimyasal basamağa rastlanmadığı için incelenen moleküllerin tümünün "E" mekanizmasına göre indirgendiği tespit edilmiştir. Kronoamperometrik (CA) ve kronokulometrik (CC) sonuçların dönüşümlü voltametri sonuçlarını desteklediği belirlendikten sonra bütün bileşikler için ayrı ayrı elektrot reaksiyon mekanizmaları önerilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Arginin, geçiş metali, voltametri, elektrokimya

# ELECTROCHEMICAL INVESTIGATION FOR ARGININ COMPLEX OF SOME TRANSITION METALS

Kenan EREN

HITIT UNIVERSITY  
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

September 2014

## ABSTRACT

In this work electrochemical properties of Arginine complexes of some transition metals like Co, Cu, Ni ve Zn were investigated by using various electrochemical methods in 0.1 M tetrabutylamonium tetrafluoroborate (TBATFB) in dimethyl sulfoxide (DMSO) at glassy carbon (GC) electrode. At the same condition, number of electrons transferred and diffusion coefficients of the compounds, which are under investigation, were determined with the help of ultra-micro platinum (UME) electrode. According to the results, it is detected that the Arginine complexes of Co, Cu ve Ni metals were reduced by one electron transferred from GC surface. From the substudy executed for  $\text{Zn}(\text{Arg})_2$  molecule, number of electron transferred was found very different from that of the others. The peak potentials for all compounds were observed around -860 mV vs.  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  which is near to the value for Arginine. According to the adsorption results  $\text{Zn}(\text{Arg})_2$  is the only molecule which is strongly adsorbed to GC surface. Thus, the anomalous electrochemical behavior of  $\text{Zn}(\text{Arg})_2$  was attributed to the strong adsorption to GC. Since any accompanying chemical reaction was not encountered in the study of electrode mechanism it is decided that the complexes were reduced by “E” mechanism. After founding the supports of chronoamperometric (CA) and chronocoulometric results to that of cyclic voltammetry the electrode reaction mechanisms for all compounds were proposed.

**Keywords:** Arginine, transition metal, voltammetry, electrochemistry

## TEŞEKKÜR

“Bazı geçiş metallерinin (Co, Cu, Ni, Zn) Arginin komplekslerinin elektrokimyasal özelliklerinin araştırılması” başlıklı tez çalışması süresince bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, tezimin her aşamasında öneri ve tecrübesiyle bana destek olan değerli hocalarım Sayın Doç. Dr. Faruk Gökmeşe ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Ebru Gökmeşe’ ye saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Arginin komplekslerinin sentezlenmesinde emeği geçen Sayın Doç. Dr. Dursun Ali Köse, Sayın Arş. Gör. Ömer Yurdakul ve Sayın Aliye Kaşarcı’ya katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca bilgi ve tecrübelerinden yaralandığım, Kimya Bölümünün bütün Öğretim Elemanlarına teşekkür ederim.

Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimine FEF03.13.004 nolu projeye verdikleri destekten dolayı teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	2
2.1. Arginin Yapısı ve Görevleri.....	2
2.2. Arginin Metal Kompleksleri ve Özellikleri .....	3
2.3. İncelenen Kompleksler ve Özellikleri .....	4
2.4. Elektroanalitik Tekniklerin Sınıflandırılması.....	7
2.5. Voltametik Metodlar ve Polarografi.....	8
2.5.1. Polarografi.....	9
2.5.2. Voltametri .....	11
2.5.2.1. Dönüşümlü voltametri.....	13
Tersinir reaksiyonlar.....	15
Tersinmez reaksiyonlar.....	17
2.6. Kronoamperometri.....	19
2.7. Kronokulometri .....	20

2.8. Sonuçların Yorumlanması .....	21
2.8.1. Dönüşümlü voltametri ile adsorpsiyon incelenmesi .....	22
2.8.2. Dönüşümlü voltametri ile reaksiyon mekanizmasının incelenmesi.....	22
CE mekanizması .....	22
EC mekanizması .....	23
ECE mekanizması.....	23
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	25
3.1. Elektrokimyasal Ölçme Sistemi.....	25
3.2. Çözeltilerin Hazırlanması .....	26
3.3 Deney Yapılışı .....	26
4. DENEY SONUÇLARI .....	28
4.1. Dönüşümlü Voltametri (CV) Sonuçları .....	28
4.2. Kronoamperometri (CA) Sonuçları .....	37
4.3. Kronokulometri (CC) Sonuçları .....	42
4.4. Ultramikro Elektrotta (UME) Dönüşümlü Voltametri Sonuçları .....	46
5. TARTIŞMA .....	50
5.1. L-Arginin ve Komplekslerinin İncelenmesi .....	50
5.2. Arginin Komplekslerinin Adsorplanma Özelliklerinin İncelenmesi .....	52
5.3. Arginin Komplekslerinin Elektrot Reaksiyonlarında n ve D Değerlerinin Hesaplanması .....	57
5.4. Arginin Komplekslerinin Elektrot Reaksiyon Mekanizmalarının İncelenmesi.....	61
6. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	68
KAYNAKLAR .....	71
ÖZGEÇMİŞ .....	73



## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Metal-Arginin komplekslerinin mol kütlesi, renk ve erime noktası .....	6
Çizelge 2.2. Ölçülen büyüklük ve uygun yöntem adı .....	7
Çizelge 2.3. Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması .....	8
Çizelge 4.1. Derişimi $10^{-4}$ M olan $\text{Co}(\text{Arg})_2$ molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta elde edilen dönüşümlü voltametri sonuçları ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ elektroda karşı) .....	31
Çizelge 4.2. Derişimi $10^{-4}$ M olan $\text{Cu}(\text{Arg})_2$ molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta elde edilen dönüşümlü voltametri sonuçları ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ elektroda karşı) .....	33
Çizelge 4.3. Derişimi $10^{-4}$ M olan $\text{Ni}(\text{Arg})_2$ molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta elde edilen dönüşümlü voltametri sonuçları ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ elektroda karşı) .....	35
Çizelge 4.4. Derişimi $10^{-4}$ M olan $\text{Zn}(\text{Arg})_2$ molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta elde edilen dönüşümlü voltametri sonuçları ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ elektroda karşı) .....	37
Çizelge 4.5. Derişimi $10^{-4}$ M olan $\text{Co}(\text{Arg})_2$ molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta elde edilen kronoamperometri sonuçları ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ elektroda karşı) .....	38
Çizelge 4.6. Derişimi $10^{-4}$ M olan $\text{Cu}(\text{Arg})_2$ molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta elde edilen kronoamperometri sonuçları ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ elektroda karşı) .....	39
Çizelge 4.7. Derişimi $10^{-4}$ M olan $\text{Ni}(\text{Arg})_2$ molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta elde edilen kronoamperometri sonuçları ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ elektrodakarşı) .....	40
Çizelge 4.8. Derişimi $10^{-4}$ M olan $\text{Zn}(\text{Arg})_2$ molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta elde edilen kronoamperometri sonuçları ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ elektrodakarşı) .....	41
Çizelge 4.9. Derişimi $10^{-4}$ M olan $\text{Co}(\text{Arg})_2$ molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta elde edilen kronokulometri sonuçları ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ elektroda karşı) .....	43

- Çizelge 4.10. Derişimi  $10^{-4}$  M olan  $\text{Cu}(\text{Arg})_2$  molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta elde edilen kronokulometri sonuçları ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  elektrodakarşı) .....44
- Çizelge 4.11. Derişimi  $10^{-4}$  M olan  $\text{Ni}(\text{Arg})_2$  molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta elde edilen kronokulometri sonuçları ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  elektrodakarşı) .....45
- Çizelge 4.12. Derişimi  $10^{-4}$  M olan  $\text{Zn}(\text{Arg})_2$  molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta elde edilen kronokulometri sonuçları ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  elektrodakarşı) .....46
- Çizelge 4.13. Derişimi  $10^{-4}$  M olan  $\text{Co}(\text{Arg})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{Arg})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{Arg})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{Arg})_2$  ve ferrosen moleküllerinin DMSO ortamında UME de elde edilen CV sınır akım değerleri ve yarı dalga potansiyelleri .....49
- Çizelge 5.1. Derişimi  $10^{-4}$  M olan L-Arginin ve L-Argininin Co, Cu, Ni ve Zn metalleriyle oluşturduğu kompleks bileşiklerin 0,1 M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde ve GC elektrotta, 50mV/s tarama hızında CV deneylerinden elde edilen voltamogram sonuçları.....51
- Çizelge 5.2. Derişimi  $10^{-4}$  M olan L-Argininin Co, Cu, Ni ve Zn metalleriyle oluşturduğu kompleks bileşiklerin 0,1 M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde elde edilen voltamogramların “ $\log \dot{I}_p - \log v$ ” grafiklerinin eğimleri, korelasyon katsayıları, başlangıç ve geri dönüş potansiyelleri.....54
- Çizelge 5.3. Derişimi  $10^{-4}$  M olan L-Argininin Co, Cu, Ni ve Zn metalleriyle oluşturduğu kompleks bileşiklerin 0,1 M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde ve GC elektrotta, CC den elde edilen sonuçlarla çizilen “ $Q-t^{1/2}$ ” grafiklerinin eğimleri, korelasyon katsayıları ve eksen kesim noktaları .....57
- Çizelge 5.4. Derişimi  $10^{-4}$  M olan L-Argininin Co, Cu, Ni ve Zn metalleriyle oluşturduğu kompleks bileşiklerin 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde CA tekniği ile farklı periyotlarda elde edilen Cottrel eğim ortalaması ve CV tekniği ile UME kullanılarak farklı tarama hızlarında elde edilen sınır akım değeri ortalaması, aktarılan elektron sayısı, difüzyon katsayısı .....60

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Arginin molekülünün açık yapısı .....	2
Şekil 2.2. Arginin molekülünün 3D yapısı .....	2
Şekil 2.3. $[\text{Co}(\text{Arg})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NaNO}_3$ bileşiğinin açık formülü .....	4
Şekil 2.4. $[\text{Ni}(\text{Arg})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{NaNO}_3$ bileşiğinin açık formülü.....	4
Şekil 2.5. $[\text{Cu}(\text{Arg})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NaNO}_3$ bileşiğinin açık formülü .....	5
Şekil 2.6. $[\text{Zn}(\text{Arg})_2(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}\cdot\text{NaNO}_3$ bileşiğinin açık formülü .....	5
Şekil 2.7. Polarografi Düzeneği .....	9
Şekil 2.8. (A) $\text{Cd}^{+2}$ yönünden $5\cdot 10^{-4}$ M olan 1M HCl çözeltisinin pologramı (B) 1M HCl' nin polarogramı .....	10
Şekil 2.9. Voltametri üçlü elektrot sistemini şeması .....	12
Şekil 2.10. Dönüşümlü voltametri potansiyelin zamanla değişimi .....	14
Şekil 2.11. Dönüşümlü voltametri tekniği ile elde edilen voltamogram .....	15
Şekil 2.12. Tersinir reaksiyon voltamogramı .....	16
Şekil 2.13. Tersinmez reaksiyon voltamogramı .....	18
Şekil 2.14. Kronoamperometride, potansiyel-zaman ilişkisi grafiği .....	19
Şekil 2.15. Kronoamperometride, akım-zaman ilişkisi grafiği.....	20
Şekil 2.16. Kronokulometride yük- zaman grafiği .....	20
Şekil 4.1. Derişimi $10^{-4}$ M olan L- Arginin molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta elde edilen dönüşümlü voltametri voltamogramları ( Tarama Hızı ( $v$ ) : 0,05 V/s, $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ elektroda karşı).....	29
Şekil 4.2. Derişimi $10^{-4}$ M olan $\text{Co}(\text{Arg})_2$ molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta elde edilen dönüşümlü voltametri voltamogramları (Üstte verilen geniş aralık, alt kısımda verilen ise dar aralıkta gerçekleştirilmiştir). (Tarama Hızı ( $v$ ) : 0,05 V/s, $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ elektroda karşı) . .....	30
Şekil 4.3. Derişimi $10^{-4}$ M olan $\text{Cu}(\text{Arg})_2$ molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta elde edilen dönüşümlü voltametri voltamogramları (Üstte verilen geniş aralık, alt kısımda verilen ise daraltılmış aralıkta gerçekleştirilmiştir).....	32

- Şekil 4.4. Derişimi  $10^{-4}$  M olan Ni(Arg)<sub>2</sub> molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta elde edilen dönüşümlü voltametri voltamogramları (Üstte verilen geniş aralık, alt kısımda verilen ise daraltılmış aralıkta gerçekleştirilmiştir).  
(Tarama Hızı (v) : 0,05 V/s, Ag/Ag<sup>+</sup> elektroda karşı) ..... 34
- Şekil 4.5. Derişimi  $10^{-4}$  M olan Zn(Arg)<sub>2</sub> molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta elde edilen dönüşümlü voltametri voltamogramları (Üstte verilen geniş aralık, alt kısımda verilen ise daraltılmış aralıkta gerçekleştirilmiştir).  
(Tarama Hızı (v) : 0,05 V/s, Ag/Ag<sup>+</sup> elektroda karşı) .....36
- Şekil 4.6. Derişimi  $10^{-4}$  M olan Co(Arg)<sub>2</sub> molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta kronoamperometri tekniği ile elde edilen akım-zaman grafiği ( $\tau$ :25ms , Ag/Ag<sup>+</sup> elektrodakarşı).....38
- Şekil 4.7. Derişimi  $10^{-4}$  M olan Cu(Arg)<sub>2</sub> molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta kronoamperometri tekniği ile elde edilen akım-zaman grafiği ( $\tau$ :25ms , Ag/Ag<sup>+</sup> elektroda karşı).....39
- Şekil 4.8. Derişimi  $10^{-4}$  M olan Ni(Arg)<sub>2</sub> molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta kronoamperometri tekniği ile elde edilen akım-zaman grafiği ( $\tau$ :25ms , Ag/Ag<sup>+</sup> elektroda karşı) .....40
- Şekil 4.9. Derişimi  $10^{-4}$  M olan Zn(Arg)<sub>2</sub> molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta kronoamperometri tekniği ile elde edilen akım-zaman grafiği ( $\tau$ :25ms , Ag/Ag<sup>+</sup> elektroda karşı) .....41
- Şekil 4.10. Derişimi  $10^{-4}$  M olan Co(Arg)<sub>2</sub> molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta kronokulometri tekniği ile elde edilen yük-zaman grafiği ( $\tau$ :25ms , Ag/Ag<sup>+</sup> elektroda karşı).....42
- Şekil 4.11. Derişimi  $10^{-4}$  M olan Cu(Arg)<sub>2</sub> molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta kronokulometri tekniği ile elde edilen yük-zaman grafiği ( $\tau$ :25ms, Ag/Ag<sup>+</sup> elektroda karşı) .....43
- Şekil 4.12. Derişimi  $10^{-4}$  M olan Ni(Arg)<sub>2</sub> molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta kronokulometri tekniği ile elde edilen yük-zaman grafiği ( $\tau$ :25ms, Ag/Ag<sup>+</sup> elektroda karşı) .....44
- Şekil 4.13. Derişimi  $10^{-4}$  M olan Zn(Arg)<sub>2</sub> molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta kronokulometri tekniği ile elde edilen yük-zaman grafiği ( $\tau$ :25ms, Ag/Ag<sup>+</sup> elektroda karşı) .....45
- Şekil 4.14. Derişimi  $10^{-4}$  M olan Co(Arg)<sub>2</sub> molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde pt UME'de elde edilen dönüşümlü voltametri voltamogramı (Tarama Hızı (v) : 0,05 V/s, Ag/Ag<sup>+</sup> elektroda karşı).....47

- Şekil 4.15. Derişimi  $10^{-4}$  M olan  $\text{Cu}(\text{Arg})_2$  molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde pt UME'de elde edilen dönüşümlü voltametri voltamogramı (Tarama Hızı ( $v$ ) : 0,05 V/s,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  elektroda karşı)..... 47
- Şekil 4.16. Derişimi  $10^{-4}$  M olan  $\text{Ni}(\text{Arg})_2$  molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde pt UME'de elde edilen dönüşümlü voltametri voltamogramı (Tarama Hızı ( $v$ ) : 0,03 V/s,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  elektroda karşı)..... 48
- Şekil 4.17. Derişimi  $10^{-4}$  M olan  $\text{Zn}(\text{Arg})_2$  molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde Pt UME'de elde edilen dönüşümlü voltametri voltamogramı (Tarama Hızı ( $v$ ) : 0,03 V/s,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  elektroda karşı).....48
- Şekil 4.18. Derişimi 1 mM olan Ferrosen molekülünün 0,1M TBATFB içeren Asetonitril çözeltisinde Pt UME ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı (Tarama Hızı ( $v$ ) : 0,03 V/s,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  elektroda karşı).....49
- Şekil 5.1. L-Arginin ve L-Arginin'in Co, Cu, Ni ve Zn metalleriyle oluşturduğu kompleks bileşiklerin 50 mV/s tarama hızındaki voltamogramları .....50
- Şekil 5.2. Derişimi  $10^{-4}$  M olan sırasıyla  $\text{Co}(\text{Arg})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{Arg})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{Arg})_2$  ve  $\text{Zn}(\text{Arg})_2$  komplekslerinin 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde ve GC elektrotta CV deneylerinden elde edilen  $\log i_p$  değerlerinin  $\log v$  değerleri ile değişimi ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ).....53
- Şekil 5.3. Derişimi  $10^{-4}$  M olan  $\text{Co}(\text{Arg})_2$  molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde ve GC elektrotta elde CC deneylerinden elde edilen sonuçlarla çizilen “Q-  $t^{1/2}$ ” grafiği .....55
- Şekil 5.4. Derişimi  $10^{-4}$  M olan  $\text{Cu}(\text{Arg})_2$  molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde ve GC elektrotta elde CC deneylerinden elde edilen sonuçlarla çizilen “Q-  $t^{1/2}$ ” grafiği .....55
- Şekil 5.5. Derişimi  $10^{-4}$  M olan  $\text{Ni}(\text{Arg})_2$  molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde ve GC elektrotta elde CC deneylerinden elde edilen sonuçlarla çizilen “Q-  $t^{1/2}$ ” grafiği .....56
- Şekil 5.6. Derişimi  $10^{-4}$  M olan  $\text{Zn}(\text{Arg})_2$  molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde ve GC elektrotta elde CC deneylerinden elde edilen sonuçlarla çizilen “Q-  $t^{1/2}$ ” grafiği .....56
- Şekil 5.7. Derişimi  $10^{-4}$  M olan sırasıyla L-Argininin Co, Cu, Ni ve Zn metalleriyle oluşturduğu kompleks bileşiklerin 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde ve GC elektrotta, CA'dan elde edilen sonuçlarla çizilen “ $i-1/t^{1/2}$ ” grafikleri .....59
- Şekil 5.8. Derişimi  $10^{-4}$  M olan  $\text{Co}(\text{Arg})_2$  kompleksinin 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde ve GC elektrotta CV ile edilen farklı tarama hızındaki voltamogramların birleştirilmiş grafiği .....61

- Şekil 5.9. Derişimi  $10^{-4}$  M olan  $\text{Cu}(\text{Arg})_2$  kompleksinin 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde ve GC elektrotta CV ile elde edilen farklı tarama hızındaki voltamogramların birleştirilmiş grafiği .....62
- Şekil 5.10. Derişimi  $10^{-4}$  M olan  $\text{Ni}(\text{Arg})_2$  kompleksinin 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde ve GC elektrotta CV ile elde edilen farklı tarama hızındaki voltamogramların birleştirilmiş grafiği .....62
- Şekil 5.11. Derişimi  $10^{-4}$  M olan  $\text{Zn}(\text{Arg})_2$  kompleksinin 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde ve GC elektrotta CV ile elde edilen farklı tarama hızındaki voltamogramların birleştirilmiş grafiği .....63
- Şekil 5.12. Derişimi  $10^{-4}$  M olan sırasıyla  $\text{Co}(\text{Arg})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{Arg})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{Arg})_2$  ve  $\text{Zn}(\text{Arg})_2$  komplekslerinin 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde ve GC elektrotta CV verilerinden yararlanarak çizilen anodik pik akımının, katodik pik akımına oranının tarama hızı ile değişimi.....64
- Şekil 5.13. Derişimi  $10^{-4}$  M olan sırasıyla  $\text{Co}(\text{Arg})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{Arg})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{Arg})_2$  ve  $\text{Zn}(\text{Arg})_2$  kompleklerinin 0,1 M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde, GC elektrotta CV verilerinden yararlanarak çizilen akım fonksiyonunun tarama hızı ile değişimi .....65
- Şekil 5.14. Derişimi  $10^{-4}$  M olan sırasıyla  $\text{Co}(\text{Arg})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{Arg})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{Arg})_2$  ve  $\text{Zn}(\text{Arg})_2$  kompleklerinin 0,1 M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde ve GC elektrotta CV verilerinden yararlanarak çizilen katodik pik akımının tarama hızının karekökü ile değişimi .....66
- Şekil 6.1  $\text{Co}(\text{Arg})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{Arg})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{Arg})_2$  ve  $\text{Zn}(\text{Arg})_2$  moleküllerinin elektrot reaksiyon mekanizmaları .....69

## SİMGELER DİZİNİ

Bu çalışmada kullanılan bazı simge ve kısaltmalar, açıklamalar ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
$i_p$	Pik akımı, A
$i_p^a$	Anodik pik akımı, A
$i_p^k$	Katodik pik akımı, A
$r$	Ultramikro elektrot yarıçapı
$Q_{dl}$	Çift tabaka yük miktarı, C
$A$	Elektrodun yüzey alanı, $cm^2$
$D$	Difüzyon katsayısı, $cm^2/s$
$D_o$	O türünün difüzyon katsayısı, $cm^2/s$
$n$	Aktarılan elektron sayısı
$F$	Faraday sabiti
$Q$	Devreden geçen yük miktarı, C
$t$	Damla ömrü, s
$C$	Ana çözeltideki depolarizer konsantrasyonu, $mol/cm^2$
$m$	Cıvanın akış hızı, g/s
$i_d$	Difüzyon akımı, A
$E_1$	Başlangıç potansiyeli, V
$E_2$	Uygulama potansiyeli, V
$E_p$	Pik potansiyeli, V
$E_{1/2}$	Yarı dalga potansiyeli, V
$E^0$	Standart potansiyel, V
$R$	İdeal gaz sabiti, J/K mol
$T$	Mutlak sıcaklık, (K)
$\alpha$	Elektrot reaksiyonunun transfer katsayısı
$\Gamma$	Elektrot yüzeyine adsorbe olan madde miktarı, $mol/cm^2$
$\Gamma^0$	Elektrot yüzeyine adsorbe olan O türünün madde miktarı, $mol/cm^2$
$\pi$	Pi sayısı, (3,14)
$\nu$	Tarama hızı, mV/s
$E_p^a$	Anodik pik potansiyeli, V
$E_p^k$	Katodik pik potansiyeli, V

$I_p$	Akım yoğunluğu, A/cm <sup>2</sup>
$E_b$	Başlangıç potansiyeli, V
$E_{uy}$	Uygulanan potansiyel, V
$\tau$	Periyot, s
$S_{Cottrell}$	Cottrell eğimi
$R$	Korelasyon katsayısı
$i_{ss}$	Ultramikro elektrotla elde edilen sınır akımı, A
$k_f$	Katodik elektrot reaksiyonunun hız sabiti, cm/s
$k_b$	Anodik elektrot reaksiyonunun hız sabiti, cm/s

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
<b>DKE</b>	Doymuş kalomel elektrot
<b>DCE</b>	Damlayan civa elektrot
<b>CV</b>	Dönüşümlü Voltametri
<b>CA</b>	Kronoamperometri
<b>CC</b>	Kronokulometri
<b>UME</b>	Ultramikro elektrot
<b>GC</b>	Camsı karbon
<b>DMSO</b>	Dimetilsülfoksit
<b>TBATFB</b>	Tetrabütülamonyumtetrafloroborat



## 1. GİRİŞ

Arginin, doğada bulunan proteinlerin yapısını oluşturan 20 temel aminoasitten biri olup,  $\alpha$ -aminoasit yapısındadır. Özellikle ilaç sanayinde aminoasitler önemli bir yere sahiptir. Bununla birlikte bazı protein ve aktif peptitlerin yan zincirleri şeklinde bulunan aminoasitler, moleküler tanımlama çalışmalarında da kullanılmaktadır. Diğer aminoasitlerden farklı olarak Arginin, guandiyum grubu yan zincirleri ile geniş bir pH aralığında biyolojik tanımlama çalışmalarında kullanılabilir.

Arginin ve benzeri aminoasit yan zincirleri bulunan peptitlerin metal kompleksleri, biyokimyasal reaksiyonların açıklanması ve yeni ilaçlar geliştirilmesi için önemli bir model olarak kullanılmaktadır. Ayrıca kompleks yapıda bulunan metal iyonlarının kimyasal ve biyokimyasal reaksiyonlarda moleküllerin uygun pozisyonda etkileşmelerine yardımcı olduğuna inanılmaktadır.

Bu çalışmada  $\text{Co}(\text{Arg})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{Arg})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{Arg})_2$ , ve  $\text{Cu}(\text{Arg})_2$  komplekslerinin elektrokimyasal davranışları CV, CA ve CA teknikleri ile incelenmiştir. Çalışma elektrodu olarak platin ultra mikro elektrot (UME) ve GC elektrotlar kullanılmış ve maddelerin, elektrot yüzeylerinde indirgenip yükseltgenmesi esasına göre çalışılmıştır.

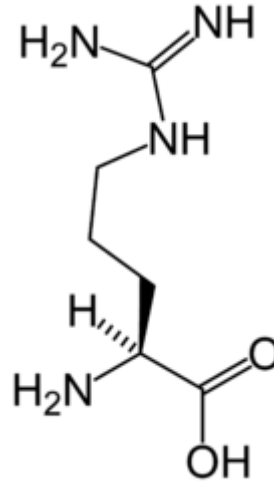
Elektrodun yapıldığı malzeme ve elektrodun yüzey alanındaki farklılıklar sonuçlara da etki etmektedir. Elektrodun yüzey alanı küçüldükçe elektroaktif türlerin difüzyonu farklılaşmakta ve yeni teorik eşitlikler ortaya çıkmaktadır. Mikro elektrotlara doğru gidildikçe elektro aktif türlerden elde edilen voltamogramlar sigmodial bir eğri oluşturmaya başlamaktadır. Bundan yararlanılarak elektroaktif madde için aktarılan elektron sayısı ve difüzyon katsayısı hesaplanmıştır. Komplekslerin GC yüzeyien adsorpsiyonu incelenmiş ve reaksiyon mekanizmasını aydınlatmak için çeşitli testler uygulanmıştır.

Tüm elektrokimyasal deneyler DMSO ortamında GC elektrot ve platin ultramikro elektrot ile gerçekleştirilmiştir.

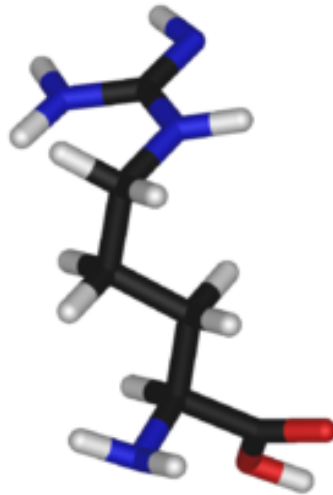
## 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Arginin Yapısı Ve Görevleri

Aşağıdaki şekillerde L-Arginin yapısının açık formülü ve üç boyutlu yapısı görülmektedir.



Şekil 2.1. Arginin molekülünün açık yapısı



Şekil 2.2. Arginin molekülünün 3D yapısı

Arginin bir  $\alpha$ - aminoasittir. Doğada bulunan proteinlerin yapısını oluşturan 20 aminoasitten biridir. Hücre bölünmesi, yaraların iyileşmesi, amonyanın vücuttan atılması gibi vücut fonksiyonları bulunmaktadır. Özellikle kalp damar durumuna

bağlı göğüs ağrılarında, damarsal kökenli baş ağrılarında, bağışıklık ve hormon fonksiyonlarına takviye olabileceği ile ilgili çalışmalar da yapılmaktadır.

Sentetik aminoasitlerden yola çıkılarak yeni ilaç üretiminde aminoasitlerin önemli bir rol oynadığı kanıtlanmıştır (Gudasi ve ark., 2007; Kovalinen ve ark., 2009). Proteinlerin ve fizyolojik aktif peptitlerin aminoasit yan zincirleri moleküler tanımlama, bilgi transferi ve biyolojik fonksiyonlarda rol almaktadır (Polyak ve ark., 1998). Arginin çok önemli bir aminoasit olup, guandiyum grubu yan zincirleri ile geniş bir pH aralığında biyolojik tanımlama yapabilmektedir ( Patthy ve ark., 1974). Çinko çubuktaki arginin artıklarının DNA transkripsiyonunun başlamasında ve DNA'nın temel diziliminin tanınmasında önemli bir rol oynadığı belirtilmiştir (Pavletich, 1991; Puspita, 1999).

## **2.2. Arginin Metal Kompleksleri ve Özellikleri**

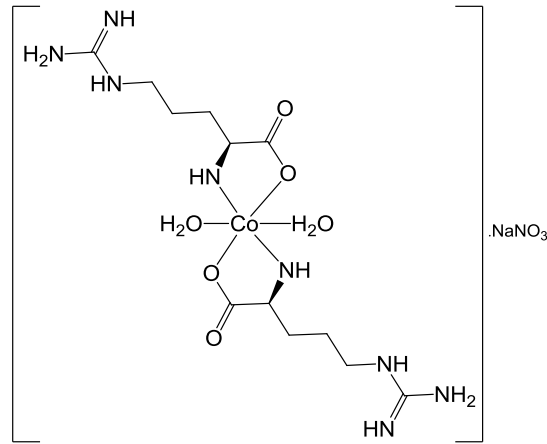
Organizmadaki biyokimyasal reaksiyonların anlaşılması ve ilaç üretimleri için aminoasit veya peptitlerin metal kompleksleri önemli bir model olmaktadır (Lippard ve ark., 1994). Biyolojik ve kimyasal reaksiyonlarda moleküllerin uygun pozisyonda etkileşimlerini kontrol edilmesinde metal iyonlarının yardımcı olduğu düşünülmektedir (Homilton ve ark., 1999; Ohato ve ark., 1999).

Metal(II) aminoasit kompleksleri, antibakteriyel ajan olarak insanlar ve hayvanlar için önemli bir hayati bir kaynak olmasından dolayı önceki yıllarda sentezlenmiştir. Mevcut proteinlerin ve peptitlerin amino asitleri ile geçiş metal kompleksleri oksijen taşıma, elektron alış-verişi gibi biyolojik süreçlerde kullanılmaktadır. Bu süreçlerde enzimatik aktif bölgeler iki değerli metal iyonları ile çok spesifik kompleksler oluştururlar (İqbal ve ark., 1990; Stanila ve ark., 2007).

Bazı metal aminoasit komplekslerinin, metal(II) arginin komplekslerinin antimikrobiyal, olduğu yapılan çalışmalarla gösterilmiştir ( Köse ve ark., 2014).

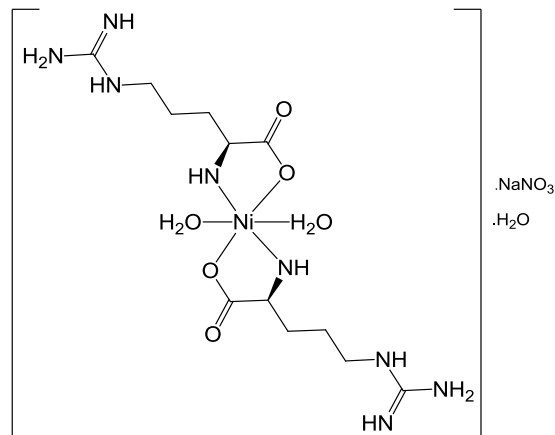
### 2.3. İncelenen Kompleksler ve Özellikleri

Bu çalışmada “Co(Arg)<sub>2</sub>, Cu(Arg)<sub>2</sub>, Ni(Arg)<sub>2</sub>, Zn(Arg)<sub>2</sub>” kompleksleri incelenmiştir. Bu komplekslerin kimyasal yapıları ve bazı özellikleri aşağıda verilmiştir. Şekil 2.3 de [Co(Arg)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].NaNO<sub>3</sub> formülünde olan Co(Arg)<sub>2</sub> kompleksinin açık yapısı görülmektedir.



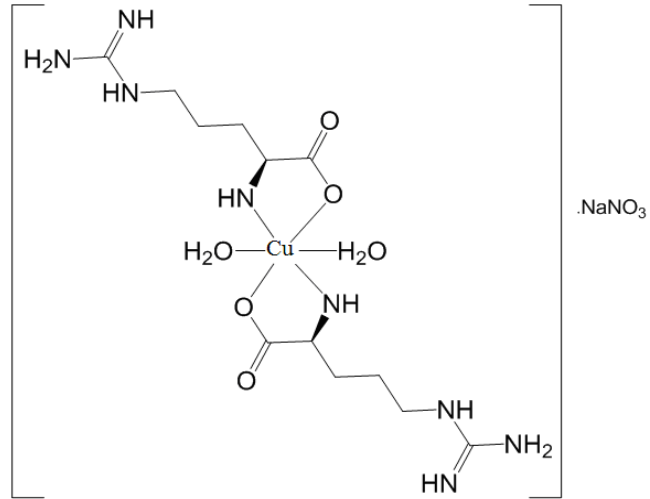
Şekil 2.3. [Co(Arg)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].NaNO<sub>3</sub> bileşiğinin açık formülü

Şekil 2.4’te [Ni(Arg)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O.NaNO<sub>3</sub> formülünde olan Ni-Arginin kompleksinin açık yapısı görülmektedir.



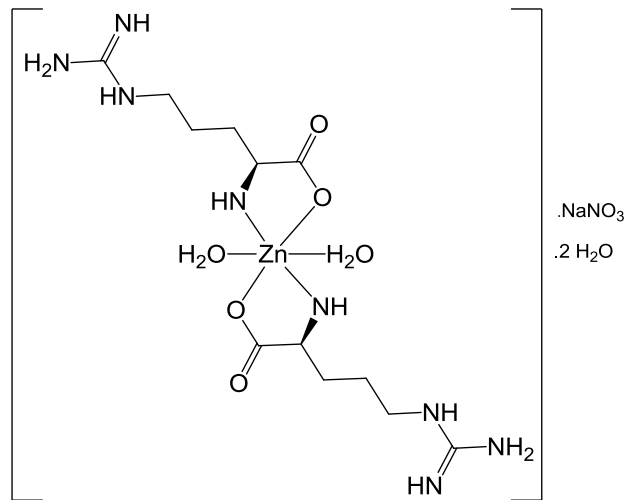
Şekil 2.4. [Ni(Arg)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O.NaNO<sub>3</sub> bileşiğinin açık formülü

Şekil 2.5'te  $[\text{Cu}(\text{Arg})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NaNO}_3$  formülünde olan Cu-Arginin kompleksinin açık yapısı görülmektedir.



Şekil 2.5.  $[\text{Cu}(\text{Arg})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NaNO}_3$  bileşiğinin açık formülü

Şekil 2.6'da  $[\text{Zn}(\text{Arg})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NaNO}_3$  formülünde olan Zn-Arginin kompleksinin açık yapısı görülmektedir.



Şekil 2.6.  $[\text{Zn}(\text{Arg})_2(\text{H}_2\text{O})_2].2\text{H}_2\text{O}.\text{NaNO}_3$  bileşiğinin açık formülü

Yukarıda açık formülü verilen metal-Arginin komplekslerinin bazı özellikleri Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

**Çizelge 2.1.** Metal-Arginin komplekslerinin mol kütlesi, renk ve ayrışma noktası

Kompleks	Mol kütlesi (g/mol)	Renk	Ayrışma noktası (°C)
[Co(Arg) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]NaNO <sub>3</sub> C <sub>12</sub> H <sub>32</sub> CoN <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	528.41	mor	97
[Ni(Arg) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]NaNO <sub>3</sub> C <sub>12</sub> H <sub>32</sub> NiN <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	528.18	yeşil	55
[Cu(Arg) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]NaNO <sub>3</sub> C <sub>12</sub> H <sub>30</sub> CuN <sub>9</sub> NaO <sub>8</sub>	514.98	mavi	155
[Zn(Arg) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]NaNO <sub>3</sub> C <sub>12</sub> H <sub>32</sub> NiN <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	570.87	beyaz	42

Yukarıdaki açık yapılarda görüldüğü gibi kullanılan komplekslerde geçiş metalleri merkez atom, arginin yapıları ise ligand olarak davranmıştır.

Komplekslerin sentezi aşağıda kısaca verilmiştir.

$2\text{Arginin} + 2\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{NaArginin} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  tepkimesine göre Arginin sodyum tuzu hazırlandı. CO<sub>2</sub> gazı giderildikten sonra metal nitrat tuzlarının çözeltisi ilave edildi ve iki saat boyunca karıştırıldı. Dört hafta bekletildikten sonra farklı renklerde kristal yapıları ürünler elde edildi. Süzülerek hava atmosferinde kurutuldu (Köse ve ark., 2014).

Elektron çekici grup içeren ligandların metal komplekslerinin yüksek biyolojik aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir. Özellikle bakır komplekslerinin antimikrobiyal etkisi gösterilmiştir (Köse ve ark., 2014).

## 2.4. Elektroanalitik Tekniklerin Sınıflandırılması

Elektrokimyasal tepkimeler, homojen çözültide gerçekleşen kimyasal tepkimeden farklı olarak elektrot-çözelti arasında gerçekleşir. Elektrokimyasal tekniklerin temeli, sisteme bir elektriksel etki yapıldığında, sistemin verdiği cevabın ölçülmesi esasına dayanır. Sistemin verdiği cevap uygun değişimle grafiğe geçirilerek yorumlanır. Bu cevap bize sistemin özellikleri hakkında bilgi verir. Her bir tekniğin ölçeceği nicelik genelde farklıdır.

**Çizelge 2.2.** Ölçülen büyüklük ve uygun yöntem adı

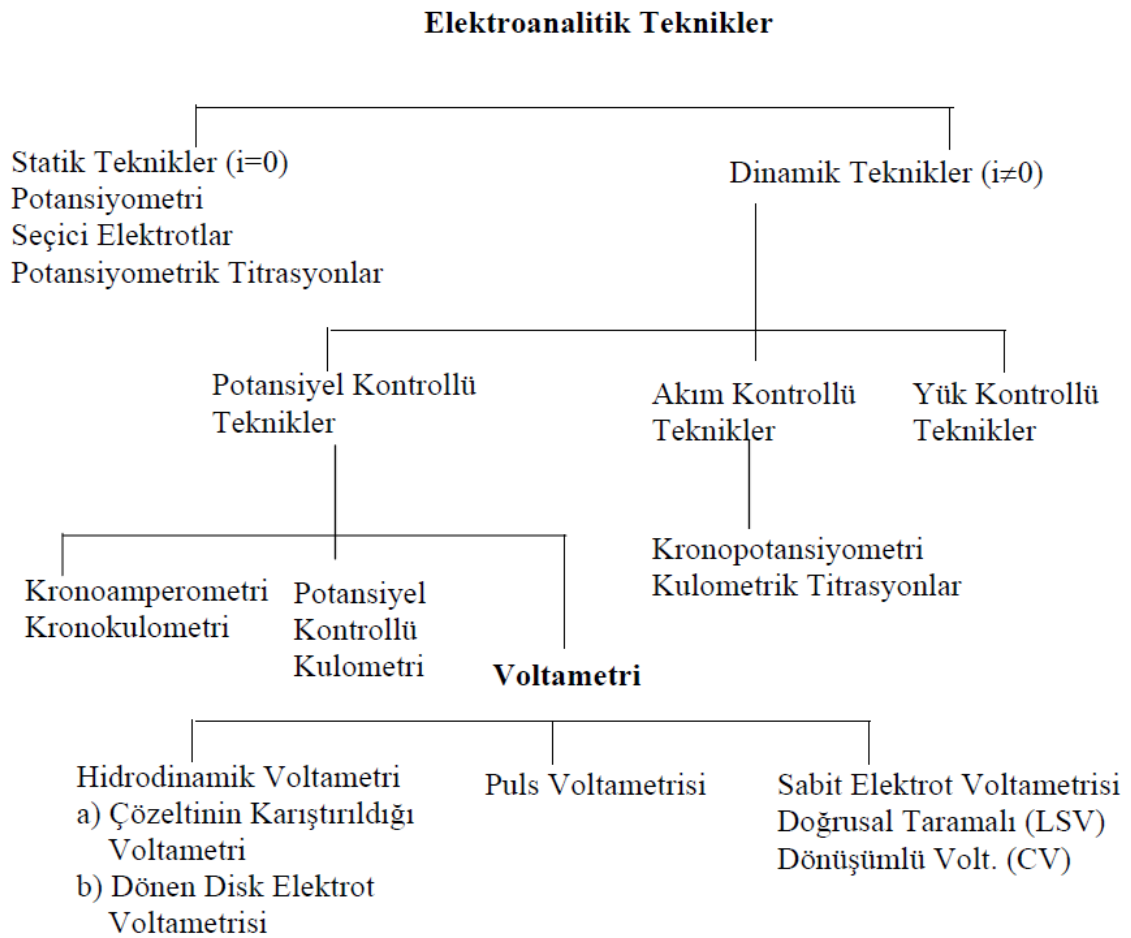
Ölçülen Büyüklük	Yöntem Adı
Analit derişimine karşı potansiyel	Potansiyometri
Zamana karşı potansiyel	Kronopotansiyometri
Toplanan fazın ağırlığı	Elektrogravimetri
İletkenlik	Kondüktometri
Akım –potansiyel	Polarografi, voltametri
Analit derişimine karşı akım şiddeti	Amperometri
Yük miktarı (Coulomb)	Kulometri

Elektroanalitik teknikler, dinamik teknikler ve statik teknikler olmak üzere ikiye ayrılır. Statik teknikler, net akımın sıfır olduğu denge durumuna yakın durumlarda; dinamik teknikler, denge durumundan uzak net bir akımın gözleendiği durumlarda

tercih edilen tekniklerdir. Dinamik teknikler çoğunlukla potansiyel ve akım kontrollü olarak gerçekleştirilmektedir.

Çizelge 2.3'te elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması gösterilmiştir.

**Çizelge 2.3.** Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması



## 2.5. Voltametrik Metodlar ve Polarografi

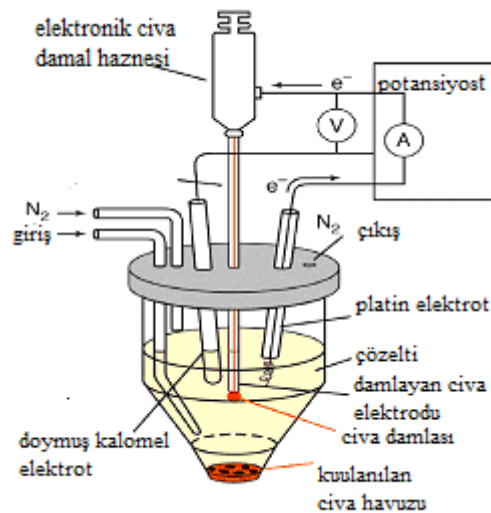
Elektrot potansiyelinin değiştirilerek hücreden geçen akımın ölçülmesine dayanan elektroanalitik metotların genel adı voltametri olarak tanımlanmaktadır. Potansiyeli değiştirilen elektrot olarak altın, civa, platin, camsı karbon vb. yapılar kullanılmaktadır.



### 2.5.1. Polarografi

Voltametrinin temelini oluşturur. Voltametri, Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından 1920'lerde gerçekleştirilen polarografik tekniğine dayanır. Polarografi yöntemi kullanılarak, periyodik cetveldeki elementlerin büyük bir kısmı ile organik maddelerin indirgenebilir ya da yükseltgenebilir fonksiyonel grup bulunduran kısmının doğrudan ya da dolaylı olarak analizi yapılabilmektedir.

Polarografi düzeneği Şekil 2.7'de görülmektedir.



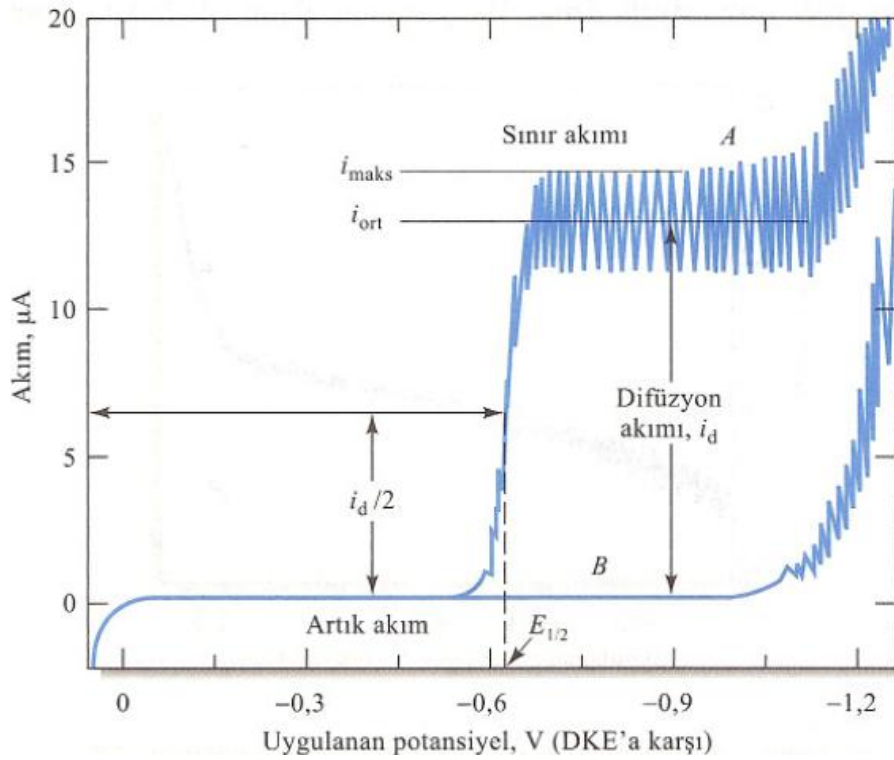
Şekil 2.7. Polarografi Düzeneği

Bu teknikte çalışma elektrodu (indikatör elektrot) olarak damlayan civa elektrodu (DCE) kullanılır. DCE bir kılcal cam borudur. Kılcalın bir ucu hücreye diğer ucu civa haznesine bağlıdır. Civa, çözeltiliye civa sütununun hidrostatik basıncıyla damlalar halinde düşer. Burada damla boyutu ve düşme süresi önemlidir. Kılcalın çapına bağlı olarak değişir. Ancak son zamanlarda mekanik damla düşürücüler yardımıyla damla boyutu ayarlanabilmektedir.

DCE potansiyeli referans elektroda karşı değiştirilir. Referans elektrot olarak genellikle doymuş Ag/AgCl veya DKE elektrot kullanılır. Geçen akım ölçülerek potansiyele karşı grafiğe geçirilir.

Burada akım elektroaktif türlerin indirgenmesi ya da yükseltgenmesi sonucu oluşur. İndirgenmeden dolayı oluşan akıma katodik akım, yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma anodik akım ismi verilir. Belirli bir potansiyelden sonra akımın sabit kaldığı gözlenir. Bu akıma sınır akım denir. Elektrot üzerinde reaksiyon olmadığı zamanda küçük bir akım gözlenir buna da artık akım denir. Sınır akım ile artık akım arasında dalga yüksekliği denir. Dalga yüksekliği elektroaktif maddenin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Bu özelliği nedeniyle kantitatif analizde kullanılır.

Akımın, sınır akımının yarısına eşit olduğu potansiyelle de yarı dalga potansiyeli denir,  $E_{1/2}$  ile gösterilir. Her bir madde için karakteristik olmasından dolayı kalitatif amaçlıda kullanılabilir. Şekil 2.8'de bir polarogram örneği gösterilmektedir.



**Şekil 2.8.** (A)  $Cd^{2+}$  yönünden  $5 \cdot 10^{-4}M$  olan 1M HCl çözeltisinin polarogramı  
(B) 1M HCl' nin polarogramı

Polarografide oluşan difüzyon akımı, İlkviç eşitliğinden yararlanılarak bulunur. Bu denklem Eş.2.1'de verilmiştir.

$$\dot{I}_d = 0,627nFCD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6} \quad (2.1)$$

$\dot{I}_d$ : difüzyon akımı(amper)

n: aktarılan elektron sayısı

F: faraday sabiti(coloumb)

C: ana çözelti konsantrasyonu (mol/cm<sup>3</sup>)

D: difüzyon katsayısı (cm<sup>2</sup>/s)

m: civanın akış hızı (g/s)

t: damla ömrü (s)

Polarografik deneyde civa sütununun yüksekliği (h) sabit tutulursa, civanın akış hızı (m) ve damla ömrü (t) de sabit kalır. Sabit sıcaklıkta yapıldığında difüzyon katsayısı da sabit kalır ve İlkoviç Eşitliği aşağıdaki halini alır.

$$\dot{I}_d = kC \quad (2.2)$$

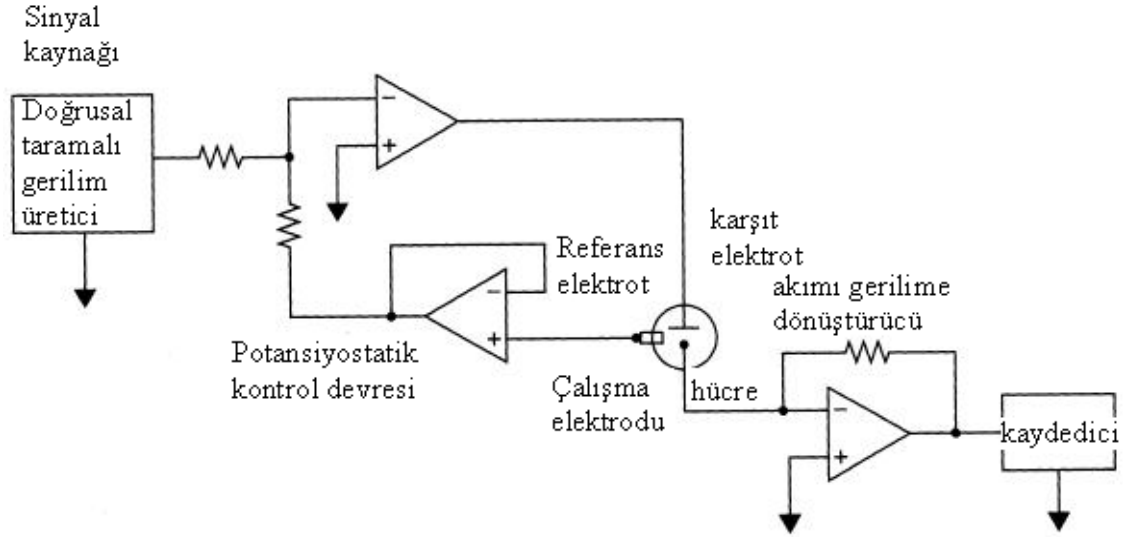
Buradaki C çözelti konsantrasyonudur. Bu eşitlik bir doğru denklemdir, kantitatif analizde kullanılmaktadır.

Burada oluşan akım difüzyon kontrollüdür ve difüzyon akımı adını alır. Kinetik akım ve adsorbsiyon akımları da oluşabilir. Kinetik akım, elektroaktif madde kimyasal reaksiyon sonucu oluşur ve oluşan bu madde indirgenip yükseltgenerek akım oluşturur. Elektroaktif maddenin konsantrasyonu kimyasal reaksiyonun hızı ile belirlenir. Adsorpsiyon akımında ise akım, elektrot yüzeyine adsorbe olan türler üzerinden kontrol edilir. Reaksiyon hızı adsorbe olan türlere bağlıdır.

### 2.5.2. Voltametri

Voltametri, tam derişim polarizasyonu şatlarında akımın ölçülmesi esasına dayanır. Elektrokimyasal hücredeki akımın bir indikatör ya da çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan bir potansiyelin fonksiyonu olarak ölçülmesinden yararlanarak analit hakkında bilgi edinmeyi sağlayan bir grup

elektroanalitik yöntemin genel adıdır. Voltametri deneyler üçlü elektrot sisteminde gerçekleştirilir. Bu sistemin şeması Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



**Şekil 2.9.** Voltametri üçlü elektrot sisteminin şeması

Potansiyeli değiştirilen elektrot çalışma elektrodu olarak kullanılır. Çalışma elektrodu olarak yüzey alanı birkaç milimetre kare, bazen birkaç mikrometre kareden daha küçük olan camsı karbon elektrot, platin elektrot, altın elektrot vb. elektrotlar kullanılır. Çalışma elektrodu üzerinde indirgenme ve yükseltgenme olayları gerçekleşir. İndirgenme ile oluşan akıma katodik akım, yükseltgenme ile oluşan akıma anodik akım denir. İdeal bir çalışma elektrodu:

- Çalışılan potansiyel aralığında inert olmalı
- Negatif potansiyel sınırı yüksek olmalı
- İletken özellikte olmalı
- Kolay işlenebilir olmalı

Deney sürecinde potansiyeli sabit kalan elektroda referans elektrot denir. Referans elektrot olarak genelde doygun kalomel elektrot veya Ag/AgCl elektrot kullanılır.

İdeal bir referans elektrot:

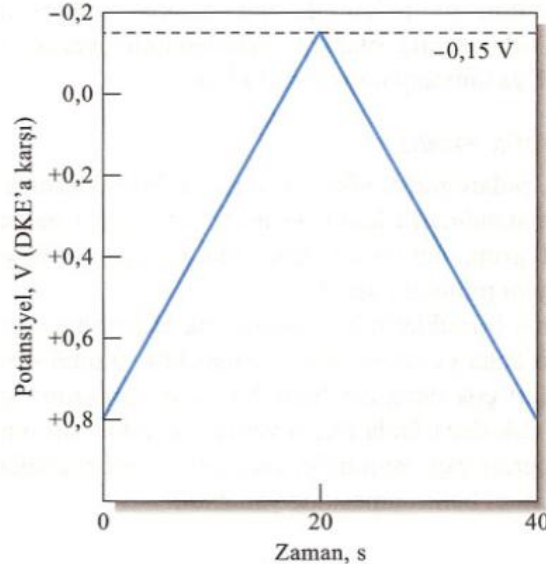
- Potansiyeli zamanla değişmemeli,
- Potansiyeli sıcaklık değişiminden fazla etkilenmemeli,
- Tersinir olmalı ve Nerst eşitliğine uymalıdır

Akımın geçtiği elektrot karşıt elektrot olarak tanımlanır ve genelde platin tel elektrot kullanılır. Üçlü elektrot sisteminde çalışma elektrodu ile referans elektrot arasında potansiyel farkı ölçülürken akımın referans elektrot yerine karşıt elektrottan geçmesi sağlanır.

Voltametri, anorganik, fiziko ve biyokimyacılar tarafından çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon işlemlerinin araştırılması, kimyasal olarak modifiye edilmiş yüzeylerde elektron aktarımının araştırılması gibi çalışmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Analitik amaçlı olarak, sıyırma voltametriyi çevre numunelerinde eser miktarda metal tayini için kullanılmaktadır. Diferansiyel puls polarografisi ve hızlı taramalı voltametri, farmasötik numunelerin tayininde kullanılır. Sensör teknolojisinde, biyolojik açıdan önemli reaksiyonların incelenmesinde amperometrik teknikler kullanılmaktadır.

#### **2.5.2.1. Dönüşümlü voltametri (CV)**

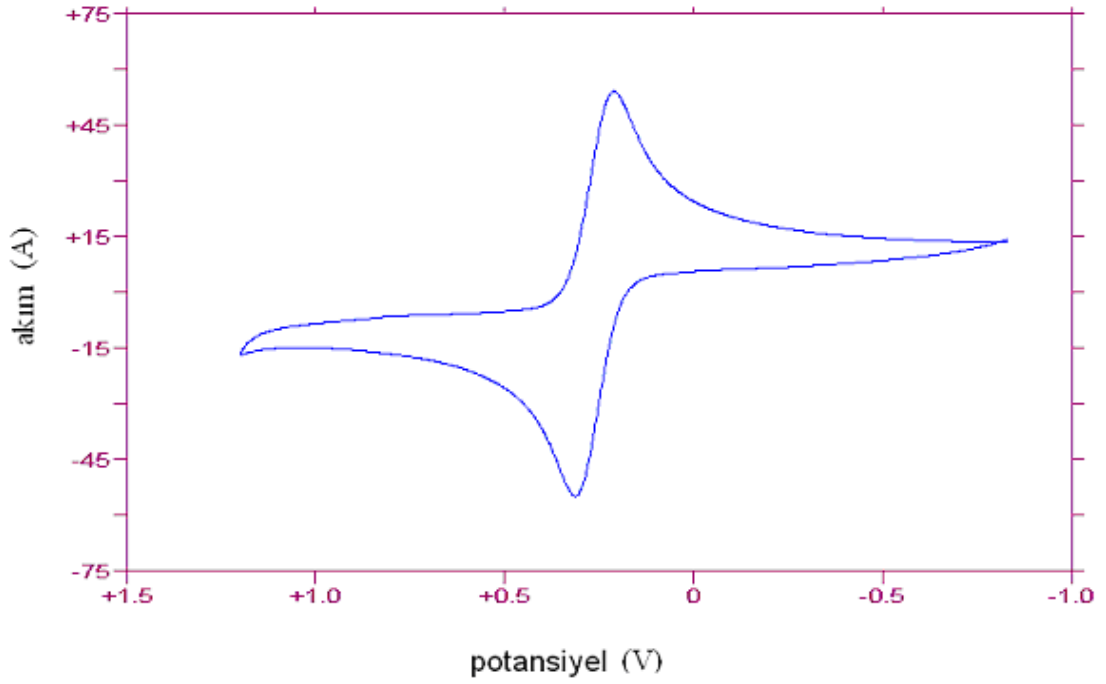
Bu çalışmada kullandığımız yöntemlerden birisidir. Bu yöntemde uygulanan potansiyel önce bir yönde daha sonra ters yönde taranırken akımın ölçülmesi esasına dayanır. Bu döngü birden fazla da yapılabilir. Yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarının incelenmesinde, reaksiyon ara ürünlerinin gözlemlenmesinde, ürünlerin oluşum reaksiyonlarının tespitinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 2.10'da uygulanan potansiyelin zamanla değişimini gösterilmiştir.



**Şekil 2.10.** Dönüşümlü voltametri potansiyelin zamanla değişimi

Küçük boyutlu bir elektroda şekildeki gibi potansiyel değişimi uygulanarak, oluşan akım ölçülür. Üçgen dalga formu, ileri ve geri yönlü potansiyel taramasıdır. Şekil 2.10'da potansiyel 0,8 V dan 0,15 V'a kadar değiştirilir, sonra ters çevrilip başlangıç potansiyeline geldiğinde tarama durdurulur. Farklı tarama hızlarında bu işlem yapılabilir. İlk taramanın yönü ve aralığı numunenin bileşimine bağlı olarak seçilir. Potansiyeller, bir ya da daha fazla türün difüzyon kontrollü olarak indirgenmesini ve yükseltgenmesini gözlemleyecek şekilde seçilir. Bu örnekteki tarama hızı 50mV/s' dir. Taramanın ters döndüğü potansiyele dönüş potansiyeli denir. Tarama negatif yönde de olabilir, pozitif yönde de olabilir. Tarama süresi 1ms gibi çok kısa süreler olabileceği gibi 100 s gibi uzun sürelerde olabilir.

Elektroda hızlı bir potansiyel taraması uygulandığında madde indirgenmeye başlar. İndirgenme potansiyeli değerine yaklaştıkça, negatif değerlere ulaştıkça maddenin indirgenme hızı ve buna bağlı olarak akım değeri artar. İndirgenme hızı arttıkça akımı, elektrot yüzeyine difüzyonla gelen madde miktarı kontrol etmeye başlar. Difüzyon tabakası zamanla kalınlaşacağı için akım zamanla düşer. Şekil 2.11'de uygulanan potansiyele karşı oluşan akımın grafiği (voltamogram) görülmektedir.



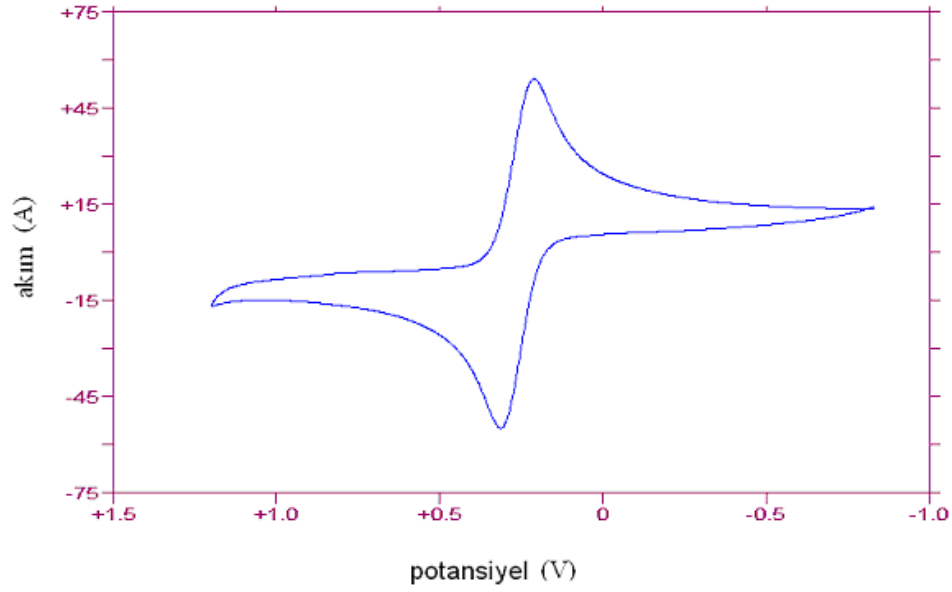
**Şekil 2.11.** Dönüşümlü voltametri tekniği ile elde edilen voltamogram

Bu teknikte tarama hızı değiştirilmesiyle, pik yüksekliğinin değişiminden yararlanılarak adsorpsiyon, difüzyon ve elektron aktarımı olup olmadığı tespit edilebilir. Bunlara ilaveten ileri ve geri tarama piklerinden yararlanarak reaksiyon mekanizması hakkında fikir edinilebilir. Dönüşümlü voltametri tekniği kantitatif analiz, yüzey modifikasyonu, elektrot reaksiyonlarının kinetiklerinin incelenmesi, çeşitli fizikokimyasal sabitlerin bulunması, adsorpsiyon olaylarının incelenmesi, elektrot reaksiyon mekanizmalarının incelenmesi, kompleks yapılarının belirlenmesi gibi işlemlerde kullanılabilir.

#### Tersinir Reaksiyonlar



Yukarıdaki gibi tanımlanan tersinir reaksiyonda, başlangıçta çözeltide yalnızca “O” türü bulunmaktadır. Elektron aktarımı dışında başka bir reaksiyon gözlenmez. Elektrot yüzeyinde adsorpsiyon olaylarının gerçekleşmediği kabul edilir. Potansiyel tarama hızının yavaş olduğu durumlarda belirli bir potansiyelden sonra sınır akıma ulaşılır ve akım potansiyelden bağımsız hale gelir. Tarama hızı artırıldığında “akım-potansiyel” grafiği pik şeklini alır ve pik yükselir.



**Şekil 2.12.** Tersinir reaksiyon voltamogramı

Tarama hızı yavaş ise herhangi bir potansiyelde elektrot yüzeyinden belirli uzaklıktaki reaktif konsantrasyonu sabittir. Elektrot yüzeyine çok yakın bir tabakada konsantrasyon gradienti doğusaldır. Bu tabakaya “Nerst difüzyon tabakası” adı verilir. Bu tabakada tersinir bir reaksiyon için  $[O]/[R]$  oranı potansiyele bağlıdır. Potansiyel artışına bağlı olarak akım da artar. Bu durum aşağıdaki eşitlikten görülür.

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[R]}{[O]} \quad (2.4)$$

Son durumda reaktifin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu sıfır olur. Bu potansiyelden sonra artık konsantrasyon gradienti değişmez ve buna bağlı olarak akım sabitleşir.

Sınır akım değeri ( $I_p$ ), 25 °C için, Fick’ in 2. kanunundan üretilen Randles- Sevcik eşitliğinden bulunur. Bu eşitlik,

$$I_p = -(2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} C_0 D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.5)$$

Eşitlikteki terimlerin anlamı aşağıda verilmiştir.



- $I_p$  : Akım yoğunluğu , A/cm<sup>2</sup>  
 $D$  : Difüzyon katsayısı  
 $v$  : Tarama hızı, V/s  
 $C_o$  : [O] türünün ana çözeltideki konsantrasyonu, mol/cm<sup>3</sup>

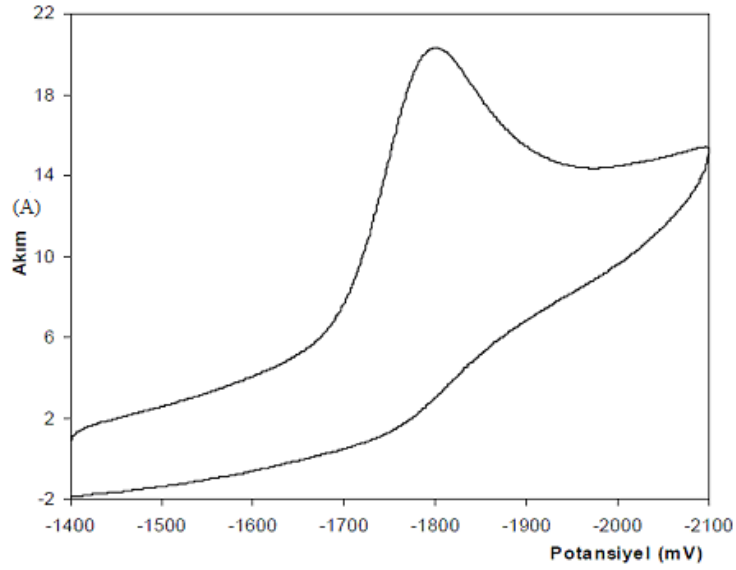
Dönüşümlü voltametri verilerinden reaksiyonun tersinir olup olmadığı anlaşılabilir. Eğer “ $I_p-v^{1/2}$ ” grafiği doğrusal ise ve orjinden geçerse sistem tersinirdir. Buna ilaveten bir sistemin tersinir olması için diğer bazı özellikler de şöyledir.

1.  $\Delta E_p = E_p^a - E_p^k = 59/n$  mV
2.  $E_p - E_{1/2} = 59/n$  mV
3.  $I_p^a / I_p^k = 1$
4.  $I_p \propto v^{1/2}$
5.  $E_p$ ,  $v$  den bağımsız olmalı
6.  $E_p$ ’ den daha negatif(veya daha pozitif) potansiyellerde  $I^2 \propto t$ ’ dir.

Yukarıdaki kriterlerin tamamı geçerli ise sistem tersinirdir ancak bir veya bir kaç geçerli ise tersinir değildir. Bu durumda tersinmez ya da kabul edilenden daha tersinir bir kompleks olduğu düşünülür.

### *Tersinmez Reaksiyonlar*

Bu tür reaksiyonlarda elektron aktarımı yeteri kadar hızlı olmadığı için Nerst Eşitliği geçerli değildir. CV voltamogramları da tersinir olanlardan farklıdır. Tam bir tersinmez sistemde katodik pikin tersi olan anodik pik gözlenmez. Bu pikin olmayışı çoğunlukla tersinmez reaksiyon olduğunun kanıtıdır. Ancak indirgenen türün elektron aktarım basamağından hemen sonra kimyasal bir reaksiyona girmesi de anodik pikin gözlenmesini engelleyebilir. Şekil 2.13’te tersinmez bir reaksiyonun voltamogramı görülmektedir.



**Şekil 2.13.** Tersinmez reaksiyon voltamogramı

Tersinmez bir reaksiyon için şartlar aşağıdaki gibidir.

- 1- Anodik pik gözlenmez
- 2-  $I_p^{1/2} \propto v^{1/2}$
- 3-  $E_p^k$  kayması  $25^\circ\text{C}$  tarama hızındaki 10 birimlik artmada  $30/a_c n_a$
- 4- Tarama hızı 10 kat artarsa  $|E_p - E_{1/2}| = 48/(a_c n_a) \text{ mV}$  dir.

Fick'in kanunundan yararlanarak  $25^\circ\text{C}$  de pik akımı ( $I_p$ ) için aşağıdaki eşitlik üretilir.

$$I_p = (2,99 \times 10^5) n (\alpha_c n_a)^{1/2} C_0 D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.6)$$

$I_p$  : Akım yoğunluğu ,  $\text{A}/\text{cm}^2$

$D$  : Difüzyon katsayısı

$v$  : Tarama hızı,  $\text{V}/\text{s}$

$C_0$  : [O] türünün ana çözeltideki konsantrasyonu,  $\text{mol}/\text{cm}^3$

$n_a$  : Aktarılan toplam elektron sayısı ( Hız tayin basamağında aktarılan elektron sayısı dahildir.)

$\alpha_c$  : Elektrot reaksiyonunun transfer katsayısı

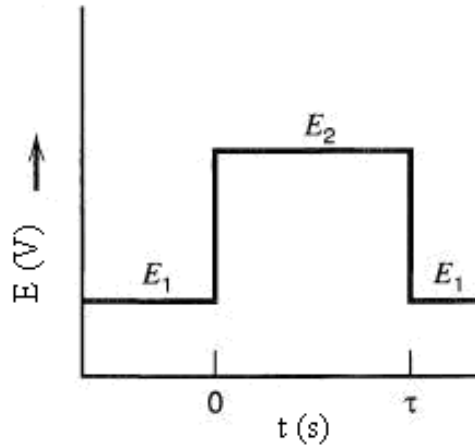
Kullanılan elektrot, ultra mikro elektrot ise eşitlik aşağıdaki gibi olmaktadır.

$$\dot{I}_{ss}=4rnFC_0D_0 \quad (2.7)$$

Eşitlikte geçen  $r$ , ultra mikro elektrodun yarıçapıdır.

## 2.6. Kronoamperometri (CA)

Potansiyelin aniden değiştirilmesi esasına dayanır. Maddenin önce dönüşümlü voltametri alınır. İlk uygulanan  $E_1$  seçilirken başlangıçta akımın henüz gözlenmediği artık akım bölgesine denk gelen değer seçilir. CV’de pik potansiyelinin biraz ilerisindeki değer de aniden değiştirilerek  $E_2$  değeri olarak seçilir. Önce  $E_1$  potansiyeli uygulanır ve aniden  $E_2$ ’ye değiştirilir.

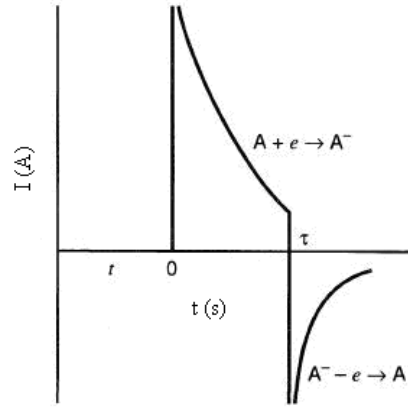


Şekil 2.14. Kronoamperometride, potansiyel-zaman ilişkisi grafiği

Uygulanan bu potansiyelde oluşan akım Cottrell eşitliği ile bulunur.

$$I = \frac{nFD^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (2.8)$$

Bu eşitliğe bakıldığında akım ile zaman ters orantılıdır. Akım ile zaman grafiğe geçirilerek Şekil 2.15 elde edilir.

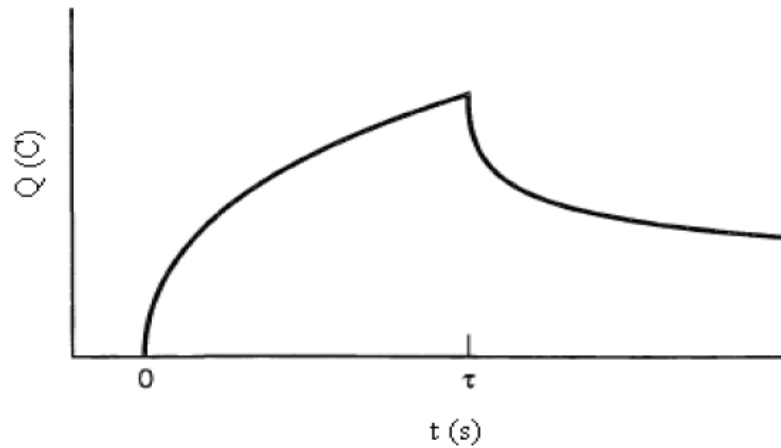


**Şekil 2.15.** Kronoamprometride, akım-zaman ilişkisi grafiği

Elektrokimyasal tepkimenin difüzyon kontrollü olup olmadığı, iletken maddenin difüzyon katsayısı, aktarılan elektron sayısı bu grafik yardımıyla bulunabilir. Deneyin güvenilir olması için zaman aralığının geniş tutulması gerekir.

## 2.7. Kronokulometri (CC)

Kronokulometri tekniğinde isminden de anlaşılacağı gibi akım- yük ilişkisi incelenmektedir. Deneyde elde edilen akım zamana karşı grafiğe geçirilir. Grafiğin integrali alınarak toplam yük bulunur ve toplam yük –zaman grafiği elde edilir. Şekil 2.16’da yük- zaman grafiği görülmektedir.



**Şekil 2.16.** Kronokulometride yük- zaman grafiği

Toplam yük ile zaman arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikte belirtilmiştir.

$$Q(t) = \frac{2nFAD_o^{1/2}C_o t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad (2.9)$$

$Q-t^{1/2}$  grafiğinin eğiminden yararlanarak aktarılan elektron sayısı ve difüzyon katsayısı hesaplanabilir.

Elektrot yüzeyine iletken madde adsorplanmış ise, adsorbe olmuş maddeden ve difüzyon tabakasından oluşan yükler ilave edilmelidir. Bu durumda eşitlik,

$$Q(t) = \frac{2nFAD_o^{1/2}C_o t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{dl} + nFA\Gamma_o \quad (2.10)$$

şeklini alır.

$Q(t)$  : Difüzyonla elektrot yüzeyine ulaştıktan sonra indirgenen yük miktarı

$Q_{dl}$  : Çift tabakada biriken yük miktarı,

$nFA\Gamma_o$  : Adsorbe olan "O" türünün indirgenmesi ile oluşan yük miktarı

$n$  : Aktarılan elektron sayısı,  $e^-/\text{mol}$

$F$  : Faraday sabiti

$A$  : Elektrodun yüzey alanı

$C_o$  : Ana çözeltilerde "O" maddesinin derişimi

$D_o$  : "O" maddesinin difüzyon katsayısı,  $\text{cm}^2/\text{s}$

$\Gamma_o$  : Elektrot yüzeyine adsorbe olmuş O maddesinin  $\text{mol}/\text{cm}^2$  birimli derişimi

## 2.8. Sonuçların Yorumlanması

Elde edilen voltametri, kronoamperometri, kronokulometri sonuçları ve grafiklerinden yararlanarak elektroaktif türün difüzyon katsayısı, aktarılan elektron sayısı değerleri bulunabilmektedir. Elektrokimyasal tepkimenin mekanizması ve oluşan türlerin adsorpsiyonu hakkında bilgilere ulaşılabilir.

### 2.8.1. Dönüşümlü voltametri ile adsorpsiyonun incelenmesi

Elektroaktif türlerin çalışma elektroduna adsorpsiyonu elde edilen voltamogramların şeklinin değişmesine neden olmaktadır. Elektrot yüzeyinde hem adsorbe olmuş [O] türü hem de difüzlener [O] türü “ $O + ne^- \rightarrow R$ ” elektrokimyasal tepkimesini gerçekleştirebilir. Oluşan “R” türleri de adsorbe olabileceği gibi, çözeltiye de difüzlenebilir.

Yalnız adsorbe olan türler elektroaktif bir durumda ise tarama hızı çok yüksekse elektrot yüzeyine [O] türünün difüzyonla taşınması ihmal edilir. Adsorpsiyon hızına göre taşınma hızı çok düşüktür (Laviron, 1967). Adsorbe olan türler indirgendikçe yeni türler adsorbe olur ve adsorpsiyon dalgasının daha pozitif kaymasına sebep olur. [O] türünün adsorpsiyon hızı ne kadar fazla ise o kadar yüksek akım elde edilir.

Adsorbe olmuş [O] türünün indirgenme reaksiyonu tersinir ise yüzey konsantrasyonu ve tarama hızına bağlı olarak Nernst eşitliğinden türetilmiş aşağıdaki eşitlikle pik akımı hesaplanabilir.

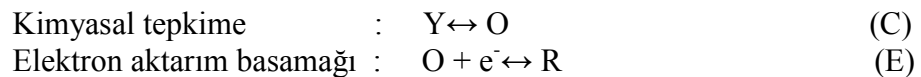
$$I_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} \nu A \Gamma_o^* \quad (2.11)$$

Bu eşitliğe göre pik akımı tarama hızı ile doğru orantılıdır. Adsorbe olan türler ile değil de difüzyon ile oluşan pik akımında akım, tarama hızının karekökü ile orantılı olarak değişmektedir.

### 2.8.2. Dönüşümlü voltametri ile reaksiyon mekanizmasının incelenmesi

#### CE mekanizması

Bir elektrot reaksiyonunda “ $O + e^- \rightarrow R$ ” tepkimesi gerçekleşmeden önce bir kimyasal tepkime ile “O” türünün oluşması “CE” mekanizması olarak tanımlanır.



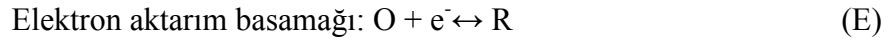
Kimyasal reaksiyon hızının çok yüksek olması durumunda difüzyon kontrollü CV voltamogramı elde edilir. Ancak “C” basamağının çok yavaş olması ve “E” basamağının tersinir olması durumunda CV’ de pik gözlenmez. Burada gözlenen sınır akımından yararlanarak kimyasal reaksiyonun hız sabiti bulunabilir.

CE mekanizmasına göre yürüyen bir elektrot reaksiyonunda,

- Tarama hızı arttıkça  $I_p^k/v^{1/2}$  azalır,
- $I_p^a/I_p^k$  oranı tarama hızı ile artar ve bu oran  $\geq 1$ ’ dir.

#### *EC mekanizması*

CE mekanizmasında gerçekleşen tepkime sırasının tersi geçerlidir. Yani önce elektron aktarım basamağı (E), hemen ardından kimyasal basamak (C) gerçekleşir.



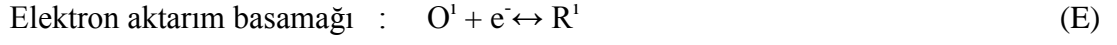
“E” basamağının tersinir olduğu durumda “C” basamağının hız sabiti çok büyük olur ve anodik pik gözlenmez. Hız sabiti küçük ise anodik pik gözlenir. “E” basamağının tersinmez olduğu durumda kimyasal basamağın voltamogramda bir etkisi yoktur ve kinetik veriler incelenmez.

EC mekanizmasına göre yürüyen bir elektrot reaksiyonunda,

- $|I_p^a/I_p^k| < 1$ ’ dir. Ancak  $v$  arttıkça 1’ e yaklaşır.
- $I_p^k/v^{1/2}$  oranı  $v$  arttıkça çok az da olsa azalır.
- $E_p^k$ , tersinir durumundakinden daha poziftir.
- Tarama hızı arttıkça  $E_p^k$  negatif bölgeye kayar.

#### *ECE mekanizması*

Elektron aktarım basamağından sonra oluşan “R” türünün, kimyasal reaksiyon sonucu indirgenebilen bir “O” türüne dönüşmesi olayıdır.



ECE mekanizmasının olabilmesi için,

- $|I_p^k/v^{1/2}|$  değeri tarama hızı ile değişir. Yüksek ve düşük tarama hızlarında limit değerine ulaşır ve  $|I_p^k/v^{1/2}|$  (düşük  $v$ )  $>$   $|I_p^k/v^{1/2}|$  (yüksek  $v$ )' dir.
- $I_p^a/ I_p^k$  oranı tarama hızı arttıkça artar ve yüksek tarama hızlarında 1'e yaklaşır.



### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Elektrokimyasal Ölçme Sistemi

Elektrokimyasal çalışmalar, CHI marka 660C model potansiyostat/galvanostat cihazında camısı karbon elektrot yüzeyinde, dönüşümlü voltametri (CV), kronoamperometri (CA), kronokulometri (CC) teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen deney verileri “bin” uzantılı dosyalar halinde otomatik olarak kaydedilmiştir.

Deneysel çalışmalarda çalışma elektrodu olarak camısı karbon elektrot, referans elektrot olarak  $Ag/Ag^+$  elektrodu, karşıt elektrot olarak platin tel elektrot kullanılmıştır.

Çalışma elektrodu, elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği elektrottur. Yüzeyinde elektroaktif türler indirgenip yükseltgenir. Yüzeyinin mümkün olduğu kadar pürüzsüz olması istenir. Burada kullanılan camısı karbon elektrodun yüzey alanı  $0,071 \text{ cm}^2$  dir. Yüzeyin pürüzsüz olması ve kirlerinden arındırmak için parlatma işlemi yapılır.

Parlatma işlemi için camısı karbon elektrot önce asetonitrilden geçirilerek kurutulur. P400 zımpara kâğıdı ile elektrot yüzeyi temizlenir. Üç farklı büyüklükteki alümina tozları ile muamele edilir. Öncelikle mikrofiber üzerine spatül ucu kadar dökülmüş 1 mikron büyüklükteki alümina toz üzerine birkaç damla saf su dökülerek bulamaç haline getirilir. Çalışma elektrodu bulamaç üzerinde saat yönü, saat yönü tersi, sekiz hareketi, ters sekiz hareketi yaptırılarak temizlenir. Alümina tozları ile parlatma işlemleri daha sonra 0,3 ve 0,05 mikron boyutundaki tozlarla da tekrarlanır. Bu işlemlerden sonra asetonitril içerisine çalışma elektrodu daldırılarak (yüzeyden 1cm altına kadar) yaklaşık 5 dakika sanikatörde titreşime tabi tutulur.

Referans elektrot, çalışma sırasında derişiminin sabit kalarak, potansiyelinde sabit olmasını sağlayan ve karşılaştırma için kullanılan elektrottur. Burada susuz ortam için hazırlanmış  $Ag/Ag^+$  elektrodu kullanılmıştır.

Karşıt elektrot, çalışma elektrodunun karşısında bulunan elektrottur. Burada platin tel elektrot kullanılmıştır. İnerit yapıdadır ve çalışma elektrodunda kullanılan veya oluşan elektronların iletiildiği elektrottur.

### 3.2. Çözeltilerin Hazırlanması

Çözeltiler DMSO (dimetilsülfoksit) ortamında hazırlanmıştır. Destek elektrolit olarak tetrabutylamonyumtetrafloroborat (TBATFB) kullanılmıştır. TBATFB' nin 0,1M' lık çözeltisi DMSO içerisinde hazırlanmıştır.

Elektrokimyasal incelenmesi yapılacak olan  $\text{Co}(\text{Arg})_2$  kompleksi 0,1 mM olacak şekilde tartımı yapılarak hazırlanan destek elektrolit çözeltisi içerisinde çözülmüştür.

Diğer komplekslerin hazırlanmasında da aynı basamaklar kullanılmıştır.

### 3.3. Deney Yapılışı

$[\text{Co}(\text{Arg})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NaNO}_3$ ,  $[\text{Ni}(\text{Arg})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{ONaNO}_3$ ,  $[\text{Cu}(\text{Arg})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NaNO}_3$ ,  $[\text{Zn}(\text{Arg})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot\text{NaNO}_3$  komplekslerinin 0,1 M'lık destek elektrolit içerisinde 0,1 mM'lık çözeltileri hazırlandı. İncelenecek olan her bir kompleks çözeltisinden 10 ml alınarak cihazın haznesine konuldu. Çalışma elektroduna yüzey kirliliklerinden uzaklaştırmak için parlatma işlemi yapıldı. Çözeltiden oksijen gazını uzaklaştırmak için %99,9 saflıktaki argon gazı deney başlamadan önce (yaklaşık 5 dk) ortamdan geçirildi.

Çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrot deney çözeltisine daldırıldı. Gerekli bağlantılar yapıldıktan sonra, çalışılacak teknik bilgisayardaki "chi" programından seçildi.

Dönüşümlü volatmetri çalışması yapılırken önce geniş bir potansiyel aralığında çalışıldı. Voltamogramda görülen piklerin konumlarına göre potansiyel aralığı daraltılıp her bir kompleks için CV voltamogramları alınarak kaydedildi.

Kronoamperometri çalışması yapılırken kompleksin CV voltamogramı incelenerek başlangıç potansiyeli ( $E_1$ ) ve uygulama potansiyeli ( $E_2$ ) tespit edildi. Pik akımının yükselmeye başlamadan hemen önceki değer  $E_1$ , pik akımının tepe noktasından biraz

fazla olan potansiyel değeri de  $E_2$  olarak belirlenerek “CA” tekniğinde farklı periyotlar sisteme girilerek akım-zaman grafikleri elde edildi ve kaydedildi.

Kronokulometri çalışması yapılırken yine kompleksin “CV” voltamogramı incelenerek CA’ da olduğu gibi  $E_1$  ve  $E_2$  değerleri tespit edildi. Sisteme bu değerler girilerek farklı periyotlarda yük- zaman grafikleri elde edilerek kaydedildi.

Ultra mikro elektrot ile CV çalışması yapılırken belirlenen potansiyel aralıkları sisteme girildi. GC elektrotla yapılan çalışmada hassasiyet  $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  amper seviyesinde iken UME ile yapılan çalışmada hassasiyet  $10^{-9}$  amper seviyelerinde seçildi. Farklı tarama hızlarında voltamogramlar elde edilerek kaydedildi.

## 4. DENEY SONUÇLARI

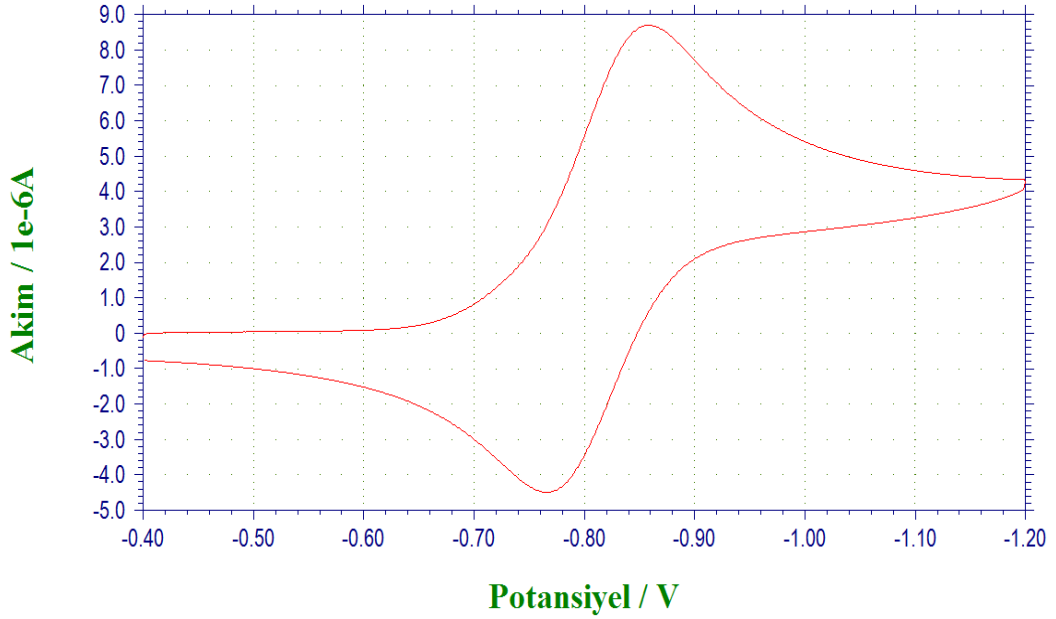
Tezimizin bu bölümünde, incelenen L-Arginin ve bütün arginin kompleksleri ile yapılan deney sonuçları verilmektedir. Yapılan ilk deneysel çalışmalar dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra sırasıyla kronoamperometri ve kronokulometri teknikleri ile yine incelenen bütün maddeler için deneysel çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca çalışma elektrotu olarak ultramikro elektrot kullanılmak suretiyle yine dönüşümlü voltametri deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde elde edilen tüm sonuçlar sırasıyla grafik ve çizelge halinde verilmektedir.

### 4.1. Dönüşümlü Voltametri (CV) Sonuçları

CV deneylerinde kullanılan örnek düzenek, hazırlanmış olan 0,1 mM'lık kompleks stok çözeltilerinden 10 mL alınıp cihazın haznesine konularak kurulmuştur. Deneye başlamadan önce çözeltiden yaklaşık 5 dk süre ile argon gazı geçirilerek ortamda bulunan oksijenin uzaklaşması sağlanmıştır. Aynı zamanda çözeltiye yarısına kadar batacak şekilde, çalışma elektrodu olarak parlatılmış camsı karbon elektrot, bu elektrotun karşısına ise karşıt elektrot görevi yapması amacıyla platin tel yerleştirilmiştir. Referans elektrot olarak ise  $Ag/Ag^+$  elektrodu kullanılmıştır.

CV deneylerinde ilk olarak çözücü ve destek elektrolit ile çalışma elektrodunun çalışma potansiyel aralığını belirlemek amacıyla çok geniş bir aralıkta ölçüm yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar yardımıyla sırasıyla geniş aralıkta (-0,4 V ile -2,4 V arası) ve daraltılmış aralıkta (-0,4 V ile -1,4 V arası) CV deneyleri gerçekleştirilmiştir.

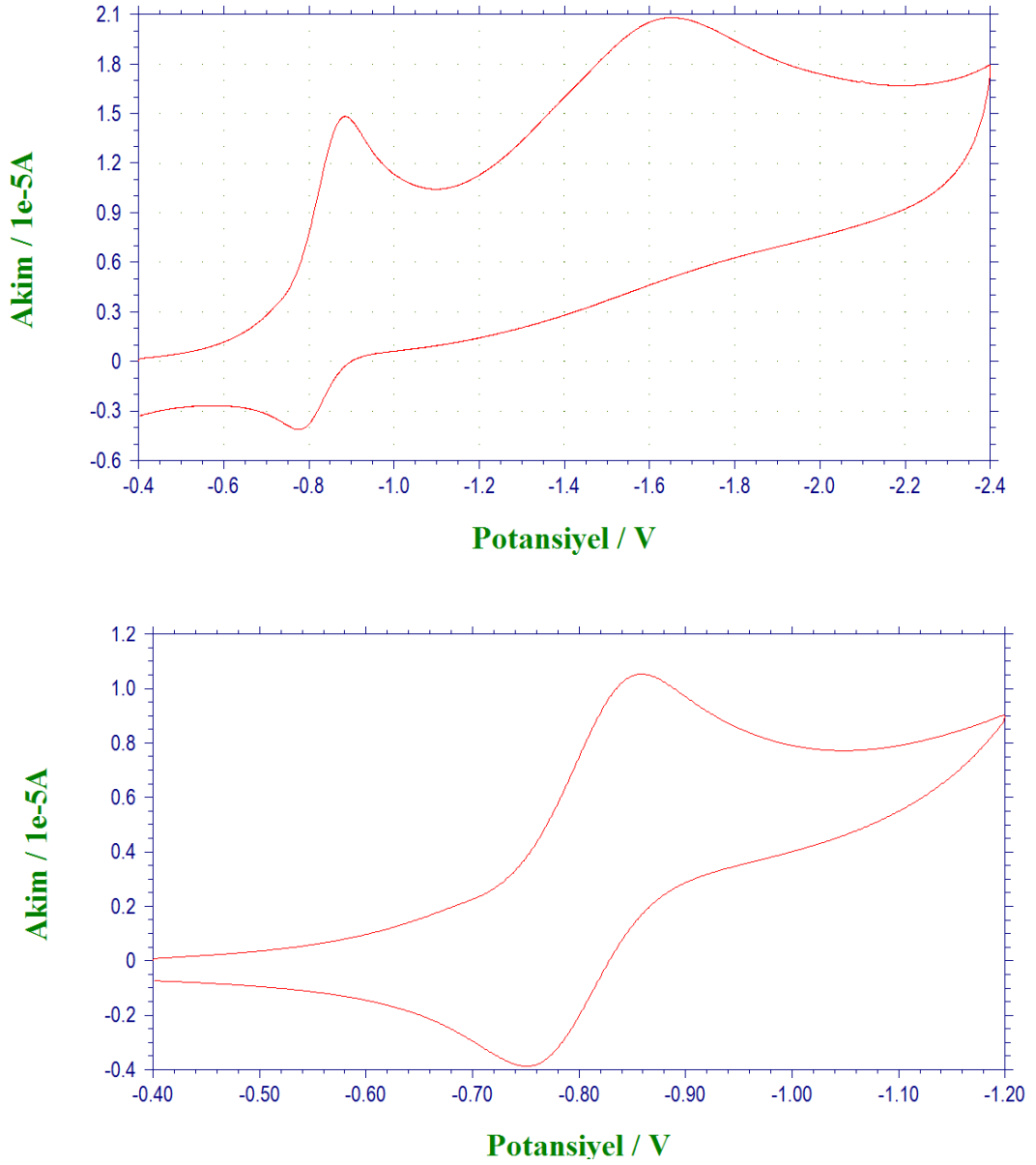
Elektroaktif tür için uygun bir tarama potansiyel aralığı belirlendikten sonra çeşitli tarama hızlarında negatif yönde taramalar yapılarak voltamogramlar elde edilmiş, pik akımları ve pik potansiyelleri ile birlikte kaydedilmiştir. Şekil 4.1'de L-Arginin bileşiğine ait voltamogram görülmektedir.



**Şekil 4.1.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan L- Arginin molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta elde edilen dönüşümlü voltametri voltamogramları ( Tarama Hızı ( $v$ ) : 0,05 V/s, Ag/Ag<sup>+</sup> elektroda karşı)

Yukarıdaki grafik incelendiğinde DMSO içerisinde 0,1 M TBATFB destek elektrolitte  $1 \times 10^{-4}$  M'lık L-Arginin bileşiminin CV voltamogramında katodik pik potansiyel değerinin ( $E_p^k$ ) -0,857 V, katodik pik akımının ( $i_p^k$ )  $8,203 \cdot 10^{-6}$  A, anodik pik potansiyelinin ( $E_p^a$ ) -0,766 V, anodik pik akımının ( $i_p^a$ )  $6,544 \cdot 10^{-6}$  A olduğu görülmektedir.

Şekil 4.2'de Co(Arg)<sub>2</sub> bileşimine ait geniş ve daraltılmış aralıkta elde edilen voltamogramlar görülmektedir.



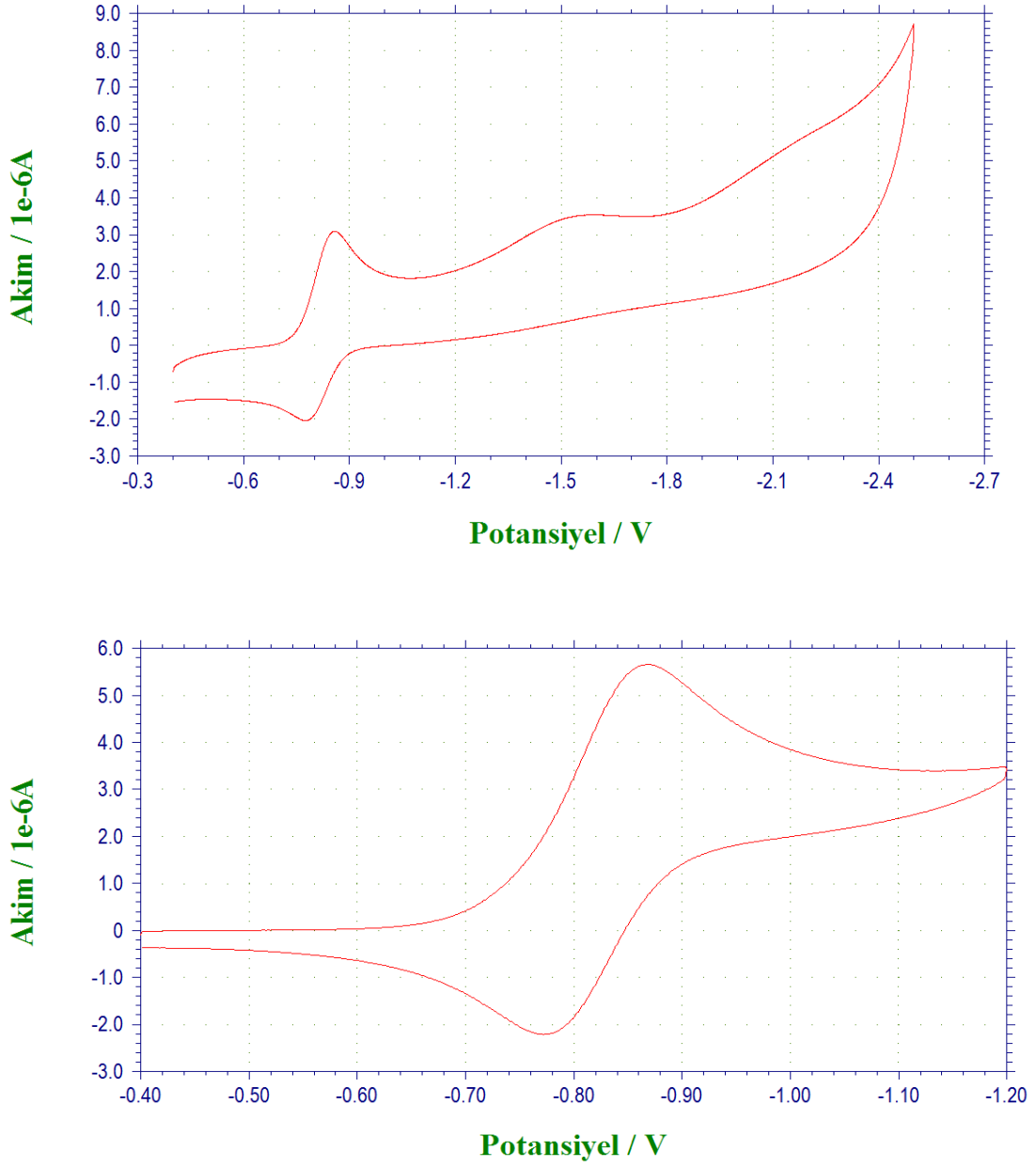
**Şekil 4.2.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan  $\text{Co}(\text{Arg})_2$  molekülünün 0,1 M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta elde edilen dönüşümlü voltametri voltamogramları (Üstte verilen geniş aralık, alt kısımda verilen ise daraltılmış aralıkta gerçekleştirilmiştir). Tarama Hızı ( $v$ ) : 0,05 V/s,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  elektroda karşı)

Şekil 4.2'de görülen voltamogramlar en az 5 farklı tarama hızı için kaydedilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan  $\text{Co}(\text{Arg})_2$  molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta elde edilen dönüşümlü voltametri sonuçları ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  elektroda karşı)

<b>Co(Arg)<sub>2</sub></b>	<b>Tarama Hızı</b>	<b>Katodik Pik Potansiyeli</b>	<b>Katodik Pik Akımı</b>	<b>Anodik Pik Potansiyeli</b>	<b>Anodik Pik Akımı</b>
	<b>(<math>\nu</math>), mV/s</b>	<b>(<math>E_p^k</math>), mV</b>	<b><math>i_p^k</math>, <math>\mu\text{A}</math></b>	<b>(<math>E_p^a</math>), mV</b>	<b><math>i_p^a</math>, <math>\mu\text{A}</math></b>
	30	-856	5,632	-750	4,538
	50	-860	6,933	-750	5,423
	70	-866	8,082	-749	6,704
	100	-871	9,03	-746	7,401
	300	-888	14,33	-729	10,72
	500	-896	16,78	-721	13,15

Şekil 4.3'de  $\text{Cu}(\text{Arg})_2$  kompleks bileşğine ait voltamogramlar verilmiştir.



**Şekil 4.3.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan  $\text{Cu}(\text{Arg})_2$  molekülünün 0,1 M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta elde edilen dönüşümlü voltametri voltamogramları (Üstte verilen geniş aralık, alt kısımda verilen ise daraltılmış aralıkta gerçekleştirilmiştir). Tarama Hızı (v) : 0,05 V/s,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  elektroda karşı)

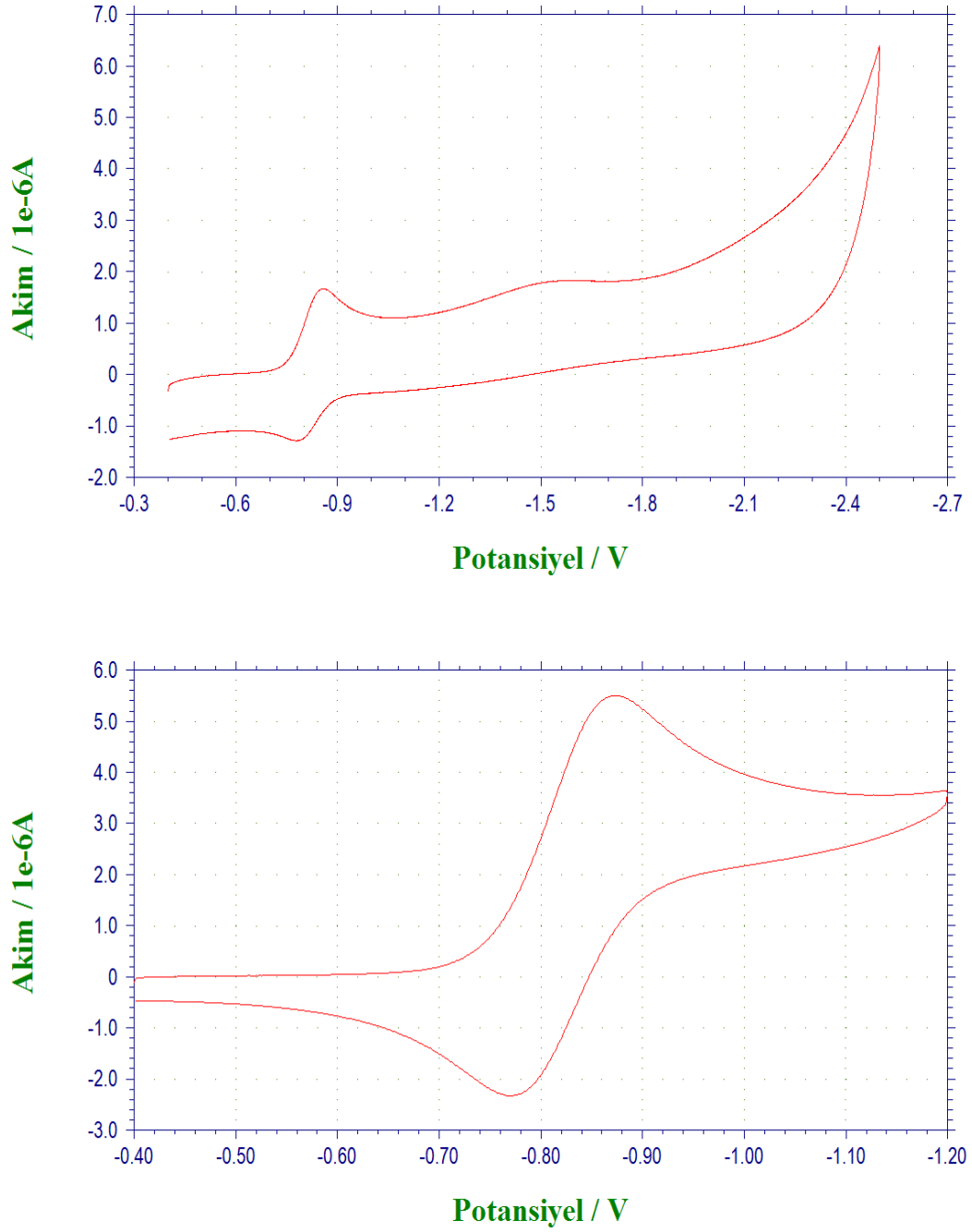
Şekilde görülen voltamogramlar en az 5 farklı tarama hızı için kaydedilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2'de verilmiştir.



**Çizelge 4.2.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan  $\text{Cu}(\text{Arg})_2$  molekülünün 0,1 M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta elde edilen dönüşümlü voltametri sonuçları ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  elektroda karşı)

<b>Cu(Arg)<sub>2</sub></b>	<b>Tarama Hızı</b> (v), mV/s	<b>Katodik Pik Potansiyeli</b> ( $E_p^k$ ), mV	<b>Katodik Pik Akımı</b> $i_p^k$ , $\mu\text{A}$	<b>Anodik Pik Potansiyeli</b> ( $E_p^a$ ), mV	<b>Anodik Pik Akımı</b> $i_p^a$ , $\mu\text{A}$
	10	-857	1,921	-778	1,883
	30	-865	3,530	-776	3,167
	50	-867	5,276	-772	3,483
	70	-869	6,652	-771	3,972
	90	-871	7,066	-768	4,479
	100	-871	7,929	-768	5,009

Şekil 4.4'de  $\text{Ni}(\text{Arg})_2$  kompleks bileşğine ait voltamogramlar verilmiştir.



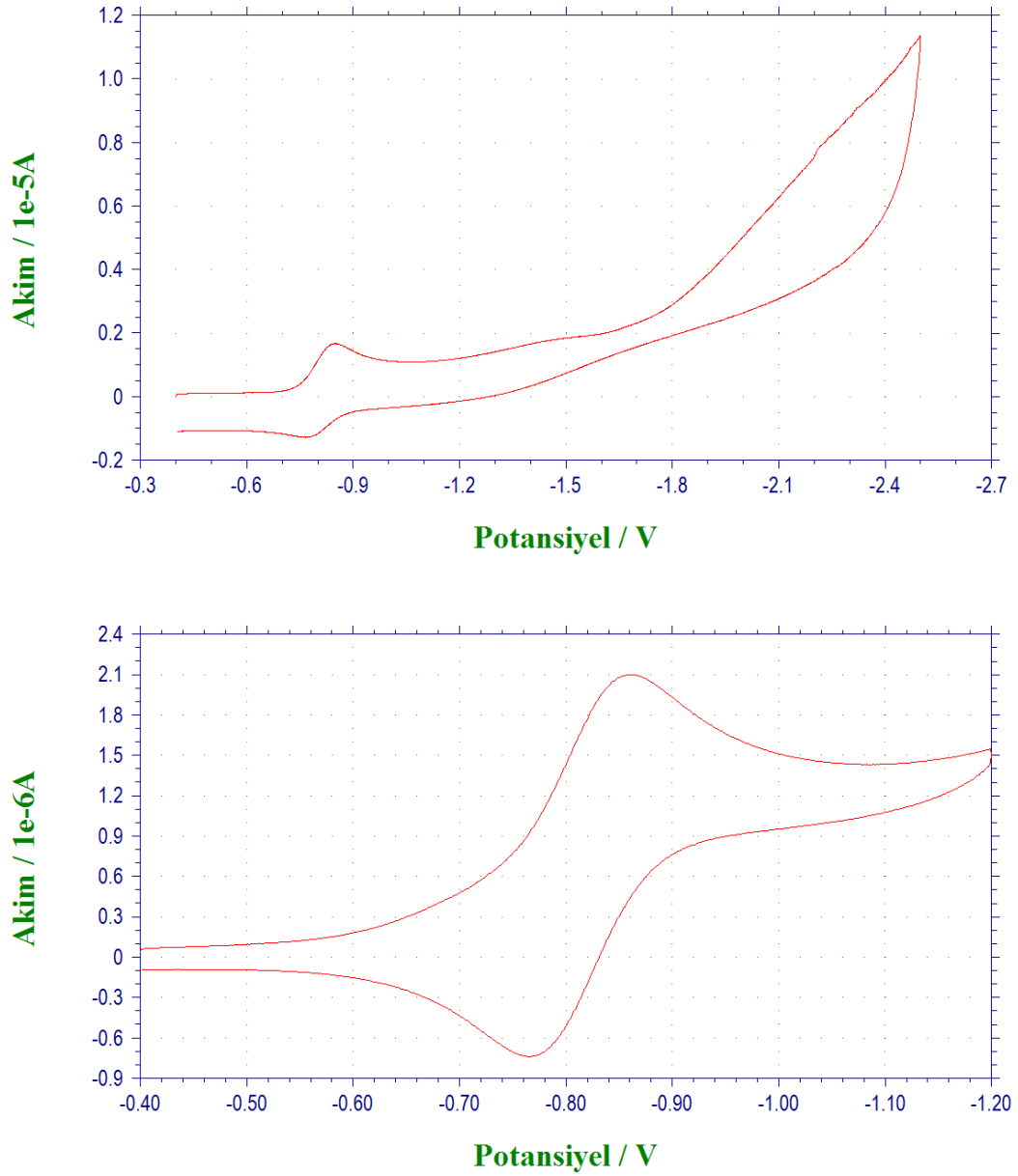
**Şekil 4.4.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan Ni(Arg)<sub>2</sub> molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta elde edilen dönüşümlü voltametri voltamogramları (Üstte verilen geniş aralık, alt kısımda verilen ise daraltılmış aralıkta gerçekleştirilmiştir). (Tarama Hızı (v) : 0,05 V/s, Ag/Ag<sup>+</sup> elektroda karşı)

Şekil 4.4'te görülen voltamogramlar en az 5 farklı tarama hızı için kaydedilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'de verilmiştir.

**Çizelge 4.3.** Derişimi  $1 \times 10^{-4} \text{M}$  olan  $\text{Ni}(\text{Arg})_2$  molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta elde edilen dönüşümlü voltametri sonuçları (Ag/Ag<sup>+</sup> elektroda karşı)

<b>Ni(Arg)<sub>2</sub></b>	<b>Tarama Hızı (v), mV/s</b>	<b>Katodik Pik Potansiyeli (E<sub>p</sub><sup>k</sup>), mV</b>	<b>Katodik Pik Akımı i<sub>p</sub><sup>k</sup>, µA</b>	<b>Anodik Pik Potansiyeli (E<sub>p</sub><sup>a</sup>), mV</b>	<b>Anodik Pik Akımı i<sub>p</sub><sup>a</sup>, µA</b>
	10	-867	1,487	-776	1,237
	30	-872	3,347	-775	2.900
	50	-872	5,288	-769	3,752
	70	-873	6,274	-768	4,564
	90	-875	6,978	-766	5,103
	100	-876	7,359	-765	5,380

Şekil 4.5'de  $\text{Zn}(\text{Arg})_2$  kompleks bileşğine ait voltamogramlar verilmiştir.



**Şekil 4.5.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan  $Zn(Arg)_2$  molekülünün 0,1 M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta elde edilen dönüşümlü voltametri voltamogramları (Üstte verilen geniş aralık, alt kısımda verilen ise daraltılmış aralıkta gerçekleştirilmiştir). (Tarama Hızı ( $v$ ) : 0,05 V/s,  $Ag/Ag^+$  elektroda karşı)

Şekilde görülen voltamogramlar en az 5 farklı tarama hızı için kaydedilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4'de verilmiştir.

**Çizelge 4.4.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan  $Zn(Arg)_2$  molekülünün 0,1 M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta elde edilen dönüşümlü voltametri sonuçları ( $Ag/Ag^+$  elektroda karşı)

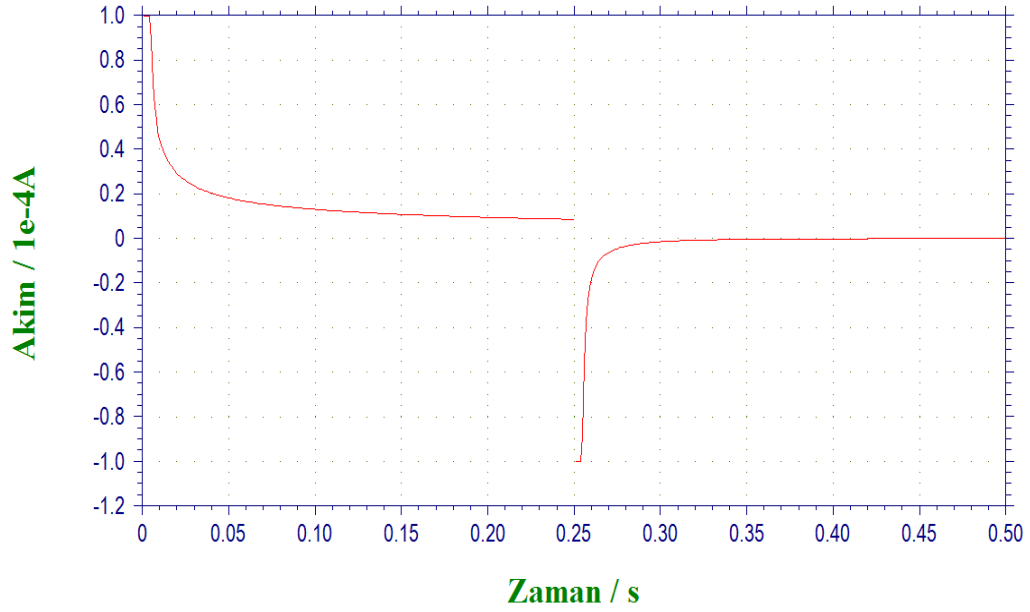
$Zn(Arg)_2$	<b>Tarama Hızı</b> ( $v$ ), mV/s	<b>Katodik Pik Potansiyeli</b> ( $E_p^c$ ), mV	<b>Katodik Pik Akımı</b> $i_p^c$ , $\mu A$	<b>Anodik Pik Potansiyeli</b> ( $E_p^a$ ), mV	<b>Anodik Pik Akımı</b> $i_p^a$ , $\mu A$
	10	-853	2,195	-766	2,522
	30	-859	1,412	766	1,467
	50	-872	3,273	-772	3,133
	70	-867	4,415	-756	4,027
	90	-873	5,202	-750	4,446

#### 4.2. Kronoamperometri (CA) Sonuçları

CV deneylerinde kullanılan örnek düzeneğimizin aynısı kurulduktan sonra 0,1 mM'lık kompleks stok çözeltilerinden 10 mL alınıp cihazın haznesine konularak sistem hazır hale getirilmiştir.

CV deneylerinde elde edilen pik potansiyelleri dikkate alınarak her bir kompleks için başlangıç ( $E_b$ ) ve uygulama potansiyelleri ( $E_{uy}$ ) belirlenmiştir. Artık akım bölgesindeki, voltamogramın yükselmeye başlamadan hemen önceki değer başlangıç potansiyeli, pik potansiyelleri civarındaki birkaç değer ise uygulama potansiyeli olarak seçilmiştir. Seçilen bu değerler cihaza girildikten sonra farklı periyot değerleri kullanılarak akım-zaman grafikleri elde edilmiştir.

Şekil 4.6’da  $\text{Co}(\text{Arg})_2$  kompleksine ait akım-zaman grafiği görülmektedir.



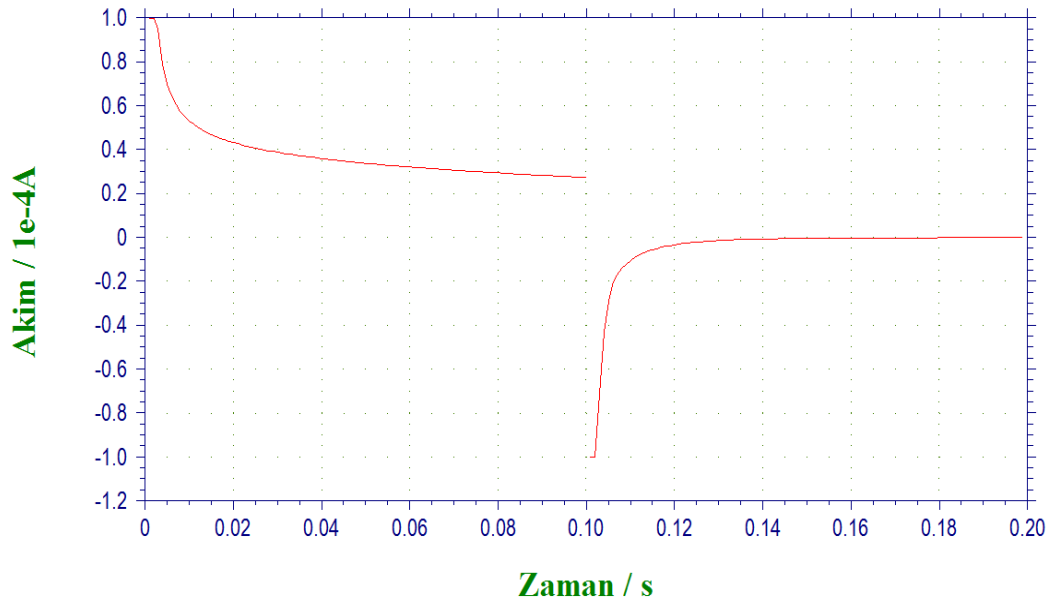
**Şekil 4.6.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan  $\text{Co}(\text{Arg})_2$  molekülünün 0,1 M TBATFB içeren DMSO’daki çözeltisinde GC elektrotta kronoamperometri tekniği ile elde edilen akım-zaman grafiği ( $\tau: 25\text{ms}$ ,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  elektroda karşı)

Yukarıdaki akım-zaman grafiği farklı peryotlar için kaydedilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.5’de gösterilmiştir.

**Çizelge 4.5.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan  $\text{Co}(\text{Arg})_2$  molekülünün 0,1 M TBATFB içeren DMSO’daki çözeltisinde GC elektrotta elde edilen kronoamperometri sonuçları ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  elektroda karşı)

Co(Arg)	Başlangıç Potansiyeli ( $E_b$ ), mV	Uygulama Potansiyeli ( $E_{uy}$ ), mV	Peryot ( $\tau$ ), ms	Cottrel Eğimi ( $S_{cott}$ )	Korelasyon Katsayısı (R)
	-500	-900	10	$4,017 \times 10^{-6}$	0,9998
	-500	-900	25	$3,852 \times 10^{-6}$	0,9999
	-500	-900	50	$4,791 \times 10^{-6}$	0,9999
	-500	-900	75	$4,278 \times 10^{-6}$	0,9999

Şekil 4.7’de  $\text{Cu}(\text{Arg})_2$  kompleksine ait akım-zaman grafiği görülmektedir.



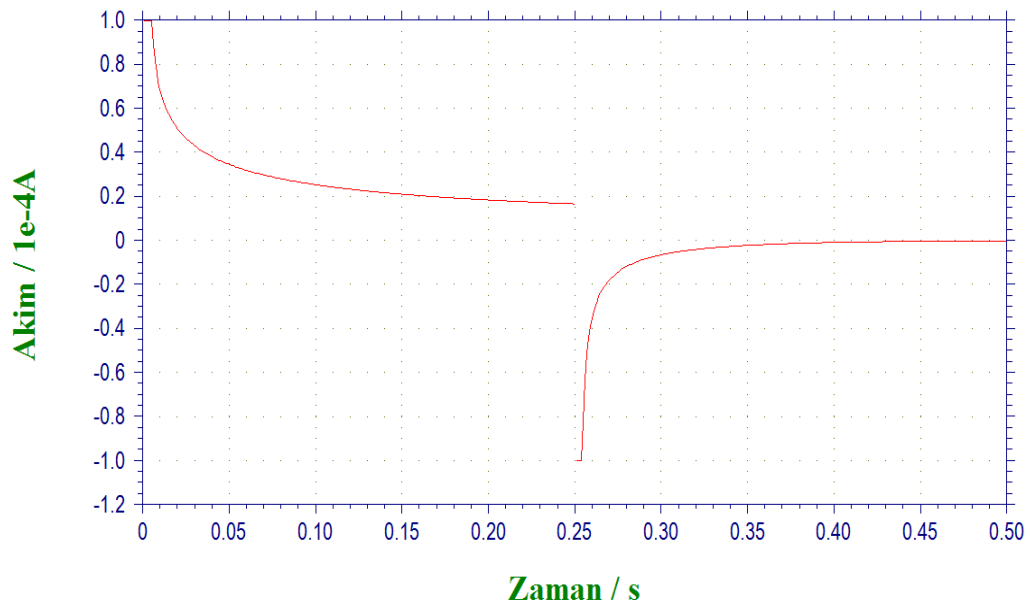
**Şekil 4.7.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan  $\text{Cu}(\text{Arg})_2$  molekülünün 0,1 M TBATFB içeren DMSO’daki çözeltisinde GC elektrotta kronoamperometri tekniği ile elde edilen akım-zaman grafiği ( $\tau$ :10ms ,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  elektroda karşı)

Yukarıda akım-zaman grafiği, farklı peryotlar için kaydedilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.6’da gösterilmiştir.

**Çizelge 4.6.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan  $\text{Cu}(\text{Arg})_2$  molekülünün 0,1 M TBATFB içeren DMSO’daki çözeltisinde GC elektrotta elde edilen kronoamperometri sonuçları ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  elektroda karşı)

$\text{Cu}(\text{Arg})_2$	Başlangıç Potansiyeli ( $E_b$ ), mV	Uygulama Potansiyeli ( $E_{uy}$ ), mV	Peryot ( $\tau$ ), ms	Cottrel Eğimi ( $S_{cott}$ )	Korelasyon Katsayısı (R)
	-600	-900	10	$4,191 \times 10^{-6}$	0,9968
	-600	-900	25	$5,791 \times 10^{-6}$	0,9960
	-600	-900	50	$6,964 \times 10^{-6}$	0,9977

Şekil 4.8’de Ni(Arg)<sub>2</sub> kompleksine ait akım-zaman grafiği görülmektedir.



**Şekil 4.8.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan Ni(Arg)<sub>2</sub> molekülünün 0,1 M TBATFB içeren DMSO’daki çözeltisinde GC elektrotta kronoamperometri tekniği ile elde edilen akım-zaman grafiği ( $\tau$ :25ms , Ag/Ag<sup>+</sup> elektroda karşı)

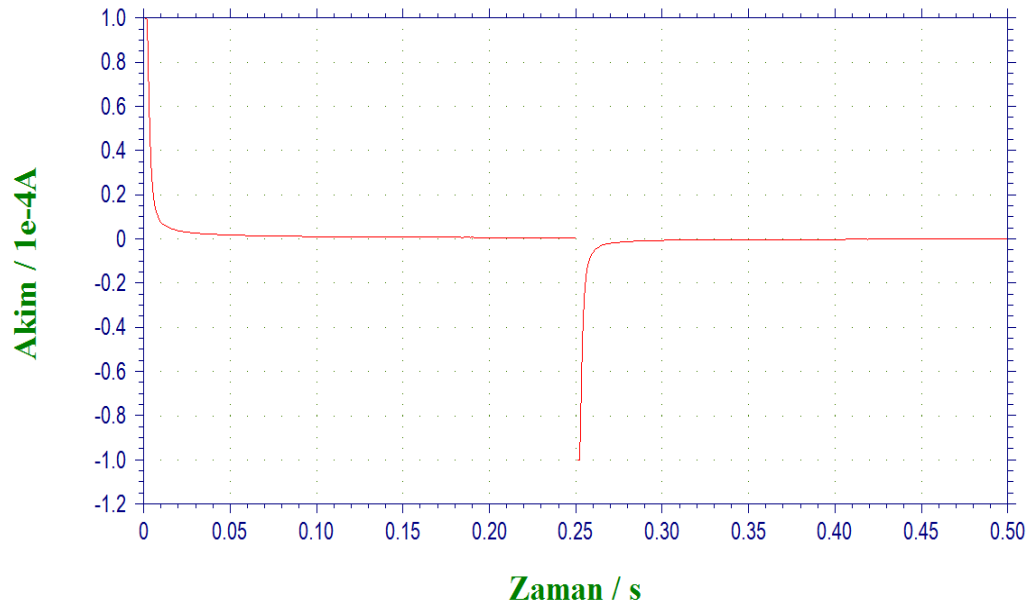
Yukarıda akım-zaman grafiği, farklı peryotlar için kaydedilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.7’de gösterilmiştir.

**Çizelge 4.7.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan Ni(Arg)<sub>2</sub> molekülünün 0,1 M TBATFB içeren DMSO’daki çözeltisinde GC elektrotta elde edilen kronoamperometri sonuçları (Ag/Ag<sup>+</sup> elektroda karşı)

Ni(Arg) <sub>2</sub>	Başlangıç Potansiyeli (E <sub>b</sub> ), mV	Uygulama Potansiyeli (E <sub>uy</sub> ), mV	Peryot ( $\tau$ ), ms	Cottrel Eğimi (S <sub>cott</sub> )	Korelasyon Katsayısı (R)
	-600	-900	10	$6,177 \times 10^{-6}$	0,9995
	-600	-900	25	$7,336 \times 10^{-6}$	0,9998
	-600	-900	50	$6,863 \times 10^{-6}$	0,9999



Şekil 4.9’da  $Zn(Arg)_2$  kompleksine ait akım-zaman grafiği görülmektedir.



**Şekil 4.9.** Derişimi  $1 \times 10^{-4} M$  olan  $Zn(Arg)_2$  molekülünün 0,1M TBATFB içeren DMSO’daki çözeltisinde GC elektrotta kronoamperometri tekniği ile elde edilen akım-zaman grafiği ( $\tau$ :25ms , Ag/Ag<sup>+</sup> elektroda karşı)

Yukarıda akım-zaman grafiği, farklı periyotlar için kaydedilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.8’de gösterilmiştir.

**Çizelge 4.8.** Derişimi  $1 \times 10^{-4} M$  olan  $Zn(Arg)_2$  molekülünün 0,1 M TBATFB içeren DMSO’daki çözeltisinde GC elektrotta elde edilen kronoamperometri sonuçları (Ag/Ag<sup>+</sup> elektroda karşı)

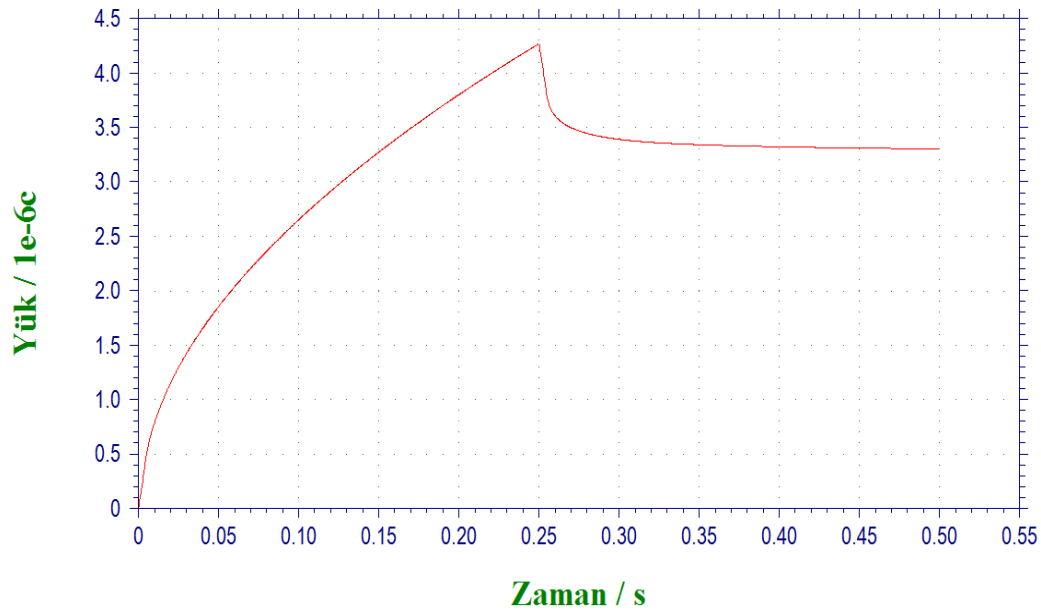
$Zn(Arg)_2$	Başlangıç Potansiyeli ( $E_b$ ), mV	Uygulama Potansiyeli ( $E_{uy}$ ), mV	Peryot ( $\tau$ ), ms	Cottrel Eğimi ( $S_{cott}$ )	Korelasyon Katsayısı (R)
	-600	-900	10	$7,303 \times 10^{-7}$	0,9971
	-600	-900	25	$4,726 \times 10^{-7}$	0,9981
	-600	-900	50	$3,523 \times 10^{-7}$	0,9974

### 4.3. Kronokulometri (CC) Sonuçları

Bu çalışmada da CA deneylerinde olduğu gibi, CV deneylerinde kullanılan örnek düzeneğimizin aynısı kurulduktan sonra 0,1 mM'lık kompleks stok çözeltilerinden 10 mL alınıp cihazın haznesine konularak sistem hazır hale getirilmiştir.

Kronokulometri çalışmalarında her bir kompleks için başlangıç ( $E_b$ ) ve uygulama potansiyeli ( $E_{uy}$ ) belirlenirken, CA deneylerinde olduğu gibi yine ilgili bileşiğin dönüşümlü voltamogramından yararlanılmıştır. CV deneylerinde herhangi bir indirgenmenin olmadığı yani artık akım bölgesindeki ve faradaik akımın ilk gözlemlendiği potansiyelden hemen önceki değer başlangıç potansiyeli olarak, pik potansiyeline yakın birkaç potansiyel ise uygulama potansiyeli olarak seçilmiştir. Seçilen bu değerler kullanılarak farklı periyotlarda yük-zaman grafikleri elde edilmiştir.

Şekil 4.10'da  $Co(Arg)_2$  kompleksine ait yük-zaman grafiği görülmektedir.



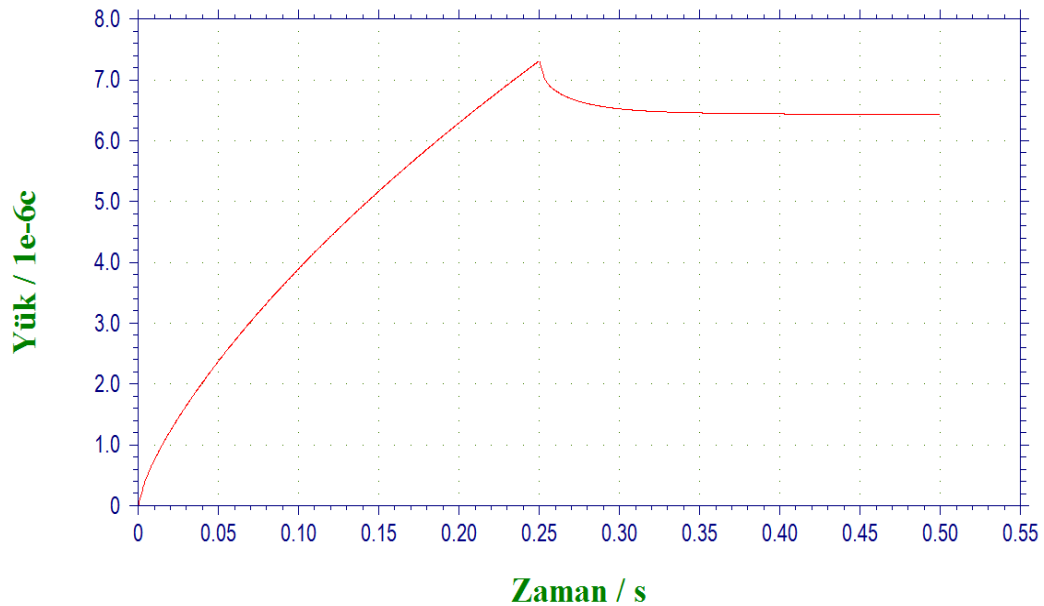
**Şekil 4.10.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan  $Co(Arg)_2$  molekülünün 0,1 M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta kronokulometri tekniği ile elde edilen yük-zaman grafiği ( $\tau:25ms$ ,  $Ag/Ag^+$  elektroda karşı)

Yukarıda yük-zaman grafiği, farklı periyotlar için kaydedilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.9'da gösterilmiştir.

**Çizelge 4.9.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan  $\text{Co}(\text{Arg})_2$  molekülünün 0,1 M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta elde edilen kronokulometri sonuçları ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  elektroda karşı)

$\text{Co}(\text{Arg})_2$	Başlangıç Potansiyeli ( $E_b$ ), mV	Uygulama Potansiyeli ( $E_{uy}$ ), mV	Peryot ( $\tau$ ), ms	$Q \cdot t^{1/2}$ Eğimi	Korelasyon Katsayısı (R)
	-600	-900	10	$8,468 \times 10^{-6}$	1,0000
	-600	-900	25	$8,751 \times 10^{-6}$	0,9999
	-600	-900	50	$8,767 \times 10^{-6}$	0,9999

Şekil 4.11'de  $\text{Cu}(\text{Arg})_2$  kompleksine ait yük-zaman grafiği görölmektedir.



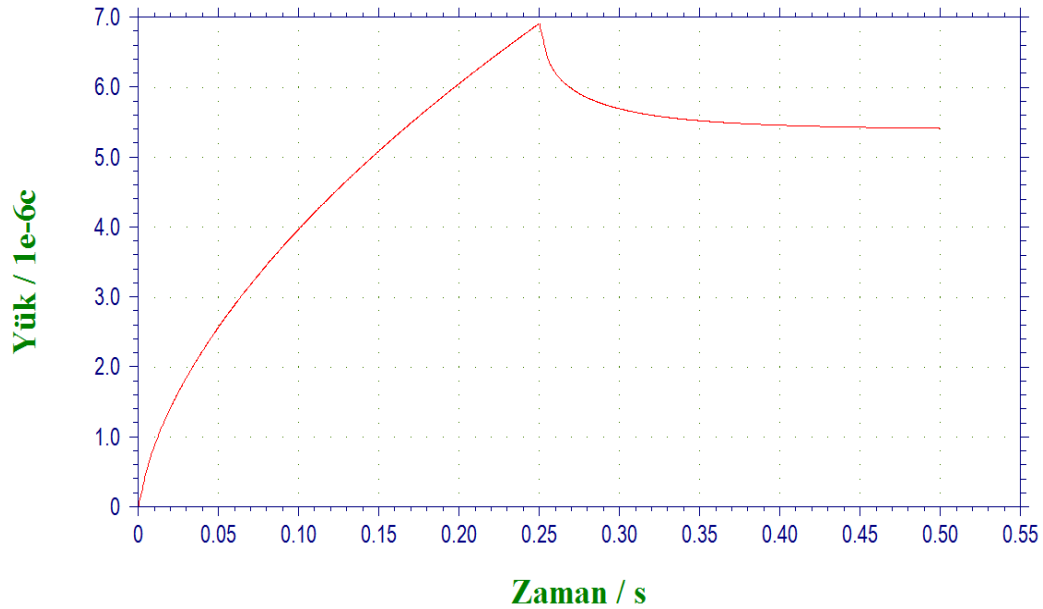
**Şekil 4.11.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan  $\text{Cu}(\text{Arg})_2$  molekülünün 0,1 M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta kronokulometri tekniği ile elde edilen yük-zaman grafiği ( $\tau:25\text{ms}$ ,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  elektroda karşı)

Yukarıda yük-zaman grafiği, farklı periyotlar için kaydedilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.10'da gösterilmiştir.

**Çizelge 4.10.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan  $\text{Cu}(\text{Arg})_2$  molekülünün 0,1 M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta elde edilen kronokulometri sonuçları ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  elektroda karşı)

$\text{Cu}(\text{Arg})_2$	Başlangıç Potansiyeli ( $E_b$ ), mV	Uygulama Potansiyeli ( $E_{uy}$ ), mV	Peryot ( $\tau$ ), ms	$Q \cdot t^{1/2}$ Eğimi	Korelasyon Katsayısı (R)
	-600	-900	1	$1,008 \times 10^{-5}$	0,9998
	-600	-900	25	$1,807 \times 10^{-5}$	0,9996
	-600	-900	50	$1,967 \times 10^{-5}$	0,9997

Şekil 4.12' de  $\text{Ni}(\text{Arg})_2$  kompleksine ait yük-zaman grafiği görülmektedir.



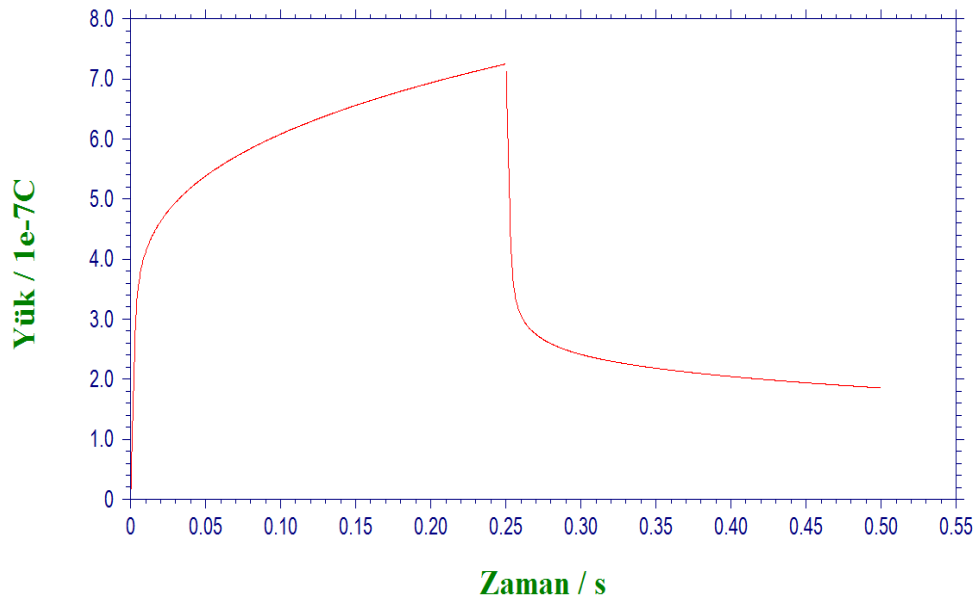
**Şekil 4.12.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan  $\text{Ni}(\text{Arg})_2$  molekülünün 0,1 M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta kronokulometri tekniği ile elde edilen yük-zaman grafiği ( $\tau:25\text{ms}$ ,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  elektroda karşı)

Yukarıda yük-zaman grafiği, farklı periyotlar için kaydedilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.11'de gösterilmiştir.

**Çizelge 4.11.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan  $\text{Ni}(\text{Arg})_2$  molekülünün 0,1 M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta elde edilen kronokulometri sonuçları ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  elektroda karşı)

$\text{Ni}(\text{Arg})_2$	Başlangıç Potansiyeli ( $E_b$ ), mV	Uygulama Potansiyeli ( $E_{uy}$ ), mV	Peryot ( $\tau$ ), ms	$Q \cdot t^{1/2}$ Eğimi	Korelasyon Katsayısı (R)
	-600	-900	10	$1,250 \times 10^{-5}$	0,9996
	-600	-900	25	$1,579 \times 10^{-5}$	0,9999
	-600	-900	50	$1,571 \times 10^{-5}$	0,9999

Şekil 4.13'de  $\text{Zn}(\text{Arg})_2$  kompleksine ait yük-zaman grafiği görülmektedir.



**Şekil 4.13.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan  $\text{Zn}(\text{Arg})_2$  molekülünün 0,1 M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta kronokulometri tekniği ile elde edilen yük-zaman grafiği ( $\tau:25\text{ms}$ ,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  elektroda karşı)

Yukarıda yük-zaman grafiği, farklı peryotlar için kaydedilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.12'de gösterilmiştir.

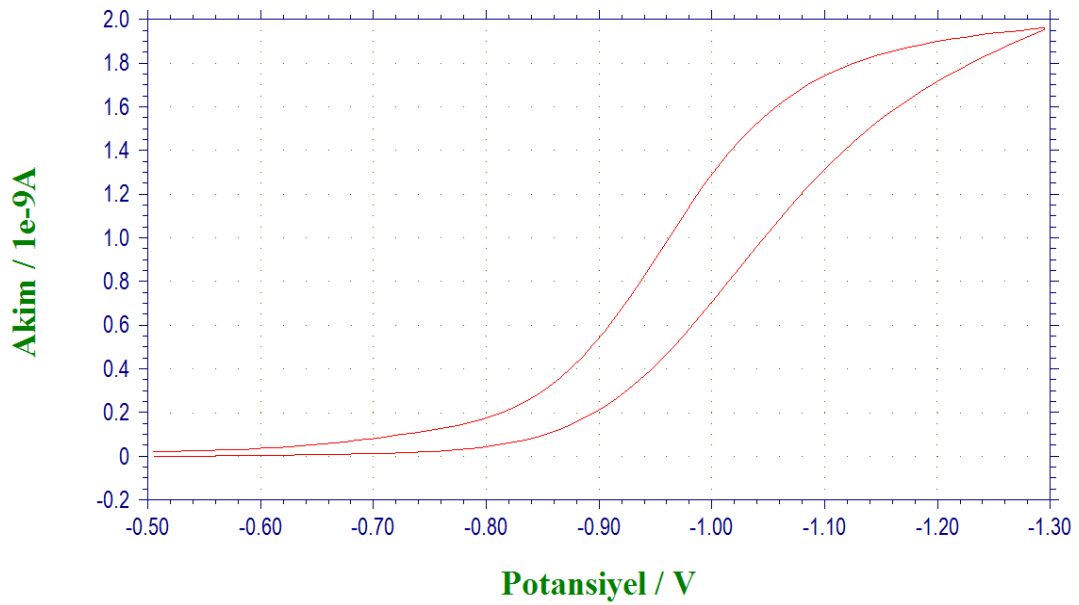
**Çizelge 4.12.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan  $Zn(Arg)_2$  molekülünün 0,1 M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde GC elektrotta elde edilen kronokulometri sonuçları (Ag/Ag+ elektroda karşı)

$Zn(Arg)_2$	Başlangıç Potansiyeli ( $E_b$ ), mV	Uygulama Potansiyeli ( $E_{uy}$ ), mV	Peryot ( $\tau$ ), ms	$Q-t^{1/2}$ Eğimi	Korelasyon Katsayısı (R)
	-600	-900	10	$10,68 \times 10^{-7}$	0,9990
	-600	-900	25	$6,646 \times 10^{-7}$	0,9991
	-600	-900	50	$4,748 \times 10^{-7}$	0,9988

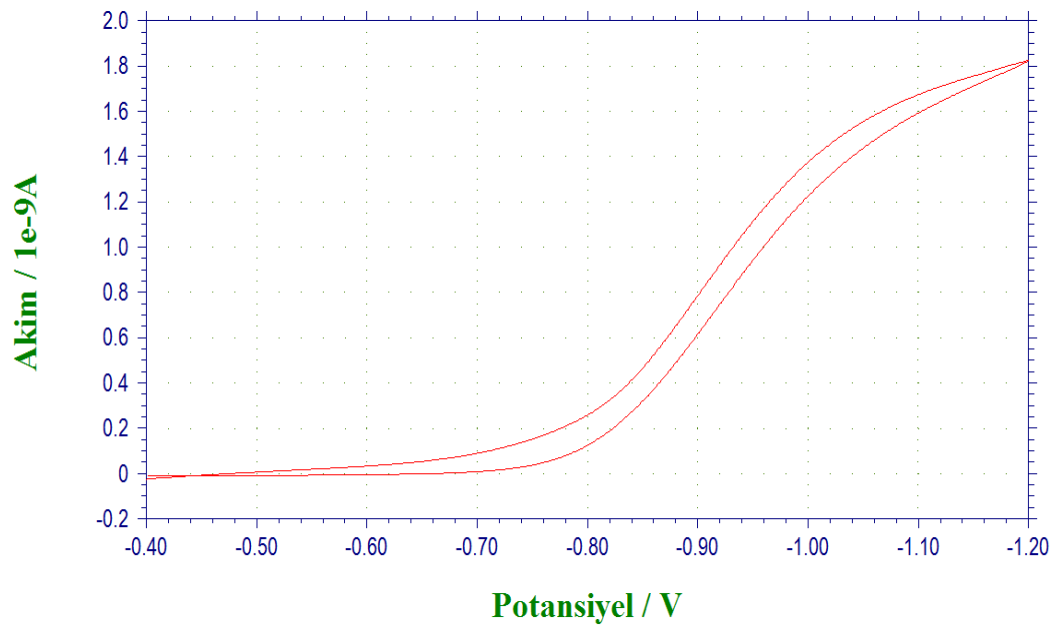
#### 4.4. Ultramikro Elektrotta (UME) Dönüşümlü Voltametri Sonuçları

Bu çalışmada her bir kompleks için 1 mM konsantrasyondaki numuneler 0,1 M TBATFB'nin DMSO ortamında CV yöntemi ile bir ultramikro elektrotta analiz edilmiştir. CV'de çalışılan potansiyel aralığında, ancak nanoamper seviyelerindeki hassasiyette voltamogramlar farklı tarama hızlarında elde edilmiş ve kaydedilmiştir. Her bir kompleks için sınır akımları ölçülüp n ve D değerlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

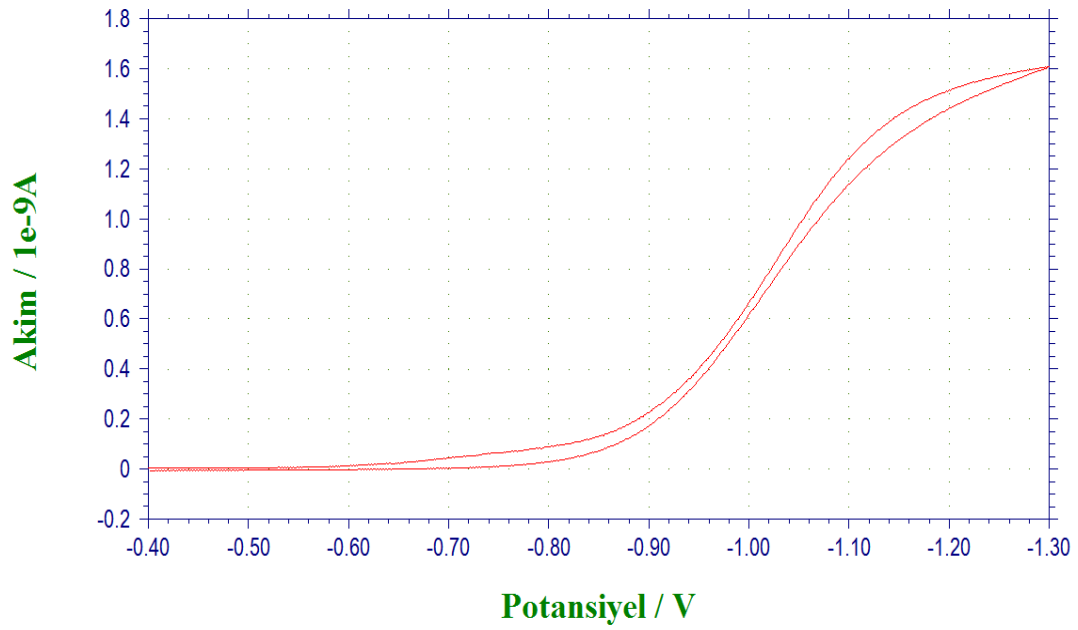
Aşağıda verilen Şekil 4.14 – Şekil 4.18'de sırasıyla  $Co(Arg)_2$ ,  $Cu(Arg)_2$ ,  $Ni(Arg)_2$ ,  $Zn(Arg)_2$  ve standart referans madde olarak kullanılan ferrosen çözeltilerine ait, platin UME ile alınan potansiyel-akım grafikleri görülmektedir.



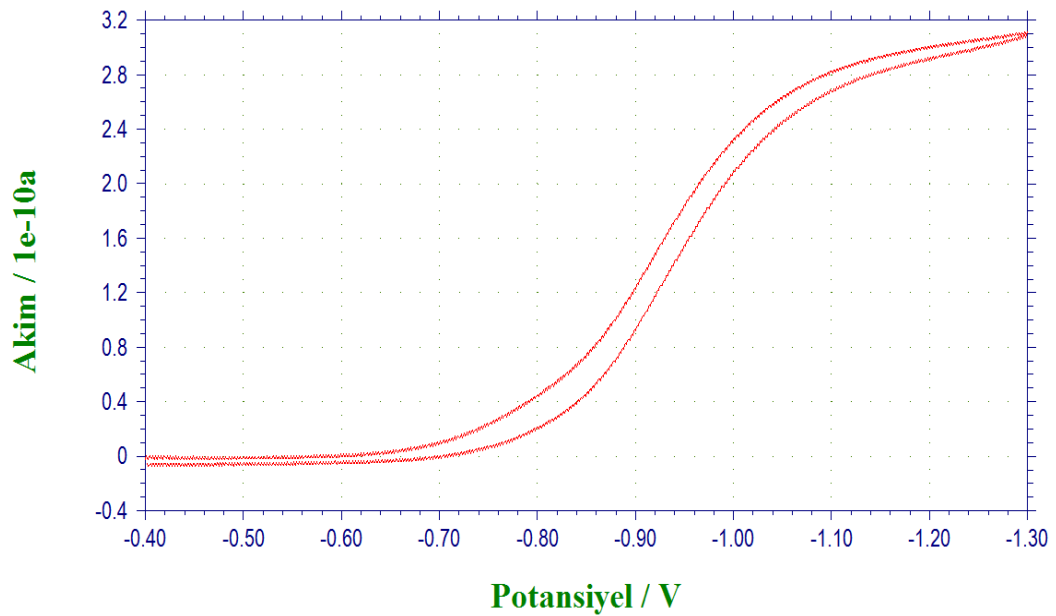
**Şekil 4.14.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan  $\text{Co}(\text{Arg})_2$  molekülünün 0,1 M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde Pt UME' de elde edilen dönüşümlü voltametri voltamogramı (Tarama Hızı (v) : 0,05 V/s, Ag/Ag<sup>+</sup> elektroda karşı)



**Şekil 4.15.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan  $\text{Cu}(\text{Arg})_2$  molekülünün 0,1 M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde Pt UME' de elde edilen dönüşümlü voltametri voltamogramı (Tarama Hızı (v) : 0,05 V/s, Ag/Ag<sup>+</sup> elektroda karşı)

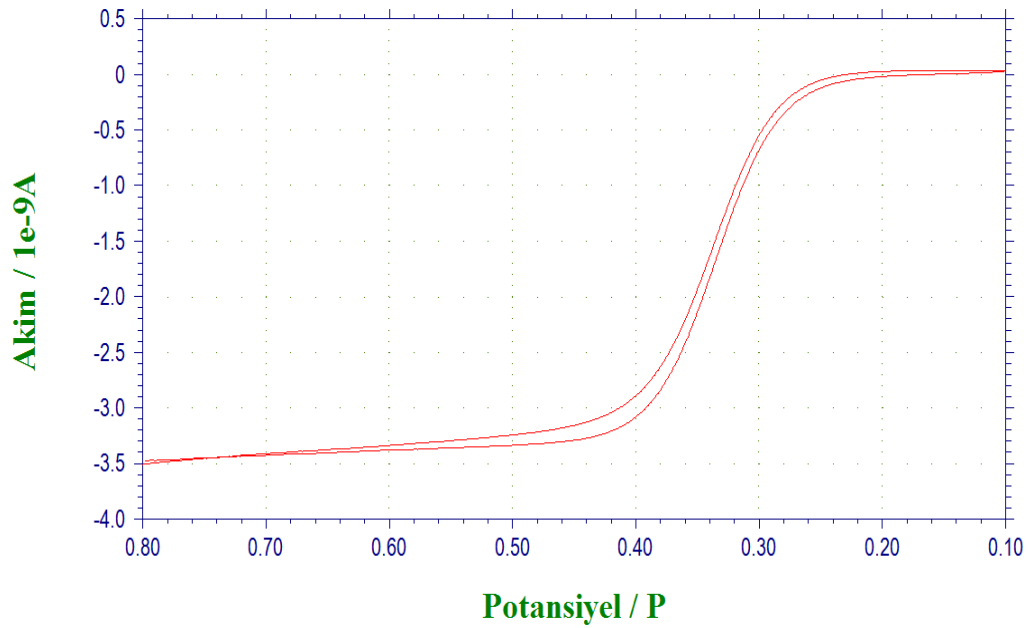


**Şekil 4.16.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan  $\text{Ni}(\text{Arg})_2$  molekülünün 0,1 M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde Pt UME'de elde edilen dönüşümlü voltametri voltamogramı (Tarama Hızı ( $v$ ) : 0,03 V/s, Ag/Ag<sup>+</sup> elektroda karşı)



**Şekil 4.17.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan  $\text{Zn}(\text{Arg})_2$  molekülünün 0,1 M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde Pt UME'de elde edilen dönüşümlü voltametri voltamogramı (Tarama Hızı ( $v$ ) : 0,03 V/s, Ag/Ag<sup>+</sup> elektroda karşı)





**Şekil 4.18.** Derişimi 1 mM olan Ferrosen molekülünün 0,1 M TBATFB içeren Asetonitril çözeltisinde Pt UME ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı (Tarama Hızı (v) : 0,03 V/s, Ag/Ag<sup>+</sup> elektroda karşı)

Yukarıda verilen voltamogramlardan yararlanarak elde edilen sınır akım değerlerinin gösteren çizelge aşağıda verilmiştir.

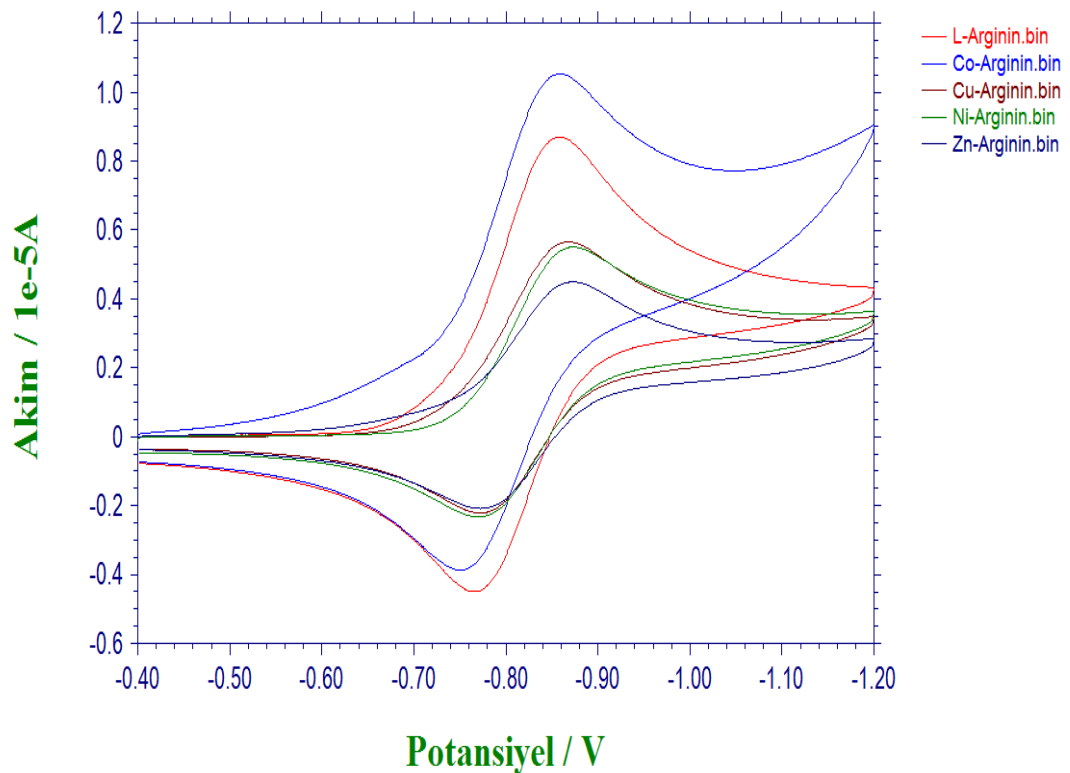
**Çizelge 4.13.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan Co(Arg)<sub>2</sub>, Cu(Arg)<sub>2</sub>, Ni(Arg)<sub>2</sub>, Zn(Arg)<sub>2</sub> moleküllerinin DMSO ortamında UME'de elde edilen CV sınır akım değerleri ve yarı dalga potansiyelleri

Kompleks Çeşidi	Yarı Dalga Potansiyeli (E <sub>w</sub> ), mV	Sınır Akım Değeri (İ <sub>ss</sub> ), nA
Co(Arg) <sub>2</sub>	-955	1,378
Ni(Arg) <sub>2</sub>	-900	1,201
Cu(Arg) <sub>2</sub>	-1203	1,205
Zn(Arg) <sub>2</sub>	-919	0,227

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

### 5.1. L-Arginin ve Komplekslerinin İndirgenmesi

Bu bölümde deneylerden elde edilen ve önceki bölümde verilmiş olan deneysel bulgular, incelenen kimyasal bileşikler için ayrı ayrı ve birlikte değerlendirilmektedir. Öncelikle koordinasyon bileşiklerinde ligand olarak kullanılan L-Arginine ait potansiyel değerleri, sırasıyla Co, Cu, Ni ve Zn metalleriyle oluşturduğu kompleks bileşikler için elde edilen potansiyel değerleri ile karşılaştırılmıştır. Aynı zamanda merkez atomunun değişmesi ile potansiyel değerlerinde bir değişim meydana gelip gelmediği tespit edilmiştir. Şekil 5.1'de L-Arginin ve L-Arginin'in Co, Cu, Ni ve Zn metalleriyle oluşturduğu kompleks bileşiklerin aynı tarama hızındaki voltamogramları birarada verilmiştir.



**Şekil 5.1.** L-Arginin ve L-Arginin'in Co, Cu, Ni ve Zn metalleriyle oluşturduğu kompleks bileşiklerin 50 mV/s tarama hızındaki voltamogramları

Çizelge 5.1'de hem ligandın hem de çeşitli komplekslerinin aynı tarama hızında elde edilen voltamogram sonuçları görülmektedir.

**Çizelge 5.1.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan L-Arginin ve L-Argininin Co, Cu, Ni ve Zn metalleriyle oluşturduğu kompleks bileşiklerin 0,1 M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde ve GC elektrotta, 50mV/s tarama hızında CV deneylerinden elde edilen voltamogram sonuçları

Bileşik Adı	Katodik Pik Potansiyeli ( $E_p^k$ ), mV	Katodik Pik Akımı $i_p^k$ , $\mu A$	Anodik Pik Potansiyeli ( $E_p^a$ ), mV	Anodik Pik Akımı $i_p^a$ , $\mu A$
L-Arginin	-857	8,203	-766	6,544
Co(Arg) <sub>2</sub>	-860	6,933	-750	5,423
Cu(Arg) <sub>2</sub>	-867	5,276	-772	3,483
Ni(Arg) <sub>2</sub>	-872	5,288	-769	3,752
Zn(Arg) <sub>2</sub>	-872	3,273	-772	3,133

Şekil 5.1 ve Çizelge 5.1'de verilen sonuçlara göre L-Arginin bileşiği tek başına veya bir geçiş metaliyle kompleks bileşik halinde iken benzer elektrokimyasal davranış göstermektedir. Gerek L-Arginin gerekse kompleksleri yaklaşık -860 mV civarında bir indirgenme piki vermektedir. Aynı zamanda bu indirgenme pikine karşılık gelen, dönüşümlü voltamogramın ters taramasında belirlenen ve yaklaşık -750 mV civarında gözlenen bir de yükseltgenme piki mevcuttur. Şekil olarak birbirine benzer ve potansiyel değeri olarak da birbirine yakın olmasına rağmen, L-Arginin ve metal komplekslerinin potansiyel değeri ve pik akımı değeri az da olsa birbirinden farklıdır.

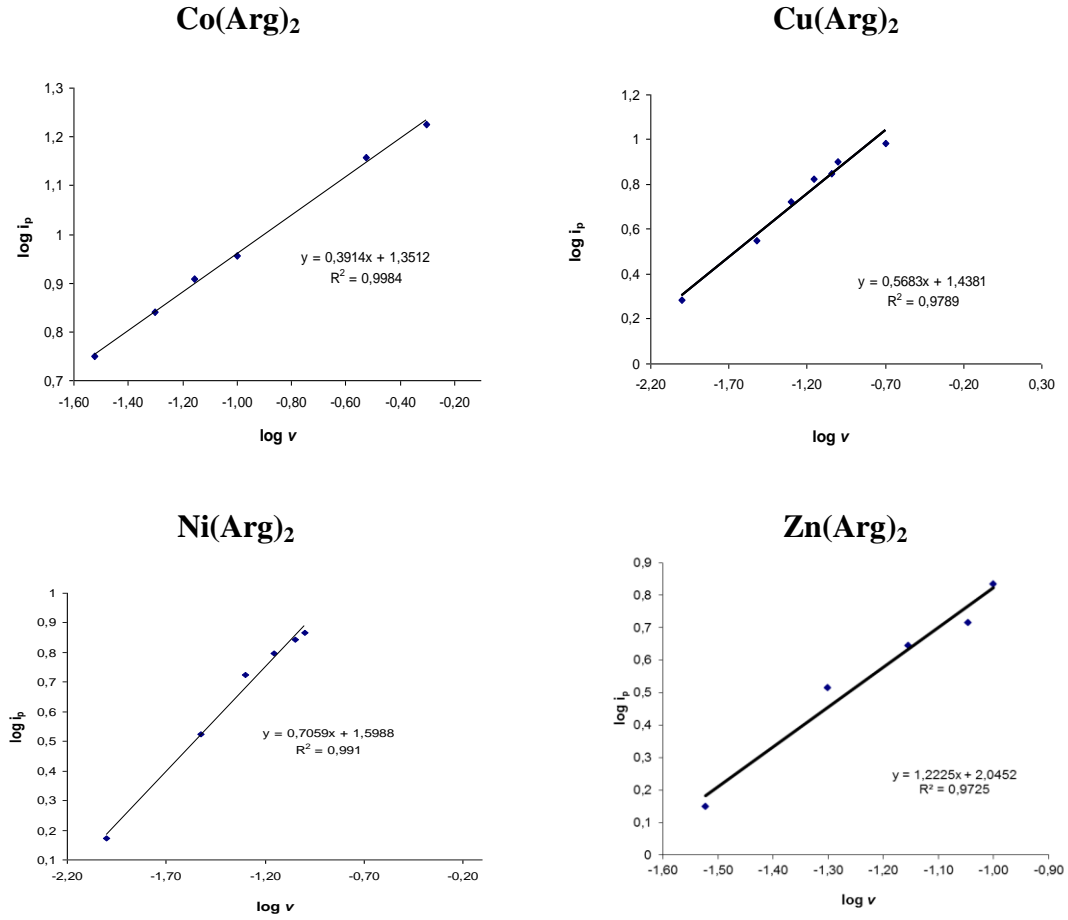
Çizelge 5.1'den görüldüğü gibi genel olarak kompleks halindeki L-Arginin serbest haldekine göre daha zor indirgenmektedir. Serbest haldekine göre indirgenme potansiyelleri metalden metale az da olsa farklılık göstermesine rağmen genel olarak daha negatif değerlere kaymaktadır. Bu durum L-Arginin bileşiğinin bir metal ile koordine olarak oluşturduğu kompleks yapısında var olan çok sayıdaki hidrojen bağları ve ikincil etkileşimler vasıtasıyla biraz daha kararlı bir yapıya sahip olduğunun bir göstergesidir.

## 5.2. Arginin Komplekslerinin Adsorplanma Özelliklerinin İncelenmesi

Büyük molekül yapısına sahip maddelerin elektrokimyasal davranışlarında adsorpsiyon etkisi mutlaka göz önünde bulundurulmalıdır. Çünkü makro moleküler maddelerin çoğunluğu elektrokimyasal olaylarda çalışma elektroduna adsorbe olur. Adsorpsiyon söz konusu olduğunda difüzyon eşitliklerinden sapmalar meydana gelir.

Adsorpsiyonu anlamak için birinci yol dönüşümlü voltamogramlardaki piklerdir. Kuvvetli bir adsorpsiyon varsa difüzyon pikinden önce yada sonra daha sönük ön veya arka pikler görülür. Bu durumda adsorpsiyon varlığı kolayca anlaşılır. Ancak kuvvetli bir adsorpsiyon yoksa (zayıf adsorpsiyon durumu) adsorpsiyon piki difüzyon piki ile çakışır ve voltamogramda görülmez. Bu durumda ilk yapılması gereken test “ $\log i_p - \log v$ ” grafiğinin eğimini kontrol etmektir. Ürün veya reaktant zayıf bir şekilde adsorbe olursa CV’ de pik akımı tarama hızının karekökü ile orantılı olarak değişmez ve “ $\log i_p - \log v$ ” grafiğinin eğimi 0,5’ten daha büyük bir değer alır (Bard ve Faulkner, 2001).

İncelemesini yaptığımız komplekslerde ön pik ya da arka pik gözlenmemiştir. Adsorpsiyonu belirlemek için komplekslerin “ $\log i_p - \log v$ ” grafiklerinden yararlanılmıştır. Şekil 5.2’de incelenen kompleks bileşikler için elde edilen “ $\log i_p - \log v$ ” grafikleri görülmektedir.



**Şekil 5.2.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan sırasıyla  $\text{Co}(\text{Arg})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{Arg})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{Arg})_2$  ve  $\text{Zn}(\text{Arg})_2$  komplekslerinin 0,1 M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde ve GC elektrotta CV deneylerinden elde edilen  $\log i_p$  değerlerinin  $\log v$  değerleri ile değişimi ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ )

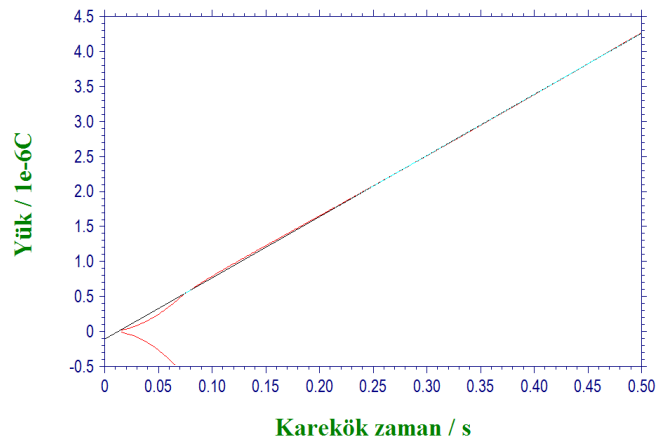
Yukarıda verilen grafiklerin eğimleri, korelasyon katsayıları, başlangıç ve geri dönüş potansiyelleri Çizelge 5.2'de verilmiştir.

**Çizelge 5.2.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan L-Argininin Co, Cu, Ni ve Zn metalleriyle oluşturduğu kompleks bileşiklerin, 0,1 M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde elde edilen voltampgramların “ $\log i_p$ - $\log v$ ” grafiklerinin eğimleri, korelasyon katsayıları, başlangıç ve geri dönüş potansiyelleri

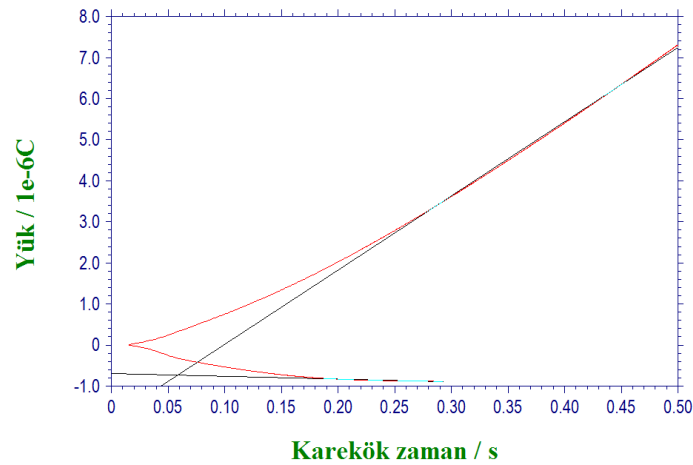
<b>Kompleks Adı</b>	<b>Başlangıç Potansiyeli (<math>E_b</math>), mV</b>	<b>Geri Dönüş Potansiyeli (<math>E_{uy}</math>), mV</b>	<b>Grafik Eğimi</b>	<b>Korelasyon Katsayısı (R)</b>
<b>Co(Arg)<sub>2</sub></b>	-400	-1200	0,3914	0,9991
<b>Cu(Arg)<sub>2</sub></b>	-400	-1200	0,5683	0,9893
<b>Ni(Arg)<sub>2</sub></b>	-400	-1200	0,7059	0,9954
<b>Zn(Arg)<sub>2</sub></b>	-400	-1200	1,2225	0,9862

Çizelge 5.2’de verilmiş olan sonuçlardan, Co(Arg)<sub>2</sub> ve Cu(Arg)<sub>2</sub> kompleks bileşiklerinin camısı karbon yüzeyine adsorplanmadığı sonucu çıkarılmıştır. Bununla birlikte Ni(Arg)<sub>2</sub> bileşiğine ait “ $\log i_p$ - $\log v$ ” grafiğinin eğimi 0,5’den bir miktar büyük (yaklaşık 0,7) bulunmuştur. Ancak bu değer adsorpsiyonun varlığını tam olarak göstermemektedir. Başka bir ifade ile Arginin molekülünün Co, Cu ve Ni ile oluşturduğu komplekslerin elektrot yüzeyine adsorbe olmadığı tespit edilmiştir. Ancak Zn(Arg)<sub>2</sub> kompleksi için durum biraz farklıdır. Yine Çizelge 5.2’den görüldüğü gibi Zn(Arg)<sub>2</sub> kompleksi için elde edilen “ $\log i_p$ - $\log v$ ” grafiğinin eğimi 1’in üzerinde bir değerdedir (yaklaşık 1,2). Bu sonuç incelenen molekülün kuvvetli bir şekilde elektrot yüzeyine adsorbe olduğunu göstermektedir. Moleküllerin aynı elektrot yüzeyine adsorpsiyon davranışlarının farklı olması, merkez atomunun Lewis asidi özelliklerinin ve molekül kütlelerinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Özellikle Zn<sup>+2</sup> katyonu, d<sup>10</sup> elektron düzeninde olduğundan diğer metallerin.(Co<sup>+2</sup>:d<sup>7</sup>, Ni<sup>+2</sup>:d<sup>8</sup>, Cu<sup>+2</sup>:d<sup>9</sup>) oluşturduğu komplekslerden daha çok pozitif yük değerine sahiptir Böylece negatif yüklü elektrot yüzeyine elektrostatik çekim kuvvetinin de yardımıyla daha güçlü tutunmaktadır. Ayrıca Zn(Arg)<sub>2</sub> kompleksinin molekül ağırlığı (570,87 g/mol) diğer komplekslerin hepsinden önemli ölçüde daha büyüktür.

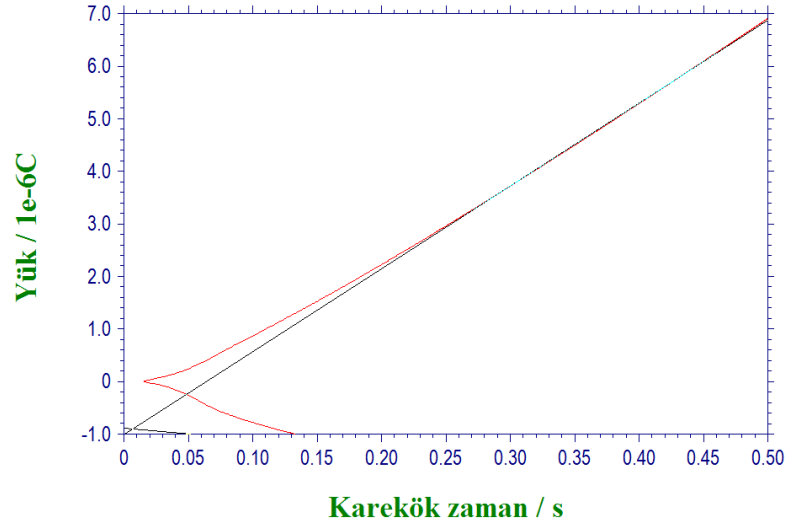
CV tekniği yardımıyla elde edilen sonuçlar CC tekniği ile elde edilen sonuçlarla uyum içerisindedir. Bilindiği gibi adsorpsiyon incelemesi kronokulometri ile de yapılabilmektedir. İncelediğimiz komplekslerin “ $Q-t^{1/2}$ ” grafiğinin yorumlanması ile de adsorpsiyonun kalitatif ve kantitatif olarak belirlenmesi mümkündür. Belirgin bir adsorpsiyonun mevcut olması elektrodun yüklenmesinden kaynaklanan çift tabakanın yükünü etkilemektedir. Şekil 5.3 –Şekil 5.6’daki grafiklerde sırasıyla Co, Cu, Ni, Zn metallerinin Arginin ile oluşturduğu komplekslerinin “ $Q-t^{1/2}$ ” grafikleri verilmiştir.



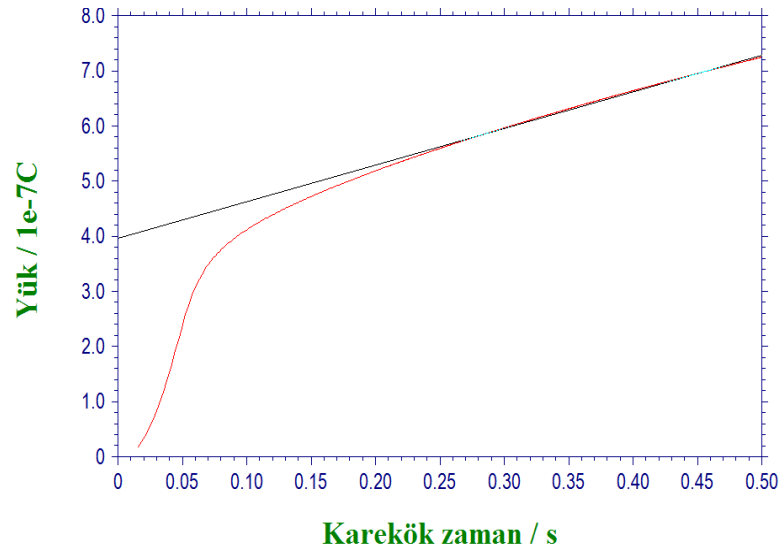
**Şekil 5.3.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan  $\text{Co}(\text{Arg})_2$  molekülünün 0,1 M TBATFB içeren DMSO’daki çözeltisinde ve GC elektrotta CC deneylerinden elde edilen sonuçlarla çizilen “ $Q-t^{1/2}$ ” grafiği



**Şekil 5.4.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan  $\text{Cu}(\text{Arg})_2$  molekülünün 0,1 M TBATFB içeren DMSO’daki çözeltisinde ve GC elektrotta CC deneylerinden elde edilen sonuçlarla çizilen “ $Q-t^{1/2}$ ” grafiği



**Şekil 5.5.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan Ni(Arg)<sub>2</sub> molekülünün 0,1 M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde ve GC elektrotta CC deneylerinden elde edilen sonuçlarla çizilen “Q-  $t^{1/2}$ ” grafiği



**Şekil 5.6.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan Zn(Arg)<sub>2</sub> molekülünün 0,1 M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde ve GC elektrotta CC deneylerinden elde edilen sonuçlarla çizilen “Q-  $t^{1/2}$ ” grafiği

Şekil 5.3- Şekil 5.6 arasındaki grafiklerin değerleri Çizelge 5.3'te verilmiştir.



**Çizelge 5.3.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan L-Argininin Co, Cu, Ni ve Zn metalleriyle oluşturduğu kompleks bileşiklerin, 0,1 M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde ve GC elektrotta, CC den elde edilen sonuçlarla çizilen “  $Q-t^{1/2}$  ” grafiklerinin eğimleri, korelasyon katsayıları ve eksen kesim noktaları

<b>Kompleks Adı</b>	<b>Eğim <math>\times 10^{-6}</math></b>	<b>Kesim Noktası <math>\times 10^{-6}</math></b>	<b>Korelasyon Katsayısı (R)</b>
<b>Co(Arg)<sub>2</sub></b>	8,751	-1,132	0,9999
<b>Cu(Arg)<sub>2</sub></b>	18,070	-1,789	0,9996
<b>Ni(Arg)<sub>2</sub></b>	15,790	-1,011	0,9999
<b>Zn(Arg)<sub>2</sub></b>	0,646	0,396	0,9991

Şekillerden ve Çizelge 5.3’de verilen değerlerden de görüldüğü gibi Co, Cu ve Ni komplekslerine ait kronokulometrik çalışmada,  $Q-t^{1/2}$  grafiklerinin kesim noktaları negatif değeri göstermektedir. İdeal durumda bu eğrinin yük eksenini kesim noktasının “0” olması gerekir ancak gerçek deneylerde teorik deneylerden bir miktar sapmalar gözlenebilmektedir. Burada olduğu gibi negatif değerlerin elde edilmesi yüzeyde herhangi bir maddenin bulunmadığını ve dolayısıyla çift tabakanın yükünün etkilenmediğini göstermektedir. Ancak Şekil 5.6’da da açık bir şekilde görüldüğü gibi Zn(Arg)<sub>2</sub> kompleksine ait  $Q-t^{1/2}$  grafiğı önemli ölçüde pozitif bir kesim noktasına sahiptir. Bu durum, çift tabakanın yükünün arttığını yani yüzeyde bulunan farklı bir maddenin varlığını göstererek adsorpsiyonun bir kanıtı olarak sunulabilir.

### **5.3. Arginin Komplekslerinin Elektrot Reaksiyonlarında n ve D Değerlerinin Hesaplanması**

Difüzyon katsayısı ve aktarılan elektron sayısı hesaplaması Baranski ve arkadaşlarının geliştirmiş olduğu yöntemle göre yapılmıştır (Baranski ve ark., 1985). Bu yöntemde hem incelenen madde için hem de standart bir medyatör olarak Ferrosen için, kronoamperometri tekniğı ile elde edilen verilerden Cottrel eğimleri,

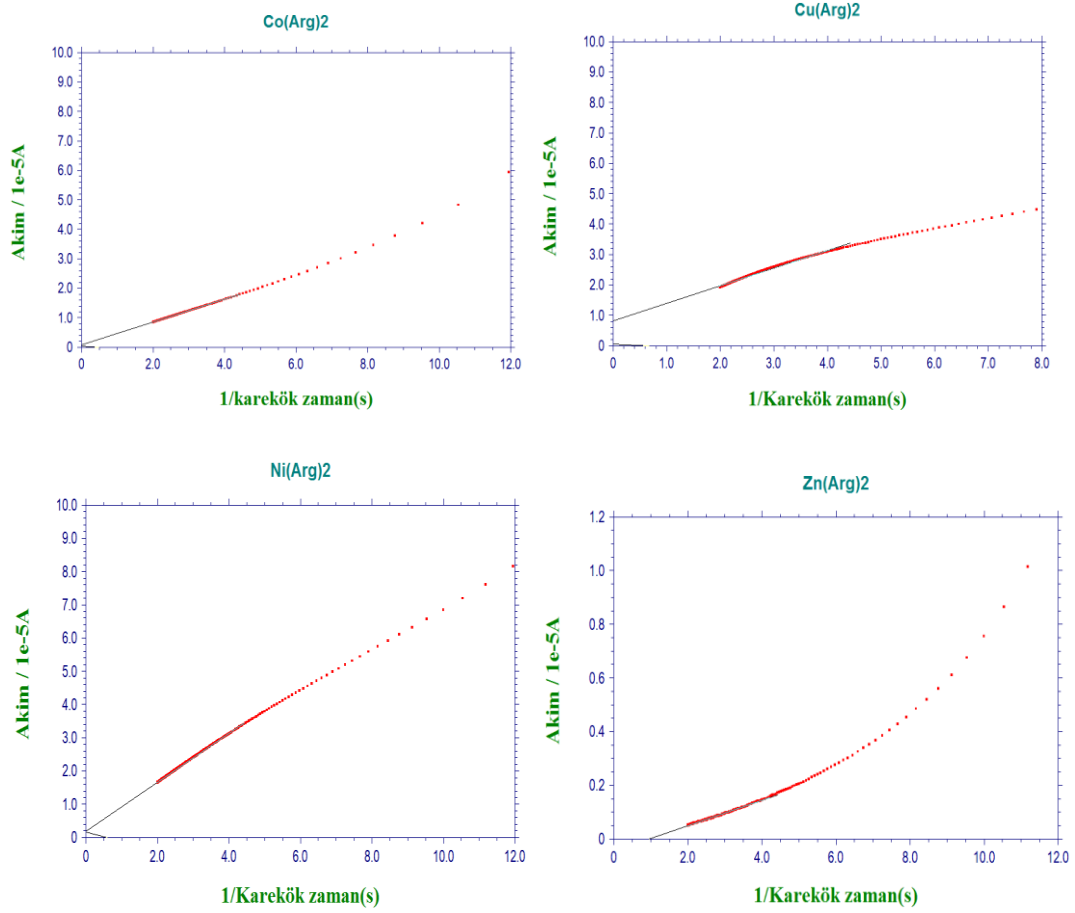
ultramikro elektrotun kullanıldığı dönüşümlü voltametri deneylerinde ölçülen sınır akımları kullanılmaktadır. Aşağıda verilen eşitlikler yardımıyla “n” ve “D”değerleri hesaplanır.

$$n = \frac{n_s S_s^2 i_s C_s}{S_s^2 i C} \quad (5.1)$$

$$D = \frac{D_s S_s^2 i^2}{S^2 i_s} \quad (5.2)$$

Eşitlik 5.1 ve Eşitlik 5.2’de verilen “n<sub>s</sub>, S<sub>s</sub>, C<sub>s</sub>, D<sub>s</sub>, i<sub>s</sub>” değerleri sırasıyla standart maddenin (ferrosen) aktarılan elektron sayısı, Cottrel eğimi, derişim (mol/ml), difüzyon katsayısı ve UME’deki sınır akımıdır. Bununla birlikte “n, S, C, D, i” değerleri ise incelenen maddeye ait sırasıyla aktarılan elektron sayısı, Cottrel eğimi, derişim (mol/ml), difüzyon katsayısı ve UME deki sınır akımıdır.

Şekil 5.7’de incelenen komplekslerinin kronoamperometri çalışmalarından elde edilen “i-1/t<sup>1/2</sup>” grafikleri görülmektedir. Grafiklerden de görüldüğü gibi bütün arginin kompleksleri için yüksek korelasyon katsayısına sahip, doğrusal sonuçlar elde edilmiştir.



**Şekil 5.7.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan sırasıyla L-Argininin Co, Cu, Ni ve Zn metalleriyle oluşturduğu kompleks bileşiklerin, 0,1 M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde ve GC elektrotta, CA'dan elde edilen sonuçlarla çizilen “ $i-t^{1/2}$ ” grafikleri

İncelenen komplekslerin, aktarılan elektron sayısı ve difüzyon katsayısı hesaplamasında standart maddenin “n ve D” değerlerinin kesinliği çok önemlidir. Susuz ortamda ferrosen için yapılan çalışmalarda aktarılan elektron sayısı (n) 1, difüzyon katsayısı (D) da  $1,80 \times 10^{-5}$  olarak tespit edilmiştir (Gökmeşe ve ark., 2005).

Çizelge 5.4'te incelenen maddelerin Cottrel eğimleri, UME'deki sınır akımları ile Baranski ve arkadaşlarının geliştirmiş olduğu eşitlikler kullanılarak hesaplanmış olan aktarılan elektron sayısı, difüzyon katsayısı değerleri verilmektedir.

**Çizelge 5.4.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan L-Argininin Co, Cu, Ni ve Zn metalleriyle oluşturduğu kompleks bileşiklerin 0,1 M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde CA tekniği ile farklı peryotlarda elde edilen Cottrel eğim ortalaması ve CV tekniği ile UME kullanılarak farklı tarama hızlarında elde edilen sınır akım değeri ortalaması, aktarılan elektron sayısı, difüzyon katsayısı

<b>Kompleks Adı</b>	<b>Cottrel Eğim Ortalaması <math>\times 10^{-6}</math></b>	<b>Sınır Akım Ortalaması <math>\times 10^{-10}</math></b>	<b>Aktarılan Elektron Sayısı (n)</b>	<b>Difüzyon Katsayısı (D) <math>\times 10^{-6}</math></b>
<b>Co(Arg)<sub>2</sub></b>	4,791	6,914	0,76 (~1)	2,69
<b>Cu(Arg)<sub>2</sub></b>	5,648	5,886	1,17(~1)	1,49
<b>Ni(Arg)<sub>2</sub></b>	6,792	7,580	1,04(~1)	2,16
<b>Zn(Arg)<sub>2</sub></b>	5,184	5,286	0,01	134

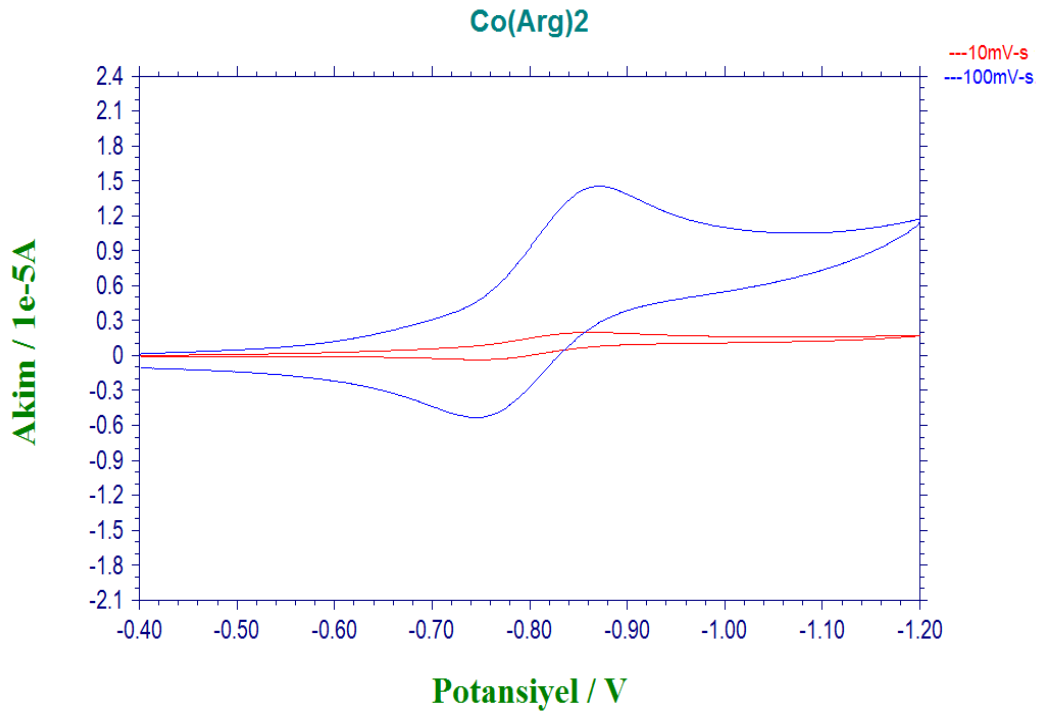
Çizelgede verilen sonuçlara göre Co(Arg)<sub>2</sub>, Cu(Arg)<sub>2</sub> ve Ni(Arg)<sub>2</sub> koordinasyon bileşikleri için mol başına yaklaşık 1 mol elektronun aktarıldığı söylenebilir. Sonuçların tam değeri çıkmaması deneysel çalışmalarda her zaman karşılaşılabilecek rastgele hataların bir sonucudur. Bazı özel durumlar dışında genellikle elektrokimyasal tepkimelerin stokiyometrisinde elektronun mol sayısı tam sayılı değerleri almaktadır. Dolayısıyla bu üç bileşik için n değeri 1 olarak kabul edilmiştir.

Bununla birlikte Zn(Arg)<sub>2</sub> kompleks bileşici için diğer maddelerden oldukça farklı sonuçlar elde edilmiştir. Bu fark deneysel çalışmalardaki rastgele hatalarla açıklanamaz. Ancak aktarılan elektron mol sayısının 0,01 gibi çok küçük bir değeri çıkması da beklenen bir durum değildir. Bu sonucun sebebi, bir önceki kısımda da incelenip aydınlatıldığı gibi, Zn(Arg)<sub>2</sub> molekülünün elektrot yüzeyine kuvvetli adsorpsiyonudur. Baranski ve arkadaşlarının önerdikleri hesaplama yönteminde adsorpsiyon durumu ile ilgili bir farklılık belirtilmemekle birlikte özellikle kronoamperometrik çalışmalardan elde edilen Cottrel eğimi ve UME'li CV

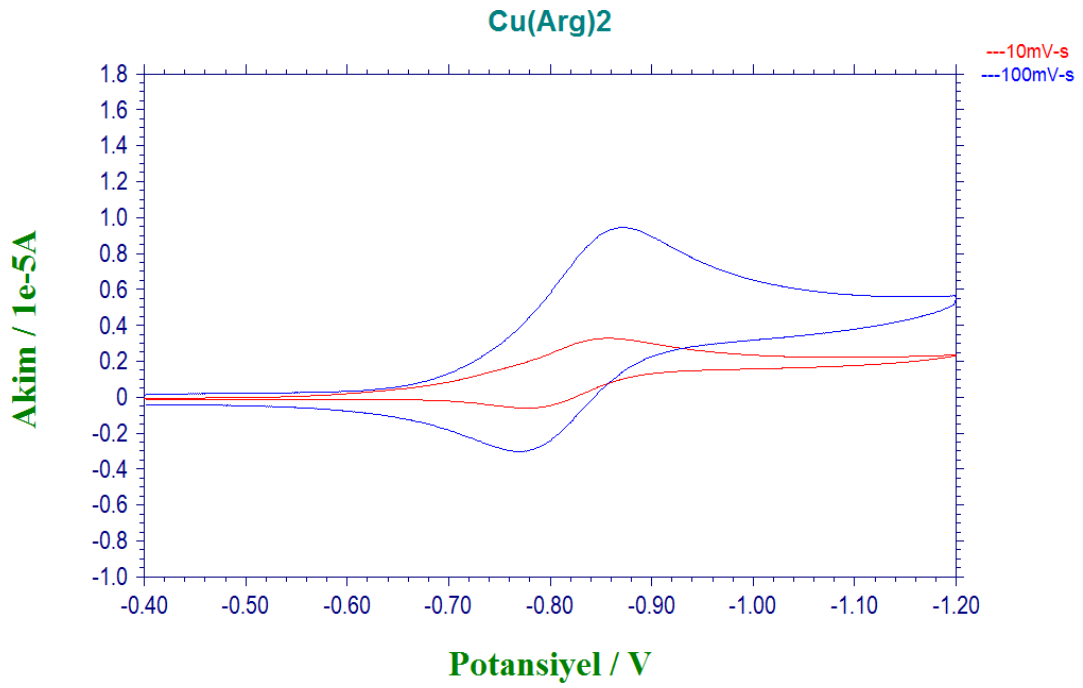
deneylerinde ölçülen sınır akımı değerleri adsorpsiyon olayından önemli derecede etkilenmektedir (Bard, 2001).

#### 5.4. Arginin Komplekslerinin Elektrot Reaksiyon Mekanizmasının İncelenmesi

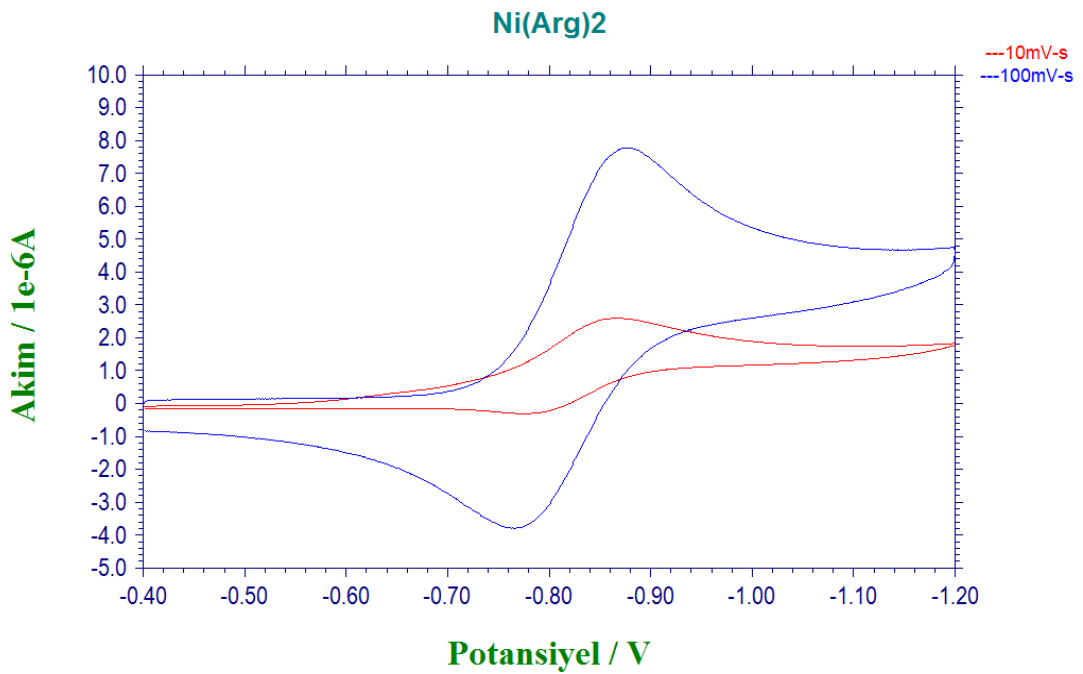
Heterojen elektrot reaksiyonunun mekanizması incelenirken en çok kullanılan elektrokimyasal yöntem dönüşümlü voltametridir. Farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar arasındaki değişiklikler incelenerek mekanizma hakkında bilgi sahibi olabiliriz. Arginin kompleksleri için ilk olarak elektrokimyasal reaksiyona eşlik eden homojen kimyasal bir basamak olup olmadığını belirlemek amacıyla düşük ve yüksek tarama hızlarında alınan voltamogramlar karşılaştırılmıştır. Şekil 5.8 - Şekil 5.11 arasında komplekslerin CV tekniği ile elde edilen voltamogramlarından, düşük tarama hızı ile yüksek tarama hızında elde edilen grafiklerin üst üste çakıştırılmış halleri görülmektedir.



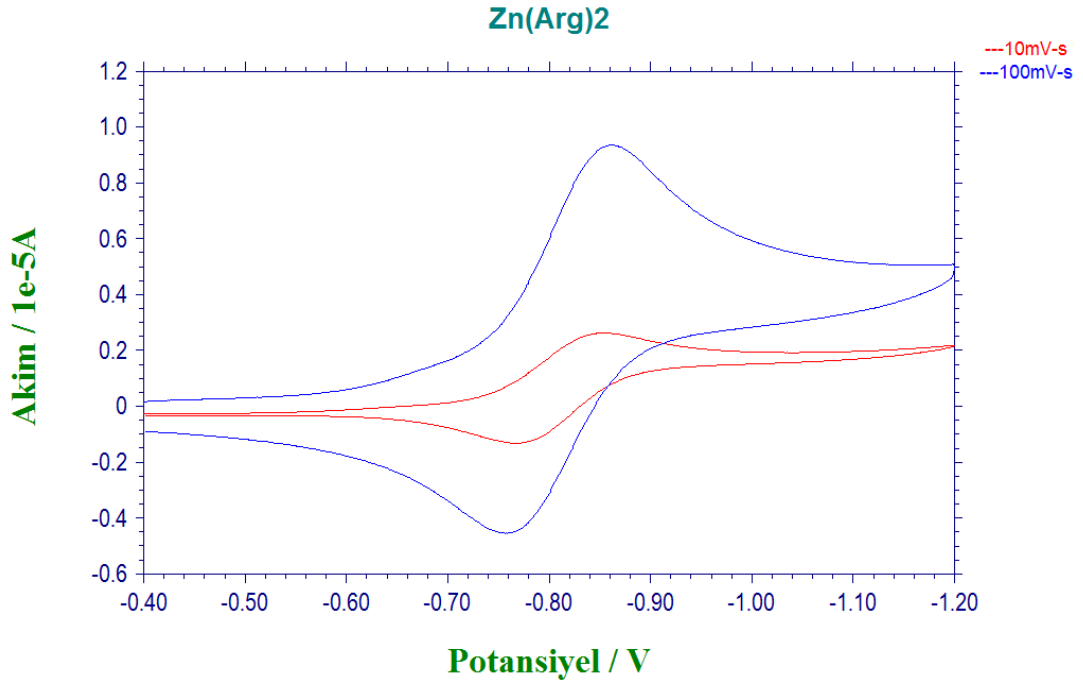
**Şekil 5.8.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan sırasıyla  $\text{Co}(\text{Arg})_2$  kompleksinin 0,1 M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde ve GC elektrotta CV ile edilen farklı tarama hızındaki voltamogramların birleştirilmiş grafiği



**Şekil 5.9.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan sırasıyla Cu(Arg)<sub>2</sub> kompleksinin 0,1 M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde ve GC elektrotta CV ile edilen farklı tarama hızındaki voltamogramların birleştirilmiş grafiği

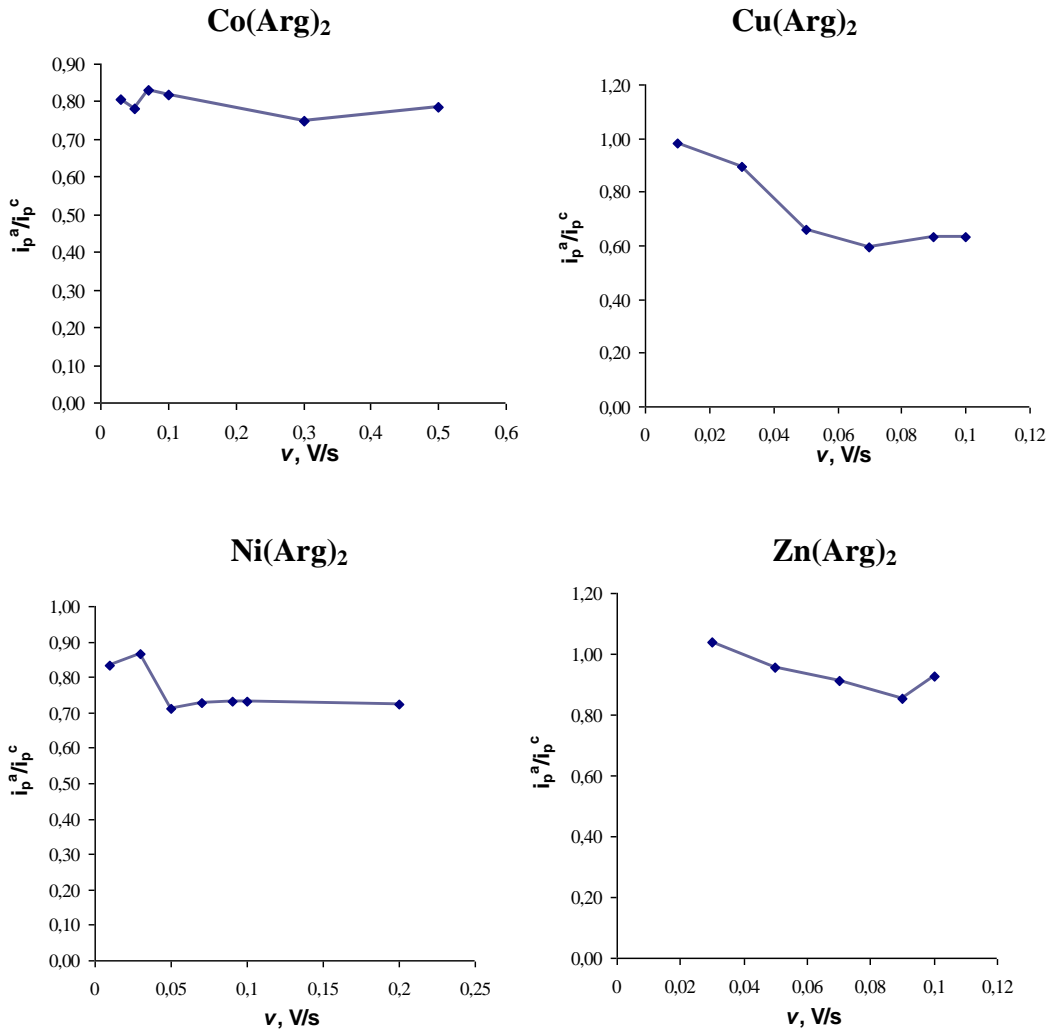


**Şekil 5.10.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan sırasıyla Ni(Arg)<sub>2</sub> kompleksinin 0,1 M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde ve GC elektrotta CV ile edilen farklı tarama hızındaki voltamogramların birleştirilmiş grafiği



**Şekil 5.11.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan sırasıyla  $Zn(Arg)_2$  kompleksinin 0,1 M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde ve GC elektrotta CV ile edilen farklı tarama hızındaki voltamogramların birleştirilmiş grafiğı

Yukarıda verilen şekillerden görüldüğü gibi, her dört bileşik için de farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar görünüm itibariyle önemli bir değişikliğe uğramamaktadır. Yeni bir anodik pik oluşumu tespit edilemediği için, daha ileri testler uygulanarak bir kimyasal reaksiyonun olup olmadığı araştırılmıştır. Bu amaçla ilk olarak anodik pik akımının katodik pik akımına oranının tarama hızı ile değişimi ( $i_p^a/i_p^k - v$ ) belirlenmiştir. Tarama hızı arttıkça " $i_p^a / i_p^k$ " oranı da artıyorsa "EC" mekanizmasının var olduğunu gösterir (Nicholson ve Shain, 1964; Bard ve Faulkner 2001). Şekil 5.8- Şekil 5.11 arasında, incelenen komplekslerin " $i_p^a/i_p^k$ " değerlerinin tarama hızı ile değişimi verilmiştir. Elektrokimyasal reaksiyon sonucu oluşan ürün bir kimyasal reaksiyon ile harcanıyorsa düşük tarama hızında CV tekniğı ile elde edilen anodik pik hemen hemen hiç gözlenmez. Gözlenirse dahi katodik pik akımından çok küçük olur. Şayet elektrokimyasal reaksiyon sonucu oluşan ürün, bir kimyasal tepkime ile harcanmıyorsa anodik pik akımı büyük olacaktır. Bu durum " $i_p^a/i_p^k$ " oranının tarama hızı ile artmasına sebep olur.

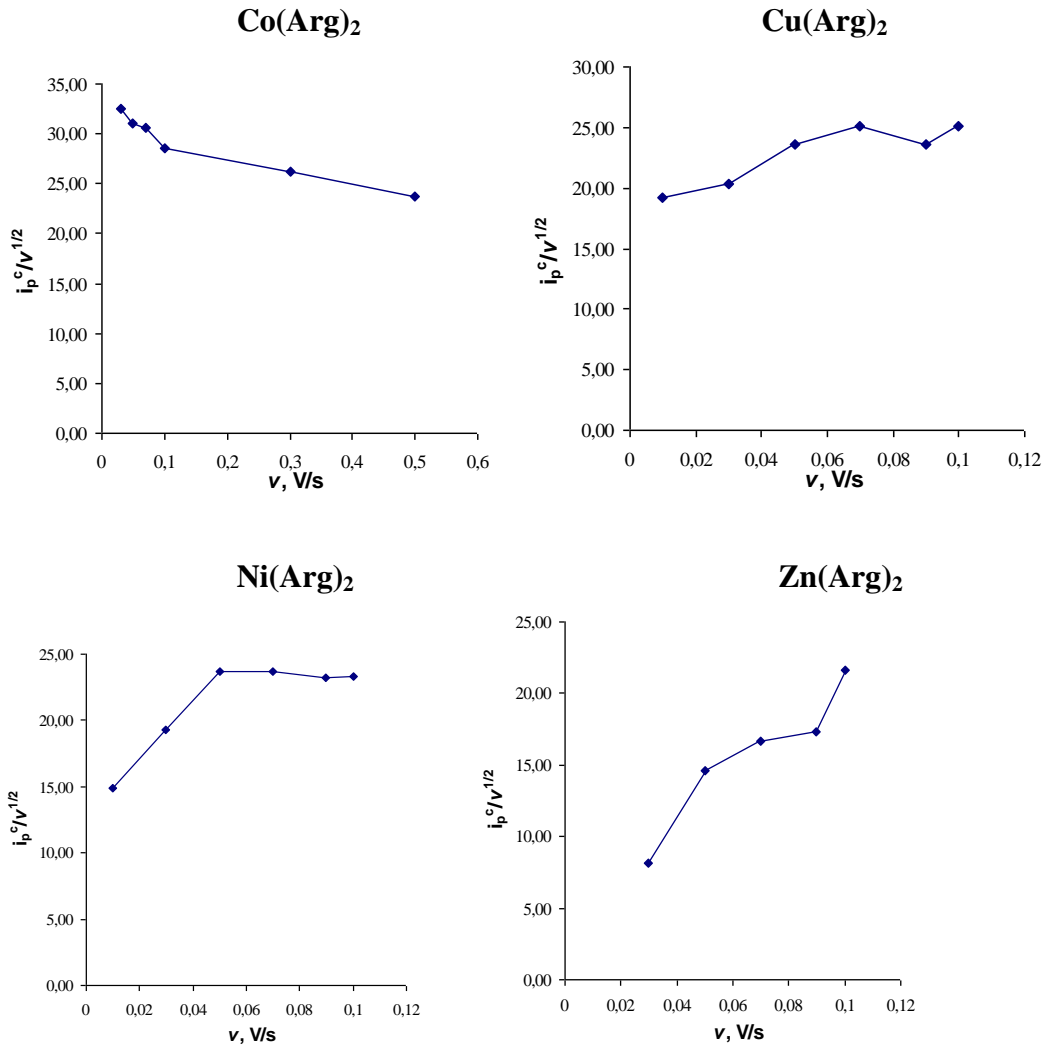


**Şekil 5.12.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan sırasıyla  $\text{Co}(\text{Arg})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{Arg})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{Arg})_2$  ve  $\text{Zn}(\text{Arg})_2$  komplekslerinin 0,1 M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde ve GC elektrotta CV verilerinden yararlanarak çizilen anodik pik akımının, katodik pik akımına oranının tarama hızı ile değişimi

Grafiklerden görüldüğü üzere tarama hızının artmasıyla anodik pik akımının katodik pik akımına oranında herhangi bir artış tespit edilememiştir. Bu sonuç elektrot reaksiyonunu takip eden bir kimyasal reaksiyonun olmadığını ispatlamaktadır.

Mekanizma tespitinde diğer bir kriter ise tarama hızı ile akım fonksiyonunun ( $i_p/v^{1/2}$ ) arasındaki değişimidir. Tarama hızı artarken akım fonksiyonu az da olsa azalıyorsa "EC" mekanizmasının göstergesidir (Nicholson ve Shain 1964; Bard ve Faulkner, 2001). Şekil 5.13'te incelenen komplekslerin akım fonksiyonunun tarama hızı ile değişimi görülmektedir.

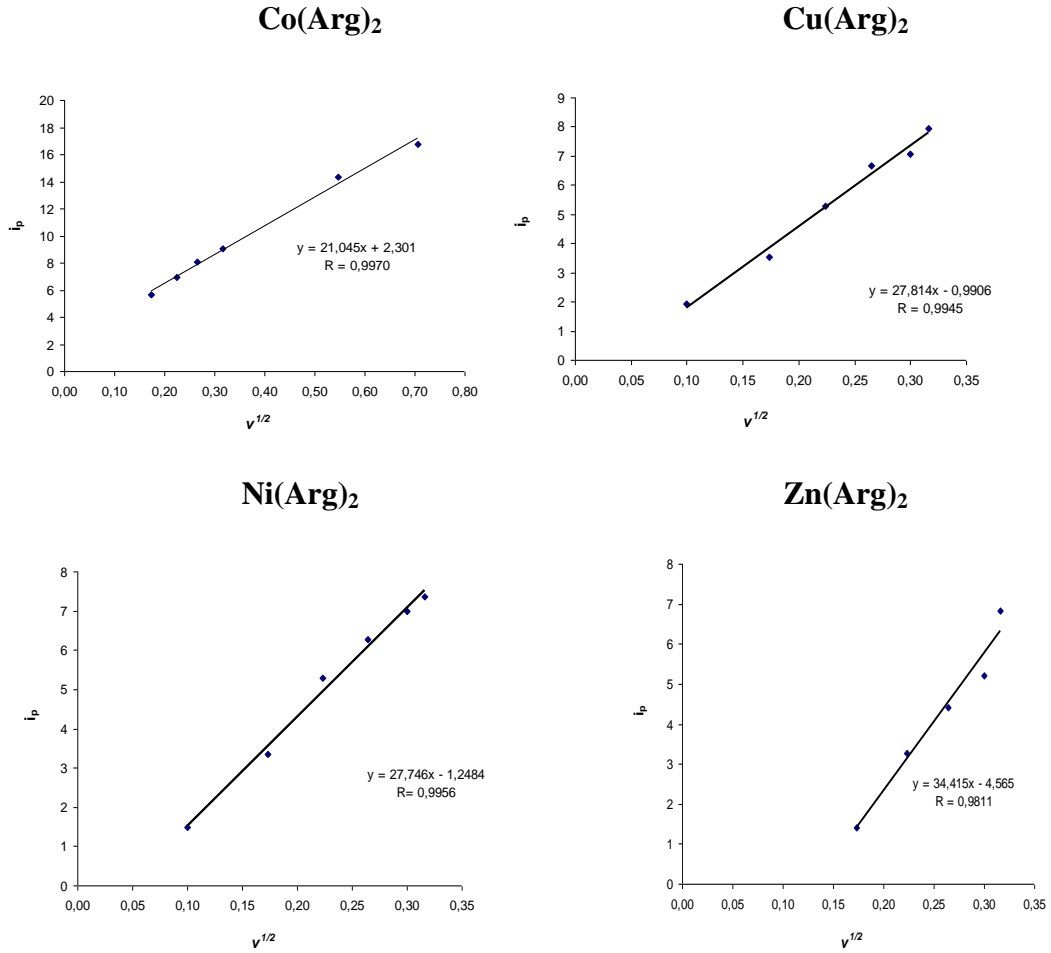




**Şekil 5.13.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan sırasıyla Co(Arg)<sub>2</sub>, Cu(Arg)<sub>2</sub>, Ni(Arg)<sub>2</sub> ve Zn(Arg)<sub>2</sub> komplekslerinin 0,1 M TBATFB içeren DMSO'daki çözeltisinde ve GC elektrotta CV verilerinden yararlanarak çizilen akım fonksiyonunun tarama hızı ile değişimi

Şekil 5.13'teki grafikler incelendiğinde Cu(Arg)<sub>2</sub>, Ni(Arg)<sub>2</sub> ve Zn(Arg)<sub>2</sub> bileşiklerine ait sonuçlar, akım fonksiyonunda tarama hızındaki artış ile herhangi bir azalmanın olmadığını göstermektedir. Aksine akım fonksiyonunun belirgin tarama hızı arttıkça belirgin bir şekilde arttığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte Co(Arg)<sub>2</sub> bileşiğine ait grafikte tarama hızının artmasıyla akım fonksiyonunda çok küçük bir azalma görülmektedir. Ancak bu azalma indirgenmeyi takip eden bir kimyasal reaksiyonun varlığını tek başına ispatlamak için yeterli değildir. Çünkü gerek dönüşümlü voltamogramlar gerekse anodik pik/katodik pik oranındaki değişim mekanizmada herhangi bir homojen kimyasal reaksiyonu işaret etmemektedir.

Yukarıdaki incelemeler sonucunda arginin komplekslerinin tümünde indirgenme mekanizmasının sadece elektrokimyasal basamaktan meydana geldiği tespit edilmiştir. Elektron aktarım basamağının tersinirlik özelliği hakkındaki bilgiyi, katodik pik akımının tarama hızının karekökü değişimini gösteren grafiklerden elde edebiliriz. Şekil 5.14’de- “ $i_p-v^{1/2}$ ” grafikleri verilmiştir.



**Şekil 5.14.** Derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olan sırasıyla  $\text{Co}(\text{Arg})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{Arg})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{Arg})_2$  ve  $\text{Zn}(\text{Arg})_2$  komplekslerinin 0,1 M TBATFB içeren DMSO’daki çözeltisinde ve GC elektrotta CV verilerinden yararlanarak çizilen katodik pik akımının tarama hızının karekökü ile değişimi

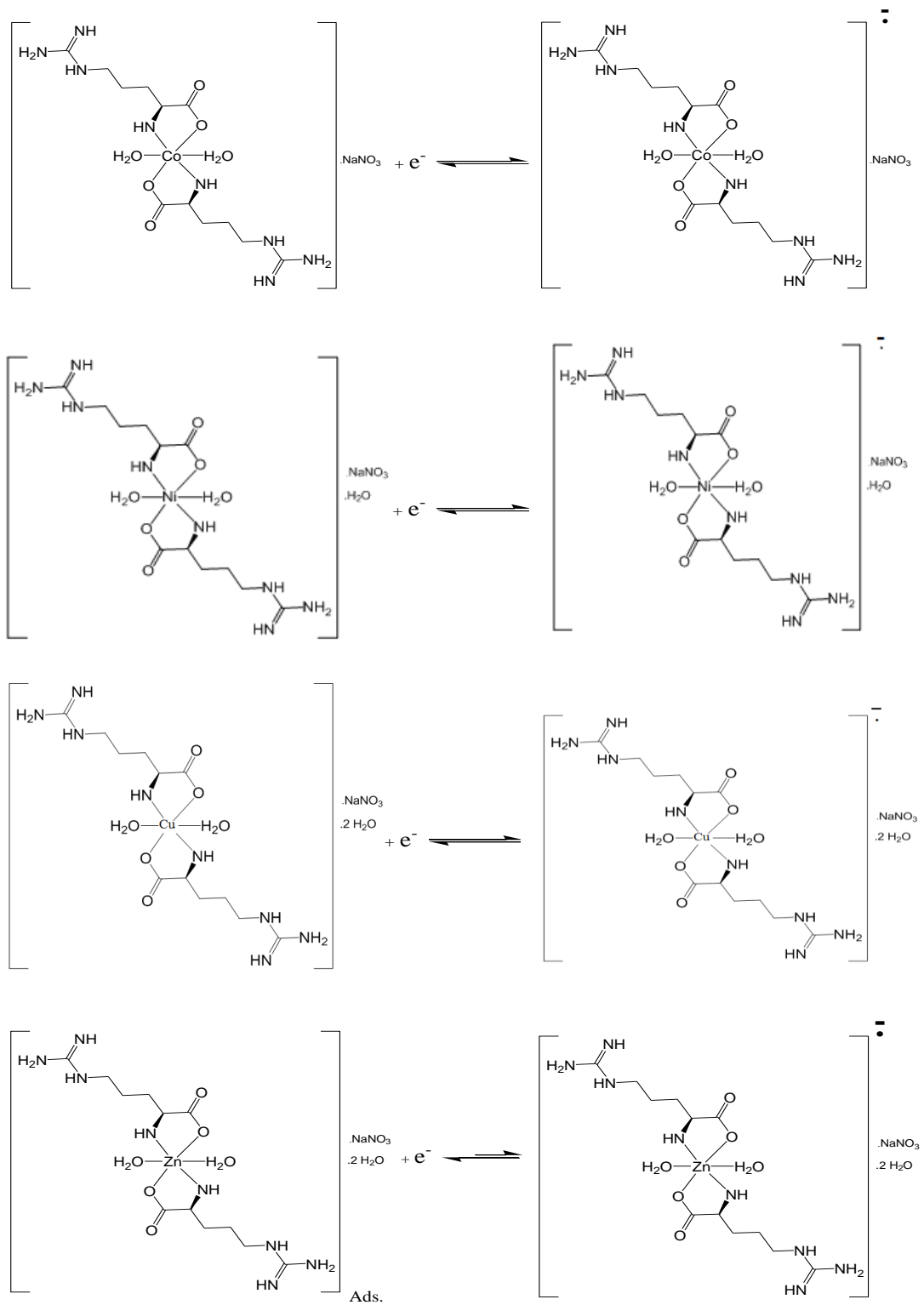
Dönüşümlü voltametri tekniğinde tersinir elektrokimyasal reaksiyonların pik akımı için türetilmiş olan Randles-Sevcik eşitliğinde, katodik pik akımının ( $i_p^k$ ) tarama hızının karekökü ( $v^{1/2}$ ) ile doğrusal olarak değiştiği bilinmektedir (Bard ve Faulkner, 2001). Bu çalışmada incelenen arginin komplekslerinde  $\text{Co}(\text{Arg})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{Arg})_2$  ve  $\text{Ni}(\text{Arg})_2$  bileşikleri için elde edilen grafiklerde katodik pik akımıyla tarama hızının karekökü arasındaki ilişkinin yüksek korelasyon katsayısına sahip doğrusal bir ilişki

olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte  $Zn(Arg)_2$  bileşiği için durum biraz farklıdır. Şekil 5.14'deki grafikten de görüldüğü gibi bu bileşik için elde edilen ilişkinin korelasyon katsayısı diğer komplekslere göre daha düşük bir değere sahiptir.  $Zn(Arg)_2$  bileşiğinin elektrot reaksiyonunda elektron aktarım hızının diğer maddelere göre daha yavaştır ve bu nedenle yarı-tersinir bir özellik göstermektedir.

## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Önceki bölümde yapılan değerlendirmelerin sonucu olarak Arginin ligandının  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  ve  $\text{Zn}^{+2}$  metal katyonları ile verdiği koordinasyon bileşiklerinden  $\text{Zn}(\text{Arg})_2$  kompleksinin diğer maddelerden daha farklı bir indirgenme mekanizmasına sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bunun sebebi tartışma bölümünde daha önce incelendiği gibi  $\text{Zn}(\text{Arg})_2$  bileşiğinin elektrot yüzeyine kuvvetli bir şekilde adsorbe olmasıdır. Bu şekilde daha kararlı bir duruma sahip olan bileşik, indirgenme sonucunda kararlılığı daha zayıf olan çözelti içerisine geçmeye karşı direnç göstermektedir. Bu durum dönüşümlü voltametri grafiklerinde de görüldüğü gibi akım değerinin diğer bileşiklere göre azalması, aktarılan elektron sayısının tam sayı değerlerinden çok farklı olması ve son olarak pik akımının tarama hızının karekökü ile değişiminin doğrusallıktan sapmasına neden olmaktadır. Bununla birlikte, incelenen bu dört Arginin kompleksinin elektrot tepkimesinde elektrokimyasal basamağa eşlik eden herhangi bir kimyasal basamak tespit edilmemiştir. Yani bütün maddelerin indirgenme işleminin yalnız elektrokimyasal basamaktan ibaret olan bir “E” mekanizmasına sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca Co, Cu ve Ni metallerinin Arginin komplekslerinin elektron aktarımı tersinir bir şekilde yürürken,  $\text{Zn}(\text{Arg})_2$  bileşiğinin yarı-tersinir olarak gerçekleştiği yapılan testlerden görülmüştür.

Bütün bu çalışmalar sonucunda Arginin ligandının Co, Ni, Cu, Zn metal komplekslerine ait indirgenme sırasıyla elektrot reaksiyon mekanizmaları aşağıda şematik olarak verilmiştir.



**Şekil 6.1.**  $\text{Co}(\text{Arg})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{Arg})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{Arg})_2$  ve  $\text{Zn}(\text{Arg})_2$  moleküllerinin elektrot reaksiyon mekanizmaları

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar, elektrokimyasal reaksiyon mekanizmasının belirlenmesinde adsorbsiyonun önemli derecede etkili olduğunu göstermiştir. Bu nedenle yapılacak buna benzer çalışmalarda öncelikle maddelerin adsorpsiyon özelliklerinin tespit edilip, alışmaların seyrinin buna göre belirlenmesi nerilmektedir.

## KAYNAKLAR

- Baranski, A.S., Fawcett, W.R., Gilbert, C.M., 1985. Use of microelectrodes for the rapid determination of the number of electrons involved in an electrode reaction. *American Chemical Society*, 57(1), 166-170.
- Bard, A.J., Faulkner, L.R., 2001. *Electrochemical Methods*. John Wiley and Sons, Inc., New York, USA, 436 p.
- El-Faham, A., El Massry, A.M., Amer, A., Gohar, Y.M., 2002. A versatile synthetic route to chiral quinoxaline derivatives from amino acids precursors. *Letters in Peptide Science*, 9, 49-54.
- Gökmeşe, F., Gökmeşe, E., Solak, A.O., Işıklan, M., Kılıç, Z., 2005. Investigation of the electrochemical reduction mechanism of 1-[N-(2-pyridyl)aminomethylidene]-2-(1H)-naphthalenone (PN). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 581, 46-53.
- Gökmeşe, F., 2004. Bazı Naftaldimin ve Salisilaldiminlerin Çeşitli Voltametrik Tekniklerle Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Gudasi, K.B., Patil, M.S., Vadavi, R.S., Shenoy, R.V., Patil, S.A., Nethaji, M., 2006. X-ray crystal structure of the N-(2-hydroxy-1-naphthalidene)phenylglycine Schiff base. Synthesis and characterization of its transition metal complexes. *Transition Metal Chemistry*, 31(5), 580–585.
- Hamilton, A.D., 1996. *Supramolecular Control of Structure and Reactivity*. Wiley and Sons, New York, 333 p.
- Iqbal, M.Z., Khurshid, S., Iqbal, M.S., 1990. Antibacterial activity of copper-amino acid complexes. *Journal of Pakistan Medical Association*, 40(9), 221-222.
- Kovalainen, J.T., Christiaans, J.A., Kotisaari, S., Laitinen, J.T., Männistö, P.T., Tuomisto, L., Gynther, J., 1999. Synthesis and in vitro pharmacology of a series of new chiral histamine H<sub>3</sub>-receptor ligands: 2-(R and S)-amino-3-(1H-imidazol-4(5)-yl) propyl ether derivatives. *Journal of Medicinal Chemistry*, 42, 1193-1202.
- Köse, D.A., Toprak, E., Avcı, E., Avcı, G.A., Şahin, O., Büyükgüngör, O., 2014. Synthesis, spectral, thermal studies of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II)-arginato complexes. Crystal structure of mono-aquabis(arginato-κO,κN)copper(II). [Cu(arg)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)].NaNO<sub>3</sub>. *Journal of Chinese Chemical Society*, 61, 881-890.

- Nicholson, R.S., Shain, I., 1964. Theory of stationary electrode polarography. *Analytisch Chemistry*, 36(4), 706-724.
- Ohata, N., Masuda, H., Yamauchi, O., 1999. Aromatic carboxylate-controlled self-organization of copper(II)-l-arginine complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 286, 37-45.
- Patthy, L., Smith, E.L., 1975. Identification of functional arginine residues in ribonuclease A and lysozyme. *Journal of Biological Chemistry*, 250(2), 557-564.
- Pavletich, N.P., Pabo, C.O., 1991. Crystallographic analysis of the interaction of the glucocorticoid receptor with DNA. *Science*, 252, 809-817.
- Polyak, F., Lubell, W.D., 1998. Rigid dipeptide mimics: Synthesis of enantiopure 5- and 7-benzyl and 5,7-dibenzyl Indolizidinone amino acids via enolization and Alkylation of  $\delta$ -Oxo  $\alpha,\omega$ -Di-[N-(9-(9-phenylfluorenyl)) amino] azelate Esters. *Journal of Organik Chemistry*, 63, 5937-5949.
- Puspita, W.J., Odani, A., Yamauchi, O., 1999. An attempt to discriminate between the hydrophobic and aromatic  $\pi$ - $\pi$  Interactions in the copper(II) ternary complexes cuLA with L = 1,10-phenanthroline or 2,2'-bipyridyl and A = para-X-substituted phenylalaninates. *Journal of Inorganik Biochemistry*, 73(4), 203-213.
- Reddy, K.H., Lingappa, Y., 1994. Synthesis and characterization of copper(II) complexes of physiologically active tridentate Schiff bases. *Indian Journal of Chemistry*, A(33), 919-923.
- Stanila, A., Marcu, A., Rusu, D., Rusu, M., David, L., 2007. Spectroscopic studies of some copper(II) complexes with amino acids. *Journal of Molecular Structure*, 364, 834-836.



## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : EREN, Kenan  
Uyruğu : T.C.  
Doğum tarihi ve yeri : 25.10.1977 -Merzifon /Amasya  
Medeni hali : Evli  
Telefon : 0 505 507 51 58  
e-mail : kenaneren45@hotmail.com

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2000
Lise	Suluova Lisesi	1994

### İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2002-2007	Tahsin Banguoğlu İ.Ö	Öğretmen
2007-2008	Gümüşhacıköy Anadolu Lisesi	Öğretmen
2008-	Çorum Fen Lisesi	Öğretmen

### Yabancı Dil

İngilizce