T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SIVI/SIVI ARAYÜZDEN AĞIR METAL İYONLARININ TİYOSEMİKARBAZON TÜREVLERİ İLE YARDIMLI TRANSFERLERİNİN VOLTAMETRİK İNCELENMESİ

Canan BAŞLAK SÖNMEZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA EĞİTİMİ ANABİLİM DALI
Konya, 2008

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SIVI/SIVI ARAYÜZDEN AĞIR METAL İYONLARININ TİYOSEMİKARBAZON TÜREVLERİ İLE YARDIMLI TRANSFERLERİNİN VOLTAMETRİK İNCELENMESİ

Canan BAŞLAK SÖNMEZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA EĞİTİMİ ANABİLİM DALI

Bu tez, 21/08/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Tevfik ATALAY
(DANIŞMAN)

Yrd. Doç.Dr. Emine Güler AKGEMCİ
Üye

Yrd. Doç.Dr. Sabri ALPAYDIN
Üye

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SIVI/SIVI ARAYÜZDEN AĞIR METAL İYONLARININ TİYOSEMİKARBAZON TÜREVLERİ İLE YARDIMLI TRANSFERLERİNİN VOLTAMETRİK İNCELENMESİ

Canan BAŞLAK SÖNMEZ

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Eğitimi Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Tevfik ATALAY
2008, Sayfa 124

Jüri :
Prof.Dr. Tevfik ATALAY

Yrd.Doç.Dr. Emine Güler AKGEMCİ **Yrd.Doç.Dr. Sabri ALPAYDIN**

Bu çalışmada, polarizlenmiş su/1,2-dikloroetan (1,2-DCE) arayüzünden Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) ve Hg(II) geçiş metal iyonlarının iki tiyosemikarbazon türevi ile yardımlı transferleri, dönüşümlü voltametri ve puls voltametrisi kullanılarak çalışıldı. Ligand olarak tiyosemikarbazon türevlerinden, 4-morfolinoasetofenon-4-etil-3-tiyosemikarbazon (MAPET), 2-hidrazinil-4-(4-fenoksifenil)tiazol (HPPT) kullanıldığı zaman, voltametrik analiz için uygun sonuçlar gözlendi. MAPET ligandı ile Cd(II) iyonunun transferi analiz edilebilirken, HPPT ligandı ile sadece Pb(II) iyonunun yardımlı transferi analiz edilebildi.

Tersinir transfer karakterine sahip ligand ve metal iyonlarının stokiyometrilerini, toplam oluşum sabitlerini ve transfer mekanizmalarını belirlemek için, ligand konsantrasyonuyla Galvani transfer potansiyelinin birbirine bağlılığı kullanıldı.

Su/1,2-DCE fazlarında, tiyosemikarbazonların dağılma katsayıları belirlenmiştir. Hidrofobik tiyosemikarbazonların yardımlı iyon transferlerine ait dönüşümlü voltametri deneyleri, tiyosemikarbazonların arayüzde TIC mekanizması meydana getirdiklerini göstermiştir. Ayrıca komplekslerin stokiyometrisi 1:3 (metal:ligand) olarak belirlenmiştir. $[Cd(MAPET)_3]^{2+}$ ve $[Pb(HPPT)_3]^{2+}$ komplekslerinin toplam oluşum sabitleri logaritmik olarak ($\log \beta_3^o$) sırayla (12,96±0,09) ve (10,00±0,03) olarak hesaplanmıştır.

Diğer metal iyonları kullanıldığı zaman, bazıları için dönüşümlü voltametri ile analizi yapılamayan pikler elde edilmiş ve bazıları için de deney şartlarında herhangi bir transfer piki gözlenmemiştir.

Anahtar Kelimeler: ITIES, iyon transferi, dönüşümlü voltametri, puls voltametrisi, toplam oluşum sabiti, geçiş metal iyonu, tiyosemikarbazon.

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

VOLTAMMETRİC INVESTIGATION OF FACILITATED TRANSFERS OF HEAVY METAL IONS AT LIQUID/LIQUID INTERFACE BY USİNG TİYOSEMİCARBAZONE DERIVATIVES

Canan BAŞLAK SÖNMEZ

Selcuk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry Education

Supervisor : Prof. Dr. Tevfik ATALAY
2008, Pages 124

Jury :
Prof.Dr. Tevfik ATALAY

Yrd.Doç.Dr. Emine Güler AKGEMCİ **Yrd.Doç.Dr. Sabri ALPAYDIN**

In this study, the assisted transfers of transition metal ions such as Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) and Hg(II) across the polarized water/1,2-dichloroethane (1,2-DCE) interface by two thiosemicarbazone derivatives in the 1,2-DCE phase were studied by using cyclic voltammetry and pulse voltammetry. Suitable results were obtained for voltammetric analysis when 4-morpholinoacetophenone-4-ethyl-3-thiosemicarbazone (MAPET), 2-hydrazinyl-4-(4-phenoxyphenyl)thiazole (HPPT) of thiosemicarbazone derivatives used as

ligand. While the ion transfer of Cd(II) could be analyzed by MAPET, it was only analyzed the assisted Pb(II) ion transfer by HPPT ligand.

The dependence of the ligand concentration on the Galvani transfer potential was used to determine the stoichiometry, the overall formation constant and the transfer mechanism of the complexes formed between ligand and metal ions, which have reversible transfer natures.

Partition coefficients of thiosemicarbazones have been determined at the water/1,2-DCE phases. Cyclic voltammetric experiments of facilitated ion transfers of hydrophobic thiosemicarbazones showed that thiosemicarbazones formed TIC mechanism. Also the stoichiometry of complexes have been determined as 1:3 (metal:ligand). The overall formation constants of $[Cd(MAPET)_3]^{2+}$ and $[Pb(HPPT)_3]^{2+}$ complexes have been logarithmically ($\log \beta_3^o$) calculated to be (12,96±0,09) and (10,00±0,03), respectively.

When other metal ions used, picks which could not analyze for some of them by using the cyclic voltammetry and no transfer peak was observed for some of them under the experimental conditions.

Keywords: ITIES, ion transfer, cyclic voltammetry, pulse voltammetry, overall formation constant, transition metal ions, thiosemicarbazone.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanları Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Prof. Dr. Tevfik ATALAY'ın danışmanlığında tamamlanarak, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'ne "Yüksek Lisans Tezi" olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans çalışmamın danışmanlığını kabul eden ve tezin hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr. Tevfik ATALAY'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmamın her aşamasında desteğini gördüğüm Voltametri ve ITIES konularında engin görüşlerinden her zaman yararlandığım değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Haluk BİNGÖL'e teşekkür etmeyi bir borç bilirim. Çalışmalarım esnasında benden hiçbir yardımını esirgemeyen Yrd. Doç Dr. E.Güler AKGEMCİ'ye teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmamın, sentez aşamasında yardımlarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Ahmet COŞKUN'a, diğer aşamalarında yardımcı olan Arş. Gör. Ahmet Özgür Saf'a ve Kimya Eğitimi Anabilim Dalı'ndaki tüm hocalarım ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkür ederim.

Canan BAŞLAK SÖNMEZ

Konya-2008

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT iii
ÖNSÖZ v
İÇİNDEKİLER vi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ viii
HÜCRELERİN LİSTESİ xi
TABLOLARIN LİSTESİ xii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR xiii
1. GİRİŞ 1
1.1. Tiyosemikarbazon 2
1.1.1. Tiyosemikarbazonların Eldesi 2
1.1.2. Tiyosemikarbazonların Biyolojik Yönden Önemi ve Kullanım Alanları 4
1.2. ITIES'in Tanımı ve Yapısı 6
1.2.1. Modifiye Edilmiş Verwey-Niessen Modeli 9
1.2.2. Karışık Çözücü Tabakası Modeli 10
1.3. Polarizlenmiş Arayüzlerin (ITIES'in) Tarihsel Gelişimi 12
1.4. ITIES'e Ait Termodinamik Bağıntlar 14
1.5. Sıvı/Sıvı Arayüzlerin Polarizasyonu 16
1.5.1. Polarizlenemeyen Arayüz 16
1.5.2. İdeal olarak Polarizlenebilen ITIES 19
1.5.3. Potansiyel Penceresi (Polarizasyon Aralığı) 20
1.6. ITIES'in Uygulama Alanları ve Önemi 23
1.6.1. Sıvı/Sıvı Ekstraksiyon 23
1.6.2. Sıvı Membranlar 23
1.6.3. Elektroanalizler 24
1.7. Yük Transferi Reaksiyonları 25
1.7.1. İyon Transferi Reaksiyonları 25

1.7.2. Yardımlı İyon Transferi Reaksiyonları 27
1.8. Voltametri ve çeşitleri 30
1.8.1. Dönüşümlü Voltametri 31
1.8.2. Dönüşümlü Voltametrinin Sıvı/Sıvı Arayüzlere Uygulanması 32
1.8.3. Puls Voltametrisi 37
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI 41
2.1. Literatür Özetleri 41
2.2. Çalışmanın amacı 48
3. MATERYAL VE METOT 50
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 50
3.1.1. Ligandların Sentezi 50
3.1.2. Destek Maddesi ve Sentezi 54
3.2. Çözeltilerin Hazırlanması 55
3.3. Kullanılan Aletler 55
3.4. Deney Düzeneği (Elektrokimyasal Hücre) 56
3.5. Elektrotların Eldesi 57
3.6. Ligandların Dağılma Katsayılarının Belirlenmesi 58
3.7. Çalışmanın Ön Hazırlık Aşaması 59
3.7.1. Su ve Organik Fazın Destek Maddelerinin Belirlenmesi 59
3.7.2. Hücre İçi Referans Maddelerin Transferleri 59
3.7.3. Su Fazının pH'ının Belirlenmesi 60
3.8. Yardımlı İyon Transferlerinin Voltametrik Metotla İncelenmesi 60
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 61
5. SONUÇ VE ÖNERİLER 89
6. KAYNAKLAR 95

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 1.1	Uygun bir ketonla tiyosemikarbazon sentezi	2
Şekil 1.2	Uygun bir aldehitle tiyosemikarbazon sentezi	3
Şekil 1.3	Bidentat bağlanış (Tiyosemikarbazonun kompleks oluştururken metale bağlanışı)	3
Şekil 1.4	a) Gerilim farkı bulunan metal yüzeyi ile OHP arasında kalan bu bölge bir kapasitör gibi davranır, b) Kapasitör.	7
Şekil 1.5	Bir ITIES'in modifiye edilmiş Verwey-Niessen modeli ve sıvı/sıvı arayüz boyunca potansiyel dağılımı	9
Şekil 1.6	Karışık çözücü tabakası modelinin şematik gösterimi, arayüz bölgesi boyunca potansiyel dağılımı ve Gibbs enerjisine göre kimyasal potansiyelin değerlendirmesi (Bingöl 2007)	11
Şekil 1.7	1,2-dikloretan ile temasta olan su yüzeyinin simülasyonu	12
Şekil 1.8	Potansiyel penceresi içerisinde arayüz reaksiyonlarının şeması.	21
Şekil 1.9	Su fazı için destek elektrolit olarak 5 mM Li_2SO_4 ve organik destek tuzu olarak 5 mM TBATPB (tetrabütilamonyum tetrafenilborat) veya 5 mM BTPPATPBCl içeren su/1,2-dikloretan için potansiyel penceresi.	22
Şekil 1.10	Asılı damlalı elektrolit elektrotunda (A) kalsiyum ve (B) baryum iyonu transferinin diferansiyel puls- sıyırma voltamogramları.	24
Şekil 1.11	Katyon veya anyon transferi için akım değerlendirmesinin kararlı hal gösterimi	26
Şekil 1.12	Bir su fazındaki iyonun yardımsız (kesikli çizgi) ve yardımlı (düz çizgi) transferi	27
Şekil 1.13	Yardımlı iyon transferile ilgili reaksiyon mekanizması türlerinin şematik gösterilişi.	28
Şekil 1.14	Dönüşümlü voltametride uygulanan potansiyel türü	31
Şekil 1.15	Dönüşümlü bir voltamogram	31
Şekil 1.16	Tersinir sistemlere ait bir voltamogram	33
Şekil 1.17	Tersinir sistemlerde tarama hızının etkisi	34
Şekil 1.18	Tersinmez sistemlere ait dönüşümlü voltamogram	35
Şekil 1.19	Normal puls voltametrisinde kullanılan potansiyel türü	38
Şekil 1.20	Deneysel bir normal puls voltamogramı ve dönüşümlü voltametriyle kıyaslanması	39
Şekil 2.1	Çalışmanın gerçekleştirildiği hücre şeması	42
Şekil 2.2	Elde edilen dönüşümlü voltamogramlar	43

Şekil 2.3	Çalışmada kullanılan hücre şeması	44
Şekil 2.4	Çalışmada kullanılan dönüşümlü voltamogram şematiği	44
Şekil 2.5	a) İyonot dedektör kullanılarak elde edilen puls amperogramı, b) Kondüktometrik dedektör kullanılarak elde edilen kromatogram.	45
Şekil 2.6	N-(2-tosylamino)-isopentyl-monoaza-15-crown-5	45
Şekil 2.7	Na^+ iyonunun transferi	46
Şekil 2.8	Na^+ iyonunun transferine ait diferansiyel puls voltamogramı.	47
Şekil 3.1	4-morfolinoasetofenon-4-etil-3-tiyosemikarbazon (MAPET)	51
Şekil 3.2	2-hidrazinil-4-(4-fenoksifenil)tiazol (HPPT)	51
Şekil 3.3	Yardımlı iyon transfer reaksiyonları gözlenemeyen tiyosemikarbazon türevleri	53
Şekil 3.4	BTPPATPBCl organik tuzunun (destek maddesinin) yapısı	54
Şekil 3.5	ITIES çalışmalarında kullanılan hücrenin şekli	56
Şekil 4.1	MAPET ligandının dağılma katsayısının belirlenmesindeki metot öncesi absorbans spektrumu	61
Şekil 4.2	MAPET ligandının dağılma katsayısının belirlenmesindeki metot sonrası absorbans spektrumu	62
Şekil 4.3	İç referanslara ait dönüşümlü voltamogramlar	64
Şekil 4.4	$TPrA^+$ iyonunun farklı tarama hızlarındaki tersinir transferi	67
Şekil 4.5	$TPrA^+$ iyonunun ileri tarama akımının tarama hızıyla değişimi	68
Şekil 4.6	MAPET ligandı içeren ve Hücre 4.3'de verilen elektrokimyasal sistemde, farklı pH'larda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar	69
Şekil 4.7	Aşırı metal konsantrasyonunda Cd(II) iyonunun yardımlı transferine ait voltamogram	71
Şekil 4.8	Aşırı ligand konsantrasyonunda, Cd(II) iyonunun su/1,2-DCE arayüzünden MAPET ile yardımlı transferi ve zemin (background) voltamogramları	72
Şekil 4.9	Farklı Cd(II) konsantrasyonlarındaki voltamogramlar	73
Şekil 4.10	Cd(II) iyonunun farklı tarama hızlarındaki yardımlı iyon tansferine ait voltamogramlar	73
Şekil 4.11	MAPET ligandı ile Cd(II) iyonunun su/1,2-DCE arayüzünden yardımlı transferlerinden elde edilen voltamogramlardaki ileri pik akımının (i_p^{ileri}) metalin başlangıç konsantrasyonuyla değişimi	74
Şekil 4.12	MAPET ligandı ile Cd(II) iyonunun su/1,2-DCE arayüzünden yardımlı transferlerinden elde edilen voltamogramlardaki ileri pik akımının (i_p^{ileri}) metalin tarama hızıyla değişimi	75
Şekil 4.13	Cd(II) iyonunun MAPET ligandı ile yardımlı transferine aşırı ligand konsantrasyonunun etkisi	76
Şekil 4.14	Galvani transfer potansiyelinin MAPET konsantrasyonuna bağlılığı	77

Şekil 4.15	Pb(II) iyonunun HPPT ile yardımlı transferi ve zemin voltamogramları	80
Şekil 4.16	10 mM HPPT konsantrasyonunda a) farklı Pb(II) iyonu konsantrasyonlarındaki (v=50 mV/s) b) Farklı tarama hızlarındaki transferlere ait voltamogramlar (y=100 μM)	81
Şekil 4.17	HPPT ligandı ile Pb(II) iyonunun su/1,2-DCE arayüzünden yardımlı transferlerinden elde edilen voltamogramlardaki ileri pik akımının (i_p^{ileri}) a) tarama hızıyla, b) metalin başlangıç konsantrasyonuyla değişimi	83
Şekil 4.18	Pb(II) iyonunun HPPT ligandı ile yardımlı transferine aşırı ligand konsantrasyonunun etkisi	84
Şekil 4.19	Galvani transfer potansiyelinin HPPT konsantrasyonuna bağlılığı	85
Şekil 4.20	Cd(II) iyonunun MAPET ligandı ile yardımlı transferine ait puls voltamogramı	87
Şekil 4.21	Pb(II) iyonunun HPPT ligandı ile yardımlı transferine ait puls voltamogramı	87
Şekil 4.22	Su/NB arayüzünden 5mmol/dm^3 DB24C8 (dibenzo-24-crown-8) ile 3μM Ba^{2+} iyonunun yardımlı transferi için elde edilmiş normal puls voltamogramları	88

HÜCRELERİN LİSTESİ

Hücre 1.1	Polarizlenemeyen arayüz	17
Hücre 1.2	Polarizlenemeyen arayüz	18
Hücre 1.3	Polarizlenebilen arayüz	19
Hücre 1.4	Çalışmamızda kullandığımız ITIES şeması	21
Hücre 1.5	Polarizlenebilen arayüz	25
Hücre 2.1	2002 yılında yayınlanmış bir çalışmada kullanılan hücre	46
Hücre 2.2	2002 yılında yayınlanmış bir çalışmada kullanılan hücre	46
Hücre 4.1	ITIES sistemlerinde kullanılan elektrokimyasal hücre	63
Hücre 4.2	Çalışmada kullanılan temel ITIES sistemi	63
Hücre 4.3	MAPET ile Cd(II) iyonunun yardımlı transferinde kullanılan elektrokimyasal hücrenin şematik gösterilişi (x ve y sırasıyla ligand ve metal konsantrasyonunu ifade etmektedir.)	70
Hücre 4.4	HPPT ile Pb(II) iyonunun yardımlı transferinde kullanılan elektrokimyasal hücrenin şematik gösterilişi (x ve y sırasıyla ligand ve metal konsantrasyonu temsil etmektedir)	79

TABLOLARIN LİSTESİ

Tablo 1.1	NB ve 1,2DCE'nin bazı özellikleri	8
Tablo 1.2	Çeşitli yardımlı iyon transfer mekanizmaları için metal ($c_{M\ baş}$) ve ligand ($c_{L\ baş}$)'ın başlangıç konsantrasyonlarına bağlı olan yarı-dalga potansiyel ifadeleri	32
Tablo 3.1	Yardımlı iyon transfer reaksiyonunda kullanılan tiyosemikarbazon türevlerinin ^{1}H-NMR analiz sonuçları	52
Tablo 4.1	Su/1,2-DCE arayüzünden MAPET ligandı ile Cd(II) iyonunun yardımlı transferine ait termodinamik parametreler	79
Tablo 4.1	Su/1,2-DCE arayüzünden HPPT ligandı ile Pb(II) iyonunun yardımlı transferine ait termodinamik parametreler	86
Tablo 5.1	ECCAT, MAPPT ve ECCAPT ligandı ile elde edilen yardımlı iyon transfer reaksiyonları ve bu reaksiyonlara ait termodinamik parametreler	91

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

ITIES	:	Birbirine karışmayan iki elektrolit çözelti arasındaki arayüzü simgeleyen (an interface between two immiscible electrolyte solutions)
ψ^{α}	:	Dış elektrik potansiyeli
ϕ^{α}	:	İç elektrik potansiyeli
$\Delta\phi$	:	Galvani potansiyel fark
μ_i^{α}	:	*i* iyonunun kimyasal potansiyeli
$\mu_i^{0,\alpha}$	:	*i* iyonunun standart kimyasal potansiyeli
$\Delta G_{tr,i}^{0,\alpha\rightarrow\beta}$	:	*i* iyonunun standart Gibbs transfer enerjisi
$\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_i^0$	:	*i* iyonunun standart Galvani transfer potansiyeli
$\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_i^{0/}$	:	*i* iyonunun formal Galvani transfer potansiyeli
$\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_{1/2,i}$	:	*i* iyonunun Galvani yarı-dalga transfer potansiyeli
$\Delta(\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_{p,i})$	:	Pik potansiyelleri arasındaki fark
$E_{1/2}$	:	Yarı-dalga potansiyeli
D	:	Difüzyon katsayısı
R	:	İdeal gaz sabiti, 8,314 $J/K^{-1}mol^{-1}$
F	:	Faraday sabiti, 96485 C
T	:	Sıcaklık
V	:	Tarama hızı
A	:	Elektrot veya arayüz alanı
N	:	Transfer olan elektron sayısı
C^*	:	Ana çözelti konsantrasyonu
z	:	İyonun yükü
i_p^{ileri}	:	İleri tarama pik akımı
i_p^{geri}	:	Geri tarama pik akımı
log$P$	:	Dağılma katsayısı
S	:	Stokiyometri
β_j^o	:	Organik fazda oluşan kompleksin toplam oluşum sabiti
β_m^w	:	Su fazındaki oluşan kompleksin toplam oluşum sabiti
TIC	:	Arayüzde kompleksleşme ile transfer (*Transfer by Interfacial Complexation*)

TID	:	Arayüzde dekompleksleşme ile transfer (*Transfer by Interfacial Decomplexation*)
ACT	:	Sulu fazdaki kompleksleşmeyi takip eden transfer (*Aqueous Complexation followed by Transfer*)
TOC	:	Organik fazdaki kompleksleşmeyle takip edilen transfer (*Transfer followed by Organic Complexation*)
1,2-DCE	:	1,2-dikloroetan
1,4-DCB	:	1,4-diklorobütan
1,6-DCH	:	1,6-dikloroheksan
BPPT	:	2-benzoyilpiridin-4-fenil-tiyosemikarbazon
BPT	:	2-benzoyilpiridin-tiyosemikarbazon
BTPPACl	:	Bis(trifenilfosforanilidin)amonyum klorür
BTPPATPB	:	Bis(trifenilfosforanilidin)amonyum tetrafenilborat
BTPPATPBCl	:	Bis(trifenilfosforanilidin) amonyumtetrakis(4-klorofenil-borat)
KTPBCl	:	Potasyum tetrakis(4-klorofenil-borat)
NaTPB	:	Sodyum tetrafenilborat
NB	:	Nitrobenzen
TBACl	:	Tetrabütilamonyum klorür
TBATPB	:	Tetrabütilamonyum tetrafenilborat
TEACl	:	Tetraetil amonyum klorür
TMACl	:	Tetrametil amonyum klorür
TPrACl	:	Tetrapropil amonyum klorür
MAPET	:	4-morfolinoasetofenon-4-etil-3-tiyosemikarbazon
HPPT	:	2-hidrazinil-4-(4-fenoksifenil)tiazol
BPET	:	2-benzoilpridin-4-etil-3-tiyosemikarnazon
BTCT	:	4-bromomtiyofen-2-karboksaldehit-tiyosemikarbazon
BTCPT	:	4-bromomtiyofen-2-karboksaldehit-4-fenil-tiyosemikarbazon
TBHPT	:	4-tert-bütilsiklo hekzanon-4fenil-tiyosemikarbazon
ECCAET	:	2'-hidroksi-5'-metoksi-asetofenon-4-etil-3-tiyosemikarbazon
AAPT	:	4-aminoantipirin-tiyosemikarbazon
MICAT	:	2-metilidol-3-karboksaldehit-4-allil-3-tiyosemikarbazon
ICAT	:	4(5)-imidazolkarboksaldehit-tiyosemikarbazon
MPPT	:	3-metil-1-fenil-2-pirazolin-5-on-tiyosemikarbazon

1. GİRİŞ

İlk defa antitüberküloz aktiflikleri ile dikkat çeken tiyosemikarbazonlar; bu özelliklerinden dolayı farmakoloji alanındaki uygulamalarda kullanılmıştır. Bu uygulamalar genellikle farklı stereokimyaya sahip ligand-metal arasında oluşan komplekslerden oluşur. Bu maddeler genellikle romatizma, tümör, çiçek hastalığı, grip ve tüberküloz hastalıklarına karşı iyi birer pestisitlerdir. Tiyosemikarbazonların bu aktifliklerinin, biyolojik sistemlerdeki az oranda mevcut olan metal iyonları ile şelat oluşturmalarından ileri geldiği düşünülmektedir (Singh ve ark. 1978). Tiyosemikarbazonlar virüs çoğalmalarını inhibe ederek antimikrobiyal etki gösterirler. Hastalıklara pestisit etki göstermelerinden dolayı büyük ilgi görmüşlerdir (Mostafa ve ark. 2000).

Tiyosemikarbazonlar metal iyonları ile oldukça seçici kompleks oluşturur. Metaller ile oluşturdukları kompleksler çok sağlam yapıya sahiptir. Bu nedenle kompleksler analitik ve fizikokimyada geniş kullanım alanı bulmuştur. Geçiş metallerinin spektrofotometrik tayinlerinde de indikatör ve gravimetrik reaktif olarak kullanılmışlardır. Potansiyometrik ve florimetrik çalışmalarda da bu ligandların uygulamalarına rastlanır (Singh ve ark. 1978).

Tiyosemikarbazonlar metal iyonlarına kükürt ve azot atomları üzerinden bağlanırlar, bundan dolayı şelatlaştırıcı ajan olarak davranabilmektedirler (Rodriguez ve ark. 1981).

Tiyosemikarbazonların kalitatif ve kantitatif olarak metal tayinlerinde kullanılmaları ile ilgili çalışmalar gün geçtikçe artmakta ve bu konuda çeşitli metotlar geliştirilmektedir (Bendito 1984). Bu bileşiklerin kinetik parametrelerinin hesaplanmasında çalışmalardan elde edilen veriler kullanılarak, kompleks oluşumundaki mevcut metalin kinetik-spektrofotometrik tayini yapılabilir (Atalay ve ark. 1994). Bu metodun fazla bir maliyete neden olmamasından dolayı, bu konuda bir çok çalışmalar yapılmış ve uygulama alanları bulmuştur (Singh ve ark. 1978; Hoshi ve ark. 1997; Elsayed ve ark. 1998).

Voltametrik metotla kullanılarak tiyosemikarbazonlarla ilgili araştırmalar yapılmıştır. Bu tip araştırmalarda genellikle ITIES sistemi kullanılmıştır. ITIES, birbirine karışmayan iki elektrolit çözelti arasındaki arayüzü simgeler. Çözücülerden biri genellikle sudur. diğer çözücü ideal olarak su ile karışmayan polar organik bir sıvıdır (nitrobenzen, 1,2-dikloroetan, oktanol vs.).

ITIES ile ilgili yapılmış 1980'li yıllara kadarki, mevcut olan arayüz yapısı ve arayüz boyunca potansiyel dağılımları şeklindeki çalışmalar kimyacılar için bir temel oluşturur.

Sıvı/sıvı arayüzlerdeki yük transfer reaksiyonları oldukça fazla uygulama alanına sahiptir ve elektrokimya alanında da önemli bir branş haline geldiği görülmektedir (Yuan ve ark. 2002; Akgemci ve ark 2007; Bingöl ve ark. 2007).

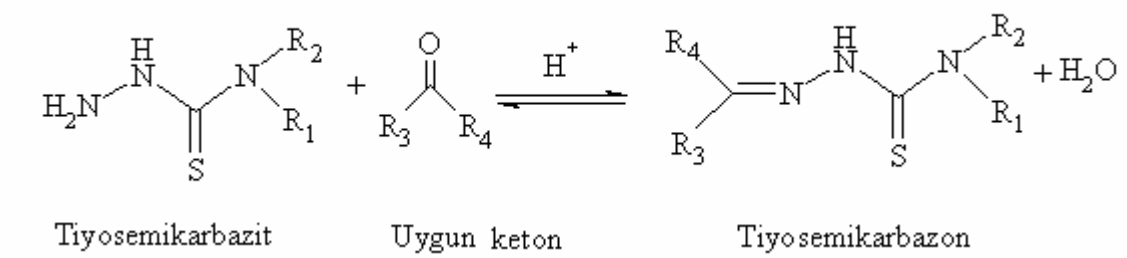
ITIES, aynı zamanda farmakoloji sahasında da gittikçe artan bir ilgiye sahiptir (Volkov 1996, Ruixi ve ark. 1992). Son yıllarda yapılmış çalışmalara bakılırsa sadece elektrokimya alanında değil, farmakoloji alanında da ITIES ile ilgili yapılmış bir çok çalışmayla karşılaşılmaktadır (Ding 1999, Gobry 2001).

Araştırmamızda bazı yeni tiyosemikarbazonlar sentezlenerek, bu iyonoforların (ligandların) geçiş metalleriyle oluşturacakları kompleksleşme reaksiyonları, sıvı-sıvı arayüzleri kullanarak elektrokimyasal bir metot olan Dönüşümlü Voltametri ve Puls Voltametrisi ile incelenmiş ve metalle tiyosemikarbazonların oluşturduğu komplekslerin sitokiyometrileri oluşum sabitleri ve mekanizmaları; bazı geçiş metallerinin transferlerine ait difüzyon katsayıları tespit edilmiştir.

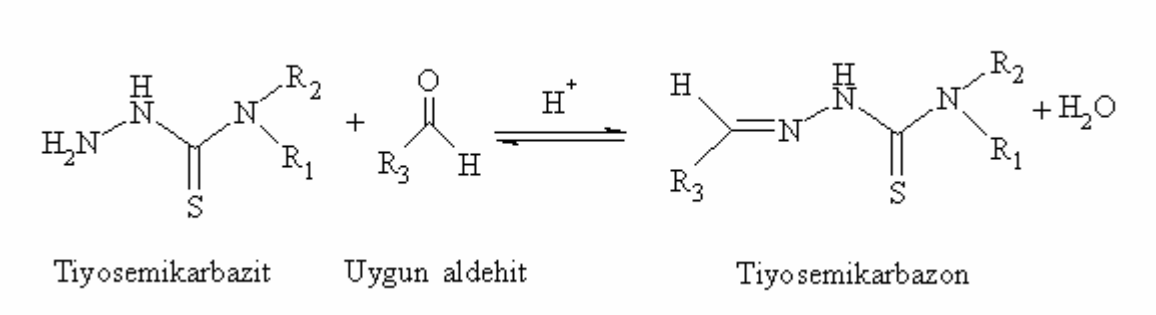
1.1. Tiyosemikarbazonlar

1.1.1. Tiyosemikarbazonların Eldesi

Tiyosemikarbazitler ile uygun aldehit veya ketonlar arasında oluşan kodenzasyon reaksiyonundan elde edilen ürünlere tiyosemikarbazonlar denir (Şekil 1.1, Şekil 1.2).



Şekil 1.1 *Uygun bir ketonla tiyosemikarbazon sentezi*

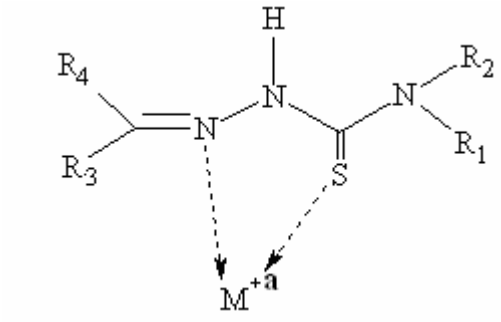


Şekil 1.2 *Uygun bir aldehitle tiyosemikarbazon sentezi*

Şekil 1.1 ve 1.2'deki R_3 ve R_4 grupları aldehit veya keton oluşturacak şekilde birer fonksiyonel gruptur. R_1 ve R_2 gruplarının genellikle her ikisinin de hidrojen (tiyosemikarbazit); bir hidrojen ve bir benzen halkası (4-fenil-3-tiyosemikarbazit); benzen halkası yerine etil grubu (4-etil-3-tiyosemikarbazit)) olabileceği literatürdeki çalışmalardan görülmektedir(Akgemci ve ark. 2007**.**

Kendilerini oluşturan tiyosemikarbazitlere göre tiyosemikarbazonlar, daha zayıf bazik özellik gösterirler (Singh ve ark. 1978).

Tiyosemikarbazonlar, geçiş metallerinin iyonları ile yaptıkları komplekslerin pek çoğunda, metale kükürt atomu ve azot (hidrazinik) atomu üzerinden bağlandığından bidentat (Şekil 1.3), az bir kısmında ise yalnız kükürt ya da oksijen atomu üzerinden bağlandığından ünidentat davranış gösterirler (Padhye ve ark. 1985).



Şekil 1.3 *Bidentat bağlanış (Tiyosemikarbazonun kompleks oluştururken metale bağlanışı)*

Şekil 1.3'de görüldüğü gibi tiyosemikarbazonlar metal iyonlarına kükürt ve azot atomu üzerinden bağlanarak şelatlaştırıcı olarak davranmaktadırlar (Rodriguez ve ark. 1981).

Tiyosemikarbazonların ve metal komplekslerinin, elektrokimyasal çalışma yapılabilecek şekilde redoks reaksiyonu verebilecek aktiviteye sahip olmalarından dolayı bu maddelerle ilgili elektrokimyasal çalışmalar mevcuttur (Canadas ve ark. 2000, Akgemci ve ark. 2007).

1.1.2. Tiyosemikarbazonların Biyolojik Yönden Önemi ve Kullanım Alanları

Tiyosemikarbazonlar ilk defa Domagk'ın 1946 yılında yaptığı çalışma ile antitüberküloz aktiflikleri sayesinde dikkat çekmişler ve bundan sonra bu bileşiklerin farmakolojideki uygulamaları ile ilgili çalışmalara oldukça ağırlık verilmiştir. Çalışmaların ortak noktası stereokimyaları farklı ligand ile metal iyonları arasında oluşan komplekslerdir. Tiyosemikarbazon komplekslerinin bazıları incelenmiş ve metaller ile oluşturdukları şelatların mikrobiyolojik aktiviteye sahip olabileceği sonucuna varılmıştır (Jayasree ve ark. 1993). Neticede Tiyosemikarbazon-metal kompleksleri birçok hastalığın tedavisinde kullanılmaktadır. Bu kullanıma, p-Asetamido benzaldehit tiyosemikarbazonun isoniazid'e dayanıklı mikrobakteriyel enfeksiyonların tedavisinde antitüberkiloz ilaç olarak kullanılması örnek olarak verilebilir. Bir başka örnek ise; 1954'de Kuhn ve Zilikon'un aynı tiyosemikarbazonun bakır komplekslerinin tüberkilozun kemoterapisinde kullanılabileceğini göstermeleridir (Kanagaraj ve ark. 1993).

Kompleks halindeyken tiyosemikarbazonların grip, sıtma, çiçek hastalığı, romatizma, tüberkiloz ve bazı tümör çeşitlerine karşı pestisit olarak etki gösterdikleri görülmüştür. Tiyosemikarbazonların biyolojik organizmada az miktarda mevcut olan metal iyonları ile şelat oluşturmalarından dolayı böyle bir etki gösterdikleri bilinmektedir (Singh ve ark. 1978).

1973 yılında yapılan bir çalışmada T. A. McNeill isatin tiyosemikarbazonun bir türevi olan 1-metilisatin'in ve diğer 25 çeşit türevinin lösemiye sebep olan koloni türü üzerine inhibe edici etki yaptığını; antimarrow (ilik) ve antiviral etki yaparak lösemiye karşı kullanılabilecek maddeler olduğunu göstermiştir.

1993 yılında tiyosemikarbazonların antineoplastik ve antikonvulsant aktiviteleri Pandeya ve Dimmock tarafından, 1991'de ise 4-Asetil-pridin-4-substitute-3-tiyosemikarbazonun antibakteriyel aktivitesi Salman ve ark. tarafından incelenmiştir. Bundan başka yapılan çalışmalarda tiyosemikarbazon Cu(II) komplekslerinin çok geniş bir biyolojik aktiviteye sahip olduğu ve iltihap giderici ajanlar olarak antiviral, antitümör, antiinflamatör etki gösterdikleri tespit edilmiştir. Tiyosemikarbazonlar virüslerin yapısındaki bakırı tutarak virüslerin çoğalmasını inhibe edebilmelerinden dolayı farmakolojik madde olarak önerilmiştir (Labisbal ve ark. 2000). Asetilpridin Cu(II)-tiyosemikarbazon kompleksinin antimalariyal etki gösterdiği (sıtmayı önleyici ajan olduğu), tümörlere karşı antineoplastik aktiviteye sahip olduğu ve 2-formilpridin tiyosemikarbazonun Cu(II) komplekslerinin RSV virüsünün yapısını değiştirdiği ve RNA bağı DNA polimerazda yavaşlatma meydana getirdiği tespit edilmiştir (West ve ark. 1993). Yapılan bir başka çalışmada tiyosemikarbazonlarla ferrokinon maddesinin birleşmesinden oluşan bileşiğin ve tiyosemikarbazon türevlerinin antimalaryal etkiye sahip oldukları tespit edilmiştir (Biote ve ark. 2007). N(4) substitüe 2-benzoilpiridin tiyosemikarbazonların (BPPT, BPET) DNA'nın biosentezini yavaşlatarak antimikrobiyal, antifungal ve antitoksik aktiviteli işlev gösterdikleri bir başka çalışmada bahsedilmiştir (Akgemci ve ark. 2007).

İsatin-β- tiyosemikarbazonun Vaccinia virus (v.v)'e karşı genetik ve moleküler (biyolojik) aktivitesi araştırılmıştır (Meis ve ark. 1991). Yapılan başka bir çalışmada isatin-3-tiyosemikarbazonun ve isatin türevlerinin antiviral ve antitüberküloz aktiviteye sahip olduları ayrıca variola ve vaccinia virüslerine karşı etkili bir bileşik olduğu belirtilmiştir (Pandeya ve ark. 2005).

Bunların yanında Fe(II) tiyosemikarbazon kompleklerinin anti-kanser ajanı olarak kullanıldığı belirlenmiştir (Richardson ve ark. 2002).

Bir başka çalışmada 2-asetilpridin tiyosemikarbazon bileşiğinin HSV-1 virüsünün ribonükleotit yenilenmesini inhibe ederek aktivasyonu azalttığı görülmüştür (Spector ve ark. 1985)

1-fomülizokuinolin tiyosemikarbazonun kenar zinciri modifikasyona uğratılarak molekülün bu bölümünün antineoplastik etkiye sahip olduğu görülmüştür. Hastalıklı hücrelerin gelişmesini ve böylece tümörü inhibe etmesi nedeniyle molekülün bu bölümünün çok önemli olduğu söylenmiştir (Agrawal ve ark. 1969)

Heterosiklik tiyosemikarbazonların metal kompleksleri biyolojik aktivitelerinden dolayı büyük öneme sahiptirler (West ve ark. 1997).

N-heterosiklik tiyosemikarbazonlar antibakteriyel aktivitelerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin, N(4)- substitüe tiyosemikarbazonlar demir koordinasyonu ile olan DNA sentezini inhibe ederek memeli hücrelerinde antitümör etkiye sahip olduğu gösterilmektedir (Fun ve ark. 2005)

Tiyosemikarbazonların makrosiklik türevleri memelilerin bitki ve hayvanların solunum sistemindeki oksijen transferi ve fotosentez gibi çoğu basit biyolojik fonksiyonlar için tercihen kullanılmaktadır (Coughlin ve ark. 1984).

Tiyosemikarbazonlar metal iyonları için oldukça seçici ve duyarlı yapıdadırlar. Bunun için ligandların metal kompleksleri çok sağlam yapıdadır. Bundan dolayı fizikokimyada ve analitikte bu komplekslerin kullanım alanı çok geniştir. Mesela analitikte kullanımına 4-fenil-3-tiyosemikarbazon türevlerinin, dissosiasyon sabitlerinin pH'a bağlı olarak incelenmesi örnek olarak verilebilir (Rodriguez ve ark. 1981).

Tiyosemikarbazonlar spektrofotometrik tayinlerde (Shazly ve ark. 2004, Singh ve ark. 1978, Perez-Bendito ve ark. 1977; Igov ve ark. 1980; Ballesteros ve ark. 1983; Rios ve ark. 1984-1985; Atalay ve ark. 1994; Özkan ve ark. 1995), potansiyometrik (Bhardwaj ve ark. 1990; Mutluay ve ark. 1990; Sahadev ve ark. 1992-1993; Shehatta ve ark. 1995; Abo-El-Fetoh ve ark. 1998), polarografik (Relan ve ark. 1991, West ve ark. 1993) metotlarda metalleri tayin etmek için kullanılmıştır.

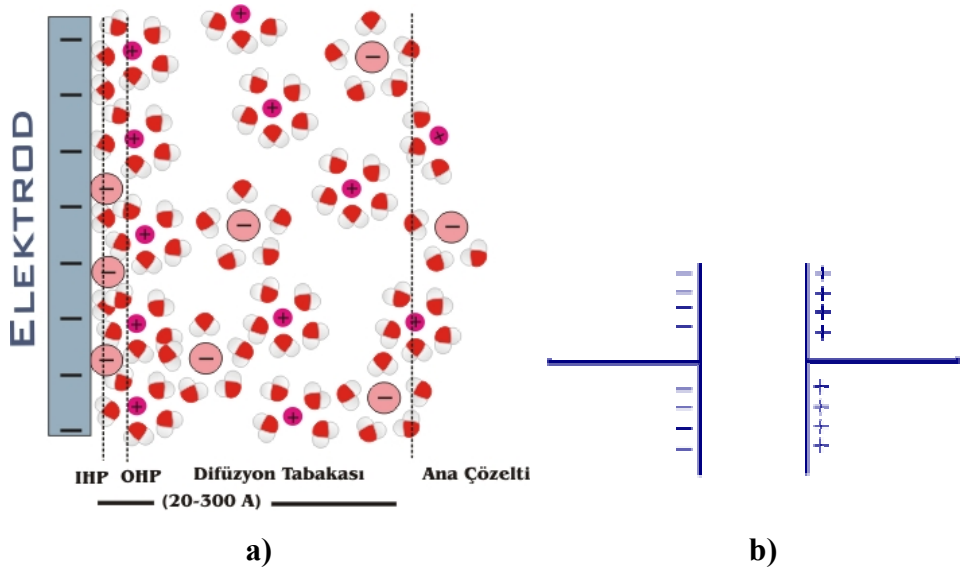
1.2. ITIES'in Tanımı ve Yapısı

Tanımı;

ITIES (İnterface between Two İmmiscible Electrolyte Solutions); iki birbirine karışmayan elektrolit çözelti arasındaki arayüz anlamına gelmektedir. Bu çözeltiler çok az bir miktarda ortak olarak karışabilmektedirler. İdeal olarak bu karışabilirliğin sıfır olması gerekir. Bu her iki çözücü sıvı içerisinde bir elektrolit bulunmaktadır. Bu çözücülerden biri genellikle sudur. Diğeri ise polar bir organik çözücüdür. Bu sistemde kullanılan organik sıvılar

maksimum iyonlaşmanın sağlanması için orta düzeyde ya da yüksek bir dielektrik sabitine sahip olmalıdır (Samec ve ark. 2004).

Su ve organik çözücüler birbirlerine değme noktasında değişik özellikler gösterebilen bir arayüz oluştururlar. Bir arayüz sadece iki sıvının birbirine teması ile değil aynı zamanda bir metal (katı) ve elektrolit sıvının teması ile de oluşabilir. Metal-elektrolit teması ile oluşan elektriksel çift tabaka (arayüz) potansiyel uygulanması ile bir kapasitör gibi işlev görür ve potansiyel harcanmasına neden olur. Potansiyel uygulanması sonucu zıt yüklerin arayüzün iki tarafında birikmesi sonucu oluşan bu elektriksel çift tabaka "İç Helmholtz Tabakası" ve "Dış Helmholtz Tabakası" olarak iki bölgeye ayrılır (Şekil 1.4). Yüzeye tutunmuş iyonlar ve çözücü moleküllerinin bulunduğu bölge "İç Helmholtz Tabakası", ana çözeltiye doğru olan ve elektrot (metal) yüzeyinde biriken yüklerin tersi yüklü olan anyon ya da katyonların yer aldığı tabaka "Dış Helmholtz Tabakası" olarak adlandırılır.



Şekil 1.4 a) *Gerilim farkı bulunan metal yüzeyi ile OHP arasında kalan bu bölge bir kapasitör gibi davranır,* **b)** *Kapasitör.*

Ana çözeltiye doğru olan ve elektrot (metal) yüzeyinde biriken yüklerin tersi yüklü olan anyon ya da katyonların yer aldığı tabaka "Dış Helmholtz Tabakası" olarak adlandırılır.

Su ile düşük karışabilirliğe sahip olan polar organik sıvıların oluşturduğu arayüzler elektrokimyasal çalışmalarda kullanılabilir. Oluşan sıvı/sıvı arayüzü tıpkı metal-çözelti çift tabakasına benzetmek mümkündür. Bir gerilim uygulandığında kapasitör gibi davranabilir ve polarizlenebilir. İşte bundan dolayı her iki fazda bulunan metal iyonlarının oluşan kimyasal

potansiyel farkı sayesinde transfer edilmeleri ile kantitatif tayinler yapılabilir. Polarize sıvı/sıvı çözeltilere potansiyel uygulandığında metal iyonları sıvı arayüzün öbür tarafına transfer olurken elektriksel bir sinyal yani akım oluşur. Bu akım ölçülerek deneysel parametreler bulunur.

Bu sıvı arayüzlerin oluşumunu sağlayan organik sıvılara örnek olarak ; nitrobenzen, polivinilklorür, 1,2-dikloretan, asetonitril, nitroetan, o-nitrofenil oktil eter, o-nitrotoluen, kloroform, asetofenon, 2-heptanon, 2-oktanon ve benzonitril verilebilir. Tablo 1.1'de (Samec ve ark. 2004) bu çözücülerden yaygın olarak kullanılan iki tanesinin bazı özellikleri verilmektedir.

Tablo 1.1 *Nitrobenzen (NB) ve 1,2-dikloretan(DCE)'ın bazı özelliklerinin karşılaştırması (298 K'de molar kütle M, yoğunluk ρ, molar hacim V_m, etkili çözücü yarıçapı r, vizkosite η, dielektrik sabiti ε_r , yüzey gerilimi σ , suda organik çözücünün çözünürlüğü c_S^0 ve organik çözücüde suyun çözünürlüğü c_{aq}^0 ile gösterilmiştir).*

Özellik	**NB**	**DCE**
M/g mol^{-1}	123,11	98,96
ρ/g cm^{-3}	1,1984	1,2458
V_m/cm^3 mol^{-1}	102,7	79,4
r/nm	0,277	0,254
η/mPa s	1,795	0,779
ε_r	34,82	10,36
σ/mN m^{-1}	42,76	31,54
c_S^0 /mol dm^{-3}	1,5 x 10^{-2}	8,5 x 10^{-2}
c_{aq}^0 /mol dm^{-3}	0,2	0,11

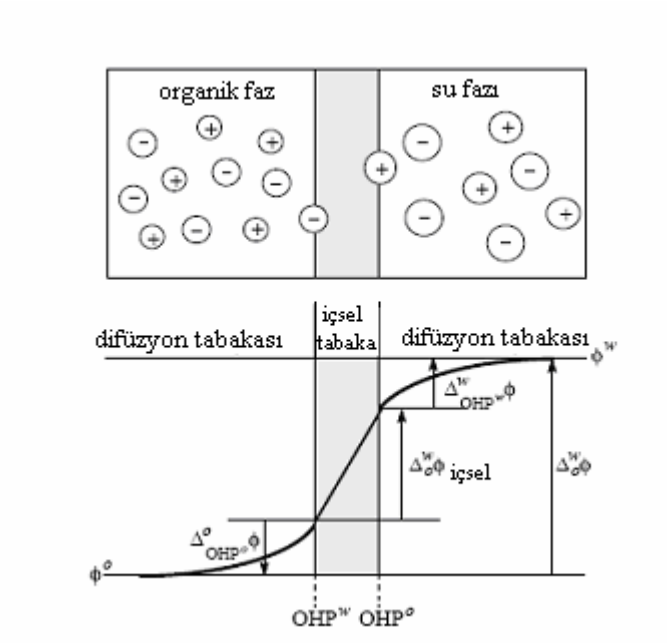
Yapısı;

ITIES'lerin yapısı ile ilgili iki adet modelden bahsedebiliriz:

1. Modifiye edilmiş Verwey-Niessen modeli
2. Karışık çözücü tabakası modeli

1.2.1. Modifiye Edilmiş Verwey-Niessen Modeli

Verwey ve Niessen (1939) tarafından gerçekleştirilen uygulamada, ITIES arka arkaya iki difüzyon tabakası olarak gösterilmiştir. Yüzey geriliminin analizi için önerilen bu modelde çözücü moleküllerinin bir tabakası (içteki tabaka) iyonik olarak yüklü iki bölgeye (difüze çift tabakaya) ayrılır. Bu difüzyon tabakalarından her biri Gouy-Chapman (GC) teorisinin yardımı ile açıklanmış ve iki sıvı arasındaki sınır; iki sıvıyı yüklü iki adet tabakaya ayıran boyutsuz bir geometrik yüzey olarak canlandırılmıştır. Daha sonra, Gavach ve arkadaşları tarafından bu modelin değiştirilmiş bir şekli olan GC teorisinin Stern modifikasyonunu göz önünde tutan bir versiyonu önerilmiştir. Bu öneride arayüzün organik ve su moleküllerinin yönlendirilmiş dipollerini içerdiği belirtilmektedir. Bu tanım iki karışmayan faz arasındaki temas yüzeyinde iyonsuz sıkıştırılmış bir tabaka olduğu (ion-free compact layer) görüşüne yol açmıştır. Bu yoğun tabaka, metal/çözelti arayüzünde var olan içteki tabakaya benzemekte ve Dış Helmholtz Tabakası (OHP) olarak da adlandırılan iyonların en yakın yaklaşma mesafesine uygun gelen tabakayla da her iki taraftan eşleşmektedir. Gavach tarafından tanıtılan model Modifiye Edilmiş Verwey-Niessen modeli, (MVN) olarak bilinir ve Şekil 1.5'de gösterilmiştir (Bingöl 2007).



Şekil 1.5 *ITIES'in modifiye edilmiş Verwey-Niessen modeli ve sıvı/sıvı arayüz boyunca potansiyel dağılımı (OHP^w ve OHP^o sırasıyla su ve yağ fazı için en yakın yaklaşma tabakasındaki iyonların pozisyonlarıdır).*

Şekil 1.5'de görüldüğü gibi Galvani potansiyel farkı $\Delta_o^w\phi$ üç kısma ayrılır:

$$\Delta_o^w\phi = \phi^w - \phi^o = \Delta^w_{OHP^w}\phi + \Delta_o^w\phi_{iç} - \Delta^o_{OHP^o}\phi$$

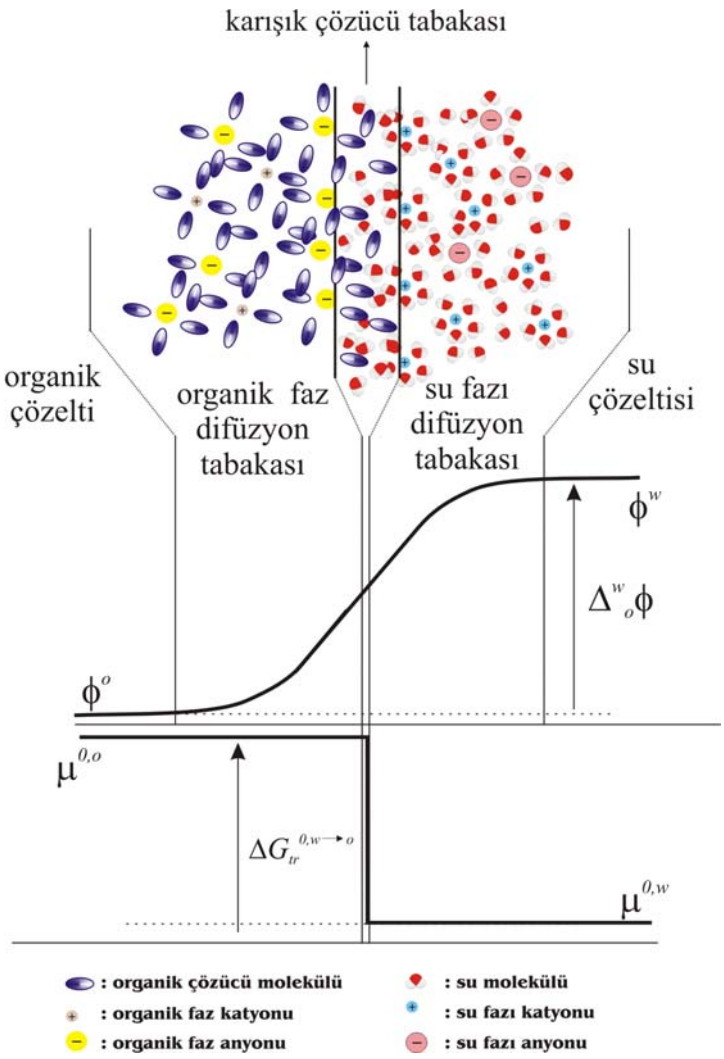
$\Delta^w_{OHP^w}\phi = \phi^w - \phi^{OHP^w}$ ve $\Delta^o_{OHP^o}\phi = \phi^o - \phi^{OHP^o}$

sırasıyla su ve organik difüzyon tabakası boyunca potansiyel farklarıdır ve $\Delta_o^w\phi_{iç} = \phi^{OHP^w} - \phi^{OHP^o}$ içteki tabaka boyunca potansiyel düşüşüdür. Daha sonra nitrobenzen/su arayüzünde yapılan deneylerde ortaya çıkan yüzey gerilimi gibi ölçümlerin izahında bu model yetersiz kalmıştır (Homolka ve ark. 1983).

1.2.2. Karışık Çözücü Tabakası Modeli

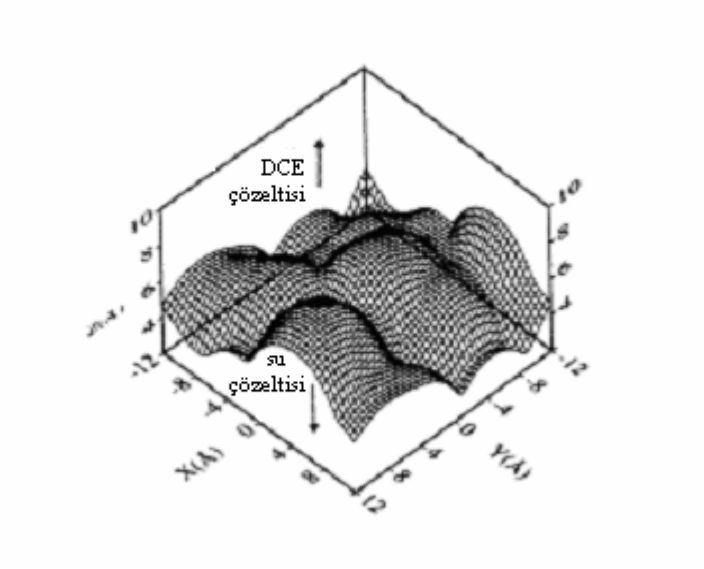
ITIES'deki iyon-serbest tabaka düşüncesini sorgulayarak Girault ve Schiffrin (1983-1984) bir fazdan diğerine (örneğin çok belirgin olmayan sınırda) bileşimde devamlı bir değişim olduğunu önermişlerdir. Etkili olarak çeşitli su fazı tuzlarının varlığında polarizlenemeyen ITIES'in yüzey gerilimini ölçtükleri zaman, iyon-serbest tabaka kalınlığının; su fazında çözünen türün iyonik büyüklüğü ile değiştiğini ve organik çözücünün polaritesine bağlı olduğunu göstermişlerdir. Karışık iyonik çözünme ve arayüze ait karışımın bu etkiden sorumlu olduğu önerilmiştir. Böylece karışık çözücü tabakası fikri (2 veya 3 moleküler çaptan daha kalın olmayan) tanıtılmış olmaktadır. Bu modelin önemli sonucu; kimyasal potansiyel farkının karışık çözücü tabakası boyunca (öbür tarafına) gelişme yapmasına rağmen, Galvani potansiyel farkının karışık çözücü bölge boyunca minimum düşüşe sahip olarak, bitişik arka arkaya iki difüzyon tabakası içerisinde dağılma göstermesidir (Şekil 1.6).

Karışık çözücü tabakası modeli arayüz bölgesindeki iyonların hidrofilik özelliğine bağlı etki derecesini de dikkate alır. Bu model destek tuzu olarak tetrabütilamonyum tetrafenilboratı içeren bir organik çözücü (1,2-DCE veya nitrobenzen) ile temastaki alkali metal katyonlarının sulu çözeltileri için kapasitans ölçümleri ile desteklenmektedir. Sonuçlar diğer fazın iyonları ile çiftleşen arayüz iyonundan dolayı karışık çözücü tabakasına iyonların etki edebildiğini göstermiştir.



Şekil 1.6 *Karışık çözücü tabakası modelinin şematik gösterimi, arayüz bölgesi boyunca potansiyel dağılımı ve Gibbs enerjisine göre kimyasal potansiyelin değerlendirmesi* (Bingöl 2007).

Yakın zamanda gerçekleşen teknolojideki ilerlemeler bu arayüzdeki gerçekleşen elektrokimyasal prosesleri çalışmak kadar bir mikroskopik seviyedeki sıvı/sıvı arayüz yapısını çalışmaya da imkan vermektedir. Moleküler dinamik bilgisayar simülasyonları arayüzün moleküler olarak çok belirgin (keskin) olduğu ancak piko-saniye zaman skalasındaki parmak şeklindeki bozukluklardan dolayı çok pürüzlü olduğu fikrini desteklemektedir (Reymond ve ark. 1999) (Şekil 1.7).



Şekil 1.7 1,2-dikloretan ile temasta olan su yüzeyinin simülasyonu

1.3. Polarizlenmiş Arayüzlerin (ITIES'in) Tarihsel Gelişimi

ITIES'le ilgili çalışmalar geçen yüzyıl (1902)'ın başında Nernst ve Riesenfeld'ın bir su/fenol/su sistemi vasıtasıyla akımın geçişi boyunca iyonların transferini gözlemlemeleriyle başladı. 1906'da Cremer'in bu su/yağ/su sistemlerinin biyolojik membranlar ve onların çevreleyici elektrotları ile benzerliklerini göstermesi potansiyel farklarının araştırılmasına ve ITIES'in biyolojik alanda da uygulamasına neden oldu (Bingöl 2007).

ITIES üzerine ilk teorik çalışma (ITIES'de iyonların dağılma dengesiyle ilgili çalışma); sıvı arayüzün fiziksel bir modelini öneren Verwey ve Niessen tarafından 1939'da tanıtıldı. Bu çalışmada ITIES; arka arkaya iki Gouy-Chapman difüzyon tabakası olarak gösterildi (Bingöl 2007).

1970'lerin başında gelen ilk başarılardan biri ise; Gavach ve arkadaşlarının; sıvı arayüzlerin polarizlenebildiğini ve iki faz arasındaki Galvani potansiyel farkının yük transfer reaksiyonları için yürütücü bir güç olarak kullanılabildiğini göstermeleri oldu. Bu durumda, deneysel çalışmalar; kontrollü akım tekniklerinin kullanımıyla sınırlandı, çünkü organik bir fazın kullanımı ile meydana gelen büyük (geniş) ohmik düşüşü; kontrollü potansiyel metotlarını kullanmak için her teşebbüsü imkansız kıldı. Gavach'ın bu deneysel metoduyla ve

Koryta'nın ideal olarak polarizlenebilen ITIES düşüncesiyle oluşan bu alan elektrokimyanın yeni bir branşı olarak gelişmektedir (Bingöl 2007).

İkinci başarı; Samec ve arkadaşlarının, arayüze ait potansiyel farkının potansiyostatik kontrolüne imkan veren 4-elektrotlu potansiyostat metodunu tanıtmış oldukları 1977'de geldi. Aynı grup pozitif bir feedback (geri besleme) kullanarak IR düşüşünün etkilerini telafi etmek için bir yol da önerdi. Bu deneysel yaklaşım ITIES'in arayüz yapısının ve yük transfer reaksiyonlarının her ikisininde modern çalışmalarına yol açtı (Bingöl 2007).

Bütün bu gelişmelerin yanında ITIES çalışmaları ile ilgili bazı zorluklar da ortaya çıkmıştır:

Karşılaşılan zorluklardan ilki organik çözücünün dirençli doğasıdır. Katı mikro elektrotlarla ortak olarak aynı avantajları sunan mikro sıvı/sıvı arayüzleri kullanarak bu engel azaltılabilir.

Sıvı mikro arayüzleri desteklemek için farklı yaklaşımlar Girault ve yardımcıları tarafından önerildi. Bu farklı yaklaşımlar mikro pipetlerin kullanımı ve ince polimer filmlerdeki mikro-deliklerin kullanılmasını içerir. Bu yaklaşım daha iyi bir fabrikasyon (lazer teknoloji) ve böylece arayüzün daha iyi bir şekilde yeniden üretilebilir özelliğinden dolayı iyon tayini için tercihen kullanılmaktadır.

Sıvı/sıvı arayüzlerle ilgili ikinci zorluk; arayüzün mekaniksel dayanıksızlığından kaynaklanır. Bu problemi yok etmek için, Senda ve yardımcıları; polivinilklorür'ün (PVC) ilavesi ile organik fazı jelleştirmeyi önerdiler. Ancak, jelleştirilmiş organik fazın telafi edilmemiş direnci şekli bozulmuş voltametrik akımlara yol açar. Bununla birlikte, su/jel arayüzlerindeki iyon transfer reaksiyonları amperometrik amaçlar için hala kullanılabimektedir. Sonuçta, Girault ve arkadaşları mikro-arayüzlerin kullanımı ile Senda tarafından önerilen organik jel membranları birleştirmeye karar verdiler ve onlar iyon transfer reaksiyonlarının amperometrik gözleminin memnun edici sonuçlarını elde ettiler (Bingöl 2007).

Metal iyonları için sensörlerin gelişim amacı polarografi teknolojisiyle yarışmaktadır. Bu amaçla tayin sınırının aşağıdaki bahsedilen sistemler ile düşürülmesi gerekir. Etkili olarak, sıvı/sıvı veya sıvı/jel arayüzleri ile tayin sınırları, damlayan civa elektrotlar vasıtasıyla en alt nanomolar seviyelerinde elde edilebilmelerine karşılık, bu değer 20 ile 50 μM aralığındadır. Polarografi ile elde edilen bu düşük değerler özellikle, ağır metallerin yeniden oksitlenme sinyalinde bir artışa (sıyırma analizleri) müsaade eden ön deriştirme adımından dolayıdır. ITIES'de sıyırma voltametrisi görüşüne uygun teşebbüsler 1980'lerin başlangıcında ilk olarak Marecek ve Samec tarafından gösterilmektedir. 1991'de, Senda ve arkadaşları; organik fazı

(nitrobenzen) içeren mikro-pipet kullanarak asetilkolinin sıyırma voltametrisini araştırmışlardır ve diğer metotlara nispeten bir derece daha düşürülmüş bir tayin sınırı belirlemişlerdir. Bir mikro su/jel arayüzündeki kolin transferi için benzer sonuçlar Lee ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir. Katano ve Senda FNDPE/PVC jelinin bir ince tabakasında çözünen HTCO iyonoforunu kullanarak sırasıyla Hg^{+2} ve Pb^{+2} için 7,9 ve 4,8 nM tayin sınırlarını elde etmeyi başarmışlardır (Bingöl 2007).

1.4. ITIES'e Ait Termodinamik Bağıntılar

Elektriksel iletkenlik gösteren iki faz (α ve β) temas ettikleri zaman, yük taşıyıcıları (iyonlar ve/veya elektronlar) her iki fazdaki taşıyıcıların Solvasyon Gibbs enerjisindeki farktan dolayı iki faz arasında dağılırlar. Bu kendiliğinden olan doğal davranış, elektriksel Galvani potansiyel farkının $(\Delta_\beta^\alpha \phi)$ ölçüldüğü bir arayüz bölgesi meydana getirir :

$$\Delta_\beta^\alpha \phi = \phi^\alpha - \phi^\beta \tag{1.1}$$

ϕ Eşitlik 1.4.1'deki belirtilen fazlardaki Galvani potansiyelini gösterir.

i türü için Molar Gibbs enerjisi her iki fazda eşit olduğu zaman termodinamik dengeye ulaşılır. Bu durumda her iki fazdaki elektrokimyasal potansiyellerde birbirine eşit olur ve aşağıdaki eşitlik yazılır:

$$\overline{\mu}_i^\alpha = \overline{\mu}_i^\beta \tag{1.2}$$

Bu eşitlikteki $\overline{\mu}_i^\alpha$ ve $\overline{\mu}_i^\beta$ sırasıyla α ve β fazındaki i iyonunun elektrokimyasal potansiyelini temsil etmektedir.

Vakumdan bir α fazı içine i iyonunu transfer etmek için ihtiyaç duyulan enerjiyi gösteren elektrokimyasal potansiyel; kimyasal ve elektriksel potansiyellere Denklem 1.3'deki gibi ayrılabilir:

$$\overline{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha \tag{1.3}$$

Eşitlik 1.3'deki μ_i^α kimyasal potansiyeli, $\overline{\mu}_i^\alpha$ elektrokimyasal potansiyeli z_i iyonun yükünü ve F Faraday sabitini temsil etmektedir.

Ayrıca kimyasal potansiyel için de aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{0,\alpha} + RT \ln a_i^{\alpha} \tag{1.4}$$

Yukarıdaki eşitlikteki $\mu_i^{0,\alpha}$ standart kimyasal potansiyel ve a_i^{α} α fazındaki iyonun aktivitesini, R ve T de sırasıyla üniversal gaz sabiti ve sıcaklığı göstermektedir.

Eşitlik 1.3 ve 1.4'ün eşitlik 1.2'de kullanılırsa,

$$\mu_i^{0,\alpha} + RT \ln a_i^{w} + z_i F \phi^{w} = \mu_i^{0,o} + RT \ln a_i^{o} + z_i F \phi^{o} \tag{1.5}$$

elde edilir. Üstel olarak yazılmış w ve *0* sırasıyla su ve yağ fazını (organik fazı) göstermektedir. 1.5 eşitliğinden faydalanılarak iki faz arasındaki Galvani potansiyel fark aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$\Delta^{w}\phi = \phi^{w} - \phi^{o} = \frac{\Delta G_{tr,i}^{0,w\to o}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln\left(\frac{a_i^{o}}{a_i^{w}}\right) \tag{1.6}$$

Yukarıdaki eşitlikte $\Delta G_{tr,i}^{0,w\to o}$ terimi transferin standart Gibbs enerjisidir ve sudan yağ fazına transfer olan iyonun çözünme enerjisini gösterir. $\Delta G_{tr,i}^{0,w\to o}$ standart Gibbs enerjisinin pozitif veya negatif olması sırasıyla iyonların hidrofilik veya hidrofobik olduğunu ifade eder. i iyonunun standart transfer potansiyeli aşağıdaki gibi belirlenir:

$$\Delta_o^{w}\phi_i^{0} = \frac{\Delta G_{tr,i}^{0,w\to o}}{z_i F} \tag{1.7}$$

İki fazdaki iyon aktiviteleri ve iyon konsantrasyonlarının oranı sırasıyla iyon dağılma katsayısı P_i ve iyonun görünen dağılma katsayısı P_i' ile gösterilir.

$$P_i = \frac{a_i(o)}{a_i(w)} = deneysel\ [\frac{z_i F(\Delta_o^{w}\phi - \Delta_o^{w}\phi_i^{0})}{RT}] \tag{1.8}$$

$$P_i' = \frac{c_i(o)}{c_i(w)} = deneysel\ [\frac{z_i F(\Delta_o^{w}\phi - \Delta_o^{w}\phi_i^{0'})}{RT}] \tag{1.9}$$

Eşitlik 1.6 ve 1.7 birleştirilirse,

$$\Delta_o^w\phi=\Delta_o^w\phi_i^0+\frac{RT}{z_iF}\ln\left(\frac{a_i^o}{a_i^w}\right) \tag{1.10}$$

elde edilir. Bu eşitlik bir metal/elektrolit çözelti arayüzündeki elektron transfer reaksiyonları için klasik Nernst Denklemi uygulamasına benzemektedir. Bu sebeple genellikle ITIES'deki iyon transferi için bu denklem Nernst Denklemi olarak adlandırılır (Bingöl 2007, Tomaszewski 2000). Bununla birlikte; bu denklem klasik Nernst Denklemine benzetilmesine rağmen her hangi bir redoks reaksiyonunu içermediği düşüncesini unutmamak gerekir.
Genel olarak analitik konsantrasyon tercih edildiğinden standart Galvani transfer potansiyeli yerine formal Galvani transfer potansiyeli kullanılır. Bundan dolayı 1.8 eşitliği yerine

$$\Delta_o^w\phi=\Delta_o^w\phi_i^{0'}+\frac{RT}{z_iF}\ln\left(\frac{c_i^o}{c_i^w}\right) \tag{1.11}$$

$$\Delta_o^w\phi_i^{0'}=\Delta_o^w\phi_i^0+\frac{RT}{z_iF}\ln\left(\frac{\gamma_i^o}{\gamma_i^w}\right) \tag{1.12}$$

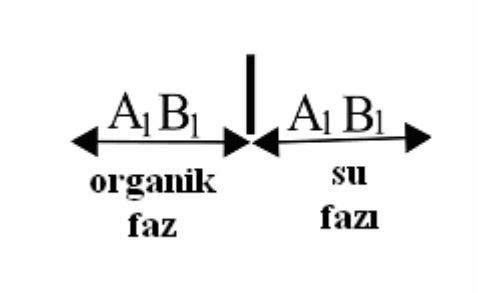
eşitlikleri tercih edilir.

1.5. Sıvı/sıvı arayüzlerin polarizasyonu

Sıvı/sıvı arayüzleri polarizlenemeyen ve polarizlenebilen ITIES şeklinde ikiye ayırmak mümkündür.

1.5.1. Polarizlenemeyen arayüz :

Hücre 1.1.'de 1:1 oranında A_1^+ katyonu B_1^- anyonu verebilen A_1B_1 elektrolitinin varlığında oluşturulmuş bir arayüz görülmektedir. Bu hücredeki her iki iyonik tür için de Nernst denklemi yazılabilir:



Hücre 1.1 *Polarizlenemeyen arayüz*

$$\Delta_o^w\phi = \Delta_o^w\phi_{A_1^+}^0 + \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a_{A_1^+}^o}{a_{A_1^+}^w}\right) \tag{1.13}$$

$$\Delta_o^w\phi = \Delta_o^w\phi_{B_1^-}^0 - \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a_{B_1^-}^o}{a_{B_1^-}^w}\right) \tag{1.14}$$

$$\Delta_o^w\phi = \frac{\Delta_o^w\phi_{A_1^+}^0 + \Delta_o^w\phi_{B_1^-}^0}{2} + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{\gamma_{A_1^+}^o\gamma_{B_1^-}^w}{\gamma_{A_1^+}^w\gamma_{B_1^-}^o}\right) + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{c_{A_1^+}^o c_{B_1^-}^w}{c_{A_1^+}^w c_{B_1^-}^o}\right) \tag{1.15}$$

Katyon ve anyonun konsantrasyonları eşit olduğundan Galvani potansiyel farkı aşağıdaki gösterildiği gibi yazılır.

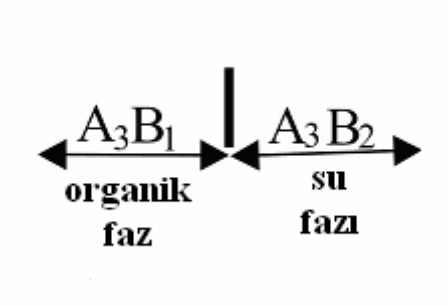
$$\ln\left(\frac{c_{A_1^+}^o c_{B_1^-}^w}{c_{A_1^+}^w c_{B_1^-}^o}\right) = 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{c_{A_1^+}^o c_{B_1^-}^w}{c_{A_1^+}^w c_{B_1^-}^o}\right) = 0$$

alınarak Eşitlik 1.15 yeniden düzenlenir.

$$\Delta_o^w\phi = \frac{\Delta_o^w\phi_{A_1^+}^0 + \Delta_o^w\phi_{B_1^-}^0}{2} + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{\gamma_{A_1^+}^o\gamma_{B_1^-}^w}{\gamma_{A_1^+}^w\gamma_{B_1^-}^o}\right)$$

$\Delta_o^w\phi$, elektrolit konsantrasyonundan bağımsız olur ve tamamen bir fazdan diğerine transfer olabilecek A_1^+ ve B_1^- iyonlarının yeteneği (iyonlara ait standart Galvani potansiyel farkı ve aktiflenme katsayıları) ile kontrol edilir. Bu tür ITIES'ler "polarizlenemeyen arayüz" olarak adlandırılır.

Hücre 1.2'deki durum da Hücre 1.1'e benzemektedir ve bu hücrelerde Galvani potansiyel farkı bir dış kaynak ile kontrol edilemez:



Hücre 1.2 *Polarizlenemeyen arayüz*

Hücre 3.2. 'de her iki faz ortak bir A_3^+ iyonunu içerir. Her birinin ayrı ayrı kendi fazında sınırlı kalmaya devam etmesi için B_1^- ve B_2^- anyonları sırasıyla yeterince hidrofobik ve hidrofiliktir, sonuçta A_3^+ arayüzün öbür tarafına transfer olabilen tek iyondur. Hidrofilik özellik skalasına (aralığına) göre, sistem aşağıdaki gibi tanımlanabilir:

$$\Delta_o^w \phi_{B_1^-}^0 \rangle\rangle\ 0 \ ve\ \Delta_o^w \phi_{B_2^-}^0 \langle\langle\ 0 \tag{1.16}$$

$$\Delta_o^w \phi_{B_2^-}^0 \langle\langle\ \Delta_o^w \phi_{A_3^+}^0 \langle\ \langle \Delta_o^w \phi_{B_1^-}^0 \tag{1.17}$$

Sonuçta skalalara göre iki karışmayan çözelti arasındaki elektriksel potansiyel fark sadece her bir fazdaki A_3^+ iyonunun aktivitesi ile tayin edilebilir. Nernst denklemine göre Galvani potansiyel farkı yazıldığında:

$$\Delta_o^w \phi = \Delta_o^w \phi_{A_3^+}^0 + \frac{RT}{z_{A_3^+} F} \ln\left(\frac{a_{A_3^+}^o}{a_{A_3^+}^w}\right) \tag{1.18}$$

elde edilir. Her iki fazdaki A_3^+ konsantrasyonları eşit olduğu takdirde aşağıdaki eşitlik elde edilir.

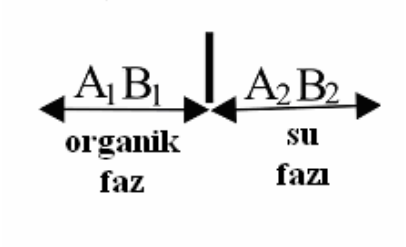
$$\Delta_o^w\phi = \Delta_o^w\phi_{A_3^+}^0 + \frac{RT}{z_{A_3^+}F}\ln\left(\frac{\gamma_{A_3^+}^o}{\gamma_{A_3^+}^w}\right) \tag{1.19}$$

Hücre 1.2'de $\Delta_o^w\phi$, her iki fazdaki elektrolit konsantrasyonlarını (örneğin A_3^+'nın konsantrasyonlarını) değiştirme gibi bir durumda kontrol edildiğil halde potantiyostatik olarak kontrol edilemez.

Polarizlenemeyen sıvı/sıvı arayüzler yaygın bir şekilde organik referans elektrotlar olarak kullanılırlar (Volkov ve Deamer 1996).

1.5.2. İdeal olarak polarizlenebilen ITIES

Hücre 1.3'de verildiği gibi bir sistem düşünüldüğünde polarizlenebilen bir ITIES oluşturulur (Koryta ve ark. 1977).



Hücre 1.3 *Polarizlenebilen arayüz*

Organik fazda çözünen A_1B_1 yüksek derecede hidrofobik 1:1 oranında iyonlaşan bir elektrolittir, buna karşılık su fazında çözünen A_2B_2 ise yüsek derecede hidrofilik 1:1 oranında iyonlaşan bir elektrolittir.

Denge anında,

$$A_1^+(\beta) + A_2^+(\alpha) \rightleftarrows A_1^+(\alpha) + A_2^+(\beta)$$

$$B_1^-(\beta) + B_2^-(\alpha) \rightleftarrows B_1^-(\alpha) + B_2^-(\beta)$$

bu durum geçerlidir.

Sistem, hidrofilik skalaya göre aşağıdaki eşitliklerle temsil edilebilir:

$$\Delta_o^w \phi_{A_1^+}^0 \langle\langle\ 0\ ve\ \Delta_o^w \phi_{B_1^-}^0 \rangle\rangle\ 0 \tag{1.20}$$

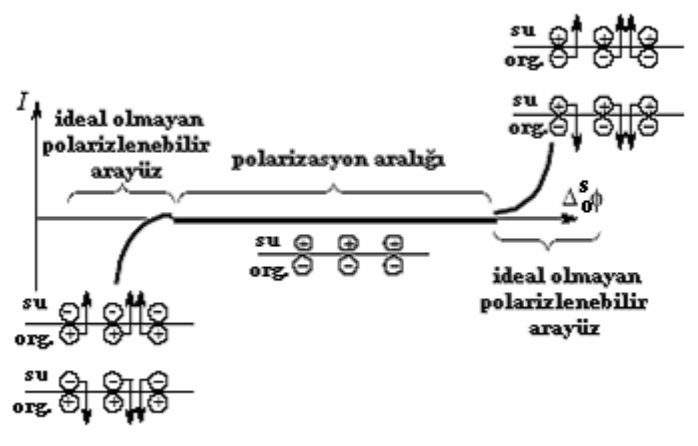
$$\Delta_o^w \phi_{A_2^+}^0 \rangle\rangle\ 0\ ve\ \Delta_o^w \phi_{B_2^-}^0 \langle\langle\ 0 \tag{1.21}$$

Bu şartlar altında, $\Delta_o^w \phi$ bir dış kaynaktan sağlanabilen arayüz bölgesindeki elektrik yükü ile kontrol edilir. Yani, bu polarizasyon aralığında Galvani potansiyel farkını potansiyostatik olarak kontrol etmek mümkündür. Bu türlü arayüzler "ideal polarizlenebilen arayüzler" şeklinde ifade edilir (Koryta 1979).

1.5.3. Potansiyel penceresi (polarizasyon aralığı)

İyonik türler her hangi bir elektrolit fazda sınırlı çözünürlüğe sahiptir. İki faz arasında uygulanan potansiyel fark kimyasal dengeye ulaşmak için elektriksel akım gerektirir. Bunun sonucunda oluşacak akım ihmal edilebilecek kadar düşük ise, bu arayüz polarizlenebilir olarak adlandırılır. Bundan dolayı ideal olarak polarizlenebilen sıvı/sıvı arayüz sınırlı bir potansiyel aralığı içinde belirlenebilir. "Polarizasyon aralığı" veya " *potansiyel pencere"* si olarak adlandırılan düşük akımın elde edildiği bu potansiyel aralığı içinde (Şekil 1.8), Galvani potansiyel farkı potanstiyostatiksel olarak kontrol edilebilir. Su fazı oldukça hidrofilik ve organik faz da oldukça hidrofobik elektrolitler içeriyorsa (Hücre 1.3), oluşan arayüz pratik olarak polarizlenebilir (Ulmeanu 2004).

Uygulanan potansiyel aralığı boyunca arayüzün davranışı "potansiyel penceresi" olarak adlandırılır. Bu potansiyel penceresi aralığında belli bir potansiyel uygulanmasına rağmen, elde edilen akım sıfıra yakındır (Şekil 1.8).



Şekil 1.8 *Potansiyel penceresi içerisinde arayüz reaksiyonlarının şeması*.

Polarizasyon aralığında herhangi bir iyonun transferi söz konusu değildir. İdeal olarak polarizlenmiş bir arayüz daha yüksek veya daha düşük potansiyellere maruz bırakılırsa iyonlar fazlar arasında geçiş yapar. Bu durumda arayüz ideal olmayan polarizlenebilir arayüz haline gelir. Örneğin, uygulanan potansiyel yeterince yüksek değerlere getirildiği zaman, su fazındaki katyon veya organik fazdaki anyon bitişik faza transfer olur. Şayet, potansiyel ters yönde uygulanır ve yeterince negatif potansiyellere ulaşılırsa, bu durumda ise su fazındaki anyon veya organik fazdaki katyon bitişik faza transfer olur. Sonuç olarak, her iki tarafı sistemin içerdiği iyonların transferine göre sınırlandırılmış olan potansiyel aralığı elde edilir. (Bingöl 2007,Samec 1988).

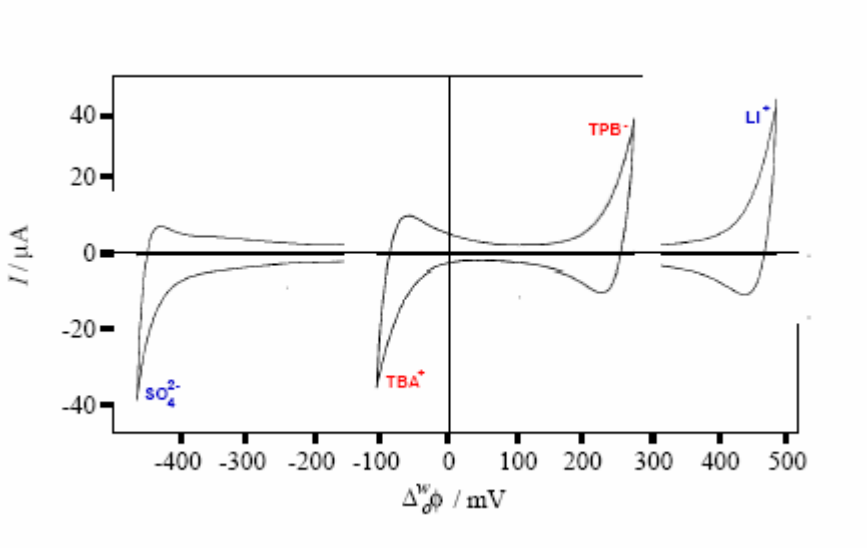
Potansiyel penceresi organik fazda yüksek hidrofobik ve su fazında yüksek hidrofilik destek elektrolitler kullanılarak genişletilebilir.

Su fazı için kullanılan en yaygın destek elektrolit LiCl, Li_2SO_4 ve $MgCl_2$ gibi alkali ve toprak alkali metal tuzlarıdır. Organik faz için kullanılan destek maddeleri ise TPAsTPB, BTPPATPBCl, $BTPPAPF_6$, BTPPATPFB. Çalışmamızda kullanılan destek elektroliti ihtiva eden ITIES şeması Hücre 1.4'te verilmiştir.

Ag	AgCl	1 mM BTPPACl 10 mM LiCl	10 mM BTPPATPBCl	10 mM LiCl	AgCl	Ag
⟵ *Ref. Elektrot* ⟶			⟵ *1,2-DCE* ⟶	⟵ *Su* ⟶	⟵ *Ref. Elektrot* ⟶	

Hücre 1.4 *Çalışmamızda kullandığımız ITIES şeması*

Şekil 1.9, farklı hidrofobik özellikteki iki organik destek tuzu ile elde edilen potansiyel penceresinin genişliğini gösterir .



Şekil 1.9 *Su fazı için destek elektrolit olarak 5 mM Li_2SO_4 ve organik destek tuzu olarak 5 mM TBATPB (tetrabütilamonyum tetrafenilborat) veya 5 mM BTPPATPBCl içeren su/1,2-dikloretan için potansiyel penceresi.*

Organik destek tuzları olarak TBATPB ve BTPPATPBCl kullanıldığı zaman aşağıda takip eden ilişkilere göre potansiyel pencereleri elde edilir ;

$$\Delta_o^w\phi^0_{TPB^-} < \Delta_o^w\phi^0_{Li^+} < \Delta_o^w\phi^0_{TPBCl^-} \qquad (1.22)$$

$$\left|\Delta_o^w\phi^0_{TBA^+}\right| < \left|\Delta_o^w\phi^0_{SO_4^{2-}}\right| < \left|\Delta_o^w\phi^0_{BTPPA^+}\right| \qquad (1.23)$$

Bu iki denklem; organik destek elektroliti oluşturan iyonların hidrofobik özelliğine göre oluşturulmuştur ve su fazı destek elektrolitini oluşturan iyonların hidrofilik özelliklerini karşılaştırmaya yardımcı olur. Örneğin Li^+ TPB^- 'ye göre daha çok hidrofobiktir. TPB^- ise hidrofiliktir ve transfer edilmek için daha küçük bir enerji gerektirir.

ITIES çalışmalarında Li_2SO_4/BTPPATPBCl en geniş destek madde aralığını vermektedir, bu yüzden çalışmalar için çok uygun sistemlerden biridir.

1.6. ITIES'in Uygulama Alanları ve Önemi

ITIES'ler genel olarak sıvı/sıvı ekstraksiyon, sıvı membranlar ve elektroanalizlerde kullanılmaktadır.

1.6.1. Sıvı/Sıvı Ekstraksiyon

Sıvı-sıvı ekstraksiyon deneylerinin temel uygulaması hidrofobik asiklik veya mikrosiklik ligandları kullanarak metal iyonlarını ayırma ve/veya ön deriştirme işlemidir. Çok özel olarak, bu teknik atık sulardan ağır metallerin kantitatif ekstraksiyonu için kullanılır. (Mathew ve ark. 1993, Gandhi ve ark. 1993, Woller ve ark. 1996). Sıvı-sıvı ekstraksiyon deneyleri; seçici ligandın çözündüğü organik fazla beraber (ve sonunda türleri karıştırma) analiti içeren su fazını çalkalama ile gerçekleştirilir. Çalkalama işlemi müddetince; metal, ligand ve bir karşı (ters) iyon arasında nötral bir organik kompleks oluşur. Ekstraksiyonun verimi (etkisi); su fazında kalan metal iyon miktarının tayini ile belirlenir.

1.6.2. Sıvı Membranlar

Sıvı membranların (Liquid Membranes-LM 'ler) uygulama alanlarının başında ayırma teknolojisi gelir. Organik membranda çözünen kompleks yapıcı reaktiflerin (iyonoforların) varlığı ayırma işleminin verimi ve seçiciliğini artırmak için avantajlar sunmaktadır. Geleneksel çözücü ekstraksiyonu üzerine LM 'lerin başlıca avantajı organik fazın hacminin bir hayli azaltılabilmesidir. Sonuçta pahalı çözücü ve ligandlar kullanıldığı zaman bunlar için yapılan harcamalar azalmış olur. İyonoforu içeren organik faz; iki su fazı arasındaki araya giren bir ince, gözenekli ve hidrofobik katı destek içinde doyurulur. Bu membran konfigürasyonu yardımlı sıvı membran (Supported Liquid Membrane-SLM) olarak adlandırılır.SLM'lerin kalınlığının küçük olması membranın iç kısmına iyon taşınımı için

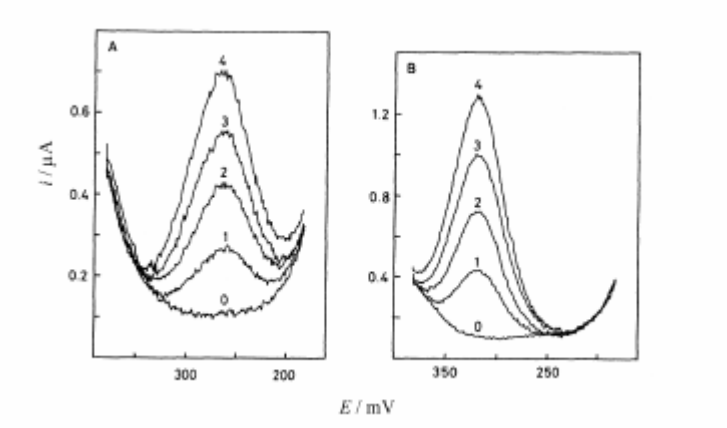
ihtiyaç duyulan zamanı minimize etmeyi ve böylece ayırmanın verimini artırmayı sağlar (Kakiuchi ve ark. 1996).

LM'nin potansiyostatik konrolü ile ayırmayı başarmak da mümkündür. Bir sıvı membran arka arkaya iki sıvı/sıvı arayüz gibi görülebilir ve bu arayüzler gibi membran da polarizlenebilir (Tien ve ark. 1984).

1990'ların ortasında, Horvath, Horvay (1993), Shirai ve arkadaşları (1995) membranın iyon transferleri ile ilgili dönüşümlü (cyclic) voltamogramlarının açık bir yorumunu önerdiler. 1998'de Kakiuchi ve arkadaşları ile 2000 yılında Samec ve arkadaşları, LM'lerin kullanıldığı dönüşümlü voltametri ile ilgili teorileri geliştirmişlerdir.

1.6.3. Elektroanalizler

Polarizlenmiş ITIES üzerine yapılmış çalışmalar iki yönden elektroanaliz alanıyla ilişkilidir. Birincisi iyon-seçici elektrotların membranlarında meydana gelen olayları açıklamak için bize temel bir bilgi sağlar. İkincisi ITIES'deki iyon transferi ve yardımlı iyon transfer reaksiyonlarının hızlarının konsantrasyonlarla orantılı olması amperometrik sensörlerin dizaynında kullanılabilir (Lee ve Girault 2001). Elektroanalize ait bir çalışma Şekil 1.10'da gösterilmiştir (Samec 2004).



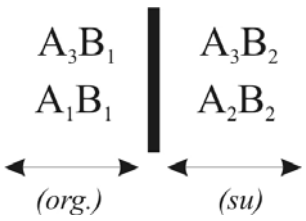
Şekil 1.10 *Asılı damlalı elektrolit elektrotunda (A) kalsiyum ve (B) baryum iyonu transferinin diferansiyel puls- sıyırma voltamogramları.*

1.7. Yük Transferi Reaksiyonları

ITIES çalışmalarında kullanılan yük transfer işlemlerinin prensipte iki çeşidi vardır. Elektron transferi ve iyon transferi. Araştırmamız iyon transferi ile ilgili olduğundan iyon transferi ve yardımlı iyon transferi reaksiyonları açıklanacaktır.

1.7.1. İyon Transferi Reaksiyonları

Su fazında çözünen, orta derecede hidrofilik bir A_3^+ katyonu bulunduran polarizlenebilen arayüz örneği Hücre 1.5 de verilmiştir (Koryta ve ark. 1977). Her hangi bir akımın yokluğunda A_3^+'nın dağılma dengesi Nernst Denklemi ile tanımlanan bir potansiyel farka neden olur.



Hücre 1.5 *Polarizlenebilen arayüz*

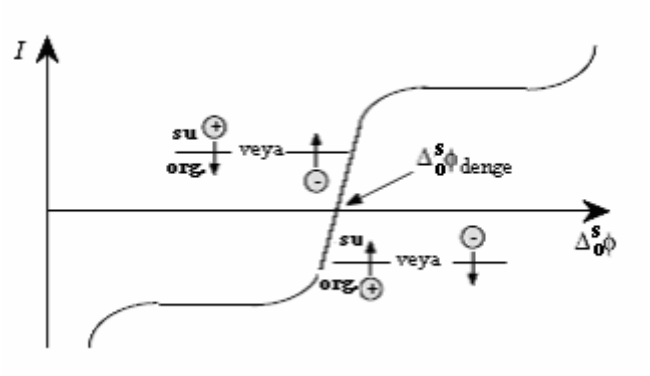
$$\Delta_o^w \phi_{denge} = \Delta_o^w \phi_{A_3^+}^{0'} + \frac{RT}{z_{A_3^+} F} \ln\left(\frac{c^o_{A_3^+,denge}}{c^w_{A_3^+,denge}}\right) \tag{1.24}$$

Potantiyostatik şartlar altında denge potansiyelinde bir değişim meydana gelirse Denklem 1.25 ve 1.26 ile gösterildiği gibi iyonik türlerin (A_3^+ katyonunun) yeniden dağılmasına sebep olacaktır.

$$\Delta_o^w\phi \rangle \Delta_o^w\phi_{denge} \Rightarrow \frac{c^o_{A_3^+}}{c^w_{A_3^+}} \rangle \frac{c^o_{A_3^+,denge}}{c^w_{A_3^+,denge}} \tag{1.25}$$

$$\Delta_o^w\phi \langle \Delta_o^w\phi_{denge} \Rightarrow \frac{c^o_{A_3^+}}{c^w_{A_3^+}} \langle \frac{c^o_{A_3^+,denge}}{c^w_{A_3^+,denge}} \tag{1.26}$$

Yeniden iyonik dağılma, bir akım cevabı oluşturacaktır. Çünkü her bir fazın elektronötralitesini sağlamak için redoks reaksiyonları sulu ve organik çözeltilerde mevcut bulunan karşıt elektrotlarda gerçekleşecektir (Bingöl 2007). Geleneksel bir kabulle, akım sudan organik faza bir pozitif yükün geçişi için pozitif alınır. A_3^+ katyonu için bir pozitif aşırı-potansiyel w'dan o'ya arayüz boyunca katyonların transferi gibi bir pozitif akıma yol açar (Denklem 1.25). Karşıt olarak negatif bir potansiyel değişimi negatif bir sinyalle sonuçlanacaktır ve ters geçişe (Denklem 1.26) neden olacaktır. Bir tersinir katyon transferi için elde edilen toplam voltametrik dalga, şematik olarak Şekil 1.11'de gösterilmiştir.



Şekil 1.11 *Katyon veya anyon transferi için akım değerlendirmesinin kararlı hal gösterimi.*

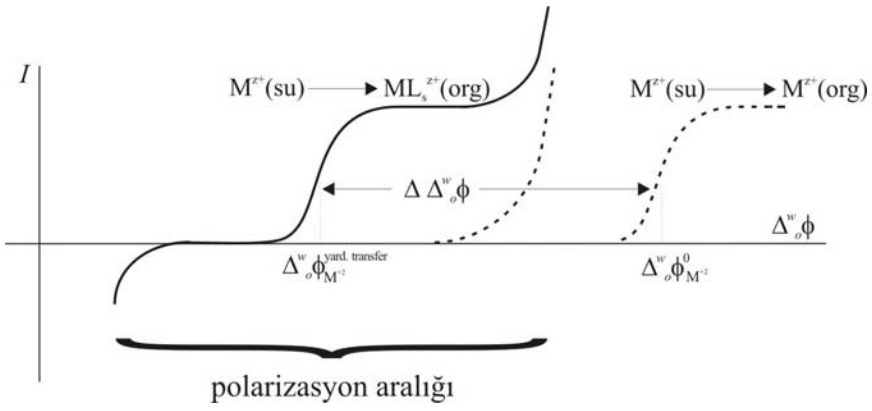
Bir anyon transferi durumunda, negatif aşırı potansiyeller için sudan organik faza bir transferle sonuçlanan ve pozitif aşırı potansiyeller için de organik fazdan suya bir transferle sonuçlanan konsantrasyon oranı (Denklem 1.25 ve 1.26) ile ilgili eşitsizlikler tersine çevrilir (Senda ve ark. 1991).

1.7.2. Yardımlı İyon Transferi Reaksiyonları

Sadece analitiksel amaçla değil aynı zamanda elektrosaflaştırma uygulamaları açısından da sıvı/sıvı arayüzlerden metal iyonu transfer reaksiyonları çok fazla ilgi görmektedir. Metal iyonları ağır olarak hidratlanır ve elde edilen polarizasyon aralığı içinde organik faz içine transferlerini gözlemek pek mümkün olmaz (Tomaszewski ve ark. 1999). Bir ligandın varlığı ile bu reaksiyona yardımcı olmak gerekmektedir. Böylece bir iyonun transferinin Gibbs enerjisi arayüzdeki seçici kompleksleşme ile azaltılabilir. $\Delta G_{tr,i}^{0,w\to o}$'deki bir azalma; transfer potansiyelinin azalmasına neden olur. Sonuçta iyonoforun bulunuşu potansiyel penceresi içinde daha az potansiyele doğru transferi gerçekleştirirken uygun bir akım sinyali de oluşur.

İyon transfer işlemi üzerine ligandları yani iyonoforları kullanarak ve bunların reaksiyonu kolaylaştırıcı etkisinden yararlanarak gerçekleştirilen çalışmaların başında 1979 yılında Koryta'nın yapmış olduğu çalışma gelir. Polarize sıvı/sıvı arayüzde yardımlı iyon transfer reaksiyonun ilk örneği olan bu çalışmada nötral bir antibiyotik olan valinomisin ve bir sentetik iyonofor olan dibenzo-18-crown-6 ile potasyum ve sodyum iyonlarının transferi kolaylaştırılmıştır.

İyon transferi böylece potansiyel penceresi içinde gözlenmiş olur. İyon transfer potansiyeli üzerine iyonoforun etkisi Şekil 1.12'de gösterilmiştir.



Şekil 1.12 *Bir su fazındaki iyonun yardımsız (kesikli çizgi) ve yardımlı (düz çizgi) transferi.*

Sayısız metal iyonu/iyonofor sistemleri çeşitli elektrokimyasal metotları kullanarak çalışılmıştır (Koryta ve ark.1979, Wickens ve ark. 2000, Akgemci ve ark. 2007, Bingöl ve ark. 2007). Bu çalışmalar yardımlı transfer mekanizmalarını aydınlatmaya ve sitokiyometriyi belirlemeye ve organik fazdaki kompleks oluşumuyla ilgili birleşme sabitlerini belirlemeye müsaade etmektedir. Buna karşılık bu polarize (polarizlenmiş) sıvı/sıvı arayüz deneylerindeki çok önemli nokta, (dikkate değer bir şekilde sıvı/sıvı ekstaksiyona benzer) sıvı arayüzün öbür tarafına metal iyonunun transferinden çıkan ölçülebilir elektrik sinyalidir. Bu sinyal; elektrokimyasal iyon tayini'nin temelidir. İlaveten, su/yağ arayüzlerindeki yük transferleri hızlıdır. Böylece, dönüşümlü voltametri gibi elektrokimyasal metotları kullanarak gözlendiği zaman, baştan başa tüm işlem arayüze katılımcı türlerin difüzyonu ile sınırlanır. Özellikle, ligand konsantrasyonu aşırı olduğu zaman, sınırlayıcı faktör metal difüzyonudur ve böylece akım piki metal iyonu konsantrasyonu ile orantılıdır (Fan ve ark. 1989, Sun ve ark. 1990, Katano ve ark. 1996). Sonuçta, bir amperometrik tayin mümkün olmaktadır.

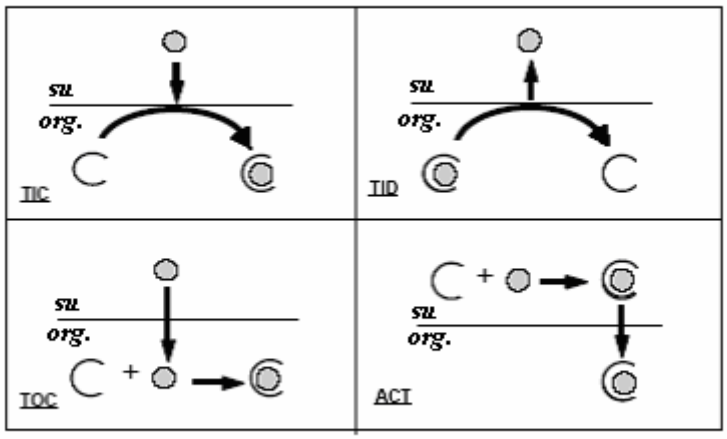
İyonoforların kaynağı doğal (Koryta ve ark. 1979, Du ve ark. 1983, Sabela ve ark. 1986) veya sentetik (Samec ve ark. 1990, Katano ve ark. 1996, Wilke ve ark. 1999) olabilir. Ligand yapısına bağlı olarak organik veya su fazında çözünebilir. Buna bağlı olarak reaksiyon mekanizmaları Şekil 1.13'de görüldüğü gibi dört çeşide ayrılabilir (Shao ve ark. 1991):

TIC: Arayüz kompleksleşmesi ile transfer

TID: Arayüz kompleks bozunması ile transfer

TOC: Organik kompleksleşme ile takip edilen transfer

ACT: Transfer ile takip edilen sulu kompleksleşme



Şekil 1.13 *Yardımlı iyon transferile ilgili reaksiyon mekanizması türlerinin şematik gösterilişi.*

Yardımlı iyon transferi 25 yıldan beri bilinmesine rağmen, teorik analizleri gösteren çalışmaların çoğu son 15 yıl içerisinde yapılmıştır. Metal ve iyonoforun her ikisinin başlangıç konsantrasyonlarına bağlı olan yarı-dalga potansiyeli öngörüsüne yol açan tersinir kolaylaştırılmış iyon transfer reaksiyonlarının polarografik cevabı için Matsuda ve arkadaşları 1991 'de bir genel teorik denklem yayınladı. Sırasıyla metal veya ligandın konsantrasyonu aşırı olduğunda bunların difüzyonu ile transfer reaksiyonu sınırlandığı zaman 1:1 kompleks oluşumu için ve bu iki sınırlayıcı durum için denklemler türetildi. Daha yüksek stokiyometriler için yarı-dalga potansiyelinin artması sadece ligand fazlalığı durumunda verilmektedir. Matsuda'nın yaklaşımı dönüşümlü voltametri deneylerine model olması için uygulandı (Beattie ve ark. 1991, Reymond ve ark. 1998). Böylece voltamogramlar yardımlı transfer reaksiyonlarının bütün mekanizmaları için hesaplanabilir duruma geldi. Bu durum 1991 'de Kakiuchi ve arkadaşları tarafından gösterilen voltamogramların teorik analizlerinden farklıdır. Kakiuchi tarafından yapılan çalışmalarda metal konsantrasyonu aşırıdır ve bu durumda ligand ve bütün kompleksler organik fazda sınırlanmış durumdadır. Kakiuchi ve arkadaşları iki kompleks türün beraber var olması halindeki dönüşümlü voltamogram davranışını göstermişlerdir. Bu durum 4 kompleksin beraber var olmasına genişlemektedir (Reymond ve ark. 1998). Analitiksel olarak düşünüldüğünde sıvı/sıvı arayüzlerdeki yardımlı iyon transferi, stokiyometriyi ve iyon-iyonofor ($M^{Z^+} - L$) komplekslerinin oluşum sabitlerini ölçmek için çok önemlidir. Başlangıç ligand konsantrasyonuna yarı-dalga potansiyelinin bağlılığı stokiyometri ve kompleksin oluşum sabiti değerlerini direk olarak elde etmeyi sağlar (Matsuda ve ark. 1991, Homolka ve ark. 1982, Reymond ve ark. 1998).

Tablo 1.2 her bir yardımlı iyon transfer mekanizmasının analitiksel denklemlerini gösterir. β_j^o : organik fazdaki oluşum sabitidir.

$$\beta_j^o = \prod_{i=1}^{j} K_i^o \tag{1.27}$$

$$K_i^o = \frac{c^o_{ML_i^{z+}}}{c^o_{ML_{i-1}^{z+}} c^o_L} \tag{1.28}$$

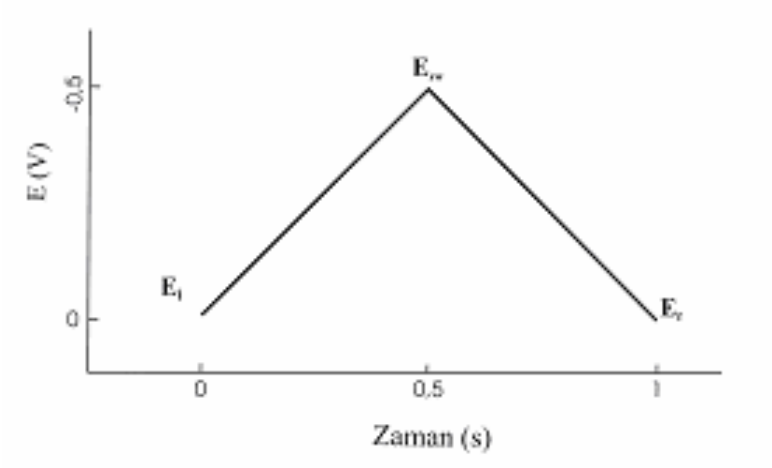
Tablo 1.2 *Çeşitli yardımlı iyon transfer mekanizmaları için metal ($c_{M\ baş}$) ve ligand ($c_{L\ baş}$)'ın başlangıç konsantrasyonlarına bağlı olan yarı-dalga potansiyel ifadeleri gösterilmektedir (Reymond ve ark. 1998); (Ligand ve metalin konsantrasyonlarının aşırı olduğu durumlar tabloda belirtilmektedir), (w:su fazını o: organik fazı göstermektedir).*

	$c_{L\,baş} \rangle\rangle\ c_{M\,baş}$	$c_{M\,baş} \rangle\rangle\ c_{L\,baş}$
TIC	$\Delta_o^w\phi_{1/2,\,M^+} - \frac{RT}{zF}\ln\left(\sum_{j=0}^{m}\beta_j^o\left(c_{L\,baş}\right)^j\right)$	$\Delta_o^w\phi_{M^{z+}}^{0\,\prime} - \frac{RT}{zF}\ln\left(\sum_{j=1}^{m}J\beta_j^o c_{M\,baş}\left(\frac{c_{L\,baş}}{2}\right)^{(j-1)}\right)$
TID	$\Delta_o^w\phi_{1/2,\,M^+} - \frac{RT}{zF}\ln\left(\sum_{j=0}^{m}\beta_j^o\left(c_{L\,baş}\right)^j\right)$	$\Delta_o^w\phi_{M^{z+}}^{0\,\prime} - \frac{RT}{zF}\ln\left(\sum_{j=1}^{m}J\beta_j^o c_{M\,baş}\left(\frac{c_{L\,baş}}{2}\right)^{(j-1)}\right)$
ACT	$\Delta_o^w\phi_{1/2,\,M^+} - \frac{RT}{zF}\left(\frac{\beta_m^w}{\beta_m^o\left(P_L\right)^m}\right)$	$\Delta_o^w\phi_{1/2,M^+} - \frac{RT}{zF}\left(\frac{\beta_m^w}{\beta_m^o\left(P_L\right)^m}\right)$
TOC	$\Delta_o^w\phi_{1/2,\,M^+} - \frac{RT}{zF}\ln\left(\sum_{j=0}^{m}\beta_j^o\left(c_{L\,baş}\right)^j\right)$	$\Delta_o^w\phi_{M^{z+}}^{0\,\prime} - \frac{RT}{zF}\ln\left(\sum_{j=1}^{m}J\beta_j^o c_{M\,baş}\left(\frac{c_{L\,baş}}{2}\right)^{(j-1)}\right)$

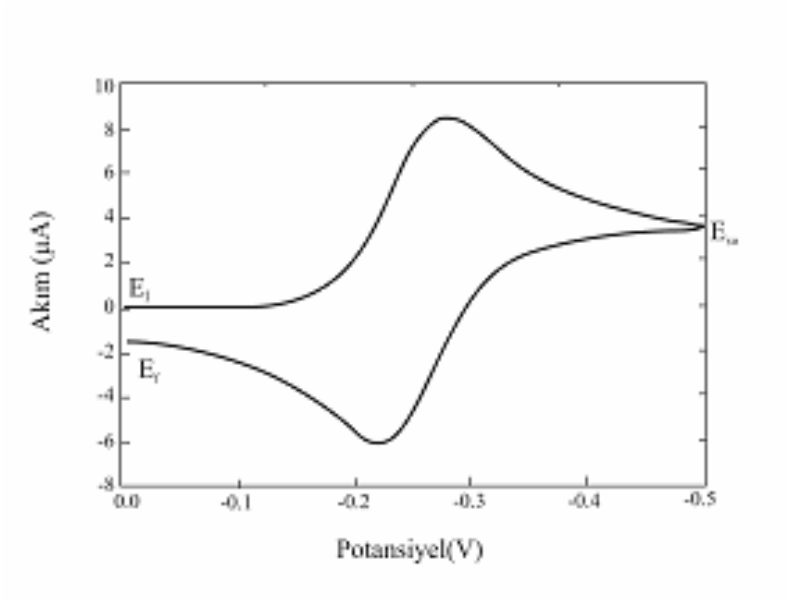
1.8. Voltametri ve Çeşitleri

Hücre potansiyelinin ve akımının konsantrasyona bağlı olması sonucu elektroanalitik metotlar geliştirilmiştir. Bu metotlardan biri Voltametridir. 1922 yılında Çek kimyacı Jaroslav Heytovsky tarafından polarografinin icadıyla voltametri tarihte yer alamaya başlamıştır. Bir indikatör veya çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanarak analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalit yöntemi kapsar. Uygulanan gerilimin akım değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edinilen şekillere de voltamogram denir (Skoog, Hollar ve Nieman 1992).

1.8.1. Dönüşümlü Voltametri



Şekil 1.14 *Dönüşümlü voltametride uygulanan potansiyel türü*



Şekil 1.15 *Dönüşümlü bir voltamogram*

Geri dönüşümlü bir tekniktir. Yeni sistemlerdeki başlangıçtaki elektrokimyasal çalışmaları için çok popüler bir teknik olmaktadır. Karışık elektrolit reaksiyonları hakkında bilgi elde etme de çok yararlı olmaktadır.

Lineer tarama voltametrileri içindeki dönüşümlü deneyler belirli bir zamanda t=x veya (belirli bir potansiyelde E_{λ})taramanın doğrultusunu değiştirmeyle gerçekleştirilir.

Ugulanan pratikleşmiş elektrokimyasal metotlar içerisinde en yaygın olanı dönüşümlü voltametridir (Bard ve Faulkner 2001).

Şekil 1.14 dönüşümlü voltametride uygulanan potansiyel türünü, Şekil 1.15 ise uygulanan potansiyele karşı elde edilmiş akımı gösteren voltamogramdır.

1.8.2. Dönüşümlü Voltametrinin Sıvı/Sıvı Arayüzlere Uygulanması

Tersinir Sistemlere Ait Parametreler;

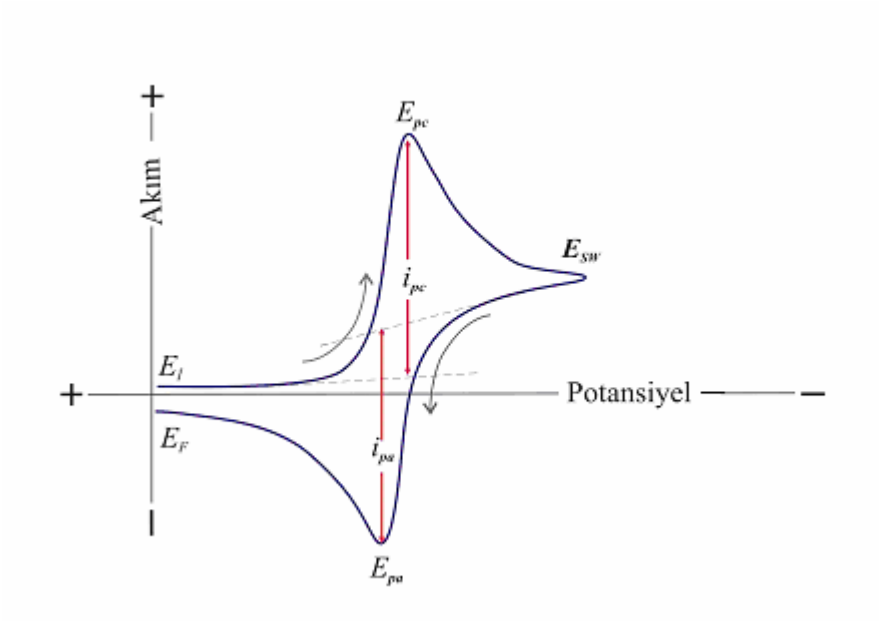
Şekil 1.16'da *Akımlar*

- *Katodik pik akımı (i_{pc}):* İndirgenme boyunca ulaşılabilen maksimum akım
- *Anodik pik akımı (i_{pa}):* Yükseltgenme boyunca ulaşılabilen maksimum akım

Şekil 1.16'da *Potansiyeller*

- *Başlangıç potansiyeli (E_i):* Taramanın başladığı ve redoks reaksiyonunun gerçekleşmediği potansiyel
- *Katodik pik potansiyeli (E_{pc}):* Katodik pikin maksimum olduğu noktadaki potansiyel
- *Anahtar Potansiyel (E_{sw}):* Tarama yönünün değiştirildiği potansiyel
- *Anodik pik potansiyeli (E_{pa}):* Anodik pikin maksimum olduğu noktadaki potansiyel
- *Bitiş potansiyeli (E_f):* Taramanın sonlandırıldığı veya ikinci döngünün başlandığı noktadaki potansiyeldir ve genellikle başlangıç potansiyeline eşittir.

Tersinir bir redoks reaksiyona ait dönüşümlü voltamogram Şekil 1.16'da verilmiştir. Herhangi bir sistemin tersinir olduğunu ifade edebilmek için sisteme ait voltamogramın aşağıda verilen ölçütleri sağlaması gerekir.



Şekil 1.16 *Tersinir sistemlere ait bir voltamogram*

Tersinir sistemlere ait voltamogramlarda;

- Yarı-dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) formal potansiyele eşittir. Ayrıca, katodik ve anodik pik potansiyelinin orta noktası formal potansiyele tekabül eder.

$$E_{1/2} = E^{0'} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2} \tag{1.29}$$

Katodik ve anodik pik potansiyelleri arasındaki fark,

$$\Delta E_p = \left| E_{pc} - E_{pa} \right| = 2.218 \frac{RT}{nF} \quad \text{veya} \quad \Delta E_p = \frac{58}{n} mV \ \ (25^{\circ}\text{C}) \tag{1.30}$$

şeklindedir. Bu değer literatürlerde 57-59 mV arasında verilmektedir. Pratikte, bazı etkilerden dolayı (çözeltinin direnci, matematiksel düzenleme vb.) bu değer 60-70 mV civarında olabilmektedir.

- Katodik ve anodik pik akımlarının oranı bire eşittir.

$$\frac{i_{pc}}{i_{pa}} \cong 1 \tag{1.31}$$

- Elde edilen pikler için Randles-Sevcik eşitliği geçerlidir (Bard ve Faulkner 2001).

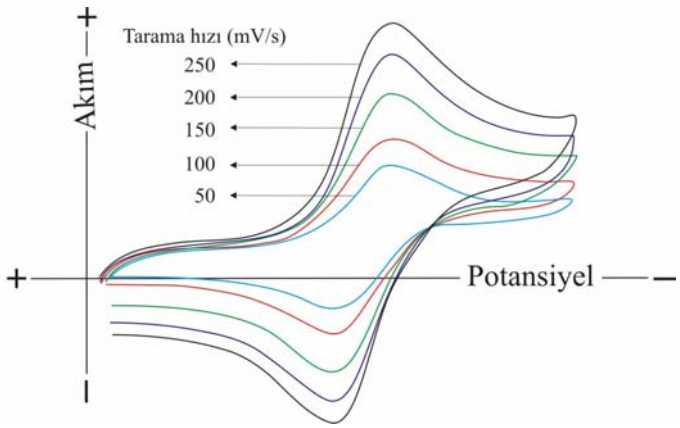
$$i_p = 0,4463\ nFA\,D^{1/2}\,v^{1/2}\,C^*\left(\frac{nF}{RT}\right)^{1/2} \tag{1.32}$$

N; transfer edilen elektron sayısı
A ; elektrot alanı, cm^2
D ; difüzyon katsayısı, cm^2/s
C^* *;* konsantrasyon, mol/cm^3
v ; tarama hızı, V/s
F ; Faraday sabiti = 96485 C
R ; ideal gaz sabiti, 8,314 $J/K^{-1}mol^{-1}$
T ; Sıcaklık, K

Buradan görülebileceği gibi pik akımı tarama hızının kareköküyle doğrusal olarak değişir.

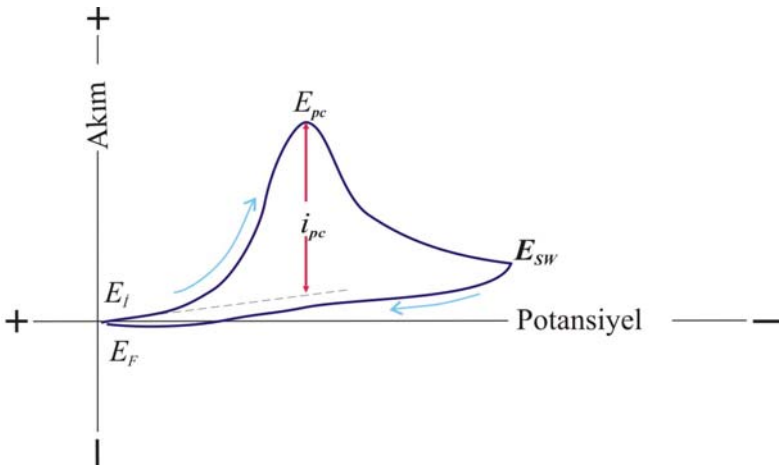
$$i_p\ \alpha\ \sqrt{v} \tag{1.33}$$

- Tersinir reaksiyonlarda en önemli parametrelerden bir tanesi de anodik ve katodik pik potansiyellerinin tarama hızından bağımsız olmasıdır (Şekil 1.17). Yani, tarama hızının artışıyla yarı-dalga potansiyelinde herhangi bir değişiklik meydana gelmez (Bingöl 2007).



Şekil 1.17 *Tersinir sistemlerde tarama hızının etkisi*

Tersinmez Sistemlere Ait Parametreler;



Şekil 1.18 *Tersinmez sistemlere ait dönüşümlü voltamogram*

Tersinmez sistemlere ait voltamogramlar aşağıda açıklanan özelliklere sahiptirler;

- Tersinmez sistemlerde yarı-dalga potansiyeli tersinir durumlardan farklıdır. Tersinir sistemlerde yarı-dalga potansiyeli kullanılırken, tersinmez sistemlerde geri veya ileri pik gözlenmediğinden, elde edilen pik potansiyeli, anodik veya katodik potansiyel ile ifade edilir (Şekil 1.18).
- Katodik ve anodik pik potansiyelleri için aşağıdaki eşitlikler geçerlidir.

$$E_{pc} - E_{p/2} = 1.86\frac{RT}{n\alpha F} \quad \text{veya} \quad E_{pc} - E_{p/2} = \frac{48}{\alpha n} mV \ (25^{o}C) \tag{1.34}$$

α transfer katsayısıdır ve bu katsayının azalması tersinmezliğin arttığı yani piklerdeki simetrinin bozulduğu anlamına gelir.

- Elde edilen pikler için Randles-Sevcik eşitliğinin farklı bir türevi geçerlidir (Galus ve ark. 1994).

$$i_p = 0,4463\ nFA\,D^{1/2}\,v^{1/2}\,C^{*}\left(\frac{\alpha nF}{RT}\right)^{1/2} \tag{1.35}$$

Eşitlik 1.6.10'dan da görüldüğü gibi, tersinmez sistemlerde pik akımı tarama hızının karekökü ile orantılıdır. Bununla birlikte, tarama hızına bağlı olarak pik potansiyelinde kayma da meydana gelir.

$$i_p \ \alpha \ \sqrt{v} \tag{1.36}$$

Dönüşümlü voltametrinin ITIES'deki uygulamasının önemli noktalarından biri iyonların formal transfer potansiyellerinin belirlenmesidir. Geniş düzlemsel arayüzlerdeki tersinir iyon transferleri için formal transfer potansiyellerinin belirlenmesinde Eşitlik 1.37 kullanılır.

$$\Delta_\beta^\alpha \phi_{1/2,i} = \Delta_\beta^\alpha \phi_i^{0/} - \frac{RT}{z_i F} \ln \xi \tag{1.37}$$

Eşitlik 1.37'deki son terim, $\xi = (D_i^o / D_i^w)^{1/2}$ şeklinde verilir ve *i* türünün fazlardaki difüzyon katsayılarının oranıdır. ITIES çalışmalarında genellikle bu terime Walden kuralı uygulanmaktadır. Bu kurala göre, bir maddenin iki faz arasındaki difüzyon katsayılarının oranı, çözücülerin viskozitelerinin oranıyla ters orantılıdır (Eşitlik 1.38). Örneğin, su/1,2-DCE için bu değer 1,12 olarak alınır (Tomaszewski ve ark. 1999).

$$\left(\frac{D_i^o}{D_i^w} \right) = \left(\frac{\eta^w}{\eta^o} \right) \tag{1.38}$$

Eşitlik 1.37'nin kullanılabilmesi için gerekli olan transferin yarı dalga potansiyelini ($\Delta_\beta^\alpha \phi_{1/2,\mathrm{i}}$) belirlemek için elde edilen dönüşümlü voltamogram kullanılır. Deneysel olarak, orta-pik potansiyeline karşılık gelen yarı dalga potansiyeli aşağıda verilen eşitlik kullanılarak belirlenebilir.

$$\Delta_\beta^\alpha \phi_i^{1/2} = \Delta_\beta^\alpha \phi_{p,i}^{ileri} - \left(\frac{\Delta_\beta^\alpha \phi_{p,i}^{ileri} - \Delta_\beta^\alpha \phi_{p,i}^{geri}}{2} \right) = \Delta_\beta^\alpha \phi_{p,i}^{ileri} - \left(\frac{\Delta\Delta_\beta^\alpha \phi_{p,i}}{2} \right) \tag{1.39}$$

burada, $\Delta\Delta_\beta^\alpha \phi_{\mathrm{p,i}}$ ileri ve geri pik ayrılmasına karşılık gelir. Bunların yanı sıra, metal elektrotlara benzer olarak sıvı/sıvı arayüzlerde de tersinir ve tersinmez transfer karakteristikleri aynı kriterlere sahiptir. Örneğin, tersinir kriterleri aşağıdaki maddeler halinde toplayabiliriz:

a) İleri ve geri yöndeki pik potansiyelleri tarama hızından bağımsızdır

b) Pik potansiyelleri arasındaki fark ($\Delta(\Delta_\beta^\alpha \phi_{p,i}) = \Delta_o^w \phi_p^{ileri} - \Delta_o^w \phi_p^{geri}$) 25 ºC'de 59/z mV'dur.

c) Pik akımı, tarama hızının (v) karekökü ile doğru orantılıdır.

d) Pik akımları arasındaki oran (i_p^{ileri} / i_p^{geri}) bire eşittir.

e) İleri yöndeki pik akımı (i_p^{ileri}) ile tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) arasında çizilen grafik orijinden geçen bir doğru verir (Bingöl 2007).

İyon transfer reaksiyonlarınında da pik akımları Randles-Sevcik eşitliğiyle verilir (Platt ve ark. 2003, Reymond ve ark. 1999).

$$i_p^{ileri} = 0,4463\, z_i\, F\, A\, c_i^{\alpha} \left(\frac{z_i F}{RT} \right)^{1/2} (D_i^{\alpha})^{1/2}\, (v)^{1/2} \qquad (1.40)$$

1.9.3. Puls Voltametrisi

1958'lerin başlarında potansiyel kullanarak puls oluşturma ve bu pulsları kullanarak akımları ölçme fikri Barker tarafından geliştirildi (Scholtz 2005). Barker ve Jenkin tarafından tanıtılan voltametrik puls teknikleri kullanmaktaki amaç; daha düşük konsantrasyonları tayin edebilmektir. 1960'larda polarografi, birçok laboratuarda analitik bir araç olarak önemini kaybetmiştir. Bunun en önemli sebebi, çok daha kullanışlı spektroskopik tekniklerin ortaya çıkmasının yanı sıra bu metotun yavaş ve kullanımının zor olmasıdır (Skoog, Hollar ve Nieman 1992). 1990'larda elektrokimyasal puls enstrumantasyonundaki esaslı gelişmeler (mikropresörler, bilgisayarlar ve software) ve çeşitli elektrotların ortaya çıkması ile bu zorluklar aşılmıştır.

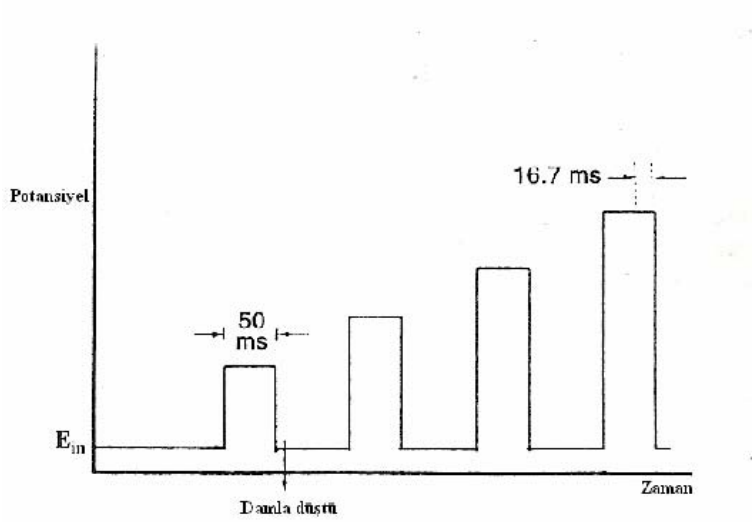
Puls voltametrisi klasik polarografik teknikler alanında incelenir ve damlayan civa elektrot (DME) sayesinde gelişmiştir. Puls voltametrisi *puls polarografisi* olarak da adlandırılır. Her bir DME'nin damlasına puls uygulamak ve bunu kullanmak o zamanlarda çok avantajlı görünmüştür. Çünkü damlayan civa elektrot (DME) devamlı yenilenmiş civa yüzeyi sunar (bir damla oluştuğu için ve bundan sonra yenisi meydana geldiği için). Bununla birlikte DME kullanıldığında büyük yükleme akımlarının oluşumu ölçümleri karmaşık bir hale sokar. Ayrıca elektrot yüzeyindeki konveksiyonu kontrol etme zorluğu gibi bir durum da ortaya çıkar. Bundan dolayı yeni elektrtot türleri gelişmiştir. DME hızlı bir şekilde statik civa damlalı elektrot (SMDE) , asılı civa damlalı elektrot (HMDE) ve civa filmi elektrotu ile yer değiştirmiştir (Scholtz 2005). Metallerden yapılmış elektrotlar ve grafitten yapılmış katı elektrotlar la da puls voltametrisi elde edilebilir. 10^{-8}M konsantrasyon seviyesinde tayin sınırı

elde edilebildiğinden modern puls teknikleri, analitik kimya laboratuvarlarında klasik polarografiyi geçmektedir.

Puls voltametrisinin *Normal Puls Voltametrisi (NPV)* ve *Diferansiyel Puls Voltametrisidir(DPV)* olarak iki çeşidi vardır.

Çalışmamızda normal puls voltametrisini kullandığımız için konumuzda sadece bundan bahsedeceğiz.

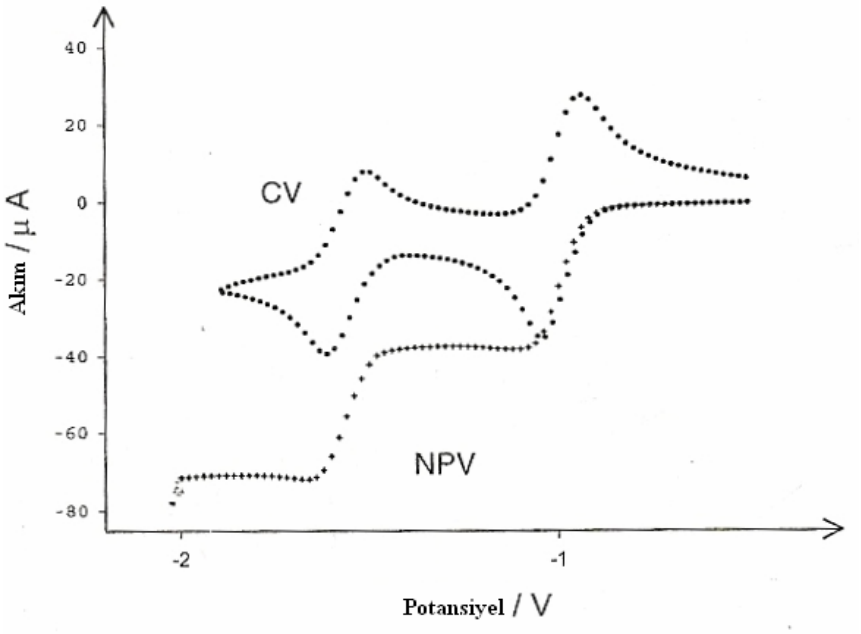
Normal puls voltametrisi;



Şekil 1.19 *Normal puls voltametrisinde kullanılan potansiyel türü*

Şekil 1.19'da görülen grafik normal puls voltametrisinde kullanılan basamak görünümündeki potansiyel türünü göstermektedir. Puls deneyleri basamak şeklinde ard arda potansiyel uygulanmasına ve akım elde edilmesine dayanır. Elektrotun civa damlasının her biri için bir potansiyel uygulanır. Düşme zamanını kontrol etme ile (mekanik bir anahtar yardımıyla) civa damlasının maksimum büyümesi ve puls aynı zamanda oluşturulur. Potansiyel uygulandıktan sonra faradayik akım çok yavaş azalırken, yükleme akımı hızlı bir şekilde ihmal edilebilir bir değere azalır. Bu noktada damla ömrünün sonuna yakın bir anda faradayik akım maksimum değerine ulaşır. İşte bu anda yükleme akımının katkısı sıfıra yakındır ve puls uygulandıktan sonra 40ms civarında (pulsun sonuna yakın bir zamanda) akım ölçülür. Pulslar arasında elektrot, sabit ve elektrolizi ihmal eden (analitin reaksiyonunun olmadığı) bir potansiyelde muhafaza edilir. 50 ms'lik bu duraklama çalışma elektrotlarına uygulanır ve bu duraklamadan sonra potansiyel aniden değiştirilir. Bir bekleme zamanından

sonra puls potansiyelin temel değere dönüşüyle sonlanır. Neticede normal puls voltametrisi, her bir damla ömrünün sonuna yakın bir yerlerde önceden seçilmiş bir zamanda başarılı damlalara potansiyel uygulanarak elde edilmiş pulsların bir serisinden oluşur. Puls genişliği her bir damla ile lineer olarak artar. Puls uygulanana kadar çözeltideki başlangıç konsantrasyon dağılımı korunur. Elektrot hemen hemen küresel olmasına rağmen, gerçek bir elektrolizin olduğu kısa bir süre boyunca düzlemsel bir yüzey gibi davranır (Bard ve Faulkner 2001). Bütün bu işlemlerin neticesinde elde edilen voltamogram sigmoidal bir şekle sahiptir (Şekil 1.20).



Şekil 1.20 *Deneysel bir normal puls voltamogramı ve dönüşümlü voltametriyle kıyaslanması*

Limit akımı modifiye edilmiş *Cottrell Eşitliği* (Eşitlik 1.9.1) ile verilir.

$$i_l = \frac{nFAD^{1/2}C}{\sqrt{\pi\, t_m}} \tag{1.41}$$

t_m; puls uygulandıktan sonra akım elde edildiğindeki zamandır. NPV oldukça seçici bir tekniktir. NPV katı elektrotlarda kullanıldığı zaman, t_m'nin uygun değerleri için oldukça avantajlı bir teknik olabilmektedir (Wang 2000).

Çalışmamızda puls voltametri tekniğinde damlayan civa elektrot yerine Ag/AgCl elektrotu kullanıldı. Dolayısıyla puls voltametrisinde dönüşümlü voltametride kullandığımız

sistem aynen kullanılmıştır, sadece bilgisayarda kullanılan program puls tekniğine uygun hale getirilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Literatür Özetleri

Organik fazın direnci yüksek olduğu için ITIES sistemlerine uygulanması amacıyla 4 elektrotlu sistemler geliştirilmiştir. Bu sistemle su/nitrobenzen arayüzünün polarizlenebildiği deneysel olarak ortaya konmuştur. Ve yine bu sistemle elektrokimyasal teknikler ITIES'e ilk defa uygulanmıştır (Samec ve ark 1977).

Koryta'nın yaptığı çalışmada (1979), sıvı/sıvı arayüzlerin polarizlenebilirliği deneysel ve teorik olarak açıklanmıştır. Katı/elektrolit arayüzünde gerçekleşen reaksiyonlarla, dış bir kaynakla potansiyel uygulanan sistemdeki sıvı/sıvı arayüzde gerçekleşen reaksiyonlar birbiriyle karşılaştırılmıştır. Bu çalışma polarizlenebilen sıvı/sıvı arayüzlerde yardımlı iyon transfer reaksiyonlarını ilk defa ortaya koyan bir çalışmadır. Potasyum ve sodyum iyonlarının yardımlı transferleri valinomisin iyonoforu kullanılarak, voltametrik metotlarla incelenmiştir.

ITIES çalışmalarında sadece ağır metal iyonları değil, alkali metal iyonları da çalışılmıştır. Su/NB ve su/1,2-DCE arayüzlerinden alkali metal iyonlarına ait yalın transfer reaksiyonları incelenmiştir. Bu alkali metal iyonları transfer potansiyellerini iki farklı faz sisteminde de gerçekleştirebilmelerinden dolayı bunları kıyaslama imkanı bulunabilmiştir. Örneğin, su/NB fazında en yüksek transfer potansiyeli lityum'a aittir. Su/1,2-DCE arayüzünde ise lityum, diğer iyonlara göre biraz daha düşük değer alabilmektedir. Bundan dolayı çalışmada ortaya çıkan bu farklılık, iyon transferlerine çözücü etkisini ortaya koymuştur (Samec ve ark.1988).

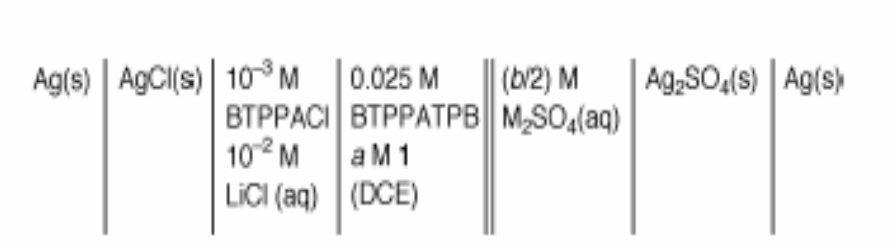
Su/yağ arayüzünde gerçekleştirilen yardımlı iyon transferine ait voltamogram elde edilmesine dayanan başka bir çalışmada; farklı stokiyometrilere sahip komplekslere ait iki farklı transfer piki elde edilmiştir. Özellikle, metal/ligand konsantrasyonlarının oranına bağlı olan bu çift stokiyometrili transfere ait voltamogramların kullanılmasıyla, komplekslerin 1:1 ve 1:2 (metal/ligand) oranında oldukları gösterilmiştir (Kakiuchi ve Senda 1991).

ITIES sistemlerinde elde edilen yardımlı iyon transfer reaksiyonlarının mekanizmaları için genel sayısal metot türetilmiştir. Elde edilen deneysel verilerle bu sayısal metot sonuçları karşılaştırılmış ve tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir (Beattie ve ark.1995)

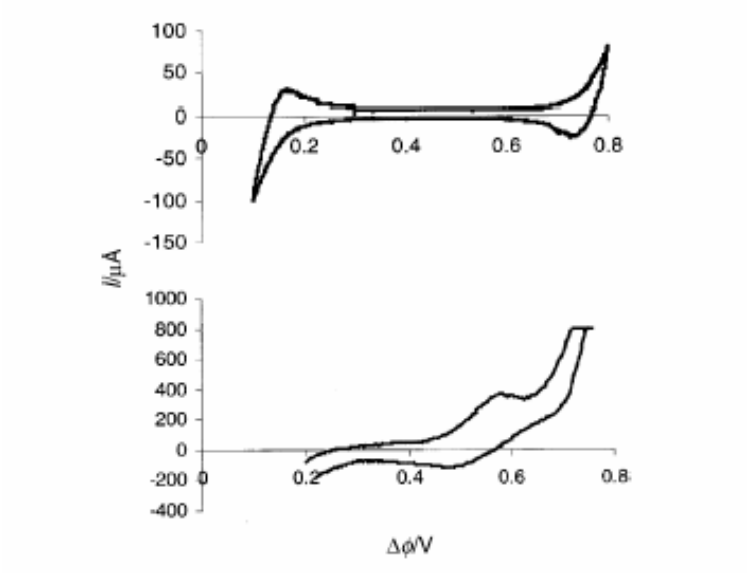
Bir cam kapileirn ucunda oluşturulmuş mikro bir arayüz kullanılarak su/NB ve su/1,2DCE arayüzünden yardımlı iyon transferi kinetikleri normal puls voltametri ile çalışılmıştır. Küresel difüzyon şartları altında basamak şeklindeki potansiyel sinyallerine akım cevabı için bir denklem türetilmiş ve bu denklem DB18C6 (dibenzo-18-crown-6) ve DB24C8 (dibenzo-24-crown-8) ile Ba^{2+}, Sr^{2+} ve Na^{+} iyonlarının yardımlı transfer voltamogramlarının analizlerine uygulanmıştır. Ba^{2+}ve Sr^{2+} iyonlarının su/NB arayüzünden crown eterlerle yardımlı formal oluşum sabitleri sırasıyla 10^{-2} ve 10^{-3}cm/s olarak bulunmuştur. Ancak Na^{+} iyonunun formal oluşum sabiti, kullanılan metot ile belirlenebilir sınırdan daha yüksektir (Liao ve ark. 1998).

Nitrobenzen fazında mevcut olan 5,6-difenil-3-(2-piridil)-1,2,4-triazin (DPT) ile su/NB polarizlenmiş arayüzünden ağır metal iyonlarının yardımlı transferleri normal puls voltametrisi ve dönüşümlü voltametri ile çalışılmıştır. Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının voltametrik dalgaları tersinirdir, buna karşılık Zn(II) iyonunun ki yarı tersinirdir. Hg(II), Fe(II) ve Co(II) iyonlarının voltametrik dalgaları tersinmezdir. Cu(II) iyonunun voltamogramı ise iki basamaklı bir dalga göstermiştir. Çalışmada Pb(II), Cd(II) ve Zn(II) iyonlarının yarı dalga potansiyellerinin NB fazındaki DPT'nin konsantrasyonuna bağlılığı incelenmiş ve oluşan komplekslerin oluşum sabitleri hesaplanmıştır (Katano ve ark. 1999).

Başka bir çalışmada ise nötral bir iyonofor olan tetraetil-p-tert-bütil kaliksaren tetraasetat'ın kullanılmasıyla, su/1,2dikloretan arayüzünden Na^{+} ve K^{+} iyonlarının kolaylaştırılmış transferi voltametrik metotla, Şekil 2.1'deki hücre kullanılarak incelenmiştir.



Şekil 2.1 *Çalışmanın gerçekleştirildiği hücre şeması*



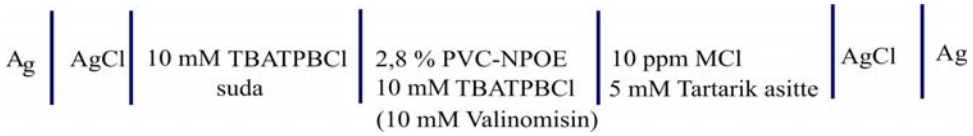
Şekil 2.2 *Elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.*

Su/1,2DCE (1,2dikloretan) arayüzünün polarizasyon aralığı Şekil 2.1'deki background (zemin) voltamogramını verir (üstteki grafik). Bu taramada sistemde ligand mevcut değildir. Alttaki voltamogram ise ligand (calixarene) kullanılarak elde edilmiştir ve voltamogramın merkezinde yeni bir akım dalgası görülmektedir. Bu noktada yapılan elektrokimyasal analizler elde edilen bu dalganın 1:1 sitokiyometrisindeki monovalent bir komplekse ait olduğunu göstermiştir. Yapılan hesaplamar sonucu transfer olan alkali iyonun difüzyon katsayısı ve oluşan kompleksin birleşme sabiti hesaplanmıştır. Sonuçta elde edilen bu veriler Na^+-kaliksaren kompleksinin kristalografik bilgileriyle uygunluk göstermektedir (Wickens ve ark. 2000).

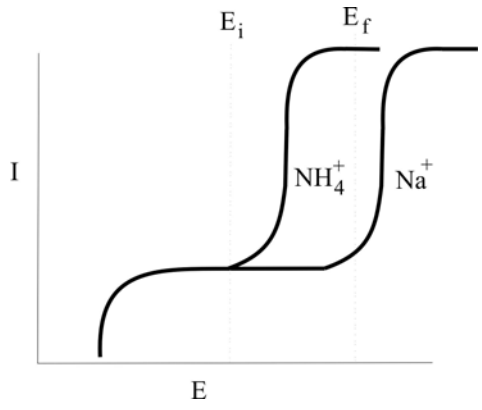
Reymond ve ark.'nın yaptıkları çalışmada (2000), ITIES sistemlerinin uygulama alanları, arayüz yapısı ve yük transfer reaksiyon çeşitleri (iyon ve elektron transferi) rapor edilmiştir. Ayrıca, ITIES'in amperometrik sensör eldesindeki ve farmakoloji sahasındaki uygulamaları da yorumlanmıştır.

İyonik türlerin analizi için seçici ve duyarlı amperometrik dedektörlerin dizaynını açıklayan bir başka çalışma da 2001 yılında yayınlanmıştır. Bu çalışmanın hedefi iyon kromatografisi için sodyum matriksinin aşırılığında bir amonyum iyon-seçici dedektör geliştirmektir. Bir polarizlenebilen sıvı/sıvı arayüz tıpkı bir iyon-seçici elektrot (ISE) gibi düşünülebilir ve bu elektrot voltametrik olarak arayüzün öbür tarafına iyon transferini sağlar.

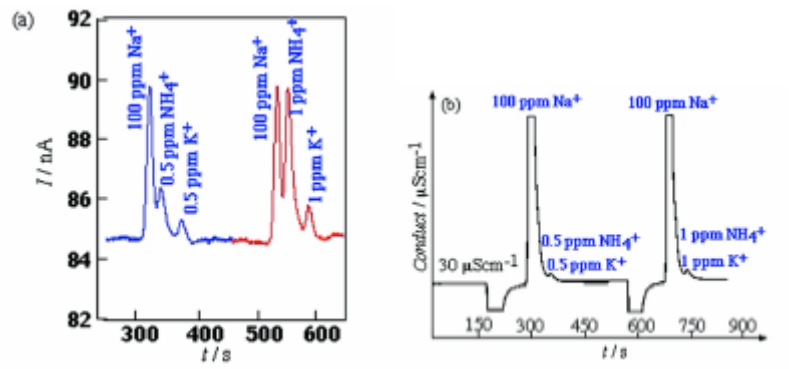
ISE'leri amperometrik ve potansiyometrik olarak iki sınıfa ayırmak mümkündür. Amperometrik iyon seçici sensörleri üretebilmek için iyonot olarak adlandırılan su/polimer bileşimli membran arayüzleri geliştirilmektedir ve bunlar potansiyometrik ISE'lere benzemektedir. İyonotlar katyon ve anyon değişim kromatografisinde amperometrik dedektör olarak kullanılabilirler. Çoğunlukla bu yaklaşımın seçiciliği özelleştirilen iyonla birleşen bir hidrofobik iyonoforun seçimi ile ve polarizasyon aralığı ile kontrol edilebilir. Bu çalışmada kullanılan membranın bileşimi bir polivinilklorür-2-nitrofeniloktileter (PVC-NPOE) elektrolit jel ile örtülmüş ince, inert, mikro-delikli poli(etilen tereftalat) (PET) polimer tabakasından oluşur ve bir amonyum-seçici iyonot ile hidrofobik iyonofor olarak da amonyum iyonlarına olan yüksek seçiciliğinden dolayı valinomisin kullanılmıştır. Hidrofobik organik fazda uygun iyonoforun varlığı, bir kompleksin (ML) oluşumu ile iyon transferi için daha düşük Gibbs enerjisi sağlar. Kompleksleşme reaksiyonunda TIC mekanizması meydana gelmiştir. Seçicilik kuvveti spesifik iyonoforların metal iyonlarıyla olan birleşme sabitleri olarak gösterilir. Çalışmada kullanılan hücre ve dönüşümlü voltamogram sırasıyla Şekil 2.3 ve 2.4'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3 *Çalışmada kullanılan hücre şeması.*



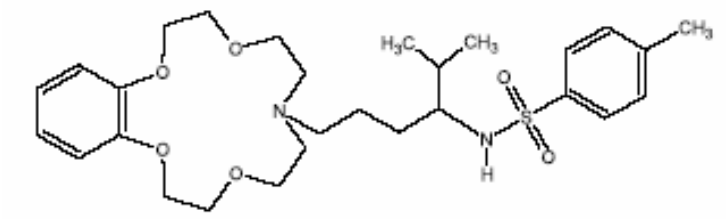
Şekil 2.4 *Çalışmada kullanılan dönüşümlü voltamogram şematiği.*



Şekil 2.5 a) *İyonot dedektör kullanılarak elde edilen puls amperogramı,* **b)** *Kondüktometrik dedektör kullanılarak elde edilen kromatogram.*

Şekil 2.5'den elde edilen veriler doğrultusunda, Valinomisin gibi bir amonyum seçici iyonofor ile birleştirilen iyonotlar, sodyum matriksinin aşırılığında amonyumun ppm seviyesinde çok düşük konsantrasyonlarda tayini için başarılı bir şekilde kullanılabilir. Sonuçlar iyonot dedektörlerin iyon değişim kromatografisinde kondüktometrik dedektörlere alternatif olarak kullanılabileceğini göstermektedir (Lee ve Girault 2001).

Yeni türetilmiş bir monoaza-B15C5 (*N*-(2-tosiloamino)-izopentil-monoaza-15-crown-5) ile bir su/1,2-dikloretan arayüzünde yardımlı olarak gerçekleştirilen alkali metal iyonlarının transferi çalışılmıştır. 2002 yılında yayınlanan bu çalışmada yeni sentezlenmiş monoaza-B15C5, (Şekil 2.6) ligandı (L) bir iyonofor olarak bir su/1,2-dikloretan (W/DCE) arayüzünün öbür tarafına alkali metal katyonlarının transferini kolaylaştırıcı etkisi sebebiyle kullanılmıştır.



Şekil 2.6 *N-(2-tosylamino)-isopentyl-monoaza-15-crown-5.*

Bu çalışmada, Na^+ ve Li^+ iyonlarının transferi için kullanılan elektrokimyasal hücrelerin şematik ifadesi Hücre 2.1, K^+ ve Rb^+ için de Hücre 2.2'de verilmiştir ($c_M{}^+ >> c_L$).

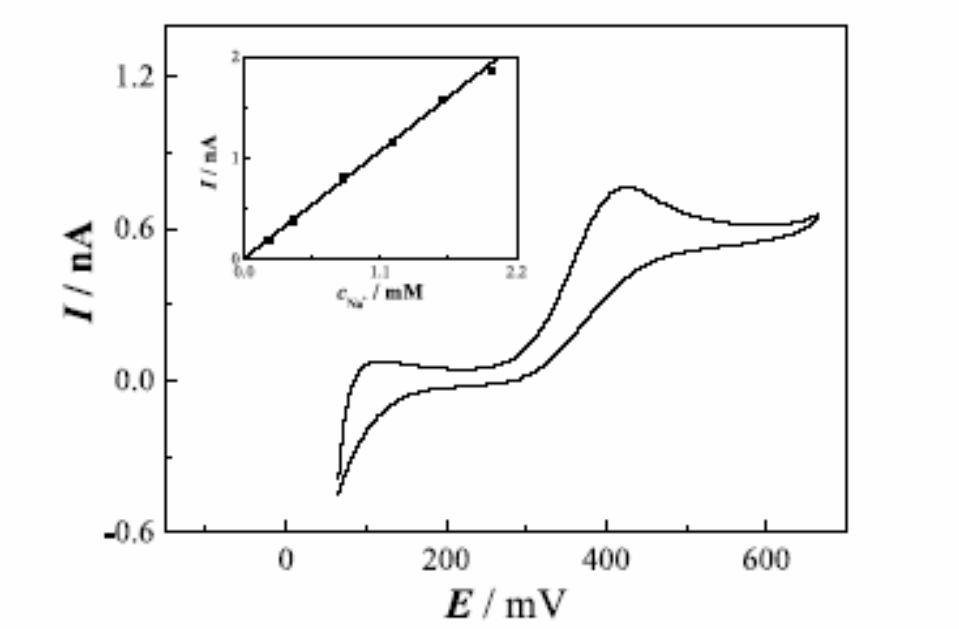


Hücre 2.1 *Çalışmada kullanılan sistem*

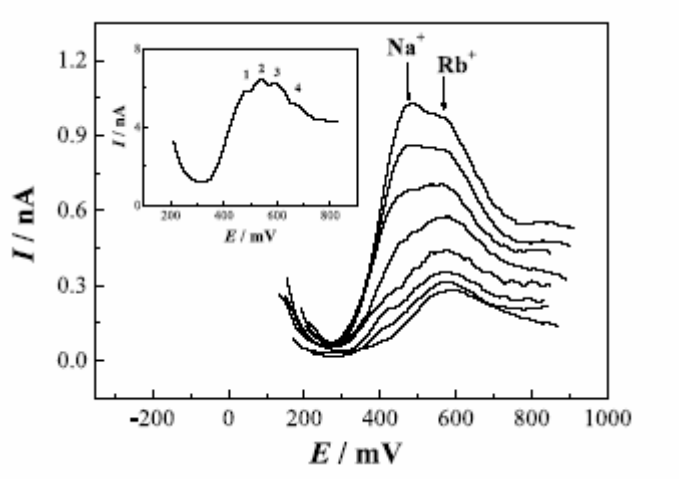


Hücre 2.2 *Çalışmada kullanılan sistem*

Çalışmada dönüşümlü voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametrisi (DPV) kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan alkali metal iyonları; Na^+, Li^+, K^+, Rb^+, Cs^+'dır. Cs^+ iyonu hariç mikro- ve nano-pipetler yardımıyla polarizlenmiş bir W/DCE arayüzünde çok iyi belirlenmiş voltametrik davranışlar görülmüştür (Şekil 2.7). Arayüze ait kompleksleşme reaksiyonlarının (TIC) ve arayüze ait ayrılma (TID) transfer mekanizmalarına uygun olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir.



Şekil 2.7 *Na^+ iyonunun transferi*



Şekil 2.8 *Na^+ iyonunun transferine ait diferansiyel puls voltamogramı.*

Şekil 2.8, Rb^+ iyonunun varlığında Na^+ iyonunun eş zamanlı tayininin gerçekleşebileceğini göstermektedir. Çalışmadan çıkan sonuç, bu ligandın varlığında Na^+ iyonu için bir amperometrik sensör oluşturulabileceğini göstermektedir (Zhan ve ark. 2002).

Mikro ve nano pipetlerin ucunda oluşturulmuş mikro ve nano su/1,2dikloretan arayüzünden alkali metal iyonlarının yardımlı transferleri DB18C6 (dibenzo-18-crown-6) ile sistematik olarak dönşümlü voltametri kullanılarak çalışılmıştır. Bu çalışmada Matsuda tarafından geliştirilen teori, deneysel voltametrik sonuçlara dayanarak, DCE fazındaki DB18C6 ve metal iyonunun birleşme sabitlerini hesaplamak için kullanılmıştır. Alkali metal iyonlarının su/1,2DCE arayüzünden DB18C6 ile yardımlı iyon transferleri için kinetik ölçümler nanopipetler ve mikropipetler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel voltametrik verilerin analizi ile iyonların standart hız sabitleri hesaplanmıştır (Yuan ve Shao 2002).

BPPT (2-benzoil pridin *N*(4)-fenil tiyosemikarbazon) (antimikrobiyal, antifungal ve antitoksik aktiviteli) ve BPET (2-benzoilpridin *N*(4)-etil tiyosemikarbazon)'in su/1,2DCE arayüzünden protonlanmış formlarının transferinin ve bu transfer olayının su fazının pH'ına bağlılığı dönüşümlü voltametri kullanılarak çalışılmıştır. Ligandların protonlanma sabitleri spektrofotometre ile belirlenmiştir. Standart dağılma katsayıları ve ligandların katyonik türlerinin standart Gibbs enerjileri standart transfer potansiyellerinden hesaplanmıştır. Termodinamik parametreler ise iki bileşiğin lipofilisitelerinin kantitatif ve kalitatif ölçümü olarak belirlenmiştir. BPET'in antimikrobiyal aktivitesi dört tür bakteri üzerinde test edilmiş ve *Staphlylococcus aureus* üzerinde etkili olduğu bulunmuştur (Akgemci ve ark.2007).

Bingöl ve ark. (2007) tarafından 4-morfolinoasetofenon tiyosemikarbazon (MAPT) ile bunun Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri hazırlanmıştır. Bu komplekslerin elementel analizler, spektral metotlar (FT-IR, ^{1}H NMR) ve dönüşümlü voltametri ile karakterizasyonu yapılmıştır. Komplekslerin elektrokimyasal davranışları her iki kompleks için de indirgenme proseslerinin merkezlenmiş olduğu metali gösteren DMF ortamında dönüşümlü voltametri ile çalışılmıştır. Redoks reksiyonunun özellikleri, elektrot işlemleri ve komplekslerinin kararlılığı tartışılmıştır. $[Cu(MAPT)_2]Cl_2$ kompleksi Cu(II)/Cu(I) çiftini ve Cu(III)/Cu(II) ile ilgili olan yarı tersinir dalgayı göstermektedir. İndirgenme/yükseltgenme potansiyel değerleri komplekslerin yapısına bağlıdır. Bu komplekslerin antimikrobiyal aktiviteleri S. Aureus, E. coli ve B. subtilis karşısında tayin edilmiştir.

2.2. Çalışmanın Amacı

ITIES çalışmalarında gerçekleşen iyon transfer reaksiyonları, bir anyon ya da katyonun karışmayan her iki sıvı faz arasındaki transferini içerir. Ortamda mevcut olan organik yardımcı maddeler (ligandlar) metal iyonları ile kompleks oluşturarak metal iyonlarının transferlerini kolaylaştırmaktadır. Bu sayede transferi gözlenemeyen iyonların, yardımlı transferleri gözlenebilir hale gelmektedir. Bu noktada, seçici bir kompleksleşme meydana gelebileceği için bu metot amperometrik sensör (Lee ve Girault 2001) oluşturmada kullanılabilir. Bu metot, aynı anda birden fazla iyonu tayin etme imkânı da sağlamaktadır.

Özellikle 2000'li yıllardan önce alkali metal ve toprak alkali metalleri üzerine yapılan çalışmalar, daha sonraları ağır metal iyonları üzerine kaydırılmıştır. Metot toksik ve atık sulardaki mevcut metal iyonlarını tayin etme fırsatı sunmaktadır. Bunun yanında metot farmasotik açıdan önemli olan çok sayıda türün tayininde de kullanılmaktadır. Metotta kullanılacak dönüşümlü voltametriden elde edilecek voltamogramların değerlendirilmesi ve bu değerlendirme sonucu elde edilecek yarı dalga potansiyeli ile farmakolojik aktivite arasındaki ilişki bulunması, bu çalışmaların farmakolojik açıdan da önem kazanmasına neden olmuştur. İlaçların etkisini belirleme açısından da, ITIES'de iyon transfer çalışmaları son yıllarda giderek yaygınlaşmaktadır.

Kompleks oluşturarak trnasferin daha kolay gerçekleşmesini sağlayan tiyosemikarbazon ve türevlerinin tıpta ve kimyada uygulama alanları ve önemi her geçen gün

artmaktadır. Özellikle metal kompleksleri, önemli derecede biyolojik aktiviteye sahip olduğu için farmakolojide ve biyokimyada geniş çalışma alanına sahiptirler.

Tiyosemikarbazonların bazı türevlerinin metallere karşı oldukça şeçici ve oluşturdukları komplekslerin sağlam yapılı olması bunların analitik, anorganik ve fizikokimyada kullanılmalarını sağlamıştır. Bundan dolayı bu çalışmada yeni tiyosemikarbazonların sentezlenmesi ve bunların geçiş metalleriyle verecekleri kompleksleşme reaksiyonlarının dönüşümlü voltametri ve puls voltametrisi metodu ile incelenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca bu çalışmada kullanılacak tiyosemikarbazonlar yeni sentezlenecek ve yapılan çalışmalardan çıkan sonuçlara göre komplekslerin sitokiyometrisi ve oluşum sabiti gibi değerleri elektrokimyasal olarak belirlenmiş olacaktır.

3. MATERYAL VE METOT

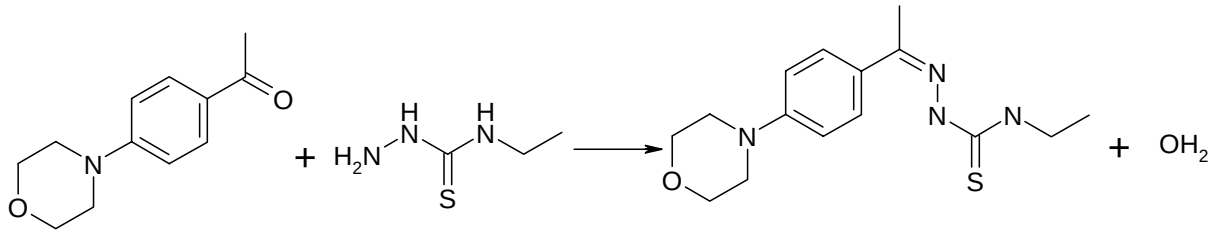
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve Merck, Fluka ve Aldrich firmalarından temin edilmiştir. Sentez aşamasında mutlak saflıkta etil alkol kullanılmıştır.

3.1.1. Ligandların Sentezi

Çalışmada kullanılan birinci ligand; *4-morfolinoasetofenon-4-etil-3-tiyosemikarbazon (MAPET)* literatürden (Atalay ve ark.1998) farklı olarak başka bir metotla sentezlendi (Şekil 3.1).

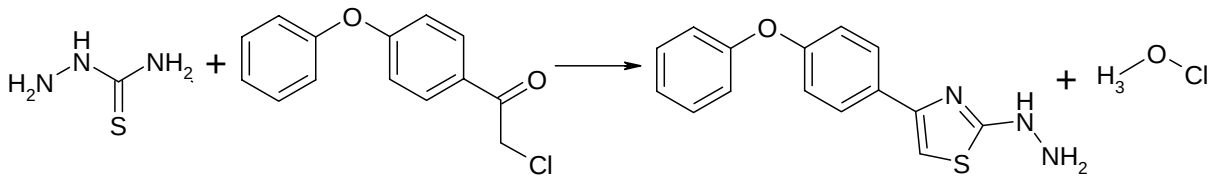
100 mL'lik bir balona, 1,3 g 4-etil-3-tiyosemikarbazit tartıldı ve 20 mL mutlak alkoldeki çözeltisi hazırlandı. 0,78 g 4-morfolinoasetofenonun 20 mL mutlak alkoldeki çözeltisi beherede hazırlandı. Kondanzasyon reaksiyonuna kataliz etkisi yapması için ortama birkaç damla H_2SO_4 ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 1-2 saat karıştırıldıktan sonra çökelek oluşumu gözlendi ve karışım magnetik karıştırıcı ile bir gün boyunca karıştırıldı. Oluşan açık sarı renkteki çökelek, bol miktarda su ile yıkandı ve vakumda kurtuldu; verim %87,4 (1,85 g), mol kütlesi 307 g/mol ($C_{15}H_{26}N_4OS$) ve erime noktası 176-178 °C'dir. Çökelek kloroform ve etil alkolde çözünürken, suda çözünmemektedir. Ligandın ^{1}H-NMR analiz sonuçları Tablo 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 *4-morfolinoasetofenon-4-etil-3-tiyosemikarbazon (MAPET)*

Çalışmada kullanılan ikinci ligand; *2-hidrazinil-4-(4-fenoksifenil)tiazol (HPPT)* (Şekil 3.2) sentezlendi (Adamo ve ark. 2003).

0,5 g 4-(kloroasetil)difenileter'in 15 mL mutlak alkoldeki çözeltisi ve 185 g tiyosemikarbazitin 40 mL sıcak alkoldeki çözeltisi hazırlandı ve 100 mL'lik balona konuldu. Karışım 4 gün reflaks'a bırakıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Çözeltinin bu durumda pH'ına bakıldı ve yaklaşık 5 civarında olduğu görüldü. Çözeltiye 6-7 damla derişik $KHCO_3$ damlatılarak pH'ı 6-7 arasına çekilmeye çalışıldı. Reaksiyonun tamamlandığından emin olduktan sonra balondaki çözücü, kuruluğa kadar uçuruldu; oluşan kırmızı-kahverengi katı bulunduğu ortamda tuz oluşmuş olabileceği düşüncesiyle su ile yıkandı ve kurumaya etüve bırakıldı. Muhtemel mol kütlesi 283 g/mol'dür ($C_{15}H_{13}N_3OS$). Erime noktası 124,5-126,5°C ve verim %87 (0,5965 g) olarak tespit edildi. Madde kloroform ve etil alkolde çözündü, suda ise çözünmedi. Ligandın ^{1}H-NMR analiz sonuçları Tablo 3.1'de verilmiştir.

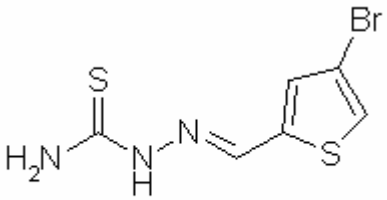


Şekil 3.2 *2-hidrazinil-4-(4-fenoksifenil)tiazol (HPPT)*

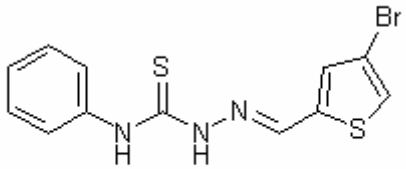
Tablo 3.1 Sentezlenen ligandların **^{1}H-NMR** Sonuçları

^{1}H-NMR Analiz Sonuçları (ppm)	
MAPET	HPPT
8,52 (s, 1H, S=C-*NH*)	8,76 (s, 1H, -C-*NH*)
7,61-7,63 (dd, 2H, -C-CH-*CH*)	7,24-7,59 (m, 5H, -C=*CH*)
6,88-6,90 (dd, 2H, -C-CH-*CH*)	2,25 (s, 2H, -NH-*NH_2*)
3,86 (t, 4H, -O-*CH_2*)	
3,76 (q, 2H, -NH-*CH_2*)	
3,22 (tt, 4H, -N-*CH_2*)	
2,21 (s, 3H, -N-*CH_3*)	
1,30 (t, 3H, -CH_2-*CH_3*)	

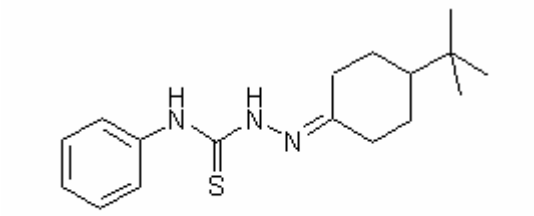
Bu iki ligandın yanı sıra daha önce bölümümüzde sentezlenen, 2-benzoilpridin-4-etil-3-tiyosemikarnazon (BPET), West ve ark. (1999) tarafından önerilen metot kullanılarak sentezlendi ve 4-fenoksifeniloksilohidroksimoilklorit (ketoksim) hazır olarak alındı. Ayrıca, bu çalışmada sentezlenen 4-bromomtiyofen-2-karboksaldehit-tiyosemikarbazon (BTCT), 4-bromomtiyofen-2-karboksaldehit-4-fenil-tiyosemikarbazon (BTCPT), 4-tert-bütilsiklo hekzanon-4fenil-tiyosemikarbazon (TBHPT), 2'-hidroksi-5'-metoksi-asetofenon-4-etil-3-tiyosemikarbazon (ECCAET), 4-aminoantipirin-tiyosemikarbazon (AAPT), 2-metilidol-3-karboksaldehit-4-allil-3-tiyosemikarbazon (MICAT), 4(5)-imidazolkarboksaldehit-tiyosemikarbazon (ICAT) ve 3-metil-1-fenil-2-pirazolin-5-on-tiyosemikarbazon (MPPT) West ve ark. (1999) tarafından önerilen metot kullanılarak ilk defa sentezlendi. Bu ligandlara ait yapılar Şekil 3.3'de verilmiştir.



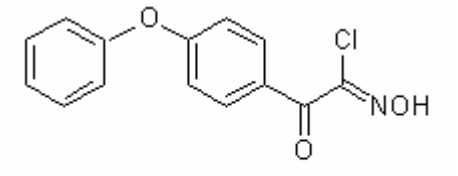
BTCT



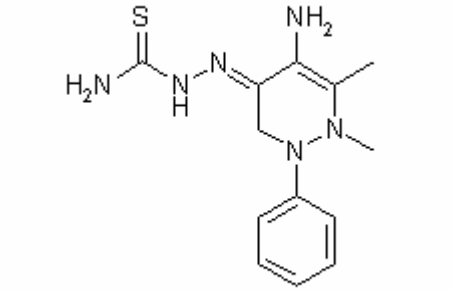
BTCPT



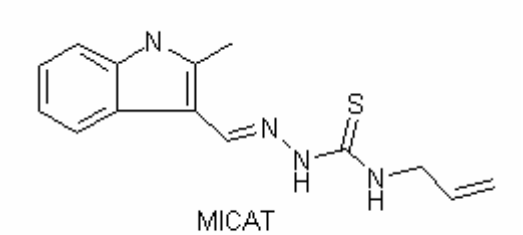
TBHPT



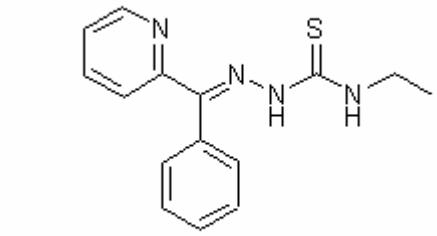
Ketoksim



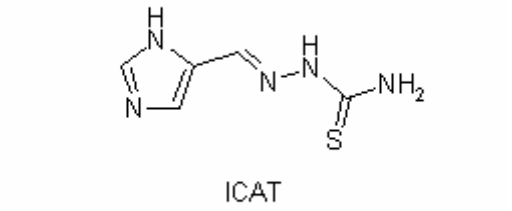
AAPT



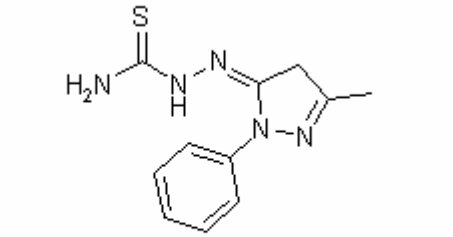
MICAT



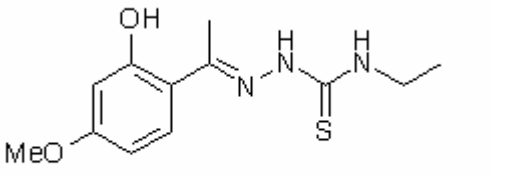
BPET



ICAT



MPPT



HAMET

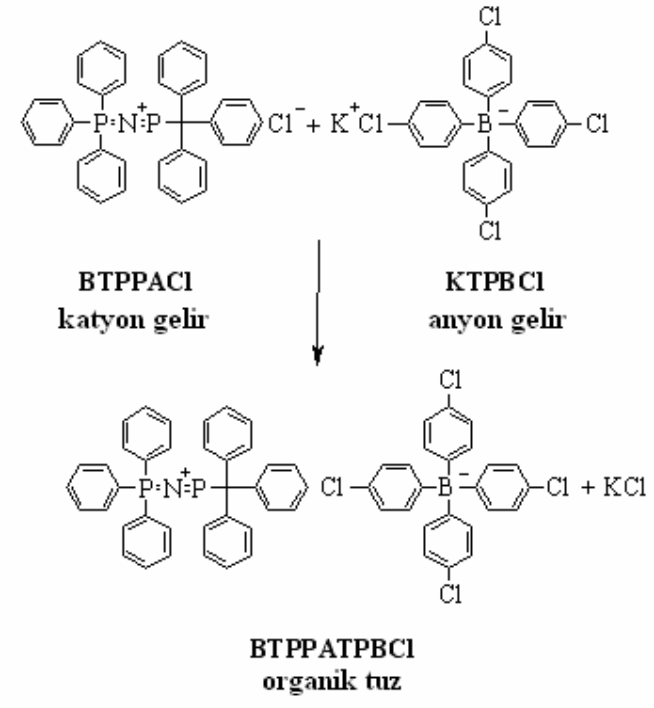
Şekil 3.3 *Sentezlenen diğer tiyosemikarbazon türevleri*

Şekil 3.3'de yardımlı iyon trnasferi gözlenemeyen tiyosemikarbazon türevleri verilmiştir. AAPT, MICAT, ICAT ligandları ITIES sistemlerinde kullanılan organik fazda (1,2-DCE'de) çözünmemiştir. BPET ligandı ise protonlanarak kendi transfer pikini vermektedir. BTCT, BTCPT, ise organik fazda önce çözünmüş, deney esnasında ise çökelek oluşmuş; konsantrasyonun çok düşük olmasından dolayı herhangi bir iyonun transferine yardımcı ligand olarak kullanılamamıştır. TBHPT, MPPT, HAMET ligandları ile çalışılabilecek pikler elde edilememiştir. Ketoksim ise metallerle transfer reaksiyonu vermemiştir. Bundan dolayı yardımlı ion transferleri, yukarıda belirtilen MAPET ve HPPT ligandları ile gerçekleştirilebilmiştir.

3.1.2. Destek Maddesi ve Sentezi

(bis(trifenilfosforanilidin) amonyum tetrakis(4-klorofenil-borat)) BTPPATPBCl;

Çalışmada destek maddesi olarak kullanılan bu organik tuzun (Şekil 3.4) sentezi için, bis(trifenilfosforanilidin) amonyum klorür (BTPPACl) ve potasyum tetrakis(4-klorofenil-borat) (KTPBCl) tuzları 2:1 oranında aseton/su karışımında ayrı ayrı çözüldükten sonra karıştırıldı. Oluşan beyaz çökelek süzüldü. Asetonda kristallendirildi ve vakumda kurutuldu (Lee H.J. 1999).



Şekil 3.4 *BTPPATPBCl yapısı*

3.2. Çözeltilerin Hazırlanması

- **Su fazı:** Hücrede kullanılacak olan deiyonize su bir gün öncesinden organik çözücü (1,2-DCE) ile doyuruldu. Hazırlanan doygun suda destek maddesi (LiCl) çözülerek hücrede kullanılacak olan su fazı elde edildi.

Organik faz:

- Çalışmada organik faz olarak kullanılan organik çözücünün yüksek saflıkta (min. %99,5 G.C. Grade) olmasına dikkat edilmiştir ve organik faz olarak 1,2-dikloroetan (1,2-DCE) kullanılmıştır.

  Deneyin gerçekleştirileceği hücredeki organik çözeltinin hazırlanmasında kullanılan organik çözücüler, bir gün öncesinden su ile doyurulmaya bırakıldı. Hazırlanan bu doygun organik çözücülerle organik destek maddelerinin çözeltileri hazırlandı. Daha sonra da destek maddesini içeren bu çözeltiler, çeşitli konsantrasyonlardaki ligand çözeltilerinin hazırlanmasında çözücü olarak kullanıldı.
- **Metal çözeltileri:** Çalışmalarda kullanılan tüm metal tuzları analitik saflıktadır. Metal çözeltileri, metallerin klorür tuzlarının doygun su fazında çözülmesiyle hazırlandı. Yüksek konsantrasyonlarda (5 veya 10 mM) hazırlanan metal çözeltilerinden gerekli miktarlar alınarak, sisteme enjekte edildi. Çalışmamızda Cu(II), Co(II), Pb(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) ve Hg(II) geçiş metal iyonları kullanılmıştır.

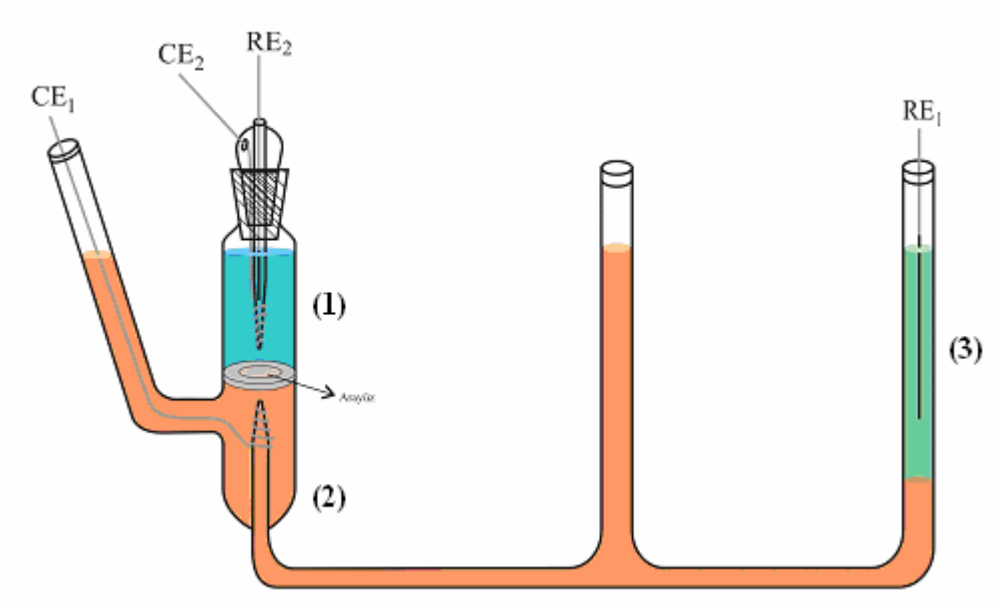
3.3. Kullanılan Aletler

- ✓ Shimadzu 160A UV-VIS spektrofotometresi
- ✓ Crison MicropH 2002 digital pH metre
- ✓ Bruker 400 MHz ^{1}H-NMR
- ✓ Brand mikro pipetler (1-10 µl, 10-100 µl, 20-200 µl, 100-1000 µl, 1-5 ml)
- ✓ 4 terminalli Princeton Applied Research (PAR) marka 263/A2 model potansiyostat/galvanostat cihazı
- ✓ Stoperli birbirine karşı meçli, ışık yolu 10 mm olan kuartz küvetler

- ✓ Erime noktası tayin cihazı
- ✓ Isıtıcılı manyetik karıştırıcı
- ✓ PAR marka Faraday Kafesi
- ✓ Dijital multimetre ve dijital güç kaynağı

3.4. Deney Düzeneği (Elektrokimyasal Hücre)

Çalışmalar çözeltilerle kolaylıkla doldurulabilen Şekil 3.5'de verilen hücre ile gerçekleştirildi (Kontturi ve Murtomaki 1992, Samec 2004).



Şekil 3.5 *ITIES çalışmalarında kullanılan hücrenin şekli*

Şekil 3.5'deki hücre, borosilikat camdan özel olarak imal ettirilmiştir. 2 numaralı bölme (orta bölme) ligandı ve destek madde içeren organik fazı temsil ederken; 1 numaralı bölme transferi gerçekleştirilecek geçiş metal iyonunu ve destek maddeyi ihtiva eden su fazını göstermektedir. "*Arayüz"* olarak gösterilen, 1 ve 2 numaralı bölmelerdeki çözeltilerin arasında arayüz oluşmaktadır. İyon transfer reaksiyonunun gerçekleşeceği bu arayüzün alanı

0,273 cm^2 olarak alındı (Bingöl 2007). 3 numaralı bölmedeki faz ise organik fazın referans sistemini oluşturur.

Sisteme organik faz ve referans çözeltisi ilave edildikten sonra, sistem izlenecek transferin takip edileceği arayüzü (sol bölme) oluşturmak için gerekli su çözeltisi ile doldurulur. Mümkün olduğunca düzlemsel tabakanın elde edilmesinde gerekli ayarlamalar, orta bölmeden mikro şırınga ile yapılır. Ayarlanan hücre, potansiyostat cihazına bağlanır.

4-elektrotlu elektrokimyasal hücrede (Şekil 3.5), iki karşıt ve iki referans elektrot vardır. Elektrotların birer tanesi su fazında, birer tanesi de organik fazda bulunur. Referans elektrotların arasında potansiyel uygulanır. Bu etkiyle aşırı gerilimle yüklenen arayüzden iyon akışı gerçekleşir. İyon akışı ile fazlardaki yük dengesi bozulur. Bu durum elektronötralliğin sağlanması için fazlardaki karşıt elektrotlardan akım geçmesine sebep olur. Sonuçta iyon transferi reaksiyonuna bağlı olarak, bir akım elde edilir ve bu akımdan yararlanarak sıvı/sıvı arayüzlerde yük (iyon) transferi reaksiyonunun karakterizasyonu yapılabilir.

3.5. Elektrotların Eldesi

Karşıt elektrotlar yüksek oranda saf olan 0.2 cm çaplı platin tellerden oluşmaktadır. Platin tel, bek alevinde ısıtılıp asetonla yıkandıktan sonra sisteme yerleştirildi. Referans elektrotlar Ag/AgCl telden oluşmaktadır ve referans elektrotları laboratuvar şartlarında aşağıda açıklandığı şekilde elde edildi (Reymond 1997). Bunun için yüksek saflıkta (>%99,99) olan gümüş tel, istenilen anyonun 0,1 M alkali tuzunu (örneğin LiCl, KCl) içeren çözeltiye daldırılarak birkaç damla uygun türde asit (örneğin HCl) damlatıldı. Güç kaynağına anot olarak gümüş tel bağlandı, daha sonra katot olarak da platin tel tutturularak çözeltiye daldırıldı. Güç kaynağı 6 V'a ayarlanarak sisteme 30 saniye potansiyel uygulandı. Elektroliz sonucunda gümüş telin yükseltgenmesiyle oluşan gümüş iyonlarının, ortamda bulunan anyon (Cl^-) ile oluşturduğu suda çözünmeyen tuz, anot (gümüş tel) üzerine birikir ve tel üzerini gri-siyah tonlarda bir tabaka ile kaplar. Bu işlemler sonunda elde edilen Ag/AgCl teli sistemden çıkartılarak su ile yıkandı ve kurumaya bırakıldı.

3.6. Ligandların Dağılma Katsayılarının Belirlenmesi

Kullanılan ligandların dağılma katsayıları, deneysel olarak tespit edildi. Bilgisayar destekli olarak belirleme işleminde (Tetko ve Tanchuk 2006) 7 farklı program tarafından hesaplanmış değerleri veren yazılım kullanıldı (ALOGP, IALOGp, ABLogP, COSMOFrag, miLogP, KOWWIN, XLOGP). Bilgisayar ortamında elde edilen değerler, nötral su/n-octanol sistemi için hesaplanmıştır. Ancak deneyde kullanılan ortam su/1,2-DCE sistemi olduğu için dağılma katsayısı değerlerinin, su/1,2-DCE sistemine çevrilmesi gerekir. Bunun için, Steyaert ve ark. (1997) tarafından önerilen farklı çözücülerdeki dağılma katsayıları arasında ilişki kuran yaklaşımdan faydalanıldı (Reymond 1998a). Bu geçişte Eşitlik 3.1 kullanılmıştır.

$$\log P_{okt} = 0,92(\pm 0,14)\log P_{1,2-DCE} + 0,95(\pm 0,18) \qquad (3.1)$$

Ligandların dağılma katsayılarının deneysel olarak belirlenmesinde *shake-flask metodu* kullanıldı (Mashru ve ark. 2005). Su ve organik fazları 24 saat 25 ºC'de karşılıklı olarak doyurulduktan sonra organik faza destek maddelesi olarak 10 mM BTPPATPBCl ve su fazına 10 mM LiCl ilave edildi; daha sonra kullanılan ligandın organik fazdaki 1 mM'lık çözeltisi hazırlandı. Hem su fazı hem de organik fazın destek maddeleriyle hazırlanmış çözeltilerinden 5'er mL alınıp bir şişenin içinde karıştırıldı ve 25ºC'de 24 saat çalkalandı. Daha sonra, organik ve su fazının birbirinden iyice ayrılması için çözelti 5 dakika 2000 rpm hızda santifirüj edildi (pH=5,92).

Başlangıçta hazırlanmış organik çözeltiden (ligand +destek maddesi karışımı) ve 24 saat karışan organik çözeltiden (ligand + destek maddesi karışımı) ayrı ayrı 3'er mL alınarak her bir karışımdaki ligand miktarı spektrofotometre ile tayin edildi. Elde edilen değereler Denklem 3.2 kullanılarak dağılma katsayısı hesaplandı. Absorbans değerleri konsantasyon değerleri ile orantılı olduğu için böyle bir eşitlik kullanılmıştır:

$$\log P = \log \frac{C_{org}}{C_{su}} = \log \frac{C_2}{C_1 - C_2} = \log \frac{A_2}{A_1 - A_2} \qquad (3.2)$$

C_1 ; başlangıçta organik fazdaki ligand konsantrasyonu

C_2 ; dağılma sonrasında organik fazdaki ligand konsantrasyonu

A_1 ; başlangıçta organik fazın absorbans değeri

A_2 ; dağılma sonrasında organik fazın absorbans değerini gösterir.

3.7. Çalışmanın Ön Hazırlık Aşaması

3.7.1. Su ve Organik Fazın Destek Maddelerinin Belirlenmesi

Su fazı için LiCl, organik faz için ise BTPPATPBCl tuzları destek maddesi olarak belirlendi. Bu destek maddeleri, polarizasyon aralığının genişliğine ve konsantrasyonlarının bu aralığa etkisine göre belirlenmiştir.

3.7.2. Hücre İçi Referans Maddelerinin Transferleri

Sıvı/sıvı arayüzlerle yapılan çalışmalarda dış kaynaktan bir potansiyel (E) uygulanır ve akım (I) elde edilir. Ancak uygulanan bu potansiyelin, Galvani potansiyeline ($\Delta\phi$) dönüştürülmesi gerekir. Bunun için reaksiyon ortamına referans maddeler eklenir ve bunların potansiyellerinden yararlanarak çevirme işlemi yapılır. Bu maddelere *iç referans maddeler* denir. Bu çalışmada iç referans maddesi olarak, 3 farklı tetraalkilamonyum klorür tuzu olan;

1) Tetrametil amonyum (TMACl),
2) Tetraetil amonyum (TEACl),
3) Tetrapropil amonyum (TPrACl) tuzları kullanılmıştır.

Tersinir olarak transfer olabilen ve standart Galvani transfer potansiyelleri bilinen bu tuz katyonlarının (TMA^+, TEA^+ ve $TPrA^+$), transfer potansiyelleri belirlendi, transfer piklerinin tersinir karaktere sahip olduğu görüldü.

Yapılan deneylerde transfer pikinin (transfer pikiyle örtüşmeyecek ve onu bozmayacak) durumuna en uygun olan referans madde seçildi; kullanılan deney hücresindeki su fazına 0,3mM olacak şekilde referans maddeler eklenip deneyler gerçekleştirildi.

3.7.3. Su Fazının pH'ının Belirlenmesi

Sıvı/sıvı arayüz çalışmalarında kullanılan su fazının pH'ı 2,00-11,00 arasında değiştirildi. Bu değiştirme işlemleri için su fazına LiOH veya HCl eklendi ve pH istenilen değere getirildi. Bu işlemler, yardımlı iyon transferinde kullanılmış olan her iki ligand için ayrı ayrı gerçekleştirildi.

3.8. Yardımlı İyon Transferlerinin Voltametrik Metotla İncelenmesi

MAPET ve HPPT ligandları kullanılarak Cu(II), Co(II), Pb(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) ve Hg(II) geçiş metal iyonlarının yardımlı transferleri dönüşümlü voltametri ile denendi. Çalışma transfer reaksiyonları aşırı metal ve aşırı ligand konsantrasyonlarında gerçekleştirildi. Bu çalışmalar; ligandın ve metalin konsantrasyonları değiştirilerek, farklı tarama hızları için yapıldı. Bu ölçümlerden uygun transfer karakteristiğine sahip olan metal iyonlarının su fazındaki difüzyon katsayısı belirlendi. Ligandların dağılma katsayısı da belirlendikten sonra transfer mekanizması belirlendi ve uygun denklemler aracılığı ile organik fazda oluşan komplekslerin stokiyometrileri ve oluşum sabitleri hesaplandı.

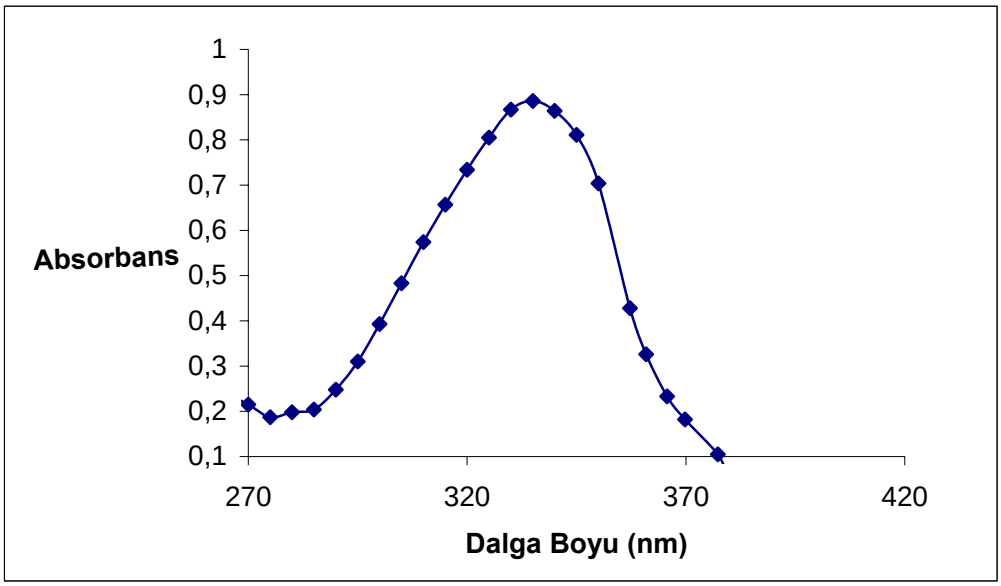
MAPET ile Cd(II) iyonları ve HPPT ile Pb(II) iyonları arasındaki yardımlı iyon transfer reaksiyonları puls voltametrisi ile incelenmiştir. Bunlara ait puls voltamogramları elde edilmiştir; ancak voltamogram analizleri yapılamamıştır, konuyla ilgili çalışmalar devam etmektedir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

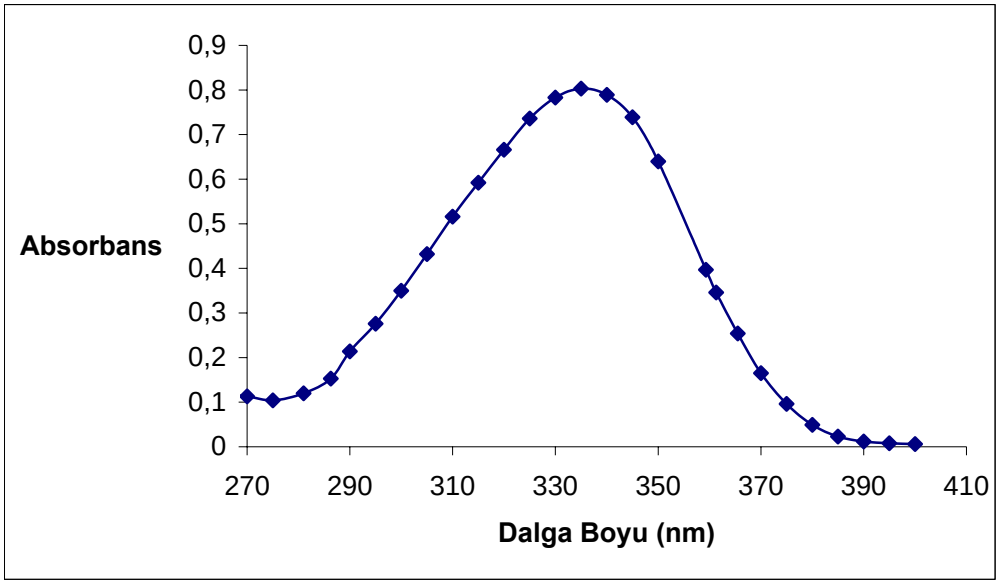
4.1. Ligandların Dağılma Katsayıları

MAPET ve HPPT ligandlarının su/1,2-DCE arayüzünde dağılma katsayıları, shake flask metodu ve uygun yazılımın kullanılmasıyla tespit edildi.

MAPET ligandı için uygulanan shake-flask metodunda elde edilen spektrumlar Şekil 4.1 ve 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.1 *MAPET ligandının dağılma katsayısının belirlenmesindeki metot öncesi absorbans spektrumu*



Şekil 4.2 *MAPET ligandının dağılma katsayısının belirlenmesindeki metot sonrası absorbans spektrumu*

Maksimum absorbansın 335,5 nm olarak belirlendiği bu spektrumdan Eşitlik 3.1.2 kullanılarak MAPET ligandının su/1,2-DCE sisteminde dağılma katsayısı 1,00±0,6 olarak belirlendi (pH=5,92). Ayrıca, MAPPT ligandının yazılım ve solvatokromik yaklaşımla elde edilen su/1,2-DCE sistemindeki dağılma katsayısı 1,4±0,8 olarak hesaplandı. Bu sonuçlar, yazılımla elde edilen değerlerin deneysel verilerle uyum içinde olduğunu göstermiştir.

HPPT ligandının dağılma katsayılarını belirlemek için kullanılan yazılım programından elde edilen sonuçlar (3,64±0,43), bu ligandın su/1,2-DCE arayüzünde dağılma katsayılarının deneysel olarak belirlenemeyeceğini göstermiştir. Çünkü, bu ligandın dağılma katsayısı shake-flask metodunun uygulama sınırları (± 3; Plass 2004) dışında kalmıştır. Bundan dolayı, bu ligandın su/1,2-DCE arayüzünde dağılma katsayısı sadece yazılım kullanılarak belirlendi.

4.2. Çalışmanın Ön Hazırlık Aşamasının Sonuçları

4.2.1. Destek Maddeleri ve Konsantrasyonları

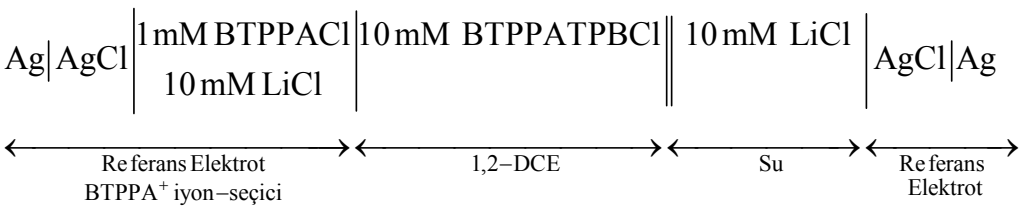
ITIES çalışması için belirlenmiş en uygun polarizasyon aralığına sahip elektrokimyasal sistem Hücre 4.1'de şematik olarak verilmiştir.



Hücre 4.1 *ITIES sistemlerinde kullanılan elektrokimyasal hücre*

Hem çalışmanın yapılmasını kolaylaştıracak kadar geniş aralığa sahip hem de kullanılan Ag/AgCl referans elektrodunun dayanıklı olmasından dolayı çalışmada Hücre 4.1'de verilen elektrokimyasal sistemin kullanılması tercih edildi.

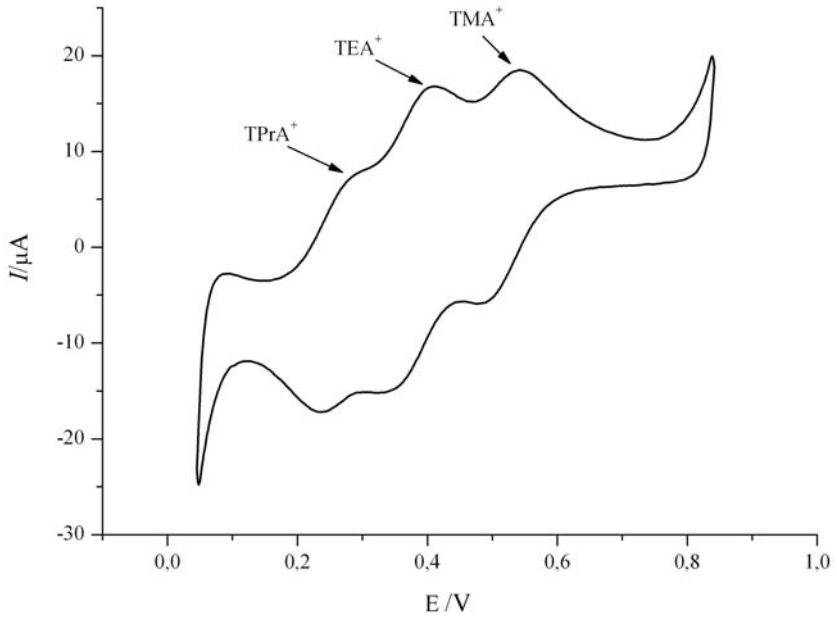
Hücre 4.2'deki elektrokimyasal sistem, çalışmalarda kullanılan temel ITIES hücresidir.



Hücre 4.2 *Çalışmada kullanılan temel ITIES sistemi*

4.2.2 İç Referans Maddesinin Seçimi

İç referans maddelerin transferlerine ait dönüşümlü voltamogram Şekil 4.3'de verilmiştir. Bu voltamogramda görülen pikler, sırasıyla tetrapropil amonyum ($TPrA^+$), tetraetil amonyum (TEA^+) ve tetrametil amonyum (TMA^+) iyonlarına aittir.



Şekil 4.3 *İç referanslara ait dönüşümlü voltamogramlar*

Şekil 4.3'de görüldüğü gibi $TPrA^+$ iyonunun transfer potansiyeli diğer iki iyonun transferinden daha düşük potansiyelde, yani sol tarafta gerçekleşmektedir. Çalışmada incelenecek olan geçiş metal iyonlarının yardımlı transferleri, genellikle yüksek potansiyellerde gözlemlenmiştir. Yani transfer olan metallerin pik potansiyelleri daha sağ tarafta çıkmaktadır. Bundan dolayı $TPrA^+$ iyonu iç referans olarak tercih edildi. Böylece yardımlı iyon transfer piki iç referans pikine göre daha rahat belirlenecektir.

Burada iki referans elektrot arasında uygulanan potansiyel farkın (E) ve potansiyel ölçeğinin, Galvani potansiyel ölçeğine dönüştürülmesi gereklidir. Bu dönüştürmeye, çoğu çözücü sistemlerinde tersinir transfere sahip olan ve standart Galvani transfer potansiyelleri daha önceden bilinen tetrapropilamonyum ($TPrA^+$) gibi bir iç referans transferinin farklı ölçümlerde gerçekleştirilmesiyle ulaşılabilir. Bu durumda,

$$E = \Delta_{\beta}^{\alpha}\phi + E_{ref} \tag{4.1}$$

ifadesi kullanılabilir (Katano ve ark. 2000). E_{ref} ifadesinin karşılığını bulmak için, bu eşitlik $TPrA^+$'nın transferine uygulanır. $TPrA^+$'nın transfer olduğu potansiyel $E_{1/2,T\,\mathrm{Pr}A^+}$ olarak düşünülürse, bu noktadaki Galvani potansiyel $TPrA^+$'nın Galvani transfer potansiyeline ($\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_{1/2,T\,\mathrm{Pr}A^+}$) eşit olur. Bu durumda,

$$E_{1/2,T\,\mathrm{Pr}A^+} = \Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_{1/2,T\,\mathrm{Pr}A^+} + E_{ref} \tag{4.2}$$

eşitliği yazılabilir. Son eşitlikteki E_{ref} değeri, Eşitlik 4.1'de kullanılırsa,

$$E = \Delta_{org.}^{su}\phi + E_{1/2,T\,\mathrm{Pr}A^+} - \Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_{1/2,T\,\mathrm{Pr}A^+} \tag{4.3}$$

ifadesi elde edilir. Bu eşitlik z_i yüküne sahip bir i iyonu için düzenlenir ve iyonun transfer olduğu potansiyel düşünülürse ($E = E_{1/2,i}$), sonuç olarak aşağıdaki eşitlikler elde edilir (Zhan 2003).

$$E_{1/2,i} = \Delta_{org.}^{su}\phi_{1/2,i} + E_{1/2,T\,\mathrm{Pr}A^+} - \Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_{1/2,T\,\mathrm{Pr}A^+} \tag{4.4}$$

$$E_{1/2,i} - E_{1/2,T\,\mathrm{Pr}A^+} = \Delta_{org.}^{su}\phi_{1/2,i} - \Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_{1/2,T\,\mathrm{Pr}A^+} \tag{4.5}$$

$E_{1/2,i}$ ve $E_{1/2,T\,\mathrm{Pr}A^+}$ değerleri deneysel olarak elde edilen voltamogramlardan okunur. Genellikle uygulamalarda, eşitliğin sağ tarafındaki $TPrA^+$ iyonunun Galvani transfer potansiyeli ($\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_{1/2,T\,\mathrm{Pr}A^+}$) yerine formal Galvani transfer potansiyeli ($\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi^{0'}_{T\,\mathrm{Pr}A^+}$) tercih edilir. Bunun için, tersinir iyon transfer reaksiyonları için kullanılan ve formal Galvani transfer potansiyeli ile Galvani transfer potansiyeli arasındaki ilişkiyi veren Eşitlik kullanılır (Girault ve Schiffrin 1989).

$$\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_{1/2,i} = \Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_i^{0'} - \frac{RT}{z_i F}\ln\xi \tag{4.6}$$

Eşitlik 4.6'daki son terim, $\xi = (D_i^o / D_i^w)^{1/2}$ şeklinde verilir ve *i* türünün fazlardaki difüzyon katsayılarının oranıdır. ITIES çalışmalarında genellikle bu terime Walden kuralı uygulanmaktadır. Bu kurala göre, bir maddenin iki faz arasındaki difüzyon katsayılarının oranı, çözücülerin viskozitelerinin oranıyla ters orantılıdır (Eşitlik 4.7). Örneğin, su/1,2-DCE için bu değer 1,12 olarak alınır (Tomaszewski ve ark. 1999).

$$\left(\frac{D_i^o}{D_i^w}\right) = \left(\frac{\eta^w}{\eta^o}\right) \tag{4.7}$$

4.6 ve 4.7 eşitlikleri birleştirilerek , Eşitlik 4.5'de her iki iyon (*i* ve $TPrA^+$) için de uygulanırsa, düzlemsel yüzeyler için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$\Delta_o^w\phi_i^{0'} = E_{1/2,i} - E_{1/2,T\,\mathrm{Pr}\,A^+} + \Delta_{\beta}^{\alpha}\phi^{0'}{}_{1/2,T\,\mathrm{Pr}\,A^+} + (\frac{1}{z_i} - 1)\frac{RT}{F}\ln\xi \tag{4.8}$$

Sonuç olarak, voltamogramlardan elde edilen yarı dalga transfer potansiyelleri ($E_{1/2,i}$ ve $E_{1/2,T\,\mathrm{Pr}\,A^+}$) ve iç referansın formal Galvani transfer potansiyeli kullanılarak transfer olan iyona ait formal Galvani transfer potansiyeli tespit edilebilir. Ancak iç referans maddesinin konsantrasyonu çok düşük olduğundan, iç referansın formal Galvani transfer potansiyel değeri olarak, standart Galvani transfer potansiyel değeri alınabilmektedir (Sun ve Vanysek 1990, Zhang ve ark. 2003).

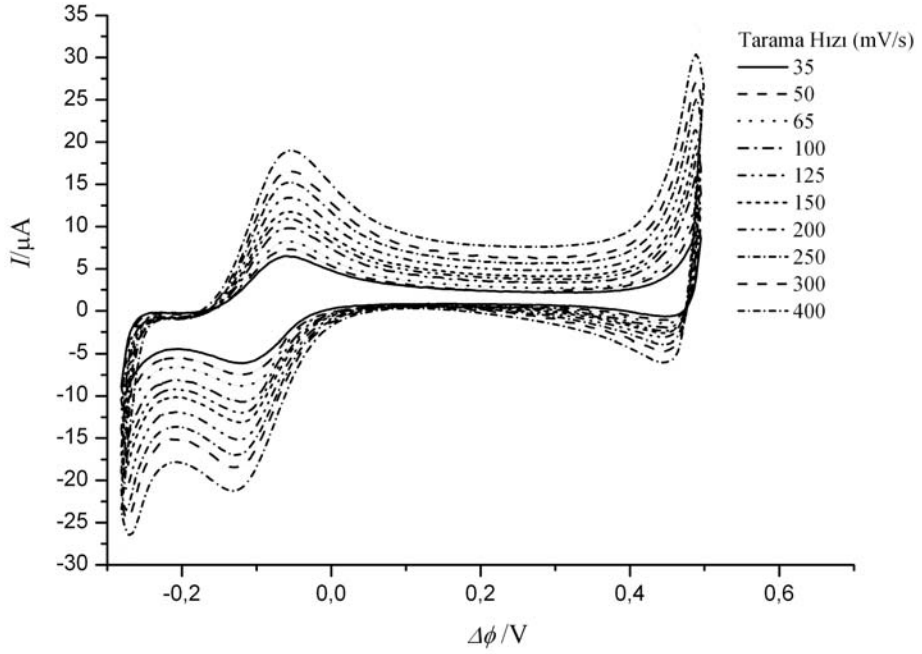
Birçok çalışmada voltamogramların çizilmesinde uygulanan potansiyel değeri (E) yerine, Eşitlik 4.1'e göre hesaplanan Galvani potansiyel farkı ($\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi$) tercih edilir. Bunun için, kullanılan iç referansa göre E_{ref} değeri hesaplanır ve referans değer olarak alınır.

Bu kısma kadar verilmiş olan standart Gibbs transfer enerjisleri saf çözücüler arası transferi temsil eder. Bununla birlikte, karşılıklı olarak doyurulmuş çözücüler arasında transferi ifade etmek için de, standart Gibbs dağılma enerjisi ifadesi kullanılır. Ancak su/1,2-DCE gibi düşük karışma oranına sahip çözücü sistemlerinde, transfer olan iyon organik fazdayken mevcut su molekülleri tarafından sarılamazlar. Bundan dolayı, standart Gibbs transfer enerjisi, standart Gibbs dağılma enerjisine eşit kabul edilir (Petty 1993).

Ölçümlerden elde edilen potansiyelleri (E), Galvani potansiyellerine ($\Delta\phi$) çevirmek için, 0,3 mM $TPrA^+$ iyonuna ait transfer potansiyeli ($E_{1/2,\,T\mathrm{Pr}A^+}$) analizle belirlendi ve Eşitlik 4.9'de yerine konuldu. $TPrA^+$ iyonunun formal Galvani transfer potansiyeli ($\Delta_\beta^\alpha\phi^{0/}_{T\mathrm{Pr}A^+}$), -91 mV olarak alınarak i iyonuna ait formal Galvani tarnsfer potansiyel değerleri hesaplandı (Yuan ve ark. 2002).

$$\Delta_{org.}^{su}\phi_i^{o'} = E_{1/2,i} - E_{1/2,\,T\mathrm{Pr}A^+} + \Delta_{org.}^{su}\phi_{T\mathrm{Pr}A^+}^{o'} + \left(\frac{1}{z_i} - 1\right)\frac{RT}{F}\ln\xi \qquad (4.9)$$

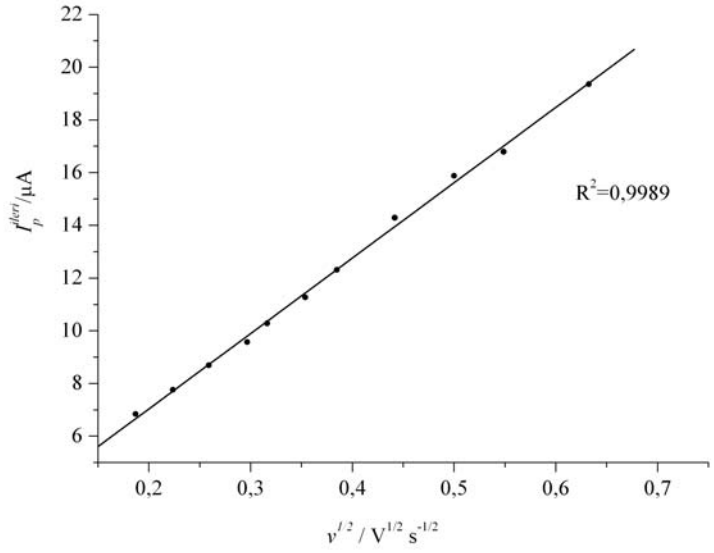
$TPrA^+$ iyonunun tersinir transfer karakterizasyonunu doğrulamak için, farklı konsantrasyonlarda ve tarama hızlarında deneyler yapıldı. Farklı tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.4 *$TPrA^+$ iyonunun farklı tarama hızlarındaki tersinir transferi ($\Delta_\beta^\alpha\phi^{0/}_{T\mathrm{Pr}A^+}$ = -91 mV)*

Şekil 4.4'de görüldüğü gibi, Galvani transfer potansiyeli ($\Delta_o^w\phi^{1/2}_{T\mathrm{Pr}A^+}$) tarama hızıyla değişmemiştir (-91 mV). Transfer pik potansiyel farkı ($\Delta(\Delta_o^w\phi_p)$) 59±3 mV olarak analiz

edilmiştir. Ayrıca, taramaya ait ileri pik akımı (i_p^{ileri}) tarama hızının karekökü ile doğrusal olarak değişmektedir (Şekil 4.5). Bu sonuçlardan $TPrA^+$ iyonunun transferinin tersinir karakterde olduğunu söyleyebiliriz (Bingöl 2007).



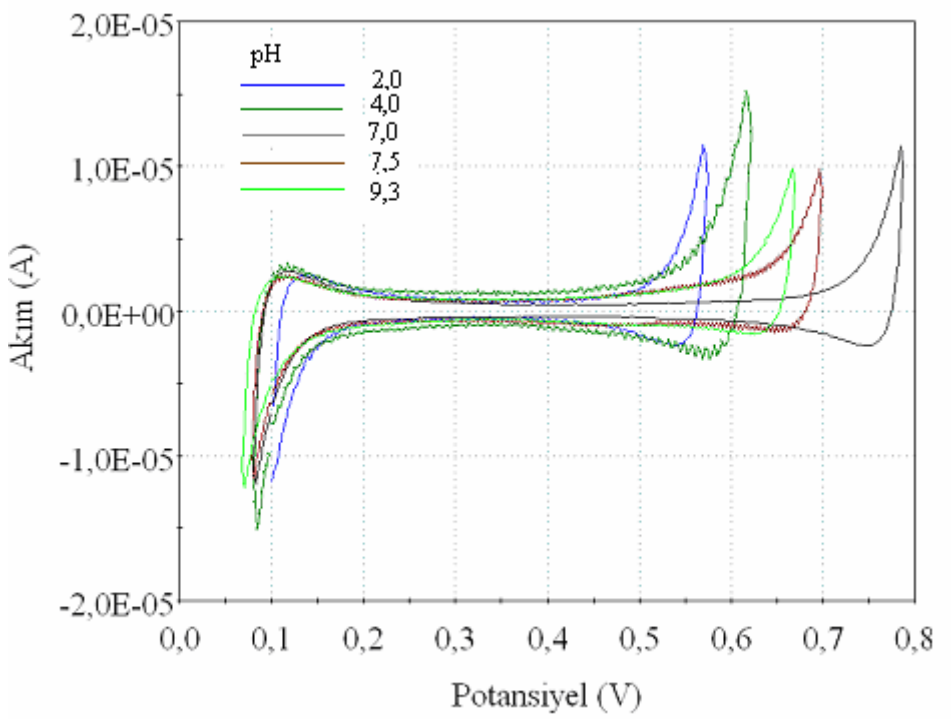
Şekil 4.5 *$TPrA^+$ iyonunun ileri tarama akımının tarama hızıyla değişimi*

4.2.3. Su Fazının pH'ı

Su fazının pH'ı 2 ile 11 arasında değiştirildi ve su fazının pH'ı ligandın transfer olmadığı değere ayarlandı (Blake ve ark. 2002).

Çalışmada MAPET ligandını ihtiva eden sistemde elde edilen 5 farklı pH'a ait voltamogramlar, Şekil 4.6'da verilmiştir (x=10 mM). pH değişimiyle polarizasyon aralığının değiştiği görüldü. Nötral bölgeye göre asidik ve bazik bölgede polarizasyon aralıkları daha dar olarak gözlenmiş, pH 4 ile 7 arasında ise polarizasyon aralıklarında herhangi bir değişim gözlenmemiştir; pH 7 civarında en geniş aralık elde edilmiştir. Çalışmada kullanılan su fazının (10 mM LiCl ve transfer olacak geçiş metal iyonunun klorür tuzunu içeren su fazı)

pH'ı, 5,80-5,90 arasındadır. Bundan dolayı, yaptığımız çalışmalarda su fazının pH'ını ayarlamaya ihtiyaç duyulmadı.



Şekil 4.6 *MAPET ligandı içeren ve Hücre 4.3'de verilen elektrokimyasal sistemde, farklı pH'larda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (x=10 mM; v = 50mV/s)*

4.3. Yardımlı İyon Transferlerinin Voltametrik Sonuçları

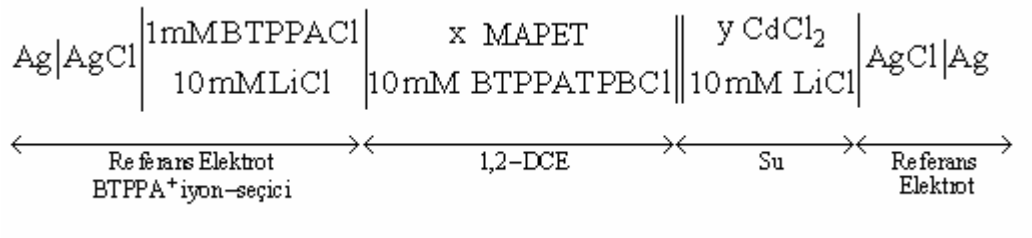
Cu(II), Co(II), Pb(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) ve Hg(II) iyonları ile farklı tiyosemikarbazonlar arasında oluşan yardımlı iyon transfer reaksiyonları, farklı şartlarda, dönüşümlü voltametri ve puls volatmetrisi ile incelendi. Transfer mekanizmaları belirlendi. Elde edilen sonuçlar, kullanılan tiyosemikarbazon türevine göre başlıklar halinde verilmiştir.

4.3.1. MAPET ile Yardımlı İyon Transferi

Organik fazda iyonofor olarak MAPET ligandının kullanıldığı deneylerde, su/1,2-DCE arayüzünden geçiş metal iyonlarının çeşitli yardımlı transfer pikleri gözlendi. Bunlardan, Cd(II) iyonunun yardımlı transferi, dönüşümlü voltametriyle analiz edilebilmiş; Pb(II), Hg(II), Zn(II) ve Cu(II) iyonlarının verdiği pikler ise analiz edilememiştir. Co(II) ve Ni(II) iyonları için yapılan denemelerde ise herhangi bir pik görülmemiştir.

4.3.1.1. Cd(II) İyonunun MAPET ile Yardımlı Transferi

Cd(II) iyonunun su/1,2-DCE arayüzünden yardımlı transferini incelemek için kullanılan elektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi, Hücre 4.3'de verilmiştir.



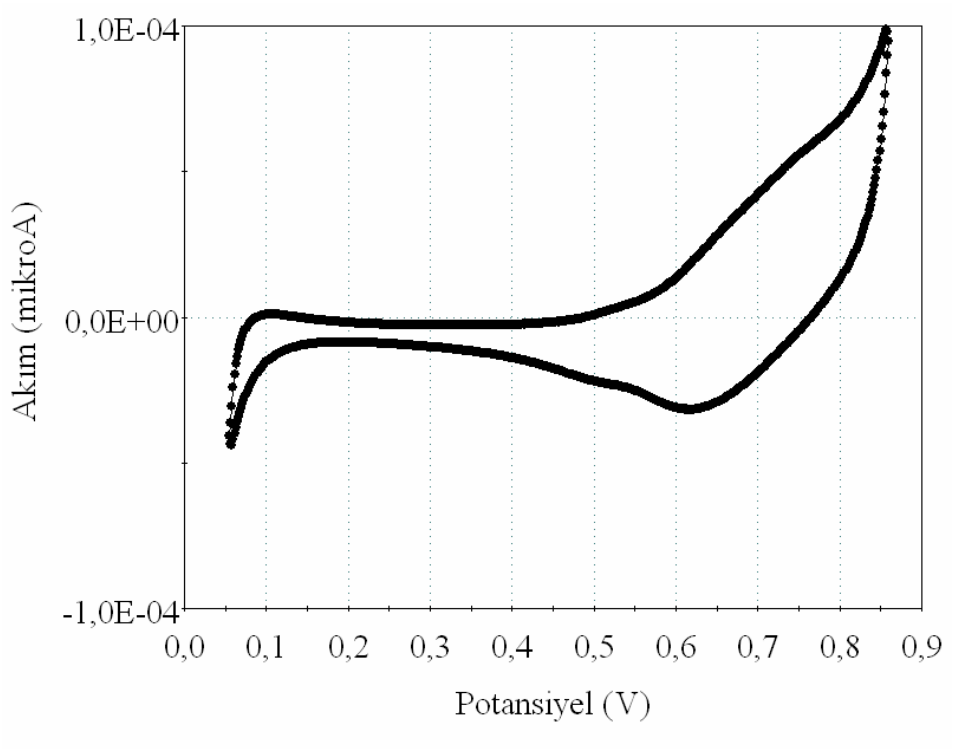
Hücre 4.3 *Cd(II) iyonunun yardımlı transferinde kullanılan elektrokimyasal hücrenin şematik gösterilişi*

(x ve y sırasıyla ligand ve metal konsantrasyonunu ifade etmektedir.)

Hücre 4.3'de, aşırı ligand ve aşırı metal konsantrasyonlarında çalışmalar gerçekleştirildi.

- *Aşırı metal konsantrasyonu;*

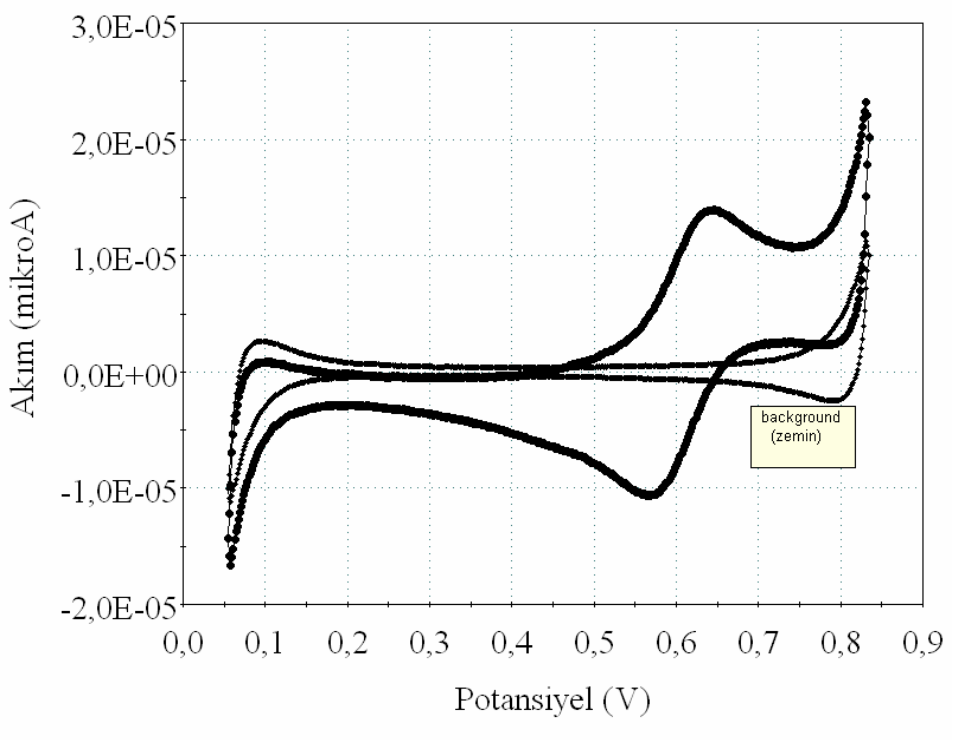
Aşırı metal konsantrasyonlarında yapılmış yardımlı iyon transfer çalışması bozulmuş pik vermiştir (Şekil 4.7). Elde edilen pikin bu şekilde bozulması, yüksek miktarda iyon transferiyle oluşan ohmik bozulmayla açıklanabilir (Shenburn ve ark. 2003).



Şekil 4.7 *Aşırı metal konsantrasyonunda Cd(II) iyonunun yardımlı transferine ait voltamogram (x=2,5mM y=10mM v=50 mV/s; v tarama hızını ifade etmektedir*)

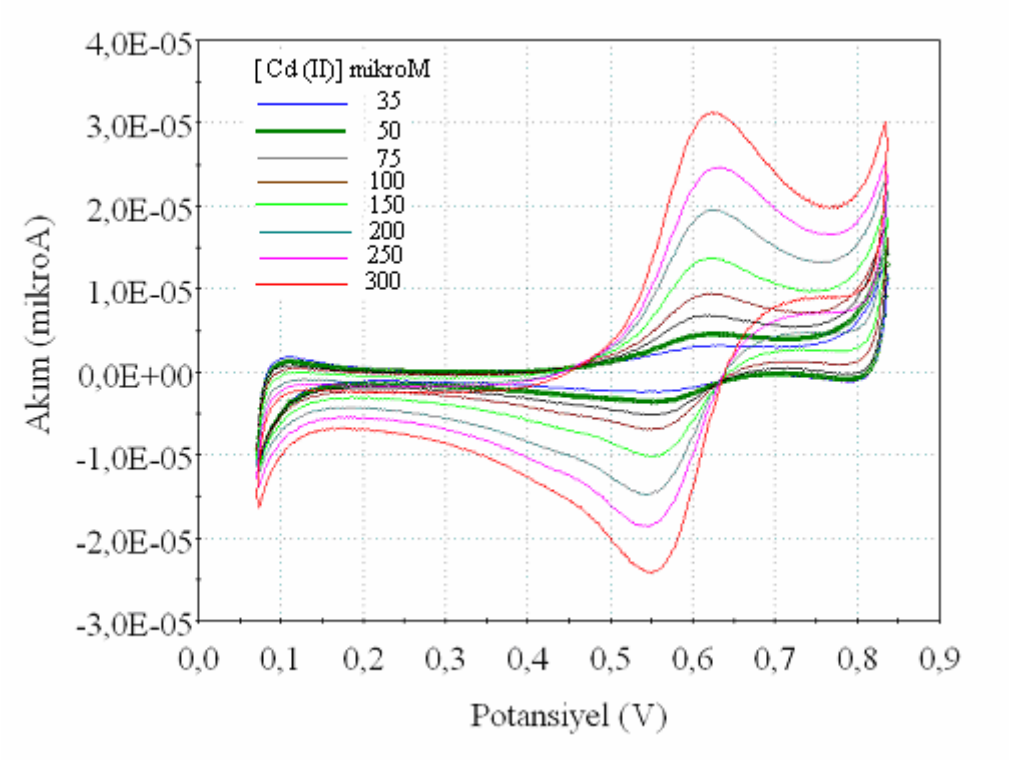
- *Aşırı ligand konsantrasyonu;*

Aşırı ligand konsantrasyonu ile yapılan deneylerde yardımlı iyon transferine ait pik Şekil 4.8'de verilmiştir.



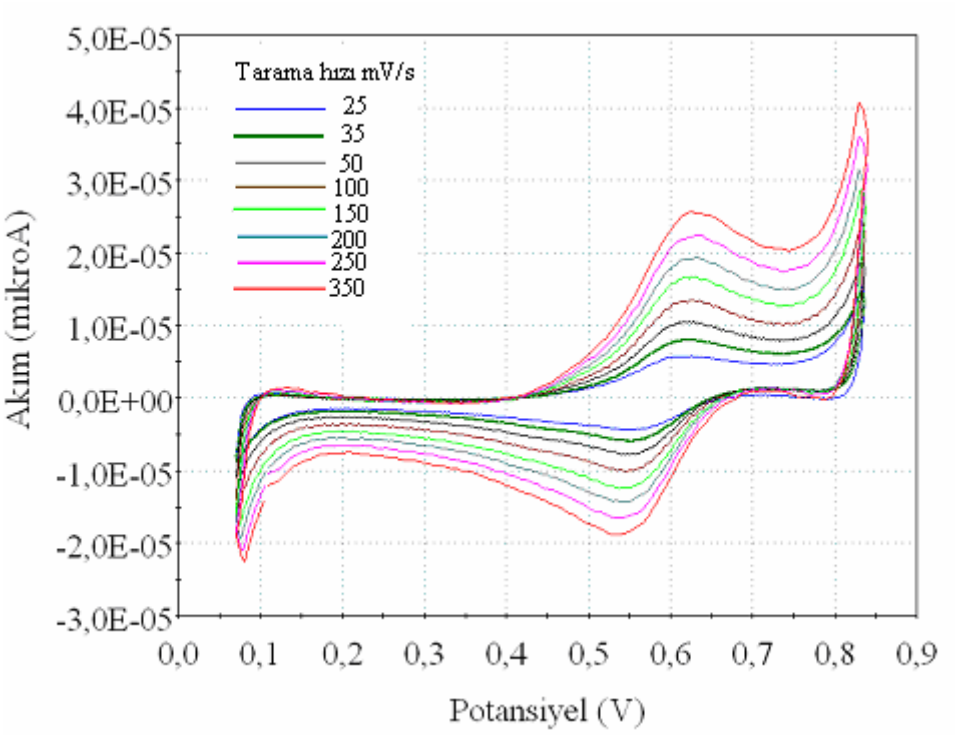
Şekil 4.8 *Aşırı ligand konsantrasyonunda, Cd(II) iyonunun su/1,2-DCE arayüzünden MAPET ile yardımlı transferi ve zemin (background) voltamogramları (x=10 mM ve y=150 μM; v=50 mV/s)*

Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'den görülebileceği gibi, Cd(II) iyonun MAPET ligandı ile yardımlı transferi, aşırı ligand konsantrasyonunda voltametrik analize uygun pikler vermektedir. Bundan dolayı su/1,2-DCE arayüzünden Cd(II) iyonunun yardımlı iyon transfer piki, aşırı ligand konsantrasyonunda detaylı olarak incelendi. Cd(II) iyonunun MAPET ile yardımlı transferinin karakterizasyonunu yapabilmek için, reaksiyon farklı tarama hızlarında ve farklı metal konsantrasyonlarında dönüşümlü voltametriyle incelendi. Bunun için, ligand konsantrasyonun aşırı alındığı durumda (15 mM) metal konsantrasyonu 35 ile 300 μM arasında değiştirildi. Elde edilen voltamogram Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9 *Farklı Cd(II) konsantrasyonlarındaki voltamogramlar (x=15 mM; v=50 mV/s)*

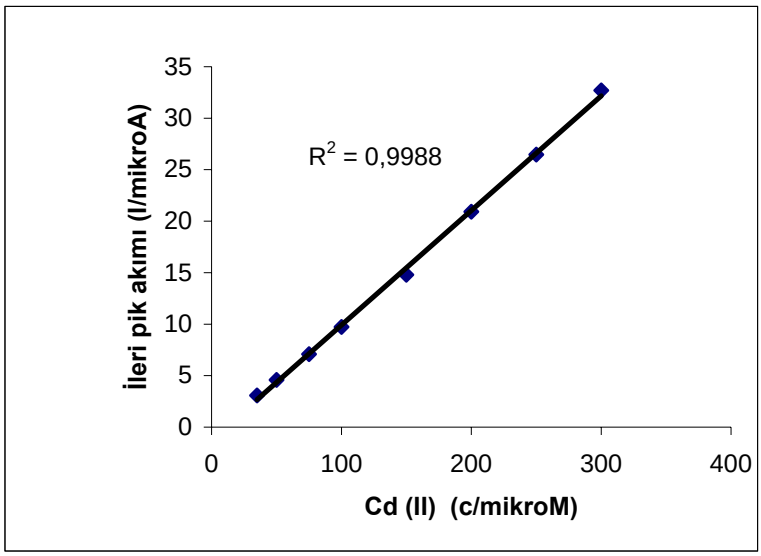
25 ile 350 mV/s arasındaki tarama hızlarında gerçekleştirilen yardımlı iyon transfer reaksiyonlarından elde edilen dönüşümlü voltamogramlar, Şekil 4.10'da verilmiştir.



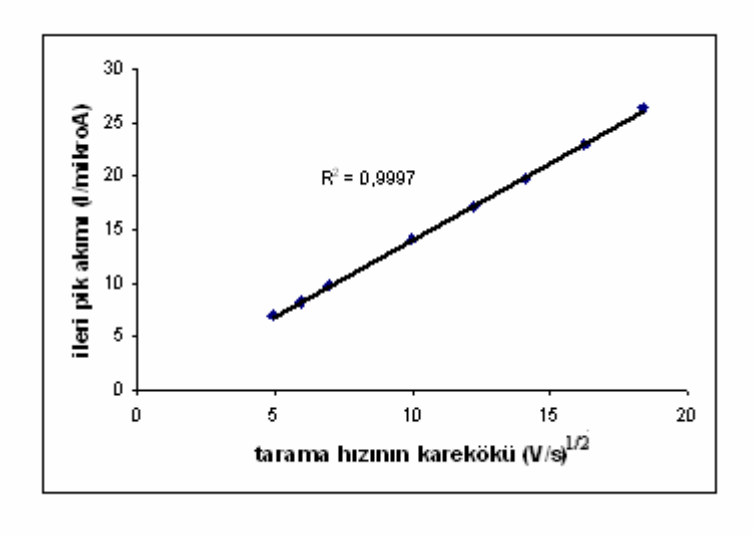
Şekil 4.10 *Cd(II) iyonunun farklı tarama hızlarındaki yardımlı iyon tansferine ait voltamogramlar (x=15 mM; y=100 µM)*

Şekil 4.9 ve 4.10'daki voltamogramlar için gerekli analizler *Power Suit* programıyla yapıldı. Hem metal konsantrasyonundan hem de tarama hızından bağımsız olan yardımlı iyon transferinin Galvani transfer potansiyeli ($\Delta_o^w\phi^{1/2}_{Cd(MAPET)_s^{2+}}$), Eşitlik 1.8.11'in kullanılmasıyla 0,608±0,005 V olarak belirlendi. Bu sonucun Eşitlik 1.8.9'da kullanılması ile Cd(II) iyonunun yardımlı iyon transferinin formal Galvani transfer potansiyeli, ($\Delta_o^w\phi^{0'}_{Cd(MAPET)_s^{2+}}$) 0,609±0,005 V olarak hesaplandı.

Şekil 4.9'da, Cd(II) iyonunun konsantrasyonunun değiştirilmesiyle elde edilen voltamogramdaki ileri pik akımları (i_p^{ileri}) ile metalin başlangıç konsantrasyonları arasında çizilen grafik, Şekil 4.11'de verilmiştir. Bu grafikten görüldüğü gibi ileri pik akımı metalin başlangıç konsantrasyonuyla doğru orantılı olarak değişmektedir. Ayrıca Şekil 4.10'da verilen dönüşümlü voltamogramdan elde edilen ileri pik akımı değerleri (i_p^{ileri}) ile tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) arasında çizilen grafik Şekil 4.12'de verilmiştir. Bu grafikte de ileri pik akımının tarama hızının karekökü ile doğru orantılı olarak değiştiği görülmektedir.



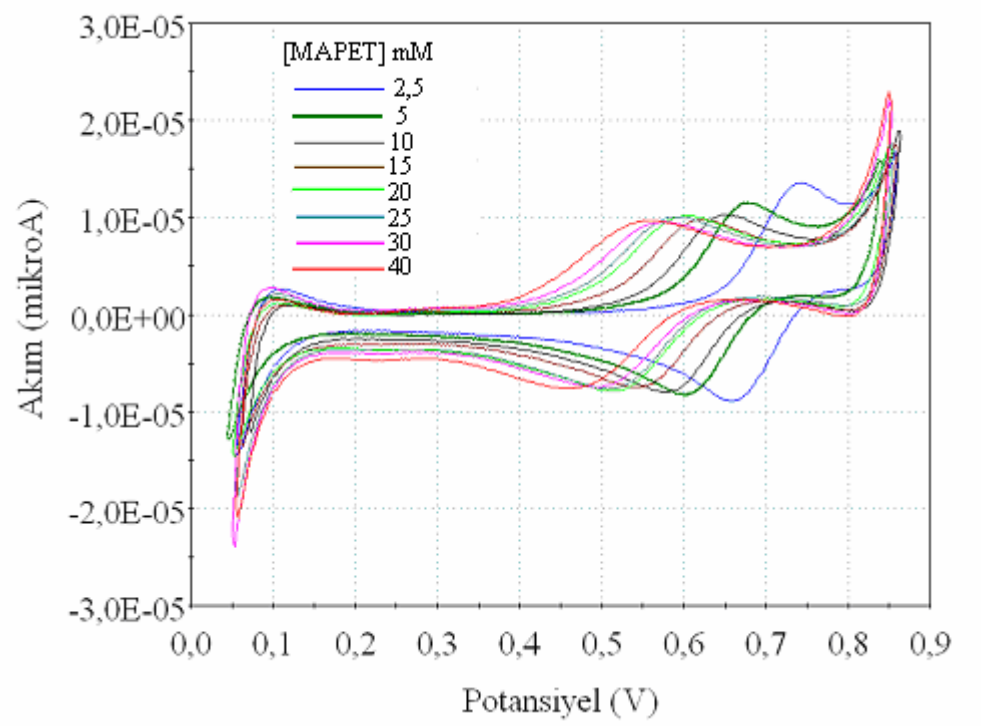
Şekil 4.11 *MAPET ligandı ile Cd(II) iyonunun su/1,2-DCE arayüzünden yardımlı transferlerinden elde edilen voltamogramlardaki ileri pik akımının (i_p^{ileri}) metalin başlangıç konsantrasyonuyla değişimi*



Şekil 4.12 *MAPET ligandı ile Cd(II) iyonunun su/1,2-DCE arayüzünden yardımlı transferlerinden elde edilen voltamogramlardaki ileri pik akımının (i_p^{ileri}) metalin tarama hızıyla değişimi*

Elde edilen bu sonuçlar Cd(II) iyonunun su/1,2-DCE arayüzünden MAPET ile yardımlı transferinin, tersinir karakterlere sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, MAPET ligand konsantrasyonu aşırı olduğu için yardımlı iyon transfer reaksiyonu Cd(II) iyonunun difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Farklı metal konsantrasyonu taramasında elde edilen ileri pik akımlarından faydalanarak, Cd(II) iyonunun su fazındaki difüzyon katsayısı, Eşitlik 1.8.12 (Randles-Sevcik eşitliği) ile $(2,13\pm0,25)\times10^{-6}$ cm^2 s^{-1} olarak hesaplandı. Allen J. Bard Cd(II)'ın difüzyon katsayısını $7,0\times10^{-6}$ cm^2 s^{-1} olarak belirlemiştir (Bard ve Faulkner 2001). Literatürdeki çalışmalarda Cd(II) iyonuna ait difüzyon katsayısı, polarografik metotla 1.5×10^{-6} cm^2 s^{-1} (Šušić ve ark.1973), ve $7,0\times10^{-6}$ cm^2 s^{-1} (Macero ve ark. 1964), dönüşümlü voltametri metoduyla $6,8\times10^{-6}$ cm^2 s^{-1} (Bingöl 2007, Nepomnyashchii ve ark. 2008) olarak tespit edilmiştir. Cd(II) iyonuna ait deneysel bulduğumuz difüzyon katsayısının literatürle uyumlu olduğu görülmektedir.

Metal konsantrasyonunun ve tarama hızının yardımlı iyon transferine etkisi incelendi; transferin tersinir iyon karakterizasyonuna sahip olduğu anlaşıldı. Daha sonra, yardımlı iyon transferine ligand konsantrasyonunun etkisi de incelendi. Bunun için, metale göre aşırı miktarda alınan ligand konsantrasyonu 2,5 ile 40 mM arasında değiştirildi (Şekil 4.13).



Şekil 4.13 *Cd(II) iyonunun MAPET ligandı ile yardımlı transferine aşırı ligand konsantrasyonunun etkisi (y=100 µM; v=50 mV/s)*

Ligand konsantrasyonun arttırılmasıyla, yardımlı iyon transferi için daha az enerji gerektiği ve transfer pikinin daha düşük Galvani potansiyel değerlerine kaydığı görüldü (maviden kırmızıya doğru). 40mM'a kadar MAPET ligandını çalışmak yeterli görülürken, 2,5 mM'dan daha düşük konsantrasyonlarda ise iyon transfer reaksiyonu polarizasyon aralığının pozitif sınırı ile örtüşmektedir (Şekil 4.13).

Dağılma katsayısı 1,004±0,6 olarak belirlenen MAPET ligandının yüksek derecede hidrofobik olmasından dolayı, yardımlı iyon transfer reaksiyonunun TIC mekanizmasına göre gerçekleştiği öngörüldü. Yani, yardımlı iyon transfer reaksiyonu,

$$Cd^{2+}(aq) + MAPET(o) \leftrightarrow Cd(MAPET)_s^{2+}(o) \qquad (4.10)$$

şeklinde gösterilebilir.

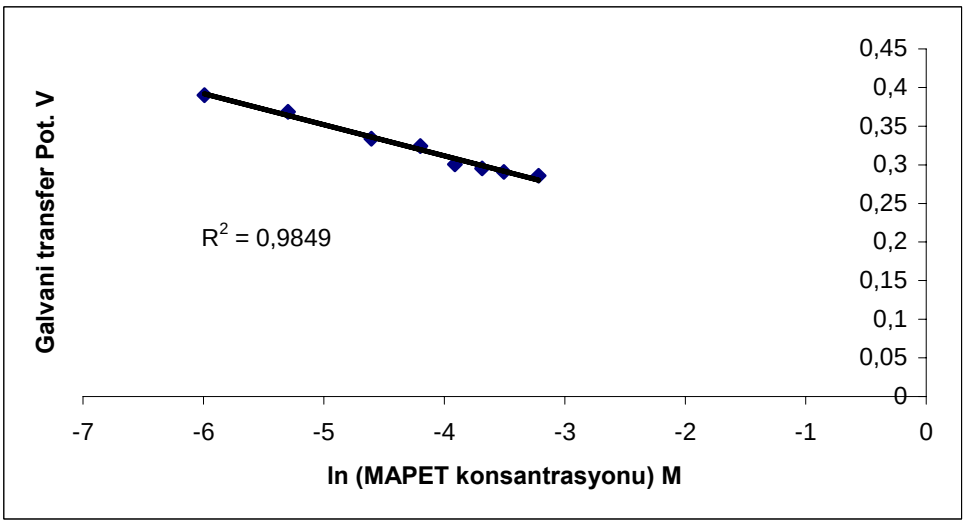
TIC mekanizmasına ait aşırı ligand konsantrasyonu içeren sistemlerde geçerli olan ve Galvani transfer potansiyelinin ligand konsantrasyonuyla değişimini veren Eşitlik 4.11 kullanılarak,

Cd(II) iyonun su/1,2-DCE arayüzünden MAPET ligandı ile yardımlı iyon transfer mekanizmasının,TIC mekanizmasına uyduğu doğrulandı. Aşağıdaki eşitlikte bulunan, yalın Cd(II) iyonunun Galvani formal transfer potansiyeli $(\Delta_{org.}^{su}\phi_{Cd^{2+}}^{0'})$ 0,535 V olarak (Lagger ve ark. 1998), su/1,2-DCE için $\xi = (D^{1,2-DCE} / D^{su})^{1/2}$ değeri Walden kuralına göre 1,12 olarak alındı (Tomaszewski ve ark. 1999).

$$\Delta_{org.}^{su}\phi_{Cd(MAPET)_j^{2+}}^{1/2} = \Delta_{org.}^{su}\phi_{Cd^{2+}}^{0'} - \frac{RT}{2F}\ln\left(\sum_{j=1}^{s}\beta_j^o (c_{MAPET}^*)^j\right) \qquad (4.11)$$

Farklı ligand konsantrasyonlarında belirlenen Galvani yarı dalga transfer potansiyeli ile ligand konsantrasyonu arasında grafik çizildi (Şekil 4.14). TIC mekanizmasına ait eşitliğe uygun noktalar veren bu grafiğin analizinden elde edilen regresyon eşitliği, Denklem 4.12'de verilmiştir.

$$\Delta_{org.}^{su}\phi_{Cd(MAPET)_s^{2+}}^{1/2} = 0{,}0403(\pm 0{,}0098) - 0{,}1504(\pm 0{,}0023)\ln({}^{*}c_{MAPET}^{o}) \qquad (4.12)$$



Şekil 4.14 *Galvani transfer potansiyelinin MAPET konsantrasyonuna bağlılığı*

4.11 ve 4.12 eşitliklerinden faydalanarak TIC mekanizması sonucu organik fazda oluşan kompleksin stokiyometrisi ve toplam oluşum sabiti, sırasıyla Şekil 4.14'deki grafiğin eğiminden ve kaymasından hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1 *Su/1,2-DCE arayüzünden MAPET ligandı ile Cd(II) iyonunun yardımlı transferine ait termodinamik parametreler*

İyon	$\Delta_{org.}^{su}\phi_{Cd^{2+}}^{0'}$ (V)*	$\Delta_{org.}^{su}\phi_{Cd(MAPET)_3^{2+}}^{0'}$ (V)**	stokiyometri (metal:ligand)	$\log \beta_3^o$
Cd(II)	0,535	0,609	3,14 (1:3)	12,96(±0,09)

* Lagger ve ark. 1998
** Deneysel şartlarda belirlenen değer

Sonuç olarak, TIC mekanizmasını takip ederek organik fazda 1:3 stokiyometride oluşan $Cd(MAPET)_3^{2+}$ kompleksinin toplam oluşum sabiti ($\log \beta_3^o$), 12,96 (±0,09) olarak hesaplandı.

Su/1,2-DCE arayüzünde 5,6-difenil-3-(2-piridil)-1,2,4-triazin ile Cd(II) iyonunun yardımlı transferinin TIC mekanizmasını takip ettiği belirlenmiştir (Katano ve ark. 2000). Katano'nun yaptığı çalışmada organik fazda oluşan kompleksin stokiyometrisi 1:3 (metal:ligand), toplam oluşum sabiti ise $\log \beta_3^o$ =27,1±0,1 olarak hesaplanmıştır. Tersinir transfer karakterine sahip bu transfer sonucunda oluşan triazin kompleksinin, MAPET ligandının yaptığı komplekse göre daha kararlı olduğunu söylemek mümkündür. Bu kararlılık farkının triazin bileşiklerinin tiyosemikarbazon bileşiklerine göre daha küçük yapıda olmasından kaynaklandığı düşünülebilir. Çünkü yapılan bir çalışmada küçük moleküllü ligandların, Pb(II) ve Cd(II) gibi büyük katyonlarla daha kararlı bileşikler oluşturdukları belirtilmiştir (Lagger ve ark. 1998). Aynı çalışmada, kükürt içeren 12 üyeli (TTCD) ve 9 üyeli (TTCN) halkalı yapılarıyla su/1,2-DCE arayüzünden Cd(II) iyonunun yardımlı transferleri karşılaştırılmış; 1:2 stokiyometriye sahip bu kompleklerin toplam oluşum sabitleri sırasıyla $\log \beta_2^o = 9{,}3$ ve $\log \beta_2^o = 10{,}8$ olarak hesaplanmıştır (Lagger ve ark. 1998).

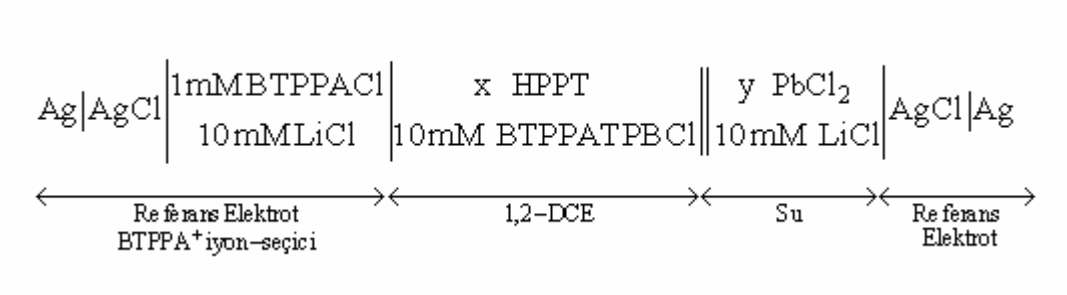
4.3.2. HPPT ile Yardımlı İyon Transferi

HPPT ligandı organik fazda iyonofor olarak kullanıldığı zaman zaman yapılan deneylerde, su/1,2-DCE arayüzünden geçiş metal iyonlarının çeşitli yardımlı transfer pikleri gözlendi. Bunlardan, Pb(II) iyonunun yardımlı transferi dönüşümlü voltametriyle analiz edilebilmiş; Cd(II) iyonunun da transfer edilebilecek bir piki elde edilmiş ancak Cd(II)'un MAPET ile transferinin çalışılmış olmasından dolayı farklı bir metalle çalışmayı gerçekleştirmek için HPPT Pb(II) metali ile çalışılmıştır.

Hg(II) ve Cu(II) iyonlarının verdiği pikler ise analiz edilememiştir. Zn(II), Co(II) ve Ni(II) iyonları için yapılan denemelerde ise herhangi bir pik görülmemiştir.

4.3.2.1 Pb(II) İyonunun HPPT ile Yardımlı Transferi

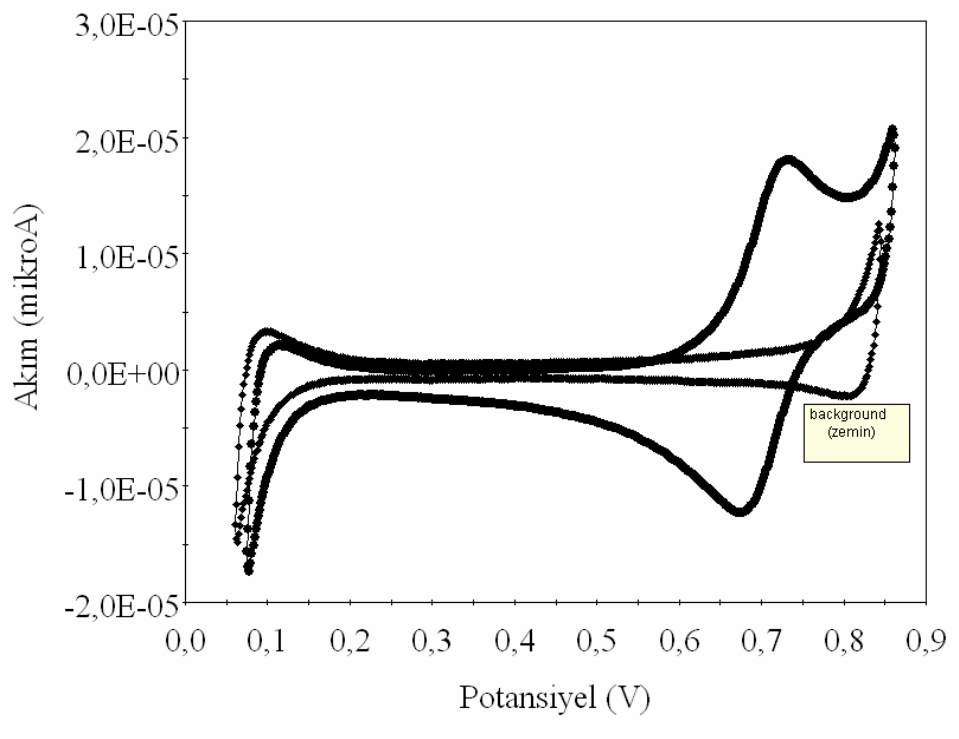
Pb(II) iyonunun HPPT ligandı ile su/1,2-DCE arayüzünden yardımlı transferini incelemek için hazırlanan hücre, şematik olarak Hücre 4.4'de verilmiştir.



Hücre 4.4 *HPPT ile Pb(II) iyonunun yardımlı transferinde kullanılan elektrokimyasal hücrenin şematik gösterilişi*
(x ve y sırasıyla ligand ve metal konsantrasyonu temsil etmektedir)

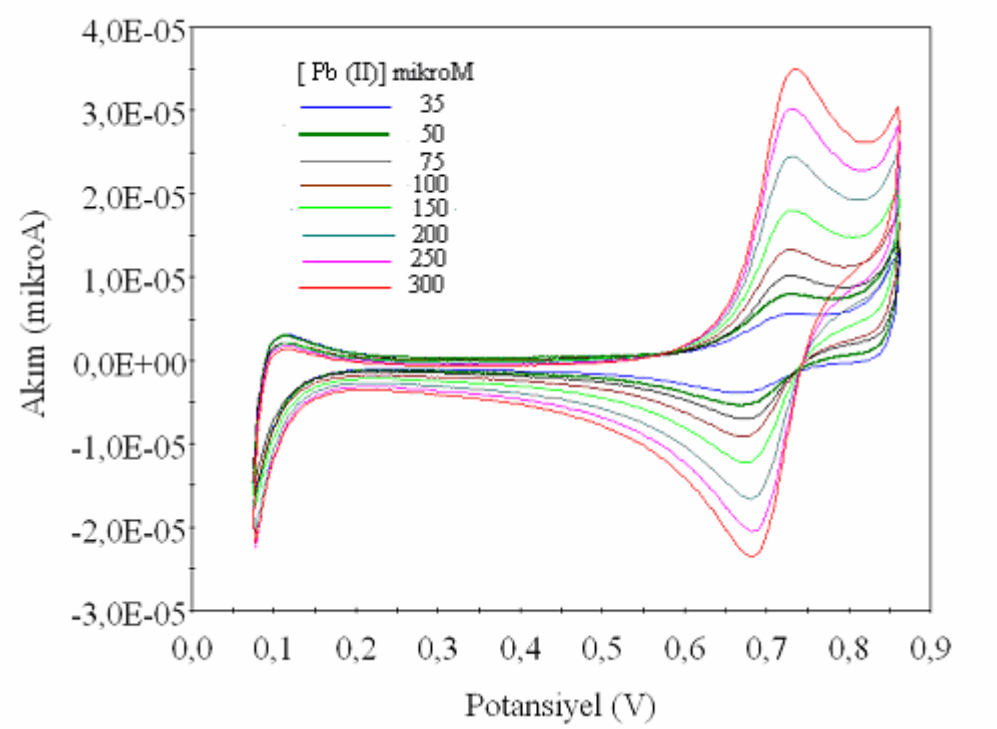
Pb(II) iyonunun HPPT ile yardımlı transferini incelemek için, Hücre 4.4'den faydalanarak aşırı ligand ve aşırı metal konsantrasyonlarında çalışmalar yapıldı. Cd(II) iyonunun MAPET ile transferinde olduğu gibi aşırı metal konsantrasyonunda gerçekleştirilen

deneylerde, voltametrik analize uygun olmayan pikler elde edildi. Bundan dolayı, denemeler aşırı ligand konsantrasyonunda gerçekleştirildi. Şekil 4.15'de Aşırı ligand konsantrasyonunda, voltametrik analize uygun bir yardımlı iyon transfer pikleri elde edildi (Şekil 4.15). Metal konsantrasyonu ve tarama hızı değiştirilerek yapılan çalışmalarla transferin karakter analizi yapıldı.

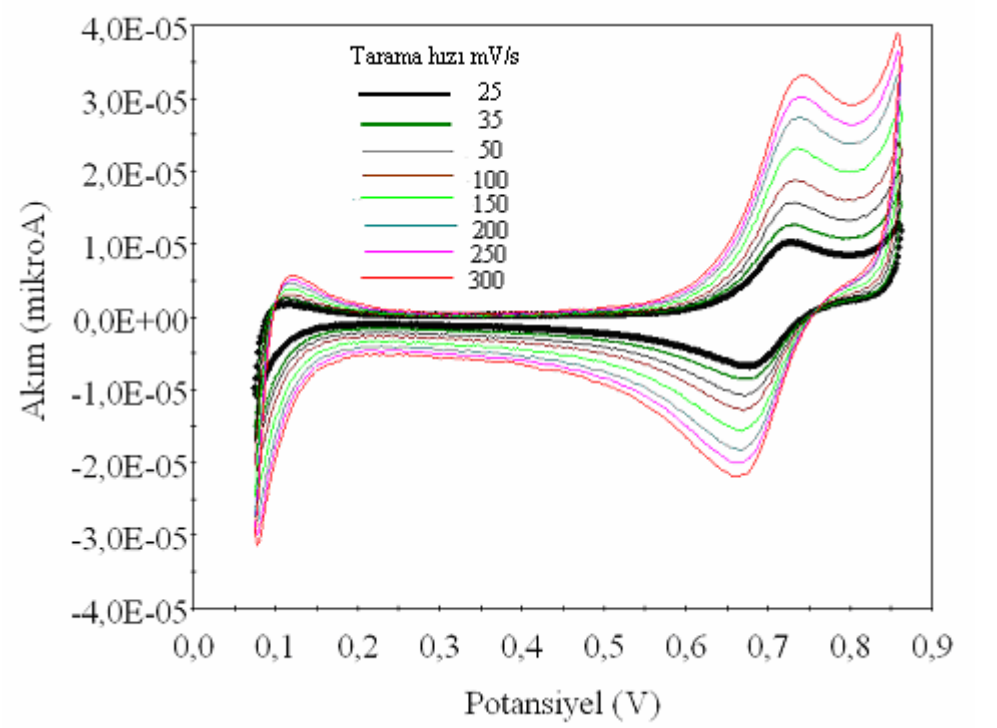


Şekil 4.15 *Pb(II) iyonunun HPPT ile yardımlı transferi ve zemin voltamogramları (x=10mM ve y=150 µM; v=50 mV/s)*

Pb(II) iyonunun HPPT ligandı (10 mM) ile yardımlı transferi, metal konsantrasyonu 35 ile 300 µM ve tarama hızı ise 20 ile 300 mV/s arasında değiştirilerek dönüşümlü voltametri ile çalışıldı. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4.16'da verilmiştir.



(a)

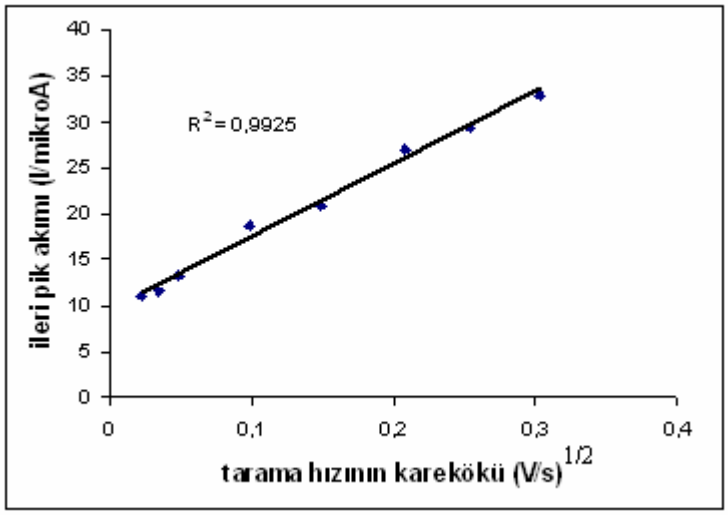


(b)

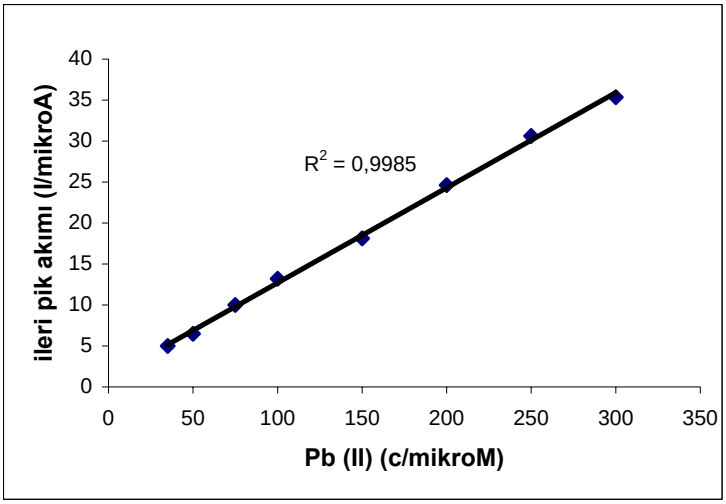
Şekil 4.16 *10 mM HPPT konsantrasyonunda* **a)** F*arklı Pb(II) iyonu konsantrasyonlarındaki (v=50 mV/s)* **b)** *Farklı tarama hızlarındaki transferlere ait voltamogramlar (y=100 µM)*

Şekil 4.16'daki a ve b voltamogramlarında, Galvani transfer potansiyelinin metal konsantrasyonundan ve tarama hızından bağımsız olduğu görüldü. Yardımlı transferin Galvani transfer potansiyeli ($\Delta_o^w \phi^{1/2}_{Pb(HPPT)_s^{2+}}$), 0,702±0,002 V olarak belirlendi. Bu sonuçtan da HPPT ligandı ile Pb(II) iyonunun yardımlı iyon transferine ait formal Galvani transfer potansiyeli ($\Delta_o^w \phi^{0'}_{Pb(HPPT)_s^{2+}}$) 0,703±0,002 V olarak hesaplandı.

Şekil 4.1.16'da verilen voltamogramlardaki akım değişimleri incelendiğinde; ileri tarama pik akımı metal konsantrasyonu (Şekil 4.17a) ve tarama hızının karekökü ile doğrusal olarak değiştiği (Şekil 4.17b) görülmektedir. Bu değişimler, grafikler üzerinde verilen en uygun regresyon denklemleri ile doğrulandı. Ayrıca Pb(II) iyonunun HPPT ligandı ile su/1,2-DCE arayüzünden yardımlı transfer çalışmalarında elde edilen voltamogramların analizleri ve buradan elde edilen grafiklerdeki değişimlerin (Şekil 4.17) sonucunda, Pb(II) iyonunun yardımlı transferinin tersinir karaktere (Homolka ve ark. 2000) sahip olduğu tespit edildi.



(a)



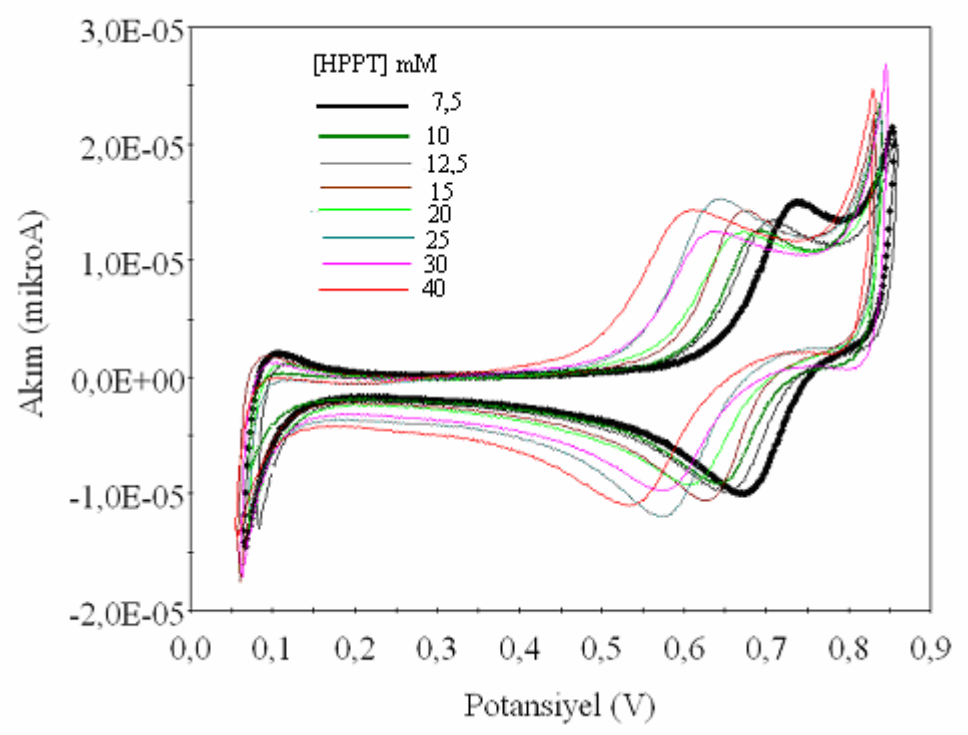
(b)

Şekil 4.17 *HPPT ligandı ile Pb(II) iyonunun su/1,2-DCE arayüzünden yardımlı transferlerinden elde edilen voltamogramlardaki ileri pik akımının* (i_p^{ileri}) **a)** *tarama hızıyla,* **b)** *metalin başlangıç konsantrasyonuyla değişimi*

Araştırmamızda, yardımlı iyon transfer reaksiyonuna ait karakterizasyon yapıldıktan sonra, ligand konsantrasyonunun etkisi incelendi; aşırı miktarda alınan ligand konsantrasyonu 5 ile 40 mM arasında değiştirildi (Şekil 4.18). Ancak 5 mM ligand konsantrasyonunda transfer piki pozitif sınır ile örtüştüğünden dolayı, pik analizi yapılamadığı için, en küçük ligand konsantrasyonu olarak 7,5 mM'daki ölçümler kullanıldı.

HPPT ligand konsantrasyonu aşırı olduğu için yardımlı iyon transfer reaksiyonu Pb(II) iyonunun difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Farklı metal konsantrasyonu taramasında elde edilen ileri pik akımlarından faydalanarak, Pb(II) iyonunun su fazındaki difüzyon katsayısı, Eşitlik 1.8.12 (Randles-Sevcik eşitliği) ile $(2,84\pm0,67)\times10^{-6}$ cm^2 s^{-1} olarak hesaplandı. Bingöl tarafından yapılan çalışmada (2007) Pb(II) iyonunun su fazındaki difüzyon katsayısı $(8,86\pm0,28)\times10^{-6}$ cm^2 s^{-1} olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, Pb(II) iyonuna ait difüzyon katsayısı, polagrafik metotla $8,99\times10^{-6}$ cm^2 s^{-1} (Hevrovsky ve Kuta 1966), dönüşümlü voltametri metoduyla $(9,0\pm0,6)\times10^{-6}$ cm^2 s^{-1} olarak tespit edilmiştir (Katano ve ark. 2000).

Pb(II) iyonuna ait deneysel bulduğumuz difüzyon katsayısının literatürle uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 4.18 *Pb(II) iyonunun HPPT ligandı ile yardımlı transferine aşırı ligand konsantrasyonunun etkisi (y=100 µM; v=50 mV/s)*

Şekil 4.18'den görüleceği gibi, ligand konsantrasyonun arttırılmasıyla yardımlı iyon transferine ait Galvani transfer potansiyeli daha düşük potansiyellere kaymaktadır. 40 mM'dan daha yüksek konsantrasyonlardaki HPPT'nin organik fazda çözünmediği; 7,5 mM'dan daha düşük konsantrasyonlarda ise elde edilen transfer pikinin pozitif sınır ile örtüşmesinden dolayı pik analizinin yapılamadığı tespit edildi.

Oldukça hidrofobik olan HPPT ligandının su fazında ihmal edilebilecek ölçüde çözünmesinden dolayı, yardımlı iyon transfer reaksiyonunun TIC mekanizmasına göre gerçekleştiği öngörülmüştür. Yani, Pb(II) iyonunun yardımlı iyon transfer reaksiyonu,

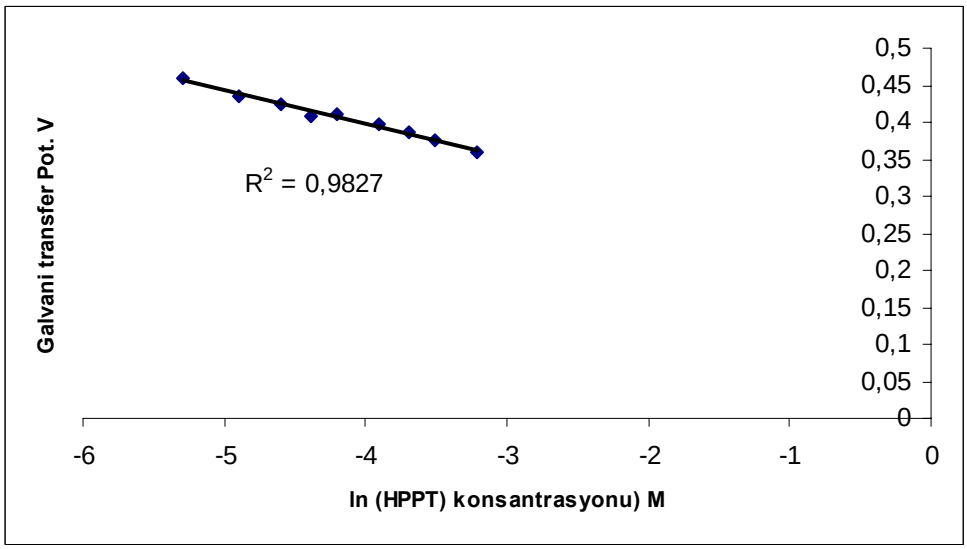
$$Pb^{+2}(aq) + sHPPT(o) \rightarrow Pb(HPPT)_s^{+2}(o) \qquad (4.13)$$

şeklinde gösterilebilir.

Aşırı ligand konsantrasyonunda, Galvani transfer potansiyelinin ligand konsantrasyonuyla değişimini veren ve TIC mekanizmasının varlığını ortaya koyan Eşitlik 4.14 kullanılarak (z =2), reaksiyona ait stokiyometri ve toplam oluşum sabiti hesaplandı.

$$\Delta_{org.}^{su}\phi_{Pb(HPPT)_j^{2+}}^{1/2} = \Delta_{org.}^{su}\phi_{Pb^{2+}}^{0'} - \frac{RT}{2F}\ln\left(\sum_{j=1}^{s}\beta_j^o (c_{HPPT}^*)^j\right) \qquad (4.14)$$

Pb(II) iyonunun formal Galvani transfer potansiyeli ($\Delta_o^w\phi_{Cd^{2+}}^{0/}$), 0,505 V (Lagger ve ark. 1998), su/1,2-DCE için $\xi = (D^{1,2-DCE}/D^{su})^{1/2}$ değeri 1,12 (Tomaszewski ve ark. 1999) olarak alındı. Aşırı ligand konsantrasyonlarında belirlenen Galvani transfer potansiyeli ile ligand konsantrasyonu arasında çizilen grafik, Şekil 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.19 *Galvani transfer potansiyelinin HPPT konsantrasyonuna bağlılığı*

TIC mekanizmasına ait eşitliğe uygun noktalar veren Şekil 4.19'daki grafiğin analizi için uygun regresyon sonuçları Eşitlik 4.15'de verilmiştir.

$$\Delta_o^w\phi_{Pb(HPPT)_s^{2+}}^{1/2} = 0{,}2166(\pm 0{,}0059) - 0{,}0453(\pm 0{,}0012)\ln({}^*c_{HPPT}^o) \qquad (4.15)$$

Eşitlik 4.15'den faydalanarak TIC mekanizmasını takip eden Pb(II) iyonunun HPPT ligandı ile yardımlı transfer reaksiyonuna ait sonuçlar Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2 *Su/1,2-DCE arayüzünden HPPT ligandı ile Pb(II) iyonunun yardımlı transferine ait termodinamik parametreler*

İyon	$\Delta_o^w\phi^{0'}_{Pb^{+2}}$ (V)*	$\Delta_o^w\phi^{0'}_{Pb(HPPT)_3^{+2}}$ (V)**	stokiyometri (metal:ligand)	$\log\beta_3^o$
Pb(II)	0,505	0,703	3,5 (1:3)	10,00 (±0,03)

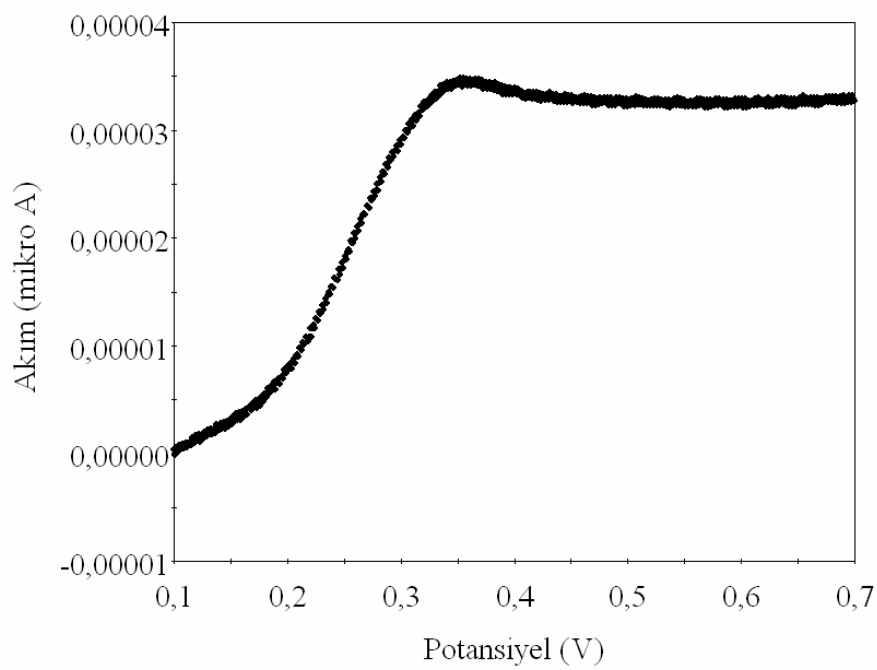
* Lagger ve ark. 1998
** Deneysel şartlarda belirlenen değer
*** Eşitlik 1.8.12'den 10 mM HPPT için hesaplanmıştır.

Tablo 4.2'den görüldüğü gibi TIC mekanizmasına uygun olarak organik fazda oluşan $Pb(HPPT)_3^{2+}$ kompleksinin toplam oluşum sabiti ($\log\beta_3^o$) 10,00 olarak hesaplandı.

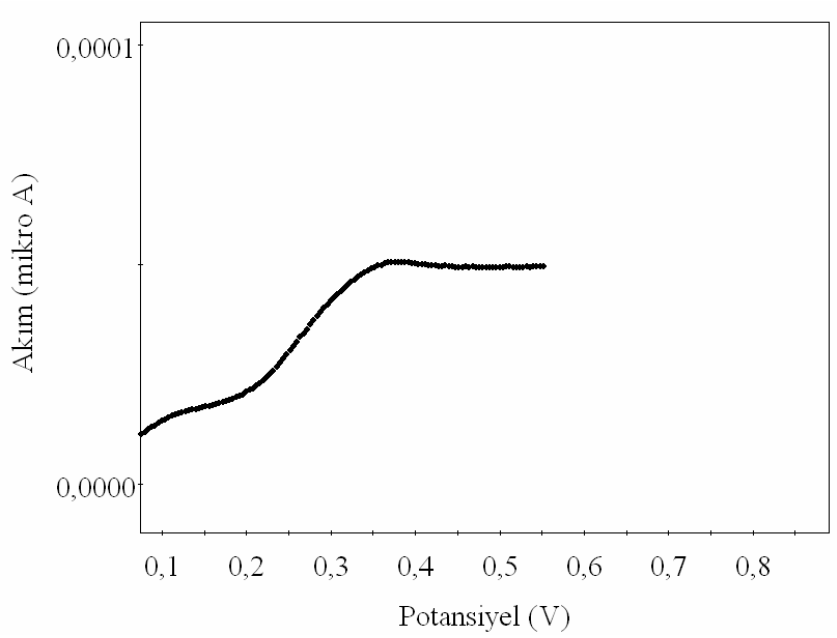
Pb(II) iyonun yardımlı transferi için yapılan bir çalışmada, tiyosemikarbazonlarla benzer yapıya sahip triazin bileşikleri kullanılmış; TIC mekanizmasına uygun olarak elde edilen transfer sonucu oluşan kompleksin stokiyometrisini 1:3 (metal:ligand) ve toplam oluşum sabitini de ($\log\beta_3^o$) 18,20 olarak belirlemişlerdir (Katano ve ark 2000). Tiyoeter türevlerinden 1,4,7,10-tetratiyosiklodekan (TTCD) ve 1,4,7-tritiyosiklonon (TTCN) kullanılarak yapılan başka bir çalışmada, metal:ligand stokiyometrisi 1:2 olarak ve toplam oluşum sabiti ($\log\beta_2^o$) de sırasıyla, 9,90 ve 7,70 olarak tespit edilmiştir (Lagger ve ark. 1998). Bu sonuçlardan, HPPT bileşiğinin sözü edilen son iki bileşiğe göre daha kararlı, triazine göre de daha az kararlı yapıya sahip kompleksler oluşturduğunu söylemek mümkündür.

4.3.3. Cd(II) İyonunun MAPET ve Pb(II) İyonunun HPPT ile Yardımlı Transferlerinin Puls Voltametrisiyle İncelenmesi

Çalışmamızda elde edilen; Cd(II) iyonu ile MAPET ve Pb(II) iyonu ile HPPT arasındaki yardımlı iyon transfer reaksiyonlarına ait puls voltamogramları sırasıyla, Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de verilmiştir.

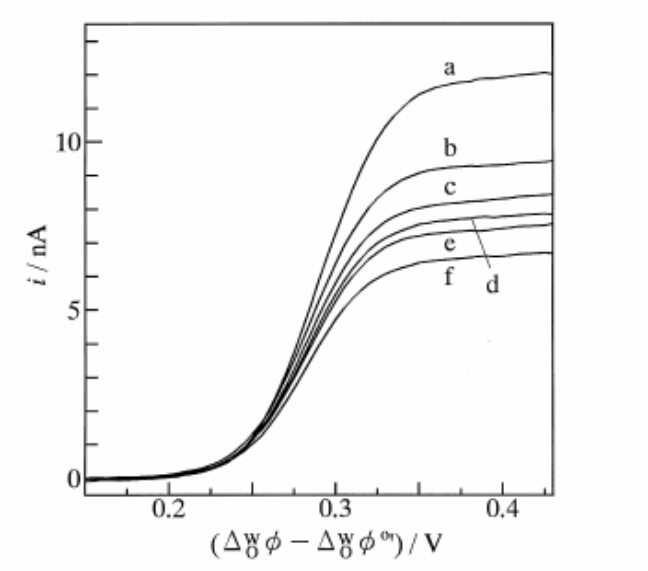


Şekil 4.20 *Cd(II) iyonunun MAPET ligandı ile yardımlı transferine ait puls voltamogramı (x=10 mM; y=0,4 mM; v=50 mV/s)*



Şekil 4.21 *Pb(II) iyonunun HPPT ligandı ile yardımlı transferine ait puls voltamogramı (x=10 mM; y=0,1 mM; v=50 mV/s)*

Şekil 4.20 ve 4.21'den görülebileceği gibi elde ettiğimiz puls voltamogramları, Liao ve ark. (1998) tarafından yapılan çalışmada tespit edilen puls voltamogramlarına (Şekil 4.22) benzemektedir.



Şekil 4.22 ***S****u/NB arayüzünden 5mmol/dm*^{3} *DB24C8 (dibenzo-24-crown-8) ile 3μM* Ba^{2+} *iyonunun yardımlı transferi için elde edilmiş normal puls voltamogramları;* t_s *a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 5 ve f) 10*

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

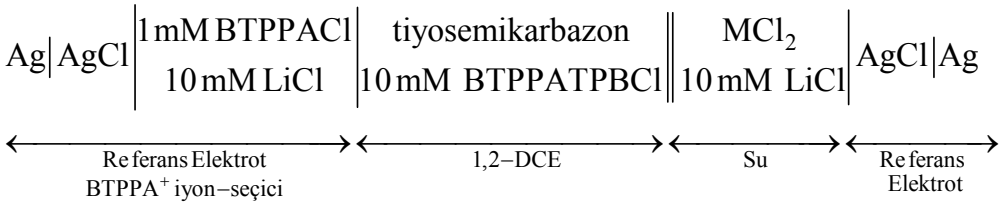
Bu çalışmada, mevcut ligandlara bağlı olarak su/1,2-DCE ile oluşturulmuş arayüzde (ITIES), geçiş metal iyonlarının yardımlı transferleri çalışıldı. Çözücü belirlendikten sonra polarizasyon aralığının ayarlanmasında çok fazla etkili olan organik ve su fazlarındaki destek madde türleri, yapılan deneylerle belirlendi (Bölüm 4.2.1). Su fazı için LiCl destek maddesi olarak tercih edildi ve organik faz için en uygun destek maddesinin bis(trifenilfosforanilidin) amonyum tetrakis(4-klorofenil-borat (BTPPATPBCl) olduğu görüldü. 0,273 cm^2 arayüz alanına sahip borosilikat camdan yapılmış hücre özel olarak temin edildi.

Bu çalışmada gerekli transfer işlemleri için organik faza ligand olarak farklı yapılara sahip tiyosemikarbazon türevleri kullanıldı. Bu amaçla, daha önce sentezlenmiş olan BPET ve ketoksim literatürde belirtilen metotla veya farklı metotlarla yeniden sentezlenirken, diğer tiyosemikarbazonlar da (BTCT, BTCPT, TBHPT, ECCAET, AAPT, MICAT, ICAT, MPPT) ilk olarak bu çalışmada sentezlendi (Bölüm 3.1.1.). Sonuç olarak 9 adet tiyosemikarbazon türevi ve 1 adet oksim temin edilmiş oldu. Sentezlenen bu maddelerden çalışmanın amacına uygun sonuçlar veren 2 tanesinin yapıları H^1-NMR ile aydınlatıldı. Diğer türevlerden bazıları organik fazda çözünmezken, çözünenler ise herhangi bir yardımlı iyon transfer reaksiyonu vermemiştir.

Çalışmamızda kullanılan (Pb(II), Cd(II), Hg(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) ve Cu(II)) iyonlarının bazıları ile yardımlı iyon transfer piki veren iki adet tiyosemikarbazon türevi, *2-hidrazinil-4-(4-fenoksifenil)tiazol* (HPPT), *4-morfolinoasetofenon-4-etil-3-tiyosemikarbazon* (MAPET) 1,2-DCE fazında ligand olarak kullanıldı.

Çalışmadaki yardımlı iyon transfer mekanizmasının belirlenmesinde kullanılan liganda ait dağılma katsayısını (*log P*) tespit etmek için, Bölüm 3.6'da anlatılan iki farklı yöntem kullanıldı. Dağılma katsayısının değerine göre uygulanabilen ve bu metotlardan biri olan shake flask metoduyla (Mashru ve ark. 2005), sadece *MAPET* ligandının dağılma katsayısı, su/1,2-DCE sistemi için (1,00±0,6) olarak belirlendi. Bu metotla dağılma katsayısı belirlenemeyen diğer liganda (HPPT'ye) ait değer ise, uygun yazılımların (Tetko ve Tanchuk 2006) kullanılmasıyla teorik değer 3,64±0,43 olarak hesaplandı (Bölüm 4.1.).

Çalışmada kullanılan genel elektrokimyasal hücre aşağıdaki gibi gösterilebilir.



HPPT ligandı ile Pb(II) iyonunun, *MAPET* ligandı ile Cd(II) iyonunun yardımlı transferleri voltametrik olarak araştırılmış ve voltamogramlar elde edilmiştir. Bu voltamogramlar farklı tarama hızlarında, farklı metal konsantrasyonlarında ve farklı ligand konsantrasyonunda detaylı olarak çalışıldı. Bu işlemin ardından arayüz transfer mekanizmaları belirlendi. Transfer mekanizmalarına ait eşitlikler kullanılarak oluşan komplekslerin stokiyometrisi ve toplam oluşum sabiti hesaplandı (Tablo 5.1).

Dağılma katsayısı 1,00 olarak belirlenen hidrofobik *MAPET* ligandı, Cd(II) iyonuyla tersinir karaktere sahip yardımlı iyon transfer reaksiyonu verirken (Bölüm 4.3.1.1.); bu transfer, *Arayüzde Kompleksleşme ile Transfer (TIC)* olarak adlandırılan mekanizmaya uygun olarak gerçekleşmiştir. Organik fazda 1:3 stokiyometriye sahip olarak oluşan ve $Cd(MAPET)_3^{2+}$ şeklinde gösterilebilen bu kompleksin toplam oluşum sabiti ($\log \beta_3^o$), 12,96±0,09 olarak hesaplandı. Ayrıca, tersinir karaktere sahip Cd*(II)-MAPET* yardımlı iyon transfer reaksiyonundan faydalanılarak, Cd(II) iyonunun su fazındaki difüzyon katsayısı (2,13±0,25)x10^{-6} cm^2 s^{-1} olarak hesaplandı.

Bölüm 4.3.1.1.'de verilen çalışma şartlarında, *MAPET* ligandı sadece Cd(II) iyonu ile voltametrik analize uygun yardımlı iyon transfer pikleri vermiştir. Su/1,2-DCE arayüzünde yardımlı ağır metal iyon transferinde kullanılan ve dağılma katsayısı 3,64±0,43 olarak belirlenen, oldukça hidrofobik *HPPT* ligandı ise Cd(II) ve Pb(II) iyonları ile voltametrik analize uygun pikler vermiştir. Çalışmada bu ligandın Pb(II) metali ile transferi incelenmiş; elde edilen sonuçlar Bölüm 4.3.2.1'de verilmiştir. *HPPT* ligadının Cd (II) iyonu ile ilgili yardımlı iyon transfer çalışmalarının daha sonra yapılması planlanmaktadır.

Pb (II) metal iyonu için tersinir karakterizasyona sahip olan yardımlı iyon transferi elde edilmiş; bu transferin *Arayüzde Kompleksleşme ile Transfer (TIC)* mekanizmasına uygun olarak gerçekleşen bir reaksiyon olduğu doğrulanmıştır. Pb(II) iyonu için organik fazda 1:3 oranında oluşan kompleksin toplam oluşum sabiti 10,00±0,03 olarak belirlenmiştir.

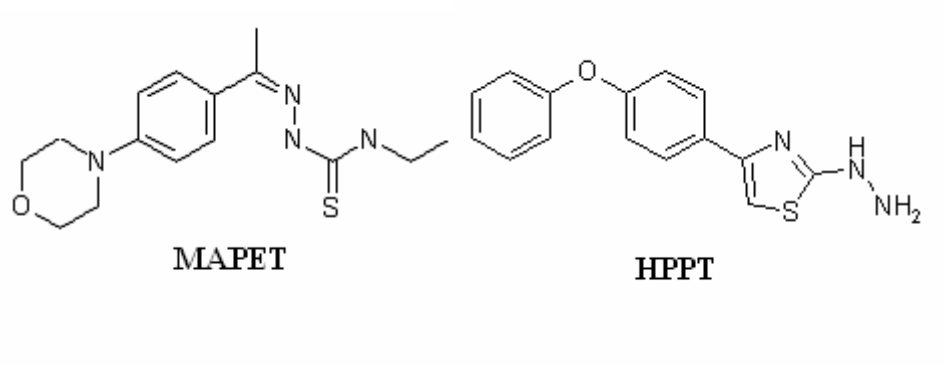
Sonuç olarak, 2 farklı ligandın kullanılmasıyla analiz edilebilen yardımlı iyon transfer reaksiyonlarına ait sonuçlar Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1 MAPET ve HPPT ligandları ile elde edilen yardımlı iyon transfer reaksiyonları ve bu reaksiyonlara ait termodinamik parametreler

Ligand	**İyon**	**Karakter**	$\Delta_o^w\phi^{0'}_{M^{2+}}$ (V)	$\Delta_o^w\phi^{0'}_{ML_3^{2+}}$ (V)	**stokiyometri** (metal:ligand)	$\log\beta_3^o$
MAPET	Cd(II)	Tersinir	0,535	0,609	3,14 (1:3)	12,96 (±0,09)
HPPT	Pb(II)	Tersinir	0,505	0,703	3,5 (1:3)	10 (±0,03)

Elde edilen bu sonuçlar birbirleriyle ve farklı ligandlar için literatürde bulunan verilerle kıyaslandı. 2000 yılında Katano ve ark., su/NB arayüzünden triazin ile gerçekleştirdikleri yardımlı iyon transferlerinde Cd(II) ve Pb(II) iyonlarına ait 1:3 stokiyometrideki komplekslerin toplam oluşum sabitlerini ($\log\beta_3^o$) sırasıyla, 27,1±0,1 ve 18,2±0,1 olarak belirlemişlerdir. Lagger ve ark. da 1998 yılında yaptıkları çalışmada ise çeşitli yapıdaki ligandlarla elde ettikleri Pb(II) iyonunun yardımlı transferindeki toplam oluşum sabitlerini 7,70 ve 9,90 olarak bulmuşlardır. Bu sonuçlara göre ITIES sisteminde tiyosemikarbazon türevleri, bazı ligandlara göre kararlı kompleksler verirken, bazılarına göre daha az kararlı kompleksler vermiştir. Bu ligandlar oldukça hidrofobik yapıya sahip olduğu için *TIC* mekanizmasını takip ederek gerçekleştirdikleri yardımlı transferler, çalışmamızda kullanılan tiyosemikarbazonlara ait değerlerle benzerlik göstermektedir. Bu da bize bu çalışmaların literatürdeki verilerle uyum içinde olduğunu göstermektedir.

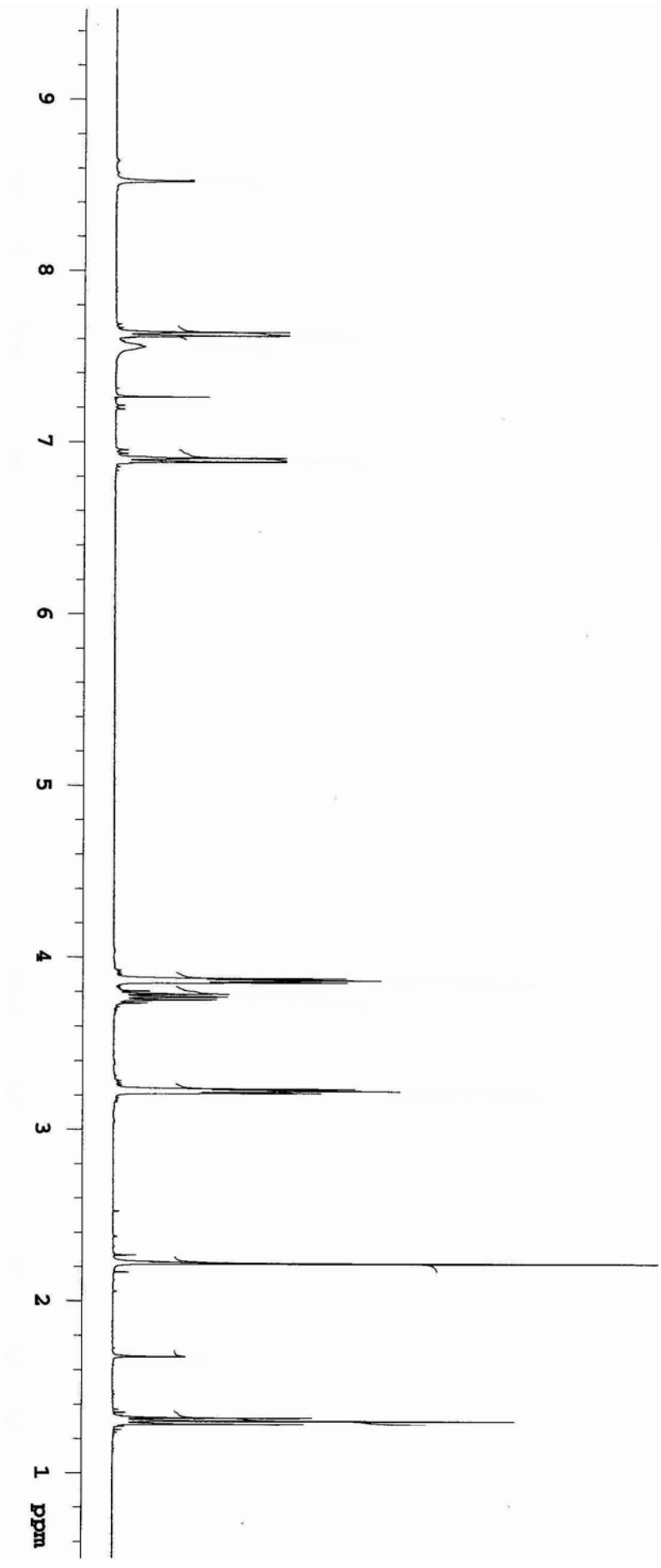
Deneysel olarak tespit ettiğimiz ve çalışmada kullanılan tiyosemikarbazon türevlerine ait deneysel veriler incelendiğinde, tiyosemikarbazonların elde edilmesinde seçilen aldehit ve ketonların yapısına bağlı olarak transfer sonucu oluşan kompleks stokiyometrilerinin değişmediği, ancak toplam oluşum sabitlerinde bir farklılığın olduğu söylenebilir.

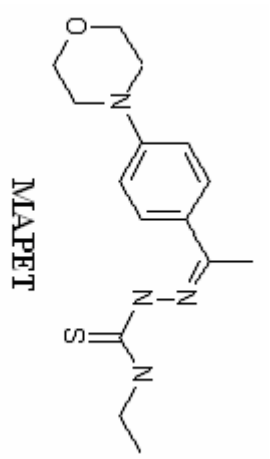


Sonuç olarak, organik fazda oldukça kararlı kompleksler veren tiyosemikarbazon türevlerinin ITIES'lerde kullanıldığı bu çalışmada, elde edilen sonuçlar literatürle uyum içindedir. Özellikle MAPET ligandı ile elde edilen Cd(II) iyonun yardımlı transferinden hesaplanan difüzyon katsayısının $(2,13\pm0,25)x10^{-6}$ cm^2 s^{-1} (Bölüm 4.3.1.1.), polarografik metotla elde edilen değerle (Šušić ve ark.1973, Macero ve ark. 1964) ve dönüşümlü voltametri ile elde edilen değerle de (Nepomnyashchii ve ark. 2008) büyük uyum içinde olması, bu transferin analitik uygulamalar için de kullanılabileceğini göstermektedir. Bundan dolayı, bu yardımlı iyon transfer reaksiyonu, difüzyon katsayısı bilinen Cd(II) iyonunun tayini için amperometrik sensör olarak kullanılabilir.

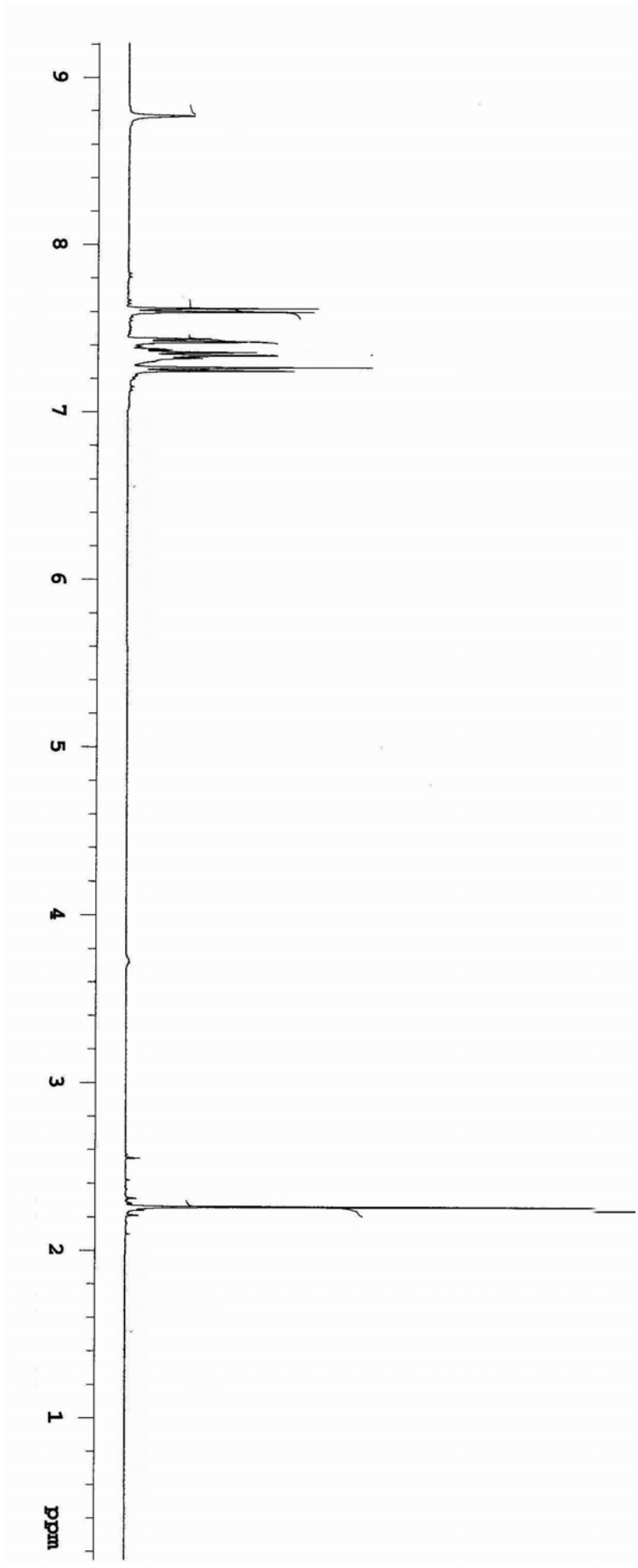
Puls voltametrisi ile ilgili yapılan çalışmalarımız amaçladığımız seviyeye ulaşmamıştır; konuyla ilgili çalışmalarımız devam etmektedir. Dönüşümlü voltametriyle yapılan çalışmalar puls voltametrisiyle de desteklenecektir.

Bu çalışmaların yapılması esnasında karşılaşılan zorluklardan en önemlisi elektrokimyasal hücrenin organik faz ve su fazıyla doldurulması esnasında ortaya çıkmıştır. Çünkü, bu çalışmada arayüz mümkün olduğunca düzlemsel olmalıdır. Bundan kaynaklanacak deney hatası, transferlerin karakterizasyonunu doğrudan etkilemektedir. Örneğin, tetrapropil amonyum iyonlarının ($TPrA^+$ vb.) voltamogramları tersinir karaktere sahiptir; ancak Düzlemsel olmayan bir arayüzde çalışıldığında, yarı tersinir karakterde voltamogramlar elde edilmektedir. Bundan dolayı çalışmanın yağıldığı hücrenin şeklinden (Şekil 3.5) de görülebileceği gibi, arayüz bombe ve içe çökme yapmamalıdır. Bu nedenle düzlemsel arayüzü sağlamak için, hücrenin tasarımı ve doldurulması oldukça dikkat gerektirmektedir. Hücrede kullanılan Ag/AgCl tellerinin sürekli olarak yenilenmesi, polarizasyon aralığını etkileyen önemli bir başka faktördür. Ayrıca bazı tiyosemikarbazon türevlerinin organik fazdaki (1,2-DCE) çözeltileri, karanlıkta bile zamanla bozunabilmektedir. Bundan dolayı bu çözeltiler deney öncesinde mümkün olduğunca taze olarak hazırlanıp kullanılmalıdır.

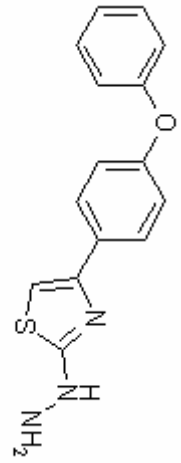




MAPET



HPPT



6. KAYNAKLAR

Abo-El-Fetoh, S.H., Abd-El-Kareem, A.T., Wassel, M.A. and Eid, A.E., 1998 "Physico-analytical studies on Salicylaldehyde Thiosemicarbazone complexes" Journal of Materials Science and Technology, 14: 434-440.

Adamo, M. F. A., Adlington, R. M., Baldwin, J. E., Day, A. L., 2004, A parallel synthesis approach towards a family of C-nucleosides, Tetrahedron, 60: 841-849.

Akgemci, E. G., Bingöl, H., Atalay, T., Ersöz, M., 2007, Effect of *N*(4)-substituent groups on transfer of 2-benzoylpyridine thiosemicarbazone derivatives at the water/1,2-dichloroethane interface, Electrochimica Acta, 53: 673-679.

Atalay T, Özkan E , 1994c, Thermodynamic Studies of Some Complexes of 4-Morpholinoacetophenone Thiosemicarbazone, Thermochim. Acta, 237: 369 – 374.

Atalay T. ve Akgemci E . Güler, 1998, Thermodynamic Studies Of Some Complexes Of 2-Benzoylpyridine 4-Phenyl-3-Thiosemicarbazone, Tr. J. of Chemistry, 22: 123-127.

Atalay, T. and Özkan, E. 1994a, Evulation of thermodynamic parameters and stability constants of Cu(II), Ag(I) and Hg(II) complexes of 2-Methylindole-3-carboxaldehyde Thiosemicarbazone, Thermochimia Acta, 244: 291-295.

Atalay, T. and Özkan, E. 1994b, Thermodynamic parameters of some complexes of 4-Morpholinoacetophenone-4-Phenyl-3-Thiosemicarbazone, Thermochimia Acta, 246: 193-197.

Ballesteros, L. and Perez-Bendito, D. 1983 "Analytical use of the kinetic of complex formation: Simultaneous determination of iron and cobalt by differential kinetic methods" Analyst 108: 443-451.

Bard, A.J. ve Faulkner, L.R. Electrochemical methods: Fundamentals and Applications, Second Edition, Wiley, New York, 2001.

Beattie, P.D., R.G. Wellington and H.H. Girault 1995 Cyclic Voltammetry for Assisted Ion Transfer at an Ities, J. Electroanal. Chem. 396: 317-321.

Bhardwaj, S., Ansari, M.N. and Jain, M.C. 1990 "Thermodynamic stabilities of Fe(III), Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes of 2-Hydroxyphenyl-4-Benzamidothiosemicarbazone" Chimica Acta Turcica, 18: 443-445.

Bingöl, H., Akgemci, E.A., Ersöz, M., Atalay, T., 2007, Electrochemical Investigation of Heavy Metal Ion Transfer Across the Water/1,2-Dichloroethane Interface Assisted by 9-Ethyl-3-Carbazolecarboxaldehyde-Thiosemicarbazone, Electroanalysis 19: 1327-1333

Bingöl, H., 2007, Bazı Geçiş Metal İyonlarının Sıvı/Sıvı Arayüzden Tiyosemikarbazo Yardımlı Transferlerinin Voltametrik Metotla İncelenmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi, Konya.

Biote, C., Pradines , B., Design, Sergeant, M. H., Gut, J., Rosenthalc P., Chibaled , K., synthesis, and antimalarial activity of structural chimeras of thiosemicarbazone and ferroquine analogues, 2007, Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters 17: 6434–6438

Blake, A.J., Cacote, M.H.M., Devillanova, F.A., Garau, A., Isaia, F., Lippolis, V., Pereira, C.V., Silva, F. ve Tei, L. 2002, Coordination Chemistry of 2,5,8-Trithia[9],(2,9)-1,10-phenanthrolinophane toward Rhodium(III) at the Polarised W/1,2-Dichloroethane Interface : A Possible New Approach to the Problem of Separating RhIII from Chloride Media, Eur., J. Inorg. Chem. 2002: 1816-1822

Campbell, J. A., Girault, H. H., 1989, J. Electroanal. Chem., 266: 465

Canadas, M., Lopez, T. E., Martinez, A.A., Mendiola, M.A. and Sevilla, M.T. 2000, Spectroscopic and electrochemical properties of nickel, iron and cobalt complexes with Benzilbisthiosemicarbazone importance of working conditions and the metal salt used in the final complex, Ployhedron, 19, 2059-2068.

Ding, Z. 1999, Spectroelectrochemistry and photoelectrochemistry of charge transfer at liquid/liquid interfaces, Thesis: EPFL, Lausanne, Switzerland

Du, G., Koryta, J., Ruth, W., ve Vanysek, P., 1983, J. Electroanal. Chem. 159: 413

Elsayed, A.Y. and Abushanab, F.A., 1998, Spectrophotometric and derivative spectrophotometric determination of palladiumusing Pyridopyridazine Dithione in the presence of nonionic surfactant, Mikrochimica Acta, 129: 225-231.

Fan, R., Wang, X. 1989 Semi-differential cyclic voltammetry of cadmium ion transfer across the water/nitrobenzene interface facilitated by 2,2'-bipyridine J. Electroanal. Chem. 261: 77-88.

Galus, Z., Chalmers, R.A. ve Bryce, W.A.J., Fundamentals of Electrochemical Analysis Second Edition, Ellis Horwood Ltd., Chichester, England, 1994.

Gavach, C., Henry, F. 1974 Chronopotentiometric investigation of the diffusion overvoltage at the interface between two non-miscible solutions J. Electroanal. Chem. 54: 361-370.

Gavach, C., Mlodnicka, T., Gustalla,J. 1968 Overvoltage phenomena at interfaces between organic and aqueous solutions C. R. Acad. Sci. C 266: 1196.

Gavach, C., Sandeaux, R., Seta, P. A potentiostatic study of hydrophobic ion transfer across lipid bilayer Part I. Case of zero ion fluxes in adsorption and desorption processes 1978, J. Electroanal. Chem. 89: 321-334.

Gavach, C., Seta, P., Depenoux, B. 1977 The double layer and ion adsorption at the interface between two non miscible solutions. Part I. Interfacial tension measurements for the water-nitrobenzene tetraalkylammonium bromide systems. J. Electroanal. Chem., 83: 225-235.

Girault, H. H.; Schiffrin, D. J. 1984a Thermodynamics of polarised interface between two immiscible electrolyte solutions. J. Electroanal. Chem. 170: 127-141.

Girault, H. H.; Schiffrin, D. J. 1989, Electrochemistry of Liquid-Liquid Interfaces. In Electroanalytical Chem.y; Bard, A. J., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1-141.

Girault, H.H., Schiffrin, D.J. 1983 Thermodynamic surface excess of water and ionic solvation at the interface between immiscible liquids J. Electroanal. Chem. 150: 43-49.

Girault, H.H., Schiffrin, D.J. 1984b The measurement of the potential of zero charge at the interface between immiscible electrolyte solutions J. Electroanal. Chem. 161: 415-417.

Gobry, V. 2001, Ion transfer of acids and bases, Thesis: EPFL, Lausanne, Switzerland

Homolka, D., Holub, K., ve Marecek, V., 1982, J. Electroanal. Chem.,138: 29

Homolka, D., Hajkova, P., Marecek, V., Samec, Z. 1983 The double layer at the interface between two immiscible electrolyte solutions. structure of the water/nitrobenzene interface. J. Electroanal. Chem., 159: 233–238.

Hoshi, S., Higashihara, K., Suzuki, M., Sakurada, Y., Sugawara, K., Uto, M., and Akatsuka, K. 1997, Simultaneous determination of platinum(II) and palladium(II) by reversed-phase High-Performance Liquid-Chromatography with spectrophotometric detection after collection on and elution from resin coated with Dimethylglyoxal bis(4-Phenyl-3-Thisomicarbazone). Talanta, 44: 571-576.

Jayasree, S. and Aravindakshan, K.K. 1993 "Synthesis, characterization and antitumor studies of metal chelates of Acetoacetanilide Thiosemicarbazone" Transition Metal Chemistry., 18: 85-88.

Kanagaraj, G. and Rao, G.N. 1993 "Synthesis and characterization of complexes cobalt(II), nickel(II), zinc(II), cadmium(II) and mercury(II) with p-Asetamido Benzaldehyde Thiosemicarbazones" Polyhedron, 12/4: 383-387

Kakutani T., Ohkouchi T., Osakai T., Kakiuchi T. ve Senda M., 1985, Anal.Sci., 1:219

Katano, H. ve Senda, M. 1999, Voltammetric Study of the Transfer of Heavy Metal Ions at Nitrobenzene/Water Interface by 1,4,7,10,13,17-Hexathiacyclooctadecane. Analytical sciences, 15: 1179-1184.

Katano, H., Kuboyama, H. ve Senda, M., 2000 Voltammetric study of the transfer of heavy metal ions at the nitrobenzene/water interface assisted by 5,6-diphenyl-3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazine. J. Electroanal. Chem., 483: 117-123.

Katano, H., Senda, M. 1996, Voltammetric study of the facilitated transfer of lead(II) ion by macrocyclic polythiather 1,4,7,10,13,16-hexathiacyclooctadecane across the polarizable nitrobenzene/water interface, Anal. Sci. 12: 683-689.

Kontturi, K. and Mutomaki, L. 1992 "Electrochemical Determination of Partition Coefficient of Drugs", J. of Pharmaceutical Sciences, 81, 970-975.

Koryta, J. 1979 Electrochemical polarization phenomena at the interface of two immiscible electrolyte solutions, Electrochim. Acta 24: 293-300.

Koryta, J., Vanysek, P., Brezina, M. 1977, Electrolysis with electrolyte dropping electrode: II. Basic properties of the system J. Electroanal. Chem. 75: 211-228.

Labisbal, E., Sousa, A., Castineiras, A., Garcia-Vazquez, A.J., Romero, J. and West,

D.X. 2000 “Spectral and structural studies of metal complexes of isatin 3-Hexamethyleneiminyl Thiosemicarbazone prepared electrochemically” Polyhedron, 19: 1255-1262.

Lagger G. 1998, Tape electrodes for heavy-metal analysis, Thesis: EPFL, Lausanne, Switzerland

Lagger, G. , Tomaszewski, L. , Osborne, M. D., Seddon, B. J. ve Girault, H. H. 1998 Electrochemical extraction of heavy metal ions assisted by cyclic thioether ligands J. Electroanal. Chem., 451: 29-37.

Lee, H.J. 1999, Ion transfer reactions across micro-liquid/liquid interfaces: fundamental studies and applications, Thesis: EPFL, Lausanne, Switzerland

Lee, H. J., Girault, H. H., 2001, An Amperometric Ion Detector Based On Water/Polymer Composite Membran Interfaces,Application Note.

Liao, Y., Okuwaki, M., Kitamura, F., Ohsaka, T. ve Tokuda, K. 1998, Normal pulse voltammetry for facilitated ion transfer processes across two immiscible liquid/liquid interfaces, Electrochimica Acta 44: 117-124

Marecek V., Samec Z., 1985 Fast performance galvanostatic pulse technique for evaluation of the ohmic potential drop and capacitance of the interface between two immiscible electrolyte solutions J. Electroanal. Chem., 185: 263-271.

Marecek, V., Janchenova, H., Colombini, M. P., Papoff, P. 1987 Charge transfer across a polymer gel/liquid interface. A voltammetric detector for a flow system J. Electroanal. Chem. 217: 213-218.

Marecek, V., Samec, Z. 1983 Determination of calcium, barium and strontium ions by differential pulse stripping voltammetry at a hanging electrolyte drop electrode, Anal. Chim. Acta, 151: 265-269.

Matsuda, H., Yamada, Y. , Kanamori, K., Kudo, Y. ve Takeda, Y. 1991 On the Facilitation Effect of Neutral Macrocyclic Ligands on the Ion Transfer across the Interface between Aqueous and Organic Solutions. I. Theoretical Equation of Ion-Transfer-Polarographic Current-Potential Curves and Its Experimental Verification, Bull. Chem. Soc. Jpn. 64: 1497-1508.

Meis, R.S. and Condit ,R.C. 1991 “Genetic and moleculer biological characterization of a Vaccinia Virus Gene which renders the virus dependent on Isatin-β-Thiosemicarbazone (IBT)” Virology, 182: 442-454.

Mostafa, S.H., El-Amsy, A.A. and El-Shahawi, M.S., 2000, Ruthenium(II) 2-Hydoxybensophenone N(+)-substituted Thiosemicarbazone complexes, Transition Metal Complexes, 25: 470-473.

Mutluay, H., Yalçın, M., Bayat, C. and Özcan, E. 1990 “The calculation of stability constatnts of Ni^{+2} complex of 2-[4-Dimethylamino-Cinnamalamino]-Phenol from pH titration curves in different solvents” Chimica Acta Turcica, 18: 435-441.

Özkan, E. ve Atalay, T. 1995a, Kinetic-spectrophotometric determination of cobalt with 2-Methylindole-3-Carboxaldehyde-4-Phenyl-3-Thiosemicarbazone, Tr. J. of Chemistry, 19: 60-65.

Özkan, E. ve Atalay, T. 1995b, Kinetic-spectrophotometric determination of nickel with 4'-Morpholinoacetophenone Thiosemicarbazone, Chimica Acta Turcica,

23: 49-52.

Padhye, S. and Kauffman, G.B. 1985 Coordination Chemistry Reviewy 63 (127-146)

Pandeya, S.N. and Dimmorck ,J.R. 1993 "Recent evaluation of Thiosemicarbazones and Semicarbazones and related compounds for antineoplastic and anticonvulsant activities" Pharmazie, 48/H: 659-666.

Platt, M., Dryfe, R.A.W. ve Roberts, E.P.L. 2003, Voltammetry with Liquid/Liquid Microarrays: Characterization of Membrane Materials, Langmuir 19, 8019-8025.

Rios, A. and Valcarcel, M. 1984 "Kinetic-photometric determination of EDTA, zinc and bismuth by interchange reactions of ⟩C = N – groups" Analyst, 109: 1147-1150.

Rios, A. and Valcarcel, M. 1985 "Simultaneous kinetic determination of copper, cobalt and nickel by means of ⟩C = N – group interchange reactions" Talanta, 32/9: 851-858.

Relan, P.S., Garg, V.K. and Girdhar, K.K. 1991 "Determination of stability constants of ternary complexes with İminodiacetic and Oxydiacetic Acid by polarographic technique" Chimica Acta Turcica, 19: 173-180

Reymond, F. 1997, Electrochemistry at liquid/liquid interfaces to determine lipophilicity of drugs and ionisable compounds, Thesis: EPFL, Lausanne, Switzerland.

Reymond, F., Carrupt, P.A. ve Girault, H.H. 1998b, Facilitated ion transfer reactions across oilwater interfaces. Part I. Algebraic development and calculation of cyclic voltammetry experiments for successive complex formation, J. Electroanal. Chem. 449; 49.

Reymond, F., Carrupt, P.A., Testa, B., Girault, H.H. 1999a Charge ve delocalisation effects on the lipophilicity of protonable drugs. Chem. Eur. J., 5: 39–47.

Reymond, F., Fermin, D., Lee, H.J. ve Girault, H.H. 2000, Electrochemistry at liquid/liquid interfaces: methodology and potential applications. Electrochimica acta, 45: 2647-2662.

Reymond, F., Lagger, G., Carrupt, P.A., Girault, H.H. 1998a Facilitated ion transfer reactions across oil/water interfaces. Part II. Use of the convoluted current for the calculation of the association constants and z 1for an amperometric determination of the stoichiometry of MLj complexes J. Electroanal. Chem. 451: 59-76.

Richardson, D.R. 2002 "Iron chelators as therapeutic agents for the treatment of cancer" Critical Reviews in Oncology/Hematology (In press)

Rodriguez, J., Torres A.G. and Cano-Pavon, J.M. 1981 "Analytical properties of the bis(4-Phenyl-3-Thiosemicarbazone) of 1,3-Cyclohexanedione and its 2-Methyl and 5,5'-Dimethyl derivatives" Talanta, 28: 131-133.

Ruixi, F., Junwei, D., 1992, Study of the voltammetric behaviour of josamycin across the water—nitrobenzene interface, J. Electroanal. Chem. 324: 107–114.

Sabela, A., Koryta, J., ve Valent. O., 1986, J. Electroanal. Chem., 204: 267

Samec Z. 2004 Electrochemistry at the interface between two immiscible electrolyte solutions-IUPAC Technical Report, Pure Appl. Chem., 76(12):2147-2180

Samec, Z. 1988 Chem. Rev. 88: 617.

Samec, Z. ve Papoff, P., 1990, Electrolyte dropping electrode polarographic studies. Solvent effect on stability of crown ether complexes of alkali-metal cations, Anal. Chem., 62: 1010.

Samec, Z., Marecek, V. ve Colombini M.P. 1988, Standart Gibbs energies of transfer of alkali metal cations from water to 1,2-dichloroethane, J. Electroanal. Chem, 257: 147-154.

Samec, Z., Marecek, V., Koryta, J., Khalil, M. W. 1977 Investigation of Ion Transfer Across the Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions by Cyclic Voltammetry. J. Electroanal. Chem., 83: 393-397.

Samec, Z., Samcova, E. ve Girault, H.H. 2004, Ion Amperometry at the Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions in View of Realizing the Amperometric Ion-Selective Electrode, Talanta, 63: 21-32.

Scholtz, F., Electroanalytical Methods, Guide to Experiments and Applications, Second Edition, Springer, New York, 2005

Senda, M. ve Kakiuchi, T., Osakai, T. 1991, Electrochemistry at the interface between two immiscible electrolyte solutions, Electrochim. Acta 36: 253-262.

Sahadev, Sharma, R.K. and Sindhwani, S.K. 1992 "Thermal studies on the chelation behavior of biologically active 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde Thiosemicarbazone (Hnats) towards bivalent-metal ions-A potentiometric study" Thermochimica Acta, 202: 291-299.

Sahadev, Sharma, R.K. and Sindhwani, S.K. 1993 "Potentiometric studies on complexation equilibria between some transition metal ions and 2-Hydroxy-1-Naphthaldeyde Thiosemicarbazone in dioxane-water medium" J. Indian Chem. Soc., 70: 68-70.

Shao Y., Osborne M. D. ve Girault H. H. 1991b Assisted ion transfer at micro-ITIES supported at the tip of micropipettes J. Electroanal. Chem., 318: 101-109.

Shao, Y., Stewart, A.A., Girault, H.H. 1991a, Systematic study of the transfer of amino acids across the water/1,2-dichloroethane interface facilitated by dibenzo-18-crown-6, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 87: 2593.

Shehatta, I.S., Hassanein, A.M. and Mabrouk, E.M. 1995 "Thermodynamic and voltammetric studies of Salicylaldehyde-4-(2-Pyridyl)-3-Thiosemicarbazone" Monatshefte Fur Chemie ,126: 851-862.

Singh, R.B. and Garg B.S., 1978, Analytical applications of thiosemicarbazones and semicarbazones: A review, Talanta 25: 619-632.

Steyaert, G., Lisa, G., Gaillard, P., Boss, G., Reymond, F., Girault, H.H., Carrupt, P.A. ve Testa, B., 1997, Intermolecular forces expressed in 1,2-dichloroethane-water partition coefficients. J.Chem.Soc., Faraday Trans., 93(3): 401–406.

Sun, Z., Vanysek, P. 1990 Electrochemical determination of lead and lead ion transfer at liquid-liquid interfaces, Anal. Chim. Acta 228: 241.

Tetko I.V., Tanchuk V. Yu, Virtual Computational Chemistry Laboratory, VCCLAB

2006, http://146.107.217.178/lab/alogps/start.html.

Tomaszewski, L. 2000, Assisted transfer of heavy metal ions at liquid/liquid interfaces, Thesis: EPFL, Lausanne, Switzerland

Tomaszewski, L., Lagger, G.G. ve Girault, H.H. 1999. Electrochemical Extraction of Cu(I) and Cu(II) Ions Assisted by 1,4,7,10-Tetrathiacyclododecane, Anal. Chem. 71: 837-841

Ulmeanu, P.S. 2004, Two-phase partition profiling of drugs and ionisable compounds, Thesis: EPFL, Lausanne, Switzerland

Volkov, A.G. and Deamer, D.W. (Eds.), Liquid:liquid Interfaces: Theory and Methods, CRC Press, Boca Raton, FL, 1996.

Wang, J., Analytical Electrochemistry, Second Edition, Wiley, New York, 2000

West D.X., Nassar, A.A., El-Saied, F.A., Ayad, M.I., 1999, Cobalt(II) complexes with 2-aminoacetophenone N(4)-substituted thiosemicarbazones, Transition Metal Chemistry, 24: 617-621.

West, D.X. and Liberta, A.E. 1993, Thiosemicarbazone complexes of copper(II): structural and biological studies, Coordination Chemistry Reviews, 123: 49-53.

West, D.X., Salberg, M.M., Bain, G.A. and Liberta, A.E., 1997, Nickel(II) and copper(II) complexes of 5-Substitued-Salicylaldehyde Thiosemicarbazones" Transition Metal Chemistry, 22: 180-184.

Wickens, J., Dryfe, R.A.W., Mair, F.S., Pritchard, R.G., Hayes, R. ve Arrigan, D.W.M. 2000, Calixarene-facilitated transfer of alkali metal ions across the polarised liquid.liquid interface, New J. Chem., 24: 149-154

Yuan, Y. ve Shao, Y. 2002 Systematic Investigation of Alkali Metal Ion Transfer Across the Micro- and Nano-Water/1,2-Dichloroethane Interfaces Facilitated by Dibenzo-18-crown-6J. Phys. Chem. B 106: 7809-7814.

Yuan, Y., Gao, Z., Guo, G. ve Shao, Y. 2002 Study of facilitated potassium ion transfer across a water 1,2-dichloroethane interface using different phase volume ratio systems, Journal of Electroanalytical Chemistry 526: 85-91.

Zhan, D., Xiao, Y., Yuan, Y., He, Y., Wua, B., Shao, Y. 2003 Electrochemical recognition of alkali metal ions at the micro-water 1,2-dichloroethane interface using a calix[4]arene derivative Journal of Electroanalytical Chemistry 553: 43-48

Zhan, D., Yuan, Y., Xiao, Y., Wua, B., Shao, Y. 2002, Alkali metal ions transfer across a water/1,2-dichloroethane interface facilitated by a novel monoaza B15C5 derivative Electrochimica Acta 47: 4477-4483

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SIVI/SIVI ARAYÜZDEN AĞIR METAL İYONLARININ TİYOSEMİKARBAZON TÜREVLERİ İLE YARDIMLI TRANSFERLERİNİN VOLTAMETRİK İNCELENMESİ

Canan BAŞLAK SÖNMEZ

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Eğitimi Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Tevfik ATALAY
2008, Sayfa 124

Jüri :
Prof.Dr. Tevfik ATALAY

Yrd.Doç.Dr. Emine Güler AKGEMCİ **Yrd.Doç.Dr. Sabri ALPAYDIN**

Bu çalışmada, polarizlenmiş su/1,2-dikloroetan (1,2-DCE) arayüzünden Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) ve Hg(II) geçiş metal iyonlarının iki tiyosemikarbazon türevi ile yardımlı transferleri, dönüşümlü voltametri ve puls voltametrisi kullanılarak çalışıldı. Ligand olarak tiyosemikarbazon türevlerinden, 4-morfolinoasetofenon-4-etil-3-tiyosemikarbazon (MAPET), 2-hidrazinil-4-(4-fenoksifenil)tiazol (HPPT) kullanıldığı zaman, voltametrik analiz için uygun sonuçlar gözlendi. MAPET ligandı ile Cd(II) iyonunun transferi analiz edilebilirken, HPPT ligandı ile sadece Pb(II) iyonunun yardımlı transferi analiz edilebildi.

Tersinir transfer karakterine sahip ligand ve metal iyonlarının stokiyometrilerini, toplam oluşum sabitlerini ve transfer mekanizmalarını belirlemek için, ligand konsantrasyonuyla Galvani transfer potansiyelinin birbirine bağlılığı kullanıldı.

Su/1,2-DCE fazlarında, tiyosemikarbazonların dağılma katsayıları belirlenmiştir. Hidrofobik tiyosemikarbazonların yardımlı iyon transferlerine ait dönüşümlü voltametri deneyleri, tiyosemikarbazonların arayüzde TIC mekanizması meydana getirdiklerini göstermiştir. Ayrıca komplekslerin stokiyometrisi 1:3 (metal:ligand) olarak belirlenmiştir. $[Cd(MAPET)_3]^{2+}$ ve $[Pb(HPPT)_3]^{2+}$ komplekslerinin toplam oluşum sabitleri logaritmik olarak ($\log \beta_3^o$) sırayla (12,96±0,09) ve (10,00±0,03) olarak hesaplanmıştır.

Diğer metal iyonları kullanıldığı zaman, bazıları için dönüşümlü voltametri ile analizi yapılamayan pikler elde edilmiş ve bazıları için de deney şartlarında herhangi bir transfer piki gözlenmemiştir.

Anahtar Kelimeler: ITIES, iyon transferi, dönüşümlü voltametri, puls voltametrisi, toplam oluşum sabiti, geçiş metal iyonu, tiyosemikarbazon.

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

VOLTAMMETRİC INVESTIGATION OF FACILITATED TRANSFERS OF HEAVY METAL IONS AT LIQUID/LIQUID INTERFACE BY USİNG TİYOSEMİCARBAZONE DERIVATIVES

Canan BAŞLAK SÖNMEZ

Selcuk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry Education

Supervisor : Prof. Dr. Tevfik ATALAY
2008, Pages 124

Jury :
Prof.Dr. Tevfik ATALAY

Yrd.Doç.Dr. Emine Güler AKGEMCİ **Yrd.Doç.Dr. Sabri ALPAYDIN**

In this study, the assisted transfers of transition metal ions such as Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) and Hg(II) across the polarized water/1,2-dichloroethane (1,2-DCE) interface by two thiosemicarbazone derivatives in the 1,2-DCE phase were studied by using cyclic voltammetry and pulse voltammetry. Suitable results were obtained for voltammetric analysis when 4-morpholinoacetophenone-4-ethyl-3-thiosemicarbazone (MAPET), 2-hydrazinyl-4-(4-phenoxyphenyl)thiazole (HPPT) of thiosemicarbazone derivatives used as

ligand. While the ion transfer of Cd(II) could be analyzed by MAPET, it was only analyzed the assisted Pb(II) ion transfer by HPPT ligand.

The dependence of the ligand concentration on the Galvani transfer potential was used to determine the stoichiometry, the overall formation constant and the transfer mechanism of the complexes formed between ligand and metal ions, which have reversible transfer natures.

Partition coefficients of thiosemicarbazones have been determined at the water/1,2-DCE phases. Cyclic voltammetric experiments of facilitated ion transfers of hydrophobic thiosemicarbazones showed that thiosemicarbazones formed TIC mechanism. Also the stoichiometry of complexes have been determined as 1:3 (metal:ligand). The overall formation constants of $[Cd(MAPET)_3]^{2+}$ and $[Pb(HPPT)_3]^{2+}$ complexes have been logarithmically ($\log \beta_3^o$) calculated to be (12,96±0,09) and (10,00±0,03), respectively.

When other metal ions used, picks which could not analyze for some of them by using the cyclic voltammetry and no transfer peak was observed for some of them under the experimental conditions.

Keywords: ITIES, ion transfer, cyclic voltammetry, pulse voltammetry, overall formation constant, transition metal ions, thiosemicarbazone.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanları Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Prof. Dr. Tevfik ATALAY'ın danışmanlığında tamamlanarak, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'ne "Yüksek Lisans Tezi" olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans çalışmamın danışmanlığını kabul eden ve tezin hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr. Tevfik ATALAY'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmamın her aşamasında desteğini gördüğüm Voltametri ve ITIES konularında engin görüşlerinden her zaman yararlandığım değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Haluk BİNGÖL'e teşekkür etmeyi bir borç bilirim. Çalışmalarım esnasında benden hiçbir yardımını esirgemeyen Yrd. Doç Dr. E.Güler AKGEMCİ'ye teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmamın, sentez aşamasında yardımlarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Ahmet COŞKUN'a, diğer aşamalarında yardımcı olan Arş. Gör. Ahmet Özgür Saf'a ve Kimya Eğitimi Anabilim Dalı'ndaki tüm hocalarım ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkür ederim.

Canan BAŞLAK SÖNMEZ

Konya-2008

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT iii
ÖNSÖZ v
İÇİNDEKİLER vi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ viii
HÜCRELERİN LİSTESİ xi
TABLOLARIN LİSTESİ xii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR xiii
1. GİRİŞ 1
1.1. Tiyosemikarbazon 2
1.1.1. Tiyosemikarbazonların Eldesi 2
1.1.2. Tiyosemikarbazonların Biyolojik Yönden Önemi ve Kullanım Alanları 4
1.2. ITIES'in Tanımı ve Yapısı 6
1.2.1. Modifiye Edilmiş Verwey-Niessen Modeli 9
1.2.2. Karışık Çözücü Tabakası Modeli 10
1.3. Polarizlenmiş Arayüzlerin (ITIES'in) Tarihsel Gelişimi 12
1.4. ITIES'e Ait Termodinamik Bağıntlar 14
1.5. Sıvı/Sıvı Arayüzlerin Polarizasyonu 16
1.5.1. Polarizlenemeyen Arayüz 16
1.5.2. İdeal olarak Polarizlenebilen ITIES 19
1.5.3. Potansiyel Penceresi (Polarizasyon Aralığı) 20
1.6. ITIES'in Uygulama Alanları ve Önemi 23
1.6.1. Sıvı/Sıvı Ekstraksiyon 23
1.6.2. Sıvı Membranlar 23
1.6.3. Elektroanalizler 24
1.7. Yük Transferi Reaksiyonları 25
1.7.1. İyon Transferi Reaksiyonları 25

1.7.2. Yardımlı İyon Transferi Reaksiyonları 27
1.8. Voltametri ve çeşitleri 30
1.8.1. Dönüşümlü Voltametri 31
1.8.2. Dönüşümlü Voltametrinin Sıvı/Sıvı Arayüzlere Uygulanması 32
1.8.3. Puls Voltametrisi 37
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI 41
2.1. Literatür Özetleri 41
2.2. Çalışmanın amacı 48
3. MATERYAL VE METOT 50
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 50
3.1.1. Ligandların Sentezi 50
3.1.2. Destek Maddesi ve Sentezi 54
3.2. Çözeltilerin Hazırlanması 55
3.3. Kullanılan Aletler 55
3.4. Deney Düzeneği (Elektrokimyasal Hücre) 56
3.5. Elektrotların Eldesi 57
3.6. Ligandların Dağılma Katsayılarının Belirlenmesi 58
3.7. Çalışmanın Ön Hazırlık Aşaması 59
3.7.1. Su ve Organik Fazın Destek Maddelerinin Belirlenmesi 59
3.7.2. Hücre İçi Referans Maddelerin Transferleri 59
3.7.3. Su Fazının pH'ının Belirlenmesi 60
3.8. Yardımlı İyon Transferlerinin Voltametrik Metotla İncelenmesi 60
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 61
5. SONUÇ VE ÖNERİLER 89
6. KAYNAKLAR 95

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 1.1	Uygun bir ketonla tiyosemikarbazon sentezi	2
Şekil 1.2	Uygun bir aldehitle tiyosemikarbazon sentezi	3
Şekil 1.3	Bidentat bağlanış (Tiyosemikarbazonun kompleks oluştururken metale bağlanışı)	3
Şekil 1.4	a) Gerilim farkı bulunan metal yüzeyi ile OHP arasında kalan bu bölge bir kapasitör gibi davranır, b) Kapasitör.	7
Şekil 1.5	Bir ITIES'in modifiye edilmiş Verwey-Niessen modeli ve sıvı/sıvı arayüz boyunca potansiyel dağılımı	9
Şekil 1.6	Karışık çözücü tabakası modelinin şematik gösterimi, arayüz bölgesi boyunca potansiyel dağılımı ve Gibbs enerjisine göre kimyasal potansiyelin değerlendirmesi (Bingöl 2007)	11
Şekil 1.7	1,2-dikloretan ile temasta olan su yüzeyinin simülasyonu	12
Şekil 1.8	Potansiyel penceresi içerisinde arayüz reaksiyonlarının şeması.	21
Şekil 1.9	Su fazı için destek elektrolit olarak 5 mM Li_2SO_4 ve organik destek tuzu olarak 5 mM TBATPB (tetrabütilamonyum tetrafenilborat) veya 5 mM BTPPATPBCl içeren su/1,2-dikloretan için potansiyel penceresi.	22
Şekil 1.10	Asılı damlalı elektrolit elektrotunda (A) kalsiyum ve (B) baryum iyonu transferinin diferansiyel puls- sıyırma voltamogramları.	24
Şekil 1.11	Katyon veya anyon transferi için akım değerlendirmesinin kararlı hal gösterimi	26
Şekil 1.12	Bir su fazındaki iyonun yardımsız (kesikli çizgi) ve yardımlı (düz çizgi) transferi	27
Şekil 1.13	Yardımlı iyon transferile ilgili reaksiyon mekanizması türlerinin şematik gösterilişi.	28
Şekil 1.14	Dönüşümlü voltametride uygulanan potansiyel türü	31
Şekil 1.15	Dönüşümlü bir voltamogram	31
Şekil 1.16	Tersinir sistemlere ait bir voltamogram	33
Şekil 1.17	Tersinir sistemlerde tarama hızının etkisi	34
Şekil 1.18	Tersinmez sistemlere ait dönüşümlü voltamogram	35
Şekil 1.19	Normal puls voltametrisinde kullanılan potansiyel türü	38
Şekil 1.20	Deneysel bir normal puls voltamogramı ve dönüşümlü voltametriyle kıyaslanması	39
Şekil 2.1	Çalışmanın gerçekleştirildiği hücre şeması	42
Şekil 2.2	Elde edilen dönüşümlü voltamogramlar	43

Şekil 2.3	Çalışmada kullanılan hücre şeması	44
Şekil 2.4	Çalışmada kullanılan dönüşümlü voltamogram şematiği	44
Şekil 2.5	a) İyonot dedektör kullanılarak elde edilen puls amperogramı, b) Kondüktometrik dedektör kullanılarak elde edilen kromatogram.	45
Şekil 2.6	N-(2-tosylamino)-isopentyl-monoaza-15-crown-5	45
Şekil 2.7	Na^+ iyonunun transferi	46
Şekil 2.8	Na^+ iyonunun transferine ait diferansiyel puls voltamogramı.	47
Şekil 3.1	4-morfolinoasetofenon-4-etil-3-tiyosemikarbazon (MAPET)	51
Şekil 3.2	2-hidrazinil-4-(4-fenoksifenil)tiazol (HPPT)	51
Şekil 3.3	Yardımlı iyon transfer reaksiyonları gözlenemeyen tiyosemikarbazon türevleri	53
Şekil 3.4	BTPPATPBCl organik tuzunun (destek maddesinin) yapısı	54
Şekil 3.5	ITIES çalışmalarında kullanılan hücrenin şekli	56
Şekil 4.1	MAPET ligandının dağılma katsayısının belirlenmesindeki metot öncesi absorbans spektrumu	61
Şekil 4.2	MAPET ligandının dağılma katsayısının belirlenmesindeki metot sonrası absorbans spektrumu	62
Şekil 4.3	İç referanslara ait dönüşümlü voltamogramlar	64
Şekil 4.4	$TPrA^+$ iyonunun farklı tarama hızlarındaki tersinir transferi	67
Şekil 4.5	$TPrA^+$ iyonunun ileri tarama akımının tarama hızıyla değişimi	68
Şekil 4.6	MAPET ligandı içeren ve Hücre 4.3'de verilen elektrokimyasal sistemde, farklı pH'larda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar	69
Şekil 4.7	Aşırı metal konsantrasyonunda Cd(II) iyonunun yardımlı transferine ait voltamogram	71
Şekil 4.8	Aşırı ligand konsantrasyonunda, Cd(II) iyonunun su/1,2-DCE arayüzünden MAPET ile yardımlı transferi ve zemin (background) voltamogramları	72
Şekil 4.9	Farklı Cd(II) konsantrasyonlarındaki voltamogramlar	73
Şekil 4.10	Cd(II) iyonunun farklı tarama hızlarındaki yardımlı iyon tansferine ait voltamogramlar	73
Şekil 4.11	MAPET ligandı ile Cd(II) iyonunun su/1,2-DCE arayüzünden yardımlı transferlerinden elde edilen voltamogramlardaki ileri pik akımının (i_p^{ileri}) metalin başlangıç konsantrasyonuyla değişimi	74
Şekil 4.12	MAPET ligandı ile Cd(II) iyonunun su/1,2-DCE arayüzünden yardımlı transferlerinden elde edilen voltamogramlardaki ileri pik akımının (i_p^{ileri}) metalin tarama hızıyla değişimi	75
Şekil 4.13	Cd(II) iyonunun MAPET ligandı ile yardımlı transferine aşırı ligand konsantrasyonunun etkisi	76
Şekil 4.14	Galvani transfer potansiyelinin MAPET konsantrasyonuna bağlılığı	77

Şekil 4.15	Pb(II) iyonunun HPPT ile yardımlı transferi ve zemin voltamogramları	80
Şekil 4.16	10 mM HPPT konsantrasyonunda a) farklı Pb(II) iyonu konsantrasyonlarındaki (v=50 mV/s) b) Farklı tarama hızlarındaki transferlere ait voltamogramlar (y=100 μM)	81
Şekil 4.17	HPPT ligandı ile Pb(II) iyonunun su/1,2-DCE arayüzünden yardımlı transferlerinden elde edilen voltamogramlardaki ileri pik akımının (i_p^{ileri}) a) tarama hızıyla, b) metalin başlangıç konsantrasyonuyla değişimi	83
Şekil 4.18	Pb(II) iyonunun HPPT ligandı ile yardımlı transferine aşırı ligand konsantrasyonunun etkisi	84
Şekil 4.19	Galvani transfer potansiyelinin HPPT konsantrasyonuna bağlılığı	85
Şekil 4.20	Cd(II) iyonunun MAPET ligandı ile yardımlı transferine ait puls voltamogramı	87
Şekil 4.21	Pb(II) iyonunun HPPT ligandı ile yardımlı transferine ait puls voltamogramı	87
Şekil 4.22	Su/NB arayüzünden 5mmol/dm^3 DB24C8 (dibenzo-24-crown-8) ile 3μM Ba^{2+} iyonunun yardımlı transferi için elde edilmiş normal puls voltamogramları	88

HÜCRELERİN LİSTESİ

Hücre 1.1	Polarizlenemeyen arayüz	17
Hücre 1.2	Polarizlenemeyen arayüz	18
Hücre 1.3	Polarizlenebilen arayüz	19
Hücre 1.4	Çalışmamızda kullandığımız ITIES şeması	21
Hücre 1.5	Polarizlenebilen arayüz	25
Hücre 2.1	2002 yılında yayınlanmış bir çalışmada kullanılan hücre	46
Hücre 2.2	2002 yılında yayınlanmış bir çalışmada kullanılan hücre	46
Hücre 4.1	ITIES sistemlerinde kullanılan elektrokimyasal hücre	63
Hücre 4.2	Çalışmada kullanılan temel ITIES sistemi	63
Hücre 4.3	MAPET ile Cd(II) iyonunun yardımlı transferinde kullanılan elektrokimyasal hücrenin şematik gösterilişi (x ve y sırasıyla ligand ve metal konsantrasyonunu ifade etmektedir.)	70
Hücre 4.4	HPPT ile Pb(II) iyonunun yardımlı transferinde kullanılan elektrokimyasal hücrenin şematik gösterilişi (x ve y sırasıyla ligand ve metal konsantrasyonu temsil etmektedir)	79

TABLOLARIN LİSTESİ

Tablo 1.1	NB ve 1,2DCE'nin bazı özellikleri	8
Tablo 1.2	Çeşitli yardımlı iyon transfer mekanizmaları için metal ($c_{M\ baş}$) ve ligand ($c_{L\ baş}$)'ın başlangıç konsantrasyonlarına bağlı olan yarı-dalga potansiyel ifadeleri	32
Tablo 3.1	Yardımlı iyon transfer reaksiyonunda kullanılan tiyosemikarbazon türevlerinin ^{1}H-NMR analiz sonuçları	52
Tablo 4.1	Su/1,2-DCE arayüzünden MAPET ligandı ile Cd(II) iyonunun yardımlı transferine ait termodinamik parametreler	79
Tablo 4.1	Su/1,2-DCE arayüzünden HPPT ligandı ile Pb(II) iyonunun yardımlı transferine ait termodinamik parametreler	86
Tablo 5.1	ECCAT, MAPPT ve ECCAPT ligandı ile elde edilen yardımlı iyon transfer reaksiyonları ve bu reaksiyonlara ait termodinamik parametreler	91

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

ITIES	:	Birbirine karışmayan iki elektrolit çözelti arasındaki arayüzü simgeleyen (an interface between two immiscible electrolyte solutions)
ψ^{α}	:	Dış elektrik potansiyeli
ϕ^{α}	:	İç elektrik potansiyeli
$\Delta\phi$	:	Galvani potansiyel fark
μ_i^{α}	:	*i* iyonunun kimyasal potansiyeli
$\mu_i^{0,\alpha}$	:	*i* iyonunun standart kimyasal potansiyeli
$\Delta G_{tr,i}^{0,\alpha\rightarrow\beta}$	:	*i* iyonunun standart Gibbs transfer enerjisi
$\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_i^0$	:	*i* iyonunun standart Galvani transfer potansiyeli
$\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_i^{0/}$	:	*i* iyonunun formal Galvani transfer potansiyeli
$\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_{1/2,i}$	:	*i* iyonunun Galvani yarı-dalga transfer potansiyeli
$\Delta(\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_{p,i})$	:	Pik potansiyelleri arasındaki fark
$E_{1/2}$	:	Yarı-dalga potansiyeli
D	:	Difüzyon katsayısı
R	:	İdeal gaz sabiti, 8,314 $J/K^{-1}mol^{-1}$
F	:	Faraday sabiti, 96485 C
T	:	Sıcaklık
V	:	Tarama hızı
A	:	Elektrot veya arayüz alanı
N	:	Transfer olan elektron sayısı
C^*	:	Ana çözelti konsantrasyonu
z	:	İyonun yükü
i_p^{ileri}	:	İleri tarama pik akımı
i_p^{geri}	:	Geri tarama pik akımı
log$P$	:	Dağılma katsayısı
S	:	Stokiyometri
β_j^o	:	Organik fazda oluşan kompleksin toplam oluşum sabiti
β_m^w	:	Su fazındaki oluşan kompleksin toplam oluşum sabiti
TIC	:	Arayüzde kompleksleşme ile transfer (*Transfer by Interfacial Complexation*)

TID	:	Arayüzde dekompleksleşme ile transfer (*Transfer by Interfacial Decomplexation*)
ACT	:	Sulu fazdaki kompleksleşmeyi takip eden transfer (*Aqueous Complexation followed by Transfer*)
TOC	:	Organik fazdaki kompleksleşmeyle takip edilen transfer (*Transfer followed by Organic Complexation*)
1,2-DCE	:	1,2-dikloroetan
1,4-DCB	:	1,4-diklorobütan
1,6-DCH	:	1,6-dikloroheksan
BPPT	:	2-benzoyilpiridin-4-fenil-tiyosemikarbazon
BPT	:	2-benzoyilpiridin-tiyosemikarbazon
BTPPACl	:	Bis(trifenilfosforanilidin)amonyum klorür
BTPPATPB	:	Bis(trifenilfosforanilidin)amonyum tetrafenilborat
BTPPATPBCl	:	Bis(trifenilfosforanilidin) amonyumtetrakis(4-klorofenil-borat)
KTPBCl	:	Potasyum tetrakis(4-klorofenil-borat)
NaTPB	:	Sodyum tetrafenilborat
NB	:	Nitrobenzen
TBACl	:	Tetrabütilamonyum klorür
TBATPB	:	Tetrabütilamonyum tetrafenilborat
TEACl	:	Tetraetil amonyum klorür
TMACl	:	Tetrametil amonyum klorür
TPrACl	:	Tetrapropil amonyum klorür
MAPET	:	4-morfolinoasetofenon-4-etil-3-tiyosemikarbazon
HPPT	:	2-hidrazinil-4-(4-fenoksifenil)tiazol
BPET	:	2-benzoilpridin-4-etil-3-tiyosemikarnazon
BTCT	:	4-bromomtiyofen-2-karboksaldehit-tiyosemikarbazon
BTCPT	:	4-bromomtiyofen-2-karboksaldehit-4-fenil-tiyosemikarbazon
TBHPT	:	4-tert-bütilsiklo hekzanon-4fenil-tiyosemikarbazon
ECCAET	:	2'-hidroksi-5'-metoksi-asetofenon-4-etil-3-tiyosemikarbazon
AAPT	:	4-aminoantipirin-tiyosemikarbazon
MICAT	:	2-metilidol-3-karboksaldehit-4-allil-3-tiyosemikarbazon
ICAT	:	4(5)-imidazolkarboksaldehit-tiyosemikarbazon
MPPT	:	3-metil-1-fenil-2-pirazolin-5-on-tiyosemikarbazon

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılı Konya doğumlu olup, ilkokulu Konya'daki Cemile Erkunt İlköğretm okulunda, ortaokul ve liseyi Konya Erbil Koru Lisesi'nde tamamladım. 2000 yılında Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı'nda okumaya hak kazandım ve 2005 yılında birincilik derecesi ile mezun oldum. Aynı yılda Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Eğitimi Programında yüksek lisansa başladım. 2008 yılında Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak atandım ve halen bu görevime devam etmekteyim.

Canan Başlak Sönmez
Konya 2008