T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI GEÇİŞ METAL İYONLARININ SIVI/SIVI ARAYÜZDEN TİYOSEMİKARBAZON YARDIMLI TRANSFERLERİNİN VOLTAMETRİK METOTLA İNCELENMESİ

Haluk BİNGÖL

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

KONYA-2007

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

BAZI GEÇİŞ METAL İYONLARININ SIVI/SIVI ARAYÜZDEN TİYOSEMİKARBAZON YARDIMLI TRANSFERLERİNİN VOLTAMETRİK METOTLA İNCELENMESİ

Haluk BİNGÖL

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez, 27/04/2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Tevfik ATALAY
(DANIŞMAN)

Prof. Dr. Necati MENEK
(ÜYE)

Prof. Dr. Salih YILDIZ
(ÜYE)

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
(ÜYE)

Yrd.Doç.Dr. Emine G. AKGEMCİ
(ÜYE)

KONYA-2007

ÖZET

Doktora Tezi

BAZI GEÇİŞ METAL İYONLARININ
SIVI/SIVI ARAYÜZDEN TİYOSEMİKARBAZON
YARDIMLI TRANSFERLERİNİN
VOLTAMETRİK METOTLA İNCELENMESİ

Haluk BİNGÖL

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Tevfik ATALAY

Nisan 2007, Sayfa: 192

Jüri:

Prof. Dr. Necati MENEK — Prof. Dr. Salih YILDIZ

Prof. Dr. Tevfik ATALAY — Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

Yrd.Doç. Dr. Emine Güler AKGEMCİ

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) gibi geçiş metal iyonlarının çeşitli tiyosemikarbazon türevleri ile yardımlı transferleri, dönüşümlü voltametri kullanılarak çalışıldı. Tiyosemikarbazon türevi olarak, 4-morfolinoasetofenon-4-fenil-tiyosemikarbazon (MAPPT), 9-Etil-3-karbazolkarboksaldehit-tiyosemikarbazon (ECCAT) ve 9-etil-3-karbazolkarboksaldehit-4-fenil-tiyosemikarbazon (ECCAPT) kullanıldığı zaman, voltametrik analiz için uygun sonuçlar gözlendi. ECCAT ve

ECCAPT ligandları ile Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının yardımlı transferleri analiz edilebilirken, MAPPT ligandı ile sadece Cd(II) iyonunun yardımlı transferi analiz edilebildi.

Tersinir veya yarı tersinir transfer karakterine sahip ligand ve metal iyonlarının stokiyometrilerini, toplam oluşum sabitlerini ve transfer mekanizmalarını belirlemek için, Galvani transfer potansiyelinin ligand konsantrasyonuna bağlılığı kullanıldı.

Su/1,2-DCE arayüzünde, dağılma katsayıları belirlenen hidrofobik tiyosemikarbazonların yardımlı iyon transferlerine ait dönüşümlü voltametri deneyleri, TIC mekanizmasıyla arayüzde meydana gelen ve 1:3 (metal:ligand) stokiyometrisine sahip komplekslerin oluştuğunu göstermiştir. $[Pb(ECCAT)_3]^{2+}$, $[Cd(ECCAT)_3]^{2+}$, $[Pb(ECCAPT)_3]^{2+}$, $[Cd(ECCAPT)_3]^{2+}$ ve $[Cd(MAPPT)_3]^{2+}$ komplekslerinin toplam oluşum sabitleri logaritmik olarak ($\log \beta_3^o$), sırasıyla, (14,03±0,09), (15,44±0,07), (13,44±0,08), (13,72±0,09) ve (15,46±0,11) olarak hesaplanmıştır.

Diğer metal iyonları kullanıldığı zaman, bazıları için deney şartlarında herhangi bir transfer piki görülmezken, bazıları için de dönüşümlü voltametri analizi yeteri kadar değerlendirilemeyen farklı yapıdaki pikler elde edilmiştir.

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

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

INVESTIGATION OF THIOSEMICARBAZONE
FACILITATED ION TRANSFER OF SOME TRANSITION METAL IONS
ACROSS LIQUID/LIQUID INTERFACE
BY VOLTAMMETRIC METHOD

Haluk BİNGÖL

Selçuk University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Tevfik ATALAY
April 2007, Page: 192

Jury:

Prof. Dr. Necati MENEK — Prof. Dr. Salih YILDIZ

Prof. Dr. Tevfik ATALAY — Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

Assist. Prof.Dr. Emine Güler AKGEMCİ

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 various thiosemicarbazone derivatives in the 1,2-DCE phase were studied by using cyclic voltammetry. We obtained suitable results for voltammetric analysis when 4-morpholinoacetophenone-4-phenyl-thiosemicarbazone (MAPPT), 9-ethyl-3-carbazolecarboxaldehyde-thiosemicarbazone (ECCAT) and 9-ethyl-3-carbazolecarboxaldehyde-4-phenyl-thiosemicarbazone (ECCAPT) used as thiosemicarbazone derivatives. The assisted ion transfers of

Cd(II) and Pb(II) ions by ECCAT and ECCAPT ligands could be analyzed , while it was only analyzed the assisted Cd(II) ion transfer by MAPPT ligand.

The dependence of the Galvani transfer potential on the ligand concentration 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 or quasi-reversible transfer natures.

Cyclic voltammetric experiments of ion transfers across the water/1,2-DCE interface assisted by hydrophobic thiosemicarbazones which have determined partition coefficient indicated that the complexes which have 1:3 (metal:ligand) stoichiometry complexes and formed at the interface with a TIC mechanism. The logarithm of overall formation constants ($\log \beta_3^o$) of $[Pb(ECCAT)_3]^{2+}$, $[Cd(ECCAT)_3]^{2+}$, $[Pb(ECCAPT)_3]^{2+}$, $[Cd(ECCAPT)_3]^{2+}$ and $[Cd(MAPPT)_3]^{2+}$ complexes in 1,2-DCE phase have been calculated to be (14.03±0.09), (15.44±0.07), (13.44±0.08), (13.72±0.09) and (15.46±0.11), respectively.

When other metal ions used, no transfer peak was observed for some of them and the different transfer nature which could not be satisfactorily evaluated by analyzing the cyclic voltammetric data were obtained under the experimental conditions for others.

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

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı öğretim üyelerinden Prof. Dr. Tevfik ATALAY danışmanlığında hazırlanmıştır. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Doktora Tezi olarak sunulan bu çalışma, S. Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından FBE 05101013 no'lu proje ile desteklenmiştir.

Tez konusunun seçiminde, hazırlanmasında, araştırmalarımın yapılmasında ve çalışmamın tamamlanmasında her türlü yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve tavsiyeleriyle beni yönlendiren ve yetiştiren değerli danışman hocam Sayın Prof.Dr. Tevfik ATALAY'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez konumun belirlenmesinde, deneylerin yürütülmesinde ve geliştirilmesinde büyük yardımlarını gördüğüm, S.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Sayın Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ'e ve S.Ü. Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden Sayın Yrd. Doç. Dr. Emine Güler AKGEMCİ ile Yrd. Doç. Dr. Ahmet COŞKUN'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın her aşamasında yardım, destek ve önerilerini aldığım değerli çalışma arkadaşım Arş. Gör. Ahmet Özgür SAF'a da ayrıca teşekkür ederim. Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ndeki ve Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı'ndaki kıymetli hocalarıma, Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma ve Yüksek Lisans öğrencimiz Canan BAŞLAK'a, çalışmalarımı gerçekleştirmem için bana fırsat tanıyan Selçuk Üniversitesi yönetici ve ilgililerine teşekkürü borç bilirim.

Hayatım boyunca bana sonsuz destek veren çok değerli annem ve babama, yardımlarını ve sabrını esirgemeyen eşim, oğlum ve kızıma sonsuz sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Haluk BİNGÖL

Konya-2007

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iii**
ABSTRACT ..... **v**
ÖNSÖZ ..... **vii**
İÇİNDEKİLER ..... **viii**
ŞEKİLLERİN LİSTESİ ..... **xi**
HÜCRELERİN LİSTESİ ..... **xvi**
ÇİZELGELERİN LİSTESİ ..... **xvii**
SEMBOLLER VE KISALTMALAR ..... **xviii**
1. GİRİŞ **1**
1.1. ITIES'in Tarihsel Gelişimi 2
1.2. ITIES'in Kullanım Alanları ve Önemi 4
1.3. ITIES'in Yapısı ve Potansiyel Dağılımı 7
1.3.1. Modifiye Verwey-Niessen Modeli 10
1.3.2. Karışık Çözücü Tabaka Modeli 12
1.4. ITIES Elektrokimyasının Teorik Temelleri 15
1.4.1. ITIES'in Termodinamiği 15
1.4.2. ITIES'in Polarizlenmesi 18
1.4.2.1. Polarizlenemeyen Arayüzler 18
1.4.2.2. İdeal Polarizlenebilen Arayüzler 21
1.4.3. Polarizasyon Aralığı (Potansiyel Penceresi) 22
1.4.4. Galvani Potansiyel Farklarının Tayini (TATB Kabullenmesi) 27
1.5. ITIES Türleri 32
1.5.1. Makro-ITIES 32
1.5.2. Mikro ITIES 36
1.6. Dönüşümlü Voltametri ve ITIES'e Uygulanması 37
1.6.1. Potansiyel Tarama Prensibi ve Dönüşümlü Voltamogram 38
1.6.2. Dönüşümlü Voltamogram Parametreleri 40
1.6.3. Dönüşümlü Voltamogramların Yorumu 41

1.6.3.1. Tersinir Sistemlere Ait Parametreler 44
1.6.3.2. Tersinmez Sistemlere Ait Parametreler 46
1.6.3.3. Yarı-Tersinir Sistemlere Ait Parametreler 47
1.6.4. Elektrokimyasal Tersinirlik 49
1.6.5. ITIES'de Dönüşümlü Voltametri 51
1.7. Makro-ITIES'de Kütle Transferi 54
1.8. Sıvı/sıvı Arayüzlerde Yük Transferi 56
1.8.1. İyon Transferi 56
1.8.2. Yardımlı İyon Transferi 59
1.9. Tiyosemikarbazonlar 69
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI 72
3. MATERYAL VE METOT 82
3.1. Kimyasallar 82
3.1.1. Destek Maddelerin Eldesi 83
3.1.2. Ligandların Sentezi 85
3.2. Kullanılan Cihazlar 89
3.3. Deney Düzeneği (Elektrokimyasal Hücre) 90
3.4. Elektrot Türleri ve Eldesi 91
4. DENEYSEL BÖLÜM 93
4.1. Ligandların Dağılma Katsayılarının Belirlenmesi 93
4.2. Elektrokimyasal Hücrenin Optimizasyonu 94
4.2.1. Destek Maddelerin ve Konsantrasyonlarının Belirlenmesi 95
4.2.2. İç Referansların Transferleri 95
4.2.3. Su Fazının pH'ının Belirlenmesi 96
4.3. Yardımlı İyon Transferlerinin Voltametrik Ölçümleri 96
5. DENEY SONUÇLARI ve TARTIŞMA 98
5.1. Ligandların Dağılma Katsayıları 98
5.2. Elektrokimyasal Hücrenin Optimizasyon Sonuçları 99
5.2.1. Destek Maddeler ve Konsantrasyonları 99
5.2.2. İç Referansın Seçimi 102
5.2.3. Su Fazının pH'ı 106
5.3. Yardımlı İyon Transferlerinin Voltametrik Sonuçları 107

5.3.1. ECCAT ile Yardımlı İyon Transferi 108
5.3.1.1. Pb(II) İyonunun ECCAT ile Yardımlı Transferi..... 108
5.3.1.2. Cd(II) İyonunun ECCAT ile Yardımlı Transferi 116
5.3.1.3. Diğer Metal İyonlarının ECCAT ile Yardımlı Transferi 124
5.3.2. MAPPT ile Yardımlı İyon Transferi 126
5.3.2.1. Cd(II) İyonunun MAPPT ile Yardımlı Transferi 127
5.3.2.2. Diğer Metal İyonlarının MAPPT ile Yardımlı Transferi 134
5.3.3. ECCAPT ile Yardımlı İyon Transferi 136
5.3.3.1. Pb(II) İyonunun ECCAPT ile Yardımlı Transferi 137
5.3.3.2. Cd(II) İyonunun ECCAPT ile Yardımlı Transferi 145
5.3.3.3. Diğer Metal İyonlarının ECCAPT ile Yardımlı Transferi 152
6. SONUÇ VE ÖNERİLER 153
7. KAYNAKLAR 160
ÖZGEÇMİŞ 173

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 1.1	İki faz arasındaki elektrik potansiyelleri ve Galvani potansiyel fark	7
Şekil 1.2	Metal/elektrolit çözelti arayüzünde bulunan elektriksel çift tabaka ve potansiyel farkın uzaklıkla değişimi	9
Şekil 1.3	Arayüzlerdeki aşırı yük dağılımları a) Metal/elektrolit arayüzü b) Elektrolit sıvı/sıvı arayüzü, d.t.; difüzyon tabakası kalınlığı	10
Şekil 1.4	ITIES'in Modifiye Edilmiş Verwey-Niessen Modeli ile şematik olarak gösterimi ve potansiyel dağılımı. OHP^w ve OHP^o sırasıyla su ve organik faza çok yakın tabakalardaki iyonların pozisyonlarıdır	12
Şekil 1.5	Karışık çözücü tabaka modelinin şematik gösterimi; arayüz boyunca potansiyel dağılımı ve Gibbs enerjisine göre kimyasal potansiyel değişimi (Gobry 2001)	14
Şekil 1.6	Sıvı/sıvı arayüzde görülen *IR* düşüşü	15
Şekil 1.7	Polarizlenebilen arayüzlerdeki potansiyel penceresinde arayüz reaksiyonlarının şematik gösterimi	24
Şekil 1.8	Organik faz için kullanılan genel destek elektrolitler	25
Şekil 1.9	Hücre 1.4'de verilen arayüzlere ait polarizasyon aralıkları	26
Şekil 1.10	Su fazının destek elektrolit olarak 5 mM Li_2SO_4 kullanıldığı sistemlerde, organik fazın (1,2-DCE) elektroliti olarak 5 mM TBATPB (tetrabutilamonyumtetrafenilborat) veya 5 mM BTPPATPBCl(bis(trifenilfosforanilidin)amonyumtetrakis-(4-kloro fenil)borat) kullanıldığı durumlardaki potansiyel aralıkları	28
Şekil 1.11	TPAsTPB şekli	29
Şekil 1.12	Makro-ITIES için genel hücre tasarımı	34
Şekil 1.13	Makro-ITIES'de yük transfer reaksiyonu çalışmalarında kullanılan cam düzenek (Fantini ve ark. 2003)	35
Şekil 1.14	4-Elektrotlu potansiyostat devresi	36
Şekil 1.15	Mikro pipet deneyleri için hücre tasarımı	38
Şekil 1.16	Dönüşümlü voltametride üçgen dalga formunda; a)potansiyel-zaman değişimi, b)akım-zaman değişimi, c) potansiyel-akım değişimi	41
Şekil 1.17	Dönüşümlü voltamogram	41
Şekil 1.18	Tersinir değişime ait dönüşümlü voltamogram	43
Şekil 1.19	Tersinir değişim esnasında oluşan konsantrasyon-uzaklık profilleri	43
Şekil 1.20	Tersinir sistemlere ait bir voltamogram	45
Şekil 1.21	Tersinir sistemlerde tarama hızının etkisi	47

Şekil 1.22	Tersinmez sistemlere ait dönüşümlü voltamogram	47
Şekil 1.23	Yarı tersinir sistemlere ait dönüşümlü voltamogram	49
Şekil 1.24	Yarı tersinir sistemlere tarama hızının etkisi	50
Şekil 1.25	Çeşitli tersinirlik derecelerine sahip voltamogramlar	52
Şekil 1.26	Makro sıvı/sıvı arayüzlerden iyon transferine ait dönüşümlü voltamogram; $\Delta\phi_p^{ileri}$ ve $\Delta\phi_p^{geri}$ sırasıyla ileri ve geri pik potansiyellerini, i_p^{ileri} ve i_p^{geri} ise ileri ve geri taramada elde edilen pik akımlarıdır.	53
Şekil 1.27	İdeal polarizlenebilen katı/elektrolit (a) ve elektrolit sıvı/sıvı arayüzlere (b) dış kaynaktan sağlanan aşırı yükün neden olduğu yük transferlerinin şematik olarak gösterilişi	58
Şekil 1.28	Denge potansiyeline göre iyon transfer yönleri	59
Şekil 1.29	Hidrofilik metal iyonunun Galvani transfer potansiyeline iyonofor veya ligandın etkisi	61
Şekil 1.30	İyon transfer mekanizmalarının şematik olarak gösterilişi	63
Şekil 1.31	ITIES'deki 1:1 stokiyometriye sahip yardımlı iyon transfer reaksiyonu için termodinamik dengeler ve TIC mekanizması için reaksiyon yolu (K^{α} fazlardaki oluşum sabiti)	65
Şekil 1.32	Tiyosemikarbazonların eldesi	70
Şekil 1.33	Tiyosemikarbazonların metal komplekslerinde bidentat bağlanışı	71
Şekil 2.1	Potasyum iyonunun DB18C6 ile yardımlı transferinde kullanılan hücre	74
Şekil 2.2	1,4,7,10,13,16-hekzatiyo-siklooktadekan (HTCO) ligandı	76
Şekil 2.3	Alkali metal iyonları için iyonofor olarak kullanılan fuleren türevi	78
Şekil 2.4	4-elektrotlu sistemlerde kullanılan hücreler	79
Şekil 2.5	Ag(I) iyonu için iyonofor	80
Şekil 2.6	Çift ligandlı sistemlerde elde edilebilen yardımlı iyon transferleri	81
Şekil 2.7	2,8-ditiya[9](2,9)-1,10-fenantrolinofan	81
Şekil 3.1	Tetrabütilamonyum tetrafenilborat (TBATPB) tuzunun sentezi	84
Şekil 3.2	Bis(trifenilfosforanilidin)amonyum tetrafenilborat (BTPPATPB) tuzu	85
Şekil 3.3	BTPPATPBCl tuzunun yapısı	85
Şekil 3.4	ECCAT sentezi	86
Şekil 3.5	ECCAPT ligandı	87
Şekil 3.6	MAPPT ligandı	88
Şekil 3.7	Yardımlı iyon transfer reaksiyonları gözlenmeyen tiyosemikarbazon türevleri	89
Şekil 3.8	Makro-ITIES çalışmalarında kullanılan hücre	91

Şekil 5.1	MAPPT ligandının dağılma katsayısının shake-flask metodu ile belirlenmesindeki absorbans spektrumları (—metot öncesi; --- metot sonrası)	99
Şekil 5.2	ITIES çalışmalarında kullanılan ve Hücre 5.1'de verilen elektrokimyasal hücrelere ait zemin(background) ölçümleri; I-) Hücre 5.1a ve 5.1b için II-) Hücre 5.1c ve Hücre 5.1d için	102
Şekil 5.3	İç referanslara ait dönüşümlü voltamogramlar	104
Şekil 5.4	İç referans olarak kullanılan $TPrA^+$ iyonunun farklı tarama hızlarındaki tersinir transferi ($\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_{T\,\mathrm{Pr}\,A^+}^{0/}$ = -91 mV)	105
Şekil 5.5	$TPrA^+$ iyonunun ITIES sisteminde transferindeki ileri tarama akımının tarama hızıyla değişimi	106
Şekil 5.6	ECCAT ligandı içeren Hücre 5.2'deki elektrokimyasal hücrede farklı pH'lardaki dönüşümlü voltamogramlar (x=10 mM)	108
Şekil 5.7	Aşırı metal konsantrasyonlarında Pb(II) iyonunun yardımlı transferine ait voltamogramlar	110
Şekil 5.8	Aşırı ligand konsantrasyonunda Pb(II) iyonunun su/1,2-DCE arayüzünden ECCAT ile yardımlı transferi ve zemin (background) voltamogramı (x=10 mM ve y=150 μM; *v*=50 mV/s)	111
Şekil 5.9	Farklı Pb(II) konsantrasyonlarındaki voltamogramlar (x=10 mM; *v*=50 mV/s)	111
Şekil 5.10	Pb(II) iyonunun farklı tarama hızlarındaki yardımlı transferi (x=10 mM; y=75 μM)	112
Şekil 5.11	ECCAT ligandı ile Pb(II) iyonunun su/1,2-DCE arayüzünden yardımlı transferlerinden elde edilen voltamogramlardaki ileri pik akımının (i_p^{ileri}) a) metalin başlangıç konsantrasyonuyla ve b) tarama hızıyla değişimi	113
Şekil 5.12	Pb(II) iyonunun ECCAT ligandı ile yardımlı transferine aşırı ligand konsantrasyonunun etkisi (y=75 μM; *v*=50 mV/s)	114
Şekil 5.13	Galvani transfer potansiyelinin ECCAT konsantrasyonuna bağlılığı	116
Şekil 5.14	Cd(II) iyonunun ECCAT ile yardımlı transferi ve zemin voltamogramları (x=10mM ve y=100 μM; *v*=75 mV/s)	118
Şekil 5.15	10 mM ECCAT konsantrasyonunda a) farklı Cd(II) iyonu konsantrasyonlarındaki (*v*=70 mV/s) b) Farklı tarama hızlarındaki transferlere ait voltamogramlar (y=75 μM)	119
Şekil 5.16	ECCAT ligandı ile Cd(II) iyonunun su/1,2-DCE arayüzünden yardımlı transferlerinden elde edilen voltamogramlardaki ileri pik akımının (i_p^{ileri}) a) metalin başlangıç konsantrasyonuyla b) tarama hızıyla değişimi	120
Şekil 5.17	Cd(II) iyonunun ECCAT ligandı ile yardımlı transferinde elde edilen pik potansiyelleri arasındaki farkın tarama hızıyla değişimi	121
Şekil 5.18	Cd(II) iyonunun ECCAT ligandı ile yardımlı transferine aşırı ligand konsantrasyonunun etkisi (y=75 μM; *v*=50 mV/s)	122

Şekil 5.19	Galvani transfer potansiyelinin ECCAT konsantrasyonuna bağlılığı	123
Şekil 5.20	ECCAT ligandı ile Cu(II) iyonunun yardımlı transferi (v=50 mV/s)	126
Şekil 5.21	Hg(II) iyonunun ECCAT ligandı ile yardımlı transferinde elde edilen dönüşümlü voltamogram	127
Şekil 5.22	Su/1,2-DCE arayüzünden Cd(II) iyonunun MAPPT ile yardımlı transferi ve zemin (background) voltamogramları (x=10 mM ve y=150 μM; v=50 mV/s)	129
Şekil 5.23	Aşırı MAPPT konsantrasyonunda farklı Cd(II) iyonu konsantrasyonlarındaki transferlere ait voltamogramlar (x=10 mM, v=50 mV/s)	129
Şekil 5.24	Cd(II) iyonunun farklı tarama hızlarındaki yardımlı transferine ait voltamogramlar (x=10 mM; y=100 μM)	130
Şekil 5.25	MAPPT ligandı ile Cd(II) iyonunun su/1,2-DCE arayüzünden yardımlı transferlerinden elde edilen voltamogramlardaki ileri pik akımının (i_p^{ileri}) a) metalin başlangıç konsantrasyonuyla b) tarama hızının karekökü ile değişimi	131
Şekil 5.26	Cd(II) iyonunun su/1,2-DCE arayüzünden MAPPT ligandı ile yardımlı transferinde elde edilen pik potansiyelleri arasındaki farkın tarama hızıyla değişimi	131
Şekil 5.27	Cd(II) iyonunun MAPPT ligandı ile yardımlı transferine aşırı ligand konsantrasyonunun etkisi (y=100 μM; v=50 mV/s)	132
Şekil 5.28	Galvani transfer potansiyelinin ligand konsantrasyonuyla değişimi	133
Şekil 5.29	10 mM MAPPT konsantrasyonunda farklı tarama hızlarında Pb(II) iyonunun su/1,2-DCE arayüzünden yardımlı transferi	135
Şekil 5.30	Pb(II) iyonunun yardımlı transferine ligand konsantrasyonu etkisi	136
Şekil 5.31	MAPPT ligandı ile su/1,2-DCE arayüzünden Hg(II) iyonunun farklı konsantrasyonlardaki transferine ait voltamogramlar	137
Şekil 5.32	Pb(II) iyonunun su/1,2-DCE arayüzünden ECCAPT ile yardımlı transferi (x=10 mM ve y=100 μM; v=100 mV/s)	139
Şekil 5.33	Farklı Pb(II) konsantrasyonlarındaki voltamogramlar (x=10 mM; v=100 mV/s)	140
Şekil 5.34	Pb(II) iyonunun ECCAPT ligandı ile farklı tarama hızlarındaki yardımlı transferi (x=10 mM; y=100 μM)	140
Şekil 5.35	Pb(II) iyonunun ECCAPT ligandı ile yardımlı transferinde elde edilen pik potansiyelleri arasındaki farkın tarama hızıyla değişimi	141
Şekil 5.36	ECCAPT ligandı ile Pb(II) iyonunun su/1,2-DCE arayüzünden yardımlı transferlerinden elde edilen voltamogramlardaki ileri pik akımının (i_p^{ileri}) a) metalin başlangıç konsantrasyonuyla b) tarama hızının karekökü ile değişimi	142
Şekil 5.37	Pb(II) iyonunun ECCAPT ligandı ile yardımlı transferine aşırı ligand konsantrasyonunun etkisi (y=100 μM; v=100 mV/s)	143

Şekil 5.38 Pb(II) iyonunun yardımlı transferine ait Galvani transfer potansiyellerinin ECCAPT konsantrasyonuna bağlılığı 145

Şekil 5.39 Cd(II) iyonunun ECCAPT ile yardımlı transferi ve background voltamogramları (x=10mM ve y=100 μM; *v*=65 mV/s) 147

Şekil 5.40 10 mM ECCAPT konsantrasyonunda Cd(II) iyonunun yardımlı transferinin; a) Farklı metal konsantrasyonlarındaki voltamogramları (*v*=65 mV/s) b) Voltamogramlardaki ileri pik akımlarının metal konsantrasyonu ile değişimi 148

Şekil 5.41 Cd(II) iyonunun su/1,2-DCE arayüzünden yardımlı transferinin; a) Farklı tarama hızlarındaki voltamogramları ($c^{*}_{Cd(II)}$ = 100 μM) b) Voltamogramlardaki ileri pik akımlarının tarama hızıyla değişimi 148

Şekil 5.42 Cd(II) iyonunun ECCAPT ligandı ile yardımlı transferinde elde edilen pik potansiyelleri arasındaki farkın tarama hızıyla değişimi 149

Şekil 5.43 ECCAPT konsantrasyonunun Cd(II)'un yardımlı transferine etkisi (y=100 μM; *v*=65 mV/s) 150

Şekil 5.44 Galvani transfer potansiyelinin ECCAPT konsantrasyonu ile değişimi 151

Şekil 5.45 Hg(II) iyonunun ECCAPT ligandı ile yardımlı transferinde elde edilen dönüşümlü voltamogram 153

HÜCRELERİN LİSTESİ

Hücre 1.1	Polarizlenemeyen arayüz	19
Hücre 1.2	Polarizlenemeyen arayüz	20
Hücre 1.3	Polarizlenebilen arayüz	22
Hücre 1.4	Bazı ITIES sistemlerinin şematik gösterimi	26
Hücre 1.5	Bir makro-ITIES sisteminin şematik gösterimi	35
Hücre 1.6	Polarizlenebilen arayüz	57
Hücre 5.1	ITIES sistemlerinde kullanılan farklı elektrokimyasal hücreler	101
Hücre 5.2	Çalışmada kullanılan temel ITIES sistemi	103
Hücre 5.3	Su fazının pH'ını belirlemekte kullanılan elektrokimyasal hücre şeması (x; deney şartlarındaki ligand konsantrasyonu)	107
Hücre 5.4	Pb(II) iyonunun yardımlı transferinde kullanılan elektrokimyasal hücrenin şematik gösterilişi (x ve y sırasıyla ligand ve metal konsantrasyonunu ifade etmektedir.)	109
Hücre 5.5	ECCAT ile Cd(II) iyonunun yardımlı transferinde kullanılan elektrokimyasal hücrenin şematik gösterilişi (x ve y sırasıyla ligand ve metal konsantrasyonu temsil etmektedir)	117
Hücre 5.6	Cd(II) iyonunun MAPPT ligandı yardımlı transferinde kullanılan elektrokimyasal hücre (x ve y, sırasıyla ligand ve metal konsantrasyonu)	128
Hücre 5.7	Su/1,2-DCE arayüzünden Pb(II) iyonunun yardımlı transferinde kullanılan elektrokimyasal hücrenin şematik gösterilişi (x ve y sırasıyla ligand ve metal konsantrasyonunu ifade etmektedir.)	138
Hücre 5.8	ECCAPT ile Cd(II) iyonunun yardımlı transferinde kullanılan elektrokimyasal hücrenin şematik gösterilişi (x ve y sırasıyla ligand ve metal konsantrasyonu temsil etmektedir)	146

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge 1.1	Bazı iyonların 25 ºC'de standart Galvani transfer potansiyelleri $\Delta_o^w\phi_i^0$ (V)	32
Çizelge 1.2	Farklı mekanizmaya sahip çeşitli yardımlı iyon transfer mekanizmaları için, Galvani transfer potansiyelinin metal ve ligandın başlangıç konsantrasyonlarına bağlılığını veren ifadeler	67
Çizelge 3.1	Yardımlı iyon transfer reaksiyonunda kullanılan tiyosemikarbazon türevlerinin ^{1}H-NMR analiz sonuçları	88
Çizelge 3.2	ECCAT ve BPPT'ın elementel analiz sonuçları	88
Çizelge 5.1	Farklı tetraalkil amonyum iyonlarının transferlerinde elde edilen pik potansiyelleri arasındaki farklar	104
Çizelge 5.2	Su/1,2-DCE arayüzünden ECCAT ligandı ile Pb(II) iyonunun yardımlı transferine ait termodinamik parametreler	116
Çizelge 5.3	Su/1,2-DCE arayüzünden ECCAT ligandı ile Cd(II) iyonunun yardımlı transferine ait termodinamik parametreler	124
Çizelge 5.4	Su/1,2-DCE arayüzünden MAPPT ligandı ile Cd(II) iyonunun yardımlı transferine ait termodinamik parametreler	134
Çizelge 5.5	Su/1,2-DCE arayüzünden ECCAPT ligandı ile Pb(II) iyonunun yardımlı transferine ait termodinamik parametreler	145
Çizelge 5.6	Su/1,2-DCE arayüzünden ECCAPT ligandı ile Cd(II) iyonunun yardımlı transferine ait termodinamik parametreler	152
Çizelge 6.1	ECCAT, MAPPT ve ECCAPT ligandı ile elde edilen yardımlı iyon transfer reaksiyonları ve bu reaksiyonlara ait termodinamik parametreler	157

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

ITIES	:	Birbirine karışmayan iki elektrolit çözelti arasındaki arayüzü simgeleyen (an interface between two immiscible electrolyte solutions)
ψ^{α}	:	Dış elektrik potansiyeli
χ^{α}	:	Yüzey elektrik potansiyeli
ϕ^{α}	:	İç elektrik potansiyeli
$\Delta\phi$	:	Galvani potansiyel fark
$\tilde{\mu}_{\mathrm{i}}$	:	*i* iyonunun elektrokimyasal potansiyeli
μ_i^{α}	:	*i* iyonunun kimyasal potansiyeli
$\mu_i^{0,\alpha}$	:	*i* iyonunun standart kimyasal potansiyeli
$\Delta \mathrm{G}_{\mathrm{tr,i}}^{0,\alpha\rightarrow\beta}$	:	*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
$\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_{1/2,\mathrm{i}}$	:	*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 $\mathrm{J/K^{-1}mol^{-1}}$
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
J_i	:	Toplam akı
$J_{i,m}$	:	Göç akısı
$J_{i,c}$	:	Konveksiyon akısı

$J_{i,d}$	:	Difüzyon akısı
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-diklorohekzan
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)
DPPPT	:	4,4-Dimetil-1-fenil-3-pirazolidinon-fenil-tiyosemikarbazon
DPPT	:	4,4-Dimetil-1-fenil-3-pirazolidinon-tiyosemikarbazon
ECCAPT	:	9-etil-3-karbazolkarboksaldehit-4-fenil-tiyosemikarbazon
ECCAT	:	9-etil-3-karbazolkarboksaldehit-tiyosemikarbazon
HAMPT	:	2-Hidroksi-5-metoksi-asetofenon-fenil-tiyosemikarbazon
HAMT	:	2-Hidroksi-5-metoksi-asetofenon-tiyosemikarbazon
KTPBCl	:	Potasyum tetrakis(4-klorofenil-borat)
MAPPT	:	4-morfolinoasetofenon-4-fenil-tiyosemikarbazon
MAPT	:	4-morfolinoasetofenon-tiyosemikarbazon
MICPT	:	2-metilindol-3-karboksaldehit-4-fenil-tiyosemikarbazon
MICT	:	2-metilindol-3-karboksaldehit-tiyosemikarbazon
NaTPB	:	Sodyum tetrafenilborat
NB	:	Nitrobenzen
TBACl	:	Tetrabütilamonyum klorür
TBATPB	:	Tetrabütilamonyum tetrafenilborat
TEACl	:	Tetraetil amonyum klorür
TMACl	:	Tetrametil amonyum klorür
TPrACl	:	Tetrapropil amonyum klorür

1. GİRİŞ

Birbirine karışmayan iki elektrolit çözelti arasındaki arayüzü simgeleyen ITIES (an interface between two immiscible electrolyte solutions), elektrolit içeren ve oldukça düşük (ideal olarak sıfır) karışabilirliğe sahip iki çözelti temas ettirildiği zaman oluşan arayüz olarak tanımlanır. Burada, çözücülerden biri genellikle su iken, diğer faz ideal olarak su ile karışmayan polar organik çözücülerdir. Bunlardan en yaygın kullanılanları nitrobenzen (NB), 1,2-dikloroetan (1,2-DCE) ve oktanoldür. Kullanılan organik çözücülerde bulunması gereken diğer bir özellik de bu çözücülerin orta veya yüksek dielektrik geçirgenliğe sahip olmalarıdır. Bu özelliklerinden dolayı oluşturulan bu sistemlerde gerçekleşen reaksiyonlar arayüzde veya ötesindeki su fazında cereyan eder (Samec 2004).

1980'li yıllara kadar arayüz yapısı ve arayüz boyunca potansiyel dağılımları üzerine birçok teorik çalışmaya sahip olan ITIES, yükselticilerdeki ve elektronik sistemlerdeki gelişmelerle, kimyacılar için çeşitli uygulama alanına sahip çalışmalar için önemli bir zemin oluşturmuştur.

Yuan ve ark. (2002) sıvı/sıvı arayüzlerdeki yük transfer reaksiyonlarının (iyon ve elektron transferi) sahip olduğu uygulama alanlarının çeşitliliğinden dolayı, son on yıl içinde elektrokimya sahasında önemli bir branş haline geldiğini vurgulamışlardır.

Adsorpsiyon, elektroanaliz, faz-transfer katalizi, iyon ekstraksiyonu ve elektrokataliz gibi birçok sahada uygulama alanı bulan ITIES, bu konularla kimyacıların ilgisini çekmesinin yanı sıra, biomimetik özellik göstermeleriyle de farmakoloji sahasında da gittikçe artan bir ilgiye sahiptirler (Volkov 1996, Ruixi ve ark. 1992). Bundan dolayı, son yıllarda sadece elektrokimya alanında değil farmakoloji alanında da ITIES ile ilgili bir çok çalışmayla karşılaşmak mümkündür (Ding 1999, Gobry 2001). Ayrıca, son yıllarda birçok sahada ilgi gören nanokimya

çalışmalarına da ITIES sistemlerinin uygulanabilmesi, bu sistemlerin cazibesinin daha fazla artmasına da neden olmuştur (Su ve ark. 2004).

Bu çalışmada, bölümümüzde daha önce sentezlenen ve yeni sentezlenecek olan tiyosemikarbazon türevlerinin yardımcı ligand olarak kullanılmasıyla, geçiş metal iyonlarının ITIES sistemlerinde transferlerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Dönüşümlü voltametri kullanılarak yapılan çalışmalarda transfer karakterizasyonları ve mekanizmaları aydınlatılmaya çalışılacaktır.

1.1. ITIES'in Tarihsel Gelişimi

Birbirine karışmayan iki elektrolit çözelti arasındaki arayüzün (ITIES) tarihsel gelişimi, 1902'de Nernst ve Riesenfeld'in susuz ortamda renkli inorganik maddelerin taşıma sayılarının belirlenmesi üzerine yapılan çalışmayla başlamıştır. Yapılan ilk gözlemlerde, su/fenol/su arayüzünden akımın geçtiği sürece iyonların diğer faza transfer olabildiği belirlenmiştir (1902). Daha sonra, 1906'da Cremer, su/yağ/su arayüzünün, biyolojik membran ve onu çevreleyen elektrolit çözelti arasındaki arayüzle benzer özellikler gösterdiğini vurgulamıştır.

ITIES üzerine ilk teorik çalışma 1939 yılında Verwey ve Niessen tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada, ITIES'deki potansiyel dağılımını ve elektriksel çift tabakayı açıklayan fiziksel bir model önerilmiştir. Bu model, sıvı/sıvı arayüzün, merkezleri temas tabakası olan iki bitişik Gouy-Chapman difüzyon tabakasından oluştuğunu ileri sürmüştür. 1950'li yılların ortalarında, Gutsalla (1957) su/NB boyunca geçen elektrik akımının arayüzsel potansiyel fark üzerine etkisini incelemiştir. Ayrıca, daha sonraki yıllarda Blank tarafından doğru bir şekilde izah edilecek olan ve yüzey aktif maddelerin karakteristik özelliklerini belirten elektro-adsorpsiyon çalışmalarını da gerçekleştirmişlerdir (1966). Yük transfer mekanizmalarını anlamaya yönelik yapılan bu çalışmaların bir süre duraksamasının

ardından ilk büyük atılım, 1970'lerin başında Gavach ve arkadaşları tarafından yapılmış ve iki önemli nokta öne sürülmüştür; ITIES'in polarizlenebildiklerini göstermişler ve yük transfer reaksiyonları için yürütücü kuvvet olarak iki faz arasındaki Galvani potansiyel farkın kullanılabileceğini ispatlamışlardır (1968). Daha sonraki yıllarda yaptıkları çalışmalarda ise, ITIES'den iyon transfer reaksiyonlarını incelemek için kontrollü akım tekniklerine dayanan kronopotansiyometri gibi elektrokimyasal teknikleri kullanmışlardır (Gavach ve Henry 1974, Gavach ve Sandeaux 1978). Ancak, arayüz yapısı hakkındaki bilgi eksikliği gibi bazı engellerden dolayı bu işlemler oldukça yavaş gelişme göstermiştir.

ITIES ile ilgili ikinci büyük atılımda, 1977 yılında Samec ve arkadaşları tarafından, pozitif geribildirim aracılığıyla ITIES çalışmalarındaki IR düşüşünü telafi edebilecek 4 elektrotlu sistemle gerçekleştirilmiştir. Bu sistem, ITIES'de yük transfer reaksiyonlarını çalışmak için dönüşümlü voltametri (Samec ve ark. 1979a-c, 1982), kronoamperometri (Kakutani 1983), akım tarama polarografisi (Homolka 1980), diferansiyel puls sıyırma voltametrisi (Marecek ve Samec 1983), ac voltametrisi (Hundhammer 1983) ve ac impedans spektroskopisi (Samec ve ark. 1982) içeren kontrollü potansiyel tekniklerinin kullanıldığı çalışmalara imkân tanımıştır.

İkinci büyük atılımın yapıldığı bu tarihlerde Koryta (1979), elektrokimyasal hücrelerin farklı tipleri için teorik temelleri belirlemiş ve ITIES'den iyonofor aracılığıyla metal iyonlarının yardımlı transfer reaksiyonlarının öncülüğünü yapmıştır. Bu tarihten sonra, elektronik cihazlarda gerçekleşen gelişmelerle birlikte daha hassas ve detaylı çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarla, ITIES, elektroanaliz, elektrokataliz, faz transfer katalizi, iyon ekstraksiyonu ve iyon seçici elektrotlar gibi konuları içeren kimya konularının yanı sıra özellikle son yıllarda farmakoloji sahasında da önemli bir uygulama alanı bulmuştur. ITIES'e olan ilgi fizyolojistler arasında da yayılmış ve yaşam hücrelerinde elde edilen akımların ve potansiyel farkların incelenmesi için uygun bir model haline gelmiştir. Bu geniş uygulama sahalarından dolayı ITIES'deki çalışmalar sürekli olarak gelişmekte ve yaygınlaşmaktadır (Lagger 1998, Tomaszewski 2000, Liu ve Mirkin 2001).

1986'dan itibaren ITIES'in minyatürleştirilmesi üzerine yapılan çalışmalarla Taylor ve Girault tarafından mikro-pipetlerle arayüzün desteklenmesi sonucu mikro ve nano-ITIES çalışmalarına başlanmıştır. Birçok farklı teori ve cihaz isteyen bu

çalışmalar özellikle analitik kimyacıların ilgisini çekmiş ve oldukça düşük konsantrasyonlara inilebildiğinden dolayı ITIES'in sensörlerde de kullanılmasına neden olmuştur. Ayrıca, metal mikro elektrotların sahip olduğu parlatma ve hazırlama gibi birçok dezavantajı içermeyen mikro-ITIES'in boyutları nano ölçeklere kadar indirilebilmektedir.

Yapılan mikro ve nano-ITIES çalışmalarında arayüz kararlılığını daha iyi sağlayabilmek için, genellikle pipet içerisine doldurulan fazın jelleştirilmesi yoluna gidilmiştir. Ancak, oluşturulan arayüz kararlılığının başarılı bir şekilde sağlanmasına rağmen, jel fazında difüzyon katsayısının düşük olması gibi ortaya çıkan engellerden dolayı, jelleştirilmenin yapıldığı bu çalışmalar da sınırlı kalmıştır (Cammann ve ark. 1996). Bunun yanı sıra, Campbell ve Girault (1989) mikro hollerle arayüzün desteklendiği çalışmaları da gerçekleştirmiştir.

ITIES'in çok fazlı sistemlere uygulanması ise ITIES'e ait arayüz dinamiği gibi bilgilerin henüz tam olarak anlaşılamamasından dolayı gerçekleştirilememiştir (Ding 1999, Liu ve Mirkin 2001).

1.2. ITIES'in Kullanım Alanları ve Önemi

ITIES ile ilgili elektrokimyasal çalışmaların büyük ilgi görmesinin başlıca iki nedeni vardır. Birincisi, iyon seçici elektrot (Samec ve ark. 1977, Dwyer ve Cunnane 2005), amperometrik sensör (Senda ve ark. 1991), elektrokimyasal ekstraksiyon (Mousavi ve ark. 2001), kataliz (Samec ve ark. 2004), güneş enerjisi dönüşümleri (Itagaki ve ark. 1999) ve monolayer oluşumu (Su ve ark. 2004) gibi kimyada birçok pratik uygulamalara imkân sağlamasıdır. Son yıllarda büyük bir ilgi uyandıran ve farmakolojide önemli bir yeri olan ikinci neden ise oluşturulan arayüzün biomimetik özellik gösterebilmesidir. Yani, özellikle ilaçlardaki aktif maddelerin hücre zarından transferlerinin, ITIES'deki transferleriyle oldukça yakın karakteristik özellik

gösterebilmesidir (Starks ve ark. 1994, Kong ve Kakuichi 2000, Beni ve ark. 2005). Bu özelliğinden dolayı, β-lactam antibiyotikler (Basaez ve Vanysek 1999), anyonik ilaçlar (Bouchard ve ark. 2002), lokal anestetikler (Kubota ve ark. 2001) gibi ilaç yapımında kullanılan birçok farmakolojik maddenin ITIES sistemindeki transferleri çalışılmıştır (Reymond 1997). Bu çalışmalarda, ilaçların transfer potansiyelleri temas halindeki iki faz arasındaki solvasyon enerjisi farkıyla ilişkili olduğu için, verilen bileşiğin ortamın pH'ına göre mevcut türlerinin dağılımını belirlemek için temsili bir sistem olarak ITIES kullanılmıştır (Reymond ve ark. 1999, Gobry 2001). Ayrıca, yapılan çalışmalarla ilaçların lipofilisiteleri ile elektrokimyasal ölçümler arasında doğrudan bir ilişki sağlayan eşitlikler türetilmiştir. Böylece, iyonlaşabilen bileşiklerin dağılma katsayılarını ölçmek için etkili bir metot olarak elektrokimyadaki yerini almıştır (Reymond 1997).

Polarizlenmiş sıvı/sıvı arayüzde yardımlı iyon transfer reaksiyonuna ilk örnek, 1979 yılında Koryta tarafından rapor edilmiş, nötral antibiyotik (valinomisin) ve sentetik iyonofor (dibenzo–18-crown–6) ile sodyum ve potasyumun transferi çalışılmıştır. Bu çalışma, özellikle alkali metallerin elektrokimyasal ekstraksiyonunda ITIES'in oldukça geniş bir şekilde kullanımına yol açmıştır. Yardımlı iyon transferinin mekanizmasını, organik fazda oluşan kompleksin oluşum sabitini ve stokiyometrisini belirlemeye yönelik birçok çalışma yapılmıştır (Fan ve Wang 1989, Sun ve Vanysek 1990, Katano ve Senda 1996, Reymond ve ark. 1998a, Zhan ve ark. 2002, Yuan ve Shao 2002, Iglesias ve Dassie 2002, Zhan ve ark. 2003, Stephenson ve ark. 2004). Bu çalışmalar, çözeltilerdeki eser miktarda bulunan ağır metallerin seçici analizlerinde ITIES'in sensör olarak da kullanılabileceğini ortaya çıkarmıştır.

Taylor ve Girault ile başlayan çalışmalarla (1986), amperometrik ve potansiyometrik sensör olarak geniş ölçüde mikro-ITIES'in kullanımına başlanmıştır (Dwyer ve Cunnane 2005, Zhan ve ark. 2003, Silva ve ark. 1997, Wilke ve ark. 1996, Osborne ve Girault 1995a, 1995b, Toth ve ark. 1995, Vanysek 1995, Ohkouchi ve ark. 1991, Lagger 1998).

Daha pratik analitik sensörler yapabilmek için iyon seçici elektrotların (ISEs) üretiminde, fazlardan birinin jelleştirilmesi üzerine birçok çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Cammann ve ark. 1996, Vanysek 1995, Dvorak ve ark. 1990,

Marecek ve ark. 1987). Katano ve Senda, analit tür olan Hg^{2+} ve Pb^{2+} için iyonofor olarak 1,4,7,10,13,16-hekzatiyasiklooktadekanın (HTCO) ve jelde plastikleştirici olarak da 2-floro-2'-nitrodifenileterin (FNDPE) kullanıldığı sistemde oldukça iyi amperometrik sonuçlar elde etmişlerdir (1998). Ağır metal iyonları için sensörlerin gelişmesindeki esas amaç, polarografi teknolojisine alternatif olmaktır. Bundan dolayı, asıl hedef tayin sınırının düşük olmasıdır. Damlayan civa elektrotla nM seviyesine erişmek mümkünken, sıvı/sıvı ve sıvı/jel arayüzleriyle algılama sınırı μM civarındadır.

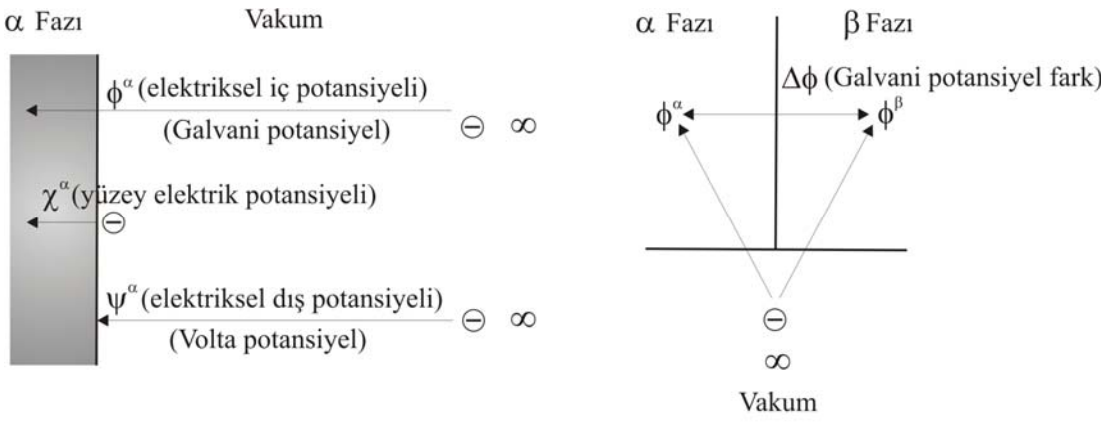
Bilgisayar teknolojisindeki gelişmelerle birlikte, elektron ve iyon transfer reaksiyonlarını içeren yük transfer reaksiyonlarının bilgisayar simülasyonları da gerçekleştirilmiştir (Benjamin 1992a, 1993). Bu çalışmalarla elde edilen değerler deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. ITIES, elektrokimyanın elektroanaliz, faz-transfer katalizi ve elektrokataliz gibi uygulamalarında da yer bulmuştur (Samec 2004). Ayrıca, Fermin ve ark. tarafından (1999) güneş enerjisi dönüşümü çalışmalarına alternatif yaklaşım olarak yapılan su/1,2-dikloroetan (1,2-DCE) arasındaki foto-uyarılmış elektron transferine ait çalışmalar da oldukça ümit verici sonuçlar göstermiştir.

Sonuç olarak, ITIES geniş uygulama alanından ve analitik uygulamalara yatkınlığından dolayı büyük bir ilgi sahası olmuştur. Son 10 yıl içerisinde birçok çalışma ITIES'in sensör olarak kullanılabilmesi üzerine olmuştur. Bu çalışmalardaki asıl amaç, ITIES'in sensör (amperometrik sensör vb.) olarak kullanılmasının yanı sıra, sıvı/sıvı arayüzde meydana gelen yük transfer olayının mekanizmasını açıklamaya çalışmaktır.

Birçok sahada uygulama alanı bulan ITIES sistemi üzerine yapılan araştırmalar, bu sistemin mevcut uygulama alanlarının yanı sıra, daha bir çok yeni uygulama alanları bulabileceğini öngörmektedir (Tomaszewski 2000, Samec 2004).

1.3. ITIES'in Yapısı ve Potansiyel Dağılımı

Arayüz yapısını ve potansiyel dağılımlarını anlayabilmek için, herhangi iki faz arasındaki arayüzü şematize eden Şekil 1.1a'daki elektrik potansiyelleri aşağıdaki gibi tanımlanabilir (Scholz 2005):



a **b**

Şekil 1.1 İki faz arasındaki elektrik potansiyelleri ve Galvani potansiyel fark

ψ^{α} (dış elektrik potansiyeli), α fazının dış elektrik potansiyelidir. Birim yükü sonsuzdan (vakumdan) α fazının yüzeyine transfer etmek için yapılması gereken iş olarak tanımlanır. Ayrıca, dış elektrik potansiyeli Volta potansiyel farkı olarak ifade edilir; ölçülebilir ve hesaplanabilir bir niceliktir.

χ^{α} (yüzey elektrik potansiyeli), α fazının yüzey elektrik potansiyelidir; birim yükü yüzeyden α fazının içerisine taşımak için gerekli iş olarak tanımlanır.

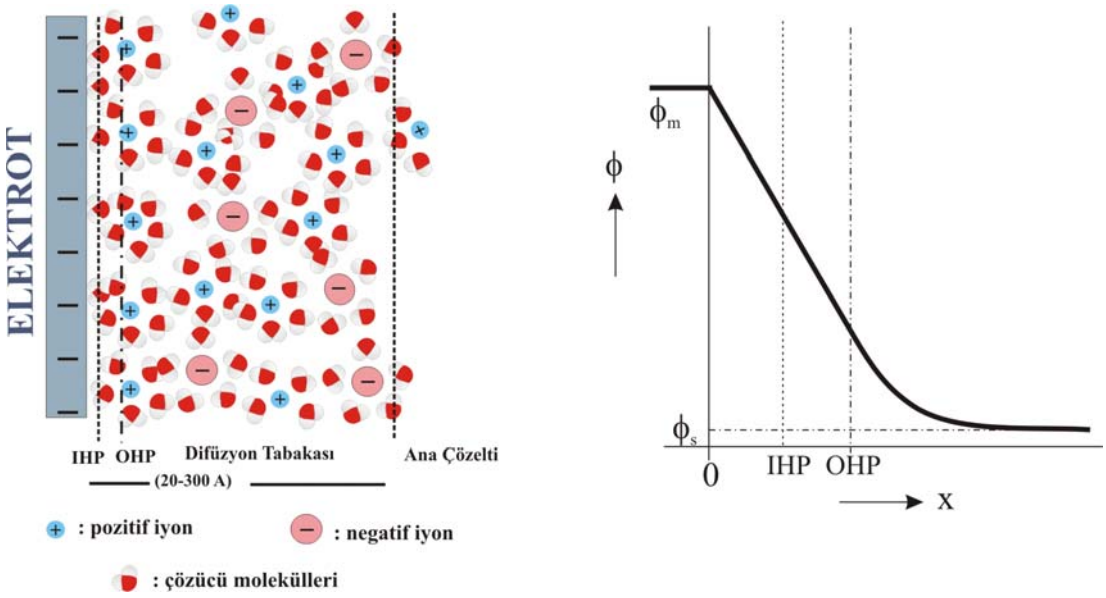
ϕ^{α} (iç elektrik potansiyeli), α fazının iç elektrik potansiyelidir ve birim yükün sonsuz veya vakumdan α fazının içerine taşınması için gerekli olan işe eşittir; ölçülebilir bir nicelik değildir. Bu üç nicelik arasında $\phi^{\alpha} = \psi^{\alpha} + \chi^{\alpha}$ ifadesi geçerlidir.

Şekil 1.1b'de verilen ve iki faz arasındaki iç elektrik potansiyelleri arasındaki fark ($\Delta\phi$) ise Galvani potansiyel farkı olarak tanımlanır. Metal elektrot/elektrolit çözelti arayüzlerindeki potansiyel, uzaklıkla tek yönlü olarak değişim gösterir ve Volta potansiyel farkı ile ifade edilir. Diğer taraftan, sıvı/sıvı elektrolit arayüzündeki potansiyel değişimi ise her iki yönde de uzaklığa göre değişim gösterir ve *Galvani potansiyel fark* ile ifade edilir.

Birbirine karışmayan elektrolit sıvı/sıvı arayüzlerin ve potansiyel dağılımlarının araştırılması üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda, sıvı/sıvı arayüzlerin yapısı ve potansiyel değişiminin metal/elektrolit çözelti arayüzleri ile benzer özellikler gösterdiği tespit edilmiştir.

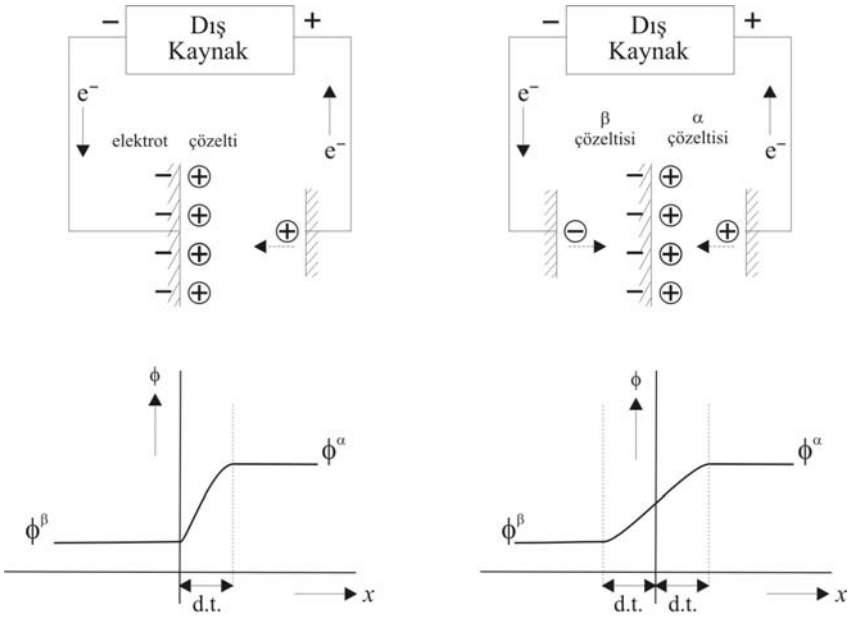
Bir elektrolit çözeltisine bir metal elektrodun daldırılması ve metalin negatif (veya pozitif) bir yükle yüklenmesi sonucu, çözeltideki pozitif (veya negatif) yüklü iyonlar elektroda doğru çekilir ve böylece arayüzde bir gerilim farkı oluşur. Ters işaretli yüklerin arayüzün iki tarafında birikmesi ile bu bölgede bir *elektriksel çift tabaka* oluşur. Elektriksel çift tabaka başlıca iki bölgeye ayrılır:

- Elektroda yakın olan bölgede çözücü molekülleri ve seçimli olarak yüzeye adsorplanmış iyonları bulunduran *İç Helmholtz Tabakası (İHP)*
  Arayüzün çözeltiye doğru olan iç kısmında ise çözücü molekülleri ile sarılmış ve elektrot yüzeyinde biriken yükün tersi olan anyon ya da katyonların yer aldığı *Dış Helmholtz Tabakası (OHP)*
- *Difüzyon tabakası* ise, bu tabakaların ardından gelen ve iyonların elektrot yüzeyine doğru belirli bir kuvvetle hareket ettiği varsayılan tabaka olarak düşünülür. Buradaki yük dağılımından dolayı, potansiyel-uzaklık değişimi tabakalara göre farklılık gösterir. Gouy-Chapman-Stern modeline göre potansiyel değişimi, büyük ölçüde ve doğrusal olarak Helmholtz tabakalarında azalırken, difüzyon tabakasında üstel olarak azalma gösterir (Şekil 1.2) (Bard ve Faulkner 2001).



Şekil 1.2 Metal/elektrolit çözelti arayüzünde bulunan elektriksel çift tabaka ve potansiyel farkın uzaklıkla değişimi

Birçok benzer özellik içermesine rağmen, elektrolit sıvı/sıvı arayüzlerin metal/elektrolit arayüzlere göre oldukça farklı özellikleri de vardır. Bunlardan en önemlisi iki arayüz arasındaki aşırı yük dağılımları arasındaki farktır. Şekil 1.3'de görüldüğü gibi, her iki arayüz de aşırı yük özelliği taşıyabilmektedir. Ancak, katı elektrolarda metalik taraftaki aşırı yük tamamen elektronik işlemlerden kaynaklanır ve metal yüzeyi boyunca dağılır. Elektrolit tarafında ise, metaldeki aşırı yükü karşılayacak şekilde zıt yüklü iyonlar birikir ve potansiyel düşüşü bu tabakada gerçekleşir (Şekil 1.3a). Bunun aksine, sıvı/sıvı arayüzlerde ise her iki tarafta oluşan aşırı yük bölgesi iyonlar içerdiğinden dolayı polarizasyon tamamen iyonik bir olaydır (Şekil 1.3b). Bu durumda potansiyel düşüşü, bitişik iki difüzyon tabakasında meydana gelen potansiyel değişimlerine göre tanımlanır ve bu özellik birçok farklılığın ortaya çıkmasına neden olur (Koryta 1979). Bu farklılığı açıklamak için çeşitli modeller önerilmiştir.



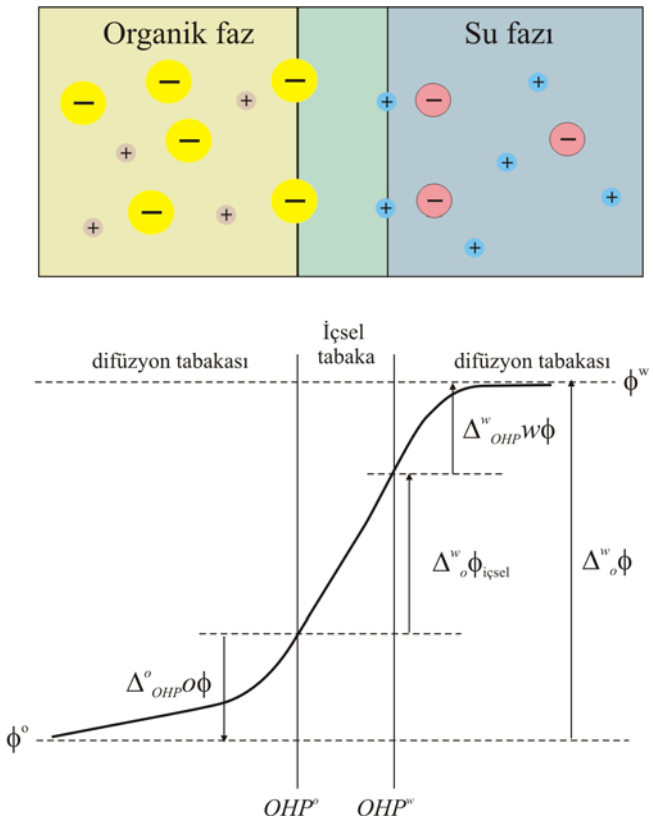
a **b**

Şekil 1.3 Arayüzlerdeki aşırı yük dağılımları a) Metal/elektrolit arayüzü b) Elektrolit sıvı/sıvı arayüzü, d.t.; difüzyon tabakası kalınlığı (Koryta 1979)

1.3.1. Modifiye Verwey-Niessen Modeli

Sıvı/sıvı arayüzlerde difüzyon tabakasında gerçekleşen potansiyel değişimlerini açıklamak için ilk çalışmaları yapan Verwey ve Niessen (1939), ITIES'i bitişik iki difüzyon tabakası olarak temsil etmişlerdir. Bu bitişik difüzyon tabakalarından birinin aşırı miktarda pozitif yük, diğerinin de aşırı miktarda negatif yük içerdiğini düşünmüşlerdir. Bu difüzyon tabakalarının her birindeki potansiyel değişimlerini Gouy-Chapman (GC) teorisine göre açıklamışlar ve iki sıvı arasındaki sınırı *iki boş yük tabakalarının ayırdığı boyutsuz geometrik yüzey* olarak tanımlamışlardır. Daha sonra Gavach ve ark. (1977), Gouy-Chapman teorisinin Stern modifikasyonunu göz önünde bulundurarak bu modeli yeniden düzenlemişlerdir. Bu modifikasyonda,

karışmayan iki faz arasındaki temas yüzeyinde iyonsuz sıkıştırılmış bir tabakanın olduğu ileri sürülmüştür. Yani, arayüzü sadece organik ve su moleküllerinin yönlenmiş dipollerini kapsayan bir tabaka olarak ifade etmişlerdir. Bu sıkıştırılmış tabaka, metal/çözelti arayüzünde sergilenen iç (İç Helmoltz Tabakası) tabakaya benzer ve Dış Helmoltz Tabakası olarak da adlandırılan iyonların var olduğu tabakayla her iki taraftan eşleşir. Gavach tarafından sunulan bu model *Modifiye edilmiş Verwey-Niessen (MVN)* modeli olarak bilinir ve Şekil 1.4'de verilmiştir.



Şekil 1.4 ITIES'in Modifiye Edilmiş Verwey-Niessen Modeli ile şematik olarak gösterimi ve potansiyel dağılımı. OHP^w ve OHP^o sırasıyla su ve organik faza çok yakın tabakalardaki iyonların pozisyonlarıdır

Şekil 1.4'de görülebileceği gibi, Galvani potansiyel farkı ($\Delta_o^w\phi$) üçe bölünebilir;

$$\Delta_o^w\phi = \phi^w - \phi^o = \Delta^w_{OHP^w}\phi + \Delta_o^w\phi_{iç} - \Delta^o_{OHP^o}\phi \qquad (1.4.1)$$

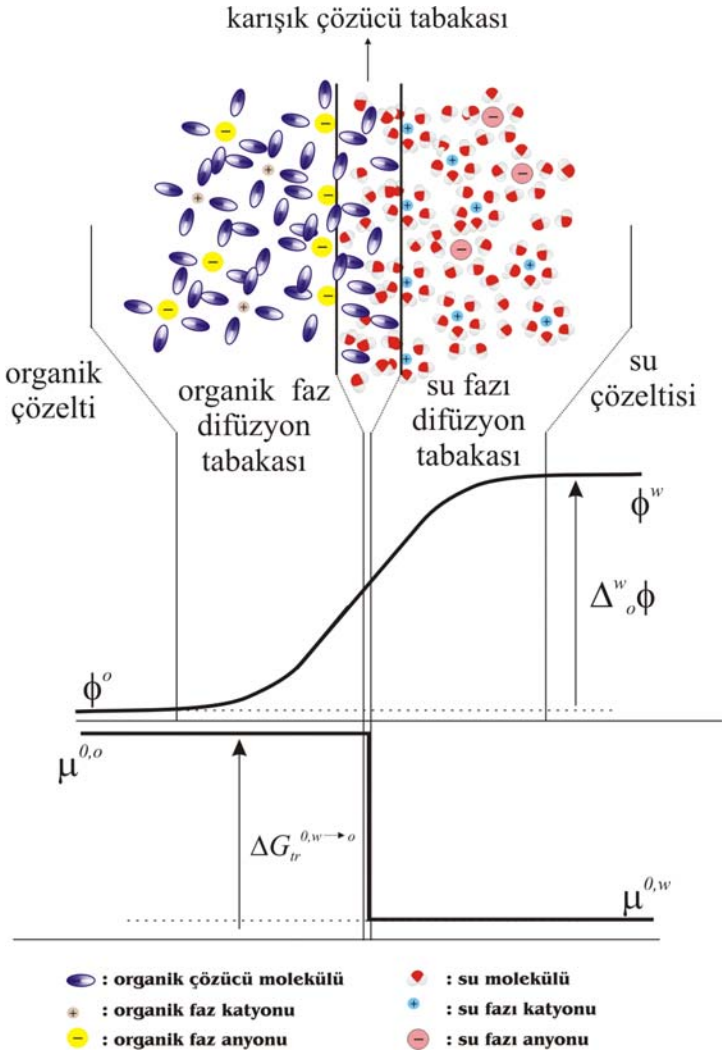
Burada, $\Delta^w_{OHP^w}\phi = \phi^w - \phi^{OHP^w}$ ve $\Delta^o_{OHP^o}\phi = \phi^o - \phi^{OHP^o}$ sırasıyla su ve organik difüzlenme tabakalarındaki potansiyel farklarıdır. $\Delta_o^w\phi_{iç} = \phi^{OHP^w} - \phi^{OHP^o}$ ise iç (inner) tabakadaki potansiyel düşüşüdür. Daha sonra nitrobenzen/su arayüzünde yapılan deneylerde ortaya çıkan yüzey gerilimi gibi ölçümlerin izahında bu model yetersiz kalmıştır (Homolka ve ark. 1983).

1.3.2. Karışık Çözücü Tabaka Modeli

ITIES'de iyonsuz tabaka kavramını araştıran Girault ve Schiffrin (1983, 1984a), daha gerçekçi bir yaklaşım olan ve bir fazdan diğer faza gerçekleşen sürekli değişmeyi önermişlerdir. *Karışık çözücü tabakası* kavramını ele alan bu model, kimyasal potansiyel farkı karışık çözücü tabakası boyunca gelişse bile, Galvani potansiyel farkının karışık çözücü bölge boyunca minimum düşüşle bitişik difüzyon tabakası içerisinde dağıldığını ifade etmektedir (Şekil 1.5). Bu modele göre arayüzde keskin bir sınır yoktur. Bu teorinin doğruluğunu göstermek için, çeşitli tuzlarının varlığındaki polarizlenebilir olmayan ITIES'in yüzey gerilimi ölçülmüş ve su fazında çözünen türlerin iyon büyüklüğüyle iyonsuz tabakanın kalınlığının değiştiği ortaya konulmuştur.

İki çözücünün birbiri içerisine girebilme yeteneğine de bağlı olan bu tabakanın kalınlığı en fazla iki veya üç molekül içerebilecek ölçüdedir (Paulson 1989). Bu teori, kapasitans ölçümleri (Samec ve ark. 1984), elektrokapiler çalışmaları (Girault

ve Schiffrin 1984a) ve pzc ölçümleri (Girault ve Schiffrin 1984b) gibi çeşitli araştırmalarla desteklenmiştir.

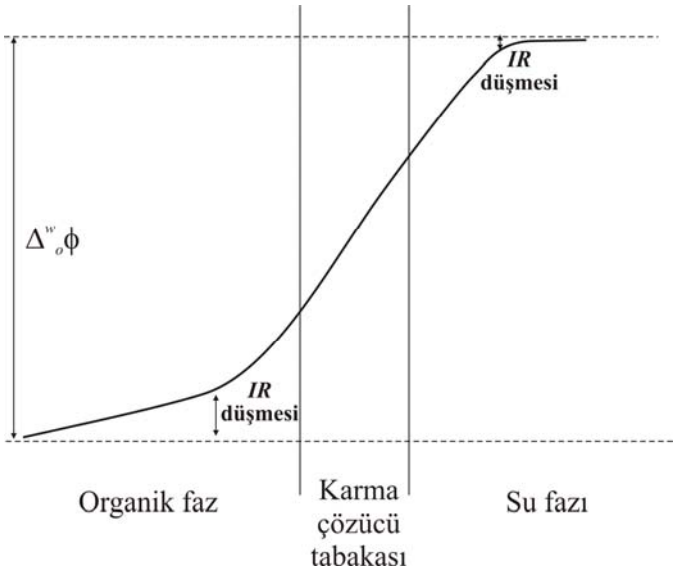


Şekil 1.5 Karışık çözücü tabaka modelinin şematik gösterimi; arayüz boyunca potansiyel dağılımı ve Gibbs enerjisine göre kimyasal potansiyel değişimi (Gobry 2001)

Son yıllarda, sıvı/sıvı arayüzlerin yapısını izah etmek için, arayüzde gerçekleşen elektrokimyasal işlemler kadar, mikroskopik seviyede sıvı/sıvı arayüz

yapısı çalışmalarına uygulanabilen bilgisayar teknolojileri de mümkün olmuştur. Su/1,2-DCE (Benjamin 1992b) ve dekan/su (Van Buuren ve ark. 1993) sistemlerine uygulanan Monte Carlo ve moleküler dinamik hesaplamalarla, bu sistemlerin arayüz genişliklerinin yaklaşık 1 nm civarında olduğu gösterilmiştir (difüzyon tabakası hariç).

Termodinamik dengeye ulaşmış olan sıvı/sıvı arayüzde potansiyel değişimleri incelenirken ele alınması gereken diğer bir nokta, her iki fazda da ortaya çıkan *IR* potansiyel düşüşüdür. Bu durum Şekil 1.6'da gösterilmiştir. Su fazındaki potansiyel düşüşü, uygun miktarda tuzun kullanılması ile ihmal edilebilecek kadar azaltılabilir. Ancak, organik fazdaki potansiyel düşüşü, organik çözücünün yüksek viskozitesi ve dielektrik sabitinden dolayı önemli bir değere sahiptir. Bunun için, 4-elektrotlu sistemin kullanılması ve pozitif geri besleme gibi deneysel yaklaşımlarla organik fazdaki potansiyel düşüşü elektronik olarak (cihazlarla) telafi edilebilir.



Şekil 1.6 Sıvı/sıvı arayüzde görülen *IR* düşüşü

1.4. ITIES Elektrokimyasının Teorik Temelleri

1.4.1. ITIES'in Termodinamiği

Elektriksel olarak iletken fazlar (α ve β) temas ettirildiği zaman, her iki fazdaki yük taşıyıcılar (iyon veya elektronlar) solvasyon Gibbs enerjilerindeki farktan dolayı iki faz arasında dağılırlar. Bu istemli davranış, arayüz boyunca Galvani potansiyel farkın ($\Delta_\beta^\alpha\phi$) kurulması için elektriksel alan kuvveti sıfırdan farklı olan bir arayüz oluşturur ve bu durumda aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$\Delta_\beta^\alpha\phi = \phi^\alpha - \phi^\beta \tag{1.5.1}$$

Eşitlik 1.5.1'deki ϕ, belirtilen fazlardaki Galvani (iç) elektrik potansiyelini temsil eder. Meta/elektrolit arayüzlerinde potansiyel fark, çözeltideki redoks aktif tür ile metaldeki dolu veya yarı-dolu elektronik enerji seviyeleri arasında ortaya çıkar. Sıvı/sıvı arayüzlerde potansiyel fark, bir tarafta anyonların diğer tarafta katyonların oluşturduğu iki adet yük bölgesinde oluşur. Elektronötrallik şartından dolayı, arayüzün bir tarafındaki aşırı elektriksel yük diğer taraftaki karşıt yükü telafi etmek zorundadır. Bu dağılma sonucunda, bir tarafta anyonların, diğer tarafta katyonların aşırı miktarlarının mevcut olduğu ve elektriksel çift tabaka olarak bilinen bitişik iki yük bölgesi oluşur.

Arayüz kurulduktan sonra, sabit sıcaklık ve basınçta her iki fazdaki molar Gibbs enerjisi eşit olduğu zaman termodinamik dengeye ulaşılır. Denge durumunda, *i* türünün her iki fazdaki elektrokimyasal potansiyelleri ($\tilde{\mu}_i$) birbirine eşit olur ve aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir.

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta \tag{1.5.2}$$

Bu eşitlikte $\tilde{\mu}_i^{\alpha}$ ve $\tilde{\mu}_i^{\beta}$, sırasıyla α ve β fazlarındaki *i* iyonunun elektrokimyasal potansiyelini temsil etmektedir. Vakumdan α fazına *i* iyonunun transferi için gerekli olan işi temsil eden elektrokimyasal potansiyel Eşitlik 1.5.3'deki gibi kimyasal ve elektriksel potansiyel kısımlarına ayrılabilir.

$$\tilde{\mu}_i^{\alpha} = \mu_i^{\alpha} + z_i F \phi^{\alpha} \tag{1.5.3}$$

Eşitlikteki z_i iyonun yükünü, *F* Faraday sabitini ve μ_i^{α} ise α fazındaki *i* iyonunun kimyasal potansiyelini simgeler. Kimyasal potansiyel için aşağıdaki eşitlik yazılabilir:

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{0,\alpha} + RT \ln a_i^{\alpha} \tag{1.5.4}$$

Son eşitlikteki $\mu_i^{0,\alpha}$, standart kimyasal potansiyeli temsil ederken, a_i^{α} ise α fazındaki iyonun aktivitesine karşılık gelir; *R* ve *T* üniversal gaz sabitleridir. Aynı ifadeler β fazı için de yazılabilir. Sonuçta dengede bulunan sıvı/sıvı arayüzlerde kullanılabilen Eşitlik 1.5.2, Eşitlik 1.5.3 ve Eşitlik 1.5.4 ile birleştirilirse,

$$\mu_i^{0,\alpha} + RT \ln a_i^{\alpha} + z_i F \phi^{\alpha} = \mu_i^{0,\beta} + RT \ln a_i^{\beta} + z_i F \phi^{\beta} \tag{1.5.5}$$

eşitliği elde edilir; bu eşitlikten iki faz arasındaki Galvani potansiyel fark ($\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi$) çekilirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi = \phi^{\alpha} - \phi^{\beta} = \frac{\mu_i^{0,\beta} - \mu_i^{0,\alpha}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln\left(\frac{a_i^{\beta}}{a_i^{\alpha}}\right) \tag{1.5.6}$$

Eşitliğin sağ tarafındaki ilk terimin payı, standart Gibbs enerjisi farkını içerir ve aşağıdaki eşitlikle gösterilebilir.

$$\Delta G_{tr,i}^{0,\alpha\rightarrow\beta} = \mu_i^{0,\beta} - \mu_i^{0,\alpha} \tag{1.5.7}$$

Eşitlik 1.5.7'deki $\Delta G_{tr,i}^{0,\alpha\rightarrow\beta}$ terimi, standart Gibbs transfer enerjisidir ve α fazından β fazına iyon transferinin dehidrasyon/resolvasyon enerjisi olarak ifade edilir (Samec 2004). Eşitlik 1.5.6 ile Eşitlik 1.5.7 birleştirilirse,

$$\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi = \frac{\Delta G_{tr,i}^{0,\alpha\rightarrow\beta}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F}\ln\left(\frac{a_i^{\beta}}{a_i^{\alpha}}\right) \tag{1.5.8}$$

ifadesine ulaşılır. Ayrıca, *i* iyonu için standart Galvani transfer potansiyeli ($\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_i^0$) ile standart Gibbs transfer enerjisi arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle gösterilebilir.

$$\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_i^0 = \frac{\Delta G_{tr,i}^{0,\alpha\rightarrow\beta}}{z_i F} \tag{1.5.9}$$

Bu son eşitlik, Galvani potansiyel farkını ifade eden Eşitlik 1.5.8'de kullanılırsa,

$$\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi = \phi^{\alpha} - \phi^{\beta} = \Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_i^0 + \frac{RT}{z_i F}\ln\left(\frac{a_i^{\beta}}{a_i^{\alpha}}\right) \tag{1.5.10}$$

eşitliği elde edilir ve bu eşitlik metal/elektrolit çözelti arayüzünde elektron transfer reaksiyonlarına uygulanan klasik Nernst eşitliğine benzemektedir. Bu nedenle, çoğunlukla bu eşitlik ITIES sistemlerinde iyon transfer reaksiyonu için Nernst eşitliği olarak da adlandırılır (Samec 2004, Tomaszewski 2000). Burada en önemli fark, bu eşitliğin genel Nernst eşitliği gibi herhangi bir redoks reaksiyonu içermemesidir.

Aktivite yerine analitik konsantrasyonu tercih etmek daha pratik olduğu için, standart Galvani transfer potansiyeli yerine formal Galvani transfer potansiyelinin ($\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_i^{0'}$) kullanılması tercih edilir. Yani, γ türlerin aktivite katsayısını ifade etmek üzere formal transfer potansiyeli için,

$$\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_i^{0'} = \Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_i^0 + \frac{RT}{z_i F}\ln\left(\frac{\gamma_i^{\beta}}{\gamma_i^{\alpha}}\right) \tag{1.5.11}$$

eşitliği düşünüldüğü zaman Eşitlik 1.5.10 analitik konsantrasyon cinsinden aşağıdaki gibi yazılabilir.

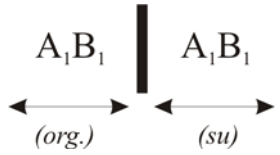
$$\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi = \Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_i^{0'} + \frac{RT}{z_i F}\ln\left(\frac{c_i^{\beta}}{c_i^{\alpha}}\right) \tag{1.5.12}$$

1.4.2. ITIES'in Polarizlenmesi

Sıvı/sıvı arayüzlerden akım geçtiği veya buraya potansiyel uygulandığı zaman, polarizlenemeyen ve ideal polarizlenebilen arayüz olmak üzere başlıca iki farklı davranış gözlenir (Jay ve Cantley 1986, Seydel ve ark. 1994). Bu davranış farkı, metal/elektrolit çözelti arayüzlerinde görülen özelliklerle benzerlik gösterir. İdeal polarizlenebilen ITIES'de, potansiyel farktaki büyük değişimler arayüzden küçük akımların geçişiyle sonuçlanır; bunun terside geçerlidir. Buna karşın, polarizlenemeyen arayüzlerde potansiyeldeki küçük değişimler nispeten daha yüksek akım geçişiyle sonuçlanabilir. Metal/elektrolit çözelti arayüzlerinde gözlenen bu farklılık, arayüzde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonun spesifik hız sabitine bağlıdır. Sıvı/sıvı arayüzlerde ise polarizlenme iyon aktiviteleriyle belirlenir (Ulmeanu 2004).

1.4.2.1. Polarizlenemeyen Arayüzler

1:1 oranında A_1^+ katyonu ve B_1^- anyonuna ayrışabilen A_1B_1 elektrolitinin varlığında oluşturulan bir arayüz Hücre 1.1'de gösterilmiştir.



Hücre 1.1 Polarizlenemeyen arayüz

ITIES sistemlerde Nernst eşitliği olarak adlandırılan Eşitlik 1.5.10, bu arayüzde her iki iyonik tür için de yazılırsa aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

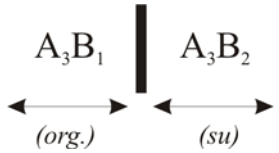
$$\Delta_o^w\phi = \Delta_o^w\phi_{A_1^+}^0 + \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a_{A_1^+}^o}{a_{A_1^+}^w}\right) \tag{1.5.13}$$

$$\Delta_o^w\phi = \Delta_o^w\phi_{B_1^-}^0 - \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a_{B_1^-}^o}{a_{B_1^-}^w}\right) \tag{1.5.14}$$

Hücre 1.1'de hem katyon hem de anyon her iki fazda da bulunabildiğinden dolayı, arayüzdeki elektriksel potansiyel farkına her iki iyonunda katkısı olacaktır. Ayrıca, katyon ve anyonun konsantrasyonları eşit olduğu için oluşan Galvani potansiyel fark,

$$\Delta_o^w\phi = \frac{\Delta_o^w\phi_{A_1^+}^0 + \Delta_o^w\phi_{B_1^-}^0}{2} + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{\gamma_{A_1^+}^o\gamma_{B_1^-}^w}{\gamma_{A_1^+}^w\gamma_{B_1^-}^o}\right) \tag{1.5.15}$$

şeklinde yazılabilir. Buradaki $\Delta_o^w\phi$, elektrolit konsantrasyonlarından bağımsız ve tamamen bir fazdan diğer faza A_1^+ ve B_1^- iyonlarının transfer yeteneklerine bağlıdır. Bu şekildeki ITIES yapısı, elektrokimyasal olarak *polarizlenemeyen arayüz* (non-polarisable interface) olarak ifade edilir (Samec 1988). Bu tip arayüzdeki Galvani potansiyel farkı dış bir kaynakla kontrol edilemez, dolayısıyla potansiyostatik kontrol mümkün değildir. Bunun yanı sıra bu sisteme benzeyen ve Hücre 1.2'de verilen arayüz yapılarının da potansiyostatik olarak kontrol edilmesi mümkün değildir.



Hücre 1.2 Polarizlenemeyen arayüz

Hücre 1.2'de gösterilen ITIES sisteminde her iki faz ortak A_3^+ iyonunu içerir; B_1^- hidrofobik bir anyon iken B_2^- hidrofilik bir anyondur. Bundan dolayı A_3^+ iyonu arayüzden transfer olabilen tek iyondur. Bu türlü iyonlara sahip bir sistem için hidrofilik skalalar aşağıdaki gibi tanımlanabilir:

$$\Delta_o^w\phi_{B_1^-}^0 >> 0 \; ve \; \Delta_o^w\phi_{B_2^-}^0 << 0 \tag{1.5.16}$$

$$\Delta_o^w\phi_{B_2^-}^0 << \Delta_o^w\phi_{A_3^+}^0 << \Delta_o^w\phi_{B_1^-}^0 \tag{1.5.17}$$

Yukarıda verilen skalalardan dolayı, arayüzdeki elektriksel potansiyel farkı sadece her iki fazdaki A_3^+ iyonun aktivitesiyle belirlenir ve Nernst eşitliğine göre,

$$\Delta_o^w\phi = \Delta_o^w\phi_{A_3^+}^0 + \frac{RT}{z_{A_3^+}F}\ln\left(\frac{a_{A_3^+}^o}{a_{A_3^+}^w}\right) \tag{1.5.18}$$

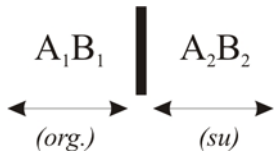
ifadesi elde edilir. Her iki fazdaki A_3^+ konsantrasyonları eşit olduğu takdirde aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\Delta_o^w\phi = \Delta_o^w\phi_{A_3^+}^0 + \frac{RT}{z_{A_3^+}F}\ln\left(\frac{\gamma_{A_3^+}^o}{\gamma_{A_3^+}^w}\right) \tag{1.5.19}$$

Daha önceki sistemle karşılaştırıldığı zaman, buradaki sistemde de sisteme ait Galvani potansiyel fark sadece her iki fazda bulunan A_3^+ iyonunun konsantrasyonunun değiştirilmesiyle kontrol edilebilir. Bu özelliğinden dolayı, organik iyonlar için iyon seçici elektrot (ISEs) olarak görev yapabilen bu türlü polarizlenemeyen sıvı/sıvı arayüzler, genellikle organik referans elektrot olarak kullanılırlar (Volkov ve Deamer 1996).

1.4.2.2. İdeal Polarizlenebilen Arayüzler

1977 yılında Koryta ve ark., organik fazda A_1B_1 tuzunun, su fazında ise A_2B_2 tuzunun bulunduğu Hücre 1.3'deki gibi bir arayüz oluşturmuşlardır. Burada, A_1B_1 organik fazda çözünmüş 1:1 yüksek hidrofobik elektrolitken, A_2B_2 suda çözünmüş oldukça yüksek 1:1 hidrofilik bir elektrolittir. Bundan dolayı, her iki fazda dağılımları farklı olur.



Hücre 1.3 Polarizlenebilen arayüz

Denge anında,

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

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

reaksiyonları geçerlidir. Sistem, hidrofilik skalaya göre aşağıdaki eşitliklerle temsil edilebilir;

$$\Delta_o^w \phi_{A_1^+}^0 << 0 \; ve \; \Delta_o^w \phi_{B_1^-}^0 >> 0 \qquad (1.5.20)$$

$$\Delta_o^w \phi_{A_2^+}^0 >> 0 \; ve \; \Delta_o^w \phi_{B_2^-}^0 << 0 \qquad (1.5.21)$$

Bu hidrofilik skalalardan dolayı bu bileşenlerin sıvı/sıvı arayüzlerden transferleri belirli bir standart Gibbs enerjisine sahip olur. İyonik türler her elektrolit

fazda sınırlı çözünürlüğe sahip olduğu için belirli bir potansiyel aralığında herhangi bir transfer gözlenmez. Yani, yukarıda verilen transfer denge reaksiyonları büyük ölçüde sol tarafa kayar; sağ taraftaki iyonların aktiviteleri yok denebilecek kadar düşük olur. Bundan dolayı, önceki sistemlerin aksine, Galvani potansiyel fark iyon aktivitelerinin yerine elektriksel çift tabakadaki elektrik yükü ile kontrol edilir. Yani, bu polarizasyon aralığında Galvani potansiyel fark potansiyostatik olarak kontrol edilebilir. Bu türlü arayüzler *ideal polarizlenebilen arayüz* (ideal polarisable interface) olarak ifade edilir (Koryta 1979).

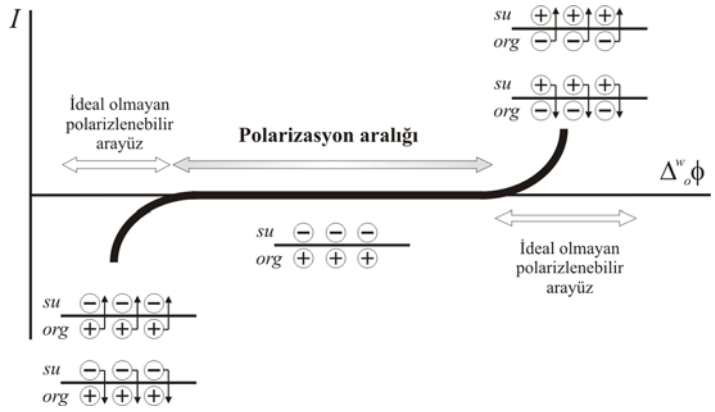
Uygulanan potansiyel yüksek pozitif değerlere ulaştığı zaman A_2^+ katyonu veya B_1^- anyonu bitişik faza transfer için yeterli enerjiyi kazanır. Bunun aksine, oldukça düşük negatif potansiyeller de ise A_1^+ katyonu veya B_2^- anyonunun diğer faza transferi için yeterli enerji sağlanır. Her iki durumda da, bitişik fazdaki kimyasal bileşim faradayık akımla değişir. Bunların sonucunda, arayüz ideal olmayan polarizlenebilir hale gelir (Samec 1988, Volkov ve Deamer 1996).

1.4.3. Polarizasyon Aralığı (Potansiyel Penceresi)

Arayüz polarizlenebilir olduğu zaman, iki 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. Düşük akımın elde edildiği bu potansiyel aralığı *potansiyel pencere* veya *polarizasyon aralığı* olarak adlandırılır. Eğer, su fazı oldukça hidrofilik ve organik faz da oldukça hidrofobik elektrolitler içeriyorsa (Hücre 1.3), oluşan arayüz pratik olarak polarizlenebilir (Ulmeanu 2004).

Polarizasyon aralığında herhangi bir iyonun diğer faza transferi söz konusu değildir. İdeal olarak polarizlenmiş bu arayüz daha yüksek veya daha düşük potansiyellere maruz bırakıldığı zaman, fazlarda bulunan elektrolitler diğer fazlara

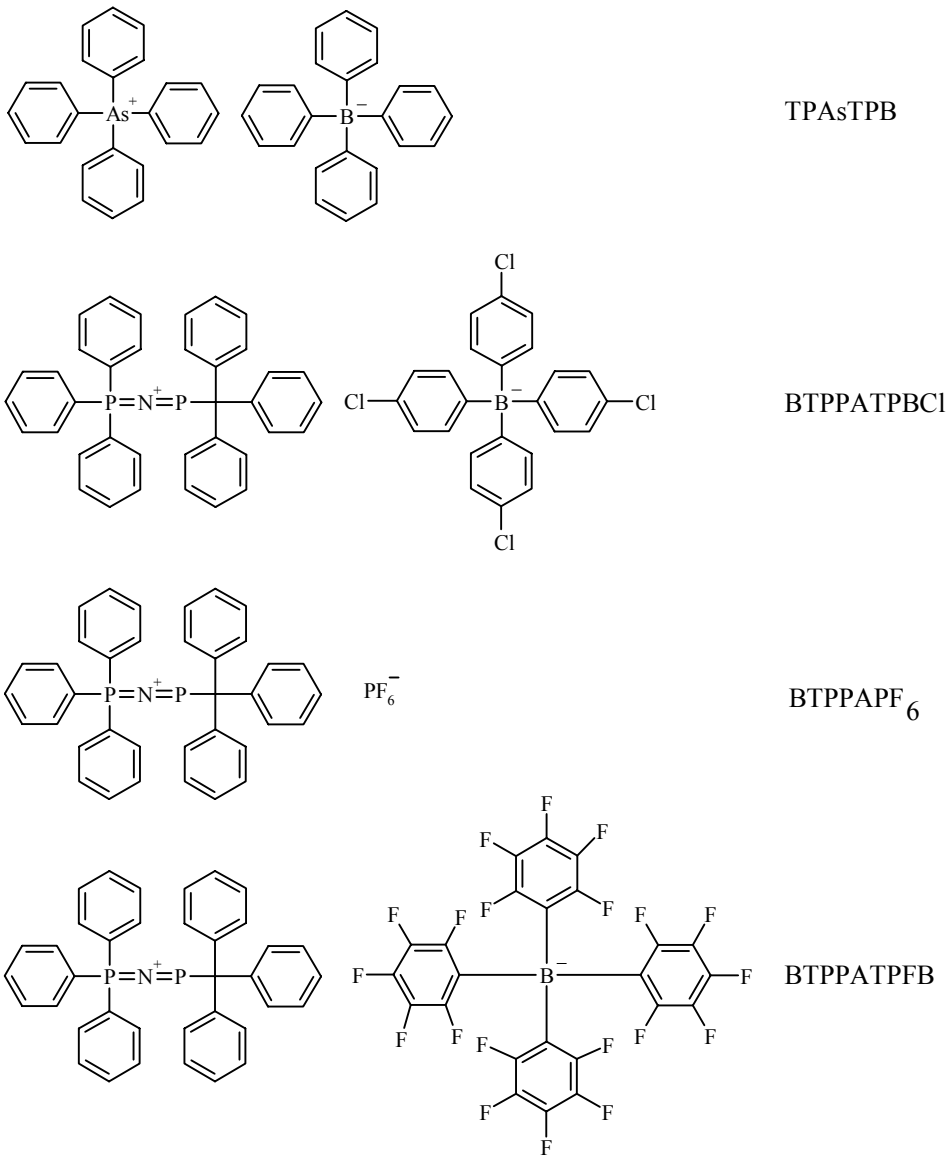
transfer olur ve arayüz ideal olmayan polarizlenebilir arayüz haline gelir. Örneğin, uygulanan potansiyel yeterince yüksek değerlere getirildiği zaman, su fazındaki katyon veya organik fazdaki anyon bitişik faza transfer olur. Şayet, potansiyel ters yönde uygulanır ve yeterince negatif potansiyellere 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. Potansiyel pencere olarak adlandırılan bu potansiyel aralığı boyunca arayüz davranışları şematik olarak Şekil 1.7'de verilmiştir (Samec 1988).



Şekil 1.7 Polarizlenebilen arayüzlerdeki potansiyel penceresinde arayüz reaksiyonlarının şematik gösterimi

Metal/elektrolit arayüzlerinde olduğu gibi, faradayık işlemler sadece polarizasyon içerisinde potansiyostatik kontrol ile sağlanabilir. Bu aralık, organik ve su fazları içerisinde sırasıyla daha hidrofobik ve daha hidrofilik destek maddelerin kullanılmasıyla genişletilebilir. Bu şekilde tuzların bitişik faza transferi için daha yüksek enerji gereksinimi sağlanabilir. Bu yüksek enerji gerekliliği polarizasyon aralığımızın geniş olmasına neden olur. 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 maddelerde oldukça çeşitlidir. Bunlardan en çok kullanılan elektrolitlerin yapıları Şekil 1.8'de verilmiştir.

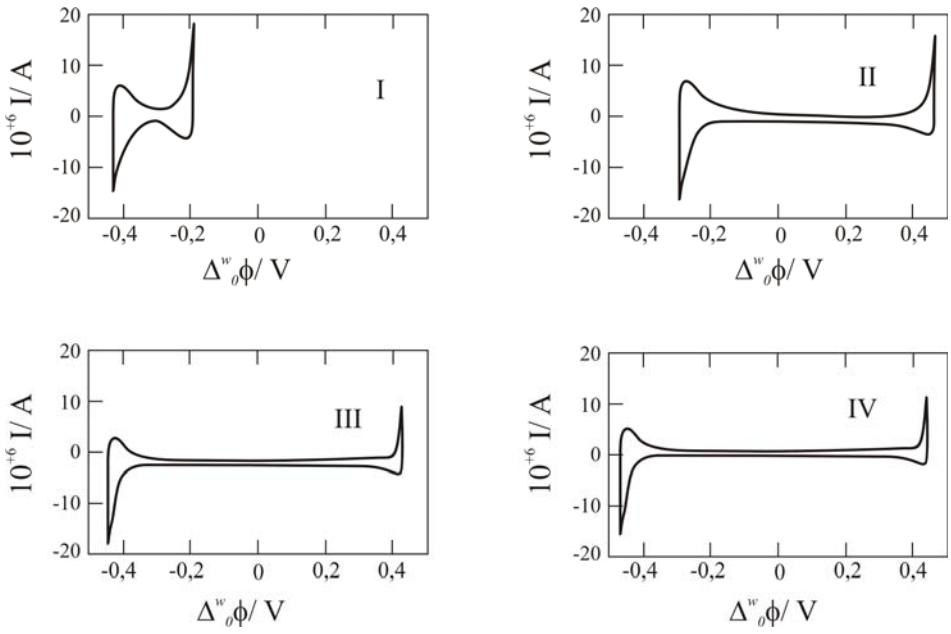


Şekil 1.8 Organik faz için kullanılan genel destek elektrolitler

En yaygın kullanılan ITIES sistemlerinin şematik ifadeleri Hücre 1.4'de verilmiş ve bunlara ait polarizasyon aralıkları da Şekil 1.9'da gösterilmiştir (Shao ve ark. 1991a).

I)	Ag	AgCl	1 mM BTPPACl 10 mM LiCl	10 mM $BTPPAPF_6$	‖	10 mM Li_2SO_4	Ag_2SO_4	Ag
II)	Ag	AgCl	1 mM BTPPACl 10 mM LiCl	10 mM BTPPATPBCl	‖	10 mM LiCl	AgCl	Ag
III)	Ag	AgCl	1 mM BTPPACl 10 mM LiCl	10 mM BTPPATPBCl	‖	10 mM Li_2SO_4	Ag_2SO_4	Ag
IV)	Ag	AgCl	1 mM BTPPACl 10 mM LiCl	10 mM BTPPATPFB	‖	10 mM Li_2SO_4	Ag_2SO_4	Ag
	⟵ ***Ref. Elektrot*** ⟶ *TBA^+ İyon Seçici Elektrot*			⟵***1,2-DCE*** ⟶		⟵ ***Su*** ⟶	⟵ ***Ref. Elektrot*** ⟶	

Hücre 1.4 Bazı ITIES sistemlerinin şematik gösterimi



Şekil 1.9 Hücre 1.4'de verilen arayüzlere ait polarizasyon aralıkları

Dengede, bütün hücrelerdeki iyonik konsantrasyonlar Nernst eşitliğine bağlı olarak tamamen Galvani potansiyel farkıyla ilişkilidir. Galvani potansiyel farkı yeterli negatif değere ulaştığı zaman, Nernst eşitliğindeki konsantrasyon oranı yeniden düzenlenir. Bunun için de, su fazında bulunan Cl^- ve SO_4^{2-} iyonları 1,2-DCE fazına transfer olur; sülfat iyonları klor iyonlarına göre daha negatif bölgede transfer olur ($\Delta\phi^{0,\ w\to DCE}_{Cl^-}$=-470 mV ve $\Delta\phi^{0,\ w\to DCE}_{SO_4^{2-}}$<-600 mV). Diğer taraftan, Galvani potansiyel farkı yeterince pozitif değerlere ulaştığı zaman Nernst eşitliğine uygun olarak, I numaralı hücre için PF_6'nın 1,2-DCE fazından su fazına veya Li^+ iyonunun su fazından 1,2-DCE fazına transfer olduğu görülür ($\Delta\phi^{0,\ w\to DCE}_{Li^+}$=+576 mV)(Girault ve Schiffrin 1989).

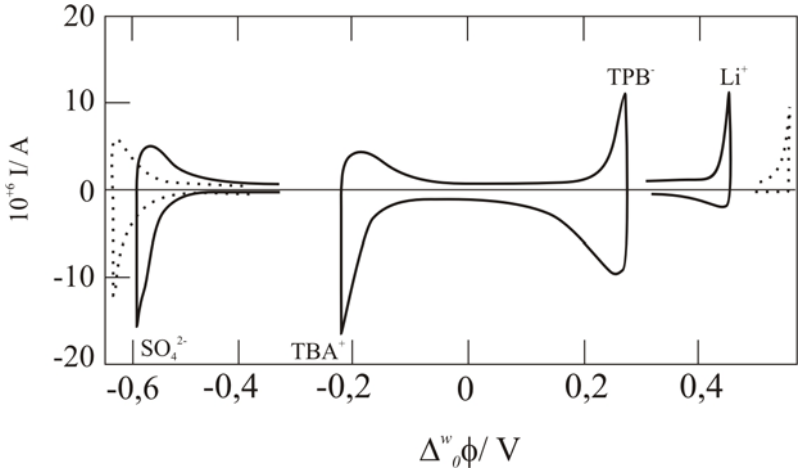
Organik destek elektroliti olarak TBATPB ve BTPPATPBCl kullanıldığı zaman elde edilen potansiyel pencereleri aşağıdaki eşitliklerle vurgulanır (Shao ve ark. 1991a);

$$\Delta_o^w\phi^0_{TPB^-} < \Delta_o^w\phi^0_{Li^+} < \Delta_o^w\phi^0_{TPBCl^-} \tag{1.5.22}$$

$$\left|\Delta_o^w\phi^0_{TBA^+}\right| < \left|\Delta_o^w\phi^0_{SO_4^{2-}}\right| < \left|\Delta_o^w\phi^0_{BTPPA^+}\right| \tag{1.5.23}$$

Bu iki eşitlik, sulu fazın destek elektrolitinin içerdiği iyonların hidrofilikliğine, organik destek elektrolitinin içerdiği iyonların hidrofobikliğine göre direk karşılaştırmayı sağlar. Örneğin, TPB^-'nin Li^+'dan daha az hidrofobik olduğu açıktır ve organik faza transferi için daha az enerji gerektirir ($\Delta\phi^{0,\ w\to DCE}_{TPB^-}$=+363 mV).

İyon transfer reaksiyonlarına ait çalışmalar için Li_2SO_4/BTPPATPBCl çiftinin en geniş aralıklı sistem olduğu görülür (Şekil 1.10). Çünkü, bu çiftin potansiyel penceresi deneysel olarak en geniş olanıdır (yaklaşık 900 mV). Burada, negatif ve pozitif sınırları su fazının destek elektrotuna ait iyonların transferleri belirlemektedir. İyon transferlerine ait Gibbs enerjileri birçok reviewde tablo haline getirilmiştir (Samec ve ark. 1982, Taylor ve Girault 1986, Campbell ve Girault 1989).



Şekil 1.10 Su fazının destek elektrolit olarak 5 mM Li_2SO_4 kullanıldığı sistemlerde, organik fazın (1,2-DCE) elektroliti olarak 5 mM TBATPB (tetrabutilamonyumtetrafenilborat) veya 5 mM BTPPATPBCl (bis(trifenilfosforanilidin)amonyumtetrakis-(4-klorofenil)borat) kullanıldığı durumlardaki potansiyel aralıkları

1.4.4. Galvani Potansiyel Farklarının Tayini (TATB Kabullenmesi)

Termodinamik sınırlamalardan dolayı iç potansiyel ve iyonların transferinin standart Gibbs enerjisi deneysel olarak doğrudan hesaplanamaz. Bundan dolayı, basit iyonik türlerin transferlerinin Gibbs enerjilerini ($\Delta G_{tr,i}^{0,\alpha\to\beta}$) hesaplamak için ekstra-termodinamik varsayım kullanılır (Su 2006). Buna göre;

MX tuzunun her iki fazda da tamamen iyonlaşabildiği ve hem M^+ hem de X^-'in solvasyonunun bulunduğu bir durumda, α fazından β fazına *MX* tuzunun transferine ait standart Gibbs enerjisi için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$\Delta G_{tr,MX}^{0,\alpha\to\beta} = \left(\mu_{M^+}^{0,\beta} - \mu_{X^-}^{0,\beta}\right) - \left(\mu_{M^+}^{0,\alpha} - \mu_{X^-}^{0,\alpha}\right) \qquad (1.5.24)$$

Bu nicelik, M^+ ve X^- iyonlarının transferlerine ait Gibbs enerjilerinin toplamı olarak ifade edilebilir:

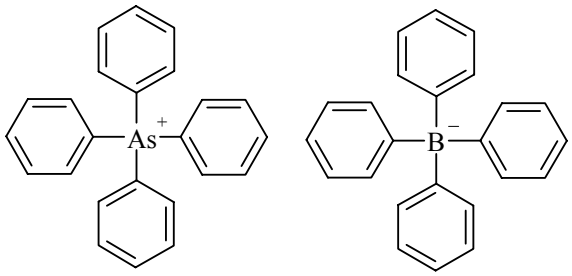
$$\Delta G_{tr,MX}^{0,\alpha\to\beta} = \Delta G_{tr,M^+}^{0,\alpha\to\beta} + \Delta G_{tr,X^-}^{0,\alpha\to\beta} \quad (1.5.25)$$

$\Delta G_{tr,MX}^{0,\alpha\to\beta}$ ifadesi iki faz arasında nötral tuzun solvasyon Gibbs enerjisinin farkına karşılık gelir ve ölçülebilir bir parametredir.

İyonik skalaya ulaşabilmek için birçok varsayım önerilmiştir. En yaygın varsayım "Grunwald" veya diğer bir ismi ile "TATB" varsayımıdır. Bu varsayım, tetrafenilarsonyum katyonunun ($TPAs^+$) ve tetrafenilborat anyonunun (TPB^-) Gibbs transfer enerjilerinin eşit olduğu kabullenmesine dayanır (Grunwald ve ark. 1960, Parker 1976). Yani,

$$\Delta G_{tr,TPAs^+}^{0,\alpha\to\beta} = \Delta G_{tr,TPB^-}^{0,\alpha\to\beta} = \frac{1}{2}\Delta G_{tr,TPAsTPB}^{0,\alpha\to\beta} \quad (1.5.26)$$

eşitliği geçerlidir. Çünkü, yapılarındaki fenil gruplarının sayesinde maskelenen yükleriyle birlikte boyutları ve şekilleri birbirine çok yakındır (Şekil 1.11).



Şekil 1.11 TPAsTPB şekli

Deney ortamında TPAsTPB (tetrafenilarsonyum tetrafenilborat) tuzunun transferinin standart Gibbs enerjisi bilindiği zaman, iyon transferinin standart Gibbs enerji ölçeği ve standart potansiyel farkı hesaplanabilir. Voltametrik ölçümlerde bu ölçünün merkezi, temel organik elektrolit olarak TPAsTPB kullanıldığı zaman elde edilen akım-potansiyel eğrisinin simetri merkezine karşılık gelir. Bunun yanı sıra, bu

varsayımda sırasıyla 1.92 ve 1.63 A° değerlerine sahip olan As-C ve B-C bağ uzunluklarının eşit olmadığını hesaba katılmamıştır. Bundan dolayı, katyon ve anyon farklı derecelerde solvatize olacaktır ve iki iyonun arasındaki yarıçap farkı transfer Gibbs enerjilerinin farklı olmasına neden olur (Shao ve ark. 1991a).

Mutlak potansiyel ölçeğini tanımlamak için diğer bir yaklaşım ise Girault ve Schiffrin tarafından yapılmıştır (1986). Bu yaklaşımda, mutlak sıfır ölçeği olarak sıfır yük potansiyelinin (pzc) kullanılabilineceğini önermişlerdir. Çünkü, pzc'de iken Galvani potansiyel farkına dipol katkısı ihmal edilebilir. Shao ve ark. (1991a), standart Gibbs transfer enerjilerini değerlendirmek için bu varsayımı kullanmışlar ve TATB kabullenmesiyle elde edilenden 14 $kJmol^{-1}$'lük bir farklılık gözlemişlerdir. Bunun sonucunda, bazı kıyaslamalar yaparak pzc kabullenmesinin daha doğru olduğunu ileri sürmüşlerdir. Bununla birlikte, ITIES çalışmalarında kullanılan her sistem için pzc'in belirlenmesinin oldukça sıkıntılı olmasından dolayı TATB kabullenmesi daha yaygın bir şekilde tercih edilmektedir (Lee 1999, Su 2006).

İki referans elektrot arasında uygulanan potansiyel farkın (E), kullanılan elektrotların doğasına bağlı olduğuna dikkat etmek de oldukça önemlidir. Çünkü uygulanan potansiyel ölçeğinin Galvani potansiyel ölçeğine dönüştürülmesi gereklidir. Bu dönüştürmeye, çoğu çözücü sistemlerinde tersinir transfere sahip olan ve standart Galvani transfer potansiyelleri daha önceden bilinen tetrametilamonyum (TMA^+), tetraetilamonyum (TEA^+) ve tetrapropilamonyum ($TPrA^+$) gibi bir iç referans transferinin her ölçümde gerçekleştirilmesiyle ulaşılabilir. Bu durumda,

$$E = \Delta_{\beta}^{\alpha}\phi + E_{ref} \tag{1.5.27}$$

ifadesi kullanılabilir (Katano ve ark. 2000). E_{ref} ifadesinin karşılığını bulmak için, bu eşitlik TMA^+'nın transferine uygulanır (TMA^+ iyonu iç referans olarak seçilmişse). TMA^+'nın transfer olduğu potansiyel $E_{1/2,TMA^+}$ olarak düşünülürse, bu noktadaki Galvani potansiyel TMA^+'nın Galvani transfer potansiyeline ($\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_{1/2,TMA^+}$) eşit olur. Bu durumda,

$$E_{1/2,TMA^+} = \Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_{1/2,TMA^+} + E_{ref} \tag{1.5.28}$$

eşitliği yazılabilir. E_{ref} değeri çekilir ve Eşitlik 1.5.27'de yerine yazılırsa,

$$E = \Delta_o^w \phi + E_{1/2,\,TMA^+} - \Delta_\beta^\alpha \phi_{1/2,\,TMA^+} \tag{1.5.29}$$

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).

$$E_{1/2,i} = \Delta_o^w \phi_{1/2,\,i} + E_{1/2,\,TMA^+} - \Delta_\beta^\alpha \phi_{1/2,\,TMA^+} \tag{1.5.30}$$

$$E_{1/2,i} - E_{1/2,\,TMA^+} = \Delta_o^w \phi_{1/2,\,i} - \Delta_\beta^\alpha \phi_{1/2,\,TMA^+} \tag{1.5.31}$$

$E_{1/2,i}$ ve $E_{1/2,\,TMA^+}$ değerleri deneysel olarak elde edilen voltamogramlardan okunur. Genellikle uygulamalarda, eşitliğin sağ tarafındaki TMA^+ iyonunun Galvani transfer potansiyeli ($\Delta_\beta^\alpha \phi_{1/2,\,TMA^+}$) yerine formal Galvani transfer potansiyeli ($\Delta_\beta^\alpha \phi_{TMA^+}^{0'}$) tercih edilir. Bunun için, tersinir iyon transfer reaksiyonları için kullanılan ve formal Galvani transfer potansiyeli ile Galvani transfer potansiyeli arasındaki ilişkiyi veren Eşitlik 1.5.32 kullanılır (Girault ve Schiffrin 1989).

$$\Delta_\beta^\alpha \phi_{1/2,i} = \Delta_\beta^\alpha \phi_i^{0'} - \frac{RT}{z_i F} \ln \xi \tag{1.5.32}$$

Eşitlik 1.5.32'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 1.5.33). Örneğin, su/1,2-DCE için bu değer 1,12 olarak alınır (Tomaszewski ve ark. 1999).

$$\left(\frac{D_i^o}{D_i^w} \right) = \left(\frac{\eta^w}{\eta^o} \right) \tag{1.5.33}$$

Yukarıda verilen, Eşitlik 1.5.32 ve Eşitlik 1.5.33'deki eşitlikler, Eşitlik 1.5.31'de her iki iyon (i ve TMA^+) için de uygulanırsa, düzlemsel yüzeyler için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$\Delta_o^w \phi_i^{0'} = E_{1/2,i} - E_{1/2,\,TMA^+} + \Delta_\beta^\alpha \phi_{TMA^+}^{0'} + (\frac{1}{z_i} - 1)\frac{RT}{F}\ln \xi \qquad (1.5.34)$$

Sonuç olarak, voltamogramlardan elde edilen yarı dalga transfer potansiyelleri ($E_{1/2,i}$ ve $E_{1/2,\,TMA^+}$) ve iç referansın formal Galvani transfer potansiyeli kullanılarak transfer olan iyona ait formal Galvani transfer potansiyeli tespit edilebilir. Ancak, deneysel hesaplamalarda iç referansın konsantrasyonu çok düşük olduğundan dolayı, iç referansın formal Galvani transfer potansiyel değeri olarak, standart Galvani transfer potansiyel değeri alınabilmektedir (Sun ve Vanysek 1990, Zhang ve ark. 2003). Bazı iyonların 1,2-DCE veya nitrobenzen ile su arayüzünden standart Galvani transfer potansiyelleri ($\Delta_o^w \phi_i^0$) Çizelge 1.1'de verilmiştir (Volkov ve Deamer 1996). Birçok çalışmada voltamogramların çizilmesinde uygulanan potansiyel değeri yerine (E) Eşitlik 1.5.27'ye 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.

Çizelge 1.1 Bazı iyonların 25 ºC'de standart Galvani transfer potansiyelleri $\Delta_o^w \phi_i^0$ (V)

İyon	Nitrobenzen	1,2-DCE	İyon	Nitrobenzen	1,2-DCE
Li^+	0,298	0,493	Mg^{2+}	0,370	
Na^+	0,355	0,490	Ca^{2+}	0,354	
H^+	0,337		Sr^{2+}	0,348	
NH_4^+	0,284		Ba^{2+}	0,328	
K^+	0,241	0,499	Cl^-	-0,395	-0,481
Rb^+	0,201	0,445	Br^-	-0,335	-0,408
Cs^+	0,159	0,36	I^-	-0,195	-0,273
$(CH_3)_4N^+$	0,037	0,160	ClO_4^-	-0,091	-0,178
$(C_2H_5)_4N^+$	-0,063	0,044			
$(C_3H_7)_4N^+$	-0,160	-0,091			
$(C_4H_9)_4N^+$	-0,270	-0,225			

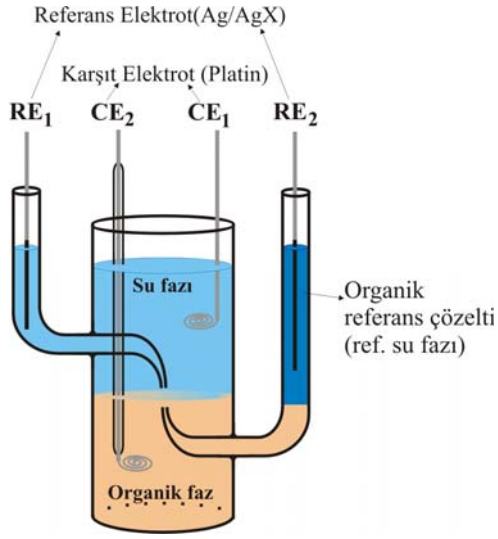
Burada belirtilmesi gereken önemli bir nokta bulunmaktadır. Şu ana kadar verilen standart Gibbs transfer enerjisi saf çözücüler arası transferi temsil eder. Bununla birlikte, karşılıklı olarak doyurulmuş çözücüler arasında transferi ifade etmek için de standart Gibbs dağılma enerjisi ifadesi kullanılır. Ancak, su/1,2-DCE ve su/nitrobenzen gibi düşük karışma oranına sahip çözücü sistemlerinde, transfer olan iyon organik fazdayken mevcut su molekülleri tarafından sarılamazlar. Bundan dolayı standart Gibbs transfer enerjisi, genellikle standart Gibbs dağılma enerjisine eşit kabul edilir (Petty 1993).

1.5. ITIES Türleri

ITIES sahip olduğu arayüz boyutu ve kullanılan eşitlikler itibariyle makro-ITIES ve mikro(veya nano)-ITIES olmak üzere başlıca iki kısma ayrılır. Bunlar arasındaki en büyük fark arayüzlerin boyutlarıdır. Ancak arayüzün boyutundaki değişmeyle birlikte kullanılan sistemlerin yanı sıra, kullanılan eşitliklerde de önemli farklılıklar mevcuttur.

1.5.1. Makro-ITIES

İlk defa Samec ve ark. (1977, 1979a-c) tarafından 4-elektrotlu sistemlerin kullanılmasıyla ortaya çıkan makro-ITIES düzenekleri genel olarak iki Luggin kapileri içeren borosilikat camdan yapılmış silindirik bir kaptır (Şekil 1.12).



Şekil 1.12 Makro-ITIES için genel hücre tasarımı

Bu tasarım (Şekil 1.12), özellikle organik fazda önemli bir değere sahip olabilen IR düşüşünün elektronik telafisine imkân sağlamaktadır. Luggin kapileri içerisinde yer alan referans elektrotlar, gümüş/gümüş klorür (veya sülfat) telden ibarettirler. Bunlardan su fazına ait olanı (RE_1), direk su fazına daldırılırken, organik faza ait olanı (RE_2) ise organik fazla temas halinde olan ve polarizlenemeyen (her iki fazdaki ortak iyon varlığından dolayı) ikinci bir su fazına (organik referans çözelti) daldırılır. Bunun sonucu olarak, sadece iki Luggin kapileri arasında bulunan arayüz, dış bir kaynakla polarizlendirilebilir. Saf platin telden yapılmış iki karşıt elektrot (CE_1 ve CE_2) sırasıyla su ve organik fazlara daldırılır ve akım bu elektrotlar üzerinden taşınır. Organik faz karşıt elektrodun (CE_2) suyla temasını önlemek amacıyla platin tel kapiler boru ile kaplanmıştır. Karşıt elektrotlar arayüze en az 2-3 mm uzaklıkta olmalıdır. Her iki fazdaki türlerin konsantrasyonunu kontrol etmek için fazlar eşit hacimlerde alınır.

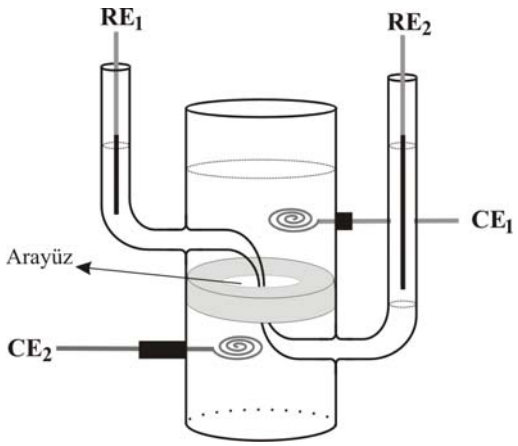
Yüzey geriliminden dolayı, arayüz hiçbir zaman tam olarak düzlemsel olmamasına rağmen, genellikle arayüz düzlemsel kabul edilir (Beattie ve ark. 2004). Organik faz olarak kullanılan 1,2-DCE gibi sudan daha yoğun organik çözücülerin alt fazı oluşturması, organik çözücünün buharlaşmasını zorlaştırır. Makro-ITIES'de

yük transfer reaksiyonlarının incelenmesinde kullanılan tipik bir elektrokimyasal hücre şematik olarak Hücre 1.5'de verilmiştir.



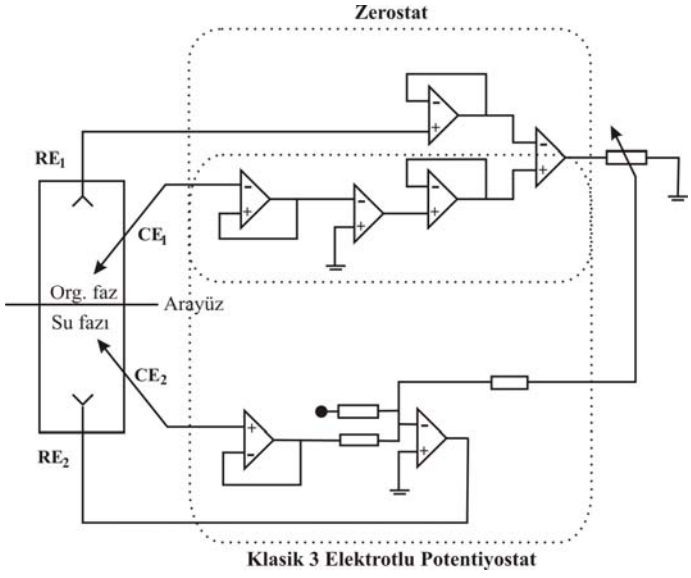
Hücre 1.5 Bir makro-ITIES sisteminin şematik gösterimi

Şekildeki çift düşey çizgi polarizlenebilir arayüzü ifade eder. Bu arayüz boyunca uygulanan potansiyel, Galvani potansiyel fark ($\Delta_o^w\phi$) olarak ifade edilir ve organik faza göre su fazının iç potansiyelini simgeler. Deney süresince arayüzden net bir yük transferi olduğu zaman, her iki fazda elektronötralliği sağlamak için karşıt elektrotlardan akım geçişine neden olur. Böylece, yük transferiyle ilişkili olan bir akım geçişi sağlanmış olur. Bu potansiyel-akım değişimlerinden de gerekli voltamogramlar elde edilebilir. Bu genel hücrenin yanı sıra, kullanım pratikliği sağlayan farklı tasarıma sahip hücreler de mevcuttur (Samec 2004). Bunlardan en çok kullanılanı Şekil 1.13'de verilmiştir.



Şekil 1.13 Makro-ITIES'de yük transfer reaksiyonu çalışmalarında kullanılan cam düzenek (Fantini ve ark. 2003)

Çözeltinin direnci (R) iki Luggin kapileri arasında oluştuğu için, bu tasarımların yapılmasında aynı zamanda ohmik düşüşün (*IR*) elimine edilmesi de düşünülmüştür. R iki kapiler arasındaki uzaklıkla da orantılı olduğu için uzaklık azaltıldığı zaman direnç önemli derecede azalır. Ayrıca, R tamamen organik çözücüden kaynaklandığı için organik fazın Luggin kapileri mümkün olduğunca yüzeye yakın tutulmasıyla direnç daha da azaltılabilir. Bununla birlikte, Luggin kapilerinin kullanılması da ohmik düşüşü tamamen elimine etmek için yeterli değildir. Bundan dolayı, çıkış sinyalinin bir kısmının potansiyostata tekrar geri beslenmesiyle kalan *IR* düşüşü telafi edilebilir (Samec ve ark. 1977). Bu hücre tasarımı için ölçümlerde 4-elektrotlu potansiyostat kullanılır. Bu 4-elektrotlu potansiyostat, klasik 3-elektrotlu potansiyostata ek olarak zerostat ihtiva eder (Şekil 1.14). Organik faza ve su fazına bağlanan referans ve karşıt elektrotlar sırasıyla potansiyostata ve zerostata bağlanır. Potansiyel 3-elektrotlu potansiyostattan uygulanırken, zerostat ise çıkış sinyalinin bir kısmını tekrar potansiyostata göndererek *IR* düşüşünü telafi etmekte kullanılır. Zerostat, organik fazın potansiyelini zahiri olarak sıfırda tutarken potansiyel kontrolü su fazından yapılır. Bütün deneylerde, hücre oda sıcaklığında tutulur (21±2 ºC) ve fazlar karıştırılmaz. Elektriksel gürültüyü minimize etmek için topraklanmış Faraday kafes kullanılır (Samec 1988, Samec ve ark. 1982, Lee 1999, Tomaszewski 2000).



Şekil 1.14 4-Elektrotlu potansiyostat devresi

1.5.2. Mikro ITIES

1980'li yılların başlarından itibaren ortaya çıkan ve her yıl gittikçe artan bir ilgiye sahip olan mikro-ITIES çalışmaları, ilk olarak Taylor ve Girault tarafından 1986'da yapılmıştır. Bu çalışmada, arayüzü sağlamak için 25 μm yarıçapına sahip cam mikropipet kullanılmıştır. Mikro-ITIES'in kazandırdığı avantajlar katı mikro elektrotlardakine benzer ve başlıca 4 grupta toplanabilir;

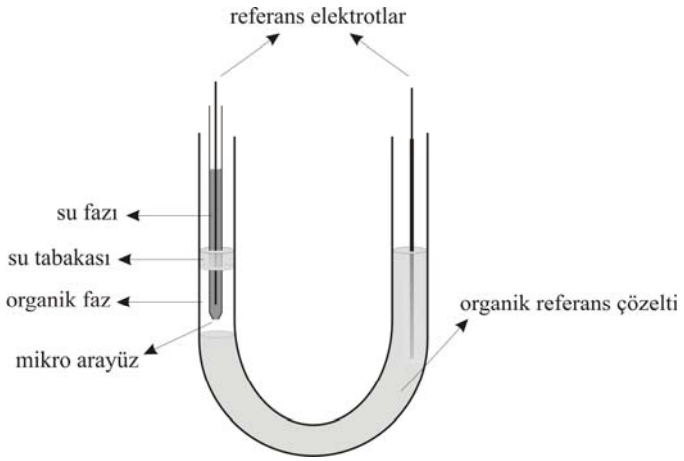
- Mikro difüzyon ile kütle transferinin arttırılması (difüzyon rejimi)
- Elektriksel çift tabaka kapasitansının azaltılması
- Düşük polariteye sahip ortamlardaki yük transfer reaksiyonlarını incelemek için ohmik düşüşün azaltılması
- Analiz kolaylığının yüksek olması

Bu avantajlarından dolayı, mikro-ITIES'de yük transfer reaksiyonları üzerine birçok çalışma yapılmıştır (Su 2006, Dwyer ve Cunnane 2005, Zhan ve ark. 2003, Silva ve ark. 1997, Osborne ve Girault 1995a, Toth ve ark. 1995, Vanysek 1995, Shao ve ark. 1991b, Shao ve Girault 1992). Ayrıca, Stewart ve ark.(1990), mikro-ITIES'in katı mikro elektrotlardan daha avantajlı olduğunu gösteren bir çalışma sergilemişlerdir.

Mikro-ITIES'in oluşturulmasında kullanılan mikropipetler, pipet çekicilerle 1,5 mm dış çapa ve 1,0 mm iç çapa sahip borosilikat cam kapilerlerin uzatılması ile elde edilirler. Çekici (puller), iyi bir şekil ve kısa gövde sağlamak için kullanılır. Mikropipet ucunun çapı genellikle 10-40 μm arasındadır. Su çözeltisine daldırılarak doldurulan mikropipet daha sonra gerekli çalışma için Şekil 1.15'dekine benzer bir hücreye daldırılır (Horrocks ve Mirkin 1998, Lee 1999, Su 2006).

Mikro-ITIES'de arayüzün çok küçük olmasından dolayı ohmik düşüş ihmal edilebilecek kadar düşük bir değer almaktadır. Bundan dolayı, mikro-ITIES üç elektrotlu potansiyostatların kullanımına imkân sağlamasının yanı sıra, hem referans hem de karşıt elektrot fonksiyonunu içeren iki Ag/AgCl elektrotla yapılan iki

konfugürasyonlu elektrokimyasal ölçümlere de izin verir (Lee 1999, Liu ve Mirkin 2000, Han ve ark. 2004).



Şekil 1.15 Mikro pipet deneyleri için hücre tasarımı

1.6. Dönüşümlü Voltametri ve ITIES'e Uygulanması

1980 yılından itibaren ITIES'deki gelişmelerle birlikte bu sistemlerdeki iyon transfer çalışmalarına hem galvanostatik hem de potansiyostatik metotlar uygulanabilmiştir. Bu çalışmalarda en çok kullanılan teknikler, kronopotansiyometri, kronokulometri, kronoamperometri, dönüşümlü voltametri, puls voltametrisi (normal ve diferansiyel), alternatif akım voltametrisi, impedans spektroskopisi ve damlayan civa elektrotlu potansiyel ve akım tarama polarografisi olarak sıralanabilir (Samec 2004). Ancak, iyon transfer reaksiyonu hakkında oldukça detaylı bilgi edinmemizi sağlayan dönüşümlü voltametri en yaygın olarak kullanılan metot olmuştur.

Dönüşümlü voltametri, karıştırılmayan bir çözelti içerisinde çalışma elektroduna uygulanan üçgen şeklindeki uyarıcı dalga potansiyeline karşı elde edilen akım değerlerini içerir. Bu genel teknik, yeni sistemlerin tersinirliği, kinetik veya

termodinamik parametreleri gibi özelliklerini belirlemek için kullanılabilir. Dönüşümlü voltametri elektroaktif türleri çalışmak için çok yönlü bir elektroanalitik tekniktir. Geniş potansiyel aralığında redoks davranışlarını hızlı bir şekilde elde etme yeteneğine sahiptir. Dönüşümlü voltametrinin uygulandığı alanları aşağıdaki gibi genelleyebiliriz:

- Redoks reaksiyonlarının karakterizasyonunda; formal potansiyellerin tespitinde, elektrokimyasal reaksiyonların tersinirliğinin belirlenmesinde ve bir türün indirgenme-yükseltgenme mekanizmasının belirlenmesinde
- Elektrot reaksiyonunda rol oynayan maddelerin yüzey adsorpsiyonu ve kinetiğinin belirlenmesinde
- Elektrokimyasal reaksiyondan önce veya sonra oluşan ardışık kimyasal reaksiyonların izlenmesinde (EC mekanizması, CE mekanizması, ECE mekanizması, $EC^{/}$ mekanizması vb.)
- Enzim ve polimer immobilizasyonlarında
- SAM çalışmalarında
- Kimyasal sensörlerde
- Korozyon çalışmalarında

1.6.1. Potansiyel Tarama Prensibi ve Dönüşümlü Voltamogram

Elektrokimyasal deneylerde en çok kullanılan potansiyel değişimi doğrusal dalga formudur. Burada, potansiyel zamanın fonksiyonu olarak sürekli değişir. Potansiyelin zamanla değişme hızı *tarama hızı (v)* olarak ifade edilir. Bu dalga formunun kullanıldığı en basit teknik *lineer tarama voltametrisidir*. Potansiyel aralığı tek yönde taranır; başlangıç potansiyelinde başlar, bitiş potansiyelinde sonlandırılır. Bu nedenle, zamanla lineer olarak artan potansiyel eğrisi elde edilir (Gosser 1993).

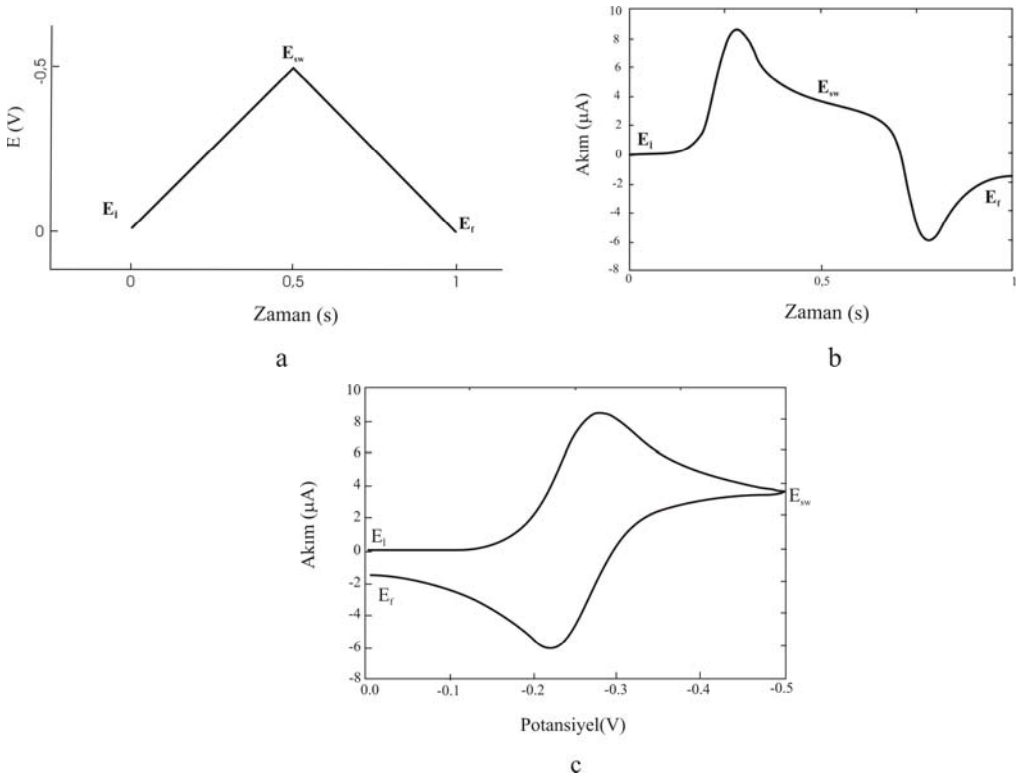
Dönüşümlü voltametride ise, buna ek olarak, potansiyel belirli bir değere ulaştıktan sonra tarama yönü ters çevrilir ve başlangıç veya daha ötede bir potansiyele kadar sürdürülür. Bu işlemler sonucunda, dalga formu genellikle *eşkenar üçgen* olarak ortaya çıkar. Genel olarak, bu tarama başlangıç potansiyeli (E_i), değiştirme potansiyeli (E_{sw}), bitiş (E_f) potansiyeli ve tarama hızıyla (v, V/s) tanımlanır (Şekil 1.16a). Zamanın fonksiyonu olarak potansiyel,

$$E = E_i \pm v\,t \qquad \text{(ileri tarama)} \qquad (1.6.1)$$

$$E = E_{sw} \mp v\,t \qquad \text{(geri tarama)} \qquad (1.6.2)$$

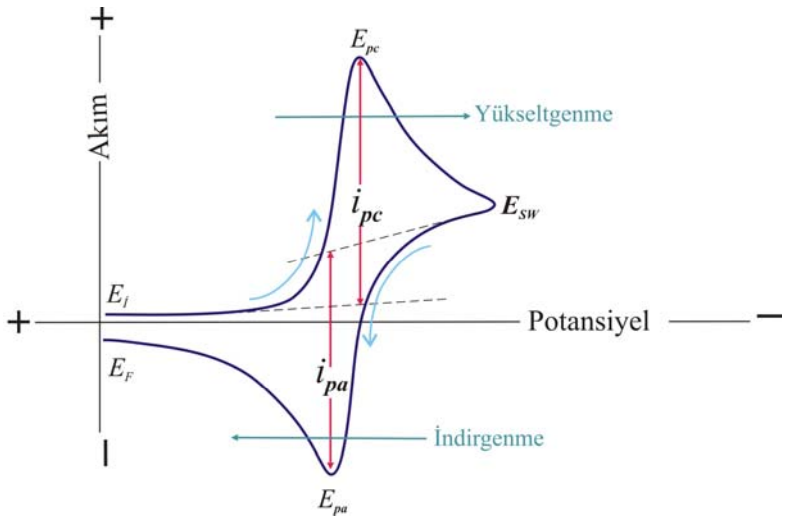
olarak ifade edilebilir. İkinci bir potansiyelin olduğu daha karmaşık taramalarda mümkündür.

Dönüşümlü voltametri, karıştırılmayan bir çözeltiye daldırılmış elektroda potansiyel döngünün uygulanması sonucunda oluşan akımı ölçmeyi gerektirir. Bu iki elektrot karşısında uygulanan potansiyelin kontrol edilmesi uyarma sinyalleri olarak ifade edilir. Genel bir ifade ile dönüşümlü voltametri için uyarıcı sinyaller, üçgen dalga formunda lineer potansiyel taramasıdır. Çalışma elektrodunun hangi gerilimde katot, hangi gerilim değerinde anot olarak davranacağını, elektroaktif maddenin, ortamın ve elektrodun türleri belirler. Burada elde edilen potansiyel-zaman döngüsü Şekil 1.16a'da verilmiştir. Çalışma elektroduna uygulanan gerilim negatif yönde arttırılırsa, bu elektrottaki indirgenme reaksiyonu gerçekleştirilir. Çalışma elektrodu katot olarak davranır ve katodik akım(i_k) oluşur. Çalışma elektrodunun gerilimi belli bir değere geldiğinde gerilim ters çevrilir ve elektrot bu kez anot olarak davranır; anodik akım(i_a) oluşur. Bu nedenle, tarama boyunca zamanla yön ve tür bakımından değişen akımlar elde edilir. Tersinir bir sisteme ait akım-zaman eğrileri Şekil 1.16b'de verilmiştir. Bunların sonucunda dönüşümlü voltametrinin temeli olan akım-potansiyel eğrileri elde edilir. Bu eğrilere *dönüşümlü voltamogram* ifadesi kullanılır. Buna ait örnek Şekil 1.16c'de verilmiştir (Yıldız ve Genç 1993).



Şekil 1.16 Dönüşümlü voltametride üçgen dalga formunda; a)potansiyel-zaman değişimi, b)akım-zaman değişimi, c) potansiyel-akım değişimi

1.6.2. Dönüşümlü Voltamogram Parametreleri



Şekil 1.17 Dönüşümlü voltamogram

Dönüşümlü voltametride elde edilen voltamogramların değerlendirilmesinde birçok parametre bulunmaktadır (Şekil 1.17). En çok kullanılan parametreler aşağıda sıralanmıştır;

Akımlar

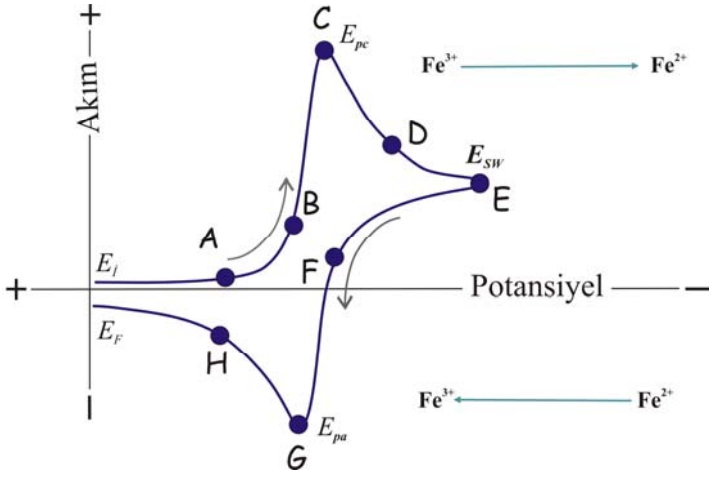
- *Katodik pik akımı (i_{pc}):* İndirgenme boyunca ulaşılabilen maksimum akım
- *Anodik pik akımı (i_{pa}):* Yükseltgenme boyunca ulaşılabilen maksimum akım

Potansiyeller

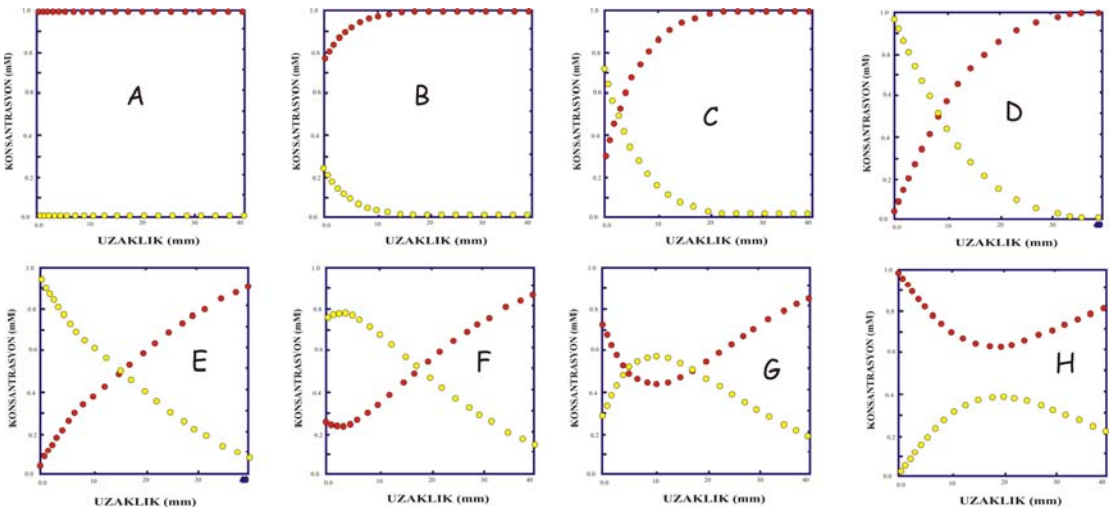
- *Başlangıç potansiyeli (E_i):* Taramanın başladığı ve redoks reaksiyonunun gerçekleşmediği potansiyel
- *Katodik pik potansiyeli (E_{pc}):* Katodik pikin maksimum olduğu noktadaki potansiyel
- *Anahtar Potansiyel (E_{sw}):* Tarama yönünün değiştirildiği potansiyel
- *Anodik pik potansiyeli (E_{pa}):*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

1.6.3. Dönüşümlü Voltamogramların Yorumu

Tersinir bir elektrokimyasal reaksiyona ait dönüşümlü voltamogram Şekil 1.18'de verildiği gibidir. Genel olarak bu voltamogramların izahı oldukça karmaşıktır. Bir voltamogramı açıklayabilmek için, Şekil 1.19'da verilen ve tarama boyunca elektrot civarında gerçekleşen konsantrasyon-uzaklık profillerinin de göz önünde bulundurulması gerekir (Gosser 1993, Yıldız ve Genç 1993).



Şekil 1.18 Tersinir değişime ait dönüşümlü voltamogram



Şekil 1.19 Tersinir değişim esnasında oluşan konsantrasyon-uzaklık profilleri (Gosser 1993)

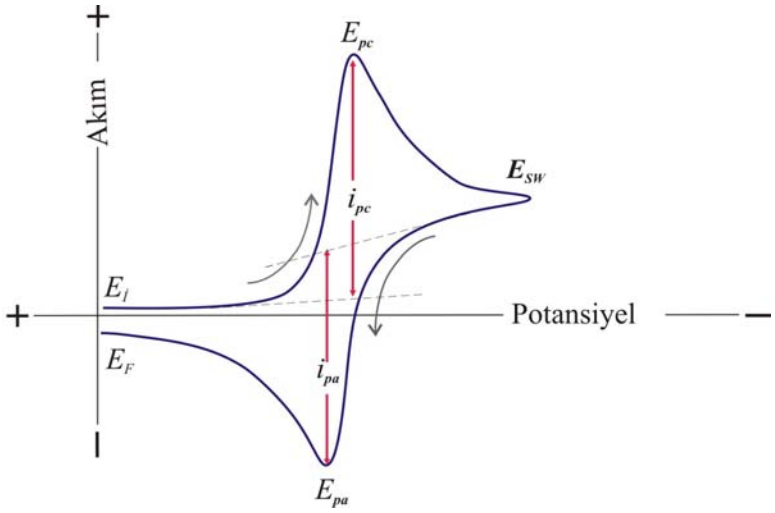
Bu sistemlerde, başlangıçta ortamda sadece yükseltgen türün (örneğin Fe^{3+} iyonunun) olduğu varsayılmıştır. Bundan dolayı, ilk yarı döngü için katodik tarama yani negatif yönde potansiyel taraması olarak seçilir. Başlangıç elektrot potansiyeli (E_i) redoks reaksiyonun olmadığı bölgeye ayarlanır ve bu noktada faradayik akım oluşmaz. Yani, başlangıç potansiyelinde Fe^{3+} iyonunun Fe^{2+}'ye net dönüşümü

yoktur. Verilen tarama hızında (*v)* ileri yöndeki potansiyel taraması başlatılır. Redoks potansiyeline yaklaşıldıkça (A noktası), potansiyelle üssel olarak artan net katodik bir akım artışı başlar. Bu bölge, voltamogramın kinetik bölgesi olarak bilinir. Fe^{3+} iyonu Fe^{2+}'ye indirgenmesinden dolayı, hem Fe^{3+} hem de Fe^{2+} için konsantrasyon gradientleri oluşmaya başlar ve bu konsantrasyon gradientlerinden aşağı difüzyon olayı gerçekleşir. İndirgenmeden dolayı net akımın başladığı bu noktada, Fe^{3+} ait konsantrasyon gradienti en büyük değerine sahip olur (B noktası). Buna rağmen, Fe^{3+}'ün elektrot yüzeyine difüzlenme hızına göre potansiyel taraması daha hızlı olduğu için, elektrot civarındaki Fe^{3+} iyonu gittikçe tükenecektir. Akım artışı, ana çözeltiden elektrot yüzeyine Fe^{3+} iyonunun kütle transferiyle sınırlandırıldığı sürecin başladığı noktaya ulaşıncaya kadar devam eder (C noktası). Bu noktada, Nernst eşitliğini sağlamak için gerekli olan Fe^{3+} iyonu sadece difüzyonla sağlanmaya başlar. Oluşan katodik pikin sahip olduğu redoks potansiyeli, elektrot yüzeyine ulaşan bütün Fe^{3+}'ün ani olarak Fe^{2+}'ye indirgeyecek kadar negatiftir. Bundan dolayı, bu noktadan itibaren akım, Fe^{3+}'ün elektrot yüzeyine doğru olan kütle transfer hızına bağlı olarak değişir. Ayrıca, C noktasında, Fe^{3+}'ün elektrot konsantrasyonu sıfır olarak kabul edilir ve bu noktada oluşan akım Fick kanunları gereği ana çözeltinin konsantrasyonu ile doğru orantılı olur. Bu noktadan itibaren, difüzyon tabakasının büyümesi ile azalan konsantrasyon gradientinden dolayı Fe^{3+}'ün elektrot yüzeyine difüzyonu azalmaya başlar ve buna bağlı olarak akım da azalır (D noktası). Bütün bunların sonucunda katodik pik oluşur. Bu bölgede akımdaki azalma hızı geçici olarak zamanın kareköküyle orantılıdır. Difüzyon tabakasının büyümesinden dolayı konsantrasyon gradienti sürekli olarak azalır. Bundan dolayı, difüzyon akımı sürekli düşer ve sabit bir değer alır. Bu noktadan (E noktası) itibaren potansiyelin artması akımı etkilemez.

Elde edilen dönüşümlü voltamogram, tarama hızının yüksek olmasından dolayı oluşan tükenmenin sonucu olarak, bilinen polarografik sigmoidal dalga şeklinin aksine pik şekline sahiptir. Diğer voltametrik metotlarda, tarama hızı yavaş olduğu için oluşan pikten sonra difüzyon tabakası gerekli dengeyi sağlar. Tarama hızının arttırılmasıyla difüzyon akısı dengeyi sağlayamaz ve plato bozularak pik şeklini alır. İndirgenme işleminden kaynaklanan pik *katodik pik akımı* olarak ifade edilir ve 25 ºC'de $E_{1/2}$'nin 28,5 mV daha negatifinde meydana gelir. Bir süre sonra

ulaşılan tepe potansiyelinde, tarama yönü ters çevrilir (E_{SW}). Taramanın ters döndürülmesiyle, redoks potansiyeline yakın potansiyellere kadar akımın zamanla $t^{1/2}$ olacak şekilde düşüşü devam eder. Yani indirgenme belli bir süre daha devam eder ve akım ters istikamette yani yükseltgenmeyi sağlayacak şekilde yönlenir. Birinci taramadaki aynı değişmeler, bu sefer yükseltgenme için cereyan eder (F, G ve H noktaları). Bu işlem sonucu, belli bir noktadan sonra öncekine zıt işaretli pik oluşur ve *anodik pik akımı* elde edilir. Anodik pik, $E_{1/2}$'in 28,5 mV daha pozitifinde meydana gelir. Eğer sistem difüzyon kontrollü ise (tersinir sistemlerde normal durum), hem Fe^{3+} hem de Fe^{2+} için difüzyon Fick yasalarına uyacaktır. Dönüşümlü voltametri difüzyon kontrolünü sağlamak için hareketsiz çözeltide gerçekleştirildiğinden konsantrasyon gradientinin zamanla değişimi sonuçta akım piklerine akseder. Bundan dolayı, tersinir durumlarda geri yöndeki pik şekli ileri yöndeki ile aynı şekle sahip olur (Gosser 1993).

1.6.3.1. Tersinir Sistemlere Ait Parametreler



Şekil 1.20 Tersinir sistemlere ait bir voltamogram

Tersinir bir redoks reaksiyona ait dönüşümlü voltamogram Şekil 1.20'de verilmiştir. Herhangi bir sistemin tersinir olduğunu ifade edebilmek için sisteme ait voltamogramın aşağıda verilen ölçütleri sağlaması gerekir. 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.

$$E_{1/2} = E^{0'} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2} \qquad (1.6.3)$$

Katodik ve anodik pik potansiyelleri arasındaki fark,

$$\Delta E_p = \left| E_{pc} - E_{pa} \right| = 2.218 \frac{RT}{nF} \quad \text{veya} \quad \Delta E_p = \frac{58}{n} mV \ (25^{\circ}C) \qquad (1.6.4)$$

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.

$$\frac{i_{pc}}{i_{pa}} \cong 1 \qquad (1.6.5)$$

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

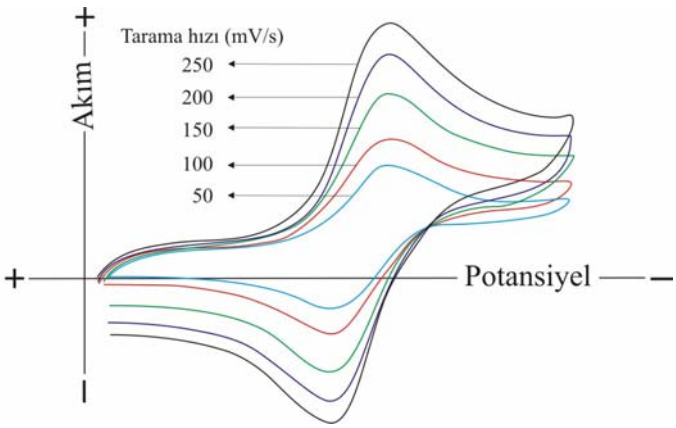
$$i_p = 0,4463\ nFA\, D^{1/2}\, v^{1/2}\, C^* \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} \qquad (1.6.6)$$

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.

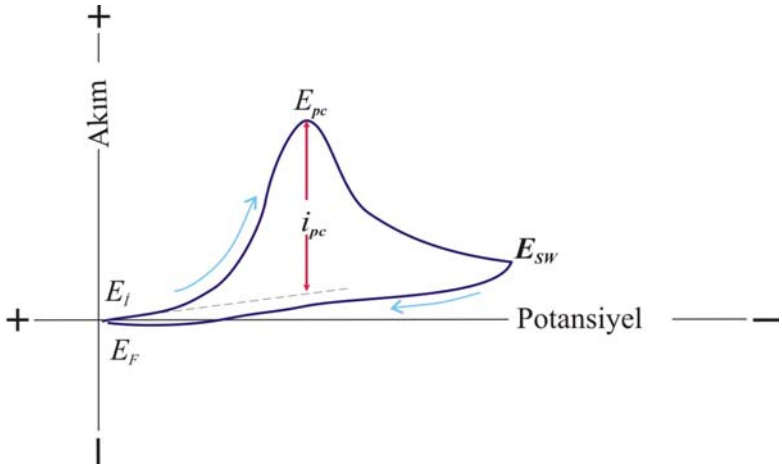
$$i_p \ \alpha \ \sqrt{v} \qquad (1.6.8)$$

- Tersinir reaksiyonlarda en önemli parametrelerden bir tanesi de anodik ve katodik pik potansiyellerinin tarama hızından bağımsız olmasıdır (Şekil 1.21). Yani, tarama hızının artışıyla yarı-dalga potansiyelinde herhangi bir değişiklik meydana gelmez.



Şekil 1.21 Tersinir sistemlerde tarama hızının etkisi

1.6.3.2. Tersinmez Sistemlere Ait Parametreler



Şekil 1.22 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 1.22).

- Katodik ve anodik pik potansiyelleri için aşağıdaki eşitlikler geçerlidir.

$$E_{pc} - E_{p/2} = 1.86\frac{RT}{n\alpha F} \quad \text{veya} \quad E_{pc} - E_{p/2} = \frac{48}{\alpha n} mV \ (25^{o}C) \quad (1.6.9)$$

eşitlikleri geçerlidir. 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).

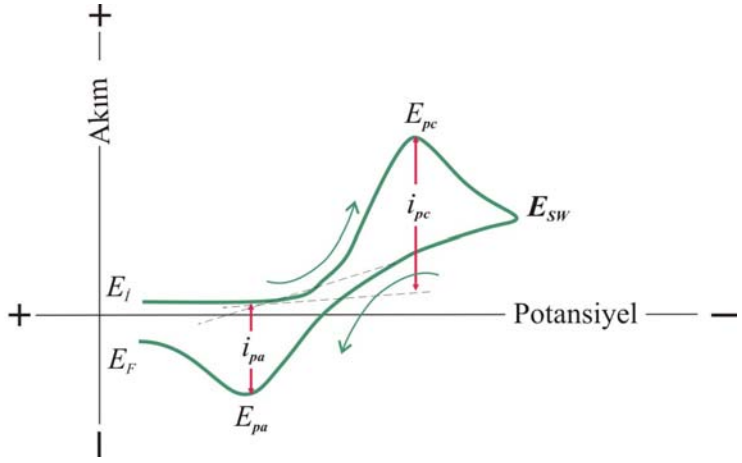
$$i_p = 0,4463\ nFA\,D^{1/2}\,v^{1/2}\,C^{*}\left(\frac{\alpha nF}{RT}\right)^{1/2} \quad (1.6.10)$$

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.

$$i_p \ \alpha \ \sqrt{v} \quad (1.6.11)$$

1.6.3.3. Yarı-Tersinir Sistemlere Ait Parametreler

Şekil 1.23'deki gibi voltamogramlara sahip yarı-tersinir sistemler, aşağıda verilen özelliklere sahiptirler.



Şekil 1.23 Yarı tersinir sistemlere ait dönüşümlü voltamogram

- Yarı tersinir sistemlerde de yarı-dalga potansiyeli formal potansiyele eşittir.

$$E_{1/2} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2} \tag{1.6.12}$$

Eğer, $\alpha \approx 0.5$ ise (voltamogram simetrik ise),

$$E^{0/} \approx E^{1/2} = \frac{(E_{pc} + E_{pa})}{2} \tag{1.6.13}$$

ifadesi kullanılabilir.

- Katodik ve anodik pik potansiyelleri arasındaki fark;

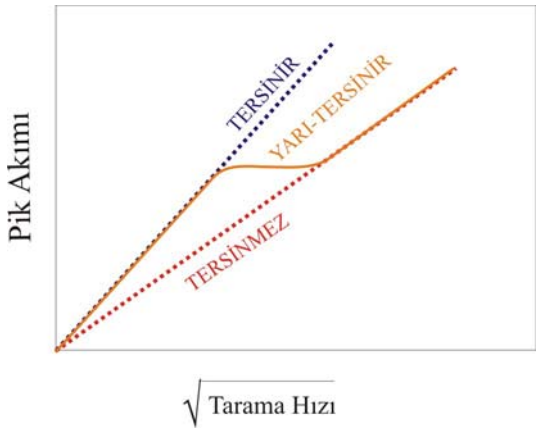
$$\Delta E_p = \left|E_{pc} - E_{pa}\right| > 2.218\frac{RT}{nF} \quad \text{veya} \quad \Delta E_p > \frac{59}{n} mV \ (25^oC) \tag{1.6.14}$$

şeklindedir. Ayrıca, tersinir sistemlerden farkı ΔE_p'nin tarama hızıyla artmasıdır.

- α değeri yaklaşık 0,5 ise katodik ve anodik pik akımlarının oranı bire eşittir.

$$\frac{i_{pc}}{i_{pa}} = 1 \qquad (1.6.15)$$

- Pik akımı tarama hızıyla artar. Ancak, bu artış belli bir oranda değildir. Çünkü, yarı-tersinmez sistemlerde elde edilen piklerin tarama hızı ile artışı hem tersinir artmayı hem de tersinmez artmayı içerir. Yani, her iki durumda da pik akımının tarama hızının karekökünün bir fonksiyonu olduğu görülmüştür. Sadece katsayıları yani eğimleri farklıdır. Yarı-tersinir sistemler, belli bir noktaya kadar tersinir artışa, belli bir noktadan sonra da tersinmez artışa uyar (Şekil 1.24).



Şekil 1.24 Yarı tersinir sistemlere tarama hızının etkisi

1.6.4. Elektrokimyasal Tersinirlik

Tersinirlik terimi, farklı açılardan ifade edilebilir. Bunlardan bir tanesi olan *kimyasal tersinirlik*, bir reaksiyonun her iki yönde de aynı şekilde gerçekleştiği zaman kullanılan bir ifadedir. Diğer bir ifade ise, *termodinamik tersinirlik*tir.

Herhangi bir sürecin termodinamik anlamda tersinir olması için belirli bir yönde yürürken sonsuz küçük itici bir kuvvetle yönünün tersine çevrilebilmesi gerekir. Bu durum ancak sistemin dengede veya denge konumuna çok yakın olduğu durumda mümkün olur. Elektrokimyasal açıdan bakıldığında ise tersinirlik, pratik bir ifadeye sahiptir ve gerçekleşen elektrokimyasal sürecin Nernst eşitliğine ya da bundan türetilen bir eşitliğe uyup uymadığına bakılarak tanımlanır (Scholz 2005, Yıldız ve Genç 1993). Nernst eşitliğine uyan bir sistem elektrokimyasal açıdan tersinirdir. Örneğin,

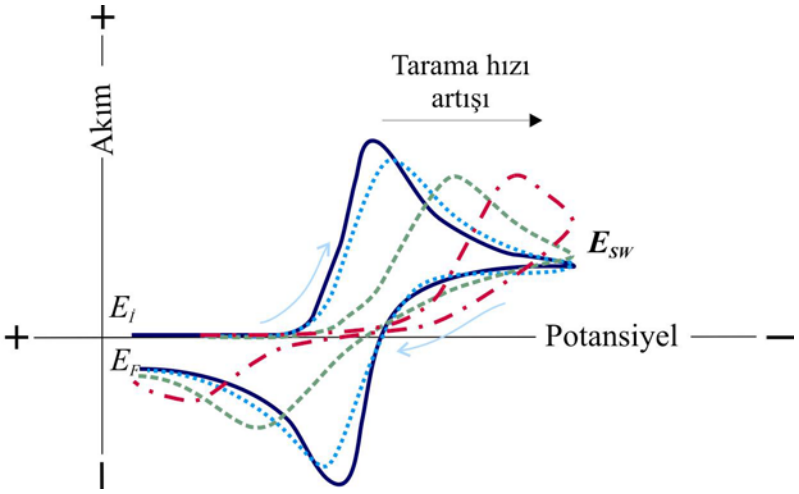
$$\mathrm{Ox} + \mathrm{e}^{-} \rightleftarrows \mathrm{Red}$$

reaksiyonu için Nernst eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \log \frac{[Ox]}{[\mathrm{Re}\, d]} \qquad (1.6.16)$$

burada, E hücre potansiyelini, $E^{0'}$ hücrenin standart formal potansiyelini temsil eder. Eğer, elektron transfer hızı, deneyin zaman skalasına göre daha hızlı ise Nernst eşitliğine uygun konsantrasyon değişimleri gözlenebilir. Ancak, zaman skalasına göre elektron transfer hızı yavaş ise, Nernst eşitliğine uymayan konsantrasyon değişimleri gözlenecektir. Bu etki, indirgenme esnasında daha negatif, yükseltgenme esnasında ise daha pozitif potansiyellere kaymayla gözlemlenir.

Tarama hızının arttırılmasıyla, Red türünün konsantrasyon gradienti daha fazla olacağı için, Red türünün elektrot yüzeyinden difüzlenmesi eşdeğer derecede artar. Yani, Red'in difüzyonu geri yükseltgenmesi ile yarış halinde olacaktır. Yüksek tarama hızında, daha fazla miktarda oluşan Red türü elektrot yüzeyinden difüzyonla uzaklaştırılamayacağı için Nernst eşitliğinden sapmalar başlayacaktır. Sonuç olarak, katodik pik daha yüksek potansiyellere (negatif olarak) kayacaktır. Aynı durum anodik pik için de geçerlidir. Sonuç olarak, her iki potansiyelde birbirinden uzaklaşacak ve Nernst eşitliğinden sapma artacaktır. Belirli bir noktaya kadar yarı-tersinir olarak değişen sistem, sadece tek bir yönde elektron transferinin olduğu tersinmezliğe doğru yönelecektir (Şekil 1.25). Bundan dolayı, en iyi tersinirlik sonuçları düşük tarama hızlarında elde edilir (Gosser 1993).



Şekil 1.25 Çeşitli tersinirlik derecelerine sahip voltamogramlar

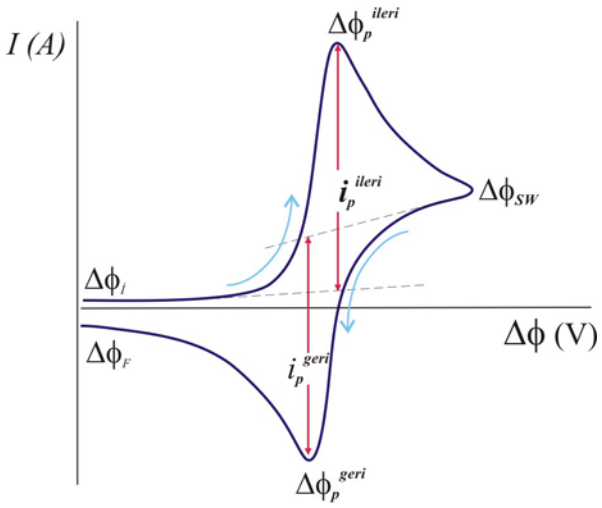
Uygulamada tam bir tersinir sistem bulmak çok zordur. Bir sistemin tersinir olup olmadığı deneysel koşullara bağlıdır. Örneğin, küçük değerlerdeki akım veya potansiyel uygulamasına karşı tersinir davranan bir elektrot tepkimesi büyük değerlere sahip uygulamalarda tersinmezlik gösterebilir. Genellikle çok az tersinmezlik gösteren sistemler tersinir olarak ifade edilir. Elektrokimyasal olarak tersinir olan bir sistem, denge potansiyeline yakın noktalarda termodinamik olarak da tersinirdir (Kunz ve ark. 1993).

1.6.5. ITIES'de Dönüşümlü Voltametri

Genel bir ifadeyle, ITIES'deki iyon transfer reaksiyonu kinetiğinin oldukça hızlı olduğu düşünülür ve iyonların yüzey konsantrasyonlarının daima Nernst eşitliğine uyabildiği varsayılabilir (Lagger 1998). Bundan dolayı, redoks reaksiyonlarındaki tersinirlik ifadesi ITIES'e de uygulanabilir. Örneğin, tersinir redoks reaksiyonlarındaki elektrot reaksiyonu, elektrot yüzeyine transfer olan aktif türün veya elektrottan uzaklaşan redoks ürününün kütle transferiyle sınırlandırılır. Benzer şekilde, ITIES'deki iyon transfer reaksiyonları da iyonların yüzeye veya

yüzeyden uzağa gerçekleşen kütle transferiyle sınırlandırılır. Bundan dolayı kütle transfer eşitlikleri gibi eşitlikler, her iki durumda da aynıdır. Yani, metal/elektrolit arayüzlerindeki redoks reaksiyonlarının elektroanalitik yaklaşımları ITIES'deki iyon transferleri için de geçerlidir. Samec ve arkadaşlarının (1977, 1979b), IR düşüşünü telafi eden dört elektrotlu sistemi tanıtmalarından sonra, sıvı/sıvı arayüzlerden yük transfer proseslerinin incelenmesinde de dönüşümlü voltametrinin oldukça verimli bir şekilde kullanılabileceği ispatlanmıştır. En büyük fark, uygulanan potansiyele karşılık elde edilen akımın, arayüze elektron akışından dolayı değil, arayüzden reaktanların akışı sonucu oluşmasıdır. Yani, dönüşümlü voltamogramlar metal/elektrolit arayüzündeki elektron proseslerine benzer özellik gösteren iyon transfer reaksiyonlarını ifade eder (Homolka ve Marecek 1980; Clarke ve ark. 1989, Bard ve Faulkner 2001). İyon transfer reaksiyonlarına uygulanan dönüşümlü voltametri tekniği bazı çalışmalarda iyon transfer voltametrisi olarak da adlandırılır.

Her iki fazdaki difüzyon katsayılarının eşit olması durumunda, sıvı/sıvı arayüzlerden elde edilen voltamogramlara ait bir örnek Şekil 1.26'da verilmiştir. Burada, elde edilen akım ana çözeltiden arayüze iyonun difüzyonuyla sınırlandırılmıştır.



Şekil 1.26 Makro sıvı/sıvı arayüzlerden iyon transferine ait dönüşümlü voltamogram; $\Delta\phi_p^{ileri}$ ve $\Delta\phi_p^{geri}$ sırasıyla ileri ve geri pik potansiyellerini, i_p^{ileri} ve i_p^{geri} ise ileri ve geri taramada elde edilen pik akımlarıdır.

ITIES'e uygulanan dönüşümlü voltametri tekniği sonucu elde edilen voltamogramların izahları da metal/elektrolit sistemlerindekine benzer. Uygulanan potansiyel iyonik türlerin formal transfer potansiyellerine yaklaştığı zaman, arayüzden iyonların akışı başlar ve sonuçta akım artışı meydana gelir. Daha yüksek potansiyellere ulaşıldığında, arayüzde gerçekleşen iyon akışından dolayı oluşan iyon eksikliğini telafi etmek için, ana çözeltiden arayüze çözeltiden iyon difüzyonu gerçekleşir. Gerekli olan akı, difüzyonla sınırlanacağı için iyonların (reaktanların) arayüz konsantrasyonları azalır. Buna bağlı olarak, akım Cottrell eşitliğinde verildiği gibi zamanın karekökü ile ters orantılı ($t^{-1/2}$) olarak azalır. Sonuç olarak, bütün bu proses, makro ITIES için dönüşümlü voltamogramın pik şeklindeki özellikleriyle sonuçlanır. Tarama ters çevrildiği zaman, ikinci fazda aynı olaylar gerçekleşir. Ancak, ileri taramaya göre iyonik akış ters yöne çevrildiği için, aynı şekle sahip bu geri pikte ileri taramaya göre akım ters işaretlidir (negatif akım). Genellikle, su fazından organik faza pozitif iyonun transferinde elde edilen akım pozitif akım olarak kabul edilir (Taylor ve Girault 1986).

Dönüşümlü voltametrinin ITIES'deki uygulamasının önemli noktalarından biri iyonların formal transfer potansiyellerinin belirlenmesidir. Geniş düzlemsel arayüzlerdeki tersinir iyon transferleri için formal transfer potansiyellerinin belirlenmesinde daha önce verilen Eşitlik 1.5.32 kullanılır. Bu formülün 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, Şekil 1.26'dakine benzer bir voltamogramdan aşağıda verilen eşitlik kullanılarak belirlenebilir.

$$\Delta_\beta^\alpha \phi_i^{1/2} = \Delta_\beta^\alpha \phi_{p,i}^{ileri} - \left(\frac{\Delta_\beta^\alpha \phi_{p,i}^{ileri} - \Delta_\beta^\alpha \phi_{p,i}^{geri}}{2} \right) = \Delta_\beta^\alpha \phi_{p,i}^{ileri} - \left(\frac{\Delta\Delta_\beta^\alpha \phi_{p,i}}{2} \right) \quad (1.6.17)$$

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, yarı-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.

Yukarıda verilen son üç kriter (c, d ve e şıkları), sistemdeki *IR* telafisinin başarılı bir şekilde uygulanmasına bağlıdır. İkinci kriter ise özellikle arayüzsel iyon kompleksleşme reaksiyonları için her zaman geçerli olmayabilir (Reymond ve ark. 1998a, 1998b).

1.7. Makro-ITIES'de Kütle Transferi

Bard ve Faulkner'in (2001) belirttiği gibi, bir *i* türünün ITIES'deki kütle transferi metal/elektrolit arayüzlerinde olduğu gibi, göç (migrasyon), aktarım (konveksiyon) ve difüzyon olmak üzere üç tipte gerçekleşebilir. Bunun sonucu, toplam kütle transferi için Eşitlik 1.7.1 yazılabilir:

$$J_i = J_{i,m} + J_{i,c} + J_{i,d} \qquad (1.7.1)$$

Bu eşitlikte, J_i *i*'nin toplam akısını, $J_{i,m}$ göç akısını, $J_{i,c}$ konveksiyon akısını ve $J_{i,d}$ difüzyon akısını temsil etmektedir.

Göç (migrasyon) akısı, elektriksel potansiyel etkisi altında yüklü taneciklerin yer değiştirmesine karşılıktır. Bununla birlikte, her iyonik tür tarafından yük taşınabildiği için, destek elektrolitin aşırı konsantrasyonu çözeltinin iletkenliğini

önemli derecede arttırır. Bunun için, göçle taşınan elektroaktif türün miktarı ihmal edilebilir değerde olur. Bunun sonucu olarak da, destek elektrolitin varlığında Eşitlik 1.7.1'deki $J_{i,m}$ terimi ihmal edilebilir (Gosser 1993).

Konveksiyon, türlerin bulunduğu ortamın hareketiyle olan taşınmasıdır. Bu taşınma, sıcaklık ve mekanik karıştırma sonucu ortaya çıkar. Sıvı/sıvı arayüz deneylerinde genellikle çözelti karıştırılmaz ve elektrotlar sabittir; sistem herhangi bir konveksiyona maruz kalmaz. Ayrıca, sıcaklık bütün deney boyunca sabit tutulur. Dolayısıyla, doğal konveksiyon elimine edilir ve Eşitlik 1.7.1'deki konveksiyon terimi de ihmal edilebilir.

Difüzyon, çözelti boyunca homojenliğin sağlandığı gradiente doğru türlerin kimyasal potansiyel gradientinden dolayı hareketidir. Çözünmüş bir *i* türü için difüzyon akısı aşağıda verilen Fick'in birinci yasasına göre gerçekleşir.

$$J_{i,d} = -D_i \frac{\partial c_i(x,t)}{\partial x} \tag{1.7.2}$$

Eşitlikteki, $J_{i,d}$ *i* türünün difüzyon akısını, D_i *i* türünün difüzyon katsayısını temsil eder. *i* türünün konsantrasyonu zaman ve konumun fonksiyonudur.

Bunların sonucunda, ITIES'de göç ve konveksiyon taşınımı ihmal edildiği için, elektroaktif türlerin arayüzden toplam taşınımı sadece difüzyonla sınırlandırılır ve akı eşitliği (Eşitlik 1.7.1),

$$J_i = J_{i,d} \tag{1.7.3}$$

şeklinde yazılabilir. Yani, doğrudan akıyla orantılı olan akım şiddeti, difüzlenen elektroaktif türün arayüzden uzaklaşması ve yaklaşmasıyla sınırlandırılır.

İyon transferlerinin matematiksel analizleri de redoks reaksiyonlarındakine benzediği için (kütle transfer eşitliği, sınır şartlar ve Nernst eşitliği) iyon transfer reaksiyonlarınında da pik akımları Randles-Sevcik eşitliğiyle verilir (Platt ve ark. 2003, Reymond ve ark. 1999).

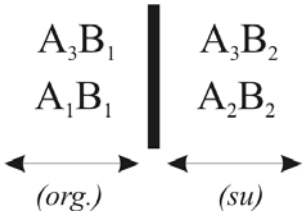
$$i_p^{ileri} = 0,4463\, z_i\, F\, A\, c_i^{\alpha} \left(\frac{z_i F}{RT}\right)^{1/2} (D_i^{\alpha})^{1/2} (v)^{1/2} \tag{1.7.4}$$

A arayüz alanını ve z_i, c_i ve D_i ise sırasıyla iyonun yükünü, ana konsantrasyonunu ve difüzyon katsayısını, v ise tarama hızını temsil eder. Randles-Sevcik eşitliği, transfer olabilen iyonların difüzyon katsayılarının hesaplanmasında kullanılabilir. Eğer difüzyon katsayısı daha önceden biliniyorsa, bu eşitlik iyonun ana çözelti konsantrasyonunun belirlenmesinde de kullanılabilir.

1.8. Sıvı/sıvı Arayüzlerde Yük Transferi

ITIES'deki yük transferi elektron transferi ve iyon transferi olarak iki gruba ayrılır. Her iki yük transferi de birbirinden farklı ve geniş teorilere sahiptir. Bu çalışma, iyon transferini amaçladığı için, burada sadece iyon transferi ve buna ait teoriler açıklanacaktır.

1.8.1. İyon Transferi



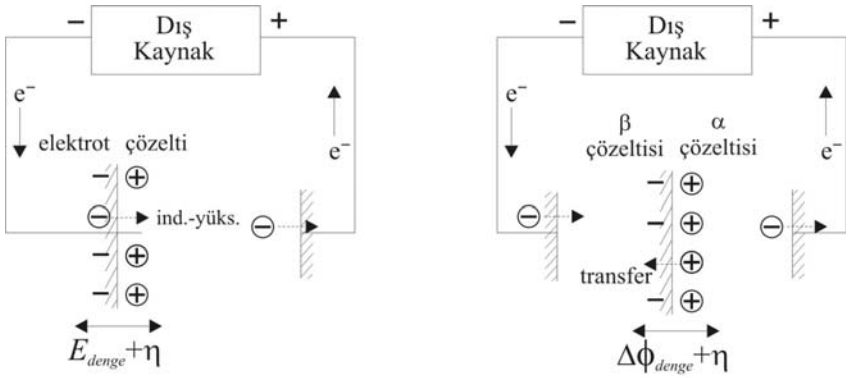
Hücre 1.6 Polarizlenebilen arayüz

İlk defa 1977 yılında Koryta ve ark. tarafından oluşturulan, oldukça yüksek hidrofobik A_1B_1 elektrolitini içeren organik faz ile oldukça yüksek hidrofilik

elektrolit olan A_2B_2 tuzunu içeren su fazının kullanıldığı ideal polarizlenebilen bir ITIES sistemine (Hücre 1.6), orta derecede hidrofilik olan yani her iki fazda da bulunabilen A_3^+ katyonunun ilave edildiğini düşünelim. Oluşturulan bu sistemde herhangi bir akım akışının olmadığı durumda, bu katyon için dağılma dengesi Nernst eşitliğine göre gerçekleşir ve aşağıdaki eşitlikle yazılabilir:

$$\Delta_o^w \phi_{denge} = \Delta_o^w \phi_{A_3^+}^{0'} + \frac{RT}{z_{A_3^+} F} \ln \left(\frac{c^o_{A_3^+,\, denge}}{c^w_{A_3^+,\, denge}} \right) \qquad (1.8.1)$$

İdeal polarizlenebilen metal elektrot/elektrolit çözelti arayüzünden elektron transferiyle akım geçişini (Şekil 1.27a) sağlayan bir aşırı yük (η) dış bir kaynakla bu ITIES sistemine uygulanırsa, bu etki buradaki dağılma dengesini etkileyecek ve ortamdaki iyonik türlerin bitişik faza transferine neden olacaktır (Şekil 1.27b).



Şekil 1.27 İdeal polarizlenebilen katı/elektrolit (a) ve elektrolit sıvı/sıvı arayüzlere (b) dış kaynaktan sağlanan aşırı yükün neden olduğu yük transferlerinin şematik olarak gösterilişi

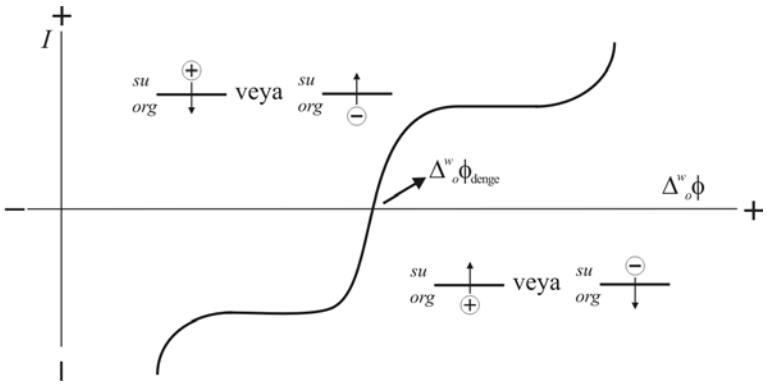
Bu aşırı yük, ortamdaki iyonik türlerin iki faz arasında yeniden dağılmasına neden olur. Hücre 1.6'da verilen sistemde bir fazdan diğerine en kolay transfer olabilecek tür A_3^+ iyonu olduğu için (orta derece transfer potansiyelinden dolayı),

aşırı yük Eşitlik 1.8.2 ve Eşitlik 1.8.3'deki oranları sağlayacak şekilde bu iyonun yeniden dağılmasını sağlar.

$$\Delta_o^w\phi > \Delta_o^w\phi_{denge} \Rightarrow \frac{c^o_{A_3^+}}{c^w_{A_3^+}} > \frac{c^o_{A_3^+,\,denge}}{c^w_{A_3^+,\,denge}} \tag{1.8.2}$$

$$\Delta_o^w\phi < \Delta_o^w\phi_{denge} \Rightarrow \frac{c^o_{A_3^+}}{c^w_{A_3^+}} < \frac{c^o_{A_3^+,\,denge}}{c^w_{A_3^+,\,denge}} \tag{1.8.3}$$

İyonik türlerin bu şekilde sistemde yeniden dağılması, fazlardaki yük dengesini bozar. Bunun sonucu, her iki fazda elektronötralliği sağlamak için karşıt elektrotlar aracılığıyla sistemden akım geçişine neden olur. Elde edilen akım şiddeti A_3^+ iyonunun arayüzden transferiyle sınırlı olacağından, bu transfere ait istenilen analizlerin yapılmasına imkân sağlayacaktır (Samec 2004).



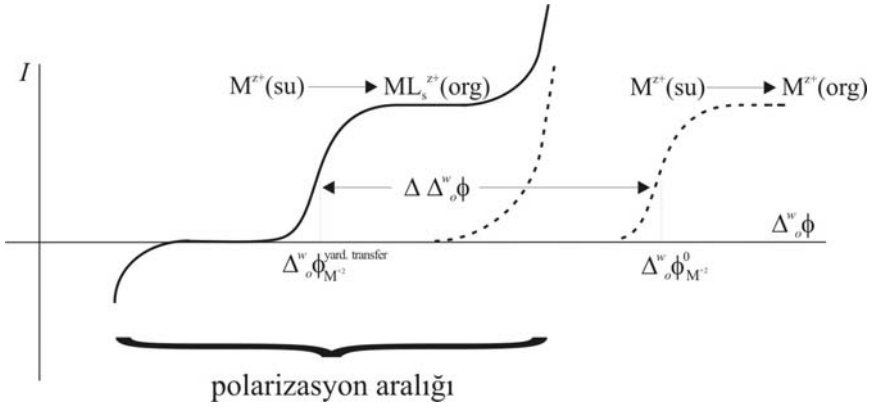
Şekil 1.28 Denge potansiyeline göre iyon transfer yönleri

Genel olarak, su fazından organik faza pozitif yükün transferi pozitif akım olarak düşünülür. Bundan dolayı, Eşitlik 1.8.2'de de görüldüğü gibi aşırı yük pozitif olduğu zaman, katyon su fazından organik faza transfer olacaktır ve bu transfer pozitif akım sinyaline neden olacaktır. Bu durumun tersi olan negatif aşırı yükün

artmasıyla da, katyon organik fazdan su fazına transfer olacak ve bu transfer de negatif akım sinyaline neden olacaktır. Aşırı yükün neden olduğu bu durum Şekil 1.28 ile gösterilebilir. Şayet, Hücre 1.6 ile temsil edilen sisteme katyon yerine orta derecede hidrofilik bir anyon ilave edilirse, söz konusu durum ters yönde transfer olmak şartıyla geçerli olur (Senda ve ark. 1991).

1.8.2. Yardımlı İyon Transferi

Sıvı/sıvı arayüzlerden iyon transfer reaksiyonlarında metal iyonlarının transferi hem analitik kimyacılar için, hem de elektrokimyacılar için oldukça ilgi çekici bir saha olmuştur. Ancak, metal iyonları su fazında oldukça yüksek derecede hidrate oldukları için, bunların organik faza transferlerini polarizasyon aralığında elde etmek mümkün değildir (Tomaszewski ve ark. 1999). Bununla birlikte, 1979 yılında Koryta tarafından yapılan deneyde, organik faza nötral antibiyotik valinomisin veya sentetik taç eterler gibi iyonoforların eklenmesiyle, alkali metal iyonlarının transferini gözlemlemek mümkün olmuştur. Polarizasyon aralığında transferi gözlenemeyen bir iyonun, iyonofor ve ligand kullanılmasıyla gözlenebilir hale getirildiği transferine *yardımlı iyon transferi* (*FIT*) denir (Senda ve ark. 1991). Buradaki ana etki, iyonoforların metalle kompleks yaparak metal iyonuna ait transferin Gibbs enerjisini azaltmasıdır. Bu etki de Galvani transfer potansiyeline yansır. Şekil 1.29'dan da görüldüğü gibi, polarizasyon aralığından daha yüksek transfer potansiyeline sahip bir metal iyonunu transferi, uygun iyonofor veya ligandın kullanılmasıyla daha düşük bir potansiyele taşınabilir. Bu potansiyel düşüşü de belirli mekanizmaya ve eşitliğe uygun olarak polarizasyon aralığında bulunan, faradayik bir sinyal elde etmemize neden olur (Tomaszewski 2000).



Şekil 1.29 Hidrofilik metal iyonunun Galvani transfer potansiyeline iyonofor veya ligandın etkisi

Yardımlı iyon transfer reaksiyonu için yürütücü kuvvet, iyonun ve kompleksleşmiş iyonun transferlerinin arasındaki Gibbs transfer enerjisi farkına bağlıdır ve Eşitlik 1.5.9'ün göz önüne alınması ile aşağıdaki eşitlik ile gösterilebilir (Zhan ve ark. 2002).

$$\Delta\Delta_o^w G^{0'} = -nF(\Delta\Delta_o^w \phi^{0'}) = -nF(\Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^{0'} - \Delta_o^w \phi_{ML_s^{z+}}^{0'}) \qquad (1.8.4)$$

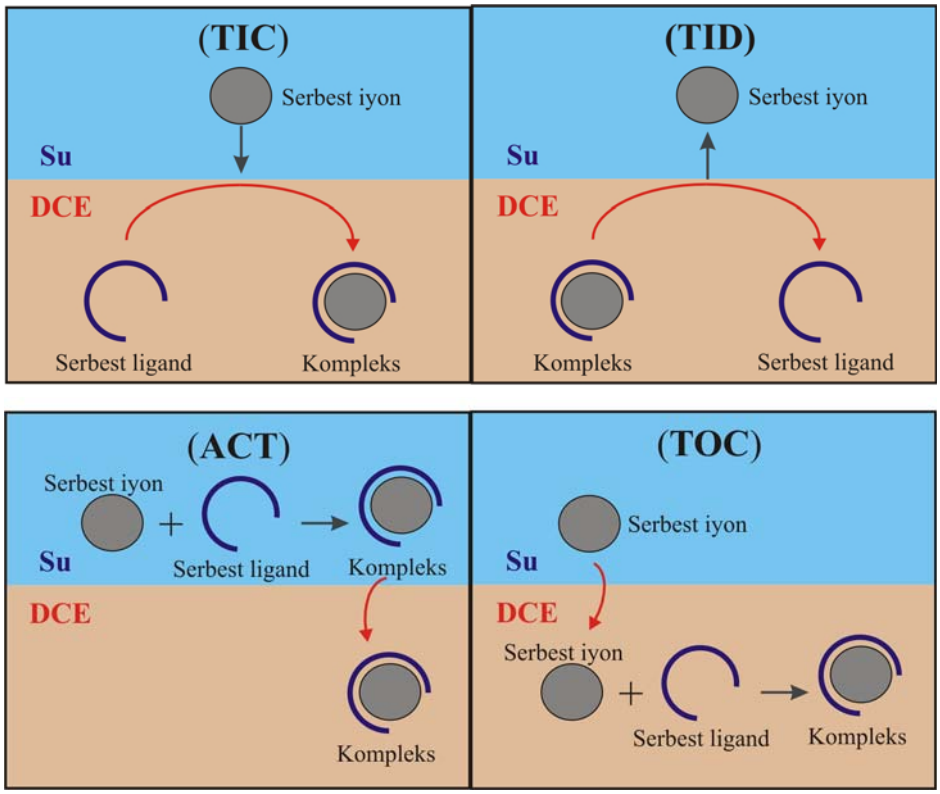
Yardımlı iyon transferi 25 yıldan beri bilinmesine rağmen, teorik analizleri gösteren çalışmaların çoğu son 15 yıl içerisinde yapılmıştır. Polarizlenebilen sıvı/sıvı arayüzde yardımlı iyon transfer reaksiyonun ilk örneği, 1979 yılında Koryta tarafından gerçekleştirilmiş, nötral bir antibiyotik (valinomisin) ve sentetik bir iyonofor (dibenzo-18-crown-6) ile potasyum ve sodyum iyonlarının yardımlı transferi gösterilmiştir. Koryta'nın çalışmasından bu yana oldukça hidrofilik olan pek çok iyonun transferi voltametrik olarak gözlenebilmiştir. Bu çalışmalarda, valinomisin, tetrasilin, monensin, nonaktin, amid türevleri, taç eter, kaliksaren gibi nötral ve sentetik makro moleküller ile oksim, triazin, kinoksalin gibi ligandlar kullanılmıştır. Bu çalışmaların çoğu monovalent katyonlar üzerine olmuştur (Katano ve Senda 1999).

Bir çok metal iyonu-iyonofor (veya ligand) sistemleri, çeşitli elektrokimyasal metotlar kullanarak çalışılabilmektedir (Bölüm 1.3.). Bu çalışmalar, yardımlı transfer mekanizmalarını aydınlatmaya, oluşan kompleks stokiyometrisini ve oluşum sabitlerini belirlemeye imkan sağlamaktadır. Bununla birlikte, polarizlenebilen sıvı/sıvı arayüzlerdeki iyon transfer reaksiyonları üzerine yapılan deneylerindeki en önemli nokta, sıvı arayüzün diğer tarafına metal iyonunun transferinden dolayı oluşan elektrik akımıdır. Bu sinyal, elektrokimyasal iyon tayininin temelini oluşturur. İyon transfer kinetikleri genellikle hızlı olduğundan, dönüşümlü voltametri gibi elektrokimyasal metotları kullanarak yapılan deneylerde elde edilen akım, arayüze katılımcı türlerin difüzyonu ile sınırlanır. Örneğin, ligand konsantrasyonu aşırı olduğu zaman sınırlayıcı faktör metal iyonunun su fazındaki difüzyonudur. Difüzyonun da metalin ana çözeltideki konsantrasyonuyla orantılı olmasından dolayı (Bölüm 1.7.) elde edilen pikin akımı metal konsantrasyonu ile orantılıdır. Bunların sonucunda da, ITIES'in kullanıldığı amperometrik tayin mümkün olmaktadır. Yani, ITIES amperometrik sensörlere yönelik kullanılabilmektedir (Yoshida ve Freiser 1984; Zhan ve ark. 2003). Reymond ve ark., ITIES'deki yardımlı iyon transfer reaksiyonlarının gelecekte amperometrik iyon sensörleri için önemli bir uygulama sahası olacağını vurgulamışlardır (2000).

Matsuda ve ark.(1991), tersinir yardımlı iyon transferlerinin polarografik ölçümleri için teorik eşitlikler önermişlerdir. Bu ölçümler, hem metalin hem de iyonoforun başlangıç konsantrasyonlarına bağlı yarı dalga transfer potansiyellerinin değerlendirilmesine dayanır. Transfer reaksiyonunun metal veya ligandın difüzyonuyla sınırlandırıldığı haller için (sırasıyla ligand veya metal konsantrasyonunun aşırı olması durumunda), 1:1 kompleks oluşumuna ait eşitlikler türetilmiştir. Daha yüksek kompleks stokiyometrileri için, sadece ligandın aşırı olduğu durumlarda gözlenen yarı-dalga potansiyellerindeki değişimler verilmiştir. Bütün bu eşitliklerin türetilmesinde, her iki fazda bulunan elektrolitlerin tamamen ayrıştığı, transfer hızının difüzyon hızından fazla olduğu gibi bazı kabullenmeler de yapılmıştır. Matsuda'nın bu yaklaşımı, daha sonraki yıllarda dönüşümlü voltametri deneylerine model olarak uygulanmıştır (Beattie 1995, Reymond ve ark. 1998a). Bu çalışmalarda da, başlangıçta türlerin çözündüğü ortamdaki konsantrasyonları veya kompleksleşme reaksiyonun gerçekleştiği fazdaki konsantrasyonları hakkında

herhangi bir kabullenme gerektirmeyen teorik yaklaşımlar kullanılmıştır. Bu yaklaşımlar da deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Yapılan çalışmaların çoğu analitik amaçlı olsa da, bazı çalışmalar yardımlı iyon transferlerinin mekanizmasını açıklayabilmek için yapılmıştır. Bu konuda en çarpıcı ve doğru tanımlanan reaksiyon mekanizması 1991(b) yılında Shao ve ark. tarafından yapılmıştır. Bu çalışma, sıvı/sıvı arayüz transfer çalışmalarının yeni terimler kazanmasına neden olmuştur. Buna göre, yardımlı iyon transfer reaksiyon mekanizması, kullanılan iyonoforun doğasına, metal ile etkileşimine (oluşum sabitleri vb.), iyonoforun iki faz arasındaki dağılımına (fazlardaki çözünürlüğü) bağlıdır. Bu parametrelere bağlı olarak, sadece 4 farklı mekanizmaya sahip yardımlı iyon transfer reaksiyonunun olabileceği ileri sürülmüştür (Şekil 1.30). Bu mekanizmalar;



Şekil 1.30 İyon transfer mekanizmalarının şematik olarak gösterilişi

TIC: Arayüzde kompleksleşme ile transfer (*Transfer by Interfacial Complexation*)

TID: Arayüzde dekompleksleşme ile transfer (*Transfer by Interfacial Decomplexation*)

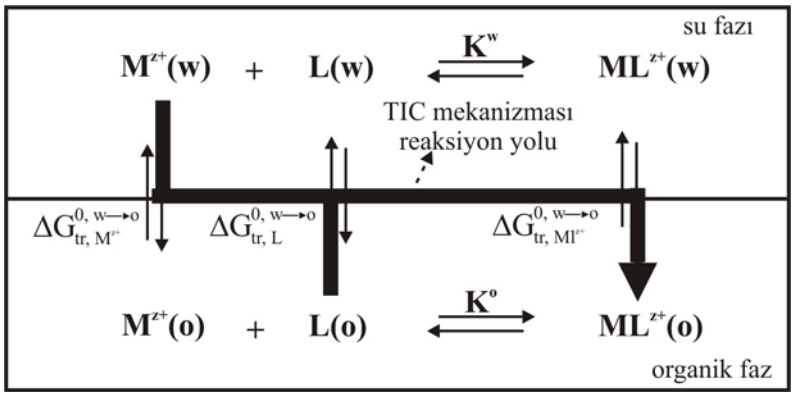
ACT: Sulu fazdaki kompleksleşmeyi takip eden transfer (*Aqueous Complexation followed by Transfer*)

TOC: Organik fazdaki kompleksleşmeyle takip edilen transfer (*Transfer followed by Organic Complexation*)

şeklinde verilmiştir (Shao ve ark. 1991b, Lagger 1998, Tomaszewski 2000). Yardımlı iyon transfer reaksiyonları birçok faktöre bağlıdır. Bu faktörler, katyon ve iyonoforun (veya ligandın) her iki fazdaki bağıl konsantrasyonları, katyon ve iyonofor (veya ligand) arasındaki kompleksleşme dengesinin oluşum sabiti, iyonoforun doğası gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerdir (Tomaszewski 2000).

Lin ve ark. (1986) tarafından yapılan ilk çalışmalarda, yardımlı iyon transferinde ACT mekanizmasının baskın olduğu önerilmiştir. Bu öneri, ligandın her iki fazda dağılabildiğini ve transferin sulu fazdaki homojen kompleksleşme reaksiyonu sonrası gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, bu öneri ligandın dağılma katsayısının oldukça küçük olduğu ($\log(c_L^o / c_L^w) < 2$) durumlarda geçerlidir. Yani, çoğu hidrofobik iyonoforlar için geçerli değildir. Daha sonraki çalışmalar, oldukça yüksek hidrofobik ligandlar için TIC/TID proseslerin geçerli olduğunu göstermiştir (Kakutani ve ark. 1986, Senda ve ark. 1991).

Reymond ve ark.(2000) iyon transfer mekanizmaları için yaptıkları çalışmada, TIC mekanizmasına sahip 1:1 stokiyometri gösteren bir kompleksleşme reaksiyonu için Şekil 1.31'de görülen reaksiyon yolunu belirlemişler ve bu mekanizmaya sahip yük transferinin klasik katı elektrotlardaki kütle transferine benzediğini vurgulamışlardır (Fick yasaları vb.).



Şekil 1.31 ITIES'deki 1:1 stokiyometriye sahip yardımlı iyon transfer reaksiyonu için termodinamik dengeler ve TIC mekanizması için reaksiyon yolu (K^{α} fazlardaki oluşum sabiti)

Bu konuda ilk çalışmayı yapan Koryta yaptığı çalışmada (1979), su/1,2-DCE arayüzünden iyon transfer mekanizmasının TOC mekanizmasına uyduğunu savunmuştur. 1986 yılında Sinru ve ark. yaptıkları çalışmada, iyon transfer mekanizmaları için ACT'yi önermişleridir. Daha sonraki çalışmalarda da aynı iyonofor ve katyon kullanılmasına rağmen TIC mekanizmaları savunulmuştur (Kakutani 1986, Samec ve Papoff 1990, Tomaszewski 2000). Bu çalışmalarda, aynı tür katyon ve iyonofor kullanılmasına rağmen farklı mekanizmaların önerilmesi, ortamdaki türlerin konsantrasyonları arasındaki orandan kaynaklanmıştır. Örneğin, organik fazda bulunan ligand konsantrasyonunun aşırı olduğu durumlarda, TIC mekanizması ACT mekanizmasından daha baskın olmaktadır. Bundan dolayı yapılan çalışmalar, genellikle aşağıda açıklanan iki ana deneysel şartlarda gerçekleştirilir: (Matsuda ve ark. 1991, Reymond ve ark. 1998a).

- Metalin başlangıç konsantrasyonunun iyonofor (veya ligand) konsantrasyonuna göre aşırı ($c^*_{katyon} > c^*_{iyonofor}$) alındığı deneyler. Bu şartlarda elde edilen akım organik fazdaki iyonoforun difüzyonu ile sınırlandırılır ve iyonofor konsantrasyonuyla orantılıdır.

- İyonoforun (veya ligandın) başlangıç konsantrasyonunun metal konsantrasyonuna göre aşırı ($c^*_{katyon} < c^*_{iyonofor}$) alındığı deneyler. Bu şartlarda ise, elde edilen akım metal iyonunu difüzyonu ile sınırlandırılır ve metal iyonunun konsantrasyonu ile orantılıdır.

1991(b) yılında Shao ve ark., yaptıkları çalışmada bu iki unsuru da göz önünde bulundurarak farklı mekanizmaya sahip yardımlı iyon transfer mekanizmaları için, Galvani transfer potansiyelinin, türlerin konsantrasyonuyla değişimini veren ve Nernst eşitliğinden türetilmiş olan çeşitli eşitlikler önermişlerdir (Çizelge 1.2). Her mekanizma için deney şartlarına (aşırı katyon veya aşırı ligand) göre önerilen bu eşitlikler sayesinde elde edilen veriler kullanılarak, transfer mekanizmasının yanı sıra oluşan kompleks dengesine ait stokiyometri ve oluşum sabitleri belirlenebilmektedir. Ancak, uygun mekanizma tercihinin yapılmasından önce, bu tercihi yapmamızda en önemli faktörlerden biri olan iyonoforun iki faz arasındaki dağılma katsayısının da belirlenmesi gerekir. Bunun için, *shake-flask metodu* gibi bazı deneysel metotların uygulanmasının (Franke ve ark. 1998) yanı sıra, bilgisayar destekli tahminler de yapılabilmektedir (Stephenson ve ark. 2004).

ITIES'den yardımlı iyon transferi çalışmalarında, transfer mekanizmasını belirlemek için gerekli olan bu eşitliklerin kullanılmasında, bazı kabullenmelerin yapılması gerekmektedir (Iglesias ve Dassie 2002); bunlardan bazıları aşağıda sıralanmıştır.

- Su ve organik faz arasındaki arayüz hareketsiz ve düzlemseldir.
- Sadece difüzyonla taşınımı sağlamak için, her iki faz da yeterli miktarda destek madde içermektedir.
- Kompleksin oluşum ve ayrışma reaksiyonları difüzyon hızına göre oldukça hızlıdır.
- Nötral türlerin dağılması, uygulanan potansiyel farktan bağımsızdır.
- Kompleks türlerinin difüzyon katsayıları eşittir.

Çizelge 1.2 Farklı mekanizmaya sahip çeşitli yardımlı iyon transfer mekanizmaları için, Galvani transfer potansiyelinin metal ve ligandın başlangıç konsantrasyonlarına bağlılığını veren ifadeler

	$\Delta_o^w \phi_{ML_j^{z+}}^{0'}$	
	$c_L^* >> c_M^*$	$c_M^* >> c_L^*$
TIC	$= \Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^{0'} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\sum_{j=0}^{s} \beta_j^o (c_L^*)^j \right)$	$= \Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^{0'} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\sum_{j=0}^{s} j \beta_j^o c_{M^{z+}}^* (\frac{c_L^*}{2})^{(j-1)} \right)$
TID	$= \Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^{0'} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\sum_{j=0}^{s} \beta_j^o (c_L^*)^j \right)$	$= \Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^{0'} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\sum_{j=0}^{s} j \beta_j^o c_{M^{z+}}^* (\frac{c_L^*}{2})^{(j-1)} \right)$
ACT	$= \Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^{0'} - \frac{RT}{zF} \left(\frac{\beta_m^w}{\beta_m^o (P_L)^m} \right)$	$= \Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^{0'} - \frac{RT}{zF} \left(\frac{\beta_m^w}{\beta_m^o (P_L)^m} \right)$
TOC	$= \Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^{0'} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\sum_{j=0}^{s} \beta_j^o (c_L^*)^j \right)$	$= \Delta_o^w \phi_{M^{z+}}^{0'} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\sum_{j=0}^{s} j \beta_j^o c_{M^{z+}}^* (\frac{c_L^*}{2})^{(j-1)} \right)$

Çizelge 2.1'de verilen eşitliklerdeki *j* ve *m* ifadeleri sırasıyla organik ve su fazındaki stokiyometrilerini gösterir. β_j^o ve β_m^w terimleri ise, sırasıyla organik ve su fazındaki oluşan komplekslerin toplam oluşum sabitleridir. Bunlar için aşağıdaki genel ifade yazılabilir.

$$\beta_j^\alpha = \prod_{j=1}^{s} K_j^\alpha \qquad (\text{i=}j \text{ veya } m) \tag{1.8.5}$$

ve buradaki K_j^α ,

$$K_j^\alpha = \frac{c_{ML_j^{z+}}^\alpha}{c_{ML_{j-1}^{z+}}^\alpha c_L^\alpha} \tag{1.8.6}$$

ile gösterilebilir. Buradan anlaşılacağı gibi, reaksiyon stokiyometrisi 1:1 oranında ise aşağıdaki reaksiyon yazılabilir ve bu durumda toplam oluşum sabiti denge sabitine eşit olur (Eşitlik 1.8.7).

$$M^{z+}(\alpha) + L(\alpha) \rightleftarrows ML^{z+}(\alpha)$$

$$\beta_1^{\alpha} = K_1^{\alpha} = \frac{c_{ML^{z+}}}{c^{*}_{M^{z+}}\, c^{*}_{L}} \tag{1.8.7}$$

Kompleks stokiyometrisi 1:s (metal:ligand) ise gerçekleşen kompleksleşme reaksiyonu için aşağıdaki basamaklar yazılabilir ve toplam oluşum sabiti her bir basamağın denge sabitlerinin çarpımına eşittir (Eşitlik 1.8.8) (Harris 1982).

$$\begin{array}{ll}
M^{z+}(\alpha) + L(\alpha) \rightleftarrows ML^{z+}(\alpha) & K_1^{\alpha} = c^{\alpha}_{ML^{z+}} / c^{\alpha}_{M^{z+}} c^{\alpha}_{L} \\
ML^{z+}(\alpha) + L(\alpha) \rightleftarrows ML_2^{z+}(\alpha) & K_2^{\alpha} = c^{\alpha}_{ML_2{}^{z+}} / c^{\alpha}_{ML^{z+}} c^{\alpha}_{L} \\
\vdots & \vdots \\
\vdots & \vdots \\
\vdots & \vdots \\
ML_{s-1}^{z+}(\alpha) + L(\alpha) \rightleftarrows ML_s^{z+}(\alpha) & K_s^{\alpha} = c^{\alpha}_{ML_s{}^{z+}} / c^{\alpha}_{ML_{s-1}^{z+}} c^{\alpha}_{L} \\
\text{---------------------------------} & \\
M^{z+}(\alpha) + sL(\alpha) \rightleftarrows ML_s^{z+}(\alpha) & \beta_s^{\alpha} = c^{\alpha}_{ML_s^{z+}} / c^{\alpha}_{M^{z+}} (c^{\alpha}_{L})^{s}
\end{array}$$

$$\beta_s^{\alpha} = K_1^{\alpha}\, K_2^{\alpha} \ldots\ldots K_s^{\alpha} \tag{1.8.8}$$

Reymond ve ark.(1998a, 1998b) ile Tomaszewski (2000), yardımlı iyon transfer mekanizmalarının belirlenmesinde, etkenlerden en önemlisinin iyonoforun veya ligandın dağılma katsayısı (log*P*) olduğunu vurgulamışlardır. Bir ligandın dağılma katsayısı, ligandın temas ettiği iki fazdaki konsantrasyonlarının oranına eşittir ve Eşitlik 1.8.9 ile gösterilir.

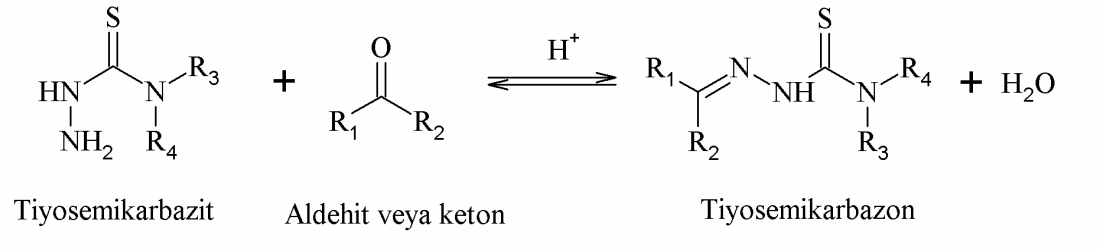
$$\log P = \log \frac{C_{org}}{C_{su}} \qquad (1.8.9)$$

ITIES'de yardımlı iyon transfer reaksiyonlarında kullanılan ligandın dağılma katsayısı yeterince büyükse (log$P$>2) oluşan iyon transfer mekanizması genellikle TIC mekanizmasını takip eder (Tomaszewski 2000).

Özellikle farmakolojide önemli olan dağılma katsayısı, deneysel olarak belirlendiği gibi (Cledat ve ark. 1998), teorik yani bilgisayar destekli olarak da belirlenebilmektedir (Reymond ve ark.1998a). Bu ayrım, dağılma katsayısının sahip olduğu değere göre değişmektedir. Çünkü, dağılma katsayısı deneysel olarak ±3 değer aralığında, bilgisayar destekli olarak ise daha geniş değer aralığında belirlenebilmektedir. Dağılma katsayısı deneysel olarak spektrofotometri ve HPLC ile belirlenebilirken, teorik olarak belirlenebilmesi için birçok bilgisayar yazılımı mevcuttur. Birçok farmakoloji ve iyon transfer çalışmalarında referans olarak gösterilen bu yazılımların sayısı oldukça fazladır (Tetko ve Tanchuk 2006). Ancak, bu yazılımların tamamı su/n-oktanol arayüzündeki dağılma katsayıları için tasarlanmıştır. Bundan dolayı, diğer çözücü sistemlerindeki (örneğin su/1,2-DCE, su/NB) dağılma katsayılarını belirlemek için solvatokromik eşitliklerden faydalanılır (Reymond ve ark.1998a, 1998b, Tomaszewski 2000).

1.9. Tiyosemikarbazonlar

Uygun aldehit veya ketonların tiyosemikarbazitlerle kodenzasyon (Şekil 1.32) reaksiyonundan elde edilebilen tiyosemikarbazonlar, tiyosemikarbazitlerden daha zayıf bazdırlar (Singh ve ark. 1978).

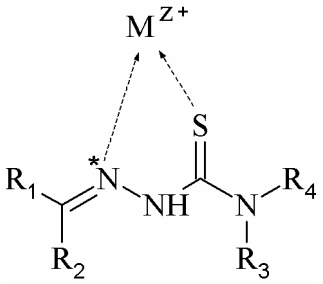


Şekil 1.32 Tiyosemikarbazonların eldesi

İlk olarak 1946 yılında antitüberküloza karşı etkili olduğu belirlenen tiyosemikarbazonların kimyadaki, biyolojideki ve ilaç sektöründeki uygulamaları gün geçtikçe artmaktadır (John ve ark. 2004; Yogeeswari ve ark. 2006). Tiyosemikarbazonlar tüberküloz, lepra, grip, çiçek hastalığı, romatizmaya karşı pestisit olmalarının yanı sıra antikanserojik, antifungal ve antibakteriyel özelliklere de sahiplerdir (Singh ve ark. 1978, El-Shazly ve ark. 2005). Tiyosemikarbazonların sahip olduğu bu özelliklerin yanı sıra 2002 yılında Du ve ark.'ları yaptıkları çalışmada, her yıl yaklaşık 50.000 insanın ölümüne neden olan sıtma hastalığına karşıda bu bileşiklerin etkili olduklarını göstermiş ve bu hastalığa karşı ilaç aktif maddesi olarak kullanılabileceğini ifade etmişlerdir. Diğer taraftan, protein-DNA sistemlerinde çeşitli düzenleyici aşamalar için tiyosemikarbazonların etkili olabildikleri vurgulanmıştır (Kovala-Demertzi ve ark. 2001). Bu türlü çalışmalar genellikle tiyosemikarbazonların yanı sıra bunların özellikle ağır metallerle

verdikleri komplekslerin stereokimyaları üzerine olmuştur. Çünkü tiyosemikarbazonların aktifliklerinin, biyolojik sistemlerde eser miktarda bulunan metal iyonları ile şelat oluşturmalarından ileri geldiği düşünülmektedir (Singh ve ark. 1978, Mostafa ve ark. 2000). Yapılan bazı çalışmalarda, oluşan tiyosemikarbazon kompleksinin, tiyosemikarbazona göre daha fazla biyolojik aktiviteye sahip olduğu da belirlenmiştir (Chandra ve Kumar 2004, Ferrari ve ark. 2001). Bundan dolayı, tiyosemikarbazonların ağır metallerle verdikleri kompleksler, kimyacılar için de ilgi çekici bir alan olmuştur. Özellikle heterosiklik tiyosemikarbazonlar biyolojik aktivitelerinden dolayı büyük öneme sahiptirler. Bu nedenle, bu ligandların metal kompleksleri geniş bir kullanım alanı bulmuştur (West ve ark. 1997).

Tiyosemikarbazonlar, geçiş metal iyonları ile yaptıkları komplekslerin pek çoğunda, metale hidrazinik azot atomu* ve kükürt atomu üzerinden bağlandığından bidentat (Şekil 1.33), pek azında ise yalnız kükürt veya azot atomu üzerinden bağlandığından ünidentat davranış gösterirler (Padhye ve ark. 1985).



Şekil 1.33 Tiyosemikarbazonların metal komplekslerinde bidentat bağlanışı

Tiyosemikarbazon-metal kompleksleri çok sağlam yapıya sahip olduğundan, anorganik kimyanın yanı sıra analitik ve fizikokimyada da geniş kullanım alanı bulmuşlardır. Tiyosemikarbazonlardan faydalanarak bazı geçiş metallerinin tayini yapılmıştır (Hoshi ve ark. 1997; Elsayed ve ark. 1998; Khuhawar ve ark. 1998; Hussian Reddy ve ark. 2003) Ayrıca, tiyosemikarbazonlar gravimetrik analizlerde ve metallerin EDTA çözeltisine karşı direk titrasyonunda indikatör olarak da

kullanılmıştır. Potansiyometrik ve florimetrik uygulamalarda da bu ligandlardan faydalanılmıştır (Singh ve ark. 1978).

Koordinasyon bileşiklerinin biyokimyasal, yapısal vb. özelliklerinin yanı sıra, bu komplekslerin elde edilmesine ait reaksiyonlar hakkında da bilgi edinmek gerekir. Kimyasal reaksiyonlarla ilgili tahminler daha çok termodinamik parametreler yardımı ile yapılır; bir sistemin ilk ve son halini dikkate alarak herhangi bir kimyasal reaksiyonun gerçekleşip gerçekleşmeyeceği ve gerçekleşirse değişimin hangi yönde olabileceği tahmin edilebilir. Bu faktörlerin bilinmesi, laboratuvar çalışmalarında ve endüstride üretimin optimum koşullarda yapılmasını sağlar. Bu yüzden bu ligandlar üzerine birçok termodinamik ve kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Atalay ve Özkan 1994a, 1994b, 1994c, 1995; Özkan ve Atalay 1994,1995a, 1995b; Reddy ve ark. 2000; Jadhav ve ark. 2001; Bingöl ve ark. 2006).

Tiyosemikarbazon ve metal komplekslerinin sahip oldukları biyolojik aktiviteleri ile redoks özellikleri arasında bir ilişki olduğunun bilinmesinin ardından, bu bileşiklerin kompleksleri üzerine yapılan elektrokimyasal çalışmalara ilgi gün geçtikçe artmaktadır (Basuli ve ark. 1997; Canadas ve ark. 2000; Lopez-Torres ve ark. 2005; Afrasiabi ve ark. 2003, 2005). Tiyosemikarbazonlar, yukarıda ifade edilen birçok uygulama alanının yanı sıra, çeşitli elektrokimyasal çalışmalarda da kullanılmıştır. Alifatik, aromatik ve heterosiklik aldehit ve ketonlardan elde edilen tiyosemikarbazonların sulu çözeltilerindeki indirgenme reaksiyonları polarografik metotla incelenmiştir (West ve ark. 1993). Bazı asit çeşitlerinin yumuşak çelik üzerine korozyonu incelenirken inhibitör olarak değişik yapıdaki tiyosemikarbazonlar kullanılmıştır (Khamis 1990; Ebenso ve ark. 1999). Gismera ve ark. (1999), benzil bistiyosemikarbazon-Cu(II) kompleksini kullanarak karbon pasta elektrot oluşturmuşlardır; bakır için potansiyometrik sensor elde etmişlerdir. Khang ve ark. (2004), karbon pasta elektrot üzerine yayılmış olan nano-Al_20_3 elektrodu kullanarak, 3-nitrobenzaldehit tiyosemikarbazonun karakterizasyonunu çalışmışlardır. Diğer taraftan, yağda bakır tayini yapmak için adsorptif sıyırma kare dalga voltametresinin kullanıldığı bir çalışma da Diaz ve ark (2006) tarafından tiyosemikarbazon kullanılmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

1977 yılında Samec ve ark, ITIES sistemlerine elektrokimyasal tekniklerin uygulanabilmesi için 4 elektrotlu sistemleri geliştirmişlerdir. Organik fazın yüksek direncinden dolayı geliştirilen bu sistemle, su/nitrobenzen (NB) arayüzünün polarizlenebildiği deneysel olarak ortaya konmuş ve ITIES'e ilk defa elektrokimyasal teknikler uygulanmıştır.

ITIES sistemlerinin gelişiminde çığır açan çalışma olarak değerlendirilen ve 1979 yılında Koryta tarafından gerçekleştirilen çalışmada, sıvı/sıvı arayüzlerin polarizlenebilirliği deneysel ve teorik olarak açıklanmıştır. Sisteme dış bir kaynakla potansiyel uygulandığı zaman sıvı/sıvı arayüzde gerçekleşen reaksiyonları, katı/elektrolit arayüzünde gerçekleşen reaksiyonlarla karşılaştırmıştır. Ayrıca, iyonofor olarak valinomisinin kullanıldığı uygulamada potasyum ve sodyum iyonlarının yardımlı transferleri çeşitli voltametrik metotlarla incelenmiştir. Polarizlenebilen sıvı/sıvı arayüzlerde yardımlı iyon transfer reaksiyonlarını ilk defa ortaya koyan bu çalışma, ITIES çalışmalarının öncü çalışması olarak atfedilir. Bu çalışmanın ardından hızlı bir şekilde gelişmeye başlayan bu alandaki çalışmalar, 1984 yılında Koryta tarafından toparlanmış; birçok çalışma grubu tarafından geliştirilen ITIES sistemlerine ait arayüz yapıları ve potansiyel dağılımları yorumlanmıştır. Ayrıca, özellikle su/NB ve su/1,2-DCE arayüzlerinden transfer olan birçok iyonun (alkali metal, tetraalkil amonyum iyonları vb.) standart Galvani transfer potansiyelleri listelenmiştir.

1982 yılında Homolka ve ark., su/nitrobenzen arayüzünden yardımlı iyon transfer reaksiyonu için ilk çalışmalardan birini gerçekleştirmişler ve basit tarama voltametrisi için genel eşitlikleri türetmişlerdir. Ayrıca, sentetik nötral PEDA makrosiklik bileşiğini kullanarak Li(I) ve Cd(II) iyonlarının yardımlı transferleriyle farklı stokiyometriye ait komplekslere ait voltamogramları değerlendirmişler ve ligandın difüzyon katsayısını tespit etmişlerdir.

1988 yılında Samec ve ark., su/NB ve su/1,2-DCE arayüzlerinden alkali metal iyonlarına ait yalın transfer reaksiyonlarını incelemişlerdir. Bu iyonların transfer potansiyellerini iki farklı faz sisteminde de gerçekleştirdikleri için kıyaslama imkanı da bulmuşlardır. Örneğin, su/NB fazında en yüksek transfer potansiyeli lityum iyonuna aitken, su/1,2-DCE arayüzünde diğer iyonlara göre biraz daha düşük değer alabilmektedir. Bu farklılıkta, iyon transferlerine çözücü etkisini ortaya koymuştur.

1991 yılında Matsuda ve ark., su/NB arayüzünden organik fazda bulunan nötral ligandların yardımıyla elde edilen yardımlı iyon transfer reaksiyonları için tersinir polarografik eşitlikler türetmişlerdir. Elde edilen bu eşitlikler, ligand konsantrasyonunun metale göre aşırı ve metal konsantrasyonunun ligand konsantrasyonuna göre aşırı alındığı deneysel çalışmalarla doğrulanmıştır. Bunun için, dibenzo-18-crown-6 ve 18-crown-6 makrosiklik ligandlarla, su/NB arayüzünden sodyum, sezyum ve baryum gibi iyonların yardımlı transferleri çalışılmıştır.

Shao ve ark.(1991b), destekli mikro-ITIES sistemini kullanarak su/1,2-DCE arayüzünden potasyum iyonunun dibenzo-18-crown-6 ile yardımlı transferini incelemişlerdir. Yardımlı iyon transferinin TIC/TID mekanizmasına göre ilerlediğini gösteren voltamogramlardan faydalanarak oluşan kompleksin stokiyometrisi ve oluşum sabiti elde edilmiştir. Ayrıca, mikro-ITIES sistemlerinin avantajlarının yanı sıra uygulama zorluklarını da vurgulamışlardır. Bu çalışmada kullanılan hücre şematik olarak Şekil 2.1'de verilmiştir.

$$\mathrm{Ag}\left|\mathrm{AgCl}\right|\mathrm{y\,mM\,KCl}\left\|\begin{matrix}0,4\,\mathrm{mM\,KTPBCl}+10\,\mathrm{mM\ \ TBATPBCl}\\0,4\,\mathrm{mM\,DB18C6}\end{matrix}\right|10\,\mathrm{mM\,KCl}\left|\mathrm{AgCl}\right|\mathrm{Ag}$$

Şekil 2.1 Potasyum iyonunun DB18C6 ile yardımlı transferinde kullanılan hücre

1991 yılında Kakiuchi ve Senda, su/yağ arayüzünde gerçekleştirdikleri yardımlı iyon transferine ait voltamogramdan, farklı stokiyometrilere sahip komplekslere ait iki farklı transfer piki elde etmişlerdir. Özellikle, metal/ligand konsantrasyonlarının oranına bağlı olan bu çift stokiyometrili transfere ait

voltamogramların kullanılmasıyla, komplekslerin 1:1 ve 1:2 (metal/ligand) oranında olduklarını göstermişlerdir.

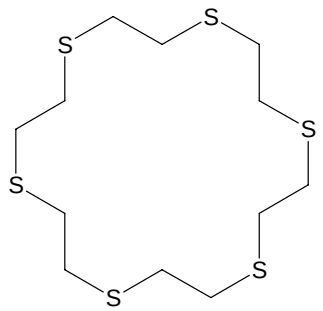
Samec ve Trojanek 1995 yılında yaptıkları çalışmada, nitrobenzen ve 1,2-DCE'nin yanı sıra kullanılabilecek organik çözücüleri incelemişlerdir. Uygun derecede polarizlenebilen organik çözücülerden özellikle o-nitrotolüen ve o-nitrofenil oktil eter (o-NPOE) üzerinde incelemelerde bulunmuş ve teorik çalışma yapmışlardır. Bu iki çözücünün birçok avantajlarından bahsedilmesinin yanı sıra çözücülerin yüksek maliyetinden dolayı 4 elektrotlu mikro hücrede çalışılmıştır. Kullanılan organik çözücünün hacmi 100 μL civarındadır ve dönüşümlü voltametrinin yanı sıra impedans ölçümleri de gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma, su/ o-NPOE arayüzünden iyon transfer reaksiyonlarının incelendiği ilk çalışmadır. Bu çalışmanın ardından su/o-NPOE arayüzünü daha detaylı araştırmak için Samec ve ark.(1996) tarafından yapılan, tetrafenilarsonyum tetrafenilborat kabullenmesinin kullanıldığı çalışmada, su/o-NPOE arayüzünü su/NB ve su/1,2-DCE arayüzüyle kıyaslamak için tersinir pik veren tetraalkilamonyum iyonlarının transferleri incelenmiştir. Elde edilen voltamogramlardan termodinamik skalalar (standart Galvani transfer potansiyeli vb.) tespit edilmiştir. Samec ve ark.(1995), yardımlı iyon transfer kinetiğine ait eşitlikler türetmiş ve ac polarografik tekniğini kullanarak su/NB arayüzünden sezyum iyonunun transfer kinetiğini incelemişlerdir.

1995 yılında Beattie ve ark., ITIES sistemlerinde elde edilen yardımlı iyon transfer reaksiyonlarının mekanizmaları için genel sayısal metot türetmişlerdir. Elde ettikleri deneysel verilerle bu sayısal metot sonuçlarını karşılaştırmışlar ve tatmin edici sonuçlar elde etmişlerdir.

Cheng ve ark., organik faz olarak 2-heptanon ve 2-oktanon kullanıldığı çalışmada bazı geçiş metallerinin yardımlı transferlerini araştırmışlardır. Elde edilen voltamogramlara dayanarak çözücü seçimi ve farkı gibi çeşitli konulara temas eden bu çalışmada çift transfer pikine sahip voltamogramların da yorumu detaylı olarak yapılmıştır (1997).

1996 yılında Katano ve Senda, Şekil 2.2'de verilen 1,4,7,10,13,16-hekzatio-siklooktadekan (HTCO) ligandının kullanıldığı ve su/NB arayüzünden Pb(II) iyonunun yardımlı transferine ait çalışmayı dönüşümlü voltametri ile yapmışlardır. Bu çalışmada, 1:1 stokiyometriye sahip $PbHTCO^{2+}$ kompleksinin oluşumuyla

sonuçlanan tersinir karaktere sahip pik elde edilmiştir. Ayrıca, su fazının pH'ını sabit tutmak için kullanılan asetik asit tamponundaki asetat konsantrasyonunun arttırılmasıyla, transfer potansiyelinin pozitif değerlere kaydığı, ligand konsantrasyonunun arttırılmasıyla da transfer potansiyelinin daha negatif potansiyellere kaydığı görülmüştür. Bu değişimlerden faydalanarak ortamdaki komplekslerin oluşum sabitleri tespit edilmiştir.



Şekil 2.2 1,4,7,10,13,16-hekzatiyo-siklooktadekan (HTCO) ligandı

Reymond ve ark. (1998b) yılında sıvı/sıvı arayüz yardımlı iyon transfer reaksiyonları için 1:1 ile 1:4 (metal:ligand) stokiyometrilere sahip kompleksleşme reaksiyonlarının mekanizmalarına ait dönüşümlü voltametri deneylerinde kullanılabilecek olan eşitlikleri düzenlemişlerdir. Yardımlı iyon transfer mekanizmalarını açıklayan önemli çalışmalardan biri olan bu çalışmada, metal ve ligand konsantrasyonlarının aşırı alındığı durumlarda ortaya çıkan farklılıklar vurgulanmıştır. Daha sonra bir tiyoeter türevi kullanarak Pb(II) iyonunun yardımlı transferi gerçekleştirilmiş ve önerilen eşitlikler doğrulanmıştır.

1998 yılında Liao ve ark., ITIES sistemlerine normal puls voltametrisini uygulayarak Ba(II), Sr(II) ve Na(I) iyonlarının yardımlı transferlerinin kinetiğini mikro-ITIES'de çalışmışlar; elde ettikleri deney sonuçlarına göre transferlerin formal hız sabitlerini 10^{-2}-10^{-3} cm/s aralığında tespit etmişlerdir.

Dassie ve ark. 1999 yılında gerçekleştirdikleri bir çalışmada, sezyum iyonunun yardımlı iyon transferini DB18C6 kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada metal:ligand başlangıç konsantrasyon oranları geniş bir yelpazede tutulmuş ve başlangıçta 1:1 oranında oluşan kompleksin, daha sonraları 1:2 (metal:ligand) stokiyometrisine uygun olarak gerçekleştiğini tespit edilmiştir.

İyonofor olarak 1,4,7,10-tetratiyasiklododekanın (TTCD) kullanıldığı çalışmada, Cu(II) ve Cu(I) iyonlarının eş zamanlı transferlerinin voltamogramı elde edilmiştir (Tomaszewski ve ark. 1999). Cu(I) iyonunun ardından yükseltgenme sonucu oluşan Cu(II) iyonunun transferi, daha pozitif transfer potansiyellerinde görülmüştür. 1:1 oranında oluşan [Cu(I)-TTCD] kompleksinin oluşum sabiti $10^{8,5}$ olarak hesaplanmıştır.

2000 yılında Reymond ve ark.'nın yaptıkları çalışmada, 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.

Su/1,2-DCE arayüzünden alkali metal iyonlarının yardımlı transferlerini incelemek için ilk defa kaliksarenlerin kullanıldığı çalışma, Wikens ve ark. tarafından 2000 yılında gerçekleştirilmiş; elde edilen voltamogramlardan oluşan komplekslerin stokiyometrileri ve oluşum sabitleri belirlenmiştir. Ayrıca, sodyum iyonu için elde edilen deneysel sonuçlar, bu kompleks için uygulanan kristal yapı tayininde (X-ray) elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

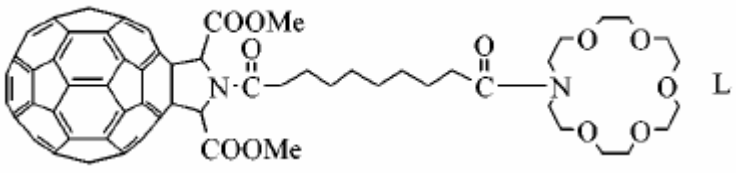
İlk defa triazin türevi kullanılarak ağır metallerin su/NB arayüzünden yardımlı transferinin incelendiği çalışmada, dönüşümlü ve puls voltametrisi kullanılmıştır (Katano ve ark. 2000). Oluşan komplekslerin stokiyometrileri yanı sıra, toplam oluşum sabitleri de belirlenmiştir. Tersinir transferin yanı sıra yarı tersinir transferlerin elde edildiği bu çalışmada, Hg(II) iyonu voltametrik analize uygun olmayan transfer piki vermiştir.

Liu ve Mirkin, ortaya koydukları reviewde sıvı/sıvı arayüzlerdeki yük transfer reaksiyonlarının önemine dikkat çektikten sonra, bu sistemlerde kullanılan hücreleri rapor etmişlerdir. Bunun yanı sıra, yük transfer reaksiyonlarının sadece kimyacılar için değil farmakologlar için de önemli olduğu vurgulanmıştır (2001).

2002 yılında Yuan ve ark., ITIES sistemlerinde, su ve organik faz hacimlerinin yük transfer reaksiyonlarına etkisini rapor etmişlerdir. Hacim oranları 20 ile 2000 kat arasında değiştirildiği zaman, yük transfer reaksiyonunun türüne göre (elektron veya iyon transferi) değişiklik gösterdiğini ispatlamışlardır. Özellikle iyon transfer reaksiyonlarında, fazların hacimleri arasındaki oranın 100 kat olmasından itibaren farklılıkların ortaya çıktığı görülmüştür. Yüksek oranlarda elde edilen pik akımlarında azalma görülmüştür. Bu düşüş difüzyon rejiminin bozulmasına atfedilmiştir.

Toprak alkali metallerin yardımlı transferlerini incelemek için 2002 yılında Dassie ve ark. tarafından makro-ITIES sistemlerinde yapılan çalışmada, iyonofor olarak monensin kullanıldığı için, sulu fazın pH'ı transfer reaksiyonunu önemli ölçüde etkilemiştir. Çünkü düşük pH'larda monensin iyonoforu protonlanarak kendi transfer pikini vermektedir. Bunu önlemek için yüksek pH'larda yapılan bu çalışmada, toprak alkali metallere ait kompleksleşme reaksiyonlarının karakterizasyonları yapılmıştır.

ITIES'in amperometrik sensör olarak kullanılmasını geliştirmek amacıyla yapılan çalışmalardan biri olan ve iyonofor olarak fuleren (Şekil 2.3) türevinin kullanıldığı çalışmada, alkali metal iyonlarının yardımlı transferleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlara göre meal iyonları için seçicilik sıralaması Na(I)>Li(I)>K(I) olarak bulunmuştur (Su ve ark. 2002).



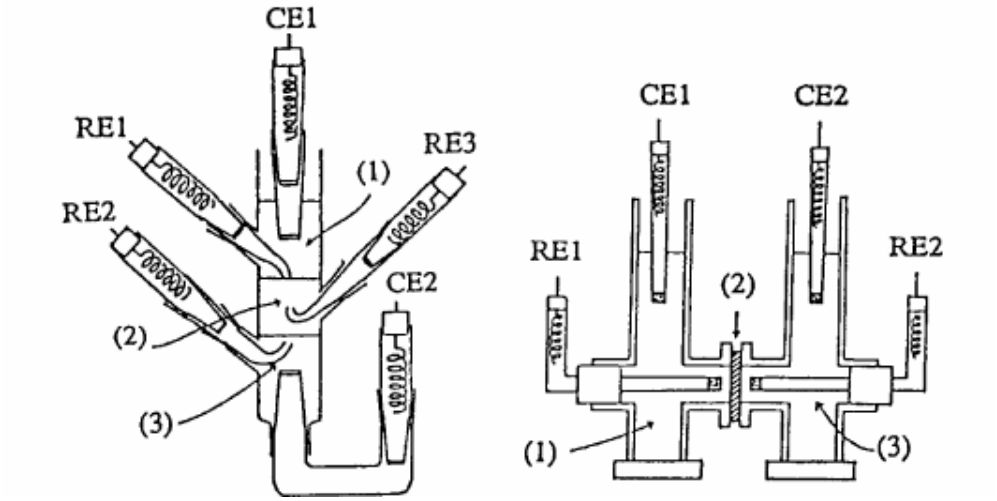
Şekil 2.3 Alkali metal iyonları için iyonofor olarak kullanılan fuleren türevi

2003 yılında su/1,2-DCE arayüzünde gerçekleştirilen çalışmada propranol, sotalol ve timolol gibi farmakolojik açıdan önemi bileşiklerin protonlanmış türevlerinin transferleri dönüşümlü voltametri ile incelenmiştir (Fantini ve ark.). Bu maddelerin lipofilisiteleri ve su fazındaki difüzyon katsayıları da tespit edilmiştir.

Stephenson ve ark. (2004), iyonofor olarak TTCD kullanıldığı çalışmada, Cu(II) iyonunun yardımlı transferinin mekanizmasını değerlendirmişlerdir. Burada, su/1,2-DCE arayüzünü silikat membran ile modifiye etmişlerdir. Böylelikle arayüz sadece metal iyonunun transferine izin vermiş dolayısıyla TIC mekanizmasına uygun şekilde iyon transferi gerçekleştirilmiştir.

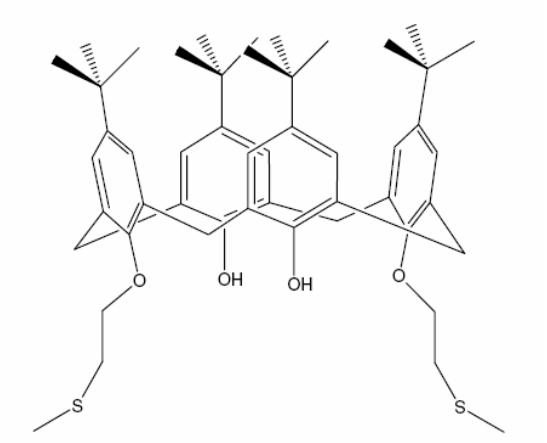
Samec ve ark. tarafından 2004 yılında yazılan reviewde, ITIES sistemlerinin amperometrik sensör olarak kullanılabildiği uygulamalar toparlanmış; bu sistemlerin sensör olarak kullanılabilmelerindeki avantaj ve dezavantajları vurgulanmıştır. Ayrıca, 4 elektrotlu sistemlerin yanı sıra mikro-ITIES sistemleri de irdelenmiştir.

Samec tarafından 2004 yılında yazılan IUPAC Teknik Raporu'nda, bu zamana kadar kullanılan bazı hücreler (Şekil 2.4) ve bunların uygulama alanları özetlenmiştir. Çalışmaların hala güncel olduğunu gösteren bu rapor ITIES'lere ait uygulama alanlarının her geçen gün arttığını da belirtmiştir.



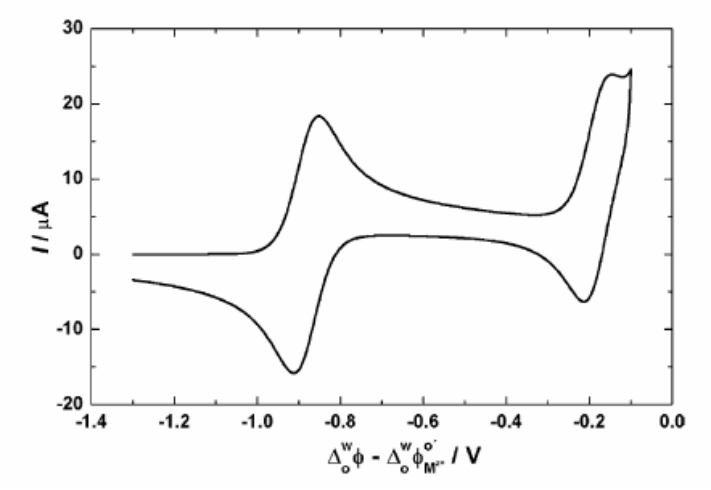
Şekil 2.4 4-elektrotlu sistemlerde kullanılan hücreler

2005 yılında O'Dwyer ve ark., makro-ITIES sistemlerinde kaliksaren türevi (Şekil 2.5) kullanarak Ag(I)'nın yardımlı iyon transferini, dönüşümlü voltametri ile gerçekleştirmişler ve transferin TIC mekanizmasına uygun olduğunu ortaya koymuşlardır. Metal:ligand oranına göre değişen bir stokiyometri gösteren kompleksleşme reaksiyonunun, analitik uygulamalar için seçiciliği irdelemiştir.



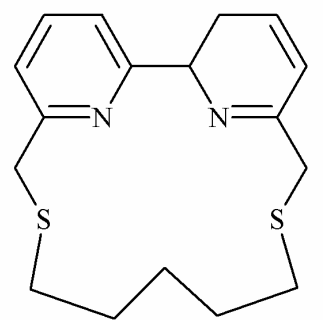
Şekil 2.5 Ag(I) iyonu için iyonofor

Garcia ve ark. 2005 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada, organik fazda iki farklı ligand kullanıldığı zaman kullanılabilecek eşitlikleri türetmişler; birçok kabullenmenin yapıldığı bu eşitliklerin kullanılmasıyla elde edilebilecek dönüşümlü voltamogramları ve grafikleri yorumlamışlardır. Ayrıca, bu eşitlikler genel transfer mekanizmalarının yanı sıra, arayüzden ligand değişim mekanizmalarını (TILE) da ihtiva etmektedir. Bundan dolayı, her iki ligandın metalle verdiği kompleklere ait oluşum sabitleri tespit edilebilmiştir. Şekil 2.6'da sistemde iki ligandın da bulunduğu durumda elde edilen dönüşümlü voltamogram verilmiştir.



Şekil 2.6 Çift ligandlı sistemlerde elde edilebilen yardımlı iyon transferleri

2006 yılında Ferreira ve ark. tarafından yapılan çalışmada, bazı ağır metallerin su/1,2-DCE arayüzünden yardımlı transferleri, Şekil 2.7'de verilen 2,8-ditiya[9](2,9)-1,10-fenantrolinofan (L) ligandı kullanarak gerçekleştirilmiştir. Ligandın düşük pH'larda kendi transferinin de ortaya çıkmasından dolayı tampon kullanılarak gerçekleştirilen bu çalışmada, oluşan ağır metal kompleksinin stokiyometrisi ve oluşum sabiti hesaplanmıştır. Kullanılan ağır metallerden sadece Pb(II) iyonunun tersinir karaktere sahip pik vermesinden dolayı, oluşan $[Pb(L)^{2+}]$ kompleksinin toplam oluşum sabiti yaklaşık 10^{19} olarak bulunmuştur.



Şekil 2.7 2,8-ditiya[9](2,9)-1,10-fenantrolinofan

Çalışmanın Amacı;

Bölüm 1.9.'da belirtildiği gibi, tiyosemikarbazon ve türevlerinin tıpta ve kimyada uygulama alanları ve önemi her geçen gün artmaktadır. Önemli derecede biyolojik aktiviteye sahip olan tiyosemikarbazon ve türevlerinin metal kompleksleri, farmakolojide ve biyokimyada da geniş bir çalışma alanına sahiptirler. Metallere karşı oldukça şeçici olabilen tiyosemikarbazon türevleri, oluşturdukları komplekslerinin de sağlam yapılı olmasından dolayı kimyacılar tarafından birçok çalışmada kullanılmaktadır.

Elektroanalitik metotlardaki gelişmelerle birlikte daha fazla uygulama alanı kazanan ve elektrokimya alanında kendine ait bir yer oluşturmaya başlayan *birbirine karışmayan iki elektrolit çözelti arasındaki arayüz* (*ITIES*) çalışmaları, gün geçtikçe artmakta ve önem kazanmaktadır. Biyolojik membranlar ve onları çevreleyen elektrolit çözelti arasındaki arayüz ile benzer özellik göstermesinden dolayı, farmakoloji ve biyoloji alanında ilgi çekmeye başlayan ITIES sistemleri, amperometrik sensör uygulamalarında da kullanılabilmesinden dolayı kimyacılar için büyük değere sahiptir. Amperometrik sensör çalışmalarının birçoğu, ITIES sistemlerinde seçiciliği arttıran yardımlı iyon transfer reaksiyonlarına dayanmaktadır. Ancak, bu çalışmalar sadece seçicilik gibi özelliklerin incelenmesinin yanı sıra, transfer karakterizasyonunu (mekanizma, oluşan kompleks kararlılığı vb.) belirlemeye yönelik de yapılmaktadır. Çünkü bir sensörün optimizasyonunun yapılmasında bu özellikler de önemli bir yere sahiptir.

Özellikle alkali ve toprak alkali metallerin yardımlı transferlerine ait birçok çalışma yapılmasına rağmen, ağır metaller için yapılan çalışmaların sayısı oldukça azdır. Bundan dolayı, bu çalışmada bölümümüzde daha önce sentezlenen ve yeni sentezlenecek olan tiyosemikarbazon türevlerinin ITIES sistemlerinde yardımcı ligand olarak kullanılması düşünülmüştür. Bu sayede, geçiş metal iyonları için elde edilebilecek yardımlı iyon transfer reaksiyonlarına ait karakterizasyonların dönüşümlü voltametri kullanarak incelenmesi amaçlanmıştır.

Bu çalışmada, tiyosemikarbazon ve türevleri ITIES'de ilk defa kullanılmış olacaklar; ayrıca bu çalışma Türkiye'de ITIES'lerin elektrokimyası üzerine yapılan ilk çalışmalardan biri olacaktır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve çözücüler Merck, Fluka ve Aldrich firmalarından temin edilmiştir. Çalışmamızda organik faz olarak kullanılan organik çözücülerin yüksek saflıkta (min. %99,5 G.C. Grade) olmasına dikkat edilmiştir. Sentez basamaklarında kullanılan etil alkol mutlak saflıktadır.

- **Organik faz:** Çalışmamızda organik faz olarak 1,2-dikloroetan (1,2-DCE), nitrobenzen (NB), n-octanol, 1,6-diklorohekzan (1,6-DCH) ve 1,4-diklorobütan (1,4-DCB) kullanıldı.

  Deneyin gerçekleştirileceği hücredeki organik çözeltinin hazırlanmasında kullanılan organik çözücüler, bir gün öncesinden su ile doyuruldu. Hazırlanan bu doygun organik çözücüler kullanılarak çeşitli destek maddeler içeren organik çözeltiler hazırlandı. Daha sonra da destek maddelerimizi içeren bu organik çözeltiler, çeşitli konsantrasyonlardaki ligand çözeltilerinin hazırlanmasında çözücü olarak kullanıldı.

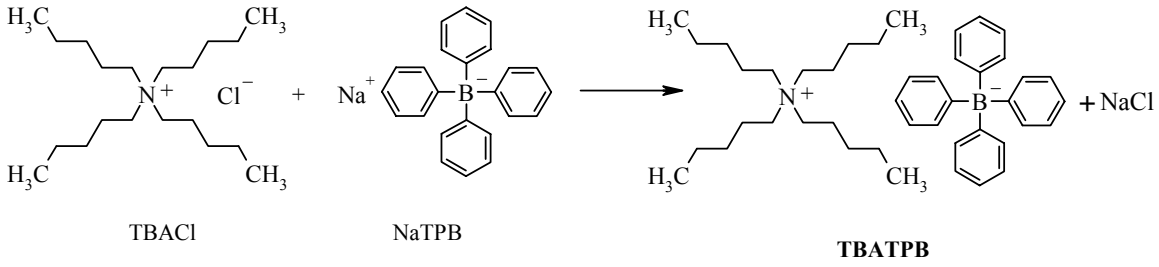
- **Su fazı:** Hücrede kullanılacak olan deiyonize su bir gün öncesinden organik çözücü ile doyuruldu. Hazırlanan doygun suda destek maddeler çözülerek hücrede kullanılacak olan su fazı elde edildi.

- **Metal çözeltileri:** Çalışmalarda kullanılan tüm metal tuzları analitik saflıktadır. Metal çözeltiler, metallerin klorür veya sülfat tuzlarının (hücre yapısına göre), doygun su fazında çözülmesiyle hazırlandı. Yüksek konsantrasyonlarda (5 veya 10 mM) hazırlanan metal çözeltilerinden mikro pipet aracılığıyla gerekli miktarlar alınarak sisteme enjekte edildi. Çalışmamızda Cu(II), Co(II), Pb(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) ve Hg(II) gibi geçiş metal iyonları kullanılmıştır.

3.1.1. Destek Maddelerin Eldesi

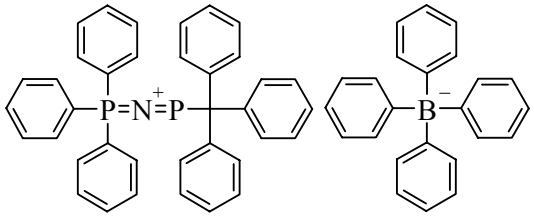
Çalışmada kullanılan destek maddeler kullanılacağı faza göre değişmektedir. Su fazı için destek madde olarak, ITIES çalışmalarında en çok kullanılan LiCl veya Li_2SO_4 tuzları seçildi. Organik faz için kullanılan destek maddeler, 3 elektrotlu çalışmalarda kullanılanlardan (TBAP vb.) biraz daha farklıdır ve birçoğu ticari olarak satılmamaktadır. Bundan dolayı, organik fazda kullanılan destek maddelerin tuzları literatürlere göre sentezlendi. Bu tuzlar ve sentezleri aşağıda verilmiştir.

TBATPB (tetrabütilamonyum tetrafenilborat) : Eş molar miktarda tetrabütilamonyum klorür (TBACl, Aldrich) ve sodyum tetrafenilborat (NaTPB, Fluka) tuzları 2:1 metanol/su veya aseton/su karışımında ayrı ayrı çözüldü. Çözeltilerin karıştırılmasıyla oluşan beyaz çökelek süzüldü ve suyla yıkandı. Kurutulduktan sonra asetonda kristallendirildi. Vakum altında kurutuldu (Clarke ve ark. 1989). Bu senteze ait reaksiyon Şekil 3.1'de verilmiştir.

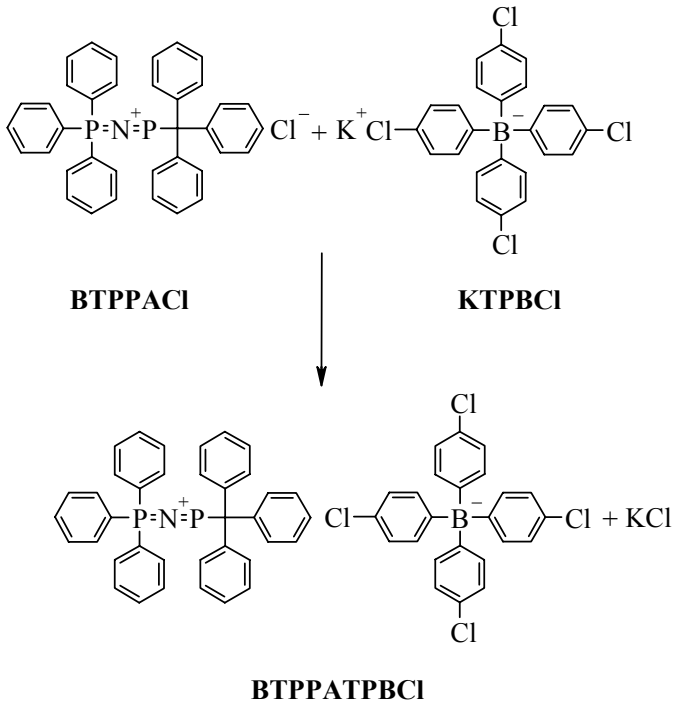


Şekil 3.1 Tetrabütilamonyum tetrafenilborat (TBATPB) tuzunun sentezi

BTPPATPB (bis(trifenilfosforanilidin)amonyum tetrafenilborat) : Şekil 3.2'de verilen destek maddesinin sentezi, 2:1 oranındaki aseton/su karışımında bis(trifenilfosforanilidin)amonyum klorür (BTPPACl, Aldrich) ve sodyum tetrafenilborat (NaTPB, Fluka) tuzlarının çözüldükten sonra eş molar miktarda karıştırılmasıyla yapıldı (Shao ve ark. 1991a). Elde edilen beyaz çökelek asetonda kristallendirildi ve vakumda kurutuldu.



Şekil 3.2 Bis(trifenilfosforanilidin)amonyum tetrafenilborat (BTPPATPB) tuzu



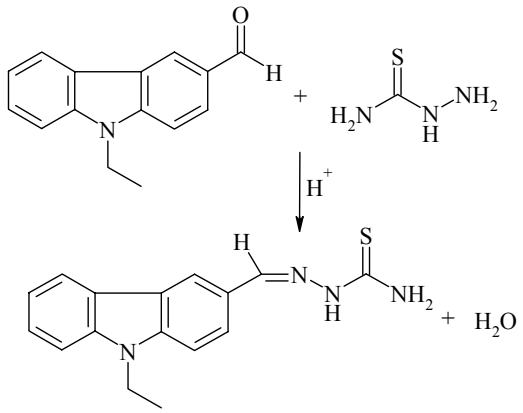
Şekil 3.3 BTPPATPBCl tuzunun yapısı

BTPPATPBCl (bis(trifenilfosforanilidin) amonyum tetrakis(4-klorofenil-borat)): Çalışmada kullanılan başlıca destek maddesi olan bu organik tuzun (Şekil 3.3) sentezi için, bis(trifenilfosforanilidin) amonyum klorür (BTPPACl, Aldrich) ve potasyum tetrakis(4-klorofenil-borat) (KTPBCl, Fluka) tuzları 2:1 oranında aseton/su karışımında ayrı ayrı çözüldükten sonra karıştırıldı. Oluşan pamuksu beyaz çökelek süzüldü. İki defa asetonda kristallendirildi ve vakumda kurutuldu (Lee H.J. 1999).

3.1.2. Ligandların Sentezi

Çalışmamızda kullanılan tiyosemikarbazon türevleri, genel olarak uygun aldehit veya ketonların tiyosemikarbazitlerle kondanzasyonundan elde edildi (Şekil 1.32). Daha önceki yıllarda bölümümüzde sentezlenen tiyosemikarbazonların yanı sıra yeni tiyosemikarbazonlar da sentezlendi. Ancak, yapılan denemelerde sadece 3 adet tiyosemikarbazon türevinin ITIES sistemindeki yardımlı iyon transferi için kullanılabileceği belirlendi.

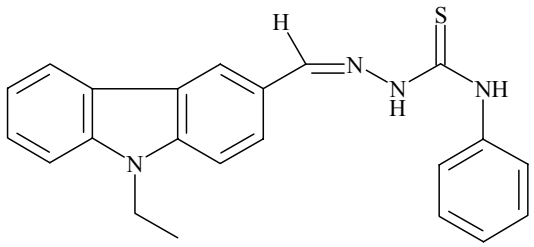
Çalışmada kullanılan ve Şekil 3.4'de verilen *9-etil-3-karbazolkarboksaldehit-tiyosemikarbazon (ECCAT)* literatüre göre (Bingöl ve ark. 2006) sentezlendi. Sarı renkteki çökelek alkolle yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Mol kütlesi 296,40 g/mol'dür ($C_{16}H_{16}N_4S$). Erime noktası 209-211°C. Ligandın ^{1}H-NMR analiz sonuçları Çizelge 3.1 ve elementel analiz sonuçları Çizelge 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.4 ECCAT sentezi

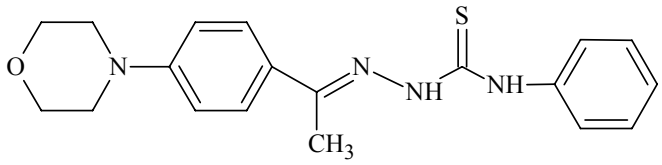
Çalışmada kullanılan ligandlardan ikincisi olan *9-etil-3-karbazolkarboksaldehit-4-fenil-tiyosemikarbazon (ECCAPT)* türevi literatürden (Akgemci ve Atalay 2000) farklı bir metotla (West ve ark. 1999) sentezlendi (Şekil 3.5).

1 g 9-Etil-3-karbazolkarboksaldehit 20 mL mutlak etil alkolde ve 0,75 g tiyosemikarbazit 60 mL mutlak alkolde çözüldü. 100 mL'lik balonda karıştırılan bu iki çözeltiye katalizör görevinde olan 1-2 mL H_2SO_4 ilave edildi. Asit ilavesinden 10 dakika sonra oluşan çökelekleri içeren karışım oda sıcaklığında 1,5 saat karıştırıldı. Bir gün süre ile buzdolabına bırakılan çözelti ertesi gün süzüldü. Oluşan yavruağzı renkli kristaller bol miktarda alkolle yıkandı ve vakumda kurtuldu; verim %81 (1,35 g), mol kütlesi 372,86 g/mol ($C_{22}H_{20}N_4S$) ve erime noktası 200-202 °C'dir. Ligandın ^{1}H-NMR ve elementel analiz sonuçları sırasıyla Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.5 ECCAPT ligandı

Çalışmada kullanılan üçüncü ligand olan ve Şekil 3.6'da verilen *4-morfolinoasetofenon-4-fenil-tiyosemikarbazon (MAPPT)* yukarıda verilen metot kullanılarak literatürden (Atalay ve Özkan 1994b) farklı olarak sentezlendi. Vakumda kurutulan açık yeşil çökelek için verim %75 olarak hesaplandı. Mol kütlesi 354,47 g/mol'dür ($C_{19}H_{22}N_4OS$). Erime noktası 189-191°C. Ligandın ^{1}H-NMR analiz sonuçları Çizelge 3.1 ve elementel analiz sonuçları Çizelge 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.6 MAPPT ligandı

Çizelge 3.1 Yardımlı iyon transfer reaksiyonunda kullanılan tiyosemikarbazon türevlerinin ^{1}H-NMR analiz sonuçları

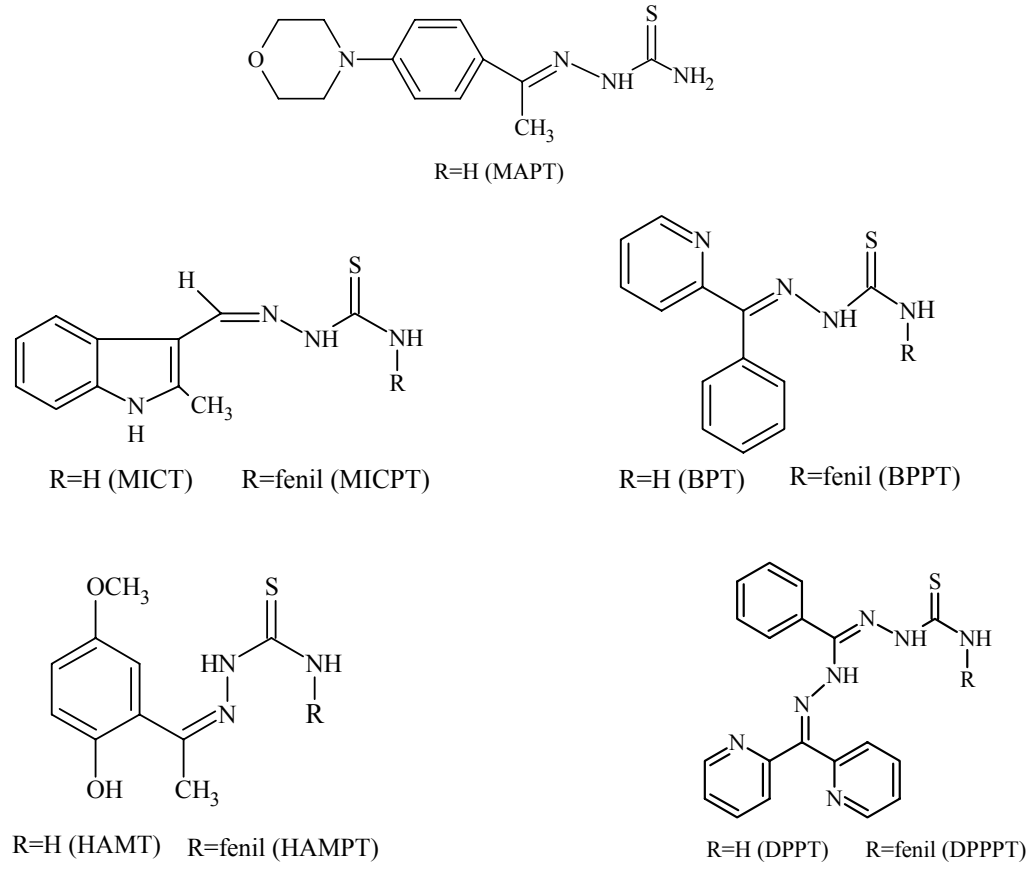
^{1}H-NMR Analiz Sonuçları (ppm)		
ECCAT	ECCAPT	MAPPT
11,4 (s, 1H, -NNH)	10,42 (s, 1H, -NNH)	9,38 (s, 1H, -NNH)
8,58 (s, 2H, $-NH_2$)	9,28 (s, 1H, -NH)	8,69 (s, 1H, -NH)
8,24 (dd, 1H, -CH)	8,14-7,23 (m, 12 H, Ar-H)	7,72-7,65 (m, 4H, Ar-H)
7,94-7,22 (m, 7H, Ar-H)	8,31 (d, 1H, -NCH)	7,43-7,22 (m, 3H, Ar-H)
4,50 (q, 2H, $-CH_2$)	4,37 (q, 2H, $-CH_2$)	6,91 (d, 2H, Ar-H)
1,31 (t, 3H, $-CH_3$)	1,47 (t, 3H, $-CH_3$)	3,88 (t, 4H, $-OCH_2$)
		3,24 (t, 4H, $-NCH_2$)
		2,32 (s, 3H, $-CH_3$)

Çizelge 3.2 ECCAT ve BPPT'ın elementel analiz sonuçları

	% Bileşen / Ligand	**%C**	**%H**	**%N**	**%S**
Teorik Değerler	ECCAT	64,84	5,44	18,90	10,82
	ECCAPT	70,94	5,41	15,04	8,61
	MAPPT	64,38	6,26	15,81	9,05
Analiz Sonuçları	ECCAT	65,48	5,80	18,40	10,32
	ECCAPT	71,17	6,03	14,30	8,50
	MAPPT	65,22	6,43	15,30	8,70

Bu üç ligandın yanı sıra daha önce bölümümüzde sentezlenen, 4-morfolinoasetofenon-tiyosemikarbazon (MAPT), 2-metilindol-3-karboksaldehit-tiyosemikarbazon (MICT), 2-metilindol-3-karboksaldehit-4-fenil-tiyosemikarbazon (MICPT), 2-benzoyilpiridin-tiyosemikarbazon (BPT) ve 2-benzoyilpiridin-4-fenil-tiyosemikarbazon (BPPT) literatürlere göre sentezlendi (Atalay ve Özkan 1994c, Atalay ve Özkan 1994a, Atalay ve Özkan 1995, Atalay ve Akgemci 2000, Atalay ve

Akgemci 1998). Ayrıca, bu çalışmada sentezlenen 2-Hidroksi-5-metoksi-asetofenon-tiyosemikarbazon (HAMT), 2-Hidroksi-5-metoksi-asetofenon-fenil-tiyosemikarbazon (HAMPT), 4,4-Dimetil-1-fenil-3-pirazolidinon-tiyosemikarbazon (DPPT) ve 4,4-Dimetil-1-fenil-3-pirazolidinon-fenil-tiyosemikarbazon (DPPPT) türevleri West ve ark. (1999) tarafından önerilen metot kullanılarak ilk defa sentezlendi. Bu ligandlara ait yapılar Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7 Yardımlı iyon transfer reaksiyonları gözlenmeyen tiyosemikarbazon türevleri

Ancak, MICT, DPPT, DPPPT ve HAMT ligandları ITIES sistemlerinde kullanılan nitrobenzen ve 1,2-DCE'de çözünmemiştir. BPT ve BPPT ligandları ise protonlanarak kendi transfer pikini vermektedir. Diğer taraftan bu fazlarda çok az çözünen MAPT, MICPT ve HAMPT ligandı ise konsantrasyonun çok düşük olmasından dolayı herhangi bir iyonun transferine yardımcı ligand olarak

kullanılamamıştır. Bundan dolayı, yardımlı ion transferleri yukarıda belirtilen ECCAT, ECCAPT ve MAPPT ligandları ile gerçekleştirilebilmiştir.

3.2. Kullanılan Cihazlar

- *Sentez aşamasında;*

Erime noktası tayinleri Electrothermal 9100 marka cihaz ile yapıldı. ^{1}H NMR spektrumları çözücü olarak $CDCl_3$ ve DMSO-d_6 kullanılarak Bruker 400 MHz cihazından elde edildi (Atatürk Üniversitesi, Erzurum). Elemental analiz verileri TUBİTAK bünyesindeki cihazlardan elde edildi. UV-VIS spektrumları Lauda sirkülatörlü termostatla kombine halde bulunan çift ışık yollu Shimadzu 160A UV-VIS spektrometresinde alındı.

- *Elektrokimyasal çalışmalarda;*

Çalışmada dönüşümlü voltametri gibi elektrokimyasal ölçümler için pozitif feedback (geri besleme) telafili ve 4 terminalli Princeton Applied Research (PAR) marka 263/A2 model potansiyostat/galvanostat cihazı kullanıldı. Elektrokimyasal hücre PAR marka Faraday Kafesin içerisine yerleştirilmiştir.

Ölçümler, bu cihazların kullanımı için tasarlanan VPSTAT32 ve PowerSuite yazılımı ile yürütüldü. Buradan elde edilen ölçümler için gerekli analizler Origin v7.5, Microsoft Excel 2003 ve Sigma Plot v9.0 yazılımları ile gerçekleştirildi.

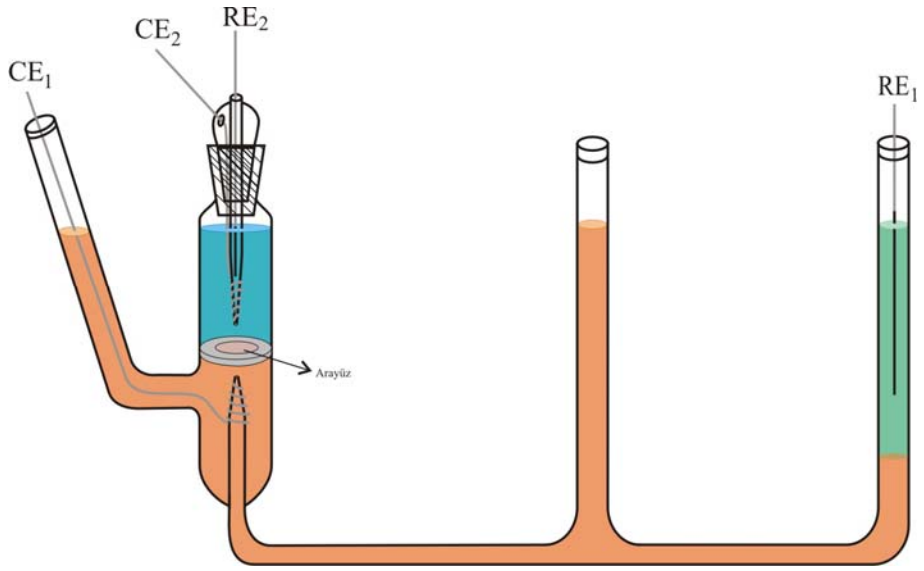
Referans elektrotların elde edilmesinde gerekli akım-potansiyel ayarlarında kullanmak için dijital multimetre ve dijital güç kaynağı kullanıldı.

- *Diğer ölçümlerde;*

pH ölçümleri Mettler-Toledo InLab 422 model özel yapım mikro cam elektrot kullanılarak Crison MicropH 2002 digital pH metre ile yapıldı. Deiyonize su eldesinde en az 18,2 MΩ'luk dirence sahip üretim yapabilen deiyonize su cihazı (Milli Q model, Milipore marka) kullanıldı.

3.3. Deney Düzeneği (Elektrokimyasal Hücre)

Çalışmalarımızda gerekli makro-ITIES yapısını oluşturmak için ilk defa ayrıntılı olarak Marecek ve Samec (1985) tarafından tasarlanan ve Bölüm 1.5.1.'de verilen hücre kullanıldı (Şekil 1.13). Ancak, bu hücrenin gerekli çözeltilerle doldurulmasında birçok zorluklar yaşanmıştır. Örneğin, genellikle alt fazda bulunan organik çözeltinin ardından su fazının ilavesinde, gerekli arayüzün iki Luggin kapilerinin arasına yerleştirilmesi oldukça uğraştırıcı olmuştur. Bundan daha önemlisi ise bu arayüzün her defasında yaklaşık aynı yere konumlandırılmasındaki zorluk deneysel sonuçlardaki tutarsızlığı arttırmıştır. Bundan dolayı çalışmalar, bu zorlukların yaşanmadığı ve çözeltilerle kolaylıkla doldurulabildiği Şekil 3.8'de verilen hücre ile gerçekleştirildi (Kontturi ve Murtomaki 1992, Samec 2004).



Şekil 3.8 Makro-ITIES çalışmalarında kullanılan hücre

Hücre, borosilikat camdan özel olarak imal ettirilmiştir. Turuncu bölgeler (orta bölme) ligandı ve destek madde içeren organik fazı temsil ederken, mavi renkli bölge

(sol bölme) transferi gerçekleştirilecek geçiş metal iyonunu ve destek maddeyi ihtiva eden su fazını göstermektedir. "*Arayüz"* olarak gösterilen, turuncu ve mavi çözeltilerin arasında oluşan arayüz, Bölüm 1.5.2.2.'de anlatıldığı gibi polarizlenebilen bir arayüzdür. İyon transfer reaksiyonunun gerçekleşeceği bu arayüzün alanı 0,273 cm^2 olarak hesaplandı. Sağ bölmedeki yeşil renkli faz ise Bölüm 1.5.2.1.'deki gibi polarizlenemiyen bir arayüzdür ve 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, 4-elektrotlu çalışmaları destekleyen potansiyostat cihazına bağlanır.

4-elektrotlu elektrokimyasal hücre iki karşıt ve iki referans elektroda sahiptir. Bu elektrotlardan birer tanesi su fazında, birer tanesi de organik fazda bulunur. İki referans elektrot arasında potansiyel uygulanır. Bunun sonucu, aşırı gerilimle yüklenen arayüzden iyon akışı gerçekleşir. İyon akışı ile yük dengesi bozulan fazlarda elektronötralliğin sağlaması için fazlarda mevcut bulunan karşıt elektrotlardan akım geçer. Dolayısıyla elde edilen akım arayüzde gerçekleşen iyon transferi reaksiyonuna bağlıdır. Bundan da faydalanılarak sıvı/sıvı arayüzlerde yük transfer reaksiyonunun (iyon veya elektron) karakterizasyonu yapılabilir.

3.4. Elektrot Türleri ve Eldesi

Karşıt elektrotlar ticari olarak elde edilen ve yüksek oranda saf olan 0.2 cm çaplı platin tellerden oluşmaktadır. Platin tel, bek alevinde ısıtılıp asetonla yıkandıktan sonra sisteme yerleştirildi. Referans elektrotlar ise su fazının içerdiği destek maddesinin anyonuna bağlı olarak Ag/AgCl veya Ag/Ag_2SO_4 telden oluşmaktadır. Bu referans elektrotlar laboratuvar şartlarında elde edildi (Reymond

1997). Buna göre, yüksek saflıkta (>%99,99) olan gümüş tel, istenilen anyonun 0,1 M alkali tuzunu (KCl veya K_2SO_4 gibi) içeren çözeltiye daldırılır. Birkaç damla uygun türde asit (HCl veya H_2SO_4) ilave edilir. Gümüş tel güç kaynağına anot olarak tutturulduktan sonra katot olarak da platin tel gibi inert bir tel çözeltiye daldırılır ve katoda bağlanır. Güç kaynağı 6 V olarak ayarlanır ve çalıştırıldıktan sonra, 30 saniye süresince sisteme güç uygulanır. Elektroliz sonucu gümüş telin yükseltgenmesiyle oluşan gümüş iyonları ortamda bulunan anyon (Cl^- veya SO_4^{2-}) ile birleşir. Oluşan gümüş tuzu su fazında çözünmediğinden dolayı anot (gümüş tel) üzerine birikir ve gri-siyah tonlarda bir tabaka oluşturur. Daha sonra sistemden çıkarılan Ag/AgX teli su ile yıkanır ve kurumaya bırakılır.

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. Ligandların Dağılma Katsayılarının Belirlenmesi

Yardımlı iyon transfer çalışmasında kullanılan ligandların dağılma katsayılarının belirlenmesinde *shake-flask metodu* kullanıldı (Mashru ve ark. 2005).

Dağılma katsayısının belirleneceği organik ve su fazları 24 saat 37 ºC'de karşılıklı olarak doyurulduktan sonra fazlara destek maddeler (sırasıyla 10 mM BTPPATPBCl ve 10mM LiCl) ilave edildi. Daha sonra ligandın organik fazdaki 1 mM'lık çözeltisi hazırlandı. İki fazı temsil eden her iki çözeltiden 5'er mL alınıp karıştırıldı ve 37 ºC'de 8 saat çalkalandı. Daha sonra, her iki fazın ayrılması için karışım 10 dakika 2000 rpm hızda santifirüj edildi (pH=5,92).

Başlangıçta hazırlanan organik fazdan ve santifirüjden sonraki organik fazdan alınan 3'er mL numunelerdeki ligand miktarı spektrofotometrik olarak tayin edildi. Bunun için, spektrumları alınan numunelerin sahip olduğu maksimum dalga boyundaki absorbanslar belirlendi. Absorbanslar ligand konsantrasyonları ile orantılı olduğundan, Eşitlik 4.1.1 kullanılarak dağıma katsayısı (*log P*) hesaplandı.

$$\log P = \log \frac{C_{org}}{C_{su}} = \log \frac{C_2}{C_1 - C_2} = \log \frac{A_2}{A_1 - A_2} \qquad (4.1.1)$$

Eşitlikteki, C_1, C_2, A_1 ve A_2 sırasıyla başlangıçta ve dağılma sonrasında organik fazdaki liganda ait konsantrasyonları ve absorbansları temsil etmektedir.

Kullanılan ligandların dağılma katsayıları, bilgisayar destekli olarak da tespit edildi. Bunun için, Tetko ve Tanchuk (2006) tarafından sağlanan ve 7 farklı program (ALOGP, IALOGp, ABLogP, COSMOFrag, miLogP, KOWWIN, XLOGP) tarafından hesaplanmış değerleri veren yazılım kullanıldı. Ancak, burada elde edilen değerler nötral su/n-octanol sistemi için hesaplandığından dolayı, su/1,2-DCE sistemine geçiş için Steyaert ve ark. (1997) tarafından önerilen ve farklı çözücülerdeki dağılma katsayıları arasında ilişki kuran solvatokromik yaklaşımdan faydalanıldı (Reymond 1998a). Bu geçişte Eşitlik 4.1.2 kullanılmıştır.

$$\log P_{okt} = 0,92(\pm 0,14)\log P_{1,2-DCE} + 0,95(\pm 0,18) \qquad (4.1.2)$$

4.2. Elektrokimyasal Hücrenin Optimizasyonu

Bu çalışmada kullanılan fazlardan biri daima su iken, organik faz olarak en yaygın kullanılan 1,2-dikloroetan (1,2-DCE), nitrobenzen (NB), 1,6-diklorohekzan (1,6-DCH) ve 1,4-diklorobütan (1,4-DCB) kullanıldı. Ancak, ligand olarak kullanılan tiyosemikarbazonlar 1,6-DCH ve 1,4-DCB'de çözünmemektedir; ayrıca NB fazında çözünenlerin sayısı da oldukça azdır ve bu sistemlerde de herhangi bir iyon transferi elde edilememiştir. Bundan dolayı, tiyosemikarbazonların çözündüğü ve iyon transfer reaksiyonlarının gözlenebildiği 1,2-DCE, bu çalışmada en uygun organik çözücü olarak seçildi.

ITIES çalışmalarında organik fazın yüksek direncinden dolayı gerekli olan pozitif geribildirim direncini (PFIR) belirlemek için, her deneyden önce background ölçümü sırasında hücrenin telafi edilmeyen direnci (R_u) PowerSuite ile belirlendi. Literatürde 3900 ohm olarak belirtilen bu değer (Samec ve ark. 2004), bu çalışmada 3800 ile 4500 ohm aralığında belirlendi. Belirlenen her direncin telafi edilmesiyle uygulanan potansiyellerde gerekli iyon transfer ölçümleri yapıldı. Çalışma boyunca, su fazından organik faza pozitif yükün transferiyle elde edilen akım, pozitif akım olarak kabul edildi (Samec 2004).

4.2.1. Destek Maddelerin ve Konsantrasyonlarının Belirlenmesi

İyon transfer çalışmalarının yapılmasında Şekil 3.8'de verilen hücrenin kullanılması için, su ve organik fazlara ait destek maddelerinin belirlenmesinde çeşitli tuzlar kullanıldı. Su fazı için LiCl ve Li_2SO_4 kullanılırken, organik faz için TPATPB, BTPPATPB ve BTPPATPBCl tuzları kullanıldı. Geçiş metal iyonlarının ITIES sistemlerindeki yardımlı transferlerinin çalışılabilmesi için en uygun destek madde türleri polarizasyon aralığının genişliğine göre belirlendi. Ayrıca, belirlenen destek madde türlerinin konsantrasyonlarının polarizasyon aralığına etkisi de incelendi.

4.2.2. İç Referansların Transferleri

ITIES'de yapılan çalışmalarda, dış kaynakla uygulanan potansiyeli (E) Galvani potansiyel skalasına ($\Delta\phi$) dönüştürmek için her deney sonunda su fazına iç referans eklendi. Bu çalışmada, iç referans olarak 3 farklı tetraalkilamonyum klorür tuzu kullanıldı; tetrametil amonyum (TMACl), tetraetil amonyum (TEACl) ve tetrapropil amonyum (TPrACl) tuzları. TATB kabullenmesine göre standart Galvani transfer potansiyelleri bilinen ve tersinir transfer karakteristiğine sahip bu tuzların katyonlarının (TMA^+, TEA^+ ve $TPrA^+$) su/1,2-DCE arayüzünden transfer potansiyelleri, kullanılan elektrokimyasal hücrede belirlendi. Elde edilen transfer piklerinin tersinir karakterizasyonları doğrulandı.

Yapılan çalışmalarda her deney sonunda su fazına uygun konsantrasyonda (0,3 mM) eklenecek olan iç referans, elde edilen yardımlı iyon transfer pikiyle örtüşmeyecek ve bu piklerin analizini zorlaştırmayacak şekilde seçildi.

4.2.3. Su Fazının pH'ının Belirlenmesi

ITIES çalışmalarında kullanılan su fazının pH'ı, 2,00 ile 11,00 arasında değiştirildi. pH, su fazına LiOH veya HCl eklenerek ayarlandı. Bu işlemler, yardımlı iyon transferinde kullanılan olan üç ligand için de ayrı ayrı gerçekleştirildi.

4.3. Yardımlı İyon Transferlerinin Voltametrik Ölçümleri

ITIES çalışmalarında 1,2-DCE fazında yeterince çözünen tiyosemikarbazon türevleri kullanılarak Cu(II), Co(II), Pb(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) ve Hg(II) gibi geçiş metal iyonlarının yardımlı transferleri elde edilmeye çalışıldı. Bunun için, organik fazda ligand mevcut değilken her bir geçiş metal tuzu su fazına eklendi. Herhangi bir transfer piki gözlemlenmeyen sistemlerde 1,2-DCE fazına uygun ligandların ilave edilmesiyle polarizasyon aralığında yardımlı iyon transfer reaksiyonları elde edildi. Bu çalışmalarda ECCAT, ECCAPT ve MAPPT ligandlarının yardımlı iyon transfer reaksiyonlarında kullanılabileceği tespit edildi.

Çalışmada, elde edilen yardımlı iyon transfer reaksiyonları aşırı metal veya aşırı ligand konsantrasyonlarında incelendi. Voltametrik analize uygun şartların belirlenmesinin ardından, farklı metal, farklı ligand konsantrasyonlarında ve farklı tarama hızlarında gerçekleştirilen yardımlı iyon transfer reaksiyonları dönüşümlü voltametri (CV) ile incelendi.

Farklı metal konsantrasyonu ve tarama hızı çalışmalarında elde edilen ölçümlerden, yardımlı iyon transfer reaksiyonlarının transfer karakterizasyonları yapıldı. Bu ölçümlerden uygun transfer karakteristiğine sahip olan metal iyonlarının su fazındaki difüzyon katsayısı belirlendi.

Karakterizasyonu yapılan yardımlı iyon transfer reaksiyonlarına ait transfer mekanizmaları, farklı ligand konsantrasyonlarında voltametrik ölçümler gerçekleştirilerek incelendi.

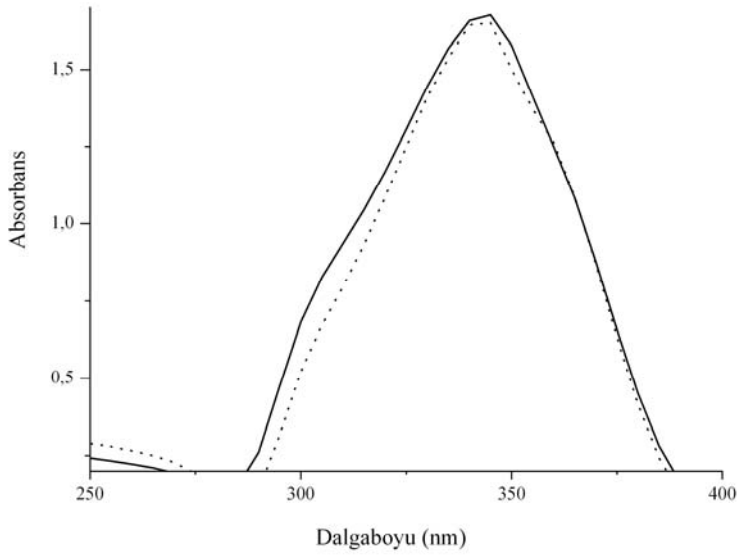
Ligandın dağılma katsayısının da etkili olduğu transfer mekanizmasının belirlenmesinin ardından, uygun eşitliklerin kullanılmasıyla organik fazda oluşan komplekslerin stokiyometrileri ve oluşum sabitleri belirlendi.

5. DENEY SONUÇLARI ve TARTIŞMA

5.1. Ligandların Dağılma Katsayıları

Bölüm 3.1.2.'de verilen ligandlardan yardımlı iyon transfer reaksiyonunda kullanılabilecek olan MAPPT, ECCAT ve ECCAPT ligandlarının su/1,2-DCE arayüzünde dağılma katsayıları, shake flask metodu ve uygun yazılımın kullanılmasıyla tespit edildi.

MAPPT ligandı için uygulanan shake-flask metodunda elde edilen spektrumlar Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1 MAPPT ligandının dağılma katsayısının shake-flask metodu ile belirlenmesindeki absorbans spektrumları (—metot öncesi; --- metot sonrası)

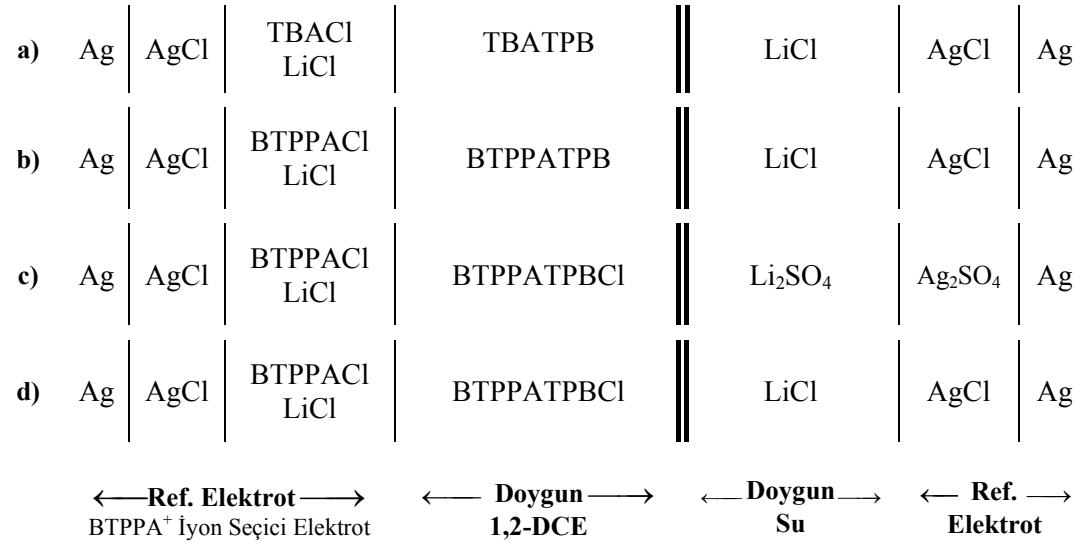
Maksimum absorbansın 346 nm olarak belirlendiği bu spektrumdan Eşitlik 4.1.1 kullanılarak MAPPT ligandının su/1,2-DCE sisteminde dağılma katsayısı 2,93±0,12 olarak belirlendi (pH=5,92). Ayrıca, MAPPT ligandının yazılım ve solvatokromik yaklaşımla elde edilen su/1,2-DCE sistemindeki dağılma katsayısı 3,18±0,21 olarak hesaplandı. Bu sonuçlar, yazılımla elde edilen değerlerin deneysel verilerle uyum içinde olduğunu göstermiştir.

ECCAT ve ECCAPT ligandlarının dağılma katsayılarını belirlemek için uygulanan shake-flask metodundan elde edilen spektrumlar, bu ligandların su/1,2-DCE arayüzünde dağılma katsayılarının deneysel olarak belirlenemeyeceğini göstermiştir. Çünkü, metodun uygulanmasıyla elde edilen spektrumların maksimum noktalarındaki absorbanslar arasında herhangi bir farklılık elde edilememiştir. Bundan dolayı, bu ligandların su/1,2-DCE arayüzünde dağılma katsayıları yazılım kullanılarak belirlendi. Yapılan hesaplamalarla ECCAT ve ECCAPT ligandlarının su/1,2-DCE sisteminde nötral dağılma katsayıları sırasıyla 4,95±0,43 ve 6,59±0,71 olarak hesaplandı. Hesaplamalar sonucunda elde edilen bu değerler, bu ligandların dağılma katsayılarının shake-flask metodunun uygulama sınırları (± 3; Plass 2004) dışında kaldığını doğrulamıştır.

5.2. Elektrokimyasal Hücrenin Optimizasyon Sonuçları

5.2.1. Destek Maddeler ve Konsantrasyonları

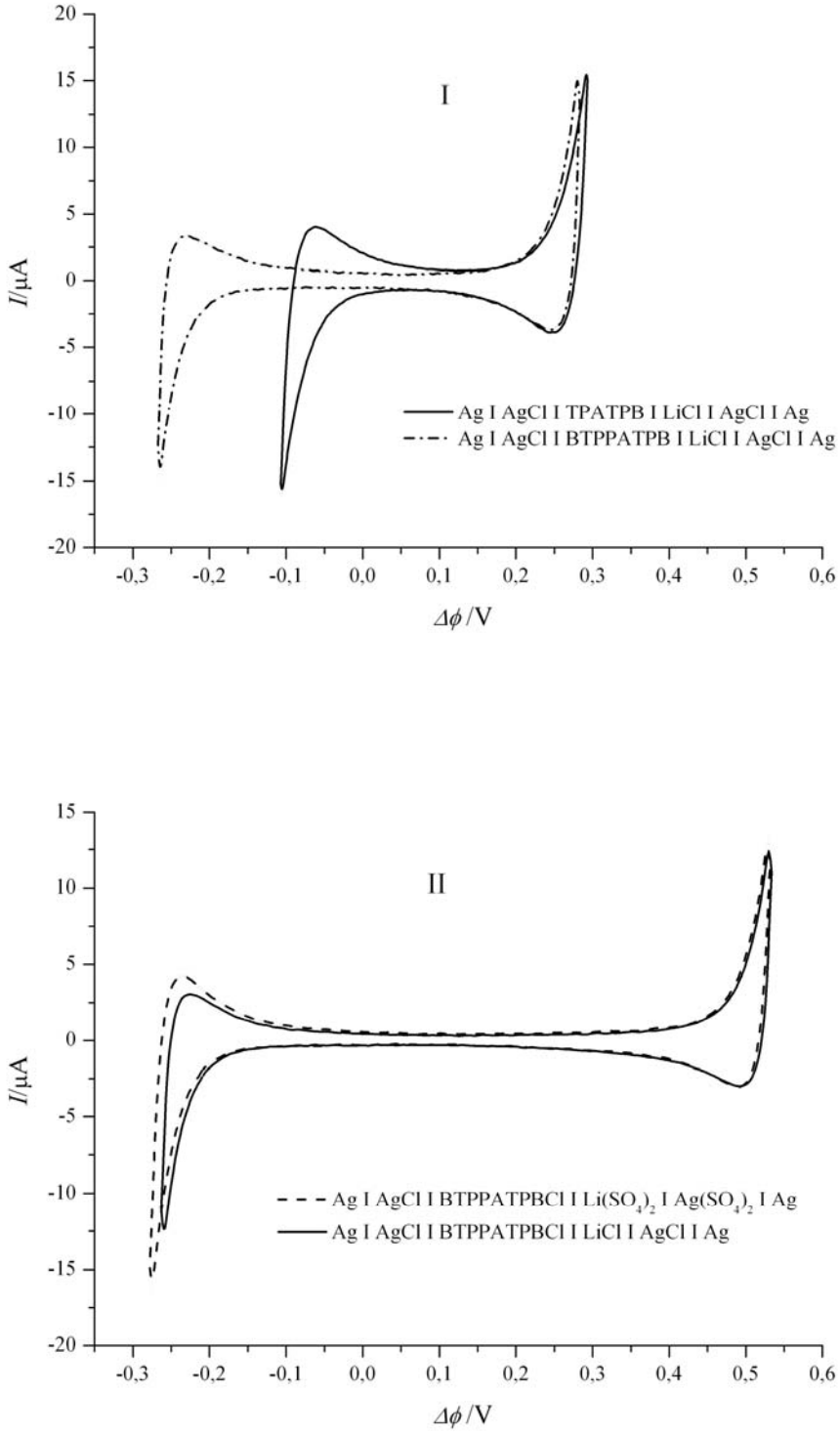
En uygun ve en geniş polarizasyon aralığına sahip ITIES sistemi ’ni belirlemek için kullanılan farklı elektrokimyasal sistemler Hücre 5.1’de şematik olarak verilmiştir.



Hücre 5.1 ITIES sistemlerinde kullanılan farklı elektrokimyasal hücreler

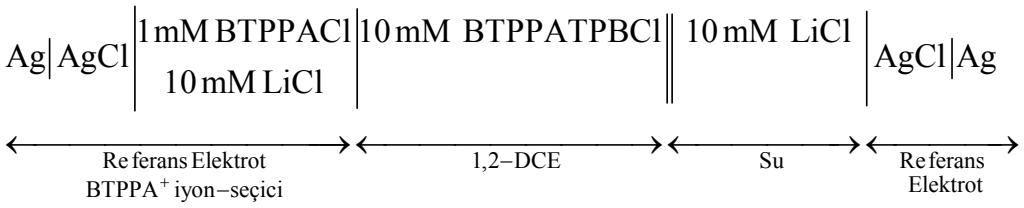
Burada verilen elektrokimyasal hücrelere ait zemin (background) ölçümleri 4 elektrotlu potansiyostat kullanılarak yapıldı. Bu zemin ölçümleri aynı anda polarizasyon aralıklarını da göstermektedir. Elde edilen sonuçlardan, bu sistemlerin en geniş polarizasyon aralığına sahip olma sıralamasının c>d>b>a şeklinde olduğu görülmüştür (Şekil 5.2).

Hücre 5.1a ve Hücre 5.1b sistemleri, polarizasyon aralığının oldukça dar olmasından dolayı geçiş metal iyonlarının yardımlı transferlerini çalışmak için uygun değildir (Şekil 5.2I)**.** En geniş aralığa sahip Hücre 5.1c ve Hücre 5.1d arasındaki fark negatif potansiyel sınırındadır (Cl^- ve SO_4^{2-} iyonlarının transfer farkından dolayı). Geçiş metal iyonlarının yardımlı transferlerinin genellikle pozitif sınıra yakın bölgelerde gerçekleşmesinden dolayı bu iki sistemin sağladığı polarizasyon aralığı değişmemektedir (Şekil 5.2II). Ancak, kullanılan Ag/Ag_2SO_4 referans elektrodunun Ag/AgCl'e göre daha az dayanıklı olmasından dolayı (tuzların çözünürlük farkı), çalışma süresince Hücre 5.1d'de verilen elektrokimyasal sistemin kullanılması tercih edildi.



Şekil 5.2 ITIES çalışmalarında kullanılan ve Hücre 5.1'de verilen elektrokimyasal hücrelere ait zemin(background) ölçümleri; I-) Hücre 5.1a ve 5.1b için II-) Hücre 5.1c ve Hücre 5.1d için

Çalışmada kullanılacak elektrokimyasal hücrenin belirlenmesinin (Hücre 5.1d) ardından, destek maddelerin aşırı konsantrasyonlarını (transfer olacak iyona göre) belirlemek için farklı konsantrasyonlara sahip hücrelerde çalışmalar yapıldı. Bunun için, organik fazın referans çözeltisindeki türlerin konsantrasyonları sabit tutulurken hem su fazının hem de organik fazın destek maddelerinin aşırı konsantrasyonları değiştirildi. Organik faz destek maddesinin konsantrasyonu 5-20 mM aralığında değiştirilirken, su fazı destek maddesinin konsantrasyonu 5-100 mM aralığında değiştirildi. Yapılan ölçümlerde destek maddelerin aşırı konsantrasyonlarının polarizasyon aralığına önemli bir etkisi olmadığı; ancak, düşük ve yüksek aşırı konsantrasyonlarda hücreye uygulanması gereken pozitif geribildirim (feedback) direncinin, literatürde (Samec 2004) belirtilen değerden (3,9 kohm) uzaklaştığı görülmüştür. Bundan dolayı, 4,1 kohm civarı hücre direncine sahip konsantrasyonları içeren Hücre 5.2'deki elektrokimyasal hücre, çalışmalarda ana ITIES hücresi olarak belirlendi.

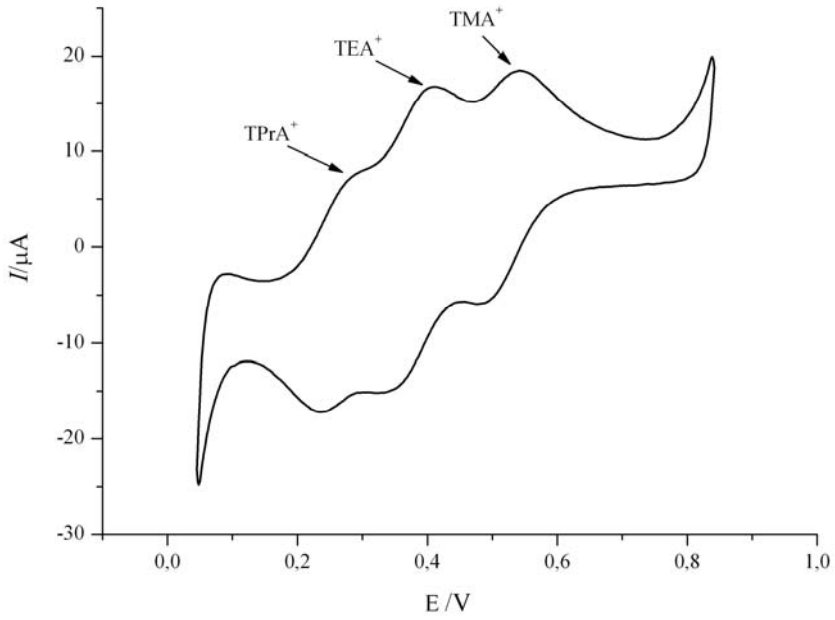


Hücre 5.2 Çalışmada kullanılan temel ITIES sistemi

5.2.2. İç Referansın Seçimi

Elektrokimyasal hücreye uygulanan dış potansiyelin Galvani transfer potansiyeline dönüştürülmesi için gerekli olan ve her deney sonunda konsantrasyonu

0,3 mM olacak şekilde su fazına ilave edilen iç referansların eş zamanlı transferlerine ait dönüşümlü voltamogram Şekil 5.3'de verilmiştir. Bu voltamogramda görülen pikler sırasıyla tetrapropil amonyum ($TPrA^+$), tetraetil amonyum (TEA^+) ve tetrametil amonyum (TMA^+) iyonuna aittir.



Şekil 5.3 İç referanslara ait dönüşümlü voltamogramlar

Elde edilen transfer potansiyelleri arasındaki farklar Çizelge 5.1'de verilmiştir.

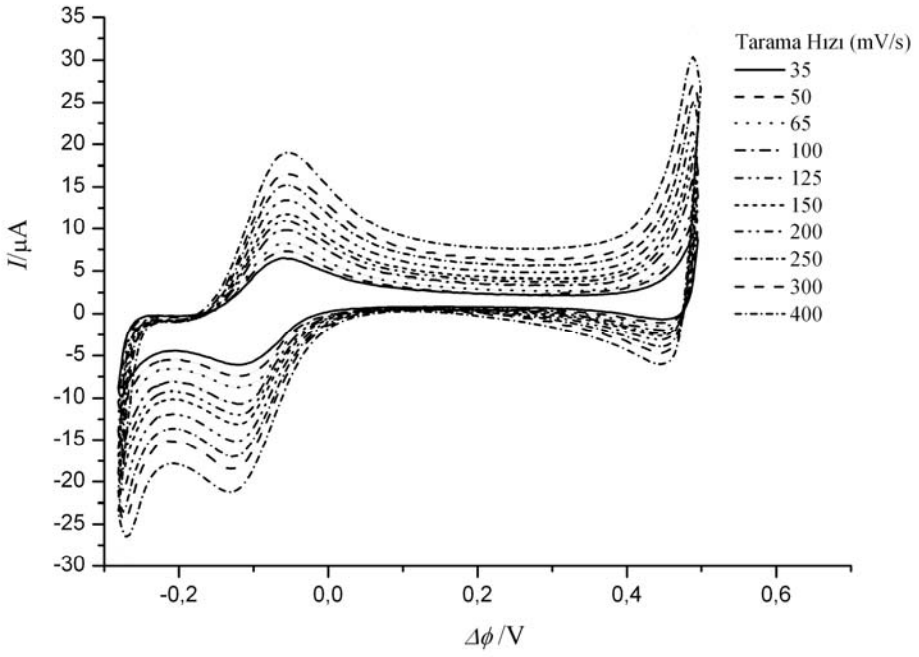
Çizelge 5.1 Farklı tetraalkil amonyum iyonlarının transferlerinde elde edilen pik potansiyelleri arasındaki farklar

ΔE_p (TEA^+-$TPrA^+$) (mV)	ΔE_p (TMA^+-$TPrA^+$) (mV)	ΔE_p (TMA^+-TEA^+) (mV)
112	238	127
113*	236*	123*

* Ferreria ve ark. (2006) tarafından verilen değerler

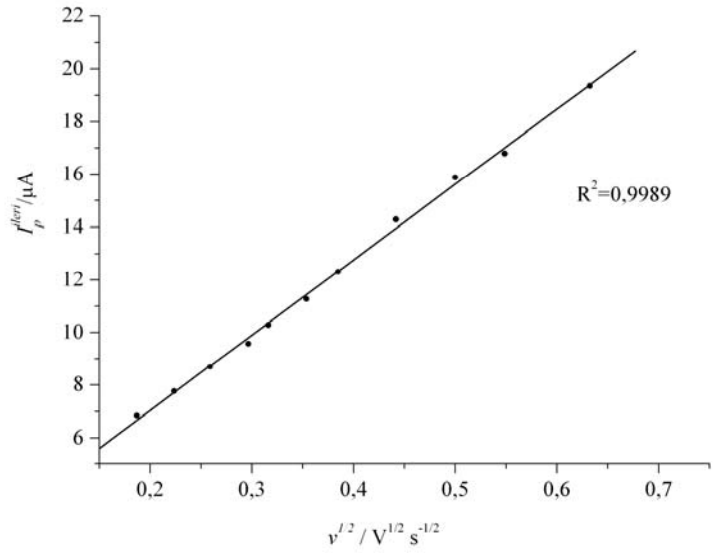
Şekil 5.3'de görüldüğü gibi $TPrA^+$ iyonunun transfer potansiyeli diğer iki iyonun transferinden daha düşük potansiyelde gerçekleşmektedir. Çalışmada incelenecek olan geçiş metal iyonlarının yardımlı transferleri genellikle yüksek potansiyellerde gözlemlenmiştir. Bundan dolayı, elde edilen yardımlı iyon transfer pikinin, iç referans iyonunun transfer pikinden daha rahat ayırt edilebildiği $TPrA^+$ iyonu iç referans olarak tercih edildi. Elde edilen potansiyelleri (E), Galvani potansiyellerine ($\Delta\phi$) çevirmek için, her deney sonunda su fazına ilave edilen 0,3 mM $TPrA^+$ iyonuna ait transfer potansiyeli belirlendi ($E_{1/2,\,T\mathrm{Pr}A^+}$) ve Eşitlik 1.5.34'de yerine konuldu. Hesaplamalarda $TPrA^+$ iyonunun formal Galvani transfer potansiyeli ($\Delta_\beta^\alpha\phi^{0/}_{T\mathrm{Pr}A^+}$) -91 mV olarak alındı (Yuan ve ark. 2002).

İç referans olarak seçilen $TPrA^+$ iyonunun tersinir transfer karakterizasyonunu doğrulamak için çeşitli konsantrasyonlarda ve tarama hızlarında çalışmalar yapıldı. Farklı tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 5.4'de verilmiştir.



Şekil 5.4 İç referans olarak kullanılan $TPrA^+$ iyonunun farklı tarama hızlarındaki tersinir transferi ($\Delta_\beta^\alpha\phi^{0/}_{T\mathrm{Pr}A^+}$ = -91 mV)

Buradan görüldüğü gibi, Galvani transfer potansiyeli ($\Delta_o^w \phi_{T\,\mathrm{Pr}\,A^+}^{1/2}$) tarama hızıyla değişmemiştir (-91 mV). Transferin pik potansiyel farkının ($\Delta(\Delta_o^w \phi_p)$) 59±3 mV olduğu belirlendi. Ayrıca, ileri tarama pik akımının (i_p^{ileri}) tarama hızının karekökü ile değişiminin doğrusal olduğu görüldü (Şekil 5.5). Sonuç olarak, $TPrA^+$ iyonunun transferine ait bu değişmeler transferin tersinir karakterizasyona sahip olduğunu doğrulamıştır.

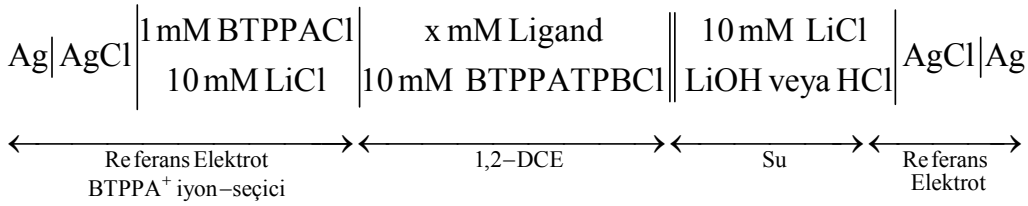


Şekil 5.5 $TPrA^+$ iyonunun ITIES sisteminde transferindeki ileri tarama akımının tarama hızıyla değişimi

Bu sonuçlar, çalışmada kullanılacak hücrenin ve optimizasyonunun (direnç, tuz konsantrasyonu vb.) iyon transfer çalışmaları için uygun olduğunu göstermektedir.

5.2.3. Su Fazının pH'ı

Su fazının pH'ı 2 ile 11 arasında değiştirildi. Bunun içi kullanılan elektrokimyasal hücre şematik olarak Hücre 5.3'de verilmiştir.

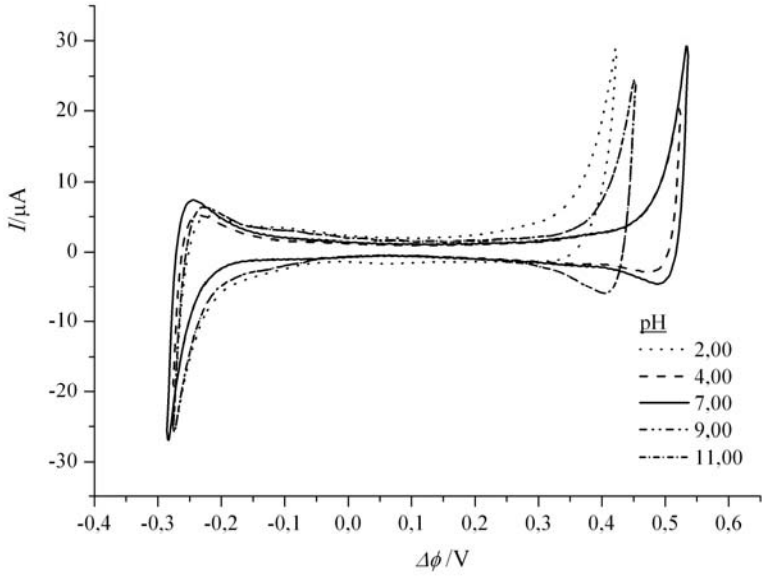


Hücre 5.3 Su fazının pH'ını belirlemekte kullanılan elektrokimyasal hücre şeması (x; deney şartlarındaki ligand konsantrasyonu)

Çizelge 1.2'de verilen ve iyon transfer mekanizmasını belirlemekte kullanılan eşitliklerde bulunan ligandın başlangıç konsantrasyonunu sabit tutabilmek için, su fazının pH'ı ligandın transfer olmadığı değere ayarlandı (Blake ve ark. 2002).

Her üç ligand için farklı pH'larda yapılan çalışmalarda, asidik bölgede protonlanmış ligandların organik fazdan su fazına transferini gösteren herhangi bir pik elde edilemedi. Bu çalışmalardan, ECCAT ligandını ihtiva eden sistemde elde edilen 5 farklı pH'a ait voltamogramlar Şekil 5.6'da verilmiştir (x=10 mM). Herhangi bir pH değerinde protonlanmış ligandın transferine ait pik görülmemesinin yanı sıra pH değişimiyle polarizasyon aralığının değiştiği görüldü. Asidik ve bazik bölgede polarizasyon aralıkları nötral bölgeye göre daha dar iken, pH 4 ile 7 arasında ise polarizasyon aralıklarında herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Diğer taraftan, ITIES sisteminde kullanılan su fazının (10 mM LiCl ve transfer olacak geçiş metal iyonunun klorür tuzunu içeren su fazı) pH'ının 5,80-5,90 arasında olduğu

belirlenmiştir. Bundan dolayı, ITIES çalışmalarında su fazının pH'ını ayarlamaya ihtiyaç duyulmamıştır.



Şekil 5.6 ECCAT ligandı içeren Hücre 5.3'deki elektrokimyasal hücrede farklı pH'lardaki dönüşümlü voltamogramlar (x=10 mM)

5.3. Yardımlı İyon Transferlerinin Voltametrik Sonuçları

Cu(II), Co(II), Pb(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) ve Hg(II) iyonlarının ITIES sisteminde çeşitli tiyosemikarbazonlar kullanılarak yapılan yardımlı iyon transfer reaksiyonları farklı şartlarda dönüşümlü voltametri ile incelendi ve transfer mekanizmaları belirlendi. Elde edilen sonuçlar kullanılan tiyosemikarbazon türevine göre farklı başlıklar altında aşağıda verildi.

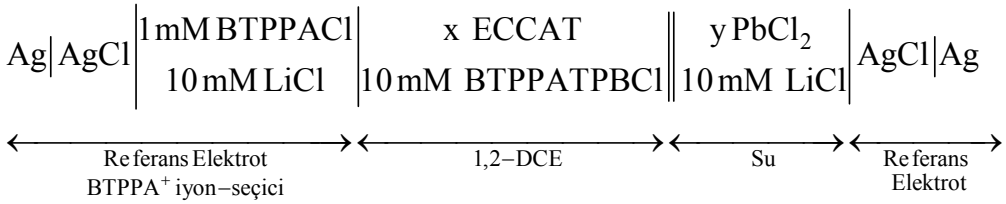
5.3.1. ECCAT ile Yardımlı İyon Transferi

Organik fazda ECCAT ligandı bulunduğu zaman yapılan deneylerde, su/1,2-DCE arayüzünden geçiş metal iyonlarına ait çeşitli yardımlı transfer pikleri gözlendi. Bunlardan, sadece Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının yardımlı transferleri dönüşümlü voltametriyle analiz edilebilmiş; Cu(II) ve Hg(II) iyonlarının verdiği pikler ise analiz edilememiştir. Co(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları için yapılan denemelerde ise herhangi bir pik görülmemiştir.

Voltametrik olarak analize uygun pik veren Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının ECCAT ligandı ile yardımlı transferleri farklı deneysel şartlarda incelendi. Elde edilen sonuçlar detaylı olarak aşağıdaki başlıklar altında verilmiştir.

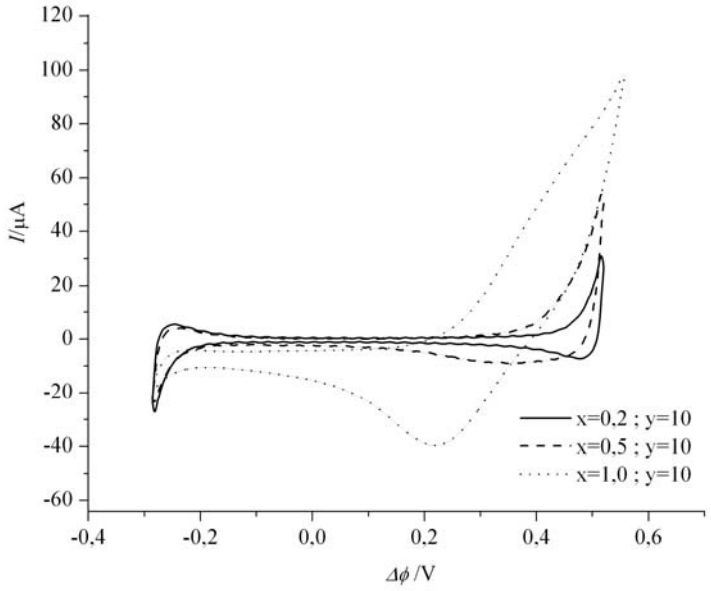
5.3.1.1. Pb(II) İyonunun ECCAT ile Yardımlı Transferi

Pb(II) iyonunun su/1,2-DCE arayüzünden yardımlı transferini incelemek için kullanılan elektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi Hücre 5.4'de verilmiştir.



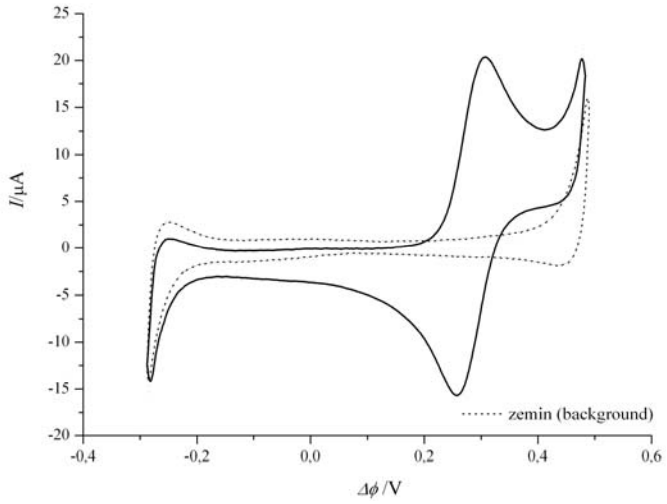
Hücre 5.4 Pb(II) iyonunun yardımlı transferinde kullanılan elektrokimyasal hücrenin şematik gösterilişi
(x ve y sırasıyla ligand ve metal konsantrasyonunu ifade etmektedir.)

Hücre 5.4'ün kullanıldığı sistemde, ilk olarak aşırı ligand ve aşırı metal konsantrasyonlarında çalışmalar yapıldı. Aşırı metal konsantrasyonlarında gerçekleştirilen yardımlı iyon transfer çalışmaları bozulmuş piklere sahip voltamogramlar vermiştir (Şekil 5.7). Aşırı metal konsantrasyonuna sahip ITIES sistemlerinin piklerindeki bu bozulma, yüksek miktarda iyonun transfer olması sonucu ortaya çıkan ohmik bozulmadan kaynaklanmaktadır (Shenburn ve ark. 2003).



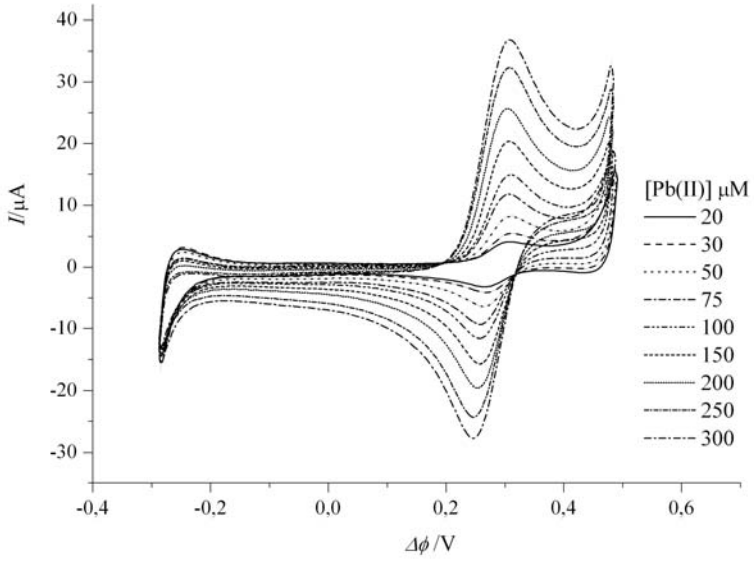
Şekil 5.7 Aşırı metal konsantrasyonlarında Pb(II) iyonunun yardımlı transferine ait voltamogramlar

Aşırı ligand konsantrasyonunda elde edilen yardımlı iyon transfer piki ise Şekil 5.8'de verilmiştir. Şekil 5.7 ve Şekil 5.8'den görülebileceği gibi Pd(II) iyonunun ECCAT ligandı ile yardımlı transferi, aşırı ligand konsantrasyonunda voltametrik analize uygun pikler vermiştir. Bu nedenle, su/1,2-DCE arayüzünden Pb(II) iyonunun yardımlı iyon transfer piki aşırı ligand konsantrasyonunda detaylı olarak incelendi.



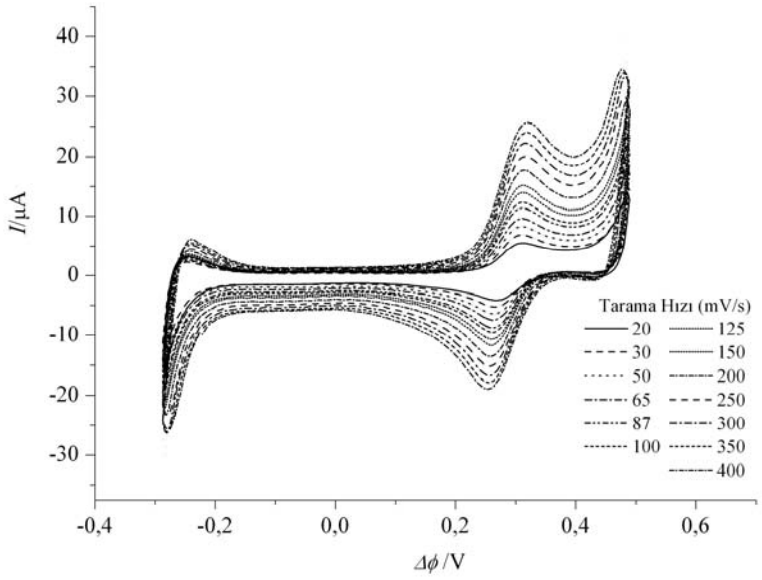
Şekil 5.8 Aşırı ligand konsantrasyonunda Pb(II) iyonunun su/1,2-DCE arayüzünden ECCAT ile yardımlı transferi ve zemin (background) voltamogramı (x=10 mM ve y=150 μM; *v*=50 mV/s)

Pb(II) iyonunun ECCAT ile yardımlı transferinin karakterizasyonunu yapabilmek için, reaksiyon farklı tarama hızlarında ve farklı metal konsantrasyonlarında dönüşümlü voltametriyle incelendi. Bunun için, ligand konsantrasyonun aşırı alındığı durumda (10 mM) metal konsantrasyonu 20 ile 300 μM arasında değiştirildi (Şekil 5.9).



Şekil 5.9 Farklı Pb(II) konsantrasyonlarındaki voltamogramlar (x=10 mM; *v*=50 mV/s)

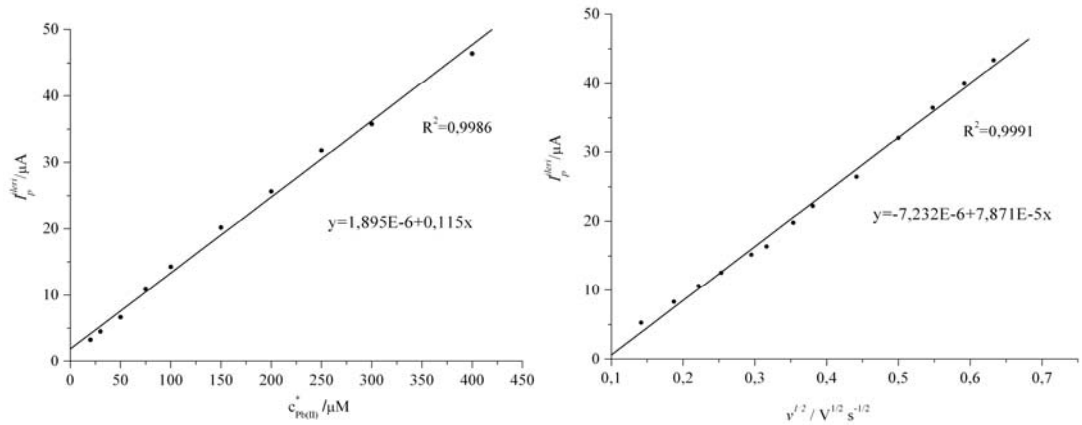
20 ile 400 mV/s arasındaki tarama hızlarında gerçekleştirilen yardımlı iyon transfer reaksiyonlarından elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5.10 Pb(II) iyonunun farklı tarama hızlarındaki yardımlı transferi (x=10 mM; y=75 μM)

Şekil 5.9 ve 5.10'daki voltamogramlar için gerekli analizler yapıldı. Bu voltamogramlardan görüldüğü gibi, hem metal konsantrasyonundan hem de tarama hızından bağımsız olan yardımlı iyon transferinin Galvani transfer potansiyeli ($\Delta_o^w\phi^{1/2}_{Pb(ECCAT)_s^{z+}}$) Eşitlik 1.6.17 kullanılmasıyla 0,282±0,004 V olarak belirlendi. Bu sonucun Eşitlik 1.5.32'de kullanılması ile Pb(II) iyonunun yardımlı iyon transferinin formal Galvani transfer potansiyeli ($\Delta_o^w\phi^{0/}_{Pb(ECCAT)_s^{z+}}$) 0,283±0,004 V olarak hesaplandı. Pb(II)'nin yardımlı transferinin pik potansiyelleri arasındaki fark ($\Delta(\Delta_\beta^\alpha\phi_{p,Pb(ECCAT)_s^{z+}})$) ise 32±2 mV olarak belirlendi. Bu değer, iki değerlikli iyonun transferine ait teorik pik farkına karşılık gelmektedir (Katano ve Senda 1999).

Aşırı ligand konsantrasyonunda, Pb(II) iyonunun konsantrasyonunun değiştirilmesiyle elde edilen voltamogramlardaki (Şekil 5.9) ileri pik akımları (i_p^{ileri}) ile metalin başlangıç konsantrasyonları ($c^*_{Pb(II)}$) arasında çizilen grafik, Şekil 5.11a'de verilmiştir. Doğrusal bir değişime sahip olan bu grafik, ileri pik akımının metalin başlangıç konsantrasyonuyla doğru orantılı olarak değiştiğini göstermektedir. Diğer taraftan, Şekil 5.10'da verilen dönüşümlü voltamogramların analizi sonucunda, ileri pik akımı (i_p^{ileri}) ile tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) arasında çizilen ve doğrusal bir değişime sahip olan grafik, Şekil 5.11b'de verilmiştir. Bu grafik, ileri pik akımının tarama hızının karekökü ile doğru orantılı olduğunu sergilemektedir. Bu değişimlere ait en iyi regresyon sonuçları grafiklerin üzerinde verilmiştir.



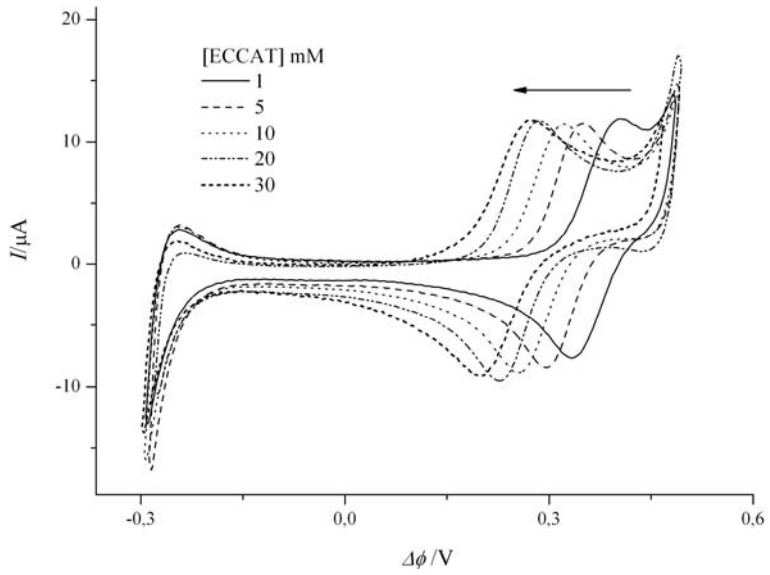
(a) **(b)**

Şekil 5.11 ECCAT ligandı ile Pb(II) iyonunun su/1,2-DCE arayüzünden yardımlı transferlerinden elde edilen voltamogramlardaki ileri pik akımının (i_p^{ileri}) a) metalin başlangıç konsantrasyonuyla ve b) tarama hızıyla değişimi

Elde edilen bu sonuçlar Pb(II) iyonunun su/1,2-DCE arayüzünden ECCAT ile yardımlı transferinin tersinir karakterlere sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, ligand konsantrasyonunun aşırı olmasından dolayı, yardımlı iyon transfer reaksiyonunun Pb(II) iyonunun difüzyonu ile kontrol edildiğini de ortaya

koymaktadır. Bundan dolayı, metal konsantrasyonu taramasında elde edilen ileri pik akımlarından faydalanarak Pb(II) iyonunun su fazındaki difüzyon katsayısı, Eşitlik 1.7.4 ile (Randles-Sevcik eşitliği) (8,86±0,28)x10^{-6} cm^2 s^{-1} olarak hesaplandı. Elde edilen bu sonuç literatürlerde belirtilen değerlere oldukça yakındır. Daha önce yapılan çalışmalarda Pb(II) iyonuna ait difüzyon katsayısı, polagrafik metotla 8,99x10^{-6} cm^2 s^{-1} (Hevrovsky ve Kuta 1966), dönüşümlü voltametri metoduyla (9,0±0,6)x10^{-6} cm^2 s^{-1} olarak tespit edilmiştir (Katano ve ark. 2000).

Tersinirlik karakterizasyonun yapılmasından sonra, su/1,2-DCE arayüzünde gerçekleştirilen yardımlı iyon transferine ligand konsantrasyonunun etkisi de incelendi. Bunun için, metale göre aşırı miktarda alınan ligand konsantrasyonu 1 ile 30 mM arasında değiştirildi (Şekil 5.12).



Şekil 5.12 Pb(II) iyonunun ECCAT ligandı ile yardımlı transferine aşırı ligand konsantrasyonunun etkisi (y=75 μM; *v*=50 mV/s)

Ligand konsantrasyonun arttırılmasıyla yardımlı iyon transfer pikinin daha az enerji gerektiren düşük Galvani potansiyel değerlerine kaydığı görüldü (ok ile gösterilen yön). Daha yüksek konsantrasyonlardaki ECCAT organik fazda

çözünmezken, daha düşük konsantrasyonlarda ise iyon transfer reaksiyonu polarizasyon aralığının pozitif sınırı ile örtüşmektedir.

Dağılma katsayısı 4,95±0,43 olarak belirlenen ECCAT ligandının yüksek derecede hidrofobik olmasından dolayı, yardımlı iyon transfer reaksiyonunun TIC mekanizmasına göre gerçekleştiği öngörüldü. Yani, yardımlı iyon transfer reaksiyonu,

$$Pb^{2+}(aq) + s\,ECCAT(o) \rightleftharpoons Pb(ECCAT)_s^{2+}(o) \qquad (5.3.1)$$

şeklinde gösterilebilir.

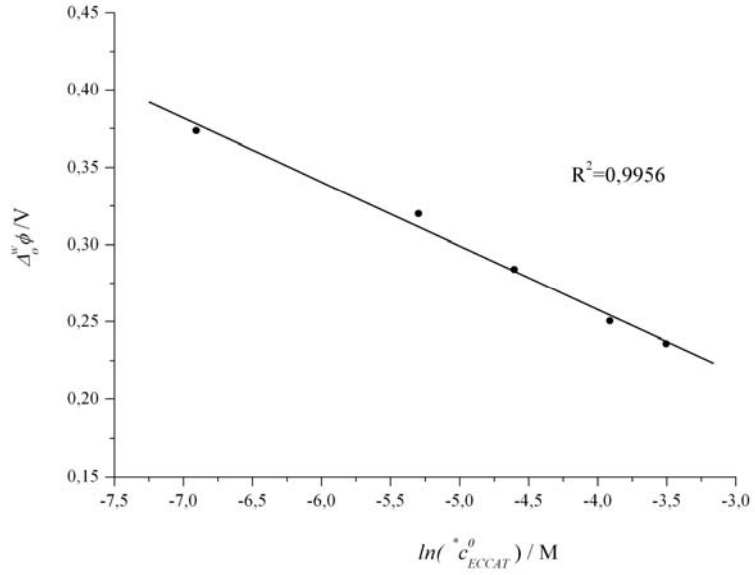
Pb(II) iyonun su/1,2-DCE arayüzünden ECCAT ligandı ile yardımlı transferinin mekanizmasının, TIC mekanizmasına uyduğu gerekli eşitliklerin kullanılmasıyla da doğrulandı. Bunun için, Çizelge 1.2'de verildiği gibi aşırı ligand konsantrasyonu içeren sistemlerde geçerli olan ve Galvani transfer potansiyelinin ligand konsantrasyonuyla değişimini veren, TIC mekanizmasına ait Eşitlik 5.3.2 kullanıldı.

$$\Delta_o^w\phi^{1/2}_{Pb(ECCAT)_j^{2+}} = \Delta_o^w\phi^{0/}_{Pb^{2+}} - \frac{RT}{2F}\ln\xi - \frac{RT}{2F}\ln\left(\sum_{j=1}^{s}\beta_j^o\,(c^*_{ECCAT})^j\right) \qquad (5.3.2)$$

Bu eşitlikte bulunan, yalın Pb(II) iyonunun Galvani formal transfer potansiyeli ($\Delta_o^w\phi^{0/}_{Pb^{2+}}$) 0,505 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).

Farklı ligand konsantrasyonlarında belirlenen Galvani yarı dalga transfer potansiyeli ile ligand konsantrasyonu arasında grafik çizildi (Şekil 5.13). TIC mekanizmasına ait eşitliğe uygun noktalar veren bu grafiğin analizinden elde edilen regresyon eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$\Delta_o^w\phi^{1/2}_{Pb(ECCAT)_s^{2+}} = 0,0928(\pm 0,0098) - 0,0411(\pm 0,0023)\ \ln({}^*c^o_{ECCAT}) \qquad (5.3.3)$$



Şekil 5.13 Galvani transfer potansiyelinin ECCAT konsantrasyonuna bağlılığı

Eşitlik 5.3.2 ve Eşitlik 5.3.3'den faydalanarak TIC mekanizması sonucu organik fazda oluşan kompleksin stokiyometrisi (eğimden) ve toplam oluşum sabiti (kesim noktasından) hesaplandı; elde edilen sonuçlar Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2 Su/1,2-DCE arayüzünden ECCAT ligandı ile Pb(II) iyonunun yardımlı transferine ait termodinamik parametreler

İyon	$\Delta_o^w\phi^{0'}_{Pb^{2+}}$ (V)*	$\Delta_o^w\phi^{0'}_{Pb(ECCAT)_3^{2+}}$ (V)**	$-\Delta\Delta_o^wG^{0'}$ (kJ mol^{-1})***	stokiyometri (metal:ligand)	$\log\beta_3^o$
Pb(II)	0,505	0,283	42,71	3,21 (1:3)	14,03 (±0,09)

* Lagger ve ark. 1998
** Deneysel şartlarda belirlenen değer
*** Eşitlik 1.8.4'den 10 mM ECCAT için hesaplanmıştır.

Sonuç olarak, TIC mekanizmasını takip ederek organik fazda 1:3 stokiyometride oluşan $Pb(ECCAT)_3^{2+}$ kompleksinin toplam oluşum sabiti ($\log \beta_3^o$) 14,03 olarak hesaplandı. Pb(II) iyonun yardımlı transferi için 2000 yılında Katano ve ark. tarafından yapılan deneyde, 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. 1998 yılında Lagger ve ark., tiyoeter türevlerinden 1,4,7,10-tetratiyosiklodekan (TTCD) ve 1,4,7-tritiyosiklonon (TTCN) kullanarak yaptıkları Pb(II) ile ilgili çalışmada ise metal:ligand stokiyometrisini 1:2 olarak, toplam oluşum sabitini de ($\log \beta_2^o$) sırasıyla 9,90 ve 7,70 olarak tespit etmişlerdir. Bu sonuçlardan, ECCAT bileşiğinin sözü edilen son iki bileşiğe göre daha kararlı, triazine göre daha az kararlı yapıya sahip kompleksler oluşturduğunu söylemek mümkündür.

5.3.1.2. Cd(II) İyonunun ECCAT ile Yardımlı Transferi

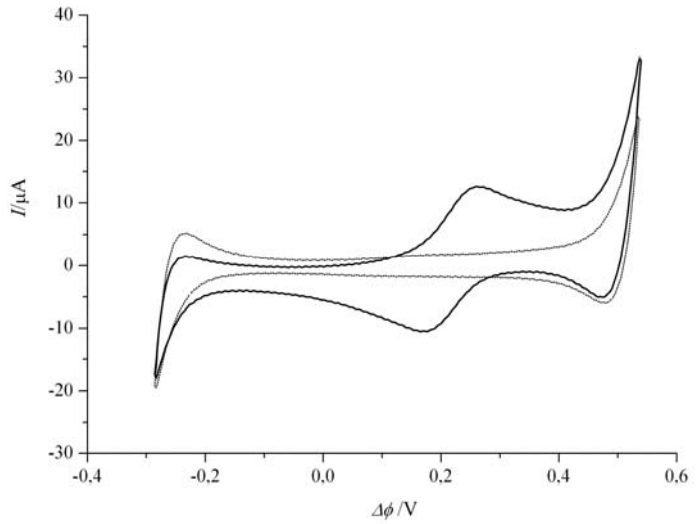
Cd(II) iyonunun ECCAT ligandı ile su/1,2-DCE arayüzünden yardımlı transferini incelemek için hazırlanan hücrenin şematik olarak Hücre 5.5'de verilmiştir.



Hücre 5.5 ECCAT ile Cd(II) iyonunun yardımlı transferinde kullanılan elektrokimyasal hücrenin şematik gösterilişi
(x ve y sırasıyla ligand ve metal konsantrasyonu temsil etmektedir)

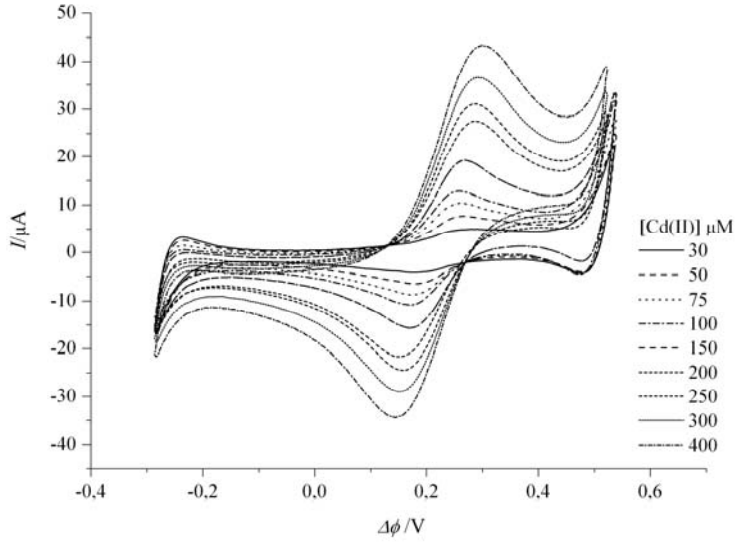
Cd(II) iyonunun ECCAT ile yardımlı transferini çalışmak için Hücre 5.5'den faydalanarak aşırı ligand ve aşırı metal konsantrasyonlarında çalışmalar yapıldı. Pb(II) iyonun transferinde olduğu gibi aşırı metal konsantrasyonunda gerçekleştirilen deneylerde, voltametrik analize uygun olmayan pikler elde edildi. Bundan dolayı, çalışmalar aşırı ligand konsantrasyonunda gerçekleştirildi.

Şekil 5.14'de verilen, aşırı ligand konsantrasyonunda elde edilen yardımlı iyon transfer pikinin, voltametrik analize uygun olduğu belirlendi. Farklı metal konsantrasyonlarında ve tarama hızlarında yapılan çalışmalarla transferin karakterizasyonu yapıldı.

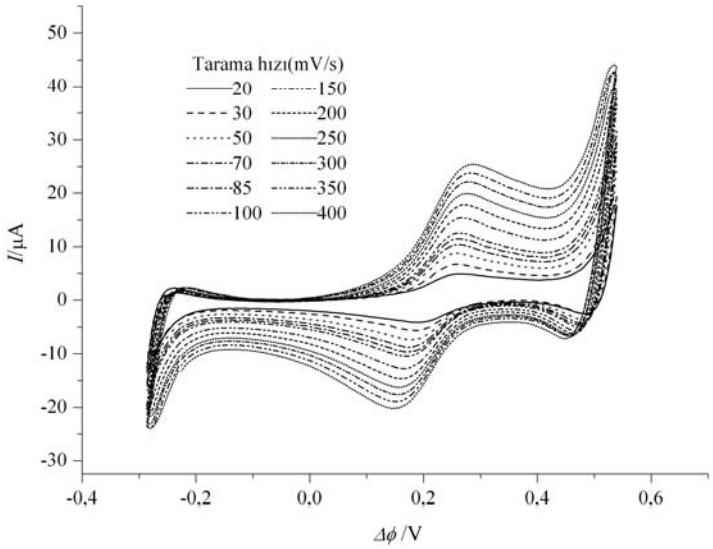


Şekil 5.14 Cd(II) iyonunun ECCAT ile yardımlı transferi ve zemin voltamogramları (x=10mM ve y=100 μM; *v*=75 mV/s)

Cd(II) iyonunun ECCAT ligandı (10 mM) ile yardımlı transferi, metal konsantrasyonu 30 ile 400 μM ve tarama hızı ise 20 ile 400 mV/s arasında değiştirilerek dönüşümlü voltametri ile çalışıldı. Elde edilen voltamogramlar Şekil 5.15'de verilmiştir.



(a)



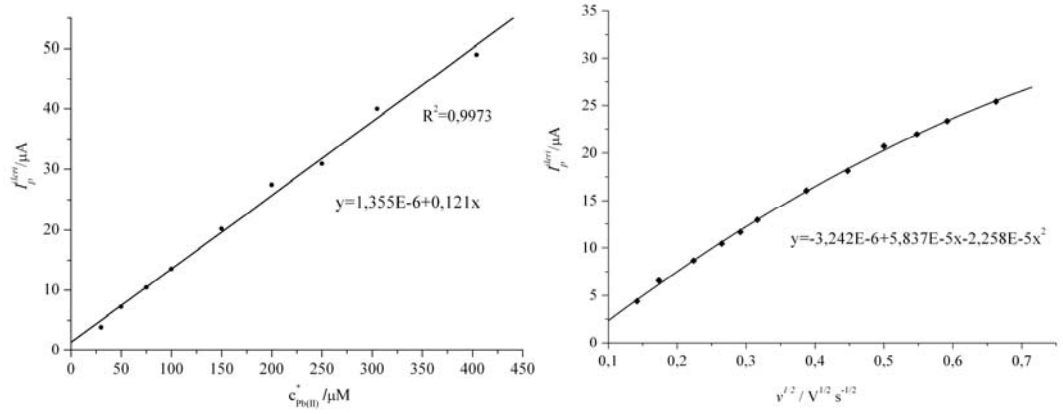
(b)

Şekil 5.15 10 mM ECCAT konsantrasyonunda a) farklı Cd(II) iyonu konsantrasyonlarındaki (v=70 mV/s) b) Farklı tarama hızlarındaki transferlere ait voltamogramlar (y=75 μM)

Elde edilen bu voltamogramlardan, transfere ait Galvani transfer potansiyelinin hem metal konsantrasyonundan hem de tarama hızından bağımsız olduğu görüldü. Yardımlı transferin Galvani transfer potansiyeli ($\Delta_o^w\phi^{1/2}_{Cd(ECCAT)_s^{z+}}$), 0,220±0,006 V

olarak belirlendi. Bu sonuçtan da ECCAT ligandı ile Cd(II) iyonunun yardımlı iyon transferine ait formal Galvani transfer potansiyeli ($\Delta_o^w\phi^{0/}_{Cd(ECCAT)_s^{z+}}$) 0,221±0,007 V olarak hesaplandı.

Şekil 5.15'de verilen voltamogramlardaki akım değişimleri incelendiğinde, ileri tarama pikinin metal konsantrasyonu ile değişimi doğrusal iken (Şekil 5.16a) tarama hızının karekökü ile değişiminin doğrusal olmadığı (Şekil 5.16b) görüldü. Bu değişimler, grafikler üzerinde verilen en iyi regresyon denklemleri ile doğrulandı.

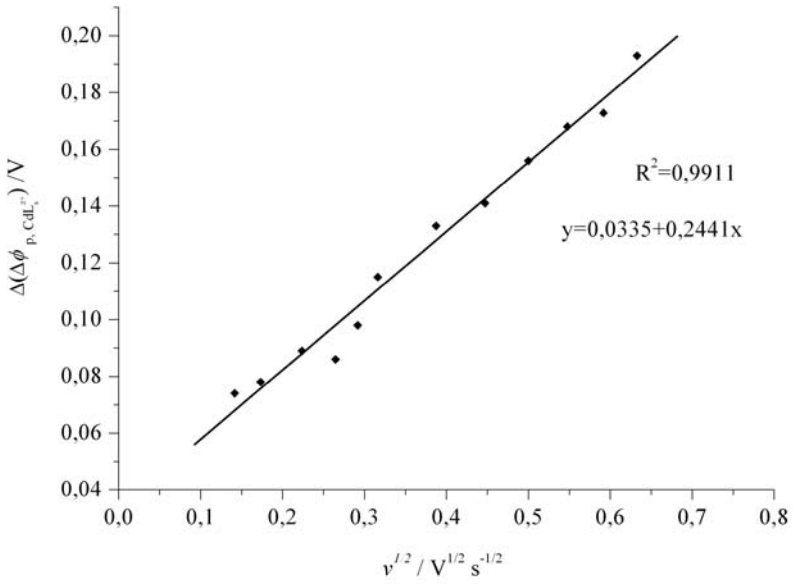


(a) **(b)**

Şekil 5.16 ECCAT ligandı ile Cd(II) iyonunun su/1,2-DCE arayüzünden yardımlı transferlerinden elde edilen voltamogramlardaki ileri pik akımının (i_p^{ileri}) a) metalin başlangıç konsantrasyonuyla b) tarama hızıyla değişimi

Şekil 5.15b incelendiğinde, tarama hızıyla pik potansiyelleri arasındaki farkın da ($\Delta(\Delta_\beta^\alpha\phi_{p,Cd(ECCAT)_s^{z+}})$) değiştiği görüldü. Pik potansiyelleri arasındaki fark ile tarama hızının karekökü arasında çizilen grafikten değişimin doğrusal olduğu belirlendi (Şekil 5.17). Transferin pik potansiyelleri arasındaki farkı belirlemek için, tarama hızının sıfır (ν=0) olduğu değer, yani y eksenini kesim noktası $\Delta(\Delta_\beta^\alpha\phi_{p,Cd(ECCAT)_s^{z+}}) = 34\pm3$ mV olarak tespit edildi. Bu değer, Pb(II) transferinde

olduğu gibi iki değerlikli bir iyonun transferine ait teorik pik farkına karşılık gelmektedir.

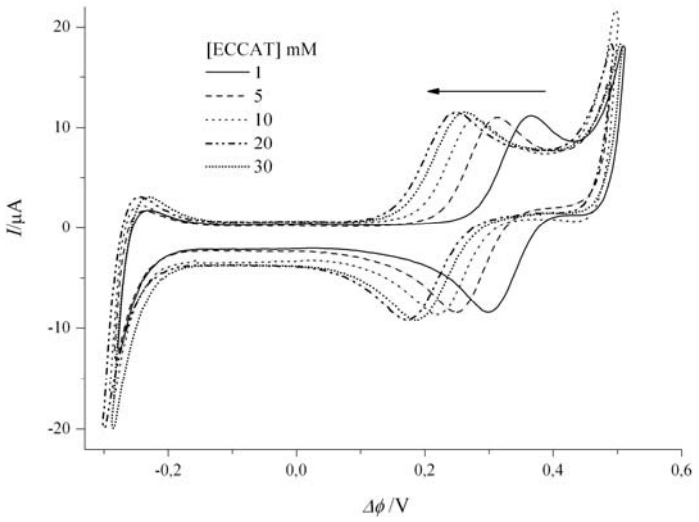


Şekil 5.17 Cd(II) iyonunun ECCAT ligandı ile yardımlı transferinde elde edilen pik potansiyelleri arasındaki farkın tarama hızıyla değişimi

Cd(II) iyonunun ECCAT ligandı ile su/1,2-DCE arayüzünden yardımlı transfer çalışmalarında elde edilen voltamogramların analizleri (pik potansiyellerindeki kayma) ve buradan elde edilen grafiklerdeki değişimler (Şekil 5.16 ve 5.17) sonucunda, Cd(II) iyonunun yardımlı transferinin yarı-tersinir karaktere (Homolka ve ark. 2000) sahip olduğu tespit edildi.

Tersinir transfer karakterizasyonuna göre farklılıklar gösteren yarı-tersinir karakterizasyon, iyon transfer kinetiğinin oldukça yavaş olduğu zaman ortaya çıkan bir sonuçtur (Reymond 1997, Kubota 2001). Bundan dolayı Cd(II) iyonunun ECCAT ligandı ile arayüz kompleksleşme reaksiyon hızının, Pb(II) iyonuna göre daha yavaş olduğu söylenebilir.

Çalışmada, yardımlı iyon transfer reaksiyonuna ait karakterizasyonun yapıldıktan sonra, ligand konsantrasyonunun etkisi incelendi; aşırı miktarda alınan ligand konsantrasyonu 1 ile 30 mM arasında değiştirildi (Şekil 5.18).



Şekil 5.18 Cd(II) iyonunun ECCAT ligandı ile yardımlı transferine aşırı ligand konsantrasyonunun etkisi (y=75 μM; *v*=50 mV/s)

Şekil 5.18'den görüldüğü gibi ligand konsantrasyonun arttırılmasıyla yardımlı iyon transferine ait Galvani transfer potansiyeli daha düşük potansiyellere kaymıştır (ok ile gösterilen yön). Daha yüksek konsantrasyonlardaki ECCAT organik fazda çözünmezken, daha düşük konsantrasyonlarda ise elde edilen transfer piki pozitif sınır ile örtüştüğünden dolayı pik analizi yapılamamıştır.

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

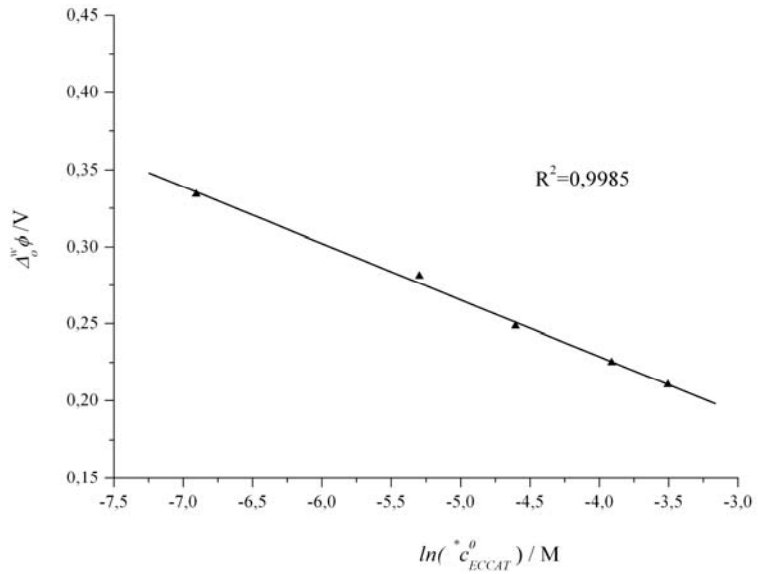
$$Cd^{2+}(aq) + s\,ECCAT(o) \rightleftharpoons Cd(ECCAT)_s^{2+}(o) \qquad (5.3.4)$$

şeklinde gösterilebilir.

Aşırı ligand konsantrasyonunda Galvani transfer potansiyelinin ligand konsantrasyonuyla değişimini veren ve TIC mekanizmasının varlığını ortaya koyan Eşitlik 5.3.5. kullanılarak (z =2), reaksiyona ait stokiyometri ve toplam oluşum sabiti hesaplandı.

$$\Delta_o^w \phi_{Cd(ECCAT)_j^{2+}}^{1/2} = \Delta_o^w \phi_{Cd^{2+}}^{0/} - \frac{RT}{2F} \ln \xi - \frac{RT}{2F} \ln \left(\sum_{j=1}^{s} \beta_j^o (c_{ECCAT}^*)^j \right) \quad (5.3.5)$$

Bölüm 1.8.2.'de ayrıntılı olarak anlatılan bu eşitlikteki yalın Cd(II) iyonunun formal Galvani transfer potansiyeli ($\Delta_o^w \phi_{Cd^{2+}}^{0/}$) 0,535 V (Lagger ve ark. 1998), su/1,2-DCE için $\xi = (D^{1,2-DCE} / D^{su})^{1/2}$ değeri 1,12 olarak ele alındı (Tomaszewski ve ark. 1999). Aşırı ligand konsantrasyonlarında belirlenen Galvani transfer potansiyeli ile ligand konsantrasyonu arasında çizilen grafik, Şekil 5.19'de verilmiştir.



Şekil 5.19 Galvani transfer potansiyelinin ECCAT konsantrasyonuna bağlılığı

TIC mekanizmasına ait eşitliğe uygun noktalar veren Şekil 5.19'daki grafiğin analizi için uygun regresyon sonuçları Eşitlik 5.3.6'da verilmiştir.

$$\Delta_o^w \phi_{Cd(ECCAT)_s^{2+}}^{1/2} = 0,0817(\pm 0,0059) - 0,0368(\pm 0,0012)\ \ln({}^*c_{ECCAT}^o) \qquad (5.3.6)$$

Eşitlik 5.3.6'den faydalanarak TIC mekanizmasını takip eden Cd(II) iyonunu ECCAT ligandı ile yardımlı transfer reaksiyonuna ait sonuçlar Çizelge 5.3'de verilmiştir.

Çizelge 5.3 Su/1,2-DCE arayüzünden ECCAT ligandı ile Cd(II) iyonunun yardımlı transferine ait termodinamik parametreler

İyon	$\Delta_o^w \phi_{Cd^{2+}}^{0'}$ (V)*	$\Delta_o^w \phi_{Cd(ECCAT)_3^{2+}}^{0'}$ (V)**	$-\Delta\Delta_o^w G^{0'}$ (kJ mol^{-1})***	stokiyometri (metal:ligand)	$\log \beta_3^o$
Cd(II)	0,535	0,221	60,46	2,89 (1:3)	15,44 (±0.07)

* Lagger ve ark. 1998
** Deneysel şartlarda belirlenen değer
*** Eşitlik 1.8.4'den 10 mM ECCAT için hesaplanmıştır.

Çizelge 5.3'den görüldüğü gibi TIC mekanizmasına uygun olarak organik fazda oluşan $Cd(ECCAT)_3^{2+}$ kompleksinin toplam oluşum sabiti ($\log \beta_3^o$) 15,44 olarak hesaplandı.

2000 yılında Katano ve ark., su/1,2-DCE arayüzünde yaptıkları deneyde Cd(II) iyonunun 5,6-difenil-3-(2-piridil)-1,2,4-triazin ile yardımlı transferinin TIC mekanizmasını takip ettiğini belirlemişlerdir. Organik fazda oluşan kompleksin stokiyometrisinin aynı şekilde 1:3 (metal:ligand) oranında belirlendiği bu çalışmada, oluşan kompleksin toplam oluşum sabiti $\log \beta_3^o$ =27,1±0,1 olarak hesaplandı. Tersinir transfer karakterine sahip bu transfer sonucunda oluşan triazin

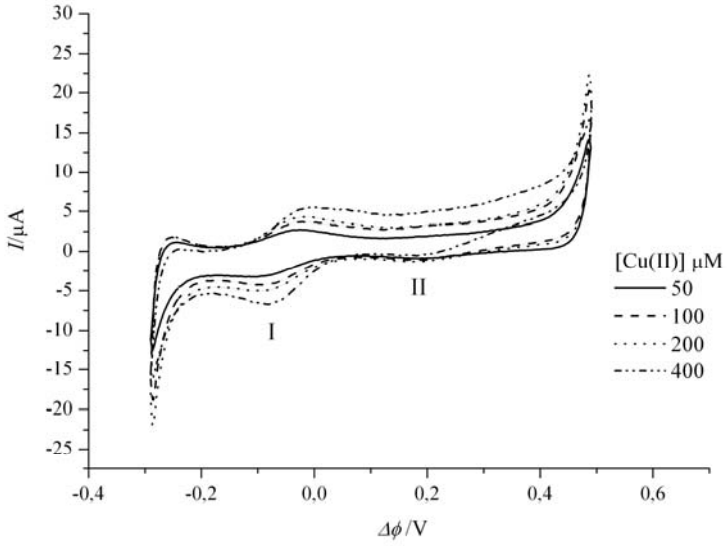
kompleksinin, ECCAT ligandının yaptığı komplekse göre daha kararlı olduğunu söylemek mümkündür. Bu kararlılık farkı, triazin bileşiklerinin tiyosemikarbazon bileşiklerine göre daha küçük yapıya sahip olmasına atfedilebilir. Çünkü, Lagger ve ark. (1998). yaptıkları çalışmada, küçük moleküllü ligandların Pb(II) ve Cd(II) gibi büyük katyonlarla daha kararlı bileşikler oluşturduklarını ifade etmişlerdir. Bununla birlikte, Lagger ve ark., kükürt içeren 12 üyeli (TTCD) ve 9 üyeli (TTCN) halkalı yapılarla su/1,2-DCE arayüzünden Cd(II) iyonunun yardımlı transferini kıyaslamışlar, TTCD ve TTCN ligandları ile oluşan yardımlı transferlerin sonucunda elde edilen 1:2 stokiyometriye sahip kompleklerinin toplam oluşum sabitlerini sırasıyla $\log \beta_2^o = 9{,}3$ ve $\log \beta_2^o = 10{,}8$ olarak hesaplanmışlardır. ECCAT ile Pb(II) iyonunun yardımlı transferine ait verilerle (Çizelge 5.2) Cd(II) iyonunun yardımlı transferine ait veriler (Çizelge 5.3) kıyaslanacak olursa, bu ligandın Cd(II) iyonu ile daha kararlı bir kompleks oluşturduğu görülür. İyonların yardımlı transferlerine neden olan Gibbs transfer enerjilerindeki ($\Delta\Delta_o^w G^{0/}$) azalmalar da bu kararlılığı doğrulamaktadır. Çünkü, su fazında daha fazla solvatize olan Cd(II) iyonunun transferine ait Gibbs enerjisindeki azalma (-60,46 j mol^{-1}) Pb(II) iyonundaki azalmadan (-42,71 j mol^{-1}) daha büyüktür.

5.3.1.3. Diğer Metal İyonlarının ECCAT ile Yardımlı Transferi

ECCAT ligandının Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının yardımlı transferlerinin yanı sıra Co(II), Ni(II), Cu(II), Hg(II) ve Zn(II) iyonlarıyla da su/1,2-DCE arayüzden yardımlı transferleri incelendi. Ancak, yapılan deneylerdeki polarizasyon aralığında Co(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonlarına ait herhangi bir transfer piki elde edilememiştir. Bu sonuç, ECCAT ligandının bu iki iyonla, polarizasyon aralığında pik verebilecek kadar Gibbs transfer enerjisindeki bir azalmaya neden olamadığını göstermiştir. Cu(II) ve Hg(II) iyonlarının yardımlı transferlerinde ise polarizasyon aralığında

çeşitli şekillerde pikler elde edildi. Ancak, farklı yorumlara sahip bu piklerin voltametrik analizi mümkün olmamıştır.

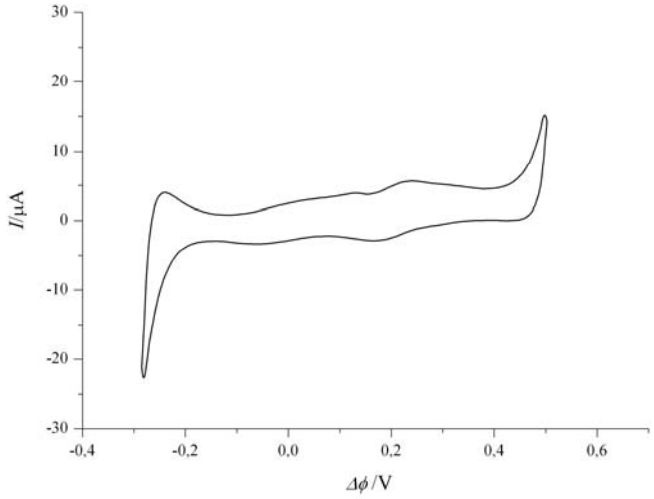
Hücre 5.4'de verilen hücrede Pb(II) yerine Cu(II) iyonu kullanıldığı zaman elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 5.20'de verilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda elde edilen bu voltamogramlarda iki adet pik elde edilmiştir. Gözlenen I numaralı pik konsantrasyondan bağımsız olarak değişirken, II numaralı pik yüksek konsantrasyonlarda daha belirgin olmaktadır. Bu pik, Stephenson ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada da elde edilmiş ve Cu(II) iyonunun organik fazda bulunan destek maddesinin anyonu olan $TPBCl^-$ iyonu ile faradayik olmayan bir iç redoks reaksiyonu sonucu oluştuğuna atfedilmiştir (2004). Ayrıca, Cheng ve Schiffrin (1997) yaptıkları çalışmada da Cu(II) iyonu için çift pik elde etmişlerdir.



Şekil 5.20 ECCAT ligandı ile Cu(II) iyonunun yardımlı transferi (v=50 mV/s)

Hg(II) iyonu için elde edilen voltamogram Şekil 5.21'de verilmiştir. Hg(II) iyonu için Katano ve ark. (2000) tarafından da elde edilen benzer voltamogram,

arayüzde ortaya çıkan adsorpsiyon piki olarak ele alınmış ve analize uygun olmadığı vurgulanmıştır.



Şekil 5.21 Hg(II) iyonunun ECCAT ligandı ile yardımlı transferinde elde edilen dönüşümlü voltamogram

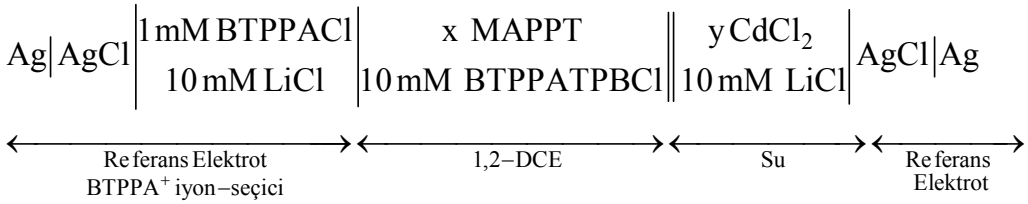
5.3.2. MAPPT ile Yardımlı İyon Transferi

MAPPT ligandının kullanıldığı su/1,2-DCE arayüzünden yardımlı iyon transfer çalışmalarında, sadece Cd(II) iyonunun yardımlı transferi dönüşümlü voltametriyle analiz edilebilmiş; Pb(II), Cu(II), Hg(II) ve Zn(II) iyonlarının verdiği pikler ise dönüşümlü voltametriyle analiz edilememiştir. Ayrıca, Co(II) ve Ni(II) iyonları için yapılan denemelerde herhangi bir pik görülmemiştir.

Elde edilen sonuçlardan, Cd(II) iyonunun MAPPT ligandı ile yardımlı transferi farklı deney şartlarında dönüşümlü voltametriyle incelendi ve aşağıda detaylı olarak açıklandı.

5.3.2.1. Cd(II) İyonunun MAPPT ile Yardımlı Transferi

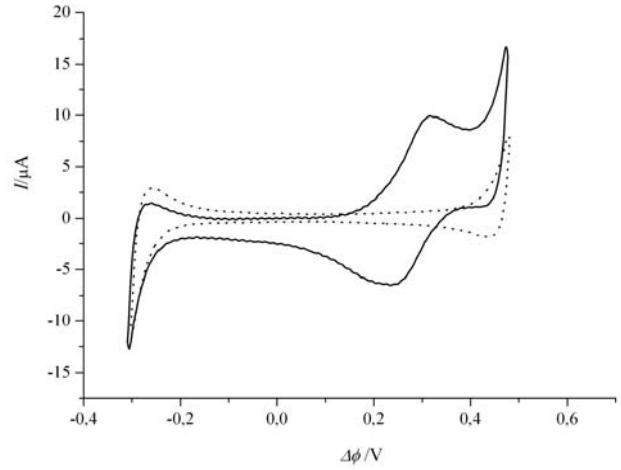
MAPPT ligandı ile Cd(II) iyonunun su/1,2-DCE arayüzünden yardımlı transferini incelemek için kullanılan elektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi Hücre 5.6'de verilmiştir.



Hücre 5.6 Cd(II) iyonunun MAPPT ligandı yardımlı transferinde kullanılan elektrokimyasal hücre (x ve y, sırasıyla ligand ve metal konsantrasyonu)

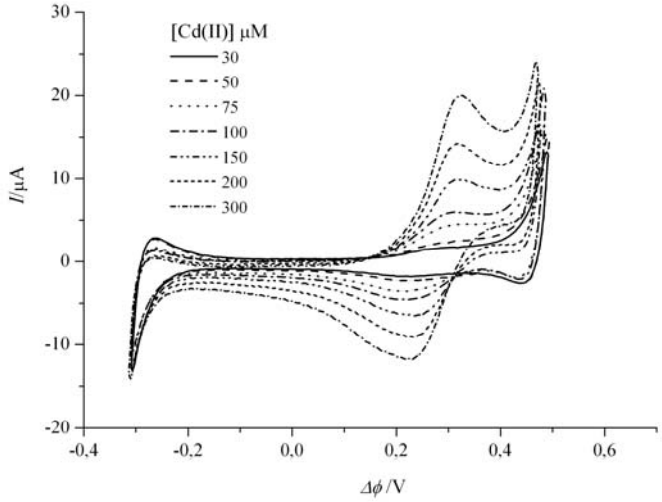
Bölüm 5.3.1.2.'de Cd(II) iyonunun ECCAT ligandı ile yardımlı transferinde olduğu gibi, Hücre 5.6'nın kullanıldığı sistemlerde de aşırı metal konsantrasyonunda yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar voltametrik analize uygun değildir. Bundan dolayı, MAPPT ligandı ile yapılan çalışmalar da aşırı ligand konsantrasyonunda gerçekleştirildi.

Aşırı ligand konsantrasyonunda elde edilen Cd(II) iyonuna ait yardımlı iyon transfer piki Şekil 5.22'de verilmiştir. Bu voltamogramdan anlaşılabileceği gibi, Cd(II) iyonunun MAPPT ligandı ile yardımlı transferi voltametrik analize uygun bir pik vermiştir. Bu pik, dönüşümlü voltametri ile detaylı olarak incelendi.

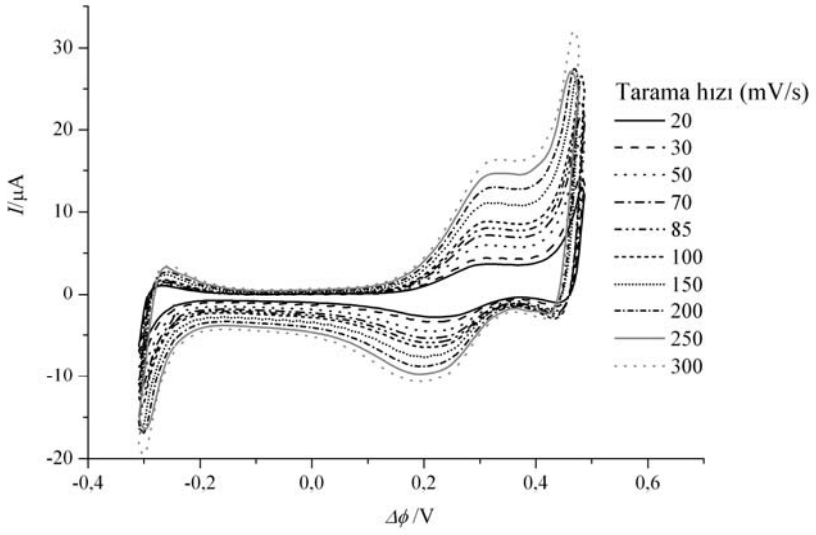


Şekil 5.22 Su/1,2-DCE arayüzünden Cd(II) iyonunun MAPPT ile yardımlı transferi ve zemin (background) voltamogramları (x=10 mM ve y=150 μM; *v*=50 mV/s)

Transfer karakterizasyonunun yapılması için yardımlı iyon transfer reaksiyonu, farklı metal konsantrasyonlarında ve farklı tarama hızlarında gerçekleştirildi. Ligand konsantrasyonunun aşırı alındığı durumda (10 mM), metal konsantrasyonu 30 ile 300 μM arasında değiştirildiği zaman elde edilen voltamogramlar Şekil 5.23'de, tarama hızı 20 ile 300 mV/s arasında değiştirildiği zaman elde edilen voltamogramlar ise Şekil 5.24'de verilmiştir.



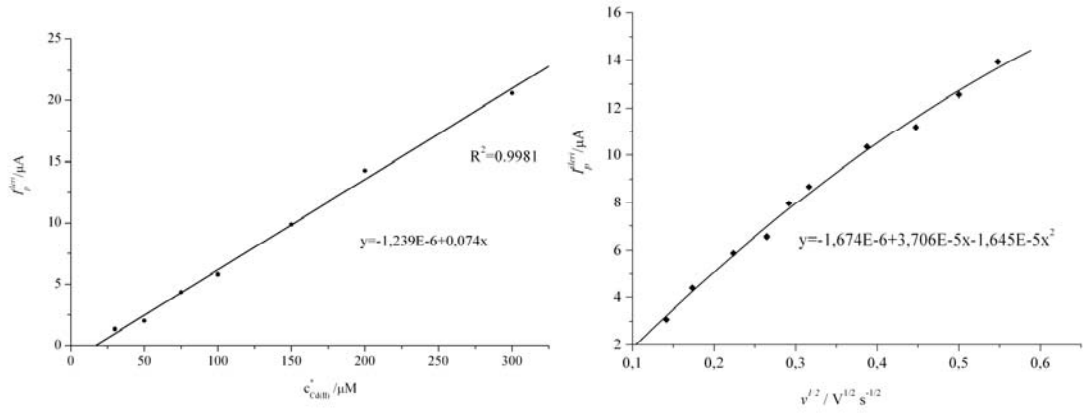
Şekil 5.23 Aşırı MAPPT konsantrasyonunda farklı Cd(II) iyonu konsantrasyonlarındaki transferlere ait voltamogramlar (x=10 mM, *v*=50 mV/s)



Şekil 5.24 Cd(II) iyonunun farklı tarama hızlarındaki yardımlı transferine ait voltamogramlar (x=10 mM; y=100 μM)

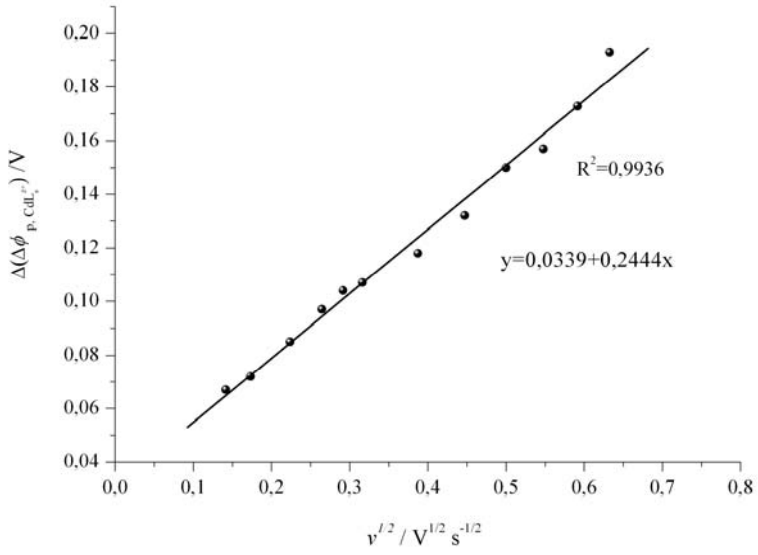
Şekil 5.23 ve 5.24'den, Cd(II) iyonunun MAPPT ligandı ile yardımlı transferine ait Galvani transfer potansiyelinin, hem metal konsantrasyonundan hem de tarama hızından bağımsız olduğu görüldü. Bu voltamogramlardan, yardımlı transferin Galvani transfer potansiyeli ($\Delta_o^w\phi^{1/2}_{Cd(MAPPT)_s^{z+}}$) 0,267±0,008 V olarak belirlendi. Bu sonuçtan da Eşitlik 1.5.32 ile transferin formal Galvani transfer potansiyelinin ($\Delta_o^w\phi^{0/}_{Cd(MAPPT)_s^{z+}}$) 0,269±0,008 V olduğu hesap edildi.

Her iki voltamogramdan elde edilen ileri tarama piklerinin metal konsantrasyonu ve tarama hızının karekökü ile değişimleri detaylı olarak incelendi. İleri tarama akımı metal konsantrasyonu ile doğrusal olarak değişirken, tarama hızının karekökü ile değişiminin doğrusal olmadığı tespit edildi. Bunlara ait grafikler ve en iyi regresyon denklemleri sırasıyla Şekil 5.25a ve 5.25b'de verilmiştir.



(a) **(b)**

Şekil 5.25 MAPPT ligandı ile Cd(II) iyonunun su/1,2-DCE arayüzünden yardımlı transferlerinden elde edilen voltamogramlardaki ileri pik akımının (i_p^{ileri}) a) metalin başlangıç konsantrasyonuyla b) tarama hızının karekökü ile değişimi

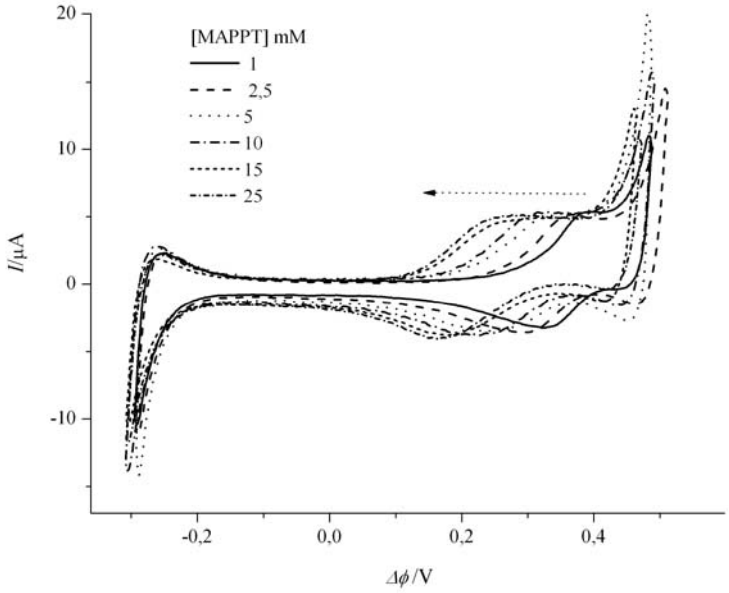


Şekil 5.26 Cd(II) iyonunun su/1,2-DCE arayüzünden MAPPT ligandı ile yardımlı transferinde elde edilen pik potansiyelleri arasındaki farkın tarama hızıyla değişimi

Yukarıda bahsedilen değişimlerin yanı sıra, Şekil 5.24'den tarama hızının artmasıyla birlikte pik potansiyelleri arasındaki farkın da ($\Delta(\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_{p,Cd(MAPPT)_s^{z+}})$) arttığı görüldü. Bu artışın, tarama hızının karekökü ile doğrusal olarak değiştiğini gösteren grafiğin (Şekil 5.26) y eksenini kesim noktası 34±5 olarak belirlendi. Bu değer, ECCAT ligandının ile Cd(II) iyonunun yardımlı transferinde olduğu gibi iki değerlikli bir iyonun tersinir transferine ait teorik pik farkına (32±2) oldukça yakındır.

Şekil 5.25 ve 5.26'daki değişimlerden anlaşılacağı gibi Cd(II) iyonunun MAPPT ligandı ile yardımlı transferine ait pikler yarı-tersinir karaktere sahiptir. Bundan dolayı, bu transfer pikine bağlı olarak Cd(II) iyonunun difüzyon katsayısının hesaplanması yapılamamıştır.

Bu çalışma sonucunda, Cd(II) iyonunun yardımlı iyon transfer reaksiyonuna ait karakterizasyonun yapılmasından sonra, ligand konsantrasyonunun etkisi de incelendi. Bunun için, yardımlı transfer reaksiyonu, 1 ile 25 mM ligand konsantrasyonlarında gerçekleştirildi (Şekil 5.27).



Şekil 5.27 Cd(II) iyonunun MAPPT ligandı ile yardımlı transferine aşırı ligand konsantrasyonunun etkisi (y=100 μM; *v*=50 mV/s)

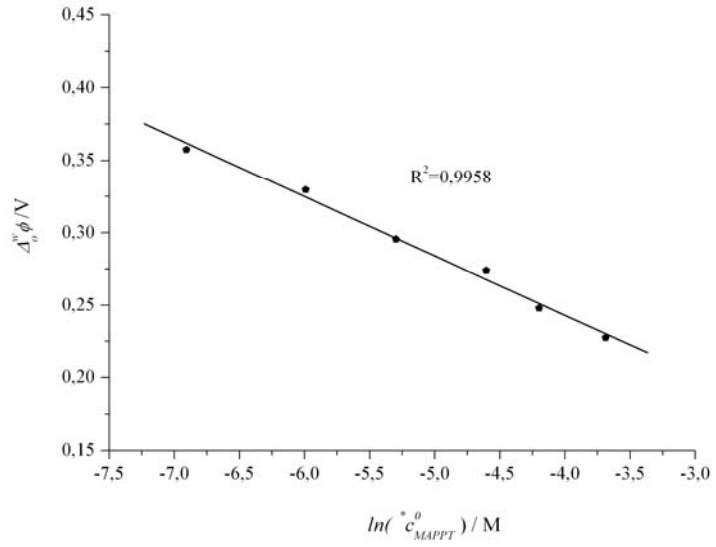
Ligand konsantrasyonunun artmasıyla birlikte Galvani transfer potansiyeli, ok ile gösterilen yönde daha düşük değerlere kaymaktadır. Ayrıca, bu değişim esnasında pik akımlarının değişmemesi, yardımlı iyon transfer reaksiyonunun Cd(II) iyonunun difüzyonuyla sınırlandırıldığını da doğrulamıştır.

Bölüm 5.1.'de dağılma katsayısı, deneysel olarak 2,93 ve teorik olarak 3.18 belirlenen MAPPT ligandının hidrofobik olmasından dolayı, yardımlı iyon transfer reaksiyonunun TIC mekanizmasına göre gerçekleştiği düşünüldü. Bundan dolayı, TIC mekanizmasına ait eşitlik (Çizelge 1.2) kullanılarak, bu mekanizmanın varlığı doğrulandı. Buna göre,

$$Cd^{2+}(aq) + s\,MAPPT(o) \rightleftarrows Cd(MAPPT)_s^{2+}(o) \qquad (5.3.7)$$

şeklinde gösterilebilen yardımlı iyon transfer reaksiyonunun, ligand konsantrasyonu taramasında elde edilen Galvani transfer potansiyelleri, Eşitlik 5.3.8'de kullanıldı. Bunun sonucunda, Galvani transfer potansiyeli ile ligand konsantrasyonu arasında çizilen grafik Şekil 5.28'de verilmiştir.

$$\Delta_o^w\phi_{Cd(MAPPT)_j^{2+}}^{1/2} = \Delta_o^w\phi_{Cd^{2+}}^{0'} - \frac{RT}{2F}\ln\xi - \frac{RT}{2F}\ln\left(\sum_{j=1}^{s}\beta_j^o(c_{MAPPT}^*)^j\right) \qquad (5.3.8)$$



Şekil 5.28 Galvani transfer potansiyelinin ligand konsantrasyonuyla değişimi

Cd(II) iyonunun formal Galvani transfer potansiyeli ($\Delta_o^w\phi_{Cd^{2+}}^{0'}$) 0,535 V (Lagger ve ark. 1998), su/1,2-DCE için $\xi = (D^{1,2-DCE} / D^{su})^{1/2}$ değeri 1,12 olarak ele alındı (Tomaszewski ve ark. 1999). TIC mekanizmasına ait eşitliğe uygun noktalar veren Şekil 5.28'deki grafiğin analizi sonucu elde edilen regresyon eşitliği, Eşitlik 5.3.9'da verilmiştir.

$$\Delta_o^w\phi_{Cd(MAPPT)_s^{2+}}^{1/2} = 0,0794(\pm 0,0099) - 0,0409(\pm 0,0019)\ \ln(^*c_{MAPPT}^o) \qquad (5.3.9)$$

Bu eşitlikten faydalanarak TIC mekanizmasını takip ettiği görülen Cd(II) iyonunun MAPPT ligandı ile yardımlı transfer reaksiyonuna ait sonuçlar Çizelge 5.4'de verilmiştir.

Çizelge 5.4 Su/1,2-DCE arayüzünden MAPPT ligandı ile Cd(II) iyonunun yardımlı transferine ait termodinamik parametreler

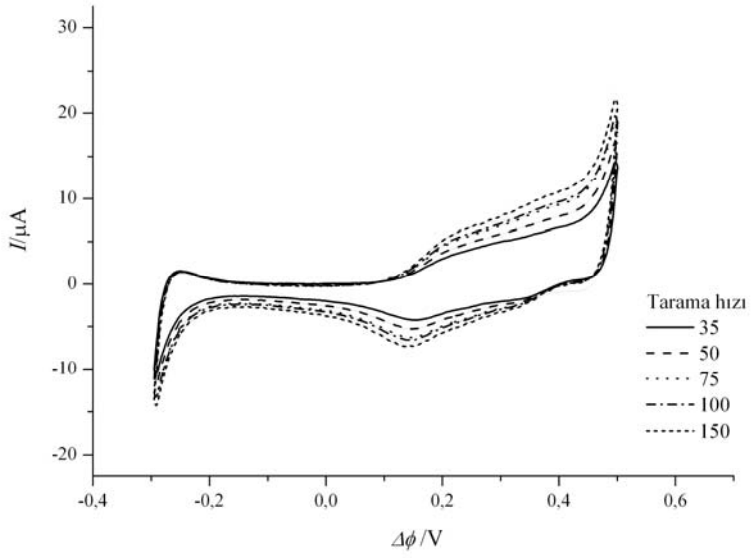
İyon	$\Delta_o^w\phi_{Cd^{2+}}^{0'}$ (V)*	$\Delta_o^w\phi_{Cd(MAPPT)_3^{2+}}^{0'}$ (V)**	$-\Delta\Delta_o^wG^{0'}$ (kJ mol^{-1})***	stokiyometri (metal:ligand)	$\log\beta_3^o$
Cd(II)	0,535	0,269	51,33	3,22 (1:3)	15,46 (±0,11)

* Lagger ve ark. 1998
** Deneysel şartlarda belirlenen değer
*** Eşitlik 1.8.4'den 10 mM MAPPT için hesaplanmıştır.

Çizelge 5.4'den görüldüğü gibi TIC mekanizmasına uygun olarak gerçekleşen iyon transfer reaksiyonu sonucunda, organik fazda oluşan $Cd(MAPPT)_3^{2+}$ kompleksinin toplam oluşum sabiti ($\log\beta_3^o$) 15,52 olarak hesaplandı. Bu sonuç, Bölüm 5.3.1.2.'de verilen, ECCAT ligandının Cd(II) iyonu ile yardımlı transferinde elde edilen sonuçlarla karşılaştırılırsa, aynı mekanizma ile aynı stokiyometriye sahip Cd(II) komplekslerinin oluştuğu görülebilir.

5.3.2.2. Diğer Metal İyonlarının MAPPT ile Yardımlı Transferi

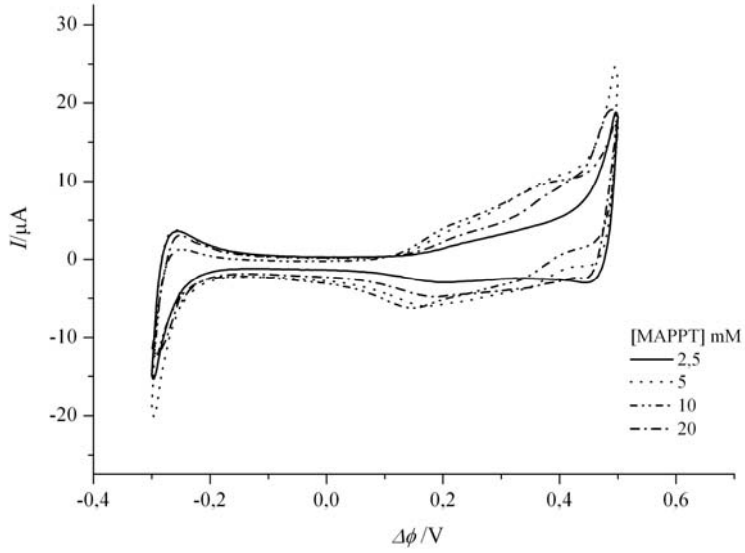
Su/1,2-DCE arayüzünden geçiş metallerinin yardımlı transferini elde etmek için MAPPT ligandı ile kullanıldığında elde edilen sonuçlar ile ECCAT ligandı kullanıldığı zaman elde edilen sonuçlar (Bölüm 5.3.1.3.) birbirine oldukça yakındır. Bunlar arasındaki en büyük fark Pb(II) iyonunda ortaya çıkmıştır. ECCAT ligandı ile tersinir karaktere sahip bir transfer piki veren Pb(II) iyonunun, MAPPT ligandı ile verdiği farklı tarama hızlarındaki yardımlı transfer piki Şekil 5.29'da verilmiştir.



Şekil 5.29 10 mM MAPPT konsantrasyonunda farklı tarama hızlarında Pb(II) iyonunun su/1,2-DCE arayüzünden yardımlı transferi

Şekil 5.29'da görülen voltamogramdaki transfer pikine benzer bir pik Cheng ve Schiffrin (1997) tarafından da elde edilmiştir. Birbirine çok yakın transfer potansiyellerine sahip farklı türlerin (farklı stokiyometriye sahip) eş zamanlı transferi ile ortaya çıkan bu sonucun analizinin mümkün olmadığını belirtmişlerdir. Diğer

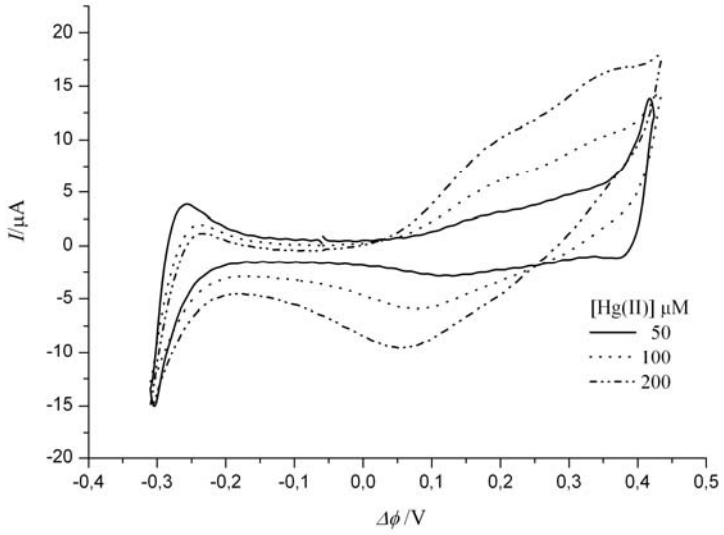
taraftan, Kakiuchi ve Senda (1991), bu transfer pikine benzer bir pik elde ettikleri çalışmada, transfer pikini farklı metal:ligand oranlarında çalışarak örtüşen pikleri birbirinden ayırt etmişler ve ayırt edilen piklerin analizlerini yapmışlardır. Özellikle, bu piklerin ayırt edilmesinin aşırı metal konsantrasyonunda sağlanabileceğini vurgulamışlardır. Araştırmamızda, MAPPT ile Pb(II) iyonunun yardımlı transferinde ohmik bozulmadan dolayı aşırı metal konsantrasyonlarında çalışma yapılamamıştır. Aşırı ligand konsantrasyonu değiştirilerek farklı metal:ligand oranlarında çalışmalar ise yapılabilmiş ve elde edilen voltamogramlar Şekil 5.30'da verilmiştir. Ligand konsantrasyonu 2,5 ile 20 mM aralığında değiştirilmesine rağmen, aynı anda birden fazla stokiyometriyle transfer olduğu düşünülen Pb(II) iyonunun MAPPT ligandı ile yardımlı transferine ait pikler yeterince birbirinden ayırt edilemediği için detaylı olarak çalışılamamıştır.



Şekil 5.30 Pb(II) iyonunun yardımlı transferine ligand konsantrasyonu etkisi

MAPPT ligandı Cd(II) ve Pb(II) iyonunun yanı sıra, Cu(II), Hg(II) ve Zn(II) iyonlarıyla da farklı yapıya sahip transfer pikleri vermiştir. Cu(II) iyonuyla verdiği

yardımlı iyon transfer çalışması, ECCAT ligandındaki ile aynı karaktere sahip voltamogram verirken, Zn(II) iyonu ile tersinmez pik vermiştir. Hg(II) iyonuna ait yardımlı transfer piki ise Şekil 5.31'de verilmiştir. Konsantrasyonun arttırılması ile daha belirgin hale gelen transfer, Pb(II) iyonunun transferinde olduğu gibi voltametrik analizi yapılamayan çift pik içermektedir. Co(II) ve Ni(II) iyonu için yapılan yardımlı transfer çalışmalarında ise herhangi bir pik elde edilememiştir.



Şekil 5.31 MAPPT ligandı ile su/1,2-DCE arayüzünden Hg(II) iyonunun farklı konsantrasyonlardaki transferine ait voltamogramlar

5.3.3. ECCAPT ile Yardımlı İyon Transferi

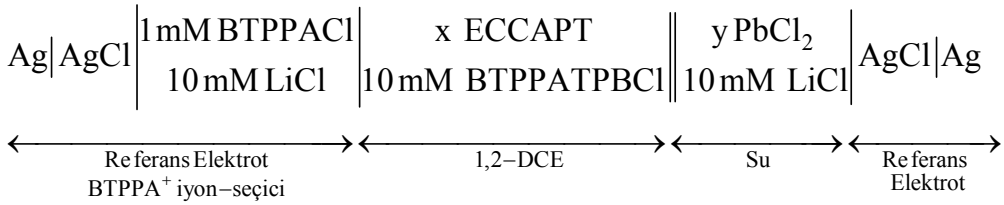
Su/1,2-DCE arayüzünde ECCAPT ligandı ile Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının yardımlı transferleri ECCAT ligandında olduğu gibi dönüşümlü voltametriyle analiz edilebilmiştir. Ancak, ECCAT ligandı ile elde edilen Pb(II) iyonunu transferi tersinir

karaktere sahipken, ECCAPT ile elde edilen yardımlı transferin yarı tersinir olduğu tespit edilmiştir. Cd(II) iyonunun yardımlı transferi ise her iki ligandın kullanıldığı çalışmada da yarı tersinir karaktere sahiptir. Cu(II), Hg(II) ve Zn(II) iyonlarının ECCAPT ile verdiği pikler ise dönüşümlü voltametriyle analiz edilememiş, Co(II) ve Ni(II) iyonları için yapılan denemelerde ise herhangi bir pik görülmemiştir.

Voltametrik olarak analize uygun pik veren Pb(II) ve Cd(II) iyonunun ECCAPT ligandı ile yardımlı transferleri farklı deney şartlarında dönüşümlü voltametri ile incelenmiş ve aşağıdaki başlıklar altında açıklanmıştır.

5.3.3.1. Pb(II) İyonunun ECCAPT ile Yardımlı Transferi

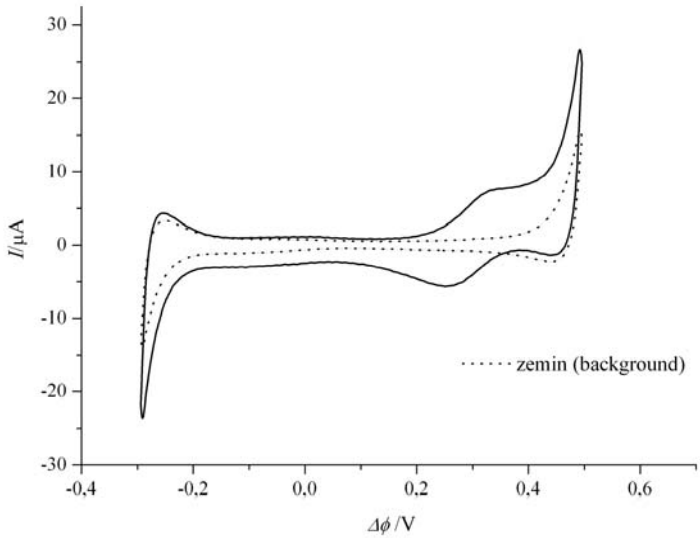
Organik faza ECCAPT ligandı ilave edilerek, su/1,2-DCE arayüzünden Pb(II) iyonunun yardımlı transferinde kullanılan elektrokimyasal hücre şematik olarak Hücre 5.7'de verilmiştir.



Hücre 5.7 Su/1,2-DCE arayüzünden Pb(II) iyonunun yardımlı transferinde kullanılan elektrokimyasal hücrenin şematik gösterilişi
(x ve y sırasıyla ligand ve metal konsantrasyonunu ifade etmektedir.)

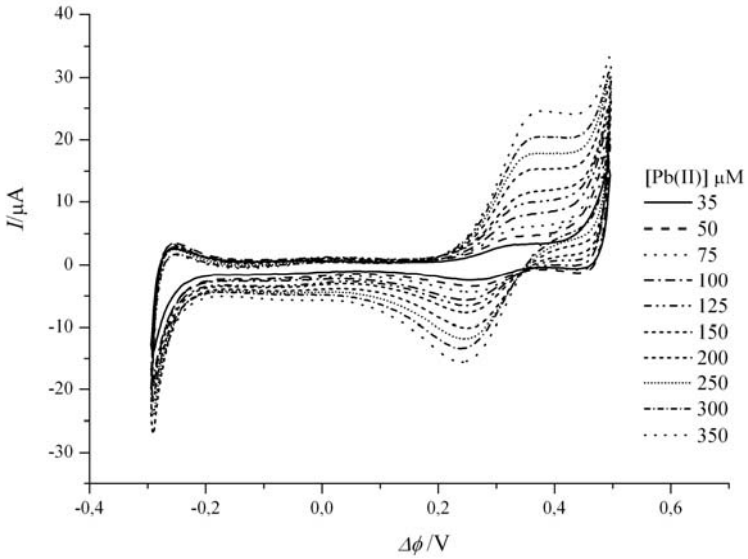
Çalışmamızda kullanılan diğer ligandlarda olduğu gibi, ECCAPT ligandında da aşırı metal konsantrasyonlarında yapılan çalışmalarda elde edilen pikler gerekli

analizlere uygun olarak elde edilememiştir. Bundan dolayı, Hücre 5.7 ile yapılan çalışmalar aşırı ligand konsantrasyonunda gerçekleştirilmiş ve elde edilen yardımlı iyon transfer piki Şekil 5.32'de verilmiştir. Voltametrik analize uygun pik veren bu hücre kullanılarak Pb(II) iyonunun ECCAPT ligandı ile yardımlı transferi detaylı olarak incelendi.



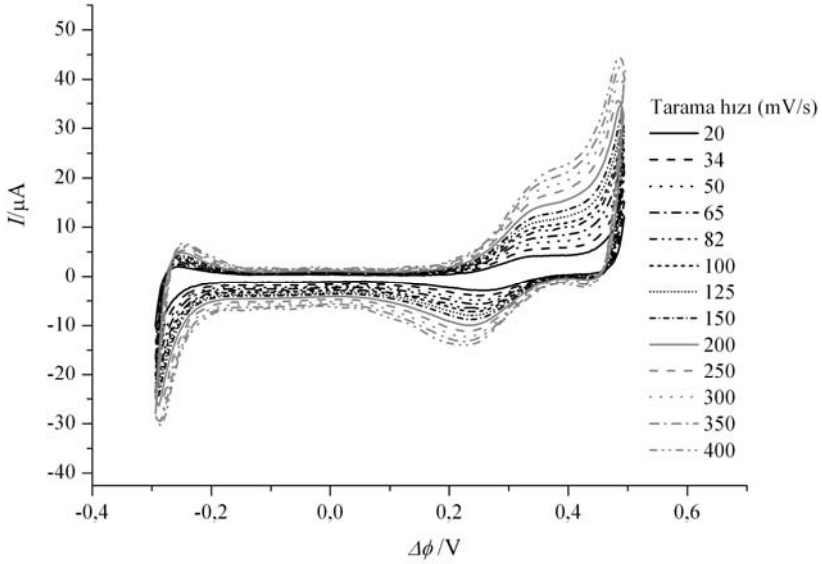
Şekil 5.32 Pb(II) iyonunun su/1,2-DCE arayüzünden ECCAPT ile yardımlı transferi (x=10 mM ve y=100 μM; *v*=100 mV/s)

Pb(II) iyonunun ECCAPT ile yardımlı transferi farklı tarama hızlarında ve farklı metal konsantrasyonlarında gerçekleştirildi. Bunun için, ligand konsantrasyonun aşırı alınıp (10 mM) metal konsantrasyonu 35 ile 350 μM arasında değiştirildi (Şekil 5.33).



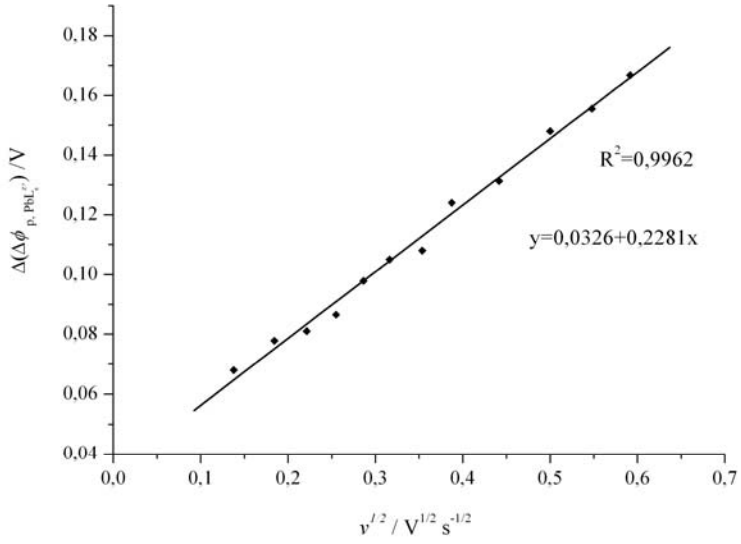
Şekil 5.33 Farklı Pb(II) konsantrasyonlarındaki voltamogramlar (x=10 mM; *v*=100 mV/s)

Pb(II) iyonunun yardımlı transferinin 20 ile 400 mV/s arasındaki tarama hızların ait dönüşümlü voltamogramlar Şekil 5.34'de verilmiştir.



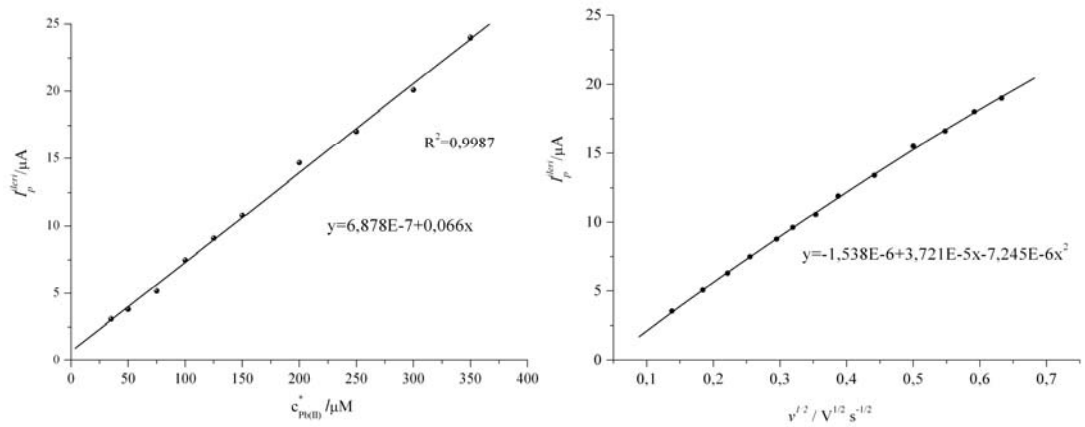
Şekil 5.34 Pb(II) iyonunun ECCAPT ligandı ile farklı tarama hızlarındaki yardımlı transferi (x=10 mM; y=100 μM)

ECCAPT ligandının kullanıldığı zaman elde edilen Pb(II) iyonunun yardımlı transferine ait piklerin karakterizasyonunu yapmak için, Şekil 5.33 ve 5.34'deki voltamogramlardan faydalanıldı. Her iki şekilden görüldüğü gibi, hem metal konsantrasyonundan hem de tarama hızından bağımsız olan yardımlı iyon transferinin, Galvani transfer potansiyeli ($\Delta_o^w\phi^{1/2}_{Pb(ECCAPT)_s^{z+}}$) 0,295±0,002 V olarak belirlendi. Elde edilen bu değer Eşitlik 1.5.32'de kullanılarak, Pb(II) iyonunun yardımlı iyon transferine ait formal Galvani transfer potansiyeli ($\Delta_o^w\phi^{0/}_{Pb(ECCAPT)_s^{z+}}$) 0,296±0,002 V olarak hesaplandı. Bunların yanı sıra, voltamogramlar incelendiğinde her iki durumda da, tarama hızıyla pik potansiyelleri arasındaki farkın da ($\Delta(\Delta^{\alpha}_{\beta}\phi_{p,Pb(ECCAPT)_s^{z+}})$) değiştiği görülmektedir. Yarı-tersinir sistemlerde görülen bu değişim için Katano ve ark.(2000) tarafından da gerçekleştirilen ve pik potansiyelleri arasındaki fark ile tarama hızının karekökü arasında çizilen grafikten değişimin doğrusal olduğu belirlendi (Şekil 5.35). Transferin pik potansiyelleri arasındaki farkı ($\Delta(\Delta^{\alpha}_{\beta}\phi_{p,Pb(ECCAPT)_s^{z+}})$) belirlemek için, tarama hızının sıfır (v=0) olduğu değer, yani y eksenini kesim noktası 33±2 mV olarak tespit edildi. Bu değer, iki değerlikli bir iyonun transferine ait teorik pik farkına karşılık gelmektedir (Katano ve Senda 1999).



Şekil 5.35 Pb(II) iyonunun ECCAPT ligandı ile yardımlı transferinde elde edilen pik potansiyelleri arasındaki farkın tarama hızıyla değişimi

Şekil 5.33 ve 5.34'de verilen dönüşümlü voltamogramların analizi sonucunda, ileri pik akımı (i_p^{ileri}) ile metal konsantrasyonu ve tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) arasında çizilen grafikler Şekil 5.36'da verilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde, ileri tarama pikinin metal konsantrasyonu ile değişimi doğrusal iken (Şekil 5.36a) tarama hızının karekökü ile değişiminin doğrusal olmadığı (Şekil 5.36b) görüldü. Grafiklere ait en iyi regresyon denklemleri grafikler üzerinde verilmiştir.



(a) **(b)**

Şekil 5.36 ECCAPT ligandı ile Pb(II) iyonunun su/1,2-DCE arayüzünden yardımlı transferlerinden elde edilen voltamogramlardaki ileri pik akımının (i_p^{ileri}) a) metalin başlangıç konsantrasyonuyla b) tarama hızının karekökü ile değişimi

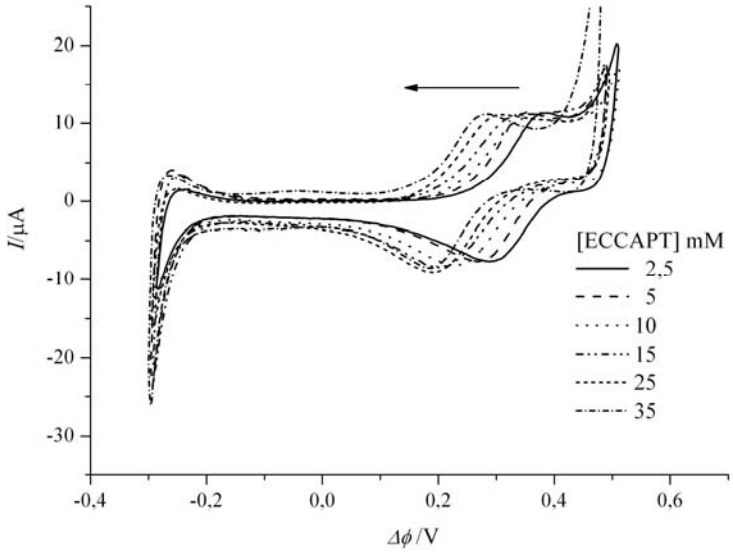
Şekil 5.33 ve 5.34'deki voltamogramlar ve bunların analizlerinden elde edilen Şekil 5.35 ve Şekil 5.36'daki değişimler sonucunda, Pb(II) iyonunun ECCAPT ile su/1,2DCE arayüzünden yardımlı transfer reaksiyonunun yarı-tersinir karaktere sahip olduğu tespit edildi.

Burada elde edilen sonuçlarla, Bölüm 5.3.1.'de verilen ECCAT ligandının Pb(II) iyonu ile tersinir yardımlı iyon transferine ait sonuçlar karşılaştırıldığında, en dikkat çekici farklılığın aynı şartlarda (metal ve ligand konsantrasyonu, tarama hızı) elde edilen ileri tarama pik akımlarında olduğu görülür. ECCAPT ligandının

kullanıldığı sistemin daha düşük değerlere sahip olmasıyla görülen bu farklılık, tersinir ve yarı–tersinir karaktere sahip transferlerde beklenen bir değişimdir.

Kimyasal yapıları oldukça yakın olan bu iki ligand arasındaki bu sonuç, ECCAPT ligandının Pb(II) iyonun ile verdiği kompleksleşme reaksiyonunun daha yavaş olduğunu göstermektedir. Çünkü, sıvı/sıvı arayüz çalışmalarında gerçekleşen yardımlı iyon transfer reaksiyonlarında görülen tersinir karakterizasyondan sapmanın nedeni, ortamdaki kompleksleşme reaksiyon kinetiğinin daha yavaş olmasına atfedilir (Reymond 1997).

Pb(II) iyonunun su/1,2-DCE arayüzünde ECCAPT ile yardımlı iyon transfer reaksiyonuna ligand konsantrasyonunun etkisi detaylı olarak incelendi. Metale göre aşırı miktarda alınan ligand konsantrasyonu, 2,5 ile 35 mM arasında değiştirildi (Şekil 5.37).



Şekil 5.37 Pb(II) iyonunun ECCAPT ligandı ile yardımlı transferine aşırı ligand konsantrasyonunun etkisi (y=100 μM; *v*=100 mV/s)

Bölüm 5.3.1.1.'de açıklanan yardımlı iyon transferlerinde olduğu gibi, ligand konsantrasyonun arttırılmasıyla yardımlı iyon transfer pikinin daha düşük Galvani potansiyel değerlerine kaydığı görüldü (ok ile gösterilen yön). Bu sonuç ligandın, yardımlı iyon transferine eşlik ettiğini göstermektedir. Çünkü metal iyonunun transferine ait serbest enerjiyi düşüren ligandın konsantrasyonunun artması, transferin daha düşük enerjili (dolayısıyla daha düşük potansiyelli) durumlarda gerçekleşmesine neden olur (Zhan ve ark. 2002).

Bölüm 5.1.'de, dağılma katsayısı 6,59±0,71 olarak belirlenen ECCAPT ligandının su fazındaki çözünürlüğü ihmal edilebilecek seviyede olduğundan, Pb(II) iyonunun yardımlı iyon transfer reaksiyonunun da TIC mekanizmasına göre gerçekleştiği düşünüldü. Bundan dolayı, yardımlı iyon transfer reaksiyonu aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.

$$\mathrm{Pb^{2+}(w) + s\,ECCAPT(o) \rightleftharpoons Pb(ECCAPT)_s^{2+}(o)} \qquad (5.3.10)$$

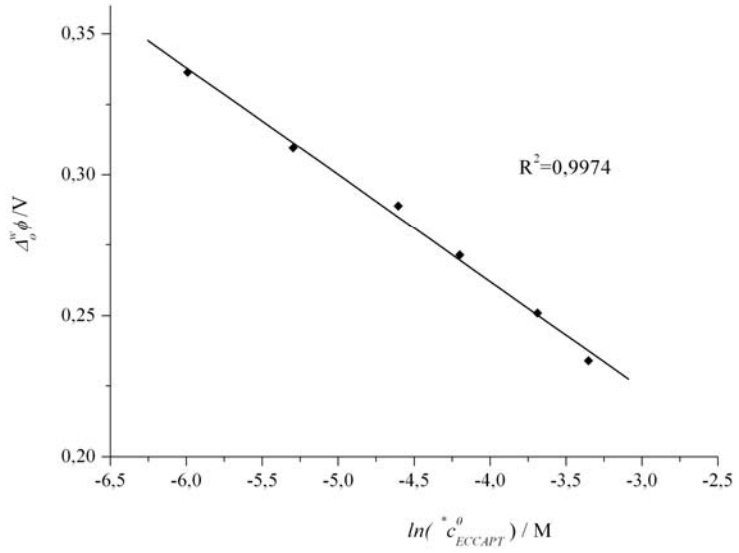
Pb(II) iyonun su/1,2-DCE arayüzünden ECCAT ligandı ile yardımlı transferinin TIC mekanizmasına uyduğu, Eşitlik 5.3.11 kullanılarak doğrulandı.

$$\Delta_o^w \phi^{1/2}_{Pb(ECCAPT)_j^{2+}} = \Delta_o^w \phi^{0'}_{Pb^{2+}} - \frac{RT}{2F}\ln\xi - \frac{RT}{2F}\ln\left(\sum_{j=1}^{s}\beta_j^o (c^*_{ECCAPT})^j\right) \qquad (5.3.11)$$

Bölüm 1.8.2.'de ayrıntılı olarak ele alınan bu eşitlikteki yalın Pb(II) iyonuna ait formal Galvani transfer potansiyeli ($\Delta_o^w \phi^{0'}_{Pb^{2+}}$) 0,505 V olarak alınırken, $\xi = (D^{1,2-DCE}/D^{su})^{1/2}$ terimi su/1,2-DCE için 1,12 olarak alındı (Lagger ve ark 1998).

Şekil 5.37'de görülen voltamogramlardaki değişimleri değerlendirmek için, Eşitlik 5.3.11'e göre, ligand konsantrasyonu ile Galvani transfer potansiyeli arasında grafik çizildi (Şekil 5.38). TIC mekanizmasına ait eşitliğe uygun noktalar verdiği görülen bu grafiğin analizinden elde edilen regresyon eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$\Delta_o^w \phi^{1/2}_{Pb(ECCAPT)_s^{2+}} = 0{,}1102(\pm 0{,}0063) - 0{,}0380(\pm 0{,}0014)\ \ln({}^{*}c^o_{ECCAPT}) \quad (5.3.12)$$



Şekil 5.38 Pb(II) iyonunun yardımlı transferine ait Galvani transfer potansiyellerinin ECCAPT konsantrasyonuna bağlılığı

Eşitlik 5.3.11 ve Eşitlik 5.3.12'nin birleştirilmesiyle, TIC mekanizması sonucu organik fazda oluşan kompleksin stokiyometrisi ve toplam oluşum sabitleri hesaplandı. Bu değerler Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.5 Su/1,2-DCE arayüzünden ECCAPT ligandı ile Pb(II) iyonunun yardımlı transferine ait termodinamik parametreler

İyon	$\Delta_o^w\phi^{0'}_{Pb^{2+}}$ (V)*	$\Delta_o^w\phi^{0'}_{Pb(ECCAPT)_3^{2+}}$ (V)**	$-\Delta\Delta_o^wG^{0'}$ (kJ mol^{-1})***	stokiyometri (metal:ligand)	log β_3^o
Pb(II)	0,505	0,296	40,33	2,99 (1:3)	13,44 (±0,08)

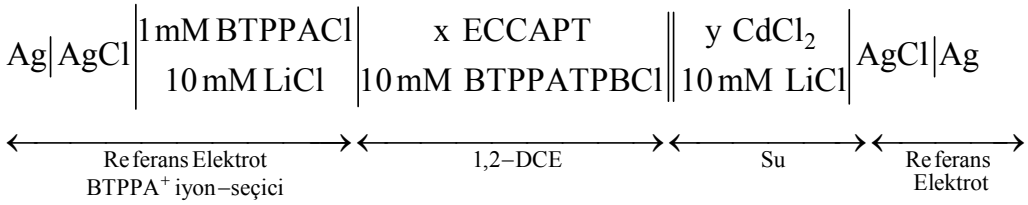
* Lagger ve ark. 1998
** Deneysel şartlarda belirlenen değer
*** Eşitlik 1.8.4'den 10 mM ECCAPT için hesaplanmıştır.

TIC mekanizmasını takip ettiği doğrulanan iyon transfer reaksiyonu sonucunda organik fazda 1:3 stokiyometride oluşan $Pb(ECCAPT)_3^{2+}$ kompleksinin toplam

oluşum sabiti ($\log \beta_3^o$) 13,44 olarak hesaplandı. Pb(II) iyonunun Gibbs transfer enerjisinde görülen azalma ise 40,33 kj/mol olarak belirlendi. Bu değerler, ECCAT ligandı ile elde edilen Pb(II) iyonunun transferindeki sonuçlarla karşılaştırılırsa, her iki parametredeki değişimler birbiriyle uyum içindedir. Çünkü, toplam oluşum sabiti daha büyük olan (14,03) ECCAT ligandına ait yardımlı transferin formal Galvani transfer potansiyeli de daha düşük değere (0,283) sahiptir. Bu da dolayısıyla transferin Gibbs enerjisindeki değişime yansımaktadır. 2006 yılında Ferreira ve ark., 2,8-ditiya[9],(2,9)-1,10-fenantirolifan (DFF) kullanarak su/1,2-DCE arayüzünde gerçekleştirdikleri Pb(II) yardımlı iyon transferinde, organik fazda oluşan 1:2 stokiyometriye sahip kompleksinin toplam oluşum sabitini 18,9 olarak belirlemişlerdir. Bu sonuca göre, 1,2-DCE fazında ECCAT ve ECCAPT ligandlarının oluşturduğu komplekslerin, DFF ligandının oluşturduğu komplekse göre daha az kararlı oldukları görülmüştür.

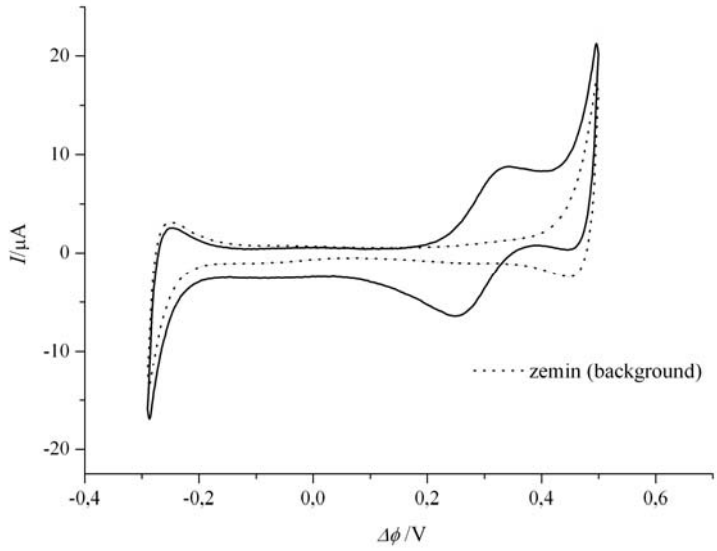
5.3.3.2. Cd(II) İyonunun ECCAPT ile Yardımlı Transferi

Cd(II) iyonunun ECCAPT ligandı ile su/1,2-DCE arayüzünden yardımlı transferinde kullanılan hücre şematik olarak Hücre 5.8'de verilmiştir.



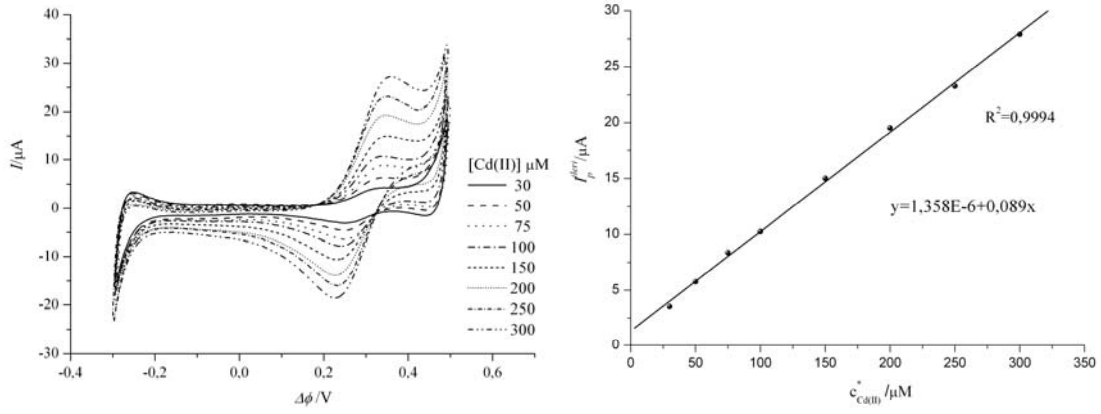
Hücre 5.8 ECCAPT ile Cd(II) iyonunun yardımlı transferinde kullanılan elektrokimyasal hücrenin şematik gösterilişi
(x ve y sırasıyla ligand ve metal konsantrasyonu temsil etmektedir)

Bu çalışmada, Pb(II) iyonun transferinde olduğu gibi aşırı metal konsantrasyonunda gerçekleştirilen deneylerde voltametrik analize uygun pikler elde edilememiştir. Bundan dolayı, Şekil 5.39'da verilen ve aşırı ligand konsantrasyonunda elde edilen Cd(II) iyonunun yardımlı iyon transfer piki, farklı metal konsantrasyonlarında ve tarama hızlarında yapılan çalışmalarla incelendi.



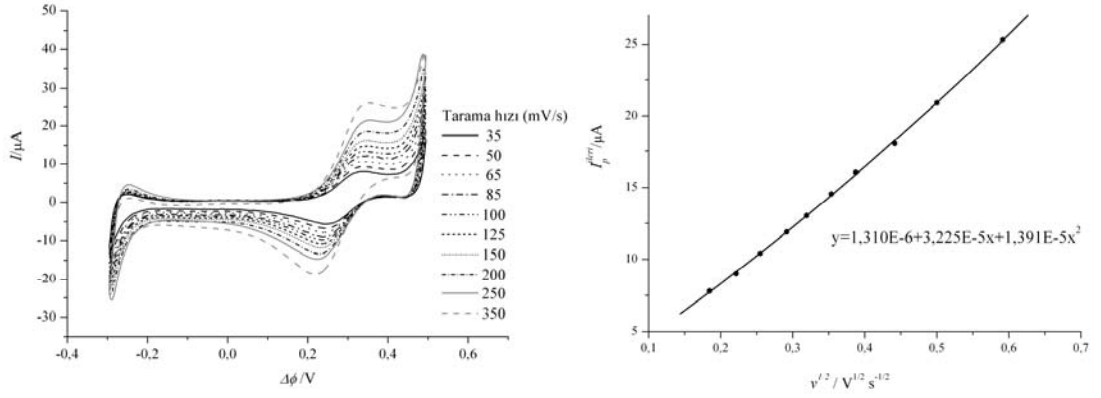
Şekil 5.39 Cd(II) iyonunun ECCAPT ile yardımlı transferi ve background voltamogramları (x=10mM ve y=100 μM; *v*=65 mV/s)

10 mM ECCAPT ligandı içeren organik fazın kullanıldığı su/1,2-DCE arayüzünden Cd(II) iyonunun yardımlı transferi, metal konsantrasyonu 30 ile 300 μM ve tarama hızı 35 ile 350 mV/s arasında değiştirilerek dönüşümlü voltametri ile incelendi. Elde edilen voltamogramlar ve voltamogramlardaki ileri pik akımlarında gerçekleşen değişimlere ait grafikler sırasıyla Şekil 5.40 ve 5. 41'de verilmiştir.



(a) **(b)**

Şekil 5.40 10 mM ECCAPT konsantrasyonunda Cd(II) iyonunun yardımlı transferinin; a) Farklı metal konsantrasyonlarındaki voltamogramları (v=65 mV/s) b) Voltamogramlardaki ileri pik akımlarının metal konsantrasyonu ile değişimi

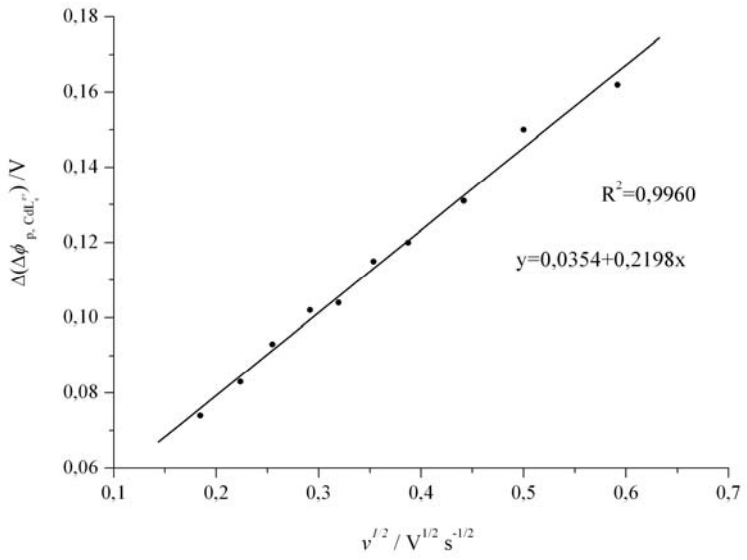


(a) **(b)**

Şekil 5.41 Cd(II) iyonunun su/1,2-DCE arayüzünden yardımlı transferinin; a) Farklı tarama hızlarındaki voltamogramları ($c^*_{Cd(II)}$ = 100 µM) b) Voltamogramlardaki ileri pik akımlarının tarama hızıyla değişimi

Elde edilen bu voltamogramlar incelendiğinde, transfere ait Galvani transfer potansiyelinin hem metal konsantrasyonundan hem de tarama hızından bağımsız olduğu görüldü. Bunun sonucunda, ECCAPT ligandı ile Cd(II) iyonunun su/1,2-DCE

arayüzünden yardımlı transferinin Galvani transfer potansiyeli ($\Delta_o^w \phi^{1/2}_{Cd(ECCAPT)_s^{z+}}$)0,290±0,002 V ve Eşitlik 1.5.32'nin de kullanılmasıyla formal Galvani transfer potansiyeli ($\Delta_o^w \phi^{0'}_{Cd(ECCAPT)_s^{z+}}$) 0,291±0,002 V olarak tespit edildi. Ayrıca, voltamogramlardaki ileri pik akımlarında görülen değişmeler incelendiğinde (Şekil 5.40b ve 5.41b), ileri tarama pik akımının metal konsantrasyonu ile değişiminin doğrusal, tarama hızının karekökü ile değişiminin ise doğrusal olmadığı, grafikler üzerinde verilen regresyon eşitlikleriyle doğrulandı.

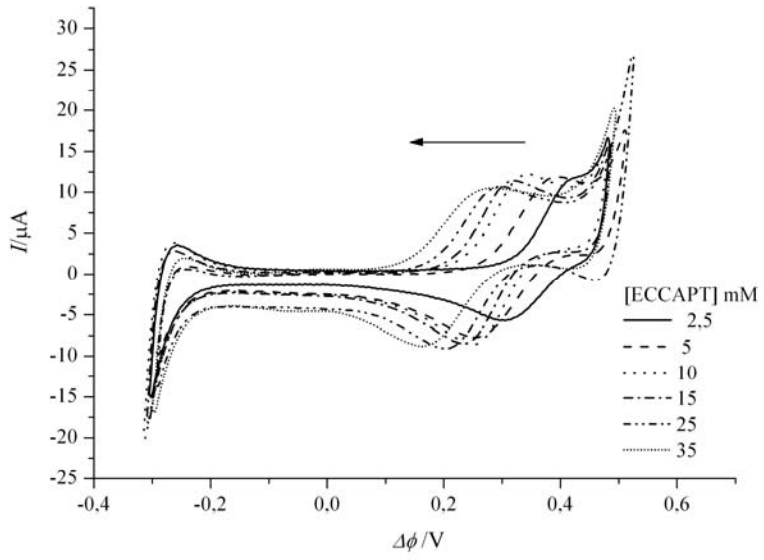


Şekil 5.42 Cd(II) iyonunun ECCAPT ligandı ile yardımlı transferinde elde edilen pik potansiyelleri arasındaki farkın tarama hızıyla değişimi

Şekil 5.41a'da görüleceği gibi, tarama hızının değişmesiyle birlikte pik potansiyelleri arasındaki fark da ($\Delta(\Delta^{\alpha}_{\beta}\phi_{p,Cd(ECCAPT)_s^{z+}})$) değişmektedir. Pik potansiyelleri arasındaki fark ile tarama hızının karekökü arasında çizilen grafik de doğrusal bir değişim göstermiştir (Şekil 5.42). Yardımlı transferin pik potansiyelleri

arasındaki fark ($\Delta(\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_{p,Cd(ECCAPT)_s^{z+}})$), ekstrapolasyon ile tarama hızının sıfır (v=0) olduğu değerden 35±3 mV olarak belirlendi. Bu değer, daha önceki iyonların çalışmalarında belirtildiği gibi iki değerlikli bir iyonun transferine ait teorik pik farkına karşılık gelmektedir. Bütün bu incelemeler sonucunda, Cd(II) iyonunun ECCAPT ligandı ile su/1,2-DCE arayüzünden yardımlı transferinin de yarı-tersinir karaktere sahip olduğu belirlendi.

Yarı-tersinir karaktere sahip yardımlı iyon transfer reaksiyonuna ligand konsantrasyonunu etkisini incelemek için Hücre 5.8'deki organik fazda bulunan ECCAPT konsantrasyonu 1 ile 35 mM arasında değiştirildi. Elde edilen voltamogramlar Şekil 5.43'de verilmiştir. Görüldüğü gibi ligand konsantrasyonun arttırılmasıyla yardımlı iyon transferine ait Galvani transfer potansiyeli daha düşük potansiyellere kaymıştır (ok ile gösterilen yön). 1 mM ligand konsantrasyonunda elde edilen voltamogramdaki transfer piki, pozitif sınır ile örtüştüğünden dolayı grafiğe dahil edilmemiştir.



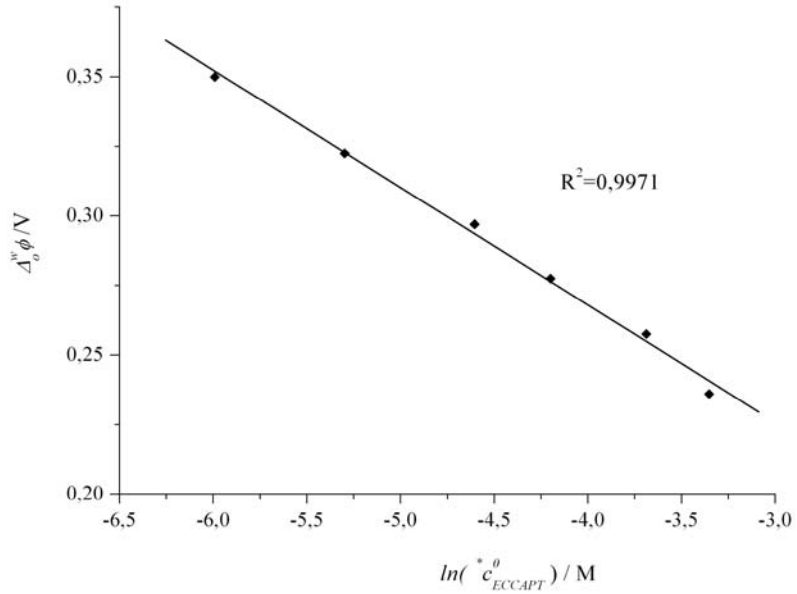
Şekil 5.43 ECCAPT konsantrasyonunun Cd(II)'un yardımlı transferine etkisi (y=100 μM; v=65 mV/s)

Pb(II) transferinde de belirtildiği gibi, ECCAPT ligandının oldukça hidrofobik olmasından dolayı, yardımlı iyon transfer reaksiyonunun TIC mekanizmasına göre gerçekleştiği düşünüldü.

$$Cd^{2+}(aq) + s\,ECCAPT(o) \rightleftharpoons Cd(ECCAPT)_s^{2+}(o) \qquad (5.3.13)$$

Çizelge 1.2'de verilen ve bu şekilde gerçekleşen yardımlı iyon transfer reaksiyonları için geçerli olan Eşitlik 5.3.14 kullanılarak, TIC mekanizmasının varlığı doğrulandı. Bunun için, Galvani transfer potansiyeli ile ligand konsantrasyonu arasında çizilen grafik Şekil 5.44'de verilmiştir.

$$\Delta_o^w \phi_{CdL_j^{2+}}^{1/2} = \Delta_o^w \phi_{Cd^{2+}}^{0/} - \frac{RT}{2F}\ln\xi - \frac{RT}{2F}\ln\left(\sum_{j=1}^{s}\beta_j^o (c_L^*)^j\right) \qquad (5.3.14)$$



Şekil 5.44 Galvani transfer potansiyelinin ECCAPT konsantrasyonu ile değişimi

Şekil 5.44'deki değişime ait regresyon eşitliği de Eşitlik 5.3.15'de verilmiştir. Bütün bunların sonucunda, Eşitlik 5.3.14 ve Eşitlik 5.3.15 kullanılarak, organik fazda oluşan kompleksin stokiyometrisi ve toplam oluşum sabiti belirlendi; elde edilen sonuçlar Çizelge 5.6'da verilmiştir.

$$\Delta_o^w \phi^{1/2}_{Cd(ECCAPT)_s^{2+}} = 0,0992(\pm 0,0071) - 0,0422(\pm 0,0015)\ \ln({}^{*}c^{o}_{ECCAPT}) \quad (5.3.15)$$

Çizelge 5.6 Su/1,2-DCE arayüzünden ECCAPT ligandı ile Cd(II) iyonunun yardımlı transferine ait termodinamik parametreler

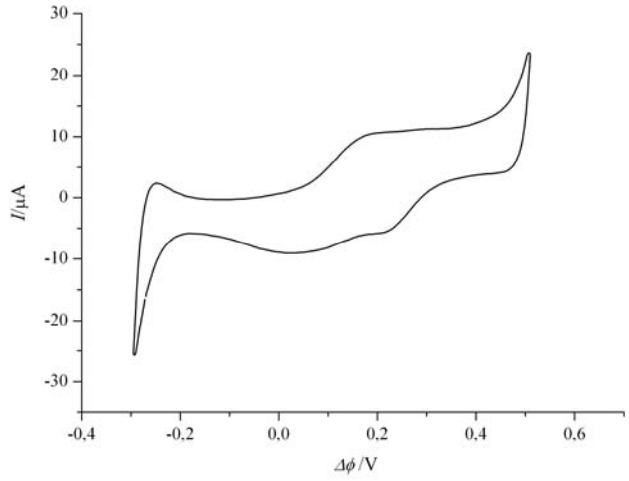
İyon	$\Delta_o^w \phi^{0/}_{Cd^{2+}}$ (V)*	$\Delta_o^w \phi^{0/}_{Cd(ECCAPT)_3^{2+}}$ (V)**	$-\Delta\Delta_o^w G^{0/}$ (kJ mol^{-1})***	stokiyometri (metal:ligand)	$\log \beta_3^o$
Cd(II)	0,535	0,290	47,28	3,28 (1:3)	13,72 (±0,09)

* Lagger ve ark. 1998
** Deneysel şartlarda belirlenen değer
*** Eşitlik 1.8.4'den 10 mM ECCAPT için hesaplanmıştır.

Çizelge 5.6'dan görüldüğü gibi TIC mekanizmasına uygun olarak organik fazda oluşan $Cd(ECCAPT)_3^{2+}$ kompleksinin toplam oluşum sabiti ($\log \beta_3^o$), 13,72 olarak hesaplandı. Bu değer, ECCAT ligandında elde edilen değerle karşılaştırıldığı zaman, hem toplam oluşum sabiti daha büyük (15,44) hem de iyon transfer Gibbs enerjisindeki azalma daha fazla (60,46) olduğundan, aynı stokiyometriye sahip olmalarına rağmen ECCAT ligandının Cd(II) iyonuyla daha kararlı kompleks oluşturduğu görülür.

5.3.3.3. Diğer Metal İyonlarının ECCAPT ile Yardımlı Transferi

Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının yardımlı transferini elektrokimyasal olarak incelememize imkan sağlayan ECCAPT ligandının, Co(II), Ni(II), Cu(II), Hg(II) ve Zn(II) iyonları ile su/1,2-DCE arayüzden yardımlı transferleri de incelendi. Yapılan deneylerdeki polarizasyon aralığında Co(II) ve Ni(II) iyonlarına ait herhangi bir transfer piki elde edilememiştir. Cu(II), Hg(II) ve Zn(II) iyonlarının yardımlı transferlerinde ise polarizasyon aralığında çeşitli yapılarda pikler elde edilmiş; farklı yorumlara sahip bu piklerin voltametrik analizi mümkün olmamıştır.



Şekil 5.45 Hg(II) iyonunun ECCAPT ligandı ile yardımlı transferinde elde edilen dönüşümlü voltamogram

Cu(II) iyonu daha önceki bölümlerde anlatıldığı gibi birisi faradayik olmayan çift pik verirken, Zn(II) iyonu oldukça yaygın bir pik vermiştir. Şekil 5.45'de görüldüğü gibi, Hg(II) iyonuna ait voltamogramda ise tersinmez pikin yanı sıra ikinci bir pik daha mevcuttur. Katano ve ark. (2000) Hg(II) ile yaptıkları çalışmada da benzer pikler elde etmişler ve bu durumun adsorpsiyondan kaynaklanabileceğini vurgulamışlardır.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, çeşitli çözcülerden oluşturulan birbirine karışmayan iki elektrolit çözelti arasındaki arayüzde (ITIES), geçiş metal iyonlarının yardımlı transferleri çalışıldı. Su/organik çözücü arayüzü oluşturmak için, organik çözücü olarak 1,2-dikloroetan (1,2-DCE), nitrobenzen (NB), n-octanol, 1,6-diklorohekzan (1,6-DCH) ve 1,4-diklorobütan (1,4-DCB) gibi çözücüler kullanıldı. Mevcut ligandlara bağlı olarak en uygun çözücünün 1,2-DCE olduğu belirlendi. Çözücünün belirlenmesiyle birlikte, polarizasyon aralığının ayarlanmasında oldukça etkili olan fazlardaki destek madde türleri, yapılan deneylerle belirlendi (Bölüm 5.2.1.). Su fazı için LiCl (veya Li_2SO_4) tercih edilirken, 1,2-DCE fazı için en uygun olan destek maddesinin bis(trifenilfosforanilidin) amonyum tetrakis(4-klorofenil-borat (BTPPATPBCl) olduğu görüldü. ITIES'i oluşturacak ana çözeltilerin belirlenmesinin ardından, Bölüm 3.3'de verilen 0,273 cm^2 arayüz alanına sahip borosilikat cam özel olarak temin edildi. Hücreye yerleştirilecek olan elektrotlardan, karşıt elektrot görevi yapacak olan platin teller ticari olarak temin edilirken, referans elektrot görevi yapacak olan Ag/AgX teller elektroliz yoluyla elde edildi ($X=Cl^-$ veya SO_4^{-2}). Böylelikle, makro ITIES ölçümleri için gerekli elektrokimyasal hücre hazırlandıktan sonra, 4-elektrotlu potansiyostat ile dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak sıvı/sıvı arayüzden hedeflenen iyon transfer çalışmaları yapıldı.

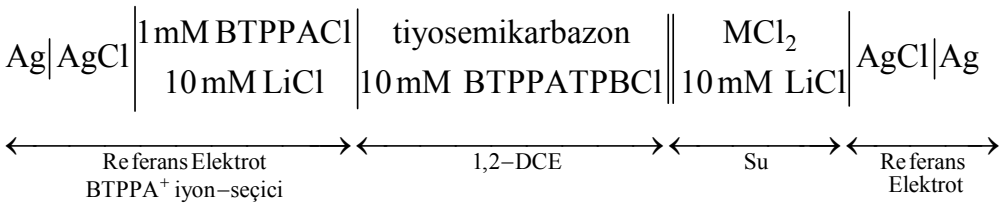
Geçiş metal iyonlarının yardımlı transferlerinin hedeflendiği çalışmamızda, organik fazda bulunan ligand olarak çeşitli yapılara sahip tiyosemikarbazon türevleri kullanıldı. Bu amaçla, daha önce sentezlenen tiyosemikarbazonlar (*MAPT, MAPPT, MICT, MICPT, ECCAT, ECCAPT, BPT* ve *BPPT*) literatürde belirtilen metotla veya farklı metotlarla yeniden sentezlenirken, diğer tiyosemikarbazonlar da (*HAMT*, *HAMPT, DPPT* ve *DPPPT*) ilk olarak bu çalışmada sentezlendi (Bölüm 3.1.2.). Sonuç olarak 12 adet tiyosemikarbazon türevi temin edilmiş oldu. Sentezlenen bu tiyosemikarbazon türevlerinden çalışmanın amacına uygun sonuçlar veren 3 tanesinin yapıları elementel analiz, IR ve 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 üç adet tiyosemikarbazon türevi, *9-Etil-3-karbazolkarboksaldehit-tiyosemikarbazon (ECCAT), 9-etil-3-karbazolkarboksaldehit-4-fenil-tiyosemikarbazon (ECCAPT) ve 4-morfolinoasetofenon-4-fenil-tiyosemikarbazon (MAPPT)* 1,2-DCE fazında ligand olarak kullanıldı.

ITIES sisteminde gerçekleşen yardımlı iyon transfer mekanizmasının belirlenmesi için öncelikle bilinmesi gereken ve en önemli faktörlerden biri olan ligandın dağılma katsayısını (*log P*) tespit etmek için Bölüm 4.1.'de anlatılan iki farklı yöntem kullanıldı. Dağılma katsayısının değerine göre uygulanabilen bu metotlardan biri olan shake flask metoduyla (Mashru ve ark. 2005), sadece *MAPPT* ligandının dağılma katsayısı su/1,2-DCE sistemi için 2,93±0,12 olarak belirlendi. Bu metotla dağılma katsayıları belirlenemeyen diğer iki liganda (*ECCAT* ve *ECCAPT*) ait değerler ise, uygun yazılımların (Tetko ve Tanchuk 2006) kullanılması ile teorik olarak hesaplandı. Bu değerler sırasıyla *ECCAT* ve *ECCAPT* için sırasıyla 4,95±0,43 ve 6,59±0,71 olarak hesaplandı (Bölüm 5.1.).

Dağılma katsayıları belirlenen ligandların kullanılması ile elde edilen yardımlı iyon transfer reaksiyonları, farklı deneysel şartlarda, dönüşümlü voltametriyle detaylı olarak incelendi. Burada kullanılan genel elektrokimyasal hücre aşağıdaki gibi gösterilebilir.



ECCAT ve *ECCAPT* ligandları Pb(II) ve Cd(II) iyonlarıyla, *MAPPT* ligandı ise sadece Cd(II) iyonuyla voltametrik analize uygun piklere sahip voltamogramlar vermiştir. Elde edilen bu voltamogramlar farklı metal konsantrasyonlarında, farklı

tarama hızlarında ve farklı ligand konsantrasyonunda detaylı olarak çalışıldı. Bu yardımlı iyon transfer reaksiyonlarının karakterizasyonlarının yapılmasının ardından, arayüz transfer mekanizmaları belirlendi. Transfer mekanizmalarına ait eşitliklerin (Çizelge 1.2) kullanılmasıyla da oluşan kompleksin stokiyometrisi ve toplam oluşum sabiti hesaplandı.

Dağılma katsayısı 4,95 olarak belirlenen hidrofobik *ECCAT* ligandı, Pb(II) iyonuyla tersinir karaktere sahip yardımlı iyon transfer reaksiyonu verirken (Bölüm 5.3.1.1.), Cd(II) iyonu ile yarı-tersinir karaktere sahip bir iyon transfer reaksiyonu vermiştir (Bölüm 5.3.1.2.). Her iki transfer de *Arayüzde Kompleksleşme ile Transfer (TIC)* olarak adlandırılan mekanizmaya uygun olarak gerçekleşirken, organik fazda 1:3 stokiyometriye sahip kompleksler oluşmuştur. $Pb(ECCAPT)_3^{2+}$ ve $Cd(ECCAPT)_3^{2+}$ şeklinde gösterilebilen bu komplekslerin toplam oluşum sabitleri ($\log \beta_3^o$), sırasıyla 14,03±0,09 ve 15,44±0,07 olarak hesaplandı. Ayrıca, tersinir karaktere sahip *Pb(II)-ECCAT* yardımlı iyon transfer reaksiyonundan faydalanılarak Pb(II) iyonunun su fazındaki difüzyon katsayısı (8,86±0,28)x10^{-6} cm^2 s^{-1} olarak hesaplandı.

Bölüm 5.3.2.1.'de verilen çalışma şartlarında, *MAPPT* ligandı sadece Cd(II) iyonu ile voltametrik analize uygun yardımlı iyon transfer pikleri verirken, Pb(II) iyonu ile çeşitli stokiyometrilere ait yardımlı transferlerin çakıştığı bir voltamogram sergilemiştir. Çakışan bu pikleri birbirinden ayırt edebilmek için farklı metal/ligand oranlarında çalışılmasına rağmen, voltametrik analizi yeterince sağlanacak derece bir ayrılma sağlanamamıştır. Diğer taraftan, *MAPPT* ligandı ile yapılan çalışmalarda elde edilen Cd(II) iyonunun yardımlı transferinin yarı tersinir karaktere sahip olduğu belirlenmiştir. Bu transferin de *Arayüzde Kompleksleşme ile Transfer (TIC)* mekanizmasına uygun olarak gerçekleştiği ve 1:3 stokiyometriye sahip bir kompleksle sonuçlandığı tespit edilmiştir. Organik fazda ortaya çıkan bu kompleksin toplam oluşum sabiti ise 15,46±0,11 olarak hesaplanmıştır.

Su/1,2-DCE arayüzünde yardımlı ağır metal iyon transferinde kullanılan ve dağılma katsayısı 6,59±0,71 olarak belirlenen oldukça hidrofobik *ECCAPT* ligandı ise hem Pb(II) hem de Cd(II) iyonu ile voltametrik analize uygun pikler vermiştir. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Bölüm 5.3.3.1'de ve Bölüm 5.3.3.2'de verilmiştir. Her

iki metal iyonu içinde yarı tersinir karakterizasyona sahip olan yardımlı iyon transferlerin, diğer ligandlarda olduğu gibi *Arayüzde Kompleksleşme ile Transfer (TIC)* mekanizmasına uygun olarak gerçekleştiği gerekli eşitliklerin kullanılması ile doğrulandı. Hem Pb(II) hem de Cd(II) iyonu için organik fazda 1:3 oranında oluşan kompleksin toplam oluşum sabitleri, sırasıyla 13,44±0,08 ve 13,72±0,09 olarak belirlendi.

Sonuç olarak, 3 farklı ligandın kullanılmasıyla analiz edilebilen yardımlı iyon transfer reaksiyonlarına ait sonuçlar Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1 ECCAT, MAPPT ve ECCAPT ligandı ile elde edilen yardımlı iyon transfer reaksiyonları ve bu reaksiyonlara ait termodinamik parametreler

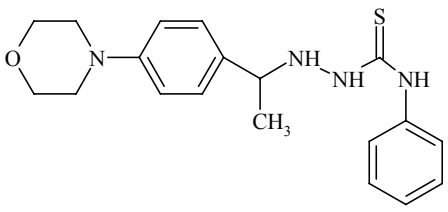
Ligand	**İyon**	**Karakter**	$\Delta_o^w\phi_{M^{2+}}^{0'}$ (V)	$\Delta_o^w\phi_{ML_3^{2+}}^{0'}$ (V)	$-\Delta\Delta_o^wG^{0'}$ (kJ mol^{-1})	**stokiyometri** (metal:ligand)	$\log\beta_3^o$
ECCAT	Pb(II)	Tersinir	0,505	0,283	42,71	3,21 (1:3)	14,03 (±0,09)
	Cd(II)	Yarı Tersinir	0,535	0,221	60,46	2,89 (1:3)	15,44 (±0.07)
MAPPT	Cd(II)	Yarı Tersinir	0,535	0,269	51,33	3,22 (1:3)	15,46 (±0,11)
ECCAPT	Pb(II)	Yarı Tersinir	0,505	0,296	40,33	2,99 (1:3)	13,44 (±0,08)
	Cd(II)	Yarı Tersinir	0,535	0,290	47,28	3,28 (1:3)	13,72 (±0,09)

Elde edilen bu sonuçlar birbirleriyle ve literatürde farklı yapıya sahip ligandlar için bulunan verilerle kıyaslanarak irdelendi. 2000 yılında Katano ve ark., su/NB arayüzünden triazin ile gerçekleştirdikleri yardımlı iyon transferlerinde Cd(II), Zn(II) ve Pb(II) iyonlarına ait 1:3 stokiyometrideki komplekslerin toplam oluşum sabitlerini ($\log\beta_3^o$) sırasıyla 27,1±0,1, 36,0±0,1 ve 18,2±0,1 olarak belirlemişlerdir. Diğer taraftan, 1998 yılında Lagger ve ark. çeşitli yapıdaki ligandlarla elde ettikleri Pb(II) iyonunun yardımlı transferinde toplam oluşum sabitlerini 7,70 ve 9,90 olarak tespit etmişlerdir. Bu sonuçlardan, ITIES sisteminde tiyosemikarbazon türevleri, bazı

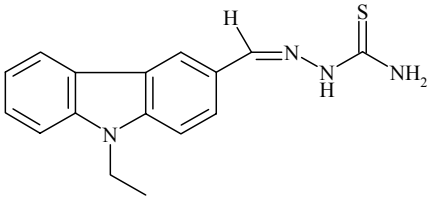
ligandlara göre daha kararlı kompleksler verirken, bazılarına göre daha az kararlı kompleksler vermiştir. Oldukça hidrofobik yapıya sahip olan bu ligandların da *TIC* mekanizmasını takip ederek gerçekleştirdikleri yardımlı transferlerinin, tiyosemikarbazonlarla elde edilen değerlerle benzerlik göstermesi bu çalışmanın literatürdeki verilerle uyum içinde olduğunu göstermektedir.

Daha önceki çalışmalarımızda (Bingöl ve ark. 2006, Akgemci ve Atalay 2000, Atalay ve Özkan 1994b), farklı çözücü sistemlerinde yapılan termodinamik ve anorganik çalışmalarda genellikle 1:2 oranına sahip olan tiyosemikarbazon türevlerinin bu çalışmada 1:3 oranında kompleksler vermesi sıvı/sıvı arayüz kinetiğinin oldukça farklı olduğunu ortaya koymaktadır. Literatürde görülen ve farklı yapıya sahip ligandların kullanıldığı çalışmalarda bu farklılık metal/ligand oranlarına atfedilmiştir (Dassie ve ark. 1999). Çünkü, bir çok ITIES çalışmasında aynı metal ve aynı ligand kullanıldığı halde, metal/ligand oranının değiştirilmesi ile farklı stokiyometriye sahip komplekslerin oluştuğu yardımlı iyon transferleri de görülmüştür

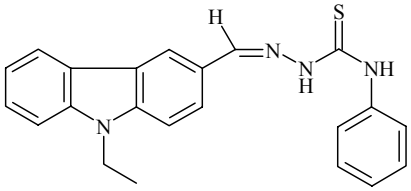
Çalışmada kullanılan tiyosemikarbazon türevlerine genel olarak bakılırsa, transfer sonucu oluşan kompleks stokiyometrilerinin değişmemesine rağmen, toplam oluşum sabitlerinde görülen farklılığın, tiyosemikarbazonların elde edilmesinde seçilen aldehit ve ketonların yapısından kaynaklandığını göstermektedir. Ayrıca, Pb(II)'nin yardımlı transferi için *ECCAPT* ligandı kullanıldığında yarı tersinir bir pik görülmesine rağmen, *MAPPT* ligandı kullanıldığında voltametrik analizi mümkün olmayan birden fazla pikin oluşması bu yapısal etkinin bir göstergesidir.



MAPPT



ECCAT



ECCAPT

ECCAT ile *ECCAPT* ligandlarıyla ilgili çalışmaların sonuçlarında görülen farklılık ise, yapısal etkinin sadece aldehit veya ketondan değil, tiyosemikarbazondaki N(4)-sübstitue gruplarından da kaynaklanabileceğini göstermektedir. Literatürde bulunan tek bir tiyosemikarbazonun farklı N(4)-sübstitue grupları üzerine yapılan çalışmaların çokluğu da bu görüşü doğrulayan bir noktadır. Genel olarak, tiyosemikarbazon bileşikleri metal iyonlarına kükürt atomu üzerinden bağlanır ve N(4)-sübstitue grupları da bu atom üzerine oldukça büyük etkiye (elektron yoğunluğu etkisi) sahiptir (Singh ve ark. 1978).

Sonuç olarak, organik fazda oldukça kararlı kompleksler veren tiyosemikarbazon türevlerinin ITIES'lerde ilk defa kullanıldığı bu çalışmada, elde edilen sonuçlar literatürle uyum içindedir. Özellikle *ECCAT* ligandı ile elde edilen Pb(II) iyonun yardımlı transferinden hesaplanan difüzyon katsayısının (Bölüm 5.3.1.1.), polagrafik metotla elde edilen değerle (Hevrovsky ve Kuta 1966) büyük uyum içinde olması bu transferin analitik uygulamalar için de kullanılabileceğini göstermektedir. Bundan dolayı, bu yardımlı iyon transfer reaksiyonu, difüzyon katsayısı bilinen Pb(II) iyonunun tayinin için amperometrik sensör olarak kullanılabilir.

Çalışmanın yapılması esnasında karşılaşılan zorluklardan en önemlisi elektrokimyasal hücrenin iki sıvı fazla doldurulmasında ortaya çıkmıştır. Çünkü, mümkün olduğunca düzlemsel bir arayüz gerektiren makro-ITIES çalışmalarında, burada oluşan deney hatası transferlerin karakterizasyonunu doğrudan etkilemektedir. Örneğin, tersinir karaktere sahip tetrametil amonyum iyonlarının ($TPrA^+$ vb.) voltamogramları, düzlemsel olmayan bir arayüzde çalışıldığında yarı tersinir karakterde elde edilmektedir. Bundan dolayı, düzlemsel arayüzü sağlamak

için hücrenin tasarımı ve doldurulması oldukça dikkat gerektirmektedir. Ayrıca, hücrenin tasarımında Luggin kapilerlerinin konumu da önemlidir. Özellikle, organik fazın yüksek direncini minimize etmek için kullanılan bu kapilerlerin konumu, arayüzde gerçekleşen transfer reaksiyonlarını da engellemeyecek şekilde olmalıdır. Bunların yanı sıra, hücrede kullanılan Ag/AgX tellerinin de sürekli olarak yenilenmesi, polarizasyon aralığını etkileyen önemli bir faktördür. Bazı tiyosemikarbazon türevlerinin organik fazdaki (1,2-DCE) çözeltileri, karanlıkta bile zamanla bozunduğundan, bu çözeltiler deney öncesi mümkün olduğunca taze hazırlanmalıdır.

Dünyada oldukça geniş uygulama alanına sahip ITIES elektrokimyası üzerine Türkiye'de ilk defa gerçekleştirilen bu çalışmamızın ileride bu alanda yapılacak çalışmalar için temel oluşturacağı kanaatindeyiz. Ayrıca, tiyosemikarbazonların bu alanda ilk defa kullanılması, bu ligandların uygulama sahasının genişlemesine de katkı sağlamış olacaktır. Bundan sonraki çalışmalarımız, ITIES sistemlerinin amperometrik sensör olarak kullanılabilmesi üzerine olacaktır.

7. KAYNAKLAR

Afrasiabi Z., Sinn E., Kulkarni P.P., Ambike V., Padhye S., Deobagakar D., Heron M., Gabbutt C., Anson C.E., Powell A.K. 2005 Synthesis and characterization of copper(II) complexes of 4-alkyl/aryl-1,2-naphthoquinones thiosemicarbazones derivatives as potent DNA cleaving agents, Inorganica Chimica Acta, 358: 2023–2030.

Afrasiabi Z., Sinn E., Padhye S., Dutta S., Padhye, S., Newton C., Anson C.E., Powell, A.K., 2003, Transition metal complexes of phenanthrenequinone thiosemicarbazone as potential anticancer agents: synthesis, structure, spectroscopy, electrochemistry and in vitro anticancer activity against human breast cancer cell-line, T47D, Journal of Inorganic Biochemistry 95: 306–314.

Akgemci, E.G., Atalay, T., 2000, Determination of Thermodynamic Parametrs of some Complexes of 9-ethyl-3-carbazolecarboxaldehyde 4-phenyl-thiosemicarbazone (ECCAPT), Turkish Journal of Chemistry, 24: 89-94.

Atalay T ve Akgemci, E. Güler, 2000, Evaluation Of Thermodynamic Parameters And Stability Constants Of Cu (II), Ni (II), Co (II) And Cd (II) Complexes Of 2-Benzoylpridine Thiosemicarbazone(Bpt), Energy Education Science and Technology, 5: 65 - 70.

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

Atalay T, Özkan E , 1995, Determination of Thermodynamic Parameters of Some Complexes of 2-Methylindole-3-Carboxaldehyde 4-Phenyl-3-Thiosemicarbazone, Thermochim. Acta, 254: 371 – 375.

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.

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

Basaez, L. ve Vanysek, P., 1999, Transport studies of beta-lactam antibiotics and their degradation products across electrified water/oil interface, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 19: 183–192

Basuli, F., Peng, S-M. and Bhattacharya, S. 1997, Steric control of the coordination mode of the Salicylaldehyde Thiosemicarbazone Ligand. Syntheses, structures, and redox properties of ruthenium and osmium complexes, Inorg. Chem., 36: 5645-5647.

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.

Beattie, P.D., Infelta, P.P. ve Girault, H.H., 1994, Determlaatisn of Butyrylcholinesterase Inhibition Using Ion Transfer across the Interface between Two Immiscible Liquids Anal. Chem. 66(1): 52-57.

Beni, V., Ghita, M.ve Arrigan, D.W.M. 2005, Cyclic and pulse voltammetric study of dopamine at the interface between two immiscible electrolyte solutions., Biosensors and Bioelectronics, 20: 2097–2103

Benjamin, I. 1992a Dynamics of ion transfer across a liquid-liquid interface: A comparison between molecular dynamics and a diffusion model, J. Chem. Phys., 96: 577-585

Benjamin, I. 1992b Theoretical study of the water/1,2-dichloroethane interface: Structure, dynamics, and conformational equilibria at the liquid-liquid interface J. Chem. Phys. 97: 1432-1445

Benjamin, I. 1993 Mechanism and Dynamics of Ion Transfer Across a Liquid-Liquid Interface, Science,261: 1558-1560

Bingöl, H., Akgemci, E.A., Atalay, T. 2006, Kinetic Study of Copper(II) Complex with 9-Ethyl-3-Carbazolecarboxaldehyde-Thiosemicarbazone and Kinetic-Spectrophotometric Determination of Copper(II), J. of Analytical Chemistry, 61: 1015–1020.

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

Blank, M. 1966 Intermolecular interactions in newly spread serum albumin monolayers J. Colloid Interface Sci., 29(2): 205-209.

Bouchard, G., Carrupt, P.A., Testa, B., Gobry, V. ve Girault H.H. 2002 Lipophilicity and Solvation of Anionic Drugs, Chem. Eur. J. 15: 3478-3484

Cammann, K., Ahlers, B., Henn, D., Dumschat, C., Shulga, A. A. 1996 New sensing principles for ion detection Sensors ve Actuators, B35-36: 26-31

Campbell, J. A., Girault, H. H. 1989 Steady-state current for ion transfer reactions at a micro liquid/liquid interfaceJ. Electroanal. Chem., 266: 465-473.

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.

Chandra S., Kumar U., 2004, Spectroscopic characterization of copper(II) complexes of indoxyl N(4)-methyl thiosemicarbazone, Spectrochimica Acta Part A, 60: 2825–2829.

Cheng, Y. ve Schiffrin, D.J., 1997, A study of 2-heptanone and 2-octanone as solvents for two-phase electrochemistry Part 2. Facilitated ion transfers, Journal of Electroanalytical Chemistry, 429: 37-45

Clarke, D.J., Schiffrin, D.J. ve Wiles, M.C., 1989, A tetraphenylborate internal reference electrode for immiscible electrolyte solutions and ion selective electrodes, Electrochim. Acta 34; 767-770.

Cledat, D., Bollinger, J.C., Hoja, H., Debord, J. ve Penicaut, B., 1998 pKa, log Poct and HPLC Capacity Factor on a Porous Polymer Gel in the Study of a Series of 2-Benzamido-5-Nitrothiazoles, Quant. Struct.-Act. Relat. 17: 1-6.

Cremer, M. 1906 Über die Urasche der elektromotorischen Eigenschaften der Gewebe, zugleich ein Beitrag zur Lehre von den polyphasischen Elektrolytketten. Z. Biol. 47: 562-608.

Dassie S.A., ve Baruzzi A.M., 2002, Alkaline-earth cation transfer assisted by monensin across the water/1,2-dichloroethane interface in the presence of alkali cations, J. Electroanal. Chem., 522: 158-166.

Diaz T. G., Guiberteau A., Soto M.D.L., Ortiz, J.M., 2006, Determination of copper with 5,5-dimethylcyclohexane-1,2,3-trione 1,2-dioxime 3-thiosemicarbazone in olive oils by adsorptive stripping square wave voltammetry, Food Chemistry, 96: 156–162.

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

Du X., Guo C., Hansell E., Doyle P.S., Caffrey C.R., Holler T.P., McKerrow J.H., Cohen F.E., 2002, Synthesis and Structure-Activity Relationship Study of Potent Trypanocidal Thio Semicarbazone Inhibitors of the Trypanosomal Cysteine Protease Cruzain, J. Med. Chem. 45: 2695-2707.

Dvorak, O., Marecek, V., Samec, Z. 1990 Ion transfer across polymer gel/liquid boundaries: Electrochemical kinetics by faradaic impedance J. Electroanal. Chem., 284: 205-215.

Dwyer, P.O. ve Cunnane,V.J. 2005 Selective transfer of Ag+ at the water/1,2-dichloroethane interface facilitated by complex formation with a calixarene derivative, Journal of Electroanalytical Chemistry 581: 16–21

Ferreira, E.S., Garau, A., Lippolis, V., Pereira, C.M. ve Silva, F. 2006 Electrochemistry of 2,8-dithia[9],(2,9)-1,10-phenanthrolinophane (L) at the polarized water/1,2-dichloroethane interface: Evaluation of the complexation properties towards transition and post-transition metal ions, Journal of Electroanalytical Chemistry 587: 155–160

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.

El-Shazly R.M., Al-Hazmi G.A.A., Ghazya S.E., El-Shahawi M.S., El-Asmya A.A., 2005, Spectroscopic, thermal and electrochemical studies on some nickel(II) thiosemicarbazone complexes, Spectrochimica Acta Part A, 61:243–252

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.

Fantini S., Clohessy J., Gorgy K., Fusalba F., Johans C., Kontturi K., Cunnane, V.J. 2003 Influence of the presence of a gel in the water phase on the electrochemical transfer of ionic forms of b-blockers across a large water/1,2-dichloroethane interface European Journal of Pharmaceutical Sciences 18: 251-257

Fermin, D. J., Dung Doung,, H., Ding, Z., Brevet, P.F., Girault, H. H. 1999, Solar energy conversion using dye-sensitised liquid&unknown;liquid interfaces, Electrochem. Com., 1: 29-32.

Ferrari M.B., Bisceglie F., Pelosi G., Tarasconi P., Albertini R., Pinelli S., 2001, New methyl pyruvate thiosemicarbazones and their copper and zinc complexes: synthesis, characterization, X-ray structures and biological activity, Journal of Inorganic Biochemistry, 87: 137–147.

Franke, U., Munk, A. ve Wiese, M., 1998, Ionization Constants and Distribution Coefficients of Phenothiazines and Calcium Channel Antagonists Determined by a pH-Metric Method and Correlation with Calculated Partition Coefficients, Journal of Pharmaceutical Sciences, Vol. 88: 1999-2005.

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

Garcia, J.I., Iglesias, R.A.ve Dassie, S.A., 2005, Facilitated ion transfer reactions across oil/water interfaces based on different competitive ligands, J.Electroanal.Chem., 580: 255–264

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. C266: 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. 1986, A new approach for the definition of Galvani potential scales and ionic Gibbs energies of transfer across liquid-liquid interfaces, Electrochim. Acta, 31: 1341.

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.

Gismera, M.J., Mendiola M.A., Procopio, J.R. and Sevilla, M.T. 1999 "Copper potentiometric sensors based on copper complexes containing thiohydrazone and thiosemicarbazones ligands" Analytica Chimica Acta 385: 143-149.

Gosser, D.K., Cyclic Voltammetry; Simulation and analysis of Reaction Mechanisms, VCH Basımevi, New York, 1993.

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

Grunwald, E., Baughman, G., Kohnstam, G. 1960 The Solvation of Electrolytes in Dioxane-Water Mixtures as Deduced from the effect of Solvent Charge on the Standard Potential Free EnergyJ. Am. Chem. Soc. 82: 5801-5811.

Gustalla, J. 1957 Proc. 2nd Int. Cong. Sur. Act., 3: 112.

Han X., Zhang Z., Dong, S. and Wang E., 2004 Facilitated Ion-Transfer of Sodium Cation by (Anthraquinone-1-yloxy) methane-15-crown-5 Across the Water/1,2-Dichloroethane Micro interface, Electroanalysis 16: 1014-1018.

Harris, D.C., Analitik Kimya, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 1982.

Heyrovsky, J. ve Kuta J., Principles of Polarography, Academic Press, N.York, 1966.

Homolka, D, Marecek, V. 1980 Charge transfer between two immiscible electrolyte solutions. part vi. polarographic and voltammetric study of picrate ion transfer across the water-nitrobenzene interface. J. Electroanal. Chem. 112: 91-97.

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.

Horrocks B. R. and Mirkin M. V., 1998 Cation Binding to DNA Studied by Ion-Transfer Voltammetry at Micropipets. Anal. Chem. 70: 4653-4660

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.

Hundhammer, B., Solomon, H., Alemu, H. 1983, Investigation of the ion transfer across the water-nitrobenzene interface by ac cyclic voltammetry, J. Electroanal. Chem. 149: 179-183.

Iakovidou, Z., Papageorgiou, A., Demertzis, M.A., Mioglou, E., Mourelatos, D., Kotsis, A., Nath Yadav, P. ve Kovala-Demertzi, D., 2001 Cytogenetic and Antineoplastic Effects of Platinum (II) and Palladium (II) Complexes. Anticancer Drugs 12: 65.

Iglesias, R.A., Dassie, S.A. 2002 Competitive facilitated ion transfer reactions across oil|water interfaces. Journal of Electroanalytical Chemistry 533: 1-17

Itagaki, M.,Ono, T. ve Watanabe, K. 1999, Application of electrochemical impedance spectroscopy to solvent extraction of metallic ions, Electrochim. Acta 44: 4365-4371.

Jadhav S.B., Tandel S.P., Malve S.P., 2001, Extraction and spectrophotometric determination of cobalt(II) with isonitroso-5-methyl-2-hexanone, Talanta, 55: 1059–1064.

Jay, D., Cantley, L. 1986 Structural Aspects of the Red Cell Anion Exchange Protein Annu. Rev. Biochem., 55: 511-538.

John R.P., Sreekanth, A., Rajakannan, V., Ajith, T.A., Kurup, M.R.P., 2004, New copper(II) complexes of 2-hydroxyacetophenone N(4)-substituted thiosemicarbazones and polypyridyl co-ligands: structural, electrochemical and antimicrobial studies, Polyhedron, 23: 2549–2559

Kakutani, T., Osakai, T., Senda, M. 1983, A Potential-step Chronoamperometric Study of Ion Transfer at the Water/Nitrobenzene Interface, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56(4): 991-996.

Kakutani, T., Y. Nishiwaki, T. Osakai and M. Senda, 1986, On the Mechanism of Transfer of Sodium Ion across the Nitrobenzene/Water Interface Facilitated by Dibenzo-18-crown-6, Bull. Chem. Soc. Jpn. 59 (3): 781-788.

Kang J., Li Z., LuX., Wang Y., 2004, Studies on the electrochemical behavior of 3-nitrobenzaldehyde thiosemicarbazone at glass carbon electrode modified with nano-Al_2O_3. Electrochimica Acta, 50: 19–26

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.

Katano, H., Senda, M. 1998 Voltammetric Study of the Transfer of Heavy Metal Ions at Nitrobenzene/Water Interface. Anal. Sci. 14: 63.

Khamis, E. 1990, Effect of temperature on the acidic dissolution of steel in the presence of inhibitors. Corrosion 46: 476-484.

Khuhawar, M.Y. and Lanjwani, S.N. 2000, Liquid chromatographic determination of cobalt(II), copper(II) and iron(II) using 2-Thiophenaldehyde-4-Phenyl-3-Thiosemicarbazone as derivatizing reagent. Talanta, 46: 485-490.

Kong, Y.T., Kakuichi, T. 2000 Electrochemical determination of the lipophilicity scale of arenediazonium ions based on the ion transfer across the liquid/ liquid interface. J. Electroanal. Chem., 483: 22–28.

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

Koryta, J. 1978, Electrochemical polarization phenomena at the interface of two immiscible electrolyte solutions-II. Progress, Electrochim. Acta, 29: 445-452.

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.

Kovala-Demertzi D., Demertzis M.A., Miller J.R., Papadopoulou C., Dodorou C., Filousis G. 2001 Platinum(II) complexes with 2-acetyl pyridine thiosemicarbazone Synthesis, crystal structure, spectral properties, antimicrobial and antitumour activity, J. of Inorg. Biochem., 86: 555–563.

Kubota Y., Katano, H ve Senda M., 2001, Ion-transfer voltammetry of local anesthetics at an organic solvent/water interface ve pharmacological activity vs. ion partition coefficient relationship, Analytical sciences, 17: 65-70.

Kubota, Y., Katano, H., Maeda, K., Senda, M. 1998, Voltammetric study of the partition of amines between water and an organic solvent. Electrochim. Acta, 44: 109–116.

Kunz, W., Calmettes, P., Cartailler, T.,Turq, P., 1993, Small hydrophobic organic ions in aqueous solutions, J. Chem. Phys., 99: 2074-2078.

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

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

Lin, S., Z. Zaofan and H. Freiser, 1986, Potassium ion transport processes across the interface of an immiscible liquid pair in the presence of crown ethers,J. Electroanal. Chem. 210: 137-146.

Liu, B. and Mirkin M.V. 2000 Electrochemistry at Microscopic liquid/liquid interfaces, Electroanalysis, 12:1433-1446.

Liu, B. and Mirkin M.V. 2001 Charge transfer reactions at the liquid/liquid interfaces, Analytical Chemistry, December 1:670-677.

Lopez-Torres, E., Mendiola M.A., Procopio J.R., Sevilla, M.T., Colacio E., Moreno J.M., Sobrados, I, 2001, Synthesis and characterisation of zinc, cadmium and mercury complexes of benzilbisthiosemicarbazone. Structure of cadmium derivative, Inorganica Chimica Acta, 323: 130–138.

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.

Mashru, R., Sutariya, V., Sankalia, M. ve Sankalia, J. 2005 Transbuccal delivery of lamotrigine across porcine buccal mucosa: in vitro determination of routes of buccal transport. J Pharm Pharmaceut Sci 8(1):54-62.

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.

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.

Mousavi, M.F., Sahari, S, Alizadeh, N. ve Shamsipur, M. 2000 Lead ion-selective membrane electrode based on 1,10-dibenzyl-1,10-diaza-18-crown-6, Anal. Chim. Acta 414:189-195.

Nernst W, Riesenfield, E.H. 1902 Ann. Phys. 8: 600.

Ohkouchi, T., Kakutani, T., Osakai, T., Senda, M. 1991 Electrochemical Study of the Transfer of Uncouplers across the Organic Aqueous Interface, Anal. Sci., 7: 371.

Osborne, M. D., Girault, H. H. 1995a Amperometric detection of the ammonium ion by facilitated ion transfer across the interface between two immiscible electrolyte solutions, Electroanalysis, 7: 714-721.

Osborne, M. D., Girault, H. H. 1995b The micro water/1,2-dichloroethane interface as a transducer for creatinine assay Mikrochimica. Acta, 117: 175-185.

Özkan, E. ve Atalay, T. 1994, Kinetic study of the 2-Methylindole-3-Carboxaldehyde Thiosemicarbazone/Copper(II) system, Tr. J. of Chemistry, 18: 120-125.

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, Transition metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones, Coordination Chemistry Review, 63: 127-146.

Parker, A. J. 1976 Solvation of ions—enthalpies, entropies and free energies of transfer, Electrochim. Acta 21: 671.

Paulson, J.C. 1989 Glycoproteins: what are the sugar chains for?, Trends Biochem. Sci., 14: 272-276.

Petty, H.R. 1993 Molecular Biology of Membranes. Structure ve Function, Plenum, Press: New York,

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.

Reddy, K.H., Prasad N.B.L., Reddy T.S., 2003, Analytical properties of 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oxime thiosemicarbazone: simultaneous spectrophotometric determination of copper(II) and nickel(II) in edible oils and seeds, Talanta, 59: 425-433.

Reddy, K.H., Reddy P.S. and Babu P.R. 2000, Nuclease activity of 2-substituted heteroaromatic thiosemicabazone and semicarbazone copper(II) complexes, Transition Metal Chemistry, 25: 154-160.

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.

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

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

Samec, Z., Marecek, V., Homolka, D. 1984 Double layers at liquid/liquid interfaces, Faraday Discuss. Chem. Soc. 77: 197-208.

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., Kakiuchi, T. Ve Senda M. 1995, Double-layer effects on the Cs+ Ion transfer Kinetics at the water/nitrobenzene interface, Electrochim. Acta, 40, 2971-2977.

Samec, Z., Langmaier, J. ve Trojanek, A. 1996, Polarization phenomena at the water/0-nitrophenyl octyl ether interface Part1. Evaluation of the standart Gibbs energies of ion transfer from the solubility and voltammetric measurements, J. Electroanal. Chem., 409: 1-7.

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., Homolka, D. 1981, Charge transfer between two immiscible electrolyte solutions : Part VII. Convolution potential sweep voltammetry of Cs+ Ion transfer and of electron transfer between ferrocene and hexacyanoferrate (III) ion across the water/nitrobenzen interface, J. Electroanal. Chem. 126: 105-119.

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., Marecek, V., Weber, J. 1979a, Detection of an electron transfer across the interface between two immiscible electrolyte solutions by cyclic voltammetry with four-electrode system J. Electroanal. Chem., 96: 245-247.

Samec, Z., Marecek, V., Weber, J. 1979c Charge transfer between two immiscible electrolyte solutions : Part IV. Electron transfer between hexacyanoferrate(III) in water and ferrocene in nitrobenzene investigated by cyclic voltammetry with four-electrode systemJ. Electroanal. Chem., 103: 11-18.

Samec, Z., Marecek, V., Weber, J. 1982 Charge transfer between two immiscible electrolyte solutions part VIII. Transfer of alkali and alkaline earth-metal cations across the water/nitrobenzene interface facilitated by synthetic neutral ion carriers J. Electroanal. Chem. 135: 265-283.

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.

Samec, Z., Trojanek, A. ve Samcova, E. 1995, A Four-electrode microcell for electrochemical measurements at the interface between two immiscible electrolyte solutions, J. Electroanal. Chem., 386: 225-228.

Samec, Z., Weber, J. ve Marecek, V. 1979b Charge transfer between two immiscible electrolyte solutions : Part II. The investigation of Cs+ ion transfer across the nitrobenzene/water interface by cyclic voltammetry with IR drop compensation J. Electroanal. Chem. 100: 841-852.

Scholz, F. Electroanalytical Methods, Guide to Experimental and Applications, 2. Baskı, Springer Berlin, 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.

Seydel, J.K., Coats, E.A., Cordes, H.P., Wiese, M. 1994 Drug membrane interactions and their importance for drug transport, distribution, accumulation, efficacy and resistance. Arch. Pharm., 327: 601-610.

Shao Y. ve Girault H. H. 1992 Facilitated sodium transfer from aqueous electrolytes to resistive media J. Electroanal. Chem., 334: 203-211.

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.

Sherburn, A., Platt, M.,Arrigan, D.W.M., Boaga, N. M. ve Dryfe, R.A.W., 2003, Selective silver ion transfer voltammetry at the polarised liquid/liquid interface, Analyst: 128: 1187.

Silva, F., Sousa, M. J., Pereira, C. M. 1997 Electrochemical study of aqueous–organic gel micro-interfaces. Electrochimica Acta, 42: 3095-30103

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

Sinru, L., Zaofan, Z. ve Freiser, H. 1986, Potassium ion transport processes across the interface of an immiscible liquid pair in the presence of crown ethers J. Electroanal. Chem., 210: 137-146.

Starks, C.M., Liotta, C.L. ve Halpern, M. Phase Transfer Catalysis, Chapman & Hall, New York, 1994.

Stephenson, M. J., Holmes, S. M., Dryfe, R.A.W. 2004 A novel approach to the elucidation of facilitated ion transfer mechanisms at the liquid/liquid interface, Electrochemistry Communications 6: 294–298

Stewart A. A., Taylor G., Girault H. H. ve McAleer J. 1990, Voltammetry at microITIES supported at the tip of a micropipette : Part I. Linear sweep voltammetry J. Electroanal. Chem., 296: 491-515.

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.

Su, B. 2006, Assembly and reactivity of nanoparticles at liquid/liquid interfaces, Thesis: EPFL, Lausanne, Switzerland

Su, B., Abid, J.P., Fermin, D.J., Girault, H.H., Hoffmannova, H., Krtil, P. Ve Samec Z., 2004, Reversible Voltage-Induced Assembly of Au Nanoparticles at LiquidLiquid Interfaces, J. Am. Chem. Soc., 126: 915-919.

Su, B., Zhang, S., Yuan, Y., Guo, J., Gan, L. ve Shao, Y. 2002 Investigation of Ion Transfer Across the Micro-Water/Nitrobenzene Interface Facilitated a Fullerene Derivative, Anal. Chem., 74: 373-378

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

Taylor, G., Girault, H. H. 1986 Ion transfer reactions across a liquid—liquid interface supported on a micropipette tip J. Electroanal. Chem. 208: 179-183.

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

Toth, K., Nagy, G., Wei, C., Bard, A. J. 1995, Novel application of potentiometric microelectrodes: Scanning potentiometric microscopy, Electroanalysis 7: 801.

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

Van Buuren, A. R., Marrink, S.J., Berendsen, H. J. C. 1993, A molecular dynamics study of the decane/water interfaceJ. Phys. Chem. 97: 9206.

Vanysek, P. 1993 Analytical Applications of Electrified Interfaces Between Two Immiscible Solutions, Trends Anal. Chem., 12: 357.

Vanysek, P. 1995 Charge transfer processes on liquid / liquid interfaces: the first century. Electrochim. Acta 40: 2841–2847.

Verwey, E.J.W., Niessen, K.F. 1939 Theoretical Background of Electrochemistry at Liquid/Liquid Interfaces, Phylos. Mag. 28: 435.

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

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

Wilke, S., Wang, H. M., Muraczewska, M., Müller, H., 1996 Amperometric detection of heavy metal ions in ion pair chromatography at an array of water/nitrobenzene micro interfaces, Fresenius J. Anal. Chem. 356: 233.

Yıldız, A ve Genç, Ö., Enstrümental Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 1993.

Yogeeswari P., Sriram D., Mehta S., Nigam D., Kumar M. M., Murugesan S., Stables J.P., 2005, Anticonvulsant and neurotoxicity evaluation of some 6-substituted benzothiazolyl-2-thiosemicarbazones, Il Farmaco, 60: 1–5.

Yoshida Z ve Freiser H. 1984 Mechanism of the carrier-mediated transport of potassium ion across water-nitrobenzene interface by valinomycin. J Electroanal Chem 1: 9-31 .

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

Zhang, M., Sun, P., Chen, Y., Li, F., Gao, Z. ve Shao, Y., 2003, Studies of Effect of Phase Volume Ratio on Transfer of Ionizable Species across the Water/1,2-Dichloroethane Interface by a Three-Electrode Setup, Anal. Chem. 75: 4341-4345

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılı Konya doğumlu olup, ilkokul, ortaokul ve liseyi sırasıyla Konya'daki İsmet Paşa İlkokulu, Karma Ortaokulu ve Karatay Lisesi'nde tamamladım. 1995 yılında Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı'nda okumaya hak kazandım ve 1999 yılında derece ile mezun oldum. Aynı yılda Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Eğitimi Programında yüksek lisansa başlayarak 2002 yılında tamamladım. 2002 yılında S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda doktora eğitimine başladım. 1999 yılında Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak atandım ve halen bu görevime devam etmekteyim. Evli ve 2 çocuk babasıyım.

Haluk BİNGÖL

Konya 2007