



**GİRESUN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DİSODYUM 4-AMİNO-5-HİDROKSİ-3-[(4-NİTROFENİL)AZO]-6-**  
**(FENİL AZO)-NAFTALİN-2,7-DİSÜLFONAT (NAPHTHOL BLUE**  
**BLACK)'IN ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENME DAVRANIŞININ**  
**BELİRLENMESİ**

**HÜSEYİN UZLU**

**EYLÜL 2014**

**GİRESUN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DİSODYUM 4-AMİNO-5-HİDROKSİ-3-[(4-NİTROFENİL)AZO]-6-FENİL AZO)-NAFTALİN-2,7-DİSÜLFONAT (NAPHTHOL BLUE BLACK)'IN ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENME DAVRANIŞININ BELİRLENMESİ**

**HÜSEYİN UZLU**

**EYLÜL 2014**

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün Onayı.

.../.../.....

Doç. Dr. Kültiğın ÇAVUŞOĞLU

\_\_\_\_\_  
Müdür

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak Kimya Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Temel ÖZTÜRK

\_\_\_\_\_  
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumu ve Yüksek Lisans tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Saim TOPÇU

\_\_\_\_\_  
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç.Dr.Birol ERTUĞRUL (Başkan)

Yrd.Doç.Dr.Murat YOLCU (Üye)

Yrd.Doç.Dr.Saim TOPÇU (Danışman, Üye)

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## ÖZET

# DİSODYUM 4-AMİNO-5-HİDROKSİ-3-[(4-NİTROFENİL)AZO]-6-FENİLAZO)- NAFTALİN-2,7-DİSÜLFONAT (NAPHTHOL BLUE BLACK)'IN ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENME DAVRANIŞININ BELİRLENMESİ

UZLU, Hüseyin

Giresun Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Saim TOPÇU

EYLÜL 2014, 60 sayfa

Bu çalışmada Disodyum 4-Amino-5-hidroksi-3-[(4-nitrofenil)azo]-6-fenilazo)-Naftalin-2,7-disülfonat (Naphthol Blue Black) boyarmaddesinin civa elektrotta pH:2,0-12,0 aralığında BRT tamponunda SWV, DPP, DCP ve CV teknikleri kullanılarak elektrokimyasal davranışı araştırılmıştır. Elektrot reaksiyonunun pH'a bağlı olduğu, pH arttıkça elektrot potansiyelinin negatife kaydığı, asidik ve bazik bölgelerde farklı sayıda protonun elektrot reaksiyonuna katıldığı gözlemlenmiştir. Azo boyarmaddenin pH'a bağlı olarak değişen adsorpsiyon katkılı bir elektrot reaksiyonu verdiği ve elektrot reaksiyonuna hem azo gruplarının hem de nitro grubunun katıldığı kompleks bir mekanizma üzerinden indirgendiği belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Boyarmadde, Voltametri, Polarografi, nitro, bisazo

## ABSTRACT

INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIOURS OF 4-AMINO-5-HYDROXY-3-[(4-NITROPHENYL)AZO]-6-(PHENYLAZO)-2,7-NAPHTHALENE DISULFONIC ACID DISODIUM SALT , (NAPHTHOL BLUE BLACK)

UZLU, Hüseyin

University of Giresun

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, Master Seminar

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Saim TOPÇU

June 2014, 60 pages

In this study electrochemical behaviour of Disodium 4-amino-5-hydroxy-3-[(4-nitrophenyl)azo]-6-(phenylazo)-2,7-naphthalene disulfonic acid (Naphthol Blue Black Dye) was investigated at mercury working electrode in the range of pH:2.0-12.0 in Britton-Robinson buffer solutions by using SWV, DPP, DCP and CV techniques. The electrode reaction was found to be pH dependent and the increase in pH lead to negative shift of the electrode reaction and also the number of protons and electrons were changed in acidic and basic regions. The azo dye gives a pH-dependent and adsorption complicated electrode reaction and also its found that the electrode reaction has a complex reduction pattern via involving both azo and nitro groups.

**Key words:** Dye, Voltammetry, Polarography, nitro, bisazo

## **TEŐEKKÖRLER**

Bu yüksek lisans tezimin ortaya ıkmasında bana her tŒrlŒ bilimsel desteği sağlayan, bilgi ve gŒrŒşlerini esirgemeyen çok değerli hocam Yrd.Doç.Dr. Saim TOPÇU'ya teőekkŒr ederim. Ayrıca tezin her aőamasında bana maddi manevi destek olan aileme ve değerli arkadaşlarım Serkan ŐEN ve İbrahim Sarper KARAMAN'a da teőekkŒr ederim.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜRLER.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	V
SİMGELER DİZİNİ.....	VI
KISALTMALAR.....	VI
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Voltametri.....	3
1.2. Polarografi.....	3
1.2.1. Polarografik Akım Türleri.....	7
1.2.1.1. Kinetik Akım.....	7
1.2.1.2. Göç Akımı.....	7
1.2.1.3. Katalitik Akım.....	7
1.2.1.4. Adsorpsiyon Akımı.....	8
1.2.1.5 Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP).....	8
1.2.1.6. Kare Dalga Voltametrisi (SWV).....	9
1.2.1.7. Dönüşümlü Voltametri (CV).....	9
1.3. Organik Bileşiklerin Voltametrik Davranışı ve pH Etkisi.....	10
1.4. Litaratür Özeti.....	13
2. MATERYAL VE METOT.....	23
2.1. Kullanılan Cihaz ve Düzenekler.....	23
2.2. Deneylede Kullanılan Kimyasal Maddeler, Çözeltiler ve Hazırlanışları.....	23
2.2.1. Kullanılan Azo Boyarmadde.....	23
2.2.2. Kimyasal Maddeler ve BRT Çözeltisi Hazırlanması.....	24
2.3. Deneysel Çalışma Şartları.....	25
2.4. Deneysel Teknik.....	26
3. DENEYSEL BULGULAR.....	27
3.1. Naphthol Blue Black'ın Elektrokimyasal Davranışı.....	27
3.1.1. Kare Dalga Voltamogramları (SWV).....	27
3.1.2. Diferansiyel Puls Polarogramları (DPP).....	31
3.1.3. Dönüşümlü voltametri (CV).....	36
3.1.4. Örneklemeli Akım Polarogramı (SCP).....	44
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	47
KAYNAKLAR.....	51
ÖZGEÇMİŞ.....	54

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Polarografide elde edilen akım-potansiyel eğrisi.....	4
Şekil 1.2 Dönüşümlü voltametriye uygulanan potansiyelin zamanla değişmesi .....	10
Şekil 1.3 Organik bileşiklerin $E_{1/2}$ – pH değişimi .....	12
Şekil 1.4 Azo boyarmaddelerin elektrot reaksiyon mekanizması .....	19
Şekil 2.1 BAS Epsilon marka voltametrik analiz cihazı .....	23
Şekil 2.2 NBB Boyar Maddesinin Açık Yapısı.....	24
Şekil 3.1 Kare dalga voltamogramları (pH 2.00-4.60).....	27
Şekil 3.2 Kare dalga voltamogramları (pH 5.50-5.80).....	28
Şekil 3.3 Kare dalga voltamogramları (pH 6.70-7.30).....	28
Şekil 3.4 Kare dalga polarogramları (pH 8.20-8.50).....	29
Şekil 3.5 Kare dalga voltamogramları (pH 9.10-10.00).....	29
Şekil 3.6 Kare dalga voltamogramları (pH 11.00-11.70-12.00 ) .....	30
Şekil 3.7 Pik potansiyellerinin pH ile değişimi (SWV) .....	30
Şekil 3.8 Pik akımlarının pH ile değişimi (SWV).....	31
Şekil 3.9 Pik akımlarının pH ile değişimi (SWV • 1,2,3. pik toplamı + 4.pik).....	31
Şekil 3.10 Difrensiyel puls polarogramları (pH 2 blank-2,00-4,60) .....	32
Şekil 3.11 Difrensiyel puls polarogramları (pH 5,20-5,80) .....	32
Şekil 3.12 Difrensiyel puls polarogramları (pH 6,70-7,30) .....	33
Şekil 3.13 Difrensiyel puls polarogramları (pH 8,20-8,80) .....	33
Şekil 3.14 Difrensiyel puls polarogramları (pH 9,70-10,00-10,70) .....	34
Şekil 3.15 Difrensiyel puls polarogramları (pH 11,35-12,00) .....	34
Şekil 3.16 Pik potansiyellerinin pH ile değişimi (DPP).....	35
Şekil 3.17 Pik akımlarının pH ile değişimi (DPP) .....	35
Şekil 3.18 Akım pH ile değişimi (DPP • 1,2,3. pik toplamı + 4.pik).....	36
Şekil 3.19 Dönüşümlü voltamogram (pH 2,00-4,60).....	36
Şekil 3.20 Dönüşümlü voltamogram (pH 5,20-6,10).....	37
Şekil 3.21 Dönüşümlü voltamogram (pH 6,10-7,00).....	37
Şekil 3.22 Dönüşümlü voltamogram (pH 10,00-10,70).....	38
Şekil 3.23 Dönüşümlü voltamogram (pH 11,35-12,00).....	38
Şekil 3.24 Pik potansiyellerinin pH ile değişimi (CV).....	39
Şekil 3.25 Pik akımlarının pH ile değişimi (CV) .....	39
Şekil 3.26 Dönüşümlü Voltamogram (pH 4,0 20-300 mVs <sup>-1</sup> ) .....	40
Şekil 3.27 Dönüşümlü Voltamogram (pH 7,0 20-300 mVs <sup>-1</sup> ) .....	40
Şekil 3.28 Dönüşümlü Voltamogram (pH 10,0 20-300 mVs <sup>-1</sup> ) .....	41
Şekil 3.29 $I_p-v^{1/2}$ (pH 4 1. ve 3. pik).....	41
Şekil 3.30 $\log I_p-\log v$ grafiği (pH 4 1. ve 3. pik).....	42
Şekil 3.31 $I_p-v^{1/2}$ (pH 7 1, 2 ve 3. pik).....	42
Şekil 3.32 $\log I_p-\log v$ grafiği (pH 7 1, 2 ve 3. pik) .....	43
Şekil 3.33 $I_p-v^{1/2}$ (pH 10 1, 3 ve 4. pik).....	43
Şekil 3.34 $\log I_p-\log v$ grafiği (pH 10 1, 3 ve 4. pik).....	44
Şekil 3.35 Doğrusal akım polarogramları (pH 2,00-4,60) .....	44
Şekil 3.36 Doğrusal akım polarogramları (pH 5,20-7,00) .....	45
Şekil 3.37 Doğrusal akım polarogramları (pH 7,60-9,40) .....	45
Şekil 3.38 Doğrusal akım polarogramları (pH 10,00-12,00) .....	46



## SİMGELER DİZİNİ

V	: volt
mV	: milivolt
mL	: mililitre
C	: konsantrasyon ( $\text{mol.cm}^{-3}$ )
$\mu\text{A}$	: mikroamper
$I_p$	: pik akımı
$I_p^a$	: anodik pik akımı
$I_p^k$	: katodik pik akımı
$I_d$	: difüzyon akımı
$E_p$	: pik potansiyeli
$E_{1/2}$	: yarı dalga potansiyeli
A	: elektrodun yüzey alanı ( $\text{cm}^2$ )
D	: difüzyon katsayısı ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )
t	: zaman (s)
h	: civa kolonu yüksekliği (cm)
v	: tarama hızı ( $\text{V.s}^{-1}$ )
$\rho$	: civa yoğunluğu
m	: civa akış hızı ( $\text{mg.s}^{-1}$ )

## KISALTMALAR

NBB	: Disodyum 4-Amino-5-hidroksi-3-[(4-nitrofenil)azo]-6-fenilazo)-Naftalin-2,7-disülfonat (Naphthol Blue Black)
SWV	: Kare Dalga Voltametrisi
SCP	: Örnekleme Akım Polarografisi
CV	: Döngüsel Voltametri
DPP	: Diferansiyel Puls Polarografisi
LSV	: Doğrusal Taramalı Voltametri
NPP	: Normal Puls Polarografisi

# 1. GİRİŞ

Doğal boyarmaddelerin tarihi insanlık tarihi kadar eskidir. Arkeolojik kazılar sonucunda doğal boyarmaddelerin kullanımının MÖ 4000 yıllarına kadar uzandığını göstermektedir. İndigo'nun Pakistan'da (MÖ 3500), kermes böceğinin kırmızı renginin Mezopotamya'da (MÖ 3000), yine kırmızı renk için lak böceğinin MÖ 1500 yıllarında Hindistan'da ve deniz salyangozlarından elde edilen mor renk boyarmaddelerinin MÖ 1800'lerde akdeniz sahillerinde kullanıldığı bilinmektedir. Bitkiler, omurgasızlar, mineraller, maya bakterileri gibi mikroorganizmalardan çeşitli doğal boyarmaddeler elde edilmiştir. Bitkilerin kökleri, kabukları, yaprakları, meyveleri ve odunsu kısımları boyarmadde kaynağı olarak kullanılabilir.

Zamanla sentetik boyarmaddeler doğal olanlarının yerini almıştır. 1850'lerde başlayan ilk sentezler (Woulfe) daha sonra çığ gibi büyümüştür. Bu gelişimde sentetik boyarmaddelerin sunmuş olduğu zengin renk çeşitliliği önemli rol oynamıştır. Kendiliğinden olan bu gelişim beraberinde daha önce karşılaşılmayan sağlık sorunlarını da getirmiştir.

Boyarmaddeler kökeninin doğal veya sentetik oluşundan bağımsız olarak molekül yapısında kromofor (renklendirici) grup taşıyan bileşiklerdir. Molekül içindeki kromofor grubun yapısına bağlı olarak boyarmaddeler sınıflandırılırlar.

Azo boyarmaddeleri, yapısında azo  $-N=N-$  grubu içeren alifatik ve aromatik yapıda fonksiyonel gruplar içerirler. Azo bileşikleri içerisinde azo boyarmaddeleri, yapısında iki ya da daha fazla sayıda aromatik halkayı birleştiren genellikle konjuge sistemlerden oluşurlar. Bulundurdıkları azo grubu sayısına bağlı olarak monoazo, bisazo ve trisazo bileşikleri olarak adlandırılırlar. Sentetik olarak ilk defa Peter Griess tarafından aromatik diazo bileşikleri sentezlenerek, kenetlenme reaksiyonları ile boyarmaddesi 1860 yılında yapılmıştır (1-6).

Azo boyarmaddelerinin indikatör, boya kimyası, ilaç kimyası, tekstil kimyası, eser element analizleri, endüstriyel atıklar, gıda kimyası ve metabolik reaksiyonların tanımlanması gibi birçok alanda kullanılmaları ve kanserojen özelliklere sahip olmaları nedeniyle birçok araştırmanın konusu olmuşlardır (1-4). Azo boyarmaddeleri, üretimi yapılan boyarmaddeler grubunun yaklaşık olarak %70'ini oluşturmaktadır.

Azo grubuna bağlı aromatik yapıdaki gruplara bağlı olarak çok farklı fiziksel ve kimyasal özelliklerde boyarmadde oluşturulabilmektedir. Renklerinin yapıya bağlılığı incelendiğinde genellikle

Aril-N=N-Aril	Sarı, Oranj
Aril-N=N-Heterosiklik halka	Sarı, Kırmızı
Aril-N=N-Aril-N=N-Aril	Kırmızı, Mavi, Yeşil, Siyah

ilişkisi oluşmaktadır.

Analitik amaçlı tayinlerde direkt ya da indirekt olarak kullanılmaktadır. Özellikle oluşturabildikleri kuvvetli metal kompleksleri vasıtasıyla eser element analizlerinin yapılmasına imkan sağlamaktadır. Bu analizler spektroskopik veya elektrokimyasal yöntemlere dayanmaktadır. Spektroskopik analizler boyarmaddenin çok yüksek molar absorpsiyon katsayısı nedeniyle oluşan kompleksin de çok derin renkli (molar absorpsiyon katsayısı yüksek) olmasını neden olur. Bu zellik yardımı ile analizi yapılmak istenen metal iyonunun çok düşük konsantrasyonlarda bile tayin edilebilmesini sağlar. Elektrokimyasal metal iyonu analizleri azo boyarmaddelerin elektrot yüzeyine adsorbe olmalarına dayanılarak yapılır. Sıyırma voltametri tekniği kullanılarak yapılan analizlerde boyarmadde ile kompleks yapan metal iyonu boyarmaddenin adsorpsiyon özelliğini kazanır.

Voltametri ve polarografi ucuz ve kolaylıkla uygulanabilen elektrokimyasal analiz yöntemi olmakla birlikte analizi yapılan moleküllerin indirgenme ve yükseltgenme özelliklerini inceler. Böylece moleküllerin vreleriyle etkileşimlerini sağlayan HOMO ve LUMO enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilmesini sağlar. Ayrıca elektroaktif moleküllerin değişik ortamlardaki indirgenme ve yükseltgenme mekanizmalarının ve bu mekanizmalardaki ara ürünlerin belirlenmesinde kullanılır.

Tekstil endüstrisinde yaygın şekilde kullanılan azo boyarmaddelerin özellikle benzidin türevlerinin kanserojen potansiyellerinin olduğu belirlenmiştir. 100'e yakın azo boyarmaddesinin kullanımı Avrupa Birliği lkelerinde yasaklanmış durumdadır. Ayrıca sentetik boyarmadde türevlerinin allerjik reaksiyonlara sebebiyet verdiği bilinmektedir (2-10).

Azo boyarmaddelerin ilaç olarak rner enfeksiyonlarda ağrı kesici ve antiseptik özellikleri nedeniyle kullanılmaları, hem ilaç tabletlerindeki etkin madde miktarının tayin edilmesi hem de bu etkin maddelerin vcoda alındıktan sonra hangi mekanizmalarla aktivite kazandıklarının anlaşılabilmesi için bir çok çalışma

yapılmıştır (17-19). Ayrıca azo boyarmaddelerin hücre içi metabolizmasının polarografik indirgenme mekanizmasıyla paralellik gösterdiği belirlenmiştir (15-7). Azo boyarmaddelerin kanserojen potansiyelleri ve bazı türevlerinin ilaç olarak kullanılması ilgi çekici bir tezat olarak karşımıza çıkmaktadır.

### **1.1. Voltametri**

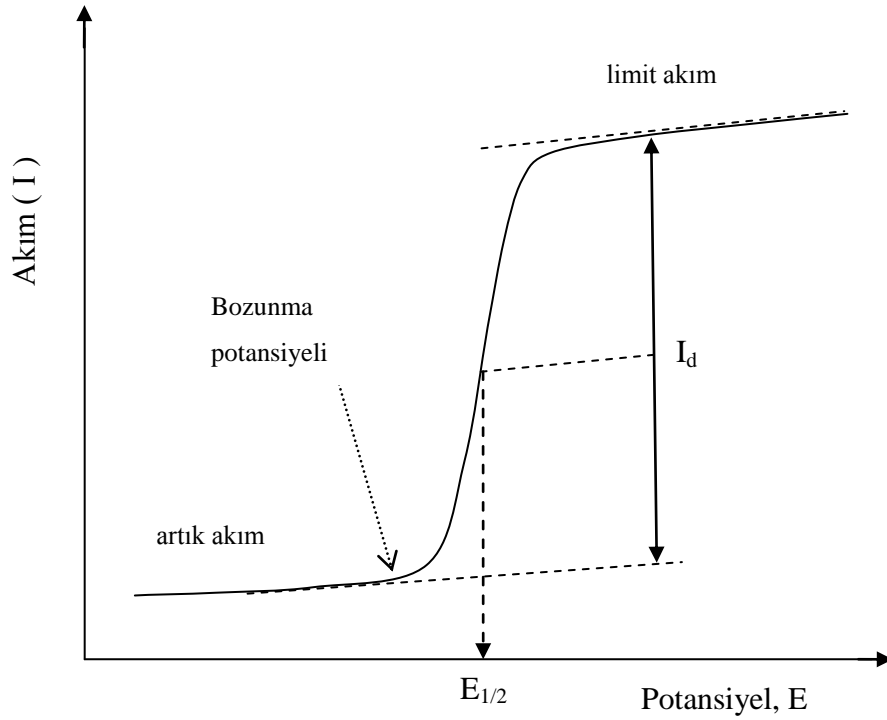
Elektrokimyanın elektroliz hücresindeki elektrot üzerine uygulanan potansiyel etkisiyle elektrot üzerinde oluşan akım değişimi ile ilgilenen dalına *voltametri* denilmektedir. Hücrede potansiyeli değiştirilen elektroda indikatör elektrot veya çalışma elektrodu adı verilir. İndirgenebilen veya yükseltgenebilen (elektroaktif) maddeler bir elektroliz hücresinde elektroliz edildiğinde elde edilen akım-potansiyel eğrilerine *voltamogram* denir. Voltametrizde kullanılan indikatör elektrotlar pek çok malzemedan yapılabilmektedir. Yaygın olarak kullanılanlar arasında civa, platin, altın, grafit ve diğerleri sayılabilir. Ayrıca bu elektrotlar değişik boyut, şekil ve yapıda olabilir, durgun veya dönen disk elektrotların kullanılması durumunda olduğu gibi hareketli olabilmektedir.

### **1.2. Polarografi**

Polarografi, voltametrinin çalışma elektrodu olarak damlayan civanın kullanıldığı dalıdır. Damlayan civa elektrodu camdan yapılan ve iç yarıçapı oldukça küçük olan bir kılcaldan oluşmaktadır.

Polarografik teknikte çalışma elektroduna potansiyel doğrusal olarak uygulanabileceği gibi, pulslar şeklinde de uygulanabilir. Damlayan civa elektrodunun potansiyeli bir referans elektroda karşı değiştirilir. Referans elektrot olarak genellikle Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrot kullanılır. Bir potansiyometreyle damlayan civa elektrodu ile referans elektrot arasına istenilen potansiyel uygulanır ve hücreden geçen akım bir galvanometre yardımıyla ölçülür. Analiz sonucu elde edilen akım-potansiyel eğrisine damlayan civa elektrodu kullanıldığı için polarogram adı verilir. Örnek bir doğrusal polarogram Şekil 2.1.1'de verilmiştir. Şekilde gösterilen polarogramda elektroaktif maddenin indirgenmesi sırasında başlangıçta artan potansiyele karşı hemen hemen sabit olan akım daha

sonra artmış ve bir sınır değerine ulaşmıştır. Bu iki akım arasındaki fark *difüzyon akımı* olarak adlandırılır ve  $I_d$  ile gösterilir. Akımda artışın ilk gözlemlendiği potansiyele bozunma potansiyeli, difüzyon akımının yarısındaki potansiyele yarı dalga potansiyeli  $E_{1/2}$  denir. Yarı dalga potansiyeli hücredeki elektroaktif maddenin konsantrasyonuna bağlı olmadığı halde difüzyon akımı madde konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak değişir. Bu nedenle yarı dalga potansiyeli maddelerin kalitatif analizinde, difüzyon akımı ise kantitatif analizlerinde kullanılır.



**Şekil 1.1** Polarografide elde edilen akım-potansiyel eğrisi

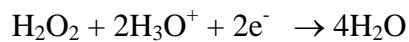
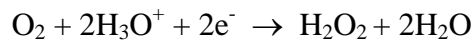
Polarogram S şeklinde bir eğri olarak oluşur. Potansiyel belirli bir başlangıç potansiyelinden önceden belirlenmiş voltaj adımlarıyla bitiş potansiyeline doğru artırılır. Polarogramdaki ilk bölgede elektroaktif maddeyi indirgeyecek yeterli potansiyel uygulanmadığından dolayı analizi yapılan madde indirgenmez ve sadece çok küçük bir akım artışı gözlenir. Elektroaktif maddenin indirgenmesi için yeterli potansiyele (bozunma potansiyeli) ulaşıldığında madde indirgenmeye başlar ve akım oluşur. Potansiyelin çok az artırılması elektrot yüzeyine yakın bölgedeki maddenin indirgenmesine neden olur ve akım şiddetli bir şekilde artar. Potansiyel daha fazla artırıldığında elektrot yüzeyindeki indirgenme potansiyel kontrollü

olmaktan çıkar ve elektrot civarına difüzlendi madde miktarı ile sınırlanır. Oluşan bu akım sınır akım olarak tanımlanır.

Damlayan civa elektrodunun bazı üstünlük ve eksiklikleri şu şekilde verilebilir:

1.  $H^+$  iyonları civa üzerinde indirgenmek için aşırı gerilime ihtiyaç duyar, bu nedenle çözeltide hidrojen varlığında normal şartlarda indirgenmesi mümkün olmayan, indirgenme potansiyeli daha düşük olan iyonlar civa üzerinde hidrojen iyonundan daha önce indirgenebilir.
2. Damlayan civa elektrodunda her yeni damla ile temiz bir elektrot yüzeyi oluşmaktadır.
3. Civa geniş bir potansiyel aralığında soy metal özelliği taşıdığı için kullanılan çözelti ortamı ve destek elektrolitine bağlı olarak +0,4 ile -2,6 volt gibi geniş bir çalışma aralığı sunar.
4. Sıvı olması homojen bir yüzeye sahip olmasını sağlarken, yüzey gerilimi nedeniyle küresel olduğu için yüzey alanı kolayca hesaplanabilir.
5. Elektrot yüzeyinin oldukça küçük olmasından dolayı küçük hacimdeki çözeltilerde çalışılabilir. Aynı zamanda elektrokimyasal değişime uğrayan elektroaktif madde miktarı oldukça az olduğu için deneyler çok sayıda tekrarlanabilme imkanına sahiptir.
6. Civanın en önemli eksikliği +0,4 volttan daha pozitif potansiyelerde yükseltgenmesidir. Bu potansiyelden yüksek potansiyelerde yükseltgenen maddelerin elektrot reaksiyonları çalışılmamaktadır.
7. Polarografide çok saf civaya ihtiyaç duyulmaktadır. Zehirli bir madde olması, saflaştırılması ve kullanımı sırasında sağlık risklerini de beraberinde getirmektedir.

Polarografik analiz sırasında çözeltide çözülmüş oksijen bulunması oksijenin kendisinin de elektroaktif bir madde oluşu nedeniyle çalışma elektrodunda önce hidrojen peroksit indirgenmesine ve daha negatif potansiyelerde suya dönüşümüne yol açar:



Bu iki indirgenme dalgası aynı potansiyelerde indirgenen elektroaktif maddelerle girişime yol açtığı için deneye başlanmadan önce çözeltiden saf azot gazı geçirilir ve çözeltiden oksijen uzaklaştırılır.

Çözeltide elektroaktif maddenin taşınması üç yolla mümkündür, konveksiyon (iletim), elektrostatik çekim (iyonik göç) ve difüzyon. Konveksiyon, çözeltilinin farklı bölgelerindeki sıcaklık farkından dolayı veya mekanik yolla karıştırılmasıyla oluşur. Analiz durgun bir ortamda ve sabit sıcaklıkta yapılırsa konveksiyon önlenemez. Elektrostatik çekim, üzerine potansiyel uygulanan elektrot ile çözeltideki iyonik türlerin kulombik etkileşimi ile oluşur. Ortama destek elektroliti adı verilen anyon ve kation hareketlilikleri birbirine yakın elektroaktif madde ilave edilerek iyon göçü önlenemez. Difüzyon maddenin çok yoğun olduğu bölgeden daha az yoğun bulunduğu bölgeye doğru kendiliğinden yayılmasıdır. Polarografide elektrot üzerinde oluşan akımın sadece difüzyon kaynaklı olması istenir. Artık akım elektroaktif madde bozunmaya başlamadan önce gözlenen akımdır (Şekil 1), iki kaynağı vardır. Birincisi çözeltide elektroliz edilecek maddenin dışında elektroaktif safsızlıkların bulunması, ikincisi civa damlası etrafında oluşan elektriksel çift tabakadır. Sınır akım limit akım olarak da adlandırılan sınır akım polarogramda potansiyel artışı ile akımın sabitlendiği bölgedir. Elektrodun potansiyeli elektroda gelen tüm maddeyi indirgeyebilecek kadar yüksek olmasına rağmen elektrot yüzeyinde maddenin bulunmaması nedeniyle çözeltiden elektrot yüzeyine difüzyonla gelen madde miktarı elektrottaki akımı kontrol eder. Eğer çözeltiden elektrot yüzeyine difüzyon dışında polarografide istenmediği halde elektrostatik çekimle de madde taşıyorsa sınır akımına göç akımının katkısından söz edilir.

Polarografik dalgayı oluşturan difüzyon akımı *İlkoviç denklemi* ile verilir. Bu denklem elektroliz yasalarından 1. Faraday kanunu ve Fick'in difüzyonla ilgili 1. ve 2. kanunlarının ortak çözümünden türetilmektedir.

Faraday'ın birinci kanununa göre bir elektroliz hücresinde indirgenen veya yükseltgenen maddenin eşdeğer gramı devreden geçirilen yükün eşdeğer miktarı ile orantılı olup, aşağıdaki eşitlik yazılabilir:

ortalama difüzyon akımı,

$$I = 607nFD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C_{\text{öz}} \quad 1.2.1$$

olarak verilir. Elde edilen eşitlik İlkoviç denklemi olarak bilinir.

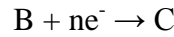
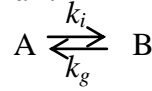
### 1.2.1. Polarografik Akım Türleri

Polarografik analizlerdeki klasik yaklaşımda çözeltideki elektroaktif maddenin tayini için konsantrasyonla doğrusal olarak değişen difüzyon kontrollü akımdan yararlanır. Ancak tüm sınır akımlarının difüzyon kontrollü olduğunu söylemek mümkün değildir. Difüzyon kontrollü akımın genel özellikleri İlkoviç denklemi tarafından belirlenir:

- Dalga yüksekliği konsantrasyonla orantılıdır,
- Akım civa kolon yüksekliği  $h$ 'ın karekökü ile orantılıdır,
- Akım  $t^{1/6}$  ile orantılıdır,
- Sıcaklıktaki 1°'lik artış difüzyon akımını %1,8 oranında değiştirir,

#### 1.2.1.1. Kinetik Akım

Elektroaktif madde bir kimyasal reaksiyon sonucu açığa çıkıyorsa elektroaktif madde konsantrasyonu bu reaksiyonun hızına bağlı olur. Sınır akım bu reaksiyonun hızı tarafından kontrol edildiğinde sınır akımına kinetik akım adı verilir. Kimyasal ve takip eden elektrot reaksiyonları:



şeklinde gösterilebilir.

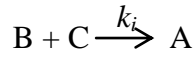
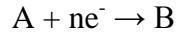
#### 1.2.1.2. Göç Akımı

Bu akım, iyonların elektrostatik çekim kuvvetleri nedeniyle elektroda doğru hareketlerinden kaynaklanır. Kullanışlı bir akım türü değildir. Derişimle arasında doğrusal bir ilişki yoktur. Destek elektrolitin aşırısı eklenerek göç akımı ortadan kaldırılabilir.

#### 1.2.1.3. Katalitik Akım

Elektrot reaksiyonu sonucu oluşan ürün, bir kimyasal reaksiyon sonucu ilk haline geri dönüşüyorsa akımın katalitik kontrollü olduğundan bahsedilebilir. Bu tür reaksiyonlar

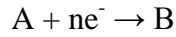




denklemleri şeklinde verilir. Eğer kimyasal reaksiyonun hızı çok küçükse A'nın yeniden oluşum hızı ihmal edilebilir ve akımın difüzyon kontrollü olduğu kabul edilir.

#### 1.2.1.4. Adsorpsiyon Akımı

Elektroaktif türün veya elektrot reaksiyon ürününün elektrot yüzeyinde adsorbe olması, adsorpsiyon akımlarına yol açabilmektedir.



Yukarıdaki elektrot reaksiyonunun ürünü B'nin elektrot yüzeyine adsorbe olması çözelti içindeki haline göre aktifliğini düşürdüğünden A'nın indirgenmesini kolaylaştırmaktadır. A'nın çok düşük konsantrasyonlarda indirgenmesi tek bir dalga (ön dalga) oluşturur. Bu dalga difüzyon kontrollü olup A'nın konsantrasyonu ve  $h^{1/2}$  ile orantılıdır. Ancak A'nın konsantrasyonunun artmasıyla damla yüzeyinin tamamının B ile kaplandığı bir noktaya ulaşılır. A'yı B'nin çözelti içindeki haline indirgemek daha zor olacağı için fazladan A'nın indirgenmesi, daha negatif potansiyelde yeni bir dalganın oluşumuna yol açar. İlk dalga adsorpsiyon dalgasıdır, yüksekliği sabittir ve A'nın konsantrasyonundan bağımsızdır. İkinci dalga normal dalga olarak bilinir. İki dalganın toplam yüksekliği elektroda difüzenen toplam A ile  $h^{1/2}$  orantılıdır.

Puls polarografik teknikler, analitik kimyada daha duyarlı çalışmalar yapmak ve tayin sınırlarını düşürmek amacıyla, 1950'li yılların sonlarına doğru geliştirilmiştir. Ancak, aletlerin kullanım zorluğu ve pahalılık yüzünden bu tekniklerin kullanımı uzun süre gecikmiştir. Bununla birlikte, son 20 yılda elektronik bilgide meydana gelen gelişme ile güvenilir puls polarografik teknikler rakiplerine göre daha düşük maliyetle duyarlılık sağlamaktadır. Bugün puls teknikleri analitik polarografide kullanılan en yaygın metotlardan biridir.

#### 1.2.1.5 Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP)

Bu metotta sabit bir temel potansiyel üzerine pulsları uygulamak yerine doğrusal olarak artan bir DC voltajına sabit genlikli pulslar bindirilir. Akım puls

uygulamasından az önce ve uygulanan pulsun sonuna doğru ölçülür. İki akım arasındaki fark potansiyele karşı çizildiğinde polarogram normal puls ve doğru akım polarografisindekinin aksine pik şeklinde elde edilir. Bunun sebebi yarı dalga potansiyeli civarında akım farkının daha büyük olmasıdır

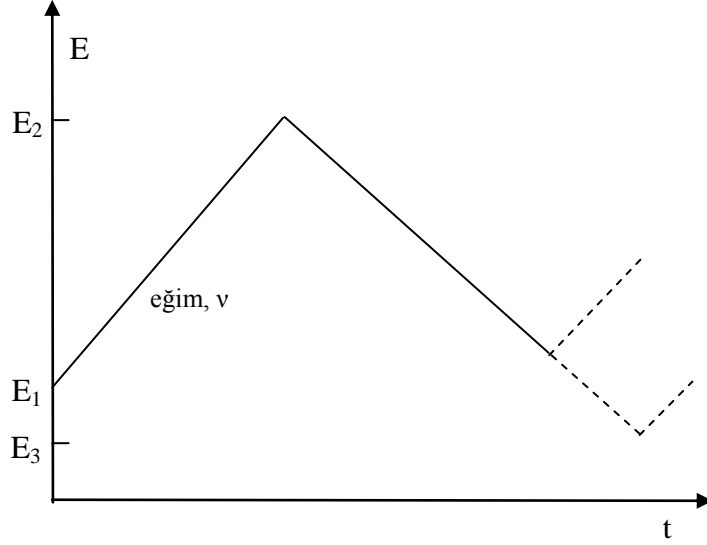
#### **1.2.1.6. Kare Dalga Voltametri (SWV)**

Kare dalga voltametrisinde potansiyel DC'de olduğu gibi taranırken ek olarak potansiyele kare dalgalar şeklinde uygulanır. Voltamogram ileri ve geri yöndeki pulsların sonuna doğru ölçülen akımların farkının potansiyele karşı çizilmesiyle oluşturulur.

#### **1.2.1.7. Dönüşümlü Voltametri (CV)**

Normal polarografide potansiyel tarama hızı damla ömrüne göre çok yavaştır. Örneğin damla süresi 1 s iken 5 mV/s tarama hızında bir damla ömründe potansiyeldeki değişim 5 mV kadardır. Tarama hızı bir damla ömrü için 100-200 mV/s civarında tutulursa ve belli bir potansiyelden sonra ilk tarama yönünde tarama yapılırsa bu voltametrik metoda dönüşümlü voltametri (CV) denir.

CV'de uygulanan potansiyelin zamanla değişim grafiği Şekil 1.2.'de gösterilmiştir. Potansiyel taraması  $E_1$  ve  $E_2$  arasında yapılırsa metot doğrusal taramalı voltametri (LSV) adını alır. Eğer  $E_2$  potansiyeline ulaşıldıktan sonra aynı tarama yönüne göre ters yönden tarama yapılırsa metodun adı dönüşümlü voltametridir. Ters taramada potansiyel  $E_1$ 'de sonuçlanabileceği gibi farklı bir  $E_3$  potansiyeline de varılabilir.



**Şekil 1.2** Dönüşümlü voltametriye uygulanan potansiyelin zamanla değişmesi

CV'de tarama hızı değiştirilerek pik yüksekliklerinin tarama hızı ile değişmesinden basit difüzyon kontrollü olayların ötesinde adsorpsiyon ve elektron aktarım reaksiyonuna eşlik eden kimyasal reaksiyon olaylarının varlığı ve tabiatı belirlenebilir. Ayrıca ileri ve geri tarama piklerinden reaksiyon mekanizması hakkında fikir edinilebildiği gibi ileri taramadan kinetik veriler de bulunabilir.

### 1.3. Organik Bileşiklerin Voltametrik Davranışı ve pH Etkisi

Organik maddelerin pek çoğu yapılarında indirgenebilen veya yükseltgenen fonksiyonel gruplar buldukları için inorganik maddeler gibi polarografik analizleri yapılabilmektedir. Ancak organik bileşiklerin indirgenmeleri metal iyonlarının indirgenmelerinden daha karmaşıktır. Metal iyonları elektron aldıklarında ya yükseltgenme basamakları daha azalmış olarak çözeltiliye geri dönerler ya da pek çok indirgenmede olduğu gibi metalik hale dönüşerek elektrot yüzeyini kaplarlar. Organik bileşikler ise tek bir elektron aldıkları zaman radikal haline dönüşürler, bu yüksek enerjili durumdan dolayı buldukları çevreye ve yapılarına bağlı olarak hızla reaksiyona girerler ve bir şekilde enerji bakımından daha düşük bir seviyeye inerler. Çoğunlukla bu radikalik yapılara ikinci bir elektron aktarmak potansiyel bakımından ek bir enerji gerektirmez. Bu arada çözücü protonik ise veya çözeltilide proton kaynağı olarak davranabilecek maddeler bulunuyorsa

aşağıdaki denklemde görüldüğü gibi elektron aktarımı protonlanma ile birlikte yürür. Organik bileşiklerin sulu ortamlardaki indirgenme reaksiyonlarında radikalik yapılara pek rastlanmazken buna karşın susuz ortamlarda radikalik yapıların oluşumu pikler veya dalgalar halinde gözlenebilmektedir. Organik bileşiklerin elektrot reaksiyonları çoğunlukla basamaklar halinde gerçekleştiği için indirgenme mekanizmaları oldukça çeşitli ve karışık olabilmektedir.

Organik bileşiklerin voltametik analizleri yardımı ile kantitatif analizin yanı sıra yapı tayini, elektrot reaksiyonunun hızı, aktarılan elektron sayısı, indirgenmeye eşlik eden proton sayısı, asitlik sabitleri ve elektrokimyasal reaksiyonun mekanizması da tayin edilebilmektedir.

Genel olarak organik maddelerin indirgenme reaksiyonlarına proton eşlik ettiği için elektrot reaksiyonları;

Yükseltgenmiş Hal + n e<sup>-</sup> + p H<sup>+</sup> → İndirgenmiş Hal  
eşitliği ile verilebilir. Reaksiyonun Nernst denklemi;

$$E = E^{\circ} + (RT/nF) \ln(C^{\text{yük}} \cdot C_{H^+}^p / C^{\text{ind}}) \quad 1.3.1$$

şeklinde verilebilir. Nernst denkleminde görülebileceği gibi potansiyel hidrojen iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak değişir. Dolayısıyla çözelti pH'sı indirgenme potansiyelini etkilemektedir. Böyle bir reaksiyona ait polarografik dalganın yarı dalga potansiyeli yazılan Nernst eşitliği gereği pH'ya bağlıdır. n elektron ve p proton sayısını göstermek üzere genel ifade yarı dalga potansiyeli için,

$$E_{1/2} = E_{\text{sbt}} + (RT/nF) \ln C_{H^+}^p \quad 1.3.2$$

veya

$$E_{1/2} = E_{\text{sbt}} - pRT/nF \text{ pH} \quad 1.3.3$$

eşitlikleriyle verilir. Tersinir olmayan bir elektrokimyasal reaksiyon için eşitlik, değeri 0 ile 1 arasındaki  $\alpha$  (elektron transfer katsayısı) sabiti eklenirse aşağıdaki ifadeye dönüşür.

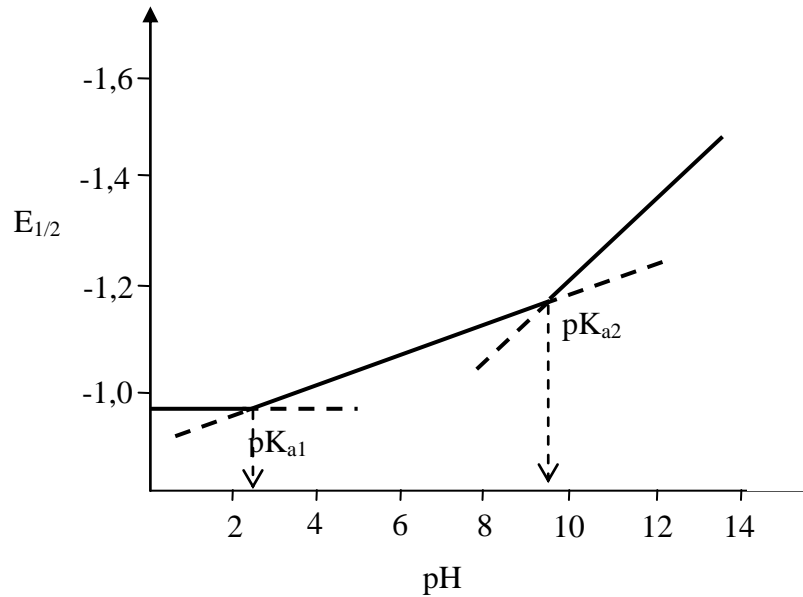
$$E = E_{\text{sbt}} - pRT/\alpha nF \text{ pH} \quad 1.3.4$$

Bu denkleme göre indirgenme yarı dalga potansiyeli her bir pH birimi için elektron ve proton sayılarına bağımlı olarak negatif değerlere kayar. Bu durum yarı dalga potansiyelinin artan pH ile daha negatif bir potansiyele doğru kaydığını, bu ise indirgenmenin daha zor meydana geldiğini gösterir. Yükseltgenme yarı dalga

potansiyelinin daha negatif potansiyele kayması yükseltgenmenin daha kolay olduğunu gösterir.

Birçok elektrokimyasal indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonu birden fazla basamakta meydana gelmektedir. Ancak elektrot reaksiyonunun yarı dalga potansiyeli potansiyel belirleyen basamağa ve öncesinde yer alan proton sayısına bağlıdır. Potansiyel belirleyen basamaktan sonraki adımlar ise dalga yüksekliğine katkıda bulunur.

Çözelti pH'sının değişimi sadece elektrot potansiyelini değil aynı zamanda elektroaktif türün ortamdaki asitlik dengeleri gereği ortamdaki bulunuş şeklini de değiştirmektedir. Bileşiğin tüm halleri elektroaktif olabileceği gibi sadece belirli bir şekli de elektroaktif olabilmektedir. Eğer pH değeri elektroaktif olmayan türün bulunduğu bir değere ayarlanırsa elektrot reaksiyonundan önce madde proton alarak veya vererek elektroaktif haline dönüşür ve elektrot reaksiyonuna katılır. pH elektroaktif olmayan türün baskın olduğu bir değere getirilecek olursa polarografik dalga bütünüyle kaybolabilmektedir.



Şekil 1.3 Organik bileşiklerin  $E_{1/2}$  - pH değişimi

Şekil 2.4.'de organik bir bileşiğin yarı dalga potansiyelinin pH ile değişimi verilmiştir. Belirli pH aralıklarında  $E_{1/2}$ -pH değişiminin üç farklı eğime sahip olarak değişmektedir. Bu doğruların eğimleri sırasıyla 0, 1 ve 2 protona karşılık gelir.  $pK_{a1}$ 'in altındaki değerlerde çözeltide çift protonlanmış yapı vardır ve potansiyel

belirleme adımımda hidrojen iyonu harcanması yoktur.  $pK_{a1}$ 'in yukarısında ise tek protonlanmış yapı vardır ve elektrokimyasal adımdan önce bir proton,  $pK_{a2}$ 'nin üzerinde ise iki proton katılması olduğu sonucu çıkartılabilir. Bu eğim değişimi potansiyeli belirleyen adımdaki hidrojen sayısında bir değişim olduğu şeklinde yorumlanabileceği gibi maddenin değişik hallerinin difüzyon katsayılarının farklı olduğu veya farklı adsorpsiyon özelliklerine sahip olduğu şeklinde de değerlendirilmiştir. Ayrıca bu doğruların kesim noktaları organik maddenin  $pK_a$  değerlerine karşılık gelmektedir.

Organik bileşiklerin voltamogram ve polarogramları mutlaka tamponlanmış ortamda alınır, aksi takdirde elektrot yüzeyindeki hidrojen iyonlarının harcanmasından dolayı pH yükselmekte ve dalgalarda bozulmalara yol açabilmektedir.

#### **1.4. Litaratür Özeti**

Litaratürde azo boyarmaddelerin elektrokimyasal özellikleri ile ilgili yapılmış pekçok çalışma mevcuttur. Burada azo boyarmaddelerin polarografi ile yapılmış çalışmalarından bir kısmı verilecektir. Azo bileşiklerinin indirgenmesi konusuna olan ilgi yeni sentezlenen maddeler nedeniyle artarak devam etmektedir. Çalışmaların temel amacı elektrot reaksiyon mekanizmasını araştırmak veya analitik uygulamalar için uygun bileşikler bulmak ve deneysel ortamları geliştirmek oluşturmuştur. Bileşiklerinin sudaki çözünürlüklerinin düşük olması nedeniyle pek çok çalışmada çözücü bileşiminin bir kısmını metanol, etanol veya asetonitril gibi organik bir çözücü oluşturmuştur.

Aromatik azo bileşiklerinin en basit üyesi azo grubuna benzen bağlı olan azobenzen'dir. Nygard, B. (1966) ve Florence (1964)'in çalışmalarıyla azobenzenin bütün pH değerlerinde indirgenme reaksiyonunun azo grubuna 2 elektron ve 2 proton katılmasıyla gerçekleştiğini ve hidrazobenzene dönüştüğünü belirlemiştir (18). Florence (1964) %30 etanol ortamında azobenzenin ve *p*-sülfonik asit türevinin doğru akım polarografik çalışması sonucu elektrot potansiyelinin artan pH ile daha negatif değerlere kaydığını pH adımı başına 60 mV'luk bir kaymanın olduğunu, pH'ın difüzyon akımında belirgin bir değişime neden olmadığını belirlemiştir. Ayrıca civa havuzunda gerçekleştirilen kontrollü potansiyel kulometrik indirgenmesi sonucu pH 1-13 aralığında 2 elektron alarak indirgenmediğini teyit etmiştir.

Holleck ve ark. (1970) azo, azoksi ve *p*-süstitüe azobenzenlerin % 30 metanol ortamında elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. *p*-süstitüe azobenzenlerin asidik ortamda bağ kırılmasına uğrayarak ( $4e^-$ ,  $4H^+$ ) anilin türevlerine dönüştüğü bazik ortamda ise hidrazobenzen basamağında kaldığını gözlemlemişlerdir.

Farklı süstitüentler içeren 4-hidroksi monoazo bileşiklerinin Britton-Robinson tamponunda asidik ortamdaki indirgenme dalgasının bazik ortamdakinin iki katı olduğunu belirlenmişlerdir. Asidik ve bazik ortamda sırayla 4 ve 2 elektron aktarımının olduğunu öne sürülmüştür (13).

Laitnen ve Kneip (1956) *p*-dimetilamino azobenzenin polarografik davranışını çalışmış ve pH 7'den düşük değerlerde polarografik dalga yüksekliğinin 4 elektrona ve pH 9'dan büyük değerlerde yaklaşık 2 elektrona karşılık geldiğini belirlemiştir (14). Çalışılan boyarmaddenin potansiyel kontrollü kulometrik analizinde hem asidik hem de bazik ortamda 4 elektronlu bir indirgenme gözlemlemiştir. Bu çelişkili durum hidrozo ara ürününün kararsızlığı ile açıklanmıştır. Hidrazo ara ürünü bir orantısızlanma (disproporsiyonlanma) reaksiyonu ile eşdeğer miktarda azo bileşiği ve karşılık gelen amin türevi oluşturmaktadır. Disproporsiyonlanma ile yeniden oluşan azo bileşiği civa havuzunda tekrar indirgenerek toplam reaksiyonda 4 elektrona karşılık gelen bir indirgenme oluşturmaktadır. Benzer bir disproporsiyonlanma reaksiyonunun kinetik çalışması 4-aminohidrazo-4'-sülfonikası için polarografik ve spektrofotometrik olarak Florence (1964b) tarafından yapılmıştır.

Florence, T.M., (1965) tarafından çeşitli azo bileşiklerinin Britton-Robinson tamponunda (pH:3,0-12,0) polarografisi ve süstitüentlerin elektron verici ve çekici özelliklerinin sınır akım ve yarı dalga potansiyeli üzerine etkisi araştırılmıştır. *p*-süstitüe azobenzen türevlerinde 2 elektronlu indirgenme ile kararlı hidrazo türevlerine dönüşüm reaksiyonu yalnızca yapıda kuvvetli elektron verici grupların bulunmadığında gözlenmiştir.  $-NH_2$ ,  $-OH$  ve  $-N(CH_3)$  gibi kuvvetli elektron verici grupların bulunması azo grubu üzerinde elektron yoğunluğunu arttırdığı için bu tür bileşiklerin indirgenmesinde kararsız hidrazo ara ürünlerinin oluştuğu bulunmuştur. Polarografik indirgenmeye 2 elektron yerine 4 elektron içermesinin neden olduğu belirlenmiştir. *o*-hidroksi grubunun bulunmasının azo grubuna daha etkili elektron sağladığından dolayı tüm pH değerlerinde 4 elektronlu indirgenmeye sebep olduğu

gözlenmiştir. *p*-süstitüentlerin Hammet sabitleri ( $\sigma_p$ ) ve çalışılan maddelerin elektrot potansiyelleri arasında doğrusal bir ilişki olduğu bulunmuştur.

Barek ve arkadaşları (1990a) 4-aminoazobenzenin Britton-Robinson tamponu-metanol ortamında DCP, DPP, CV ve kulometri tekniklerini kullanarak pH:2,0-14,0 aralığındaki polarografik indirgenmesini çalışmışlardır. Çalışılan tüm pH aralığında 4-aminoazobenzenin tek dalga ya da tek pik ile indirgenmesi, sınır akımın civa kolonu yüksekliğinin kareköküyle doğrusal bir değişim içerisinde olması, indirgenmenin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Çalışmalarda 4-aminoazobenzenin indirgenmesinin ECE mekanizmasına göre yürüdüğü ve artan pH ile pik potansiyelinin daha negatif değerlere kaydığı bulunmuştur. pH:2,5-7,9 aralığında difüzyon kontrollü 4 elektronlu tek dalga, pH:8,0-13,4 aralığında ise difüzyon kontrollü 2 elektronlu tersinir dalga gözlenmiştir. Yaptıkları çalışmada (1987) tarafından 3'-metil-4-N,N-dimetilaminoazobenzenin metanol-su ortamında BR tamponu kullanılarak pH=4-12 arasındaki voltametrik ve polarografik davranışları SCP, DPP, DPV ve CV gibi çeşitli elektrokimyasal teknikler kullanılarak incelenmiştir. Asidik ve bazik ortamlarda elektrot reaksiyonunun farklı mekanizmaya göre yürüdüğü  $I_p$ -pH değişiminden ve potansiyel kontrollü kulometri deneyi sonuçlarından çıkarılmıştır. Artan pH ile pik potansiyelinin negatif değerlere kaydığı, asidik ve bazik ortamlarda difüzyon kontrollü tersinmez tek dalga gözleendiği, asidik ortamda  $4e^-$ , bazik ortamda ise  $2e^-$  değişimi olduğu, yüksek pH'larda sistemin yarı tersinir özellik gösterdiği belirtilmiş ve indirgenme reaksiyonu için bir mekanizma önerilmiştir. 3'-halojen-4-N,N-dimetilaminoazobenzen türevlerinin ifade edildiği çalışmada (1990b) çalışılan ortamın bazikliği arttıkça pik potansiyelinin negatif değerlere doğru kaydığı gözlenmiş, asidik ve bazik ortamlarda pik akımının da pH'ya bağlı olduğu bulunmuştur. Ayrıca, konsantrasyon azaldıkça  $E_{1/2}$  pozitif potansiyellere kayarken indirgenme pikinin tersinirliği azalmaktadır.

Diğer bir çalışmada N,N-dimetil-4-amino-3'-metilazobenzenin (1987) ve gerekse bileşiğin N,N-dimetil-4-amino-4'-sulfoazobenzen türevinin çalışmasında (1996) limit akımın pH'ya bağlılığından, asidik ortamda azo grubunun 4 elektron değişimiyle anilin türevlerini oluşturmak üzere, bazik ortamda ise 2 elektron değişimiyle hidrazo türevini oluşturmak üzere indirgenendiği belirlenmiştir. Semitrypane mavisinin çalışmasında (1989) pH:3,0-10,0 değerlerinde DCP polarogramlarında bir maksimum olduğu, DPP polarogramlarının birkaç pike



yarıldığı, bazik bölgede ise (pH:11,0-13,0) polarogramların iki pik veya dalga içerdiği gözlenmiştir. DCP polarogramlarında dalga yüksekliğinin pH'dan bağımsız olması, tüm pH değerlerinde yer değiştiren toplam elektron sayısının sabit kaldığını, DCP polarogramlarının aynı yüksekliğe sahip iki dalgaya yarılması azo grubunun aminlere dönüşmesinin hidrazo ara ürünü üzerinden iki basamakta olduğunu doğrulamaktadır. Elektrot reaksiyonunda 4 elektron aktarıldığı, UV ve sabit potansiyel kulometrisi teknikleri ile bulunmuştur.

Zanoni, M.V.B. ve ark. (1999) tarafından Remazol brilliant orange 3R boyarmaddesinin Britton-Robinson tamponunda (pH:2,0-12,0) CV, katodik sıyırma voltametri ve UV teknikleri kullanılarak elektrokimyasal indirgenmesinin belirlenmesi ve eser miktarda tayini için yöntem geliştirilmesi amaçlanmıştır. CV voltamogramlarında pH 4,0 (tersinmez) ve pH 9,0'da azo grubunun indirgenmesinden kaynaklanan tek bir indirgenme piki görülmektedir (6). Tarama hızı arttıkça  $I_p/v^{1/2}$  oranının artması indirgenme basamağının elektron transferinden sonra bir kimyasal reaksiyon içerdiğini göstermektedir. pH'nın artmasıyla katodik pik potansiyelinin pH:2,0-5,0 aralığında negatif potansiyellere kayması, elektrot reaksiyonunda  $H^+$  iyonlarının yer aldığını göstermektedir. pH  $\geq 6,0$  için pik potansiyelinin pH'dan bağımsız olması, nötral ve bazik ortamda azo grubunun protonlanmamış halde indirgenmediğini doğrulamaktadır.

Barek ve ark. (1990c) yaptığı çalışmada yapısında iki elektroaktif grup bulunduran 2,6-dikloro-4'-nitro-2'-asetilamino-4'-dietilaminoazobenzenin DPP ve CV çalışmalarında iki pik gözlemlenmiştir. CV voltamogramında anodik pikin gözlenmemesi molekülde azo grubunun parçalandığı ve nitro grubunun ise dört elektron katılımıyla hidroksilamine dönüştüğünü bildirmişlerdir.

Florence, T.M., (1974) tarafından piridin ve tiazol grupları içeren azo boyarmaddelerinin polarografik davranışları incelenmiştir. Çalışmada yalnızca azo grubuna bağlı olan heterosiklik halka değil aynı halkanın bağlanma konumu değiştirilerek elektrokimyasal reaksiyondaki değişim araştırılmıştır. Piridil ve tiazol azo boyarmaddelerinin polarografik davranışları benzen analoglarıyla karşılaştırılmış, süstitüent etkileri, yarı dalga potansiyelleri ve elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayıları (n) belirlenmiştir. PAR'ın ve diğer heterosiklik azo boyarmaddelerin tamamının elektrot potansiyellerinin pH artışı ile birlikte benzen türevlerindeki gibi daha negatif potansiyellere kaydığı belirlenmiştir.

Ancak azobenzen ve bazı türevlerinin aksine pH artışı ile  $E_{1/2}$  de meydana gelen doğrusal ilişkiler bazı pH bölgelerinde kırılmaya uğramış ve yüksek pH değerlerinde çoğunlukla yarı dalga potansiyeli pH'dan bağımsız hale gelmiştir. Elektrot reaksiyonu sırasında aktarılan elektron sayısı tüm pH değerlerinde 2 elektronlu dalgalar veren azobenzen-*p*-sülfonik asitin polarografik dalga yüksekliği ile kıyaslanarak belirlenmiştir. Yapısında kuvvetli elektron verici gruplar bulunduran diğer azobenzen türevlerinin aksine asidik ve nötral ortamda 2 elektron, pH 9'dan büyük değerlerde ise 3,7 elektrona karşılık gelen yüksek difüzyon dalgaları gözlenmiştir. PADAP'ın indirgenmesinde pH 1-8 aralığında 2 elektron, pH 13 ve üzerinde 2,95 elektron, PAN'ın indirgenmesinde pH 1-8 aralığında 2 elektron, pH 13 ve üzerinde 3,1 elektron, TAR ve TAN bileşiklerinin indirgenmesinde de asidik ve nötral ortamda 2, kuvvetli bazik bölgede 3,2 elektrona denk düşen polarografik dalga yükseklikleri belirlenmiştir.

*Orto* pozisyonunda -OH veya -NH<sub>2</sub> grubu bulunduran naftalinazo türevi heterosiklik bileşiklerin tümü bütün pH değerlerinde 4 elektrona karşılık gelen tek bir dalga ile karşılık gelen amin türevlerine dönüşmüşlerdir. *p*-hidroksi azo boyarmaddeleri ise sadece asidik bölgede 4 elektronlu indirgenme sergilemişlerdir.

Piridil ve tiazolazo bileşiklerinin hidroksi türevleri farklı olarak asidik ortamda 2 elektronlu ve kuvvetli bazik ortamda 4 elektronlu indirgenmeye uğramışlardır. Yalnızca 3-piridil bileşiklerinde asidik ortamda 2 elektrondan fazla *n* değerleri elde edilmiştir. Asidik ortamda hidroksi hidrazo bileşiklerinin kararlılığını sağlayan etki piridil ve tiazol gruplarının kendisidir. *o*-hidroksi ve amino süstitüentlerinin azo grubu üzerindeki elektron yoğunluğunu artırıcı etkileri piridil ve tiazol gruplarının elektron çekici etkileri ile giderilmiştir. Hammett süstitüent sabitleri yarı dalga potansiyelleri kullanılarak hesaplanmıştır. Bir piridil halkasının elektron çekme özelliği şu artan sıra ile artmaktadır: 3-piridil ( $\sigma_x = -0,12$  ve  $+0,8$ ) < 2-piridil ( $\sigma_x = +0,79$  ve  $+1,22$ ) < 4-piridil ( $\sigma_x = +1,18$  ve  $+1,57$ ) ve ortalama değerleri sırasıyla  $+0,41$ ,  $+1,03$  ve  $+1,40$  olarak bulunmuştur. Tiazol halkası ortalama olarak  $\sigma_x = +0,92$  (aralık olarak  $\sigma_x = +0,62$  ve  $+1,36$ ) ve kinol grubu ise  $+1,15$  dir.

Kemoterapi tedavisinde kullanılan 2-hidroksi-5-[[4-(2-piridinilamino) sülfonil] fenil] azo]-benzoikasit (Sulfasalazin) ve 3,3'-azo-bis-[6-hidroksibenzoikasit] Na<sub>2</sub> tuzu (Olsalazin) ve diğer bazı azosalisilik asit türevlerinin elektrokimyasal özellikleri pH 4-10 aralığında hem damlayan civa elektrodu üzerinde hem de camı

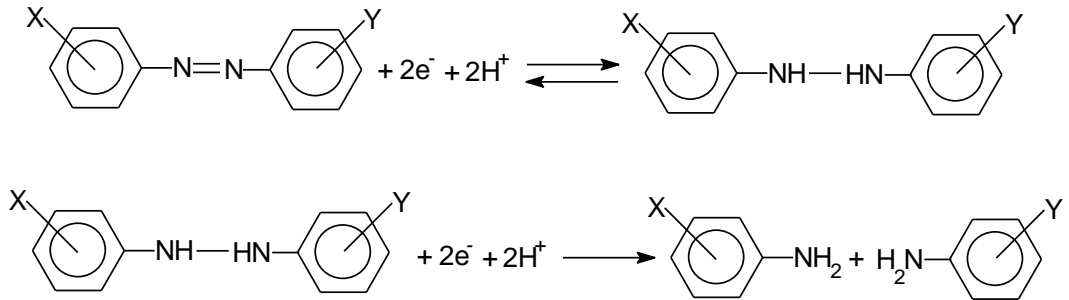
karbon elektrodu üzerinde asetat, fosfat ve karbonat tamponlarında Nyholm ve Eriksson (1999) tarafından çalışılmıştır. Genel olarak maddelerin birbirine yakın potansiyel değerlerinde indirgendiği gözlenirken *p*-pozisyonunda karboksilli asit grubu taşıyan maddenin diğer *p*-hidroksi türevlerine oranla daha pozitif potansiyelde indirgenmesi azo grubu üzerine elektron pompalama özelliğinin zayıflamasına, Olsalazin'in daha negatif bir potansiyelde indirgenmesi ise yapısındaki azoksi grubunun daha zor indirgenmesine atfedilmiştir. 10 mV/s ve 100 mV/s tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarının tersinmez olduğu ve bileşiklerin karşılık gelen aminlere indirgendiği belirtilirken yalnızca *p*-pozisyonunda karboksilli asit türevi taşıyan azo bileşiğinin hidrazo basamağına kadar indirgendiği anlaşılmıştır. Elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayısı dönen disk elektrodu üzerindeki indirgenmeden difüzyon katsayısının  $5,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  alınarak hesaplanmış ve azoksi bileşiği için  $6 e^-$ , *p*-karboksilik asit türevinde  $2e^-$  ve diğerleri için  $4e^-$  aktarıldığı belirlenmiştir. CV'de gözlenen keskin pikler indirgenmenin saf difüzyon kontrollü olmadığını ve bileşiklerin asılı civa damlası üzerine adsorbe olduğunu göstermektedir. Camсы karbon elektrodu ve damlayan civa elektrodu üzerinde benzer indirgenme davranışı sergiledikleri ve Olsalazinin ilaç etkinliğinin birinci indirgenmesi sonucu oluşan azo türevinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Camсы karbon elektrotunun voltaj aralığının azo bileşiklerinin yükseltgenme davranışını araştırmak için elverişli potansiyel aralığına sahip olması nedeniyle yükseltgenme mekanizması sadece bu elektrot üzerinde çalışılmıştır. *p*-konumlarında hidroksi grupları veya *o*- ve *p*- konumlarında hidroksi grubu bulunduran bileşiklerin bağıl olarak *orto* veya *para* konumlarında tek hidroksi grubu bulunduran bileşiklere göre daha kolay yükseltgendiği ve daha kararlı yükseltgenme bileşikleri oluşturduğu ve ters yönlü tarama ile tekrar azo türevlerine dönüştüğü belirlenmiştir. Yükseltgenme ürünü olarak *o*-hidroksi türevlerinde benzokinon yapılı azo bileşikleri olduğu ve yükseltgenme mekanizmasının sanılanın aksine azo köprüsü yerine yan zincir reaksiyonları ile gerçekleştiği belirlenmiştir. Azo bileşiklerindeki süstitüentin yapısına, halka üzerindeki konumuna bağlı olarak mekanizmanın değişebileceği ve *p*- konumunda tek bir hidroksi grubunun bulunması durumunda daha zor yükseltgenmeye uğrayan bileşiklerin kararsız ara ürünler oluşturarak derhal elektroaktif olmayan yapılara dönüştüğü bildirilmiştir. *p*- konumunda elektron çekici

en az bir tane karboksil veya sülfonamid grubunun bulunmasının çalışılan potansiyel aralığında bileşiklerin yükseltgenmesini tamamen engellediği görülmüştür.

Genellikle azo boyarmaddelerinin büyük molekül yapılarına sahip olmaları özellikle sulu ortamda damlayan civa elektrodunda adsorbe olmalarına neden olmaktadır. Florence (1965) ve Ngyard (1966) tarafından bazı bileşikler üzerine yapılan çalışmalarda adsorpsiyon etkisinin konsantrasyona bağlı olarak görüldüğü vurgulanmıştır. Barek, J. ve arkadaşları (1987) tarafından Britton-Robinson tamponu-metanol ortamında CV tekniği ile pH:4,0-12,0 aralığında N,N-dimetil-4-amino-3'-metilazobenzen üzerine yapılan incelemede, pik yüksekliğinin tarama hızınının karaköküyle değişiminin lineer olmamasının boyarmaddenin civa damlasına adsorbe olmasından kaynaklandığı öne sürülmüştür.

Fogg, A.G. ve arkadaşları tarafından Reactive Violet 5 (1997a) ve Mordant Red 74 (1997b) üzerine yapılan çalışmalarda, boyarmaddelerin adsorpsiyon özelliğinden yararlanılarak eser miktarlarının tayin edilmesi amaçlanmıştır. Heterosiklik yapıya sahip boyarmaddeler üzerine yapılan bir başka çalışmada (1998) ise, boyarmaddelerin elektrot yüzeyine kuvvetle tutunduğu bulunmuştur.

Yapılan incelemelerde sübstitüent etkisine bağımlı olarak aşağıdaki genel elektrot reaksiyon mekanizmasını önerilmiştir.



**Şekil 1.4** Azo boyarmaddelerin elektrot reaksiyon mekanizması

Bisazo bileşiklerinin polarografi çalışması ise ilk kez 1969 yılında Abed ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada *p*-bisazo benzenin pH 1-13 aralığında %80 lik metanol içeren tampon çözeltilerindeki indirgenmesi çalışılmıştır. Metanol çözeltilisindeki polarografik karakteristik özellikleri üzerine proton vericilerinin etkisini araştırmak üzere çözeltiliye benzoik ,okzalik ve sitrik asitler ilave edilmiştir. Kuvvetli asidik çözeltide (pH 1-3) bisazo bileşiğinin tek ve büyük bir

dalga ile indirgenmesinin pH 9,5 dan büyük değerlerde ise asidik ortamdakinin yarısına denk gelen toplam dalga yüksekliği ile iki polarografik dalga üzerinden indirgenmesi belirlenmiştir. pH 5-8 aralığında ise kuvvetli asidik ve kuvvetli bazik bölgede elde edilen toplam akım yüksekliği arasında kalan iki dalga ile indirgenmesi gözlenmiştir. *p*-bisazo benzenin asidik çözeltilerde daha az negatif potansiyellerde indirgenmesi görölmüştür. İki polarografik dalganın dalga yükseklikleri kıyaslandığında 1. dalganın pik yüksekliğini koruduğu 2. dalganın ise 1. dalganın yaklaşık 3 katı olması sonucu 1. dalgada azo gruplarından yalnızca birinin 2 elektron 2 proton alarak hidrozo formuna dönuştüğü 2. dalga ile 6 elektron 6 proton alarak *p*-fenilen diamin ve anilin bileşiklerine dönuştüğü önerilmiştir. pH 6,5-9,5 aralığında ikinci dalga düzgün bir akım platosu göstermemiş daha yüksek bir potansiyel değerinde kubbe biçiminde akım artışına neden olmuştur. Bu kubbe akımı *p*-fenilen diaminin katalizlediği katalitik bir hidrojen indirgenmesine ait olduğunu bildirmişlerdir. Kuvvetli asidik bölgede bu katalitik pik akımının gözlenmeyişini akım platosundan sonraki son akım artışının altında kalmasına bağlamışlardır. Susuz metanol çözeltilerinde *p*-bisazo benzenin indirgenmesi -0,49 ve 0,79 voltda eşit akım yüksekliğine sahip iki dalgaya yol açmıştır.

İki dalganın da difüzyon kontrollü olduğu civa haznesinin yüksekliğinden anlaşılmıştır. Artık akım düzeltilmesi yapılarak iki dalganın indirgenen maddenin kontrasyonuna bağlılığı incelendiğinde doğrusal olarak değiştiği gözlenmiştir.

Çözeltiye  $2 \cdot 10^{-4} \text{M}$  (bir eşit değer asit/bir eşit değer indirgenecek madde) ilave edildiğinde birinci dalganın yarısı kadar yükseklikte 250 mV daha pozitif potansiyelde bir ön dalganın meydana geldiği belirlenmiştir. Asit konsantrasyonu artırıldığında ön dalganın pozitifeye kaydığı ve orjinal birinci dalganın yüksekliğine ulaştığı görölmüştür. Daha fazla ilave edildiğinde ise ikinci dalganın da bir ön dalga ile katalizlendiği ve nihayetinde 6 elektron 6 proton alarak 1. dalganın 3 katı yüksekliğe sahip 2. bir dalga ile aminlere parçalandığı öne sürölmüştür.

Abed ve arkadaşları 1970'de önceki çalışmanın devamı olarak bisazo benzenin *o*- ve *m*- izomerlerini kullanmışlardır. *o*-bisazo benzen para türevi ile aynı indirgenme davranışını sergilemesine rağmen *m*- izomerinin bütün pH aralığında difüzyon kontrollü tek bir dalga ile 4 elektron 4 proton alarak bis hidrazo türevine indirgediğini belirlemişlerdir (22). *Orto* ve *para*-bisazo benzenin polarografik davranışının benzerliğinin aynı düzlemde yer alan ve moleköl boyunca konjugasyon

sağlayan  $\pi$  elektron yapısı ile açıklamışlardır. Bu konjugasyon azo gruplarının birinde meydana gelen elektronik bir değişimi bu sistem vasıtası ile ikinci azo grubun etkilenmesi ile açıklamışlardır. *Meta* türevinde 2 azo grubu arasındaki konjugasyon yapı gereği kurulamadığından iki azo grubu birbiri ile aynı özellikte ve birbirinden izole durumda olduğundan elektrokimyasal olarak da aynı özellikte olması gerektiğini öne sürmüşlerdir. *meta* türevindeki bu durumu azobenzenin görünür bölge spektroskopisinde absorpsiyon yaptığı dalga boylarının aynı olması (320-435 nm) *meta*-bisazobenzenin bu bantlardaki absorpsiyon şiddetinin azobenzeninkinin iki katı olmasından anlaşılabilir. *para* ve *orto* izomerlerde bulunan konjugasyon nedeli ile ana absorpsiyon bandı yaklaşık 45nm daha uzun dalga boyuna kaymıştır.

Goyal ve Minocha 1985 yılında olan Direct Red-81'in (bisazo boyarmadde) civa elektrodu üzerindeki indirgenmesini çalışmışlardır. pH 3,0-9,2 aralığında iki dalga ile elektrot reaksiyonu vermiştir (24). pH 3,0-4,6 aralığında birinci dalganın 2 elektronlu ve ikinci dalganın 6 elektronlu bir proses olduğunu belirtmişlerdir. Artan pH ile birlikte 1. dalganın arttığı ve 2. dalganın azaldığı pH=6,0 olduğunda iki dalganın eşit boyuta geldiği belirlenmiştir. pH 9,3-11,2 aralığında 4 elektronlu ilk dalganın eşit yükseklikte iki elektronlu iki dalgaya yarıldığını gözlemlemişlerdir. Bileşiğin naftil grubuna bağlı olan azo grubundan indirgenmeye başladığını bu indirgenmenin iki basamakta önce hidrazo daha sonra karşılık gelen naftil amin bileşiğine indirgenmesini son olarak 4 elektron ve 4 protonlu bir basamakla 4-amino-4'-sülfoazobenzenin sülfanilik asit ve p-fenilendiamin ürünlerini vererek indirgenmesini belirlemişlerdir. İndirgenmenin niçin naftile bağlı olan azo grubu üzerinden başladığına dair herhangi bir yorum getirmemişlerdir.

Goyal ve Mathur 1987'de bisazo türevi olan Fast Sulphone Black-F nin indirgenmesini pH 2,0-11,09 aralığında damlayan civa elektrodunu çalışmışlardır. Bu çalışma ile naftil grubu üzerinde elektron verici (-OH) ve elektron çekici (-SO<sub>3</sub>Na) grupların azo fonksiyonelinin indirgenme önceliğine katkısını araştırmışlardır. pH 2-4 aralığında tek bir dalga ile pH 4-6 aralığında dalganın ikiye yarıldığı ve birinci dalganın akımının ikincinin 3 katı olan dalgalar elde edilmiştir. pH 6-9,2 aralığında iki dalganın yüksekliklerinin eşitlendiği ve daha bazik bölgede tek pike dönüştüğü belirlenmiştir. Her iki dalganın yarı dalga potansiyelinin ( $E_{1/2}$ ) pH'a bağlı olduğu birinci dalga için 50 mV olan bu bağımlılık ikinci dalga için 51 mV olarak

bulunmuştur. Kontrollü potansiyel elektrolizi yöntemi ile tek ve büyük dalgaların 8 elektronlu, pH 4-6 aralığındaki birinci dalganın 6 elektronlu ikinci dalganın iki elektronlu bir indirgenmeye karşılık geldiği belirlenmiştir. Bu çalışma ile boyarmaddenin ilk basamakta naftol grubuna bağlı azo üzerinden indirgendiği ardından sülfonafil grubuna bağlı azo grubunun parçalanması ile karşılık gelen aminlere dönüştüğünü bildirmişlerdir (23).

Bütün bu çalışmalara genel olarak bakıldığında azo bileşiklerinin elektrokimyasal indirgenme reaksiyonlarını etkileyen pek çok faktörün bulunduğu belirlenmiştir. Elektrot reaksiyon mekanizması üzerinde etkili olan bu etkenler azo bileşiğinin yapısı, bileşiğin türü, sübstitüentlerin konumu, çözeltinin bileşimi, pH'sı, tampon bileşenleri, yüzey aktif maddelerin varlığı, sıcaklık ve azo bileşiğinin konsantrasyonu olarak sıralanabilir.

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Kullanılan Cihaz ve Düzenekler

BAS Epsilon marka voltametik analizör ve kontrollü büyütülen civa damla (CGME) elektrodu kullanılmıştır. Çalışma hücresi damlayan civa elektrodu, Ag/AgCl referans elektrodu ve pt tel karşı elektrodundan oluşturulmuştur.



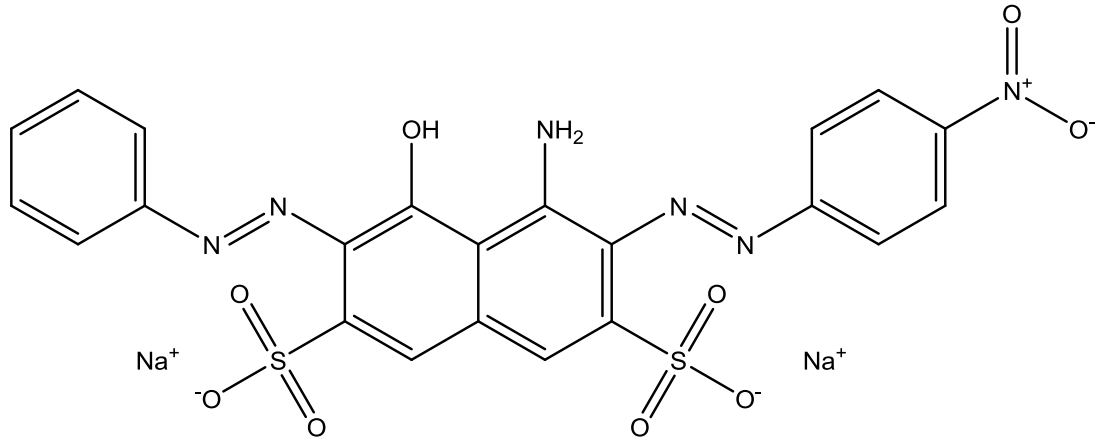
şekil 2.1 BAS Epsilon marka voltametik analiz cihazı

### 2.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler,  zeltiler ve Hazırlanışları

#### 2.2.1. Kullanılan Azo Boyarmadde

Bu çalışmada endüstriyel öneme sahip sülfonil grupları nedeniyle suda kolaylıkla çözünebilir, yapısında iki azo grubu bulunduran, protein ve nükleik asit bantlarının işaretlenmesinde kullanılan Naphtol Blue Black (NBB) boyarmaddesi seçilmiştir. Çalışılan boyar maddenin açık yapısı aşağıda gösterilmiştir. Kapalı formülü ve molek l ağırlığı verilmiştir.





**Şekil 2.2** NBB Boyar Maddesinin Açık Yapısı

- Kapalı molekül formülü:  $C_{22}H_{14}N_6Na_2O_9S_2$
- Molekül kütlesi: 616,49 g/mol

Elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla, polarografik ve voltametrik teknikler kullanılmıştır. Bu amaçla Kare Dalga Voltametrisi (SWV), Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP), Doğru Akım Polarografisi (DCP) ve Dönüşümlü Voltametri (CV) teknikleri seçilmiştir.

### 2.2.2. Kimyasal Maddeler ve BRT Çözeltisi Hazırlanması

NBB stok çözeltisi ultra saf su kullanılarak  $1 \times 10^{-3}$  M konsantrasyonu olacak şekilde hazırlanmıştır.

Polarografik ve voltametrik çalışmalarda kullanılan civanın içerisindeki kirliliklerin elektrot reaksiyonunu engellemesi ve hidrojen iyonunun aşırı gerilimini azaltması gibi sakıncaları vardır. Bu nedenle civanın cihazda kullanılan civa polarografik saflıkta olup özel olarak üretilen türdendir (% 99,999 Fluko 83359).

Bütün çözeltilerin hazırlanmasında  $18,2 \mu\Omega$  dirence sahip ultra saf su kullanılmıştır (Sartorius stedim arium 611 UV).

#### *Britton - Robinson Tamponu (BRT) Hazırlanması*

Destek elektroliti olarak pH=2,00-12,20 arasında kullanılan BRT tamponunun hazırlamak için 25 mL 0,5 M Borik asit (Merck), 25 mL 0,5 M Fosforik asit (Merck) ve 25 mL 0,5 M Asetik asit (Merck) karıştırılıp su ile 250mL'ye

tamamlanmıştır. Derişik NaOH (Merck) çözeltilisinden mikropipetle gereği kadar ilave edilerek pH istenilen değere ayarlanmıştır. Düşük pH değerleri için derişik HCl ilave edilmiştir.

### 2.3. Deneysel Çalışma Şartları

Elektrokimyasal çalışmalar diferansiyel puls polarografisi (DPP), kare dalga voltametri (SWV) ve dönüşümlü voltametri (CV) teknikleri kullanılarak yapılmıştır. SMDE hücre sisteminde damla büyüklüğü 0,11 cm<sup>2</sup> tutularak çalışılmıştır. Deneylere başlanmadan önce çözeltideki oksijeni uzaklaştırmak amacı ile hücreden 300 s süreyle saf azot gazı geçirilmiştir. Deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan tekniklerin deneysel parametreleri aşağıda verilmiştir.

#### *Kare Dalga Voltametri (SWV)*

Puls basamağı	4 mV
Puls yüksekliği	25 mV/s
Frekans	50Hz
Tarama Hızı	100 mV/s
Damla büyüklüğü	9

#### *Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP)*

Tarama hızı	4 mV / s
Puls yüksekliği	50 mV
Puls genişliği	50 mS
Damla büyüklüğü	9

#### *Dönüşümlü Voltametri (CV)*

Tarama hızı	20-300 mV/s
Voltaj basamağı	4 mV
Damla büyüklüğü	9

### *Akım Örnekli Polarografi (SCP)*

Tarama hızı	4 mV/s
Damla ömrü	1 saniye
Damla büyüklüğü	11

#### **2.4. Deneysel Teknik**

Boyarmaddenin elektrokimyasal davranışını ortaya koymak için geniş bir pH aralığında (pH 2-12) farklı elektrokimyasal yöntemler kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Polarografik çalışmalarda boyar maddemizin indirgenme davranışı, kare dalga voltametri (SWV), diferansiyel puls polarografisi (DPP), akım örnekli polarografi (SCP) ve dönüşümlü voltametri (CV) teknikleri kullanılarak incelendi. Bu amaçla pH 2-12 aralığında polarografik çalışmalarda sıkça kullanılan Britton-Robinson tamponunda pH 0,3 birim artırılarak her bir pH değeri için pik potansiyellerinde ve akımlarında meydana gelen değişimler izlenmiştir.

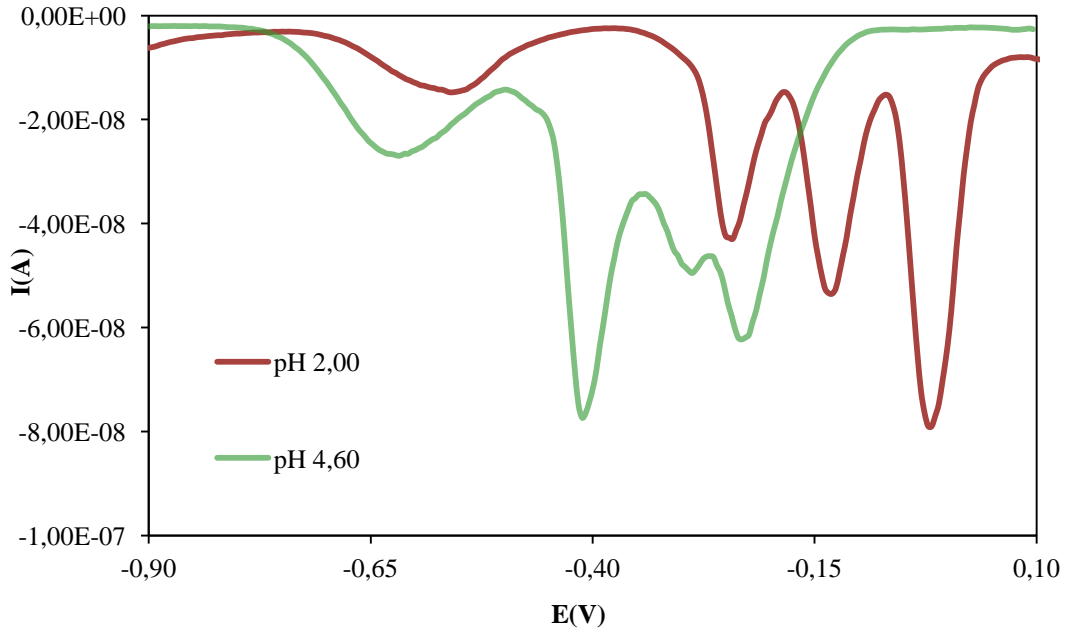
Polarografik çalışmalarda boyarmaddenin  $1 \times 10^{-3}$  M'lık stok çözeltisinden alınan 50 ve 200  $\mu\text{L}$ 'lik hacimler kullanılmıştır. Deneylerde NBB'in saf sudaki çözünürlüğünün iyi olması nedeni ile çalışmalarda çözücü sadece su seçilmiştir ve çözelti ortamı 10 ml Britton-Robinson tamponu ile oluşturulmuştur.

### 3. DENEYSEL BULGULAR

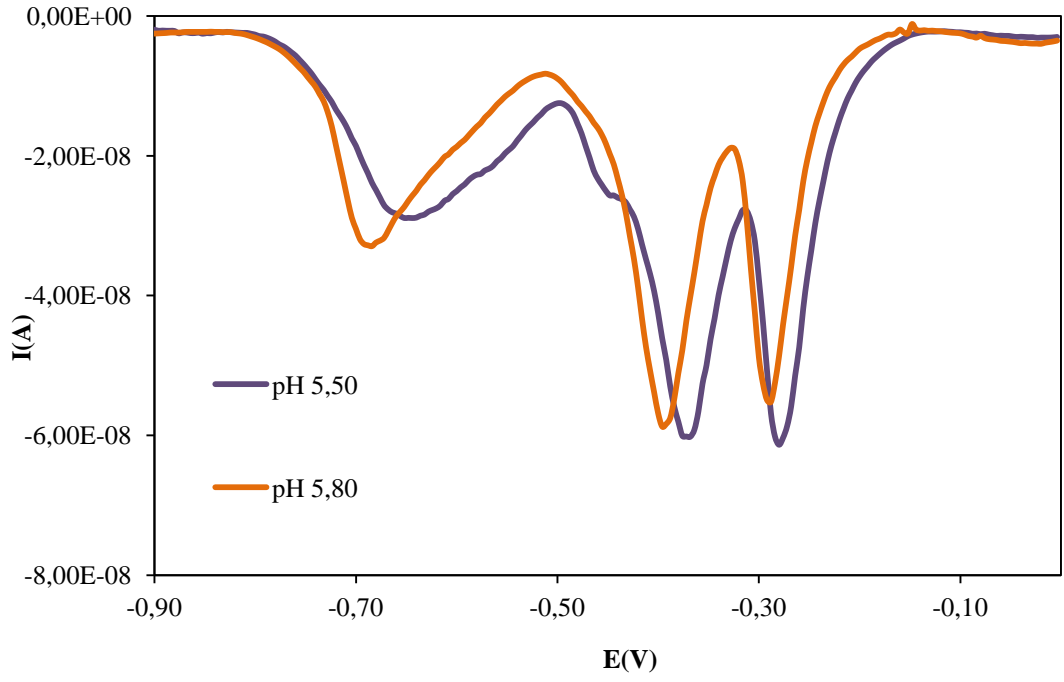
#### 3.1. Naphthol Blue Black'ın Elektrokimyasal Davranışı

##### 3.1.1. Kare Dalga Voltamogramları (SWV)

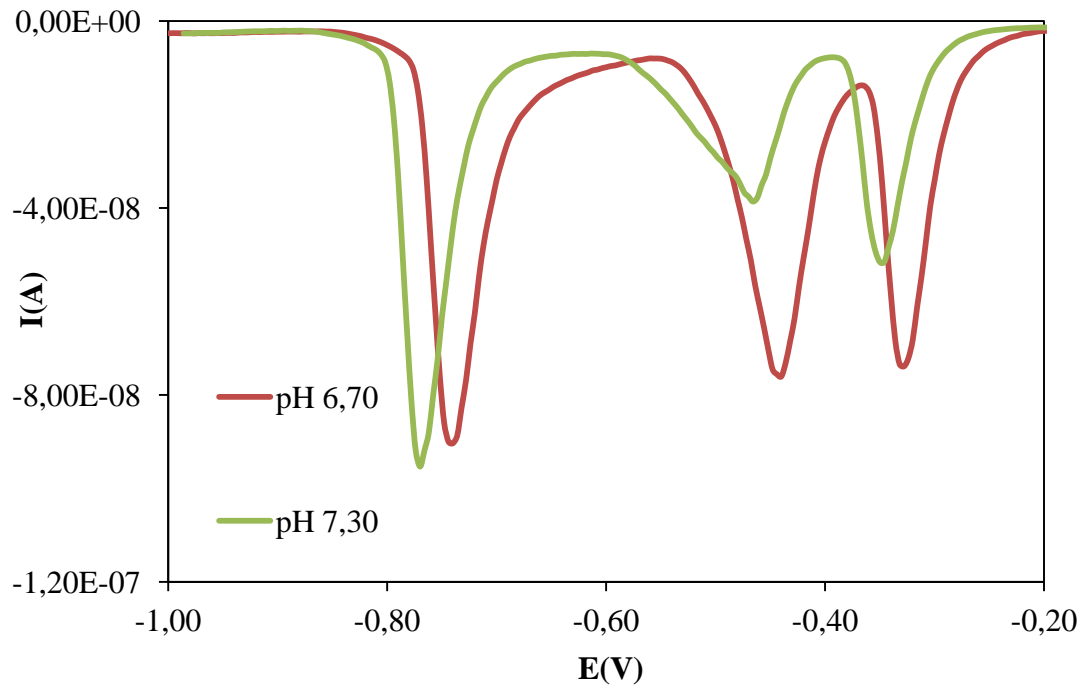
NBB bileşiminin civa elektrodu üzerindeki indirgenme davranışının araştırılması amacıyla Bölüm 2.3. ve 2.4'te belirtilen şartlarda pH 2-12 aralığındaki kare dalga voltamogramlarından bazıları Şekil 3.1-6'da verilmiştir.



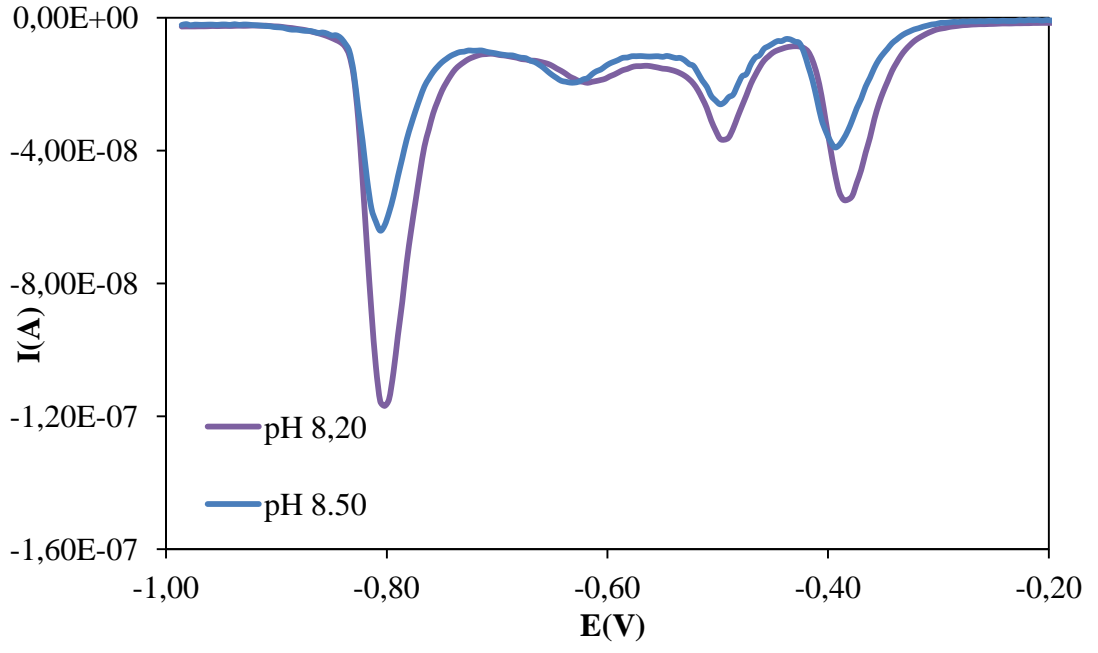
Şekil 3.1 Kare dalga voltamogramları (pH 2.00-4.60)



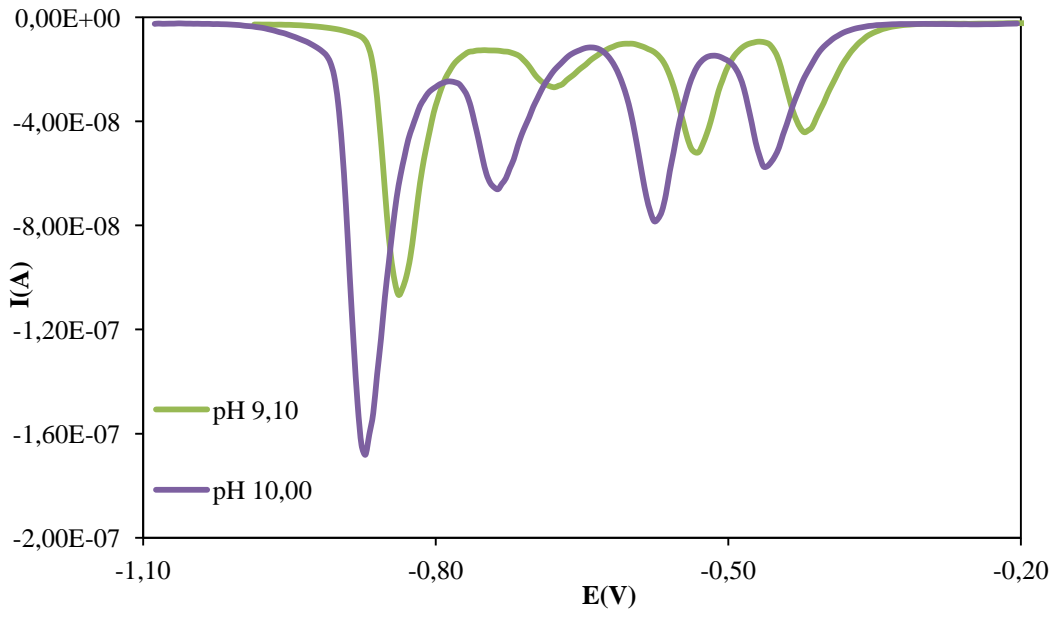
Şekil 3.2 Kare dalga voltamogramları (pH 5.50-5.80)



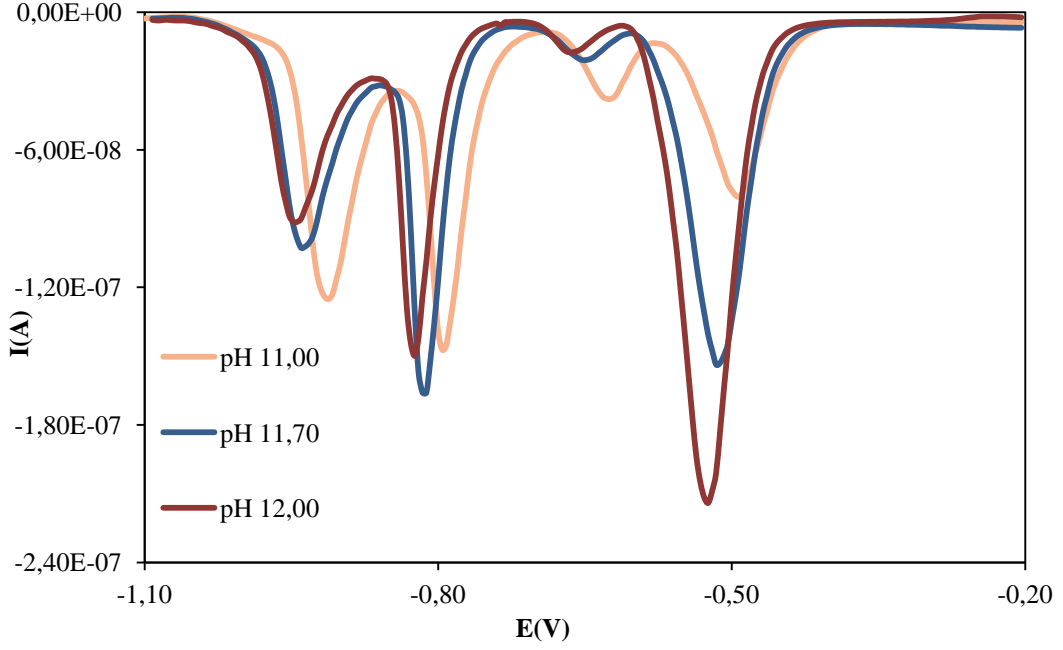
Şekil 3.3 Kare dalga voltamogramları (pH 6.70-7.30)



Şekil 3.4 Kare dalga polarogramları (pH 8.20-8.50)

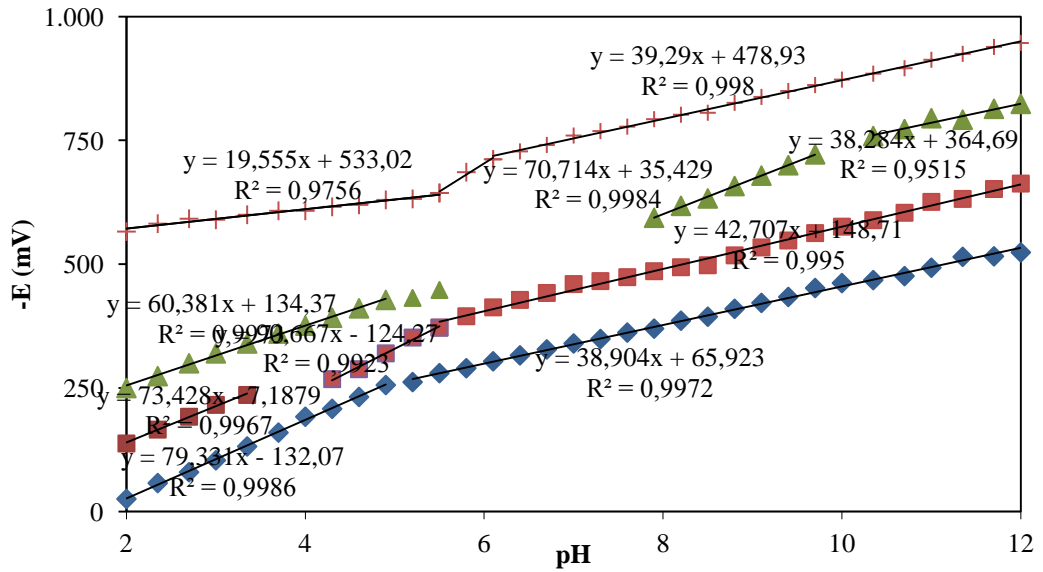


Şekil 3.5 Kare dalga voltamogramları (pH 9.10-10.00)

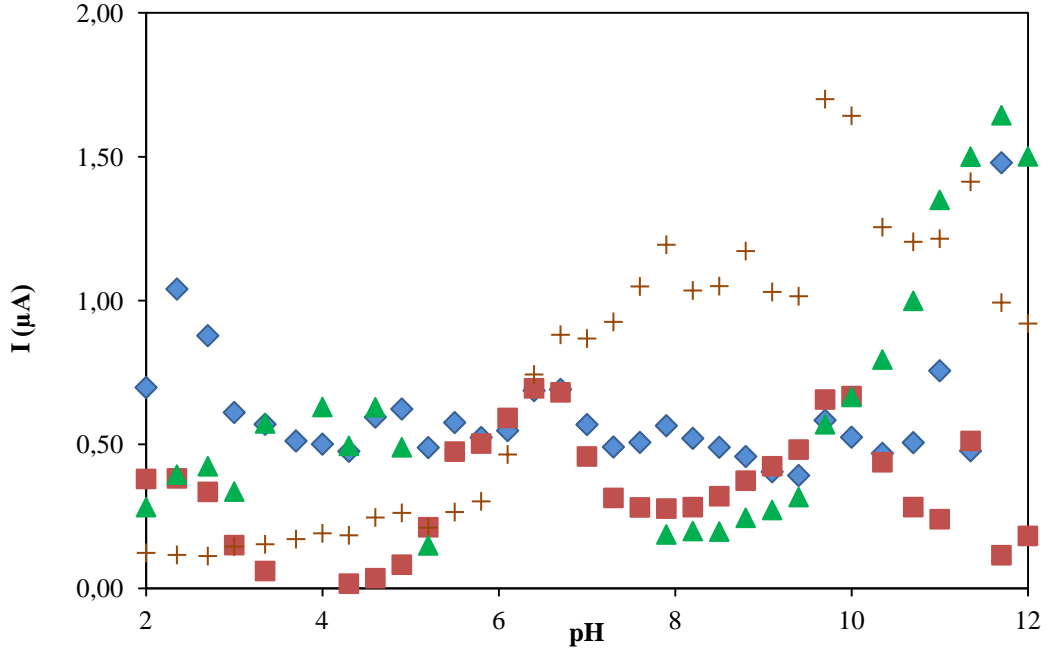


Şekil 3.6 Kare dalga voltamogramları (pH 11.00-11.70-12.00 )

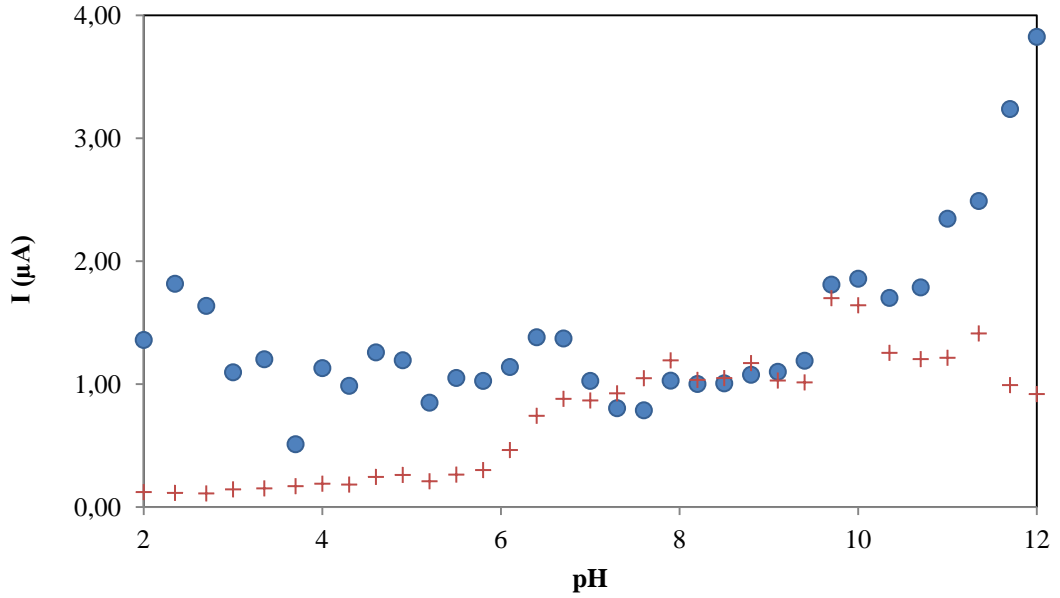
Maddenin pik potansiyellerinin ve akımlarının çözelti pH'sına bağlı olarak değiştiği görülmektedir. pH 2,0-12,00 aralığında pik potansiyellerinin ( $E_p$ ) çözelti pH'sı ile değişimleri Şekil 3.7'de ve pik akımlarındaki değişimler Şekil 3.8-9'da verilmiştir (Bütün grafiklerde karo mavi: 1.pik, kare kırmızı: 2. pik, üçgen yeşil: 3. pik, toplam işareti: 4. piklere gösterir).



Şekil 3.7 Pik potansiyellerinin pH ile değişimi (SWV)



Şekil 3.8 Pik akımlarının pH ile değişimi (SWV)

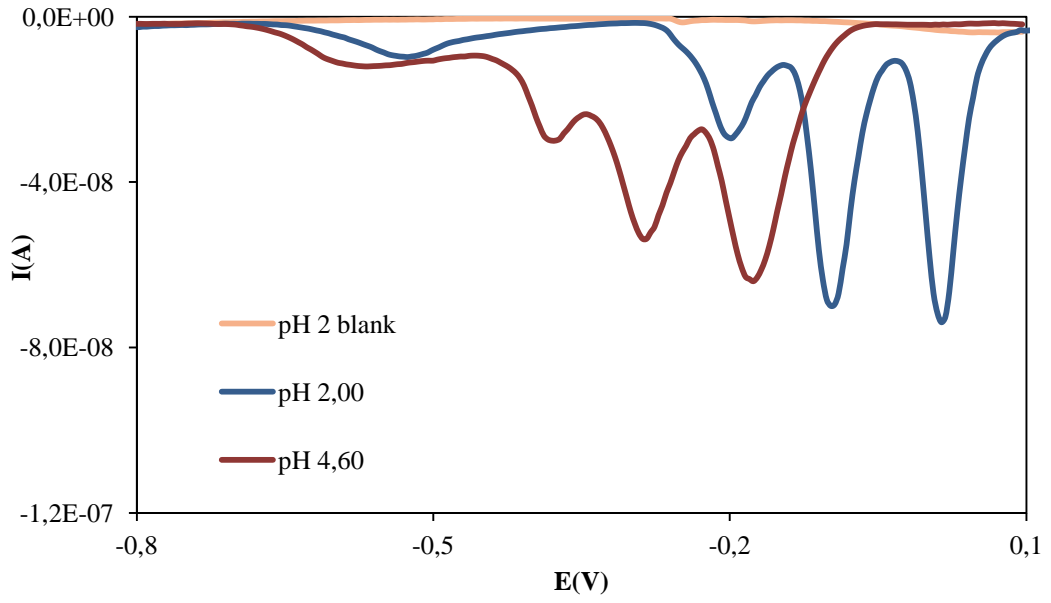


Şekil 3.9 Pik akımlarının pH ile değişimi (SWV • 1,2,3. pik toplamı + 4.pik)

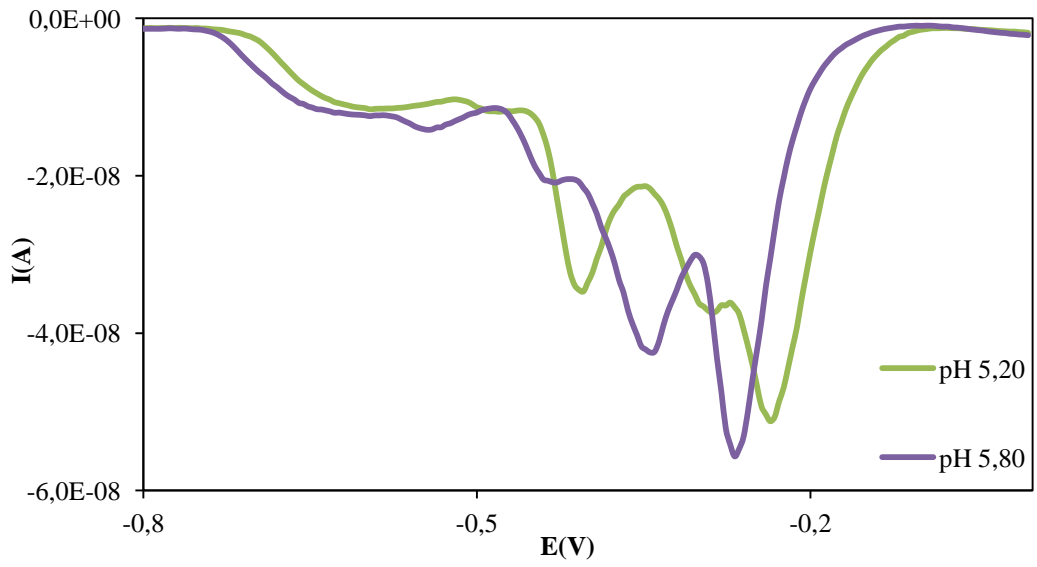
### 3.1.2. Diferansiyel Puls Polarogramları (DPP)

Bölüm 2.3 ve 2.4'de belirtilen şartlarda alınan diferansiyel puls polarogramlarından bazıları Şekil 3.10-15'te gösterilmiştir.

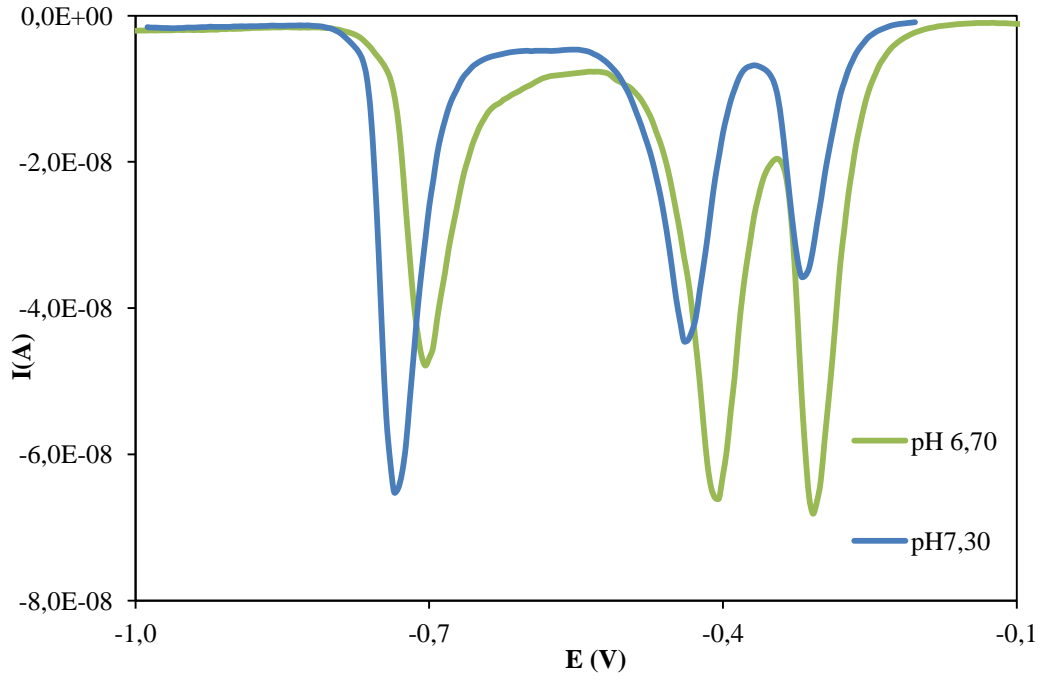




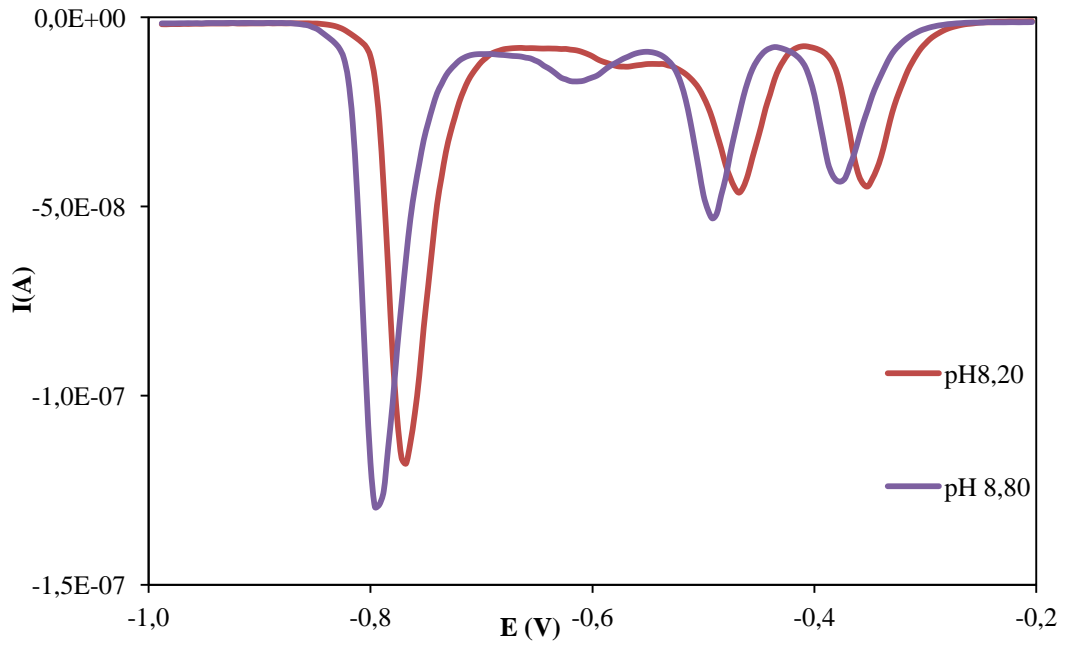
Şekil 3.10 Difrensiyel puls polarogramları (pH 2 blank-2,00-4,60)



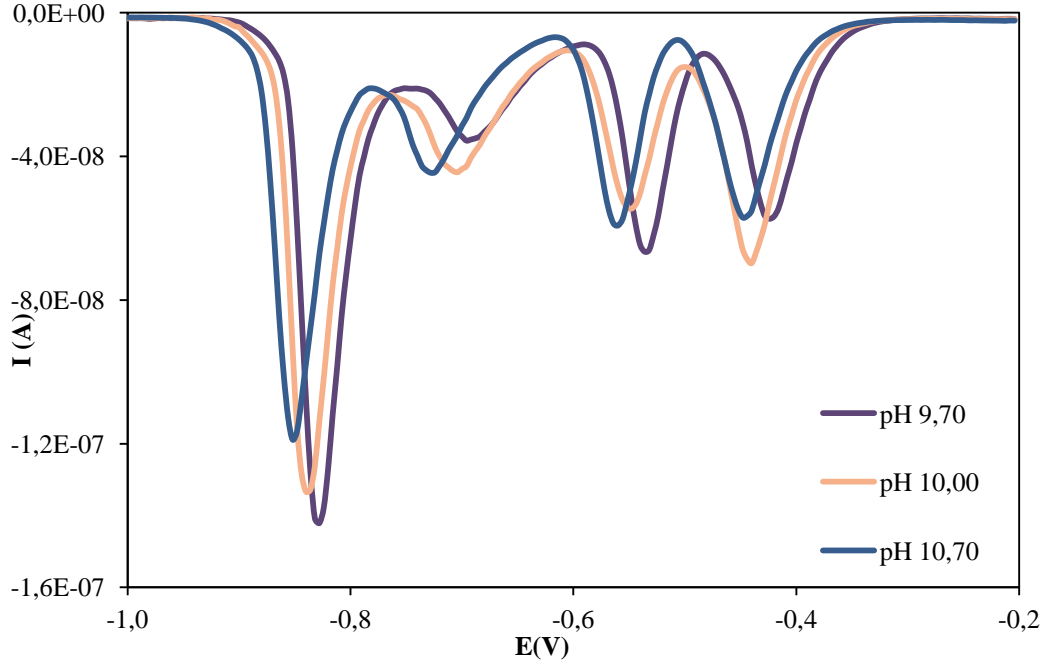
Şekil 3.11 Difrensiyel puls polarogramları (pH 5,20-5,80)



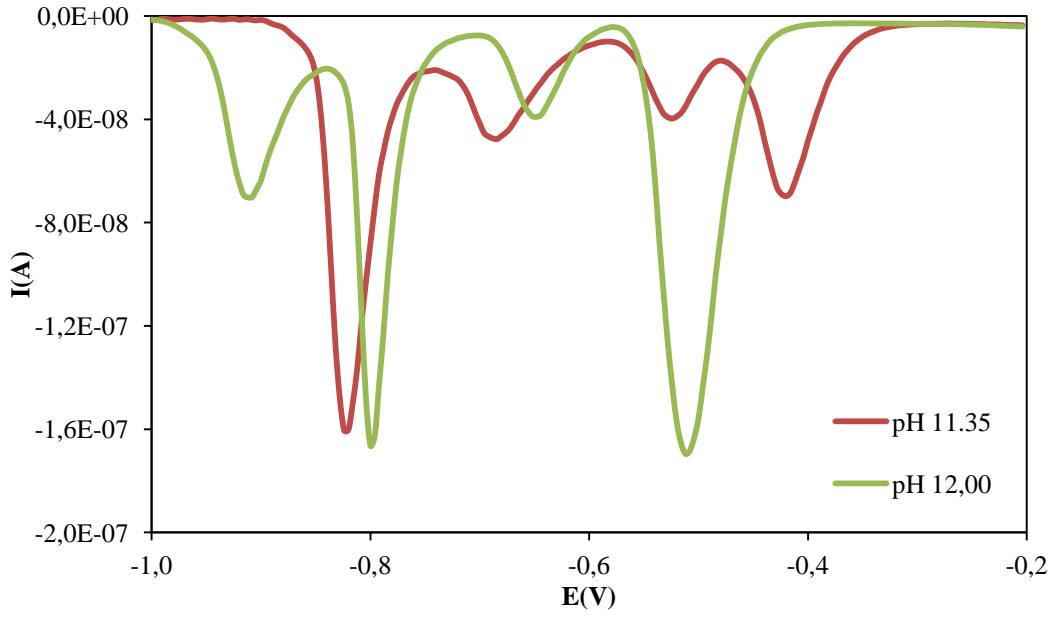
Şekil 3.12 Difrensiyel puls polarogramları (pH 6,70-7,30)



Şekil 3.13 Difrensiyel puls polarogramları (pH 8,20-8,80)

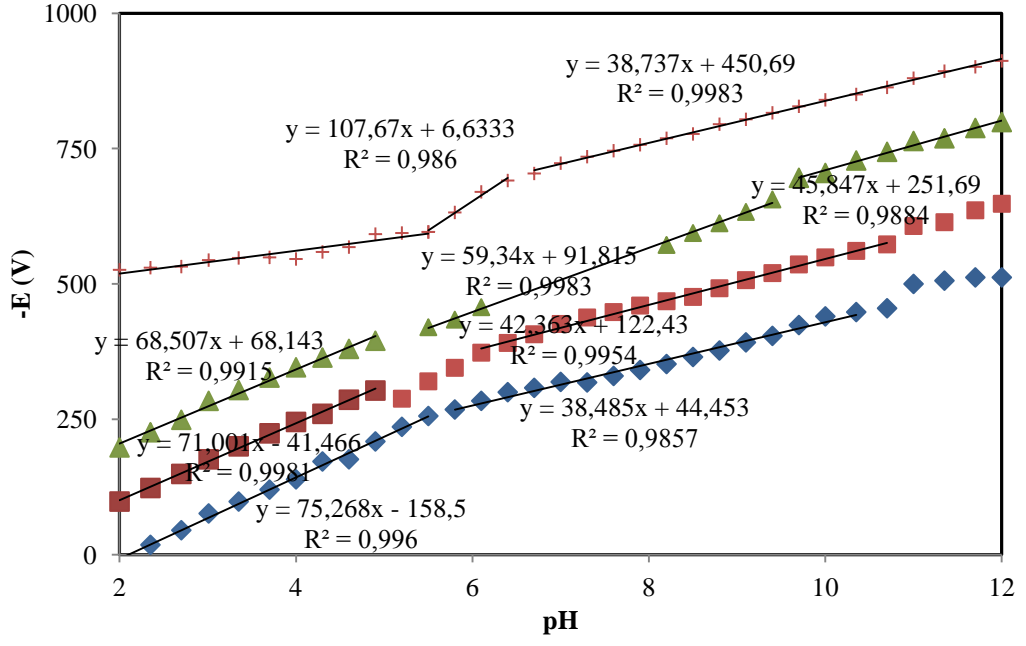


**Şekil 3.14** Difrensiyel puls polarogramları (pH 9,70-10,00-10,70)

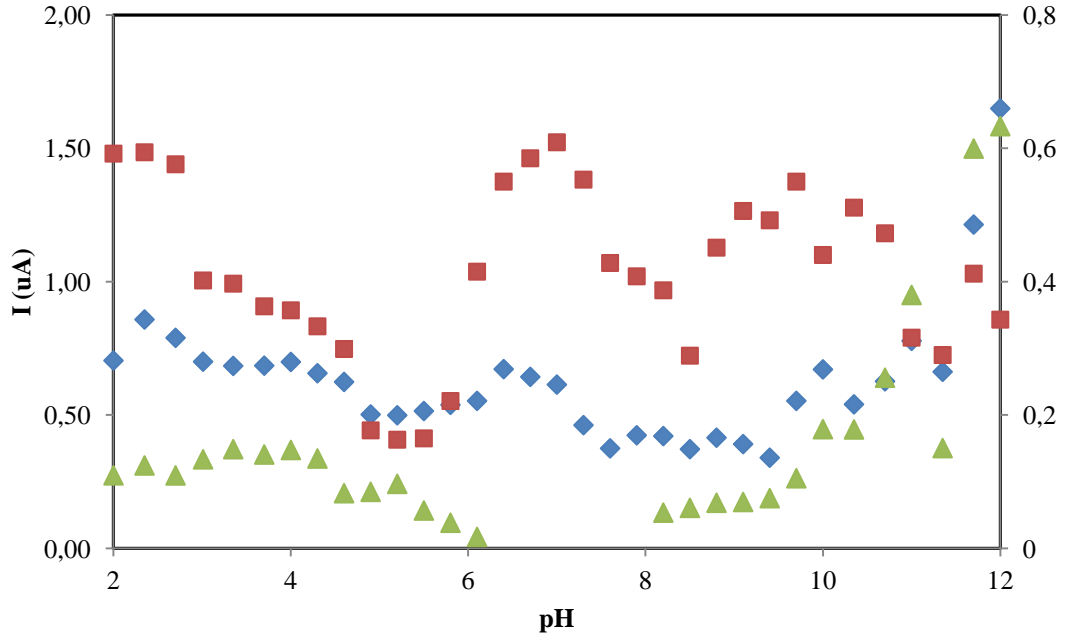


**Şekil 3.15** Difrensiyel puls polarogramları (pH 11,35-12,00)

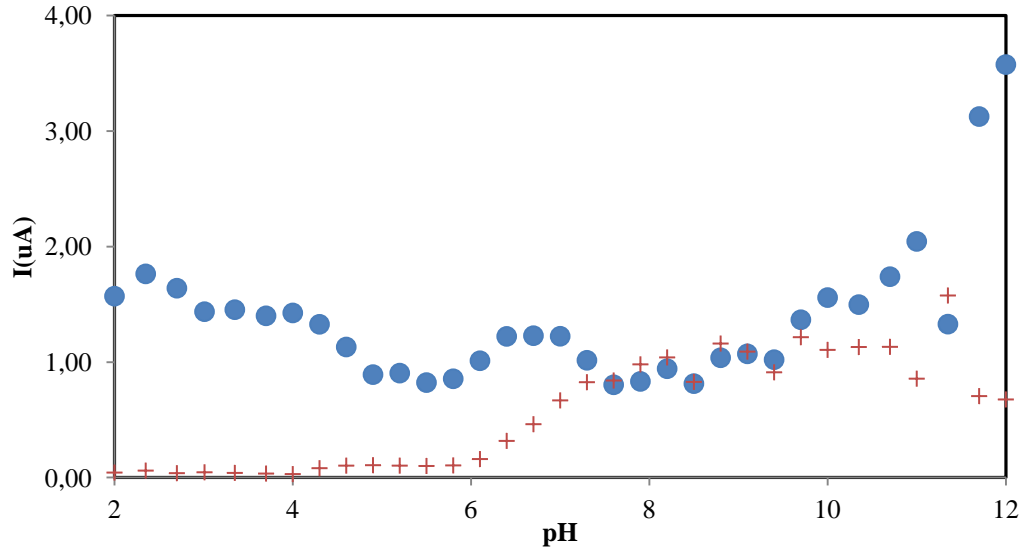
Maddenin pik potansiyellerinin ve akımlarının çözelti pH'sına bağlı olarak değiştiği görülmektedir. pH 2,0-12,00 aralığında pik potansiyellerinin ( $E_p$ ) ve akımlarının çözelti pH'sı ile değişimleri sırasıyla Şekil 3.16-18'de verilmiştir.



Şekil 3.16 Pik potansiyellerinin pH ile değişimi (DPP)



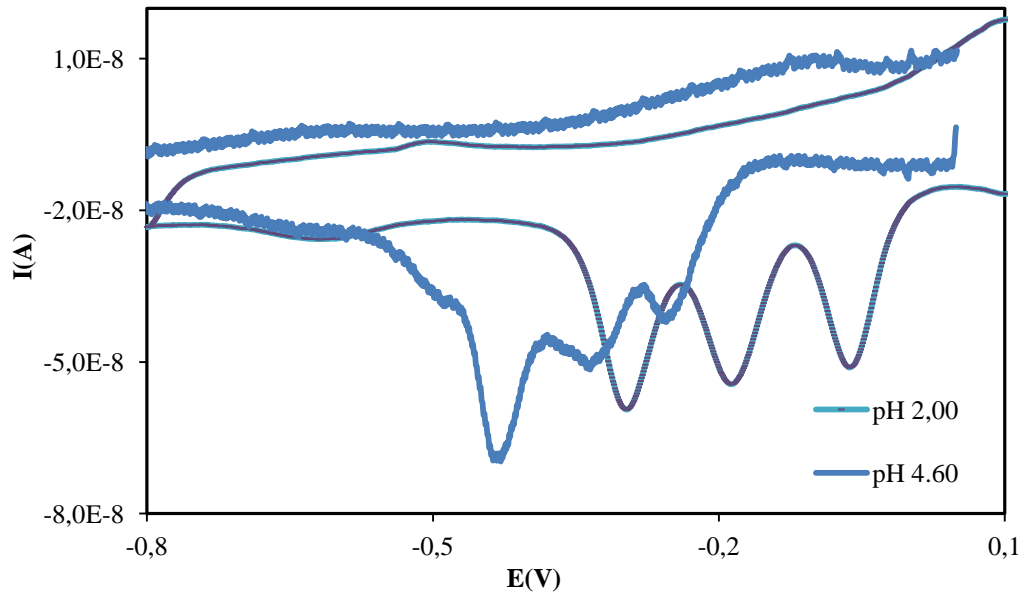
Şekil 3.17 Pik akımlarının pH ile değişimi (DPP)



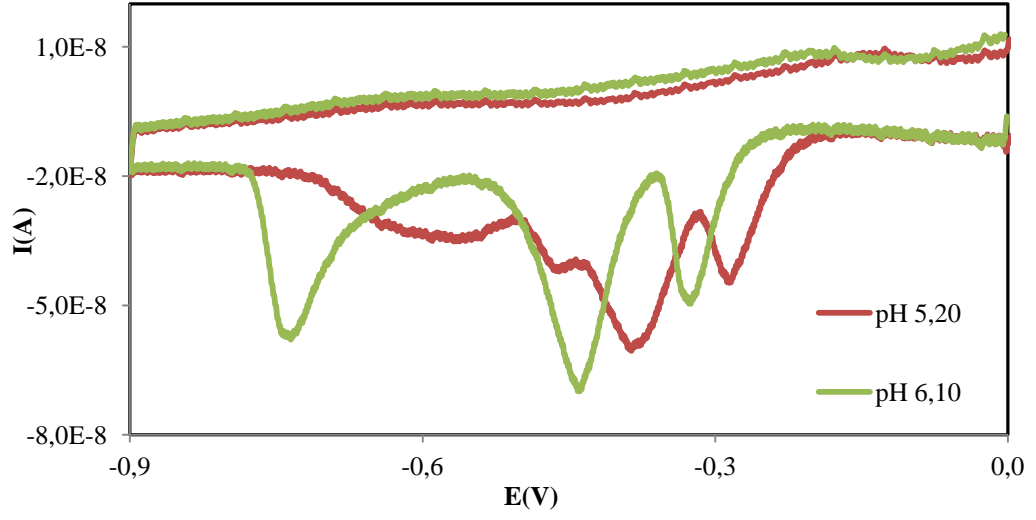
Şekil 3.18 Akım pH ile değişimi (DPP • 1,2,3. pik toplamı + 4.pik)

### 3.1.3. Dönüşümlü voltametri (CV)

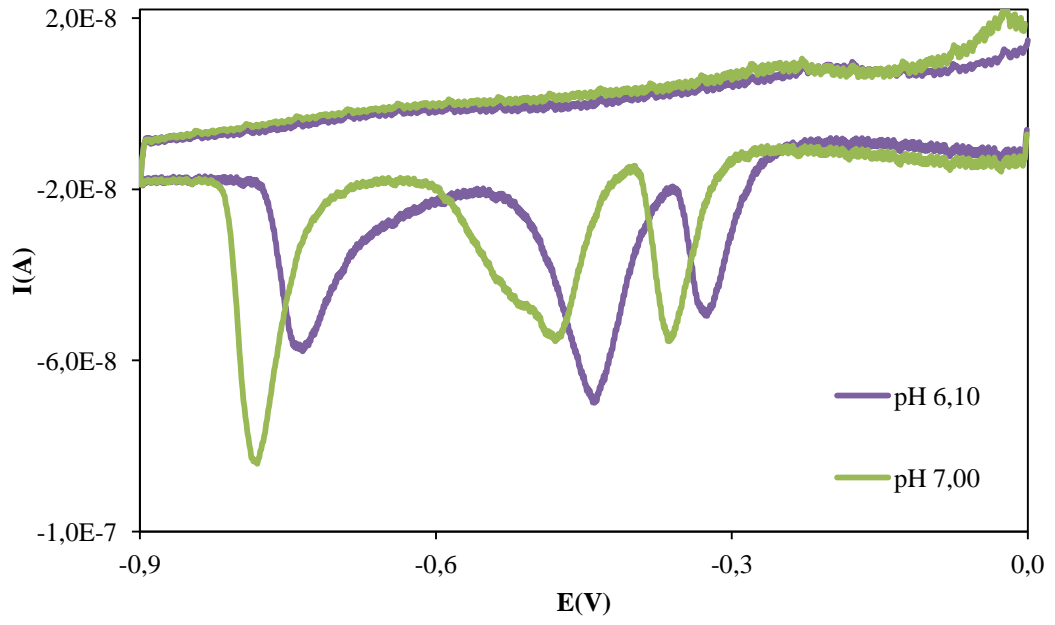
Şekil 3.19-24'te asidik, nötral ve bazik bölgeleri kapsayacak şekilde boyarmaddenin dönüşümlü voltamogramlarından bazıları verilmiştir. Şekil 3.25'de pik potansiyellerinin pH ile değişimi Şekil 3.26'da pik akımlarının pH'a bağlılığı verilmiştir.



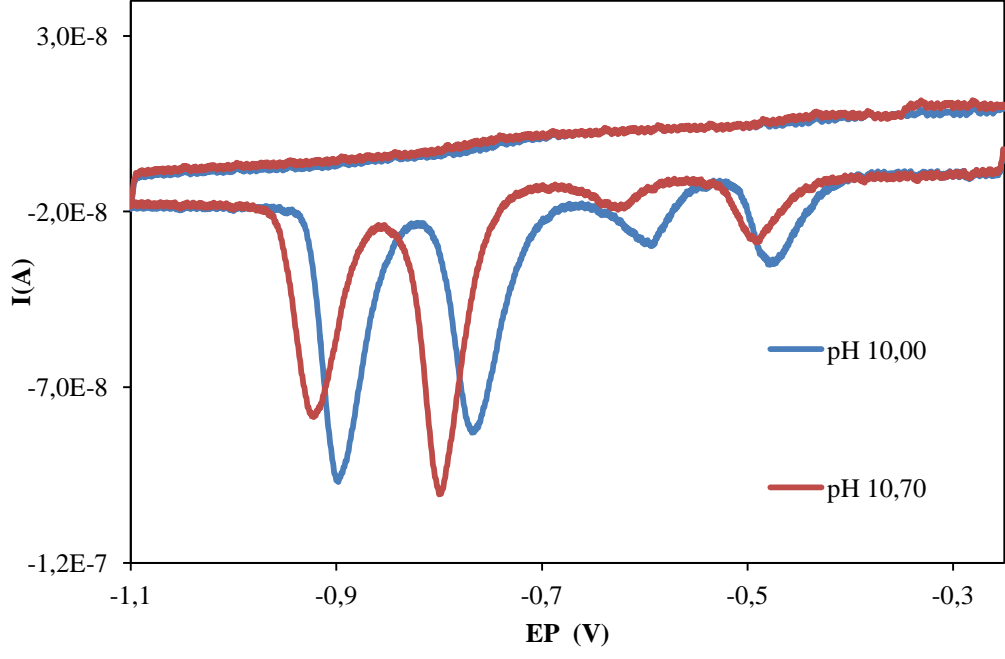
Şekil 3.19 Dönüşümlü voltamogram (pH 2,00-4,60)



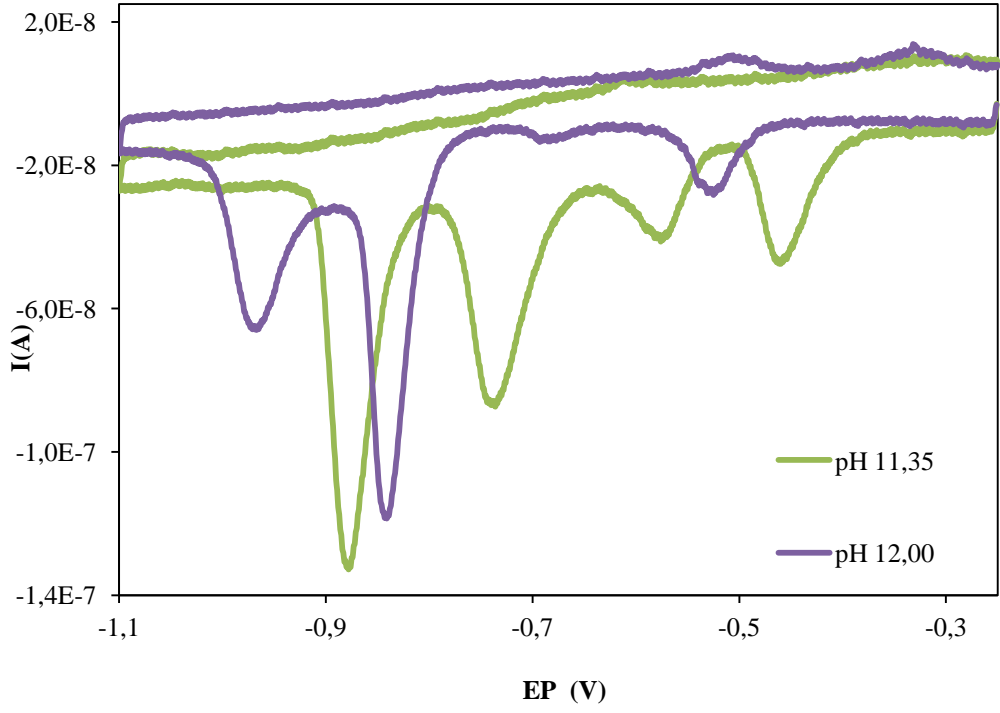
Şekil 3.20 Dönüşümlü voltamogram (pH 5,20-6,10)



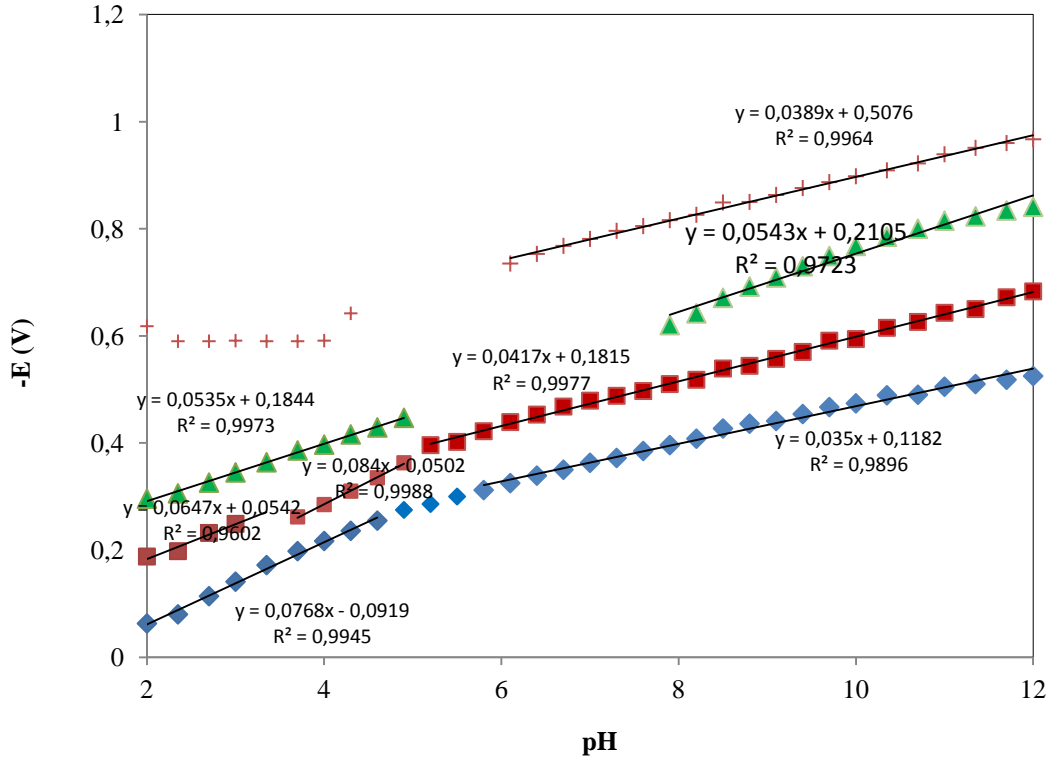
Şekil 3.21 Dönüşümlü voltamogram (pH 6,10-7,00)



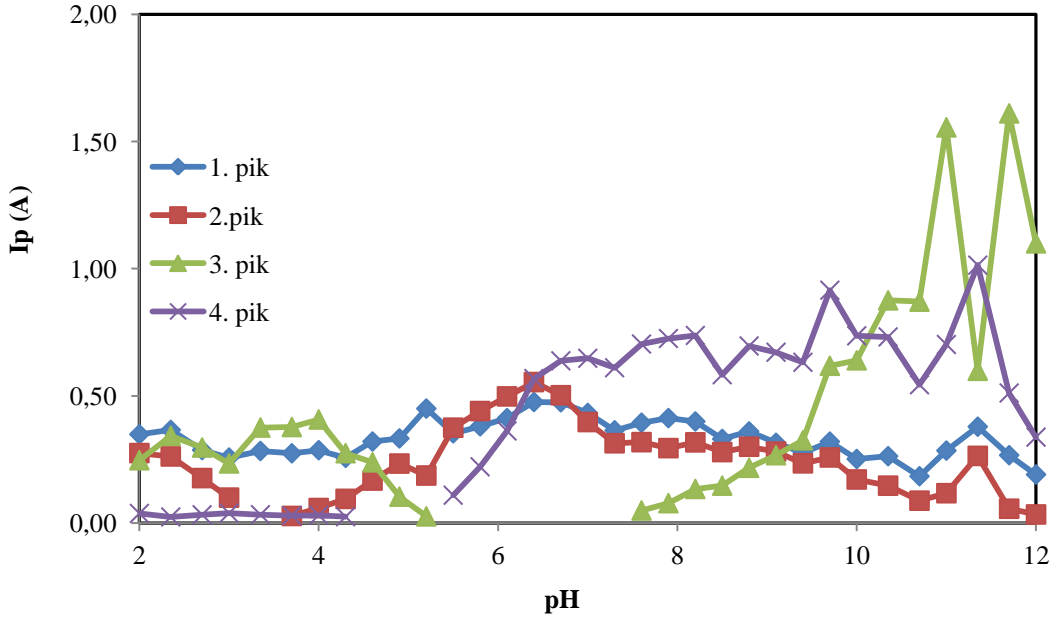
Şekil 3.22 Dönüşümlü voltamogram (pH 10,00-10,70)



Şekil 3.23 Dönüşümlü voltamogram (pH 11,35-12,00)



Şekil 3.24 Pik potansiyellerinin pH ile değişimi (CV)

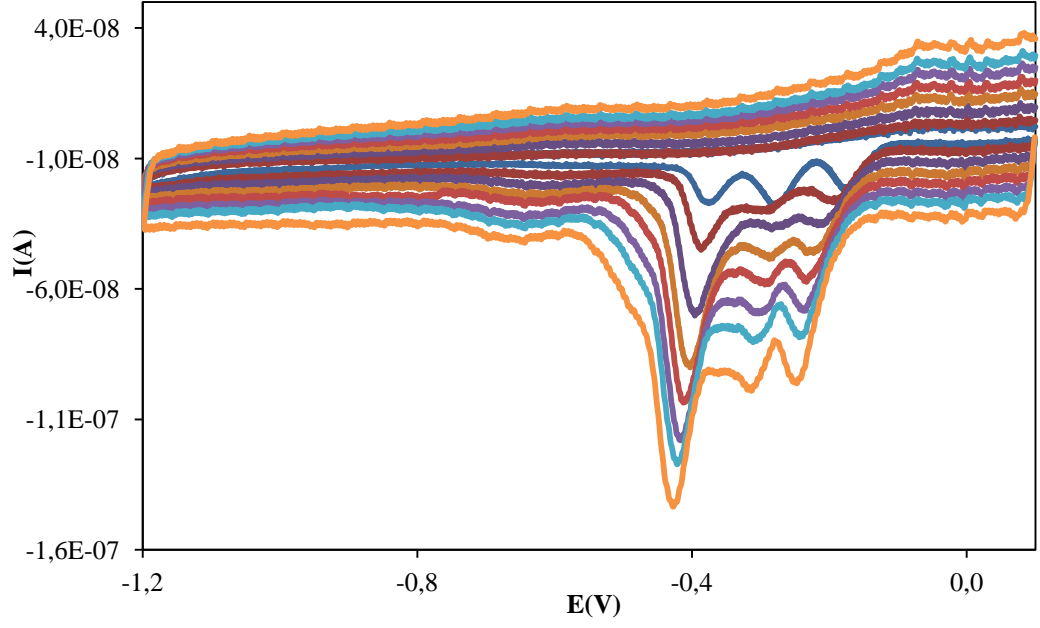


Şekil 3.25 Pik akımlarının pH ile değişimi (CV)

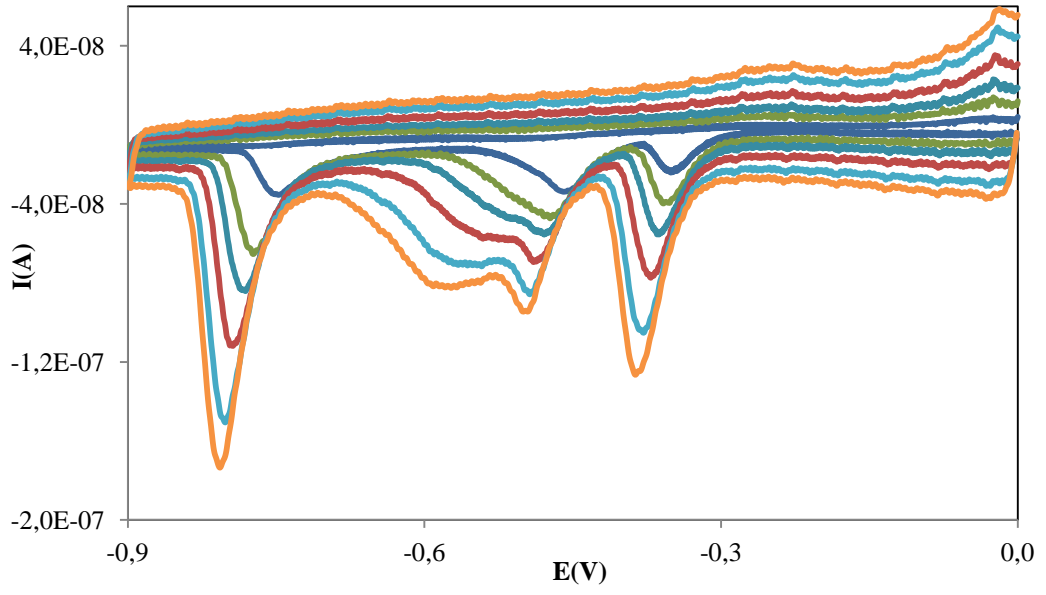
Dönüşümlü voltametri ile pik karakteristiklerinin ortaya çıkarılması amacıyla dönüşümlü voltamogramlar farklı tarama hızlarında (20-300mV/s) alınmıştır. Şekil



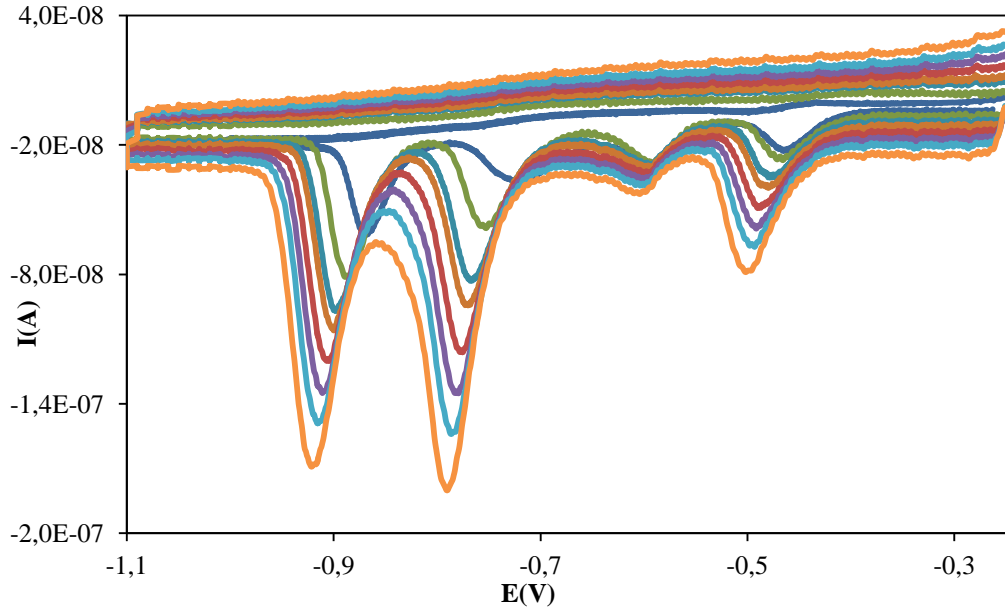
3.27 pH 4'de, Şekil 3.28 pH 7'de ve Şekil 3.29'da pH 10'da alınan voltamogramlara aittir.



Şekil 3.26 Dönüşümlü Voltamogram (pH 4,0 20-300  $mVs^{-1}$ )

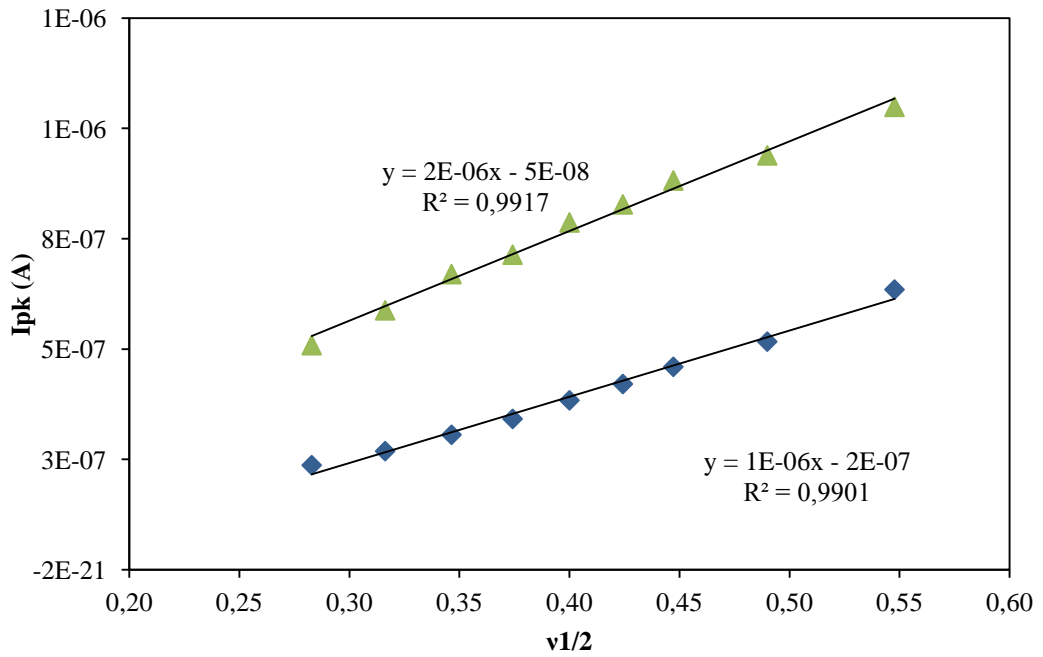


Şekil 3.27 Dönüşümlü Voltamogram (pH 7,0 20-300  $mVs^{-1}$ )

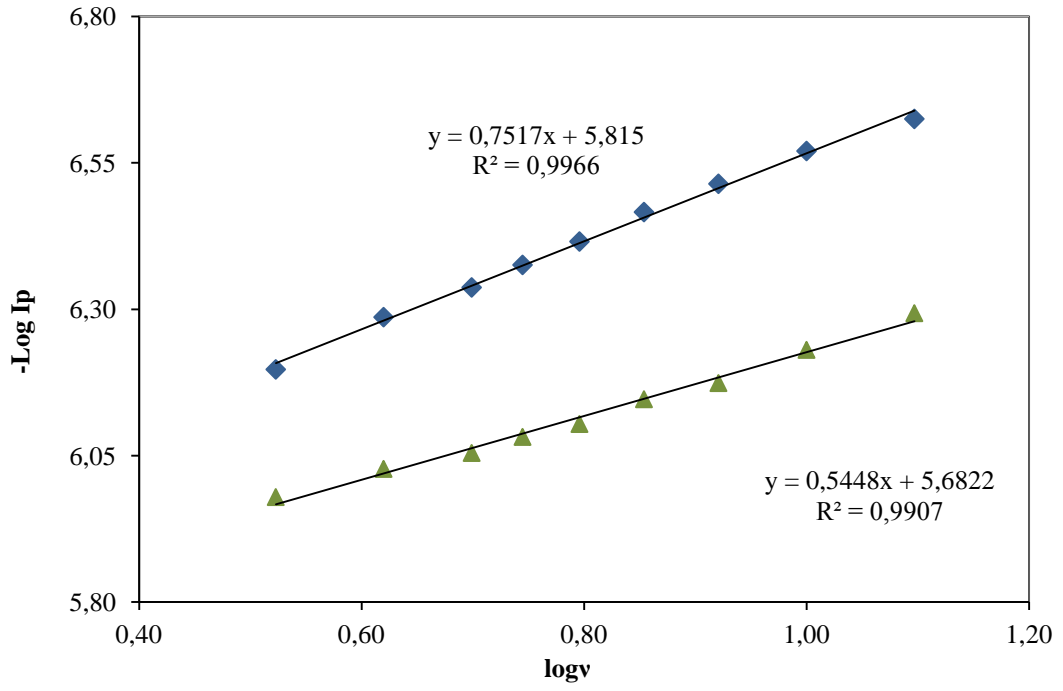


Şekil 3.28 Dönüşümlü Voltamogram (pH 10,0 20-300 mVs<sup>-1</sup>)

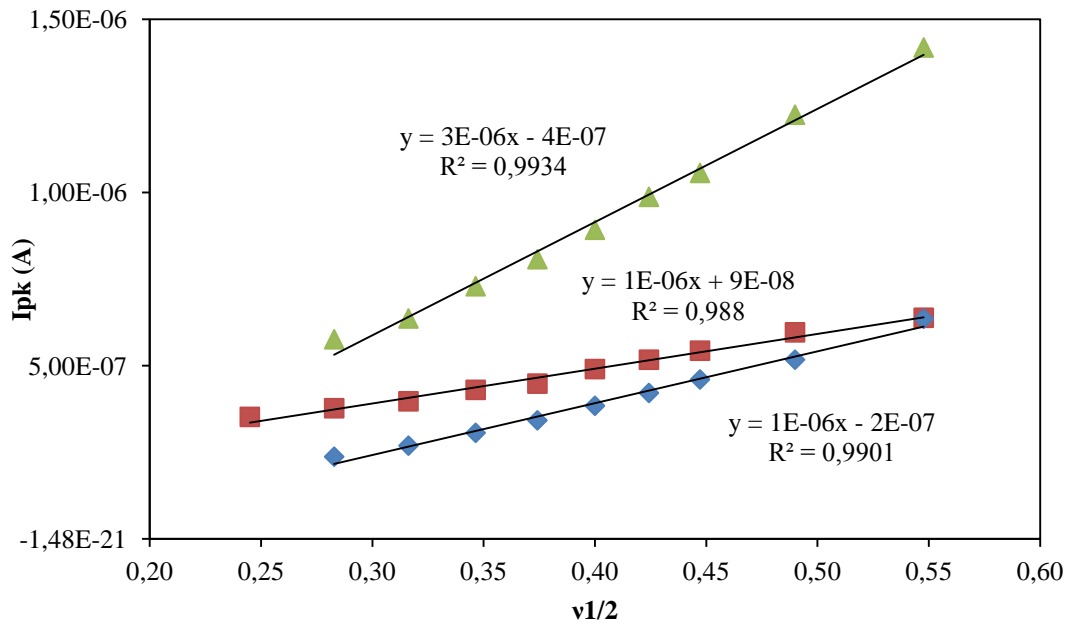
Şekil 3.30-35'te dönüşümlü voltamogramlarda görülen piklerin karakteristik analizinde kullanılan  $I_p \cdot v^{1/2}$ ,  $\log I_p - \log v$  grafiklerine yer verilmiştir.



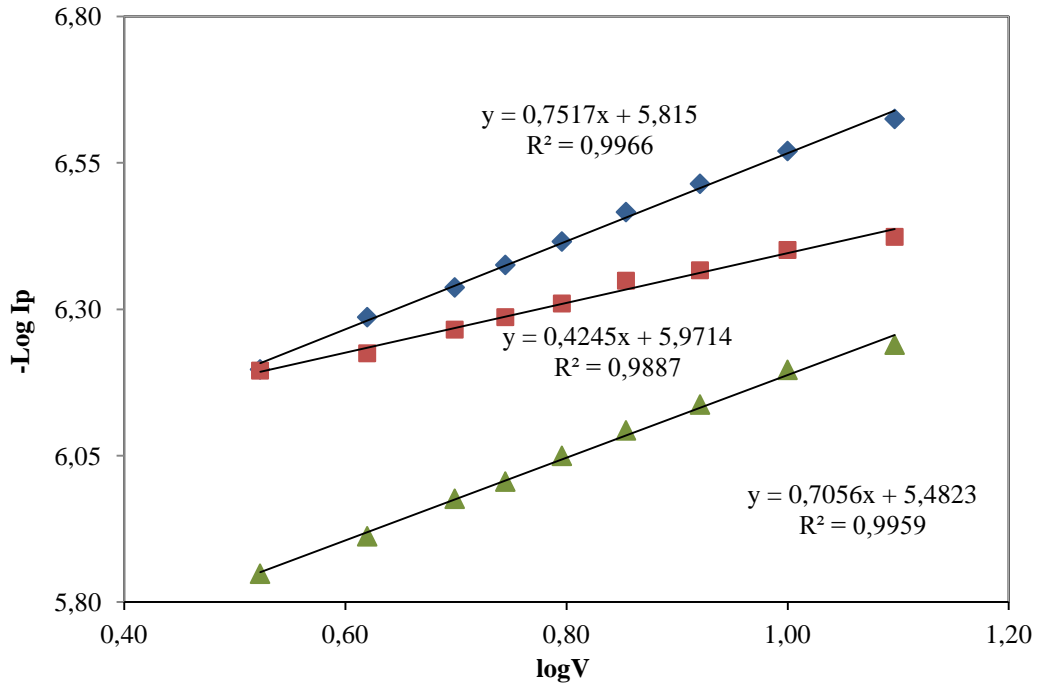
Şekil 3.29  $I_p \cdot v^{1/2}$  (pH 4 1. ve 3. pik)



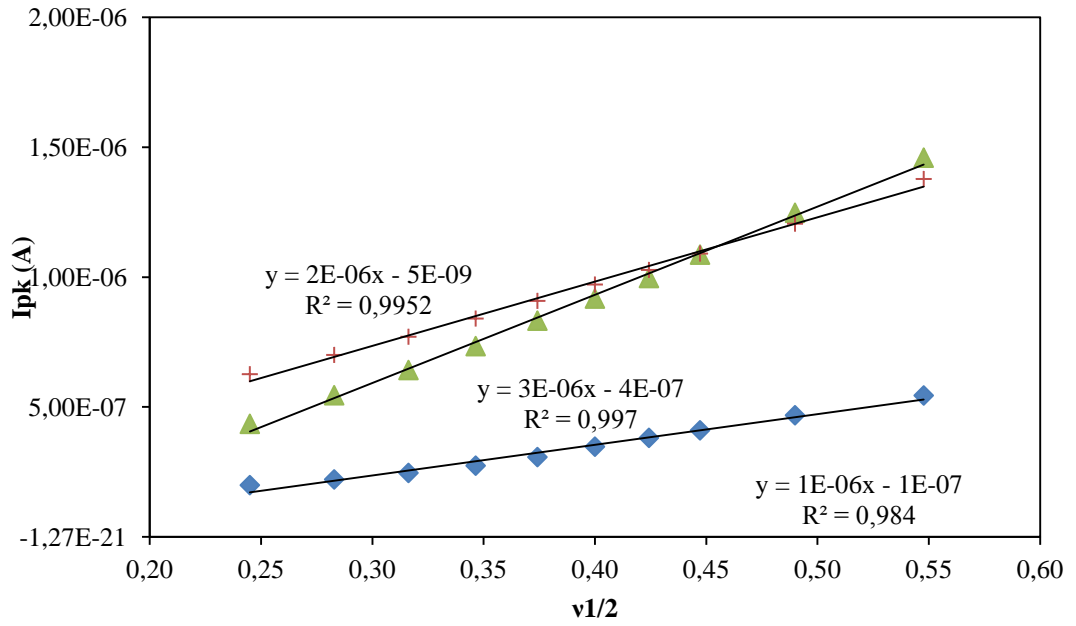
Şekil 3.30  $\log I_p$ - $\log v$  grafiği (pH 4 1. ve 3. pik)



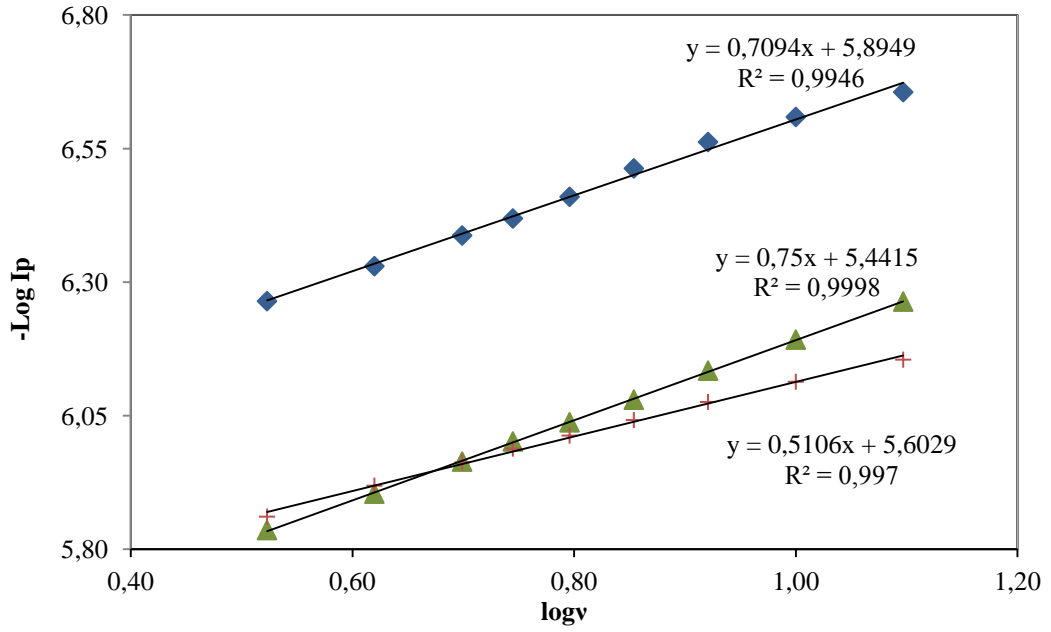
Şekil 3.31  $I_p$ - $v^{1/2}$  (pH 7 1, 2 ve 3. pik)



Şekil 3.32 log Ip-logv grafiği (pH 7 1, 2 ve 3. pik)



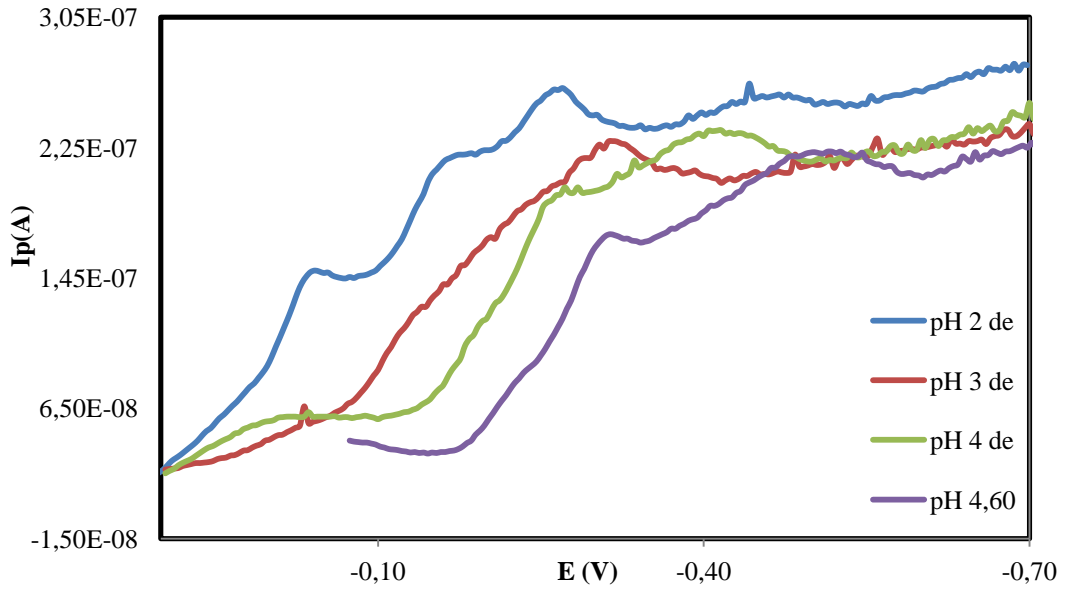
Şekil 3.33 Ip-v<sup>1/2</sup> (pH 10 1, 3 ve 4. pik)



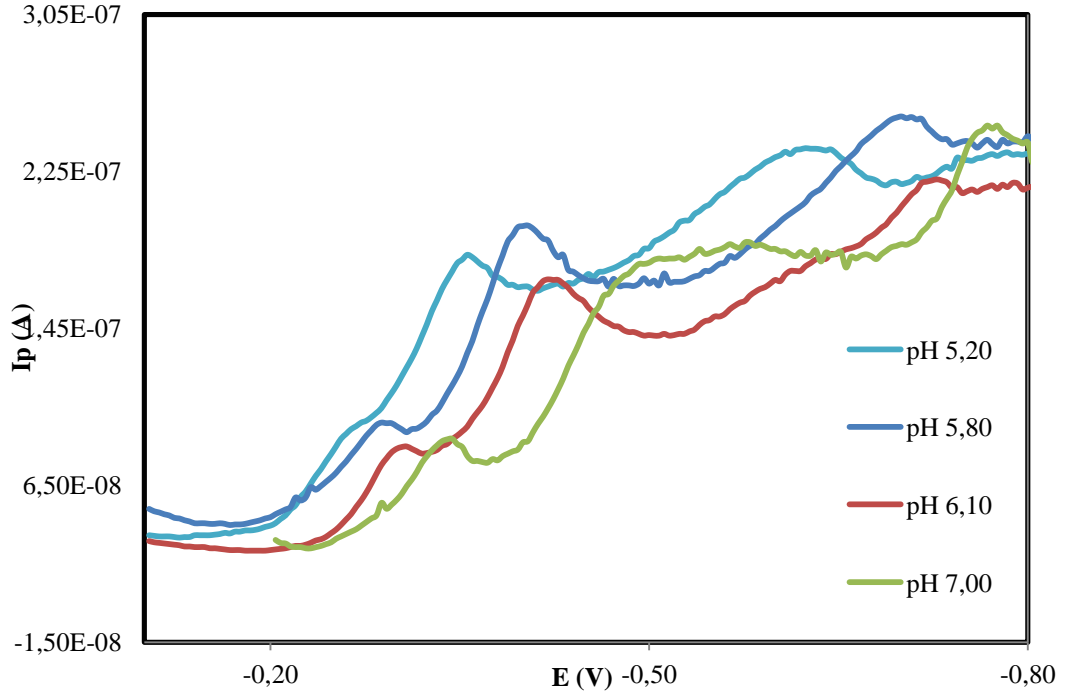
Şekil 3.34 log<sub>p</sub>-log<sub>v</sub> grafiği (pH 10 1, 3 ve 4. pik)

### 3.1.4. Örneklemeli Akım Polarogramı (SCP)

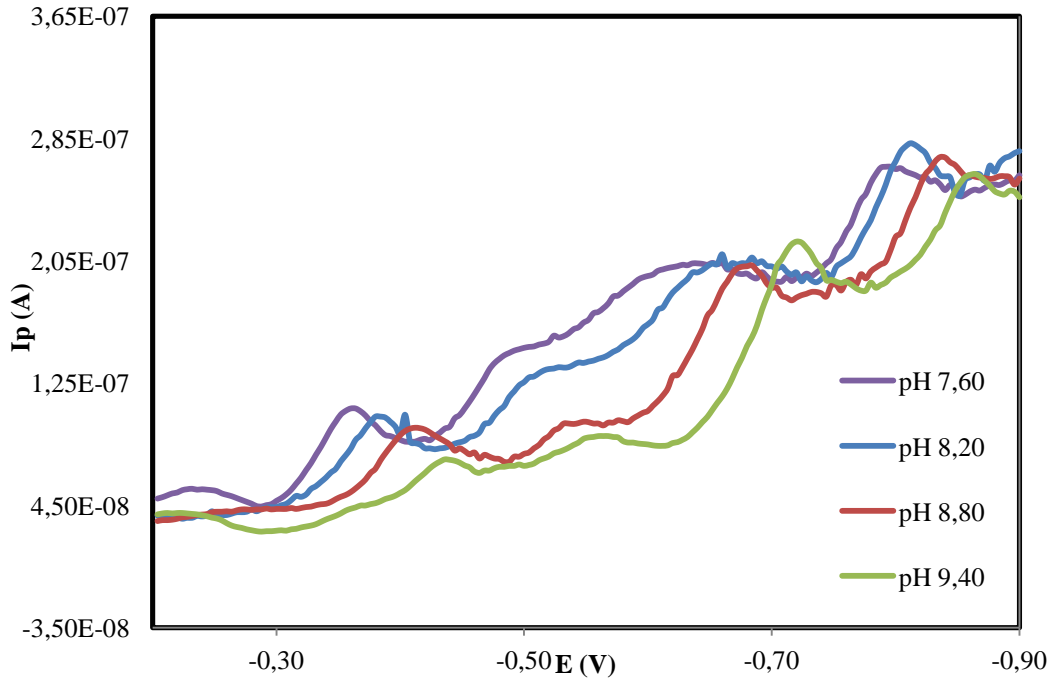
Örneklemeli polarogramlar daha iyi izlenebilmesi amacıyla 4 ayrı grafikte gösterilmiştir. Şekil 3.36 ve 3.37 asidik ve nötral bölgede Şekil 3.38 ve 3.39 bazik bölgede alınan polarogramları göstermektedir.



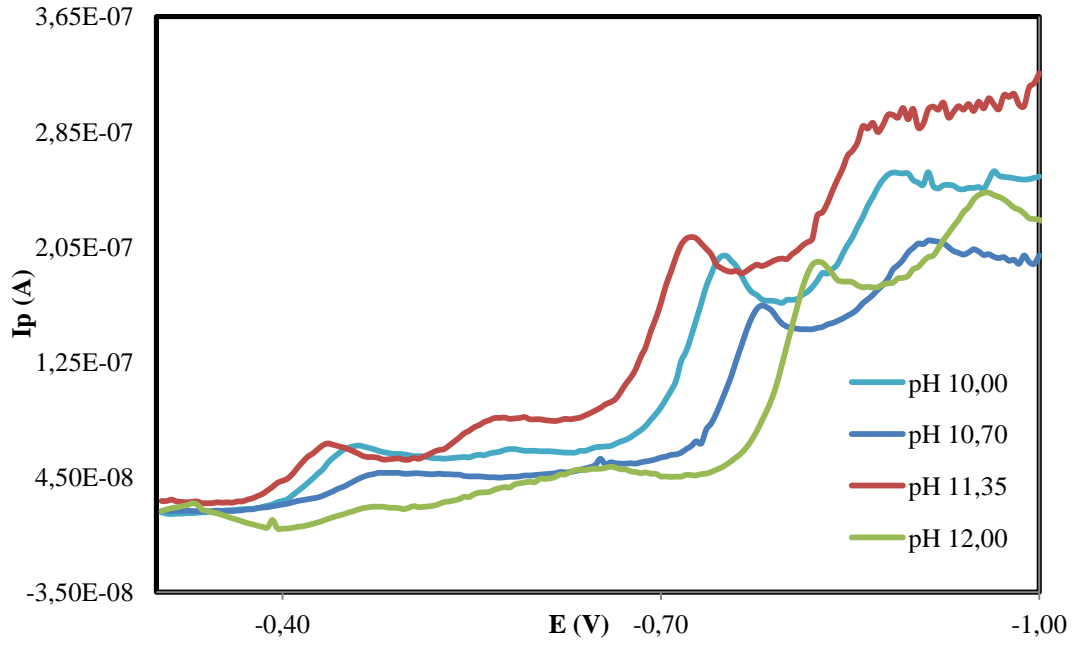
Şekil 3.35 Doğrusal akım polarogramları (pH 2,00-4,60)



Şekil 3.36 Doğrusal akım polarogramları (pH 5,20-7,00)



Şekil 3.37 Doğrusal akım polarogramları (pH 7,60-9,40)



Şekil 3.38 Doğrusal akım polarogramları (pH 10,00-12,00)

#### 4.SONUÇ VE ÖNERİLER

Bölüm 3.1'de verilen kare dalga voltamogramları, diferansiyel puls polarogramları, dönüşümlü voltamogramları ve örneklemeli akım polarogramları elektrokimyasal reaksiyonun pH'a bağlı olduğunu göstermiştir. Çözeltinin pH değeri değiştirildiğinde polarogram ve voltamogramlarda görülen indirgenme dalga ve piklerin elektrot potansiyelinin değiştiği gözlemlenmiştir. Bu değişim elektrot reaksiyonuna proton iyonlarının iştirak etmesinden kaynaklanmaktadır. pH'nın artışıyla elektrot potansiyelinin daha negatif potansiyellere kayması elektrot reaksiyonunun pH yükseldikçe daha zor gerçekleştiği anlamına gelmektedir.

Bir organik molekülün protonlanmış halinin molekül orbital diyagramı orjinal hali ile kıyaslandığında molekül içerisinde fazladan bir protonun bulunması moleküle fazladan bir pozitif yükün katılarak moleküldeki elektronların daha kuvvetli tutulmasına böylece orbital enerji seviyelerinin azalmasına yol açar. Bu nedenle protonlanmış molekülün indirgenme potansiyeli orjinal molekülünkünden daha pozitif potansiyelde yer alır. Organik bileşiklerin pek çoğu elektrotta indirgenirken elektronla beraber çözelti ortamından proton almayı tercih eder. Elektron almadan önce gerçekleşen protonlanma olayı elektrot potansiyelini pH değişimlerine bağlı kılar. Bu tip elektrot reaksiyonları için protonasyon dengesinin önemi ve matematiksel türetmesi bölüm 1.4'de verilmiştir.

Şekil 3.7, Şekil 3.16 ve Şekil 3.25'de görüldüğü üzere boyarmeddenin pik potansiyellerinde pH 5 ve 9.5 civarında kırılmalar olduğu görülmektedir. Bu kırılma noktaları boyarmaddenin protonlanma dengelerine karşılık gelmektedir. pH 5'ten düşük olduğunda molekülün naftalin halkasına bağlı 1- pozisyonundaki amin grubu protonlanmış haldedir. Daha yüksek pH değerlerinde proton kaybederek nötral amin grubuna dönüşmektedir. pH 9.5 daki kırılma ise naftil grubuna 2- pozisyonun da bağlı olan -OH grubunun proton kaybetmesinden kaynaklanmaktadır.

Pik potansiyeli-pH değişimi eğrilerinde farklı bölgelerde yer alan değişik eğimlerin olması elektrot reaksiyonunda farklı sayıda proton içerdiklerini göstermektedir.



Kare dalga voltamogramlarında boyarmaddenin pH'a bağı olarak 3 veya 4 pik üzerinden indirgendiği ve pik akımlarının değişkenlik gösterdiği belirlenmiştir. Bu piklerin molekülün hangi grubunun indirgenmesine karşılık geldiği literatür bilgileri dikkate alınarak nispeten pozitif potansiyellerde yer alan ilk 3 pikin moleküldeki azo grupları ile ilişkili olduğu ve daha negatif potansiyelde görülen son pikin moleküldeki nitro grubunun indirgenmesine karşılık geldiği düşünülmektedir. Molekülün 2 azo grubu bulundurması azo gruplarının nasıl ve hangi sıra ile indirgendiği sorularının çözümünü gerekli kılmaktadır. Moleküldeki 2 azo grubu naftil köprüsü ile birbirine bağlanmış durumdadır ve naftil grubunun 3 ve 8- pozisyonlarına bağı bulunmaktadır. Bu yerleşimle iki azo grubu boyunca uzanan konjugasyon naftil grubunda kesintiye uğramaktadır. Bu nedenle iki izole azo grubu bulunduğu ve indirgenme önceliği olacaksa bunun azo grubunun lokal çevresi tarafından belirleneceği beklenmektedir. İndirgenmede öncelik elektron alan grubun enerji seviyesinin düşüklüğü ile belirlendiğinden kuvvetli elektron çekici özelliği nitrofenil grubu bağı azo grubunun olan elektron almaya daha yatkın olması beklenir. Diğer azo grubu ise azot atomları üzerindeki paylaşılmamış elektron çiftlerinin daha serbest olması nedeniyle protonlanmaya daha yatkın durumdadır. Birbiriyle yarışan bu iki etkiden hangisinin daha baskın rol oynadığı pik potansiyellerine ve pH'a bağı değişimlerine bakılarak yorumlanmıştır.

pH 5,5'dan düşük olduğunda SWV, DPP ve CV polarogramlardaki pik potansiyeli pH değişimleri incelendiğinde ilk üç pike ait potansiyel değerlerinin yaklaşık 70mV'luk bir eğimle paralel olarak arttığı görülmektedir. pH 5,5'dan büyük değerlerde 3. pik azalarak kaybolmuş ve yerini ilk iki pike bırakmıştır. Bu piklerin pH ile potansiyellerindeki değişimi yaklaşık 40mV'luk bir eğimi ortaya çıkarmıştır. pH 5,5'dan küçük değerlerde boyarmadde katyonik halde olmasına rağmen elektrot reaksiyonu sırasında ekstradan proton alındığı ve 1. 2. ve 3. pikler için bu sayıların aynı olduğu eğim değerlerinin aynı olmasından dolayı önerilmiştir. pH 5,5'un üzerinde boyarmadde nötral formda olmasına rağmen pik potansiyellerinin pH başına 40mV'luk potansiyel artışı ile gerçekleşmesi bu pH değerlerinde de elektrot reaksiyonu sırasında protonun katıldığını göstermektedir. Eğim değerindeki farklılığın pH 5,5 altı ve üstünde farklı olması elektrot reaksiyonuna farklı sayıda protonun katılmasında kaynaklanmaktadır (Bölüm 1.4). Bu değerlendirmeler ışığında

pH 5,5'un altında katyonik formunun protonlanarak indirgendiği pH 5,5'un üzerinde nötral formunun protonlanarak indirgendiği düşünülmektedir.

pH 5,5'un altında 1. 2. ve 3. piklerin farklı potansiyelerde olması moleküldeki iki azo grubunun farklı çevrelere sahip olmasından dolayı farklı potansiyelerde indirgenmesini göstermektedir. 1. indirgenme piki en pozitif potansiyelde yer aldığından moleküldeki elektronca en fakir azo grubunun indirgenmesine karşılık gelmelidir. Diğer 2. ve 3. pik ise elektronca daha zengin olan diğer bölgelerin indirgenmesinden kaynaklanmalıdır. pH 5,5 un altındaki değerlerde naftil halkasına bağlı amin grubunun protonlanmış halde bulunması nedeniyle amin grubu *o*- ve *p*- pozisyonuna elektron verici karakterini sergileyemeyecektir. Ayrıca nitro grubunun kuvvetli elektron çekici özelliği nedeniyle naftil grubu ile nitrofenil grubu arasındaki azo köprüsü üzerindeki elektron yoğunluğu etkili bir şekilde azalmalıdır. Bu nedenle 1. pikin bu azo grubu ile 2. ve 3. pikin elektron yoğunluğu daha fazla olan diğer azo grubu ile ilgili olduğu düşünülmektedir (Goyal 1985,1987).

SWV voltametri, DPP voltametrisinde ve CV de görülen üç ayrı pik Örneklemeli akım polarogramlarında pH 3 ve 7 aralığında iki dalga olarak takip edilebilmiştir. 2. ve 3. indirgenme dalgalarının potansiyelleri yeterince farklı olmadığından dolayı tek bir dalga ile gözlenebilmiştir. Dolayısıyla örneklemeli polarogramlarda 1. dalga elektronca fakir 2. dalga elektronca zengin azo grubunun indirgenmesinden kaynaklanmaktadır. Bu iki dalganın dalga yüksekliklerinin aynı olması elektrot reaksiyonunda da eşit sayıda elektron aktarıldığını göstermektedir (Şekil3.36-3.39). SWV ve DPP polarogramlarındaki 2. ve 3. pikin akım değerlerinin toplamının 1 pikin akım değerine eşit olmasında SDC polarogramındaki 2. dalganın 2. ve 3. indirgenme basamaklarından olduğunu doğrulamaktadır (Şekil 3.8-3.17).

Potansiyel pH grafikleri dikkatle incelendiğinde 1. pik ve 4. pike ait pH 5,5'daki kırılmaların daha belirgin olduğu pH 9,5 civarındaki hidroksil grubunun iyonlaşmasından kaynaklanan kırılmanın 1. ve 4. pikte kırılma olarak görülmemesi bu indirgenmelerin amin grubuna yakın, hidroksil grubuna uzak azo grubundan kaynaklandığını ortaya koymaktadır. pH 9,5'daki kırılmanın 3. pikte görülmesi bu indirgenmenin hidroksil grubuna yakın bir yerden kaynaklandığını göstermektedir. Fonksiyonel grubun yakın çevresi ile ilgili olan bu protonlanma amin grubuna 3. pikte belirgin olan değişim ise diğer azo grubuna yakın bir kimyasal çevrede gerçekleşmektedir. Bu nedenle elektronca zengin azo grubunun etkilenme miktarı

elektronca fakir olan azo grubu ve molekülün diğer ucunda olan nitro grubundan çok daha fazladır. Ayrıca 3. pik potansiyelinin 1. ve 2. pikten daha negatif olması bu indirgenmenin daha zor gerçekleştiğini de göstermesinden dolayı elektronca zengin azo grubuna ait olduğunu destekleyen başka bir kanıtı oluşturmaktadır.

Şekil 3.7 ve 3.16'da görülen 4. pik nitro grubunun azo grubundan daha zor indirgenen bir grup olmasından dolayı boyarmaddenin nitro grubunu daha negatif bir potansiyelde indirgenmesinden kaynaklanmaktadır. Bu pikin akım değişimi incelendiğinde (Şekil 3.8-3.18) pH 5,5'da başlayıp pH 8'e kadar artan daha yüksek pH'larda hemen hemen sabit kalan bir karakter sergilemektedir. Nitro grubu 4 proton 4 elektron alarak hidroksilamin'e dönüştüğü düşünülmektedir.

SWV, DP ve CV azo gruplarına ait (1. 2. ve 3. pikle) akım toplamı incelendiğinde bütün bir pH aralığında hemen hemen sabit kaldığı görülmüştür. Şekil 3.19-3.24 aralığındaki CV'ler incelendiğinde indirgenmelere karşılık gelen herhangi bir anodik pik görülmediğinden indirgenmelerin tersinmez olduğu anlaşılmıştır. Tarama hızlarının artırılması da tersinirlikte değişime neden olmamıştır (Şekil 3.27-29).

CV'lerdeki piklerin Şekil 3.30-3.35 aralığındaki pik akımlarının tarama hızının karakökü ile değişimi ve  $\log I_p - \log v$  grafiklerdeki değişimlerden adsorbsiyon katkılı difüzyon kontrollü elektrot reaksiyonlarının olduğu eğim değerlerinin 0,5-1 aralığında olmasından anlaşılmıştır. Boyarmadde konsantrasyonunun  $2 \cdot 10^{-5}$  M konsantrasyonuna kadar düşürülmesine rağmen Şekil 3.36-3.39'daki örneklemeli polagramlarda S tipi dalgalarda pik maksimumları oluşması molekülün hemen hemen bütün pH değerlerinde elektrot yüzeyine adsorbe olduğunu göstermiştir.

Toplam pik akımının değişmemesi ve anodik piklerin gözlenmeyişi nedeniyle azo gruplarının 4 elektron 4 proton alarak amin gruplarına kadar indirgendiğinin ve molekülün indirgenme sırasında parçalandığını düşündürmektedir (Ased 1969, 1970).

## KAYNAKLAR

1. Zeyrekli, S. 2012. Mordant, Asit Siyah 1 ve Direkt Boya Boyarmaddelerinin Civa, Camsı Karbon ve Gümüş Elektrotlarda Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, pp. 223, Samsun.
2. Carruthers, C., 1976 Polarography of Azocarcinogens and Related Azo Compounds. *Analytica Chimica ACTA*, 86, 273-276.
3. Conant, J.B., Pratt, M.F., 1926. The Irreversible Reduction of Organic Compounds. *J. Amer. Chem. Soc.* (48) , 2468-2484.
4. Sadler, J.L., 1968. The Electrochemical Reduction of Aromatic Azo Compounds. *J. Amer. Chem. Soc.* (90) , 1979-1989.
5. Florence, T.M. and Farrar, Y.J., 1964. Polarography of Azobenzene and its p-Sulfonic Acids. *Aust. J. Chem.*, (17) , 1085-1097.
6. Zaroni, M.V.B., Carneiro, P.A., Furlan, M., Duarte, E.S., Guaratini C.C.I., Fogg, A.G., 1999. Determination of the Vinylsulphone Azo Dye, Remazol Brilliant Orange 3R, by Cathodic Stripping Voltammetry. *Anal. Chim. Acta*, 385, 385-392
7. Azza, M.M.A. 1993. Electroanalytical Studies of Azo Sulpha Drugs. Application to Novel Heterocyclo-Sulphonamide Azo Dye. *Analytical Letters*, 26(8), 1635-1647
8. Barek, J., Pastor, T.J., Votavova, S. and Zima, J., 1987. The Polarographic and Voltammetric Determination of N,N-Dimethyl-4-Amino-3'-Methylazobenzene. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, (52), 2149-2159.
9. Killa, H.M., Mabrouk, E.M., Abd el-Fattah, A.A., and Yasen, S.A. 1991. Electrochemical Behavior of Some Azo Compounds of 4-Aminoantiprine

Derivatives Using Cyclic Voltammetry and DC Techniques. *Analytical Letters* , (24)(2), 275-285.

**10.** Hart, J.P., Smyth, W.F, 1980. Polarographic Behaviour and Analysis of Some Azo Dyes of Biological Significance, *The Analyst*, 105, 929-938.

**11.** Menek, N., Topçu, S. and Uçar, M., 2001. Voltammetric and Spectrophotometric Studies of 2-(5-Bromo-2-Pyridylazo)-5-Diethylamino)Phenol Copper (II) Complex. *Analytical Letters*, (34), 1733-1740.

**12.** Gua, Y. J., Pan, J.H., Jing, W. J., 2004 Determination of Orange II and the Supramolecular System of Orange II with Cyclodextrins by Polarography. *Dyes and pigments* ,(63), 65-70

**13.** Issa, I.M. ve arkadaşları 1973. Reduction of Azo-Compounds-I. Polarographic Behaviour of Some 4-Hydroxy-Monoazo Compounds at the Dropping Mercury Electrode. *Electrochimica Acta*, 18, 139-144.

**14.** Laitinen, H.A., Kneip, T.J., 1956. Polarographic and Coulometric Study of 4-Dimethylaminoazobenzene. *J. Amer. Chem. Soc.* 78, 736-741.

**15.** Levine, W.G., Stoddart, A. And Zbaida, S. 1992. Multiple Mechanisms in Hepatic Microsomal Azoreduction. *Xenobiotica*, 22(9/10), 1111-1120.

**16.** Topçu, S. 2004. Bazı Organik Boyarmaddelerin ve Oluşturdukları Komplekslerin Termodinamik Özelliklerinin Belirlenmesi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, pp. 286, Samsun.

**17.** Sarby, S. 1999. Adsorptive Stripping Voltammetric Assay of Phenazopyridine hydrochloride in Biological Fluids and Pharmaceutical Preparations. *Talanta*, 50, 133-140.

- 18.** Nygrad, B. 1966. "Polarography 64, Proceeding of the Third International Congress" Ed: G.J.,HILLS., 2, Mac Millan, London, p. 835-846.
- 19.** Nyholm, L. and Eriksson, A. 1999. A Comparison of the Electrochemical Properties of Some Azosalicylic Acids at Glassy Carbon Electrodes by Cyclic and Hydrodynamic Voltammetry. *Electrochim. Acta*, 44, 4029-4040.
- 20.** Ma Minhui and Johnson Keith E. 1992. Electrochemical and Spectroscopic Studies of Solochrome Violet RS. University of Regina . (18) 97-113 , Canada
- 21.** Shames-El-Din A.M. , Samer T.M.H. and Abed N.M. 1968 Polarography of Bis-Azo-Compounds. National Research Centre ,Dokki (10) 377 , Cairo
- 22.** Samer T.M.H.,Alı M.I and Abed N.M. 1970 Polarography of Bis-Azo-Compounds. National Research Centre ,Dokki ( 9) 177 , Cairo
- 23.** Malik W.U. ,Goyal R.N and Mathur N.C. 1987 . Electrochemical Reduction of Fast Sulphone Black-F , A Bisazo Dye . University of Roorkee ( 12 ) 225-236 , India
- 24.** Goyal R.N and Minocha Ashwani. 1985 . . Electrochemical Behavior of The Bisazo Dye , Direct Red-81 . University of Roorkee . (10 ) 231-240 , India

## ÖZGEÇMİŞ

1986 Yılında Düzce'de doğdu. İlk ve orta öğretimini Hacıyakup Köyü İlk okulunda tamamladı.. Lise öğrenimini 2004 yılında Düzce Lisesinde tamamladı. 2005 yılında girdiği Giresun Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2009 yılında mezun oldu. 2011 yılında Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek-Lisans programında öğrenimine başladı. Halen Fen bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda öğrenimine devam etmektedir.