T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SIVI/SIVI ARAYÜZEYLERDE PROTONLA BİRLEŞTİRİLEN ELEKTRON TRANSFER REAKSİYONLARI

İmren HATAY

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Konya, 2010

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

SIVI/SIVI ARAYÜZEYLERDE PROTONLA BİRLEŞTİRİLEN ELEKTRON TRANSFER REAKSİYONLARI

İmren HATAY

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

KONYA-2010

Bu tez, 26/04/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

(Danışman)

Prof. Dr. Ahmet M. ÖNAL

(Üye)

Prof. Dr. Salih YILDIZ

(Üye)

Prof. Dr. Tevfik ATALAY

(Üye)

Doç.Dr. Emine Güler AKGEMCİ

(Üye)

ÖZET

Doktora Tezi

SIVI/SIVI ARAYÜZEYLERDE PROTONLA BİRLEŞTİRİLEN ELEKTRON TRANSFER REAKSİYONLARI

İmren HATAY

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
2.Danışman: Prof. Hubert H. GIRAULT

Nisan 2010, Sayfa:253

Jüri:

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ (Danışman)
Prof. Dr. Salih YILDIZ (Üye)
Prof. Dr. Ahmet M. ÖNAL (Üye)
Prof. Dr. Tevfik ATALAY (Üye)
Doç.Dr. Emine Güler AKGEMCİ (Üye)

Sıvı/sıvı arayüzeylerdeki elektrokimya; biyoçağrışımlı elektrokimyanın yeni bir türüdür. Gerçekten, karışmayan iki elektrolit çözelti arasındaki arayüzey (ITIES) reaktant ve ürünlerin fiziksel ayrımını sağlar ve bu soft arayüzeyin polarizasyonu; iyon transferi, yardımlı iyon transferi ve hidrofilik/lipofilik redoks çifti arasındaki heterojen elektron transfer reaksiyonları gibi farklı yük transfer reaksiyonlarının elektrokimyasal olarak kontrol edilmesini de sağlamaktadır. Katı çalışma elektrodu kullanmaksızın gerçekleştirilen elektrokimyanın bu türü, biyolojik sistemlerdeki heterojen prosesleri araştırmak için uygun bir model sağlar, bu prosesler genelde oksijenli yaşam organizmalarında protonla birleştirilen oksijenin indirgenme reaksiyonları gibi protonla birleştirilen elektron transfer (PCET) reaksiyonlarıdır.

Bu çalışmada, önce polarize su/DCE arayüzeyinde oksijenin DMFc (dekametilferrosen) tarafından indirgenmesinin deneysel ayrıntıları ve mekanistik analizi verilmiştir. Reaksiyon sulu fazdan protonların, DCE fazındaki DMFc'den de elektronların sağlanmasıyla protonla birleştirilen elektron transfer prosesi olarak ilerlemektedir. Bunun yanında, proton transfer basamağı 4-Dodesilanilin (DA) ve Trihekzilamin gibi lipofilik bazlar kullanılarak da yürütülebilmektedir. Elektrokimyasal sonuçlar, elektrot/çözelti arayüzeyinde bilinen EC (Elektrokimyasal/Kimyasal) tipi reaksiyona benzeyen bir mekanizma işaret etmektedir.

Ayrıca, polarize su/DCE arayüzeyinde DMFc'den daha zayıf elektron verici olan Fc (ferrosen) tarafından O_2'nin indirgenmesi reaksiyonu için kobalt porfin (CoP), kobalt(II) 2,8,13,17-tetraetil-3,7,12,18-tetrametil-5-*p*-amino-fenilporfirin (CoAP), kobalt(II) 5,10,15-tris-pentaflorofenil-20-*p*-amino-fenilporfirin (CoFAP) gibi farklı özelliklere sahip porfirin bileşikleri elektrokatalizör olarak kullanılmıştır. CoP, CoAP ve CoFAP katalizörleri geleneksel kobalt porfirinler gibi süperoksit yapısının oluşumuyla O_2 ile koordinasyonu sonucunda katalitik aktivite gösterirler. Bununla beraber, CoAP güçlü arayüzey adsorpsiyonuna sahip ampifilik molekül olduğundan, su/DCE arayüzeyinde adsorplanmayan diğer kobalt porfirinlerden daha yüksek bir elektrokatalitik aktivite göstermektedir.

Son olarak, su ve DCE arasındaki soft arayüzeyde DMFc tarafından direk proton indirgenmesiyle hidrojen eldesi rapor edilmiştir. Reaksiyon su/DCE arayüzeyi boyunca DMFc tarafından yardımlı proton transferi ile başlar ve DCE'de proton indirgenmesi ile devam eder. Burada arayüzey, sudaki protonun direk olarak kullanılması ile hidrojen eldesini sağlayan bir proton pompası olarak görev yapar. Deneysel çalışmalar ve yoğunluk fonksiyonel teori hesaplamaları (DFT) da DMFc tarafından oksijen ve proton indirgenmesinde DCE'de protonlanmış DMFc ($DMFcH^+$)'nın aktif ortam türleri olarak rol oynamasıyla, oksijensiz ortamda hidrojen ve oksijenli ortamda hidrojen peroksit oluşturduğunu önermektedir.

Anahtar Kelimeler: Sıvı/Sıvı Arayüzey; Oksijen İndirgenmesi; Proton İndirgenmesi; Kobalt Porfirin; Ferrosen

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

PROTON COUPLED ELECTRON TRANSFER REACTIONS AT THE LIQUID/LIQUID INTERFARCES

Imren HATAY

Selcuk University
The Faculty of Science
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa ERSOZ
Second Supervisor: Prof. Hubert H. GIRAULT

April 2010, Page: 253

Jury:

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ (Supervisor)
Prof. Dr. Salih YILDIZ (Member)
Prof. Dr. Ahmet M. ÖNAL (Member)
Prof. Dr. Tevfik ATALAY (Member)
Assoc. Prof. Dr.Emine Güler AKGEMCİ (Member)

Electrochemistry at liquid/liquid interfaces is a new type of bioinspired electrochemistry. Indeed, the interface between two immiscible electrolyte solutions (ITIES) provides a physical separation of the reactants and products, and the polarization of this soft interface also allows an electrochemical control for different charge transfer reactions such as ion transfer, assisted ion transfer and heterogeneous electron transfer reactions between a hydrophilic and a lipophilic redox couple. This type of electrochemistry without a solid working electrode provides a suitable model for investigating heterogeneous processes occurring in biological systems, which are often proton-coupled electron transfer (PCET) reactions such as the proton-coupled oxygen reduction reactions within aerobic living organisms.

In our work, experimental details and mechanistic analysis of O_2 reduction by DMFc (decamethylferrocene) at the polarized water/DCE interface was shown first. The reaction proceeds as a proton coupled electron transfer process, with protons supplied by the aqueous phase and electrons provided by DMFc in DCE. The proton transfer step can also be driven using lipophilic bases such as 4-Dodecylaniline and Trihexylamine. Electrochemical results point to a mechanism similar to the EC type reaction at the conventional electrode/solution interface.

Furthermore, different types of porphyrin compounds like cobalt porphine (CoP), 2,8,13,17-tetraethyl-3,7,12,18-tetramethyl-5-*p*-aminophenylporphyrin cobalt(II) (CoAP), 5,10,15-tris pentafluorophenyl-20-*p*-amino-phenylporphyrin cobalt(II) (CoFAP) were also used as the electrocatalyst for O_2 reduction by Fc (ferrocene) which is much weaker reductant than DMFc at the polarized water/DCE interface. CoP, CoAP and CoFAP catalysis work like conventional cobalt porphyrins, activating O_2 via coordination by the formation of a superoxide structure. Nevertheless, since CoAP is an amphiphilic molecule with a strong interfacial affinity, it presents an excellent electrocatalytic activity over other cobalt porphyrins that do not adsorb at the water/DCE interface.

Finally, We have reported herein hydrogen evolution by direct proton reduction with DMFc at a soft interface between water and DCE. The reaction proceeds by assisted proton transfer by DMFc across the water-DCE interface with subsequent proton reduction in DCE. The interface essentially acts a proton pump, allowing hydrogen evolution by directly using the aqueous proton. Experimental studies and density functional theory (DFT) computations also suggest that oxygen and proton reduction by DMFc in DCE involve protonated DMFc, $DMFcH^+$, as an active intermediate species, producing hydrogen peroxide and hydrogen in aerobic and anaerobic conditions, respectively.

Keywords: Liquid/Liquid Interface; Oxygen Reduction; Proton Reduction; Cobalt Porphyrin; Ferrocene

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ ve "Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne" ensititüsü "Laboratory of Physical and Analytical Electrochemistry" (LEPA) grubu yöneticisi Prof. Hubert H. GİRAULT danışmanlıklarında hazırlanmış ve Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Doktora tezi olarak sunulmuştur.

Öncelikle lisansüstü ve doktora çalışmalarım süresince bilimsel katkıları ve yardımları ile beni her zaman destekleyen, tavsiyeleriyle beni yönlendiren ve yetiştiren tez danışmanım Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, LEPA grubunda bana çalışma imkânı sağlayan ikinci tez danışmanım Prof. Hubert H. GİRAULT' a tez konumun belirlenmesinde, deneylerimin yürütülmesinde ve geliştirilmesindeki yardım ve desteği için saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin her aşamasında bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Prof. Bin SU' ya teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca beni destekleyen ve cesaretlendiren tezimin incelenmesi ve düzeltilmesinde yardımlarını esirgemeyen Fizikokimya Anabilim Dalı Başkanımız Prof. Dr Salih YILDIZ'a saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmam boyunca manevi desteğini ve yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK'e çok teşekkür ederim.

Tez jürime katılan, tezimin düzeltmeleri için zaman ayıran değerli hocalarım Ortadoğu Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Ahmet M. ÖNAL, S.Ü. Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. Tevfik ATALAY, Doç.Dr. Emine Güler AKGEMCİ, Yrd. Doç. Dr. Haluk BİNGÖL'e Kimya Bölümü öğretim Üyesi Yrd. Doç.Dr. Gülşin ARSLAN' a saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca başta Selçuk Üniversitesi Kimya Bölüm Başkanımız Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ olmak üzere, Kimya Bölümündeki tüm hocalarım ve arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

İsviçrede kaldığım süre boyunca benden her türlü yardım ve desteğini esirgemeyen İbrahim UYANIK' a ve LEPA grubundaki arkadaşlarım "Raheleh-Partovi NİA, Manuel Alejandro Mendez AGUDELO, Peiyu GE, Fei Lİ, Mohammad HOJEİJ, Mélanie ABONNENC, Brice EMMANUEL, Niels LİON, Fernando Cortes SALAZAR, Jean-Marc BUSNEL, Michel PRUDENT'e ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca sıvı/sıvı arayüzeyler konusundaki tecrübelerinden yararlandığım Prof. Zdenek SAMEC' e ve çalışmamda kullanmış olduğum Porfirin bileşiklerinin sentezini yapan Prof. Jean-Michel BARBE, Dr. Claude P. GROS' a, DFT hesaplamalarını gerçekleştiren Prof. Clemence CORMİNBOEUF'a ayrıca bana LEPA' da her türlü teknik ve deneysel teçhizatı sağlayan Valérie DEVAUD' a teşekkürlerimi sunarım.

İsviçre de kaldığım süre içerisinde maddi manevi hiç bir desteğini ve yardımlarını esirgemeyen Maria SZUMAN'a ve değerli hocam Araksi SAHİL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aileme; özellikle babam Ekrem HATAY ve annem Zeliha HATAY' a tez çalışmalarım sırasında gösterdiği özveri, anlayış ve güvenden dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca her zaman yanımda olan ve beni sabırla destekleyen kardeşim Fitnat BÜYÜKYABAT ve değerli çalışma arkadaşım Araş. Gör. Aslıhan YILMAZ' a teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Bu çalışma TÜBİTAK-BAYG 2212-Yurt İçi-Yurt Dışı Bütünleştirilmiş Doktora Burs Programı (BDP) kapsamında ve S.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 09101022 no'lu proje ile desteklenmiştir. Ayrıca İsviçrede kullandığım deneysel ve teknik malzemeler için EPFL, Swiss Natural Science Foundation (FNRS 200020-116588) ve European Union COST Action (D36/007/06) proje kapsamındaki destekler için teşekkürlerimi sunarım.

İmren HATAY

Konya-2010

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **II**
ABSTRACT ..... **IV**
ÖNSÖZ ..... **VI**
ŞEKİLLER LİSTESİ ..... **XIII**
ÇİZELGELER LİSTESİ ..... **XXVI**
ŞEMALARIN LİSTESİ ..... **XXVII**
KISALTMALAR ..... **XXIX**
SEMBOLLER ..... **XXX**
1. SIVI/SIVI ARAYÜZEYLERDE ELEKTROKİMYAYA GİRİŞ **1**
1.1. ITIES' in Yapısı ve Elektriksel Çift Tabaka 4
1.2. ITIES' in Yapısını Tanımlayan Modeller 6
1.3. ITIES' in Termodinamiği 8
1.3.1. Galvani Potansiyel Farkı 8
1.3.2. Galvani Potansiyel Farkının Tayini (TATB Kabullenmesi) 10
1.3.3. ITIES' te Nernst Eşitliği 15
1.3.3.1. İyon Transferi için Nernst Eşitliği 15
1.3.3.2. Elektron Transferi için Nernst Eşitliği 17
1.4. ITIES' in Polarizasyonu 18
1.4.1. İdeal Olarak Polarizlenemeyen Arayüzeyler 18
1.4.2. Potansiyostatik Polarizasyon 19
1.4.3. İdeal Olarak Polarizlenebilen Arayüzeyler ve Polarizayon Aralığı 21
1.5. Sıvı/sıvı Arayüzeylerde Yük Transfer Reaksiyonları 25
1.5.1. İyon Transferi 26
1.5.2. Yardımlı İyon Transferi 27
1.5.3. Elektron Transferi 31
1.6. Sıvı/Sıvı Arayüzeylerde Adsorpsiyon 32
1.6.1. Yüzey Fazlası Konsantrasyon ve Gibbs Adsorpsiyon Eşitliği 33
1.6.2. Elektrokapilerite 34
1.7. ITIES'te Yük Transferini Çalışmak için Kullanılan Metotlar 36
1.7.1. Dönüşümlü Voltametri 36

1.7.2. Dönüşümlü Voltamogram Parametreleri 38
1.7.3. Makro ITIES'de Dönüşümlü Voltametri 45
1.8. Porfirinler 50
1.8.1. Porfirinler Hakkında Genel Bilgi 50
1.8.2. Porfirinlerin Özellikleri 51
1.8.3. Porfirinlerin Elektrokimyası 52
1.8.4. Porfirinlerin Uygulama Alanları 53
2. SIVI/SIVI ARAYÜZEYLERDE ELEKTROKATALİZ 55
2.1. Oksijen İndirgenmesi 56
2.1.1. Oksijen İndirgenme Reaksiyonu Katalizörleri 59
2.1.1.1. Değerli Metal Katalizörleri 59
2.1.1.2. Değerli Metal İçermeyen Katalizörler 59
2.1.2. ITIES'te Oksijen İndirgenmesi 62
2.1.3. Protonla Birleştirilen Elektron Transfer (PCET) Reaksiyonları 64
2.1.4. ITIES'te Protonla Birleştirilen Elektron Transferi: Oksijen İndirgenmesi 65
2.1.5. ITIES' te Oksijen İndirgenmesinin Moleküler Elektrokatalizi 68
2.2. Hidrojen Üretimi 69
2.2.1. Hidrojen Elde Etme Metotları 69
2.2.2. ITIES'te Hidrojen Üretimi 70
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI 71
3.1. Oksijen İndirgenmesi ile İlgili Çalışmalar 72
3.2. Hidrojen Üretimi ile İlgili Çalışmalar 82
4. MATERYAL METOT 86
4.1. Kimyasallar 86
4.1.1. Çalışmada Kullanılan Tuzlar 86
4.1.2. Çalışmada Kullanılan Çözücüler 86
4.1.3. Çalışmada Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler 87
4.1.4. Çalışmada Kullanılan Porfirinler 87
4.1.5. Organik Destek Elektrolitlerin Sentezi 88
4.1.6. Referans Elektrotların Hazırlanması 88
4.2. Dört Elektrotlu Potansiyostat ve Elektrokimyasal Hücre 89

4.3. Sıvı/Sıvı Ara Yüzeylerde Potansiyel Penceresi ve Dönüşümlü Voltametri.... 91
4.4. Diferansiyel Kapasitans Ölçümleri 92
4.5. UV-Visible Absorpsiyon Spektroskopisi 94
4.6. Gaz Kromotografisi Ölçümleri 94
4.7. CoAP için Lipofilisite Haritası..... 95
4.8. Yüzey Gerilim Ölçümleri..... 96
4.9. CoAP'nin Yüzey Gerilim Hesabı ve Yüzey Aşırı Konsantrasyonunun Türetilmesi..... 96
4.10. Ortak İyon Tarafından Arayüzey Galvani Potansiyel Farkının Kontrolü: İki Fazlı Reaksiyonlar (Shake-Flask) 98
4.11. DCE' de Oksijen/Proton İndirgenme Reaksiyonlarının Standart Redoks Potansiyelleri 99
4.11.1. Genel Durum 99
4.11.2. $\left[E^{\ominus}_{O_2/O_2^{g-}}\right]^{W}_{SHE}$ Hesaplanması 101
4.11.3. $\left[E^{\ominus}_{O_2/H_2O_2}\right]^{DCE}_{SHE}$, $\left[E^{\ominus}_{O_2/H_2O}\right]^{DCE}_{SHE}$ ve $\left[E^{\ominus}_{H_2O_2/H_2O}\right]^{DCE}_{SHE}$ Hesaplanması..... 103
4.12. Dönüşümlü Voltametri ile Porfirinlerin Redox Potansiyellerinin Belirlenmesi..... 105
4.12.1. CoP' nin Formal Redox Potansiyeli..... 105
4.12.2. CoFAP' ve CoAP' nin Formal Redoks Potansiyelleri:..... 106
4.13. Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT, Density Functional Theory) Hesaplamaları 109
5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMALAR 111
5.1. Sıvı/Sıvı Arayüzeylerde Protonla Birleştirilen Oksijen İndirgenme Reaksiyonu: Dekametilferrosen (DMFc) Tarafından Oksijen İndirgenmesi 111
5.1.2. DMFc Tarafından ITIES'te Yardımlı Proton Transferi 113
5.1.3. DMFc'nin Organik Fazdaki Dağılma Katsayısının Hesaplanması ... 115
5.1.4. DMFc Tarafından Oksijen İndirgenmesi: Dönüşümlü Voltametri ... 117
5.1.5. İki Fazlı Reaksiyonlarda Galvani Potansiyel Farkının Hesaplanması119
5.1.6. DMFc Tarafından Oksijen İndirgenmesi: İki Fazlı Reaksiyonlar 121
5.1.7. Oksijenin İndirgenmesi Reaksiyon Ürünleri: H_2O_2'in Tayini 125
5.1.8. Su/DCE Arayüzeyinde DMFc'nin Dağılması..... 127

5.1.9. DMFc Tarafından Oksijen İndirgenmesi Reaksiyonu Üzerine Proton İyonoforların Katalitik Etkisi 130
5.1.9.1. 4-Dodesilanilin (DA)'in Yardımlı Proton Transferi 130
5.1.9.2. 4-Dodesilanilin' in Katalitik Etkisi: Dönüşümlü Voltamogram132
5.1.9.3. 4-Dodesilanilin'in Katalitik Etkisi: İki Fazlı Reaksiyonlar .. 134
5.1.9.4. Trihekzilamin (THA) Tarafından Yardımlı Proton Transferi ve Katalitik Etkisi…….135
5.2. Ferrosen ve 1,1' Dimetilferrosen Tarafından Oksijen İndirgenmesi 138
5.2.1. ITIES'te Ferrosen ve 1,1' Dimetilferrosen'in Dönüşümlü Voltametrisi139
5.2.2. Ferrosen ve 1,1' Dimetilferrosen'in İki Fazlı Reaksiyonları 142
5.2.3. Ferrosenkarboksialdehit (FcCA) Tarafından Oksijen İndirgenmesi. 143
5.3. Kobalt Porfin (CoP) Katalizörlüğünde Oksijen İndirgenme Reaksiyonu..... 145
5.3.1. CoP' nin ITIES' deki Elektrokimyasal Davranışı..... 146
5.3.2. CoP Katalizörlüğünde Protonla Birleştirilen Oksijen İndirgenmesi Reaksiyonu..... 147
5.3.3. İki Fazlı Reaksiyonlar 149
5.3.4. Reaksiyon Mekanizması 152
5.3.5. Termodinamik Analiz 157
5.3.6. Kinetik Analiz..... 161
5.4. Sıvı/Sıvı Arayüzeyde Adsorplanan CoAP Katalizörlüğünde Oksijen İndirgenme Reaksiyonu..... 162
5.4.1. CoAP' nin Protonlanması ve Arayüzeyde Adsorpsiyonu..... 163
5.4.2. CoAP Katalizli Protonla Birleştirilen Oksijen İndirgenme Reaksiyonu: Dönüşümlü Voltametri..... 167
5.4.3. CoAP Katalizli Protonla Birleştirilen Oksijen İndirgenme Reaksiyonu: İki Fazlı Reaksiyonlar 169
5.4.4. Mekanizma ve Termodinamik Analiz..... 172
5.4.5. CoAP' nin katalitik etkisinin CoP ve CoOEP ile Kıyaslanması..... 175
5.5. Florlanmış Kobalt Porfirin (CoFAP) Katalizörlüğünde Oksijen İndirgenme Reaksiyonu 176
5.5.1. CoFAP'nin Sıvı/Sıvı Arayüzeydeki Elektrokimyasal Özellikleri..... 177

5.5.2. Ferrosen Türevlerinin Oksijeni İndirgemesinde CoFAP'nin Katalizörlüğü 179
5.5.3. İki Fazlı Reaksiyonlar 182
5.5.4. CoFAP' nin Oksijen ile Koordinasyonu 184
5.6. Sıvı/Sıvı AraYüzeylerde Dekametilferrosen (DMFc) Tarafından Hidrojen Üretimi 185
5.6.1. DMFc' nin Oksijensiz Ortamda Yardımlı Proton Transferi 185
5.6.2. İki Fazlı Reaksiyonlar 186
5.6.3. Gaz Kromotografisi ile Hidrojen Tayini 188
5.6.4. Elektrokimyasal Hidrojen Tayini 190
5.6.5. Reaksiyon Mekanizması 191
5.7. Susuz Ortamda (DCE' de) Dekametilferrosen Tarafından Oksijen/Proton İndirgenmesi 193
5.7.1. DMFc Tarafından Oksijen/Proton İndirgenmesinin Mekanizması ... 196
6. SONUÇ ve ÖNERİLER 198
7. KAYNAKLAR 203
ÖZGEÇMİŞ 221

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1 Metal/elektrolit çözelti arayüzeyinde bulunan elektriksel çift tabaka ve potansiyel farkın uzaklıkla değişimi 5

Şekil 1. 2 Arayüzeylerdeki aşırı yük dağılımları a) Metal/elektrolit arayüzeyi b) Elektrolit sıvı/sıvı arayüzeyi, d.t.; difüzyon tabakası kalınlığı (Tomaszewski, 2000) 6

Şekil 1. 3 Temas halinde bulunan iki faz arasındaki Yüzey potansiyeli, Dış potansiyel (Volta potansiyeli) ve Galvani potansiyel farkları (Girault 2004) 9

Şekil 1. 4 TPAsTPB molekül yapısı 11

Şekil 1. 5 "*i*" iyonu organik fazda sulu fazdakinden daha negatif kimyasal potansiyele sahiptir. İki faz temas ettirildiği zaman, iyon sulu fazdan organik faza transfer olmaya eğilimlidir (Girault 2004) 15

Şekil 1. 6 Sıvı/sıvı arayüzeyde heterojen elektron transferi 17

Şekil 1.7 Polarizlenebilen arayüzeylerdeki potansiyel penceresinde arayüzey reaksiyonlarının şematik gösterilişi (Tomaszewski 2000). 22

Şekil 1. 8 Organik faz için kullanılan destek elektrolitlere örnekler 23

Şekil 1. 9 Hücre 1.4'de verilen arayüzeylere ait polarizasyon aralıkları. Su fazının destek elektroliti olarak Li_2SO_4, organik fazın (DCE) destek elektroliti olarak TBATPB (tetrabutilamonyumtetrafenilborat) veya BATB (bis(trifenilfosforanilidin) amonyumtetrakis(pentaflorofenil)borat) kullanıldığı durumlardaki potansiyel aralıkları. 24

Şekil 1. 10 ITIES' de yük transfer reaksiyonları 25

Şekil 1. 11 Denge potansiyeline göre iyon transfer yönleri (Tomaszewski 2000)27

Şekil 1. 12 Metal iyonunun Galvani transfer potansiyeline iyonofor veya ligandın etkisi (Tomaszewski 2000). 28

Şekil 1. 13 İyon transfer mekanizmalarının şematik olarak gösterilişi 29

Şekil 1. 14 ITIES'de ET reaksiyonunun şematik gösterimi. D (donor) ve A (acceptor) sırasıyla organik ve sulu fazda yer alan elektron verici ve alıcıları göstermektedir. 31

Şekil 1. 15 Dönüşümlü voltametride üçgen dalga formunda; a)potansiyel-zaman değişimi b)akım-zaman değişimi c) potansiyel-akım değişimi 38
Şekil 1. 16 Dönüşümlü voltamogram 38
Şekil 1. 17 Tersinir sistemlere ait bir voltamogram 40
Şekil 1. 18 Tersinir sistemlerde tarama hızının etkisi 42
Şekil 1. 19 Tersinmez sistemlere ait dönüşümlü voltamogram 42
Şekil 1. 20 Yarı tersinir sistemlere ait dönüşümlü voltamogram 43
Şekil 1. 21 Yarı tersinir sistemlere tarama hızının etkisi 45
Şekil 1. 22 Makro-ITIES'de yük transfer reaksiyonu çalışmalarında kullanılan cam düzenek (Fantini ve ark. 2003) 45
Şekil 1. 23 Makro sıvı/sıvı arayüzeylerden 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. 47
Şekil 1. 24 IUPAC numaralandırma sistemine göre porfirinin yapısı 50
Şekil 1. 25 Metalik porfirinlerin karakteristik absorpsiyon spektrumu 51

Şekil 2.1 Hücresel solunum ve yakıt hücrelerinde oksijen indirgenme reaksiyonunun kullanılması 57
Şekil 2. 2 Merkez atomu olarak Co atomu içeren monomerik (a) ve dimerik porfirinlerin (b) molekül yapıları 61
Şekil 2. 3 Metal ile moleküler oksijenin etkileşimi için önerilen farklı konfigürasyonlar 62

Şekil 3. 1 Polarize su/DCE arayüzeyinde depolanan Pt parçacıkları tarafından, oksijen indirgenmesinin elektrokataliz mekanizması 75
Şekil 3. 2 Substrat oluşum/uç toplama modu kullanılarak SECM ile H_2O_2 tayininin şematik gösterimi 77
Şekil 3. 3 Oksijenin suya indirgenmesi için sentezlenen multinükleer porfirinin yapısı 78
Şekil 3. 4 CoP ve CoOEP moleküllerinin yapısı 79

Şekil 3. 5 Yukaridaki hücre (b)' nin kullanılmasıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (a): Mavi düz çizgi: x= 0, y=0, yeşil düz çizgi: x=50, y=0, kırmızı düz çizgi: x=0, y= 1, siyah düz çizgi: x= 50, y= 1(oksijenli ortam) , siyah kesikli çizgi: x=50, y=1(oksijensiz ortam) 81
Şekil 3. 6 Çalışmada kullanılan katalizörler 82
Şekil 3. 7 Osmosen tarafından suyun ayrışma döngüsü 83
Şekil 3. 8 Organik fazdaki ZnTPP tarafından sudaki protonun indirgenmesi için önerilen mekanizma..... 84

Şekil 4. 1 Çalışmalarda kullanılan porfirinlerin molekül yapıları 87
Şekil 4. 2 TMA^+, BA^+, TB^- iyonlarının molekül yapıları..... 88
Şekil 4. 3 Sıvı/sıvı arayüzey çalışmalarında kullanılan 4-elektrotlu cam hücre. 89
Şekil 4. 4 4-elektrotlu potansiyostat devresi..... 90
Şekil 4. 5 (a) Hücre 4.2 kullanılarak elde edilen TMA^+' nın varlığında (- - -) ve yokluğunda (zemin,—) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (b) Zemin için kapasitans-potansiyel eğrisi 92
Şekil 4. 6 Heterojen yük transferinin varlığında (a) ve yokluğundaki (b) eşdeğer elektrik devreleri..... 93
Şekil 4. 7 Su/DCE arayüzeyinde çeşitli ortak iyonların kullanılması ile arayüzeyin polarizasyonu 98
Şekil 4. 8 (a) CoP' nin DCE' deki 0.02 V s^{-1} tarama hızında mikro elektrot kullanılarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı (b) Potansiyel skalasının kalibrasyonu için iç standart olarak ferrosen eklendikten sonra elde edilen Kare dalga voltamogramı 106
Şekil 4. 9 (a) CoFAP (düz çizgi) ve H_2FAP' nin (noktalı çizgi) DCE' deki 0.1 V s^{-1} tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramları (b) Kare dalga voltamogramları frekans: 8Hz, potansiyel basamağı: 0.01 V, potansiyel yüksekliği: 0.02 V 107
Şekil 4. 10 (a) CoAP (düz çizgi) ve H_2AP' nin (noktalı çizgi) DCE' deki 0.1 V s^{-1} tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramları (b) Kare dalga voltamogramları frekans: 8Hz, potansiyel basamağı: 0.01 V, potansiyel yüksekliği: 0.02 V 108

Şekil 4. 11 Sıfır noktası doğrulanmış (Zero-point corrected) gaz fazı enerjileri BP86/DZP seviyesinde hesaplanmıştır..... 109

Şekil 4. 12 Sıfır noktasın doğrulanmış (Zero-point corrected) gaz fazı enerjileri BP86/DZP seviyesinde hesaplanmıştır..... 110

Şekil 5. 1 a) Oksijenli ortamda Hücre 5.1a kullanılarak, DCE fazında DMFc'nin varlığında (Düz çizgiler, x=5, 20 tarama) ve yokluğunda (Noktalı çizgi, x=0) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar b) Hücre 5.1b kullanılarak elde edilen dönüşümlü voltamogramlar; kesikli çizgi (oksijenli ortam): DMFc DCE fazına eklenmeden önceki voltamogram (a = 0, b = 100), düz çizgi (oksijenli ortam) ve noktalı çizgi (oksijensiz ortam): DMFc DCE fazına eklendikten sonraki voltamogramları göstermektedir (a = 5, b = 100). Tarama hızı: 0.05 V s^{-1}..... 113

Şekil 5. 2 a) Hücre 5.1b kullanılarak DCE fazında DMFc'nin varlığında (a=5) farklı H'larda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. Tarama hızı 0.05 V s^{-1} b) 7 μA cm^{-2}' deki $\Delta_o^w\phi^{1/2}_{DMFcH^+}$ 'nın pH'a bağlılığı..... 116

Şekil 5. 3 Dışarıdan voltaj uygulanmasıyla polarizlenen su/DCE arayüzeyinde noktalı çizgi potansiyel penceresinin ve düz çizgi DMFc'nin varlığında (x=5) $DMFc^+$'nın transferini göstermektedir (Hücre 5.1a kullanılmıştır). Bunun yanında su/DCE arayüzeyinin polarizasyonu çeşitli ortak iyonların (TB^-, TMA^+, TEA^+, TBA^+ ve BA^+) kullanılmasıyla da sağlanabilir. 118

Şekil 5. 4 a) TB^- iyonları tarafından kontrol edilen iki fazlı reaksiyonda DMFc içeren DCE fazı su fazıyla temas ettirildikten hemen sonra (soldaki cam kap) ve iki fazın 15 dakika karıştırılmasından sonraki (sağdaki cam kap) fotoğrafları b) DCE fazının su fazı ile karıştırılmasından önce (….) ve 15 dakika karıştırılıp, DCE fazı ayrıldıktan sonra (─) alınan UV-visible spektrumları. 122

Şekil 5. 5 Su/DCE arayüzeyi boyunca Galvani potansiyel farkının farklı ortak iyonlar tarafından (TB^-,TMA^+,TEA^+,TBA^+, ve BA^+) kontrol

edilmesiyle fazların a) 5 dakika ve b) 6 saat karıştırılması ile gerçekleştirilen iki fazlı reaksiyonlar 123

Şekil 5. 6 Çeşitli ortak iyonlar (TMA^+ ,TEA^+ ,TBA^+, BA^+) tarafından kontrol edilen iki fazlı reaksiyondan 6 saat sonra DCE fazlarının UV-visible spektrumları (su ve DCE fazları 6 saat boyunca karıştırılmıştır)..... 124

Şekil 5. 7 a) Çalışmada H_2O_2 tayininde kullanılan kolorimetrik metotlar b) NaI ile titrasyon metodu sonucunda elde edilen sulu fazların UV-visible spektrumları..... 125

Şekil 5. 8 a) DCE'de farklı konsantrasyonlardaki DMFc'nin Hücre 5.1b ile elde edilen voltamogramları (a= 0, 2, 5, 10 ve 20, pH 2). Tarama 0.02 V s^{-1}, tarama hızında soldan başlatılmıştır. b) 0 V'daki elektrik akımınının DMFc konsantrasyonu üzerine bağımlılığı..... 127

Şekil 5. 9 Elektrokimyasal ve kimyasal kontrol olmaksızın gerçekleştirilen iki fazlı reaksiyonların zamanla değişimi. 50 mM DMFc içeren 5 ml DCE çözeltisi 2 ml sulu çözelti ile temas ettirilmiştir (HCl ile sulu fazın pH'sı 2'ye ayarlanmıştır)..... 128

Şekil 5. 10 Şekil 5.9'da gösterilen cam kaplardaki sulu çözeltilerin UV-visible absorpsiyon spektrumları..... 128

Şekil 5. 11 a) Hücre 5.2 kullanılarak DCE'de DA'in varlığında ve yokluğunda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (Hücre 5.2: x = 50, y = 0, z = 10). Tarama hızı 0.05 V s^{-1} b) Su/DCE arayüzeyinde DA tarafından yardımlı proton transferi için pik akımının tarama hızının karekköküne bağlılığı..... 131

Şekil 5. 12 a) Hücre 5.2 kullanılarak farklı pH değerlerinde DCE'de DA'in varlığında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (Hücre 5.2 x = 50, y = 0), tarama hızı 0.05 V s^{-1} b) Yarı dalga potansiyellerinin pH'a bağımlılığı..... 132

Şekil 5. 13 a) Hücre 5.2 kullanılarak DCE fazında sadece DMFc (x = 0, *y* = 5, z = 10, kesikli çizgi), sadece DA (x = 50, *y* = 0, z = 10, noktalı çizgi) ve hem DMFc hem de DA (x = 50, *y* = 5, z = 10, düz çizgi) kullanılarak elde edilen voltamogramlar. b) DCE'de farklı konsantrasyonlarda

DMFc ve DA'nin varlığında elde edilen voltamogramlar (Hücre 5.2: *x* =50, *y* = 0, 2, 5, 10, pH 2).Tarama hızı 0.05 V s^{-1} 133

Şekil 5. 14 Su fazında 5mM TMACl /10mM HCl ve DCE fazında 5 mM DMFc (noktalı çizgi)/ 0.01 mM DA + 5mM DMFc (kesikli çizgi)/ 0.1 mM DA + 5mM DMFc (düz çizgi) + 50 mM TMATB içeren sulu ve organik fazların 20 dakika karıştırılıp, fazların ayrılmasından sonra DCE fazının (a) ve aşırı NaI ile muamele edilen su fazının (b) UV-visible spektrumları. 134

Şekil 5. 15 a) Hücre 5.3 kullanılarak DCE'de THA'nin varlığında (x = 50, y = 0, z = 100) ve yokluğunda (x = 0, y = 0, z = 100) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar b) DCE fazında sadece DMFc (x = 0, *y* = 5, z = 100, kesikli çizgi), sadece THA (x = 50, *y* = 0, z = 100, noktalı çizgi) ve hem DMFc hem de THA (x = 50, *y* = 5, z = 100, düz çizgi) kullanılarak elde edilen voltamogramlar. Tarama hızı 0.05 V s^{-1}.... 135

Şekil 5. 16 Su/DCE arayüzeyindeki Galvani potansiyel farkının çeşitli ortak iyonlar kullanılarak kontrol edildiği iki fazlı reaksiyonlar a) DCE fazında sadece DMFc içerdiği b) DCE fazında hem DMFc hem de THA bulunduğu durumlardaki fotoğrafları göstermektedir. Sulu fazlar her bir cam kap için aynıdır ve 10 mM HCl ve ortak iyonun hidrofilik tuzlarını (5mM BACl, TBACl, TEACl, TMACl, soldan sağa doğru) içermektedir. DCE fazları 5mM DMFc (a) / 5mM DMFc + 0.1mM THA (b) ve ortak iyonun hidrofobik tuzlarını (5mM BATB, $TBAClO_4$, $TEAClO_4$, TMATB, soldan sağa doğru) içermektedir. İki faz 30 dakika karıştırılmıştır. 136

Şekil 5. 17 Şekil 5.16'da gösterilen a ve b cam kaplarındaki TMA^+ ortak iyonunu içeren su ve DCE fazları ayrıldıktan sonra DCE fazının direk olarak (a), su fazının NaI eklendikten sonraki (b) UV-visible spektrumları137

Şekil 5. 18 Hücre 5.4 kullanılarak DCE fazında Fc (a) ve DFc (b) nin varlığında ve yokluğunda elde edilen voltamogramlar. Zemin'in voltametrisi DCE fazında Fc veya DFc bulunmaksızın alınmıştır. 139

Şekil 5. 19 DCE fazında Fc (a) /DFc (b) TFA (Trifloroasetik asit) ortamında Fc^+ ve DFc^+ iyonlarının oluşumu için 24 saat bekletilerek ve Hücre 5.5'in kullanılması ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlar..... 140

Şekil 5. 20 Hücre 5.6' nın kullanılması ile DCE fazındaki DMFc'nin TFA (Trifloroasetik asit) ortamında $DMFc^+$ iyonlarının oluşumunu gösteren dönüşümlü voltamogramlar..... 141

Şekil 5. 21 Su/DCE arayüzeyi boyunca Galvani potansiyel farkının farklı ortak iyonlar tarafından (TB^-,TMA^+,TEA^+,TBA^+) kontrol edilmesiyle 5 dakika sonra Fc (a) / DFc (c) ve 6 saat karıştırıldıktan sonra Fc (b) / DFc (d) için elde edilen iki fazlı reaksiyonlar..... 142

Şekil 5. 22 Su/DCE arayüzeyi boyunca Galvani potansiyel farkının TB^- ortak iyonu tarafından kontrol edilmesiyle elde edilen iki fazlı reaksiyonlar. 5mM LiTB/10 mM HCl içeren su ve 5mM Fc veya DFc /5mM BATB içeren DCE fazlarının (a) 0. dakika (b) 24 saat karıştırılmasından sonra alınan fotoğrafları. (c) Fc ve (d) DFc için (a) ve (b) deki başlangıçta (siyah çizgiler) ve 24 saat sonra (kırmızı çizgiler) DCE fazlarının UV-visible spektrumlarını göstermektedir..... 143

Şekil 5. 23 a) Hücre 5.7 kullanılarak su/DCE arayüzeyinin DCE fazında FcCA' nın varlığında ve yokluğunda elde edilen voltamogramlar b) FcCA kullanılarak gerçekleştirilen iki fazlı reaksiyon sonucunda elde edilen UV-vis spektrumları. Su fazı: 5mM LiTB/10 mM HCl DCE fazı: 5mM FcCA/5mM BATB içermektedir. İki fazlı reaksiyonda TB^- ortak iyonu kullanılmış ve fazlar 48 saat karıştırılmıştır..... 144

Şekil 5. 24 Hücre 5.8 kullanılarak elde edilen (a) dönüşümlü voltamogramlar ve (b) diferansiyel kapasitans ölçümleri Kesikli çizgi: x=0, z= 10, Düz çizgi: x=50, z=10, Tarama hızı: 0.05 V s^{-1}..... 146

Şekil 5. 25 Hücre 5.8 kullanılarak elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (a) x=50, z= 1, 10, 100, 1000 mM (b) x= 25, 50, 75, 100 z= 10. Tarama hızı: 0.05 V s^{-1}..... 147

Şekil 5. 26 (a) Hücre 5.9 kullanılarak su/DCE ara yüzeyinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. y: Fc, $x = 0$ ve $y = 0$ (siyah), $x = 50$ ve $y = 0$ (kırmızı), $x = 0$ ve $y = 5$ (mavi) ve $x = 50$ ve $y = 5$ (yeşil); (b) $x = 50$

ve y = 5 hava doyurulmuş (siyah), N_2 (kırmızı) ve O_2 doyurulmuş (mavi) koşullar altında alınan voltamogramlar. Bütün koşullar için z=10, tarama hızı: 0.05 V s^{-1}. Şekildeki noktalı çizgiler ileri yöndeki taramayı göstermektedir. 148

Şekil 5. 27 a) İki fazın birkaç dakika karıştırılmasından sonra TB^- iyonunun dağılımı ile kontrol edilen iki fazlı reaksiyonlar. Üç cam kap içinde sulu faz 5 mM LiTB + 10 mM HCl içermektedir. DCE fazları sırasıyla 1, 2 ve 3 nolu kaplar için 5 mM Fc, 5 mM Fc + 50 μM CoP ve 50 μM CoP ve 5 mM BATB içermektedir (İçteki küçük resim su fazı eklenmeden önceki DCE fazlarını göstermektedir) b) 2 numaralı cam kaptaki iki fazlı reaksiyon, oksijensiz ortamda fazların 4 saat karıştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. 150

Şekil 5. 28 (a) Şekil 5.27a da gösterilen iki fazlı reaksiyondan sonra 1 (siyah), 2 (kırmızı), ve 3 (mavi) numaralı kaplardan ayrılan DCE fazlarının UV-vis spektrumu, ayrıca saf 5 mM Fc (noktalı siyah) ve 50 μM CoP (noktalı mavi) kıyaslanmıştır. (b) 1 (siyah), 2 (kırmızı), 3 (mavi) numaralı kaplardan ayrılan su fazlarının 30 dakika NaI ile muamele edildikten sonraki UV-vis spektrumları. Çözeltiler ölçümlerden önce 10 kez seyreltilmiştir. 150

Şekil 5. 29 a) DFc, Fc ve FcCA içeren DCE fazlarına asidik sulu faz eklenmeden önce ve b) sulu fazın eklenip iki fazın birkaç dakika karıştırılmasından sonra TB^- iyonunun dağılımı ile kontrol edilen iki fazlı reaksiyonlar. Üç kap içinde sulu faz 5 mM LiTB + 10 mM HCl içermekte, DCE fazları 5 mM DFc/Fc/FcCA + 50 μM CoP +5 mM BATB içermektedir. 151

Şekil 5. 30 Şekil 5.29b de gösterilen iki fazlı reaksiyondan sonra ayrılan a) DCE fazlarının DFc (kırmızı), Fc (siyah), FcCA (mavi) UV-vis spektrumları b) su fazlarının NaI ile doyurulduktan sonraki UV-vis spektrumları: DFc (kırmızı), Fc (siyah), FcCA (mavi) 151

Şekil 5. 31 (a) TMA^+ (1 nolu kap) ve TB^- (2 nolu kap) iyonları tarafından kontrol edilen iki fazlı reaksiyonlar (Fazlar birkaç dakika karıştırılmış ve ayrılmıştır). Şeklin altında da gösterildiği gibi sulu fazlar 5 mM

TMACl/LiTB + 10 mM HCl + 1 M H_2O_2, DCE fazları 5 mM TMATB/BATB + 5 mM Fc içerir. (b) 1(siyah) ve 2 (kırmızı)' nolu cam kaplardan ayrılan DCE fazlarının UV-visible spektrumları 153

Şekil 5. 32 Hücre 5.10 kullanılarak su/DCE ara yüzeyinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. Su fazında H_2O_2' in varlığında ve yokluğunda elde edilen voltamogramlar. Tarama hızı: 0.05 V s^{-1}. 154

Şekil 5. 33 a) Su ve DCE fazlarında ortak iyon kullanmaksızın gerçekleştirilen iki fazlı reaksiyon b) Su fazının DCE fazından ayrılmasından sonra alınan UV-vis. spektrumu 156

Şekil 5. 34 Hücre 5.9 kullanılarak farklı pH'larda su/DCE arayüzeyinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. y: Fc, (x = 50 ve y = 5), pH: 1 (Düz çizgi), 2 (Noktalı çizgi) ve 3 (Kesikli çizgi). Taramanın gerçekleştirildiği zaman aralığında, sulu faza transfer olan ferrosenyum iyonu kararlıdır. 159

Şekil 5. 35 (a) Hücre 5.9 ile su/DCE arayüzeyinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. 50 μM CoP ve farklı elektron vericiler (x = 50 ve y = 5): Fc (Siyah), DFc (Kırmızı) ve FcCA (Mavi) ve zemin (backround): (x = 0 ve y = 0). (b) Fc (siyah) ve DFc (kırmızı) için ileri taramada katalitik akımın tafel eğimleri (zemin akımı çıkartılmış)..... 160

Şekil 5. 36 (a) 5mM Fc (y=5) ve farklı konsantrasyonlardaki CoP kullanılarak Hücre 5.9 ile su/DCE ara yüzeyinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (b) 0.35 V daki tersinmez akımın CoP konsantrasyonuna lineer olarak bağlılığını göstermektedir..... 160

Şekil 5. 37 (a) 50 μM CoP (x = 50) ve farklı konsantrasyonlardaki Fc kullanılarak Hücre 5.9 ile su/DCE ara yüzeyinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. (b) 0.32V' da tersinmez akımın Fc konsantrasyonuna bağlılığını göstermektedir. Düz çizgi düşük konsantrasyon aralığındaki lineer doğru ile uyumlu olduğunu (fit'i) göstermektedir 161

Şekil 5. 38 a) Hücre 5. 11a kullanılarak DCE'de CoAP' nin yokluğunda (x = 0, kesikli çizgi) ve varlığında (x = 50, düz çizgi) y=0, pH 2, tarama hızı 0.05 V s^{-1} elde edilen voltamogramlar b) Hücre 5. 11b kullanılarak

CoAP'nin yokluğunda z = 0 (siyah) ve varlığındaki z=50 (kırmızı) elektrokapiler eğrileri. Ölçümlere negatif potansiyellerden başlanmıştır, ancak ters yönde de elde edilen yüzey gerilimi (mavi) aynıdır. 164

Şekil 5. 39 MOLCAD (alttaki) ve CLIP (üstteki) kullanılarak elde edilen CoAP için lipofilisite haritaları (Elde edilişleri Bölüm 4.8'de ayrıntılı olarak açıklanmıştır.) 165

Şekil 5. 40. Hücre 5.11b kullanılarak CoAP'nin çeşitli konsantrasyonlardaki elektrokapiler eğrileri *z* = 10 μM (siyah), 25 μM (kırmızı), 50 μM (mavi), 100 μM (yeşil) ve 200 μM (kahverengi). Ölçümler negatif potansiyelden başlamıştır. b) -0.1V'daki yüzey gerilimi hesabı ile elde edilen CoAP adsorpsiyon izotermi. Kırmızı çizgi Langmuir izotermine uyarlanmıştır. 167

Şekil 5. 41 a) Hücre 5.11a kullanılarak DCE'de sadece 5mM Fc (siyah çizgi, *x* = 0, *y* = 5 mM) ve DCE'de hem 5mM Fc hem de 25 μM CoAP (*x* = 25 μM, *y* = 5 mM) bulunduğu zaman oksijenli ortamda (kırmızı çizgi) ve oksijensiz ortamda (mavi çizgi) elde edilen voltamogramlar b) Hücre 5.11a kullanılarak 5mM Fc ve 25 μM CoAP'nin varlığında oksijenli (siyah çizgiler) ve oksijensiz ortamda (kırmızı çizgiler) alınan voltamogramlar. Tarama hızı 0.05 V s^{-1} 168

Şekil 5. 42 a) İki fazlı reaksiyonların fotoğrafları. Üstteki sulu fazın bileşimi 3 cam kap içinde aynıdır: 5mM LiTB + 10 mM HCl. DCE fazı: 1 mM Fc + 5 mM BATB (1 nolu cam kap), 1 mM Fc + 20 μM CoAP + 5 mM BATB (2 nolu cam kap) ve 20 μM CoAP + 5 mM BATB (3 nolu cam kap). Sağ üstteki resim sulu çözelti ile temas etmeden önce üç DCE çözeltisinin renklerini gösterir. b) İzole edilen sulu çözeltilere aşırı NaI eklendikten sonraki fotoğraflar c) (a)'daki 2 nolu cam kap ile aynı bileşimdeki çözeltinin 4 saat oksijensiz ortamdaki iki fazlı reaksiyonu sonucundaki fotoğrafı. 169

Şekil 5. 43 (a) Şekil 5.42'de gösterilen DCE fazlarının UV-visible absorpsiyon spektrumları: 1 nolu cam kap (kırmızı), 2 nolu cam kap (mavi) ve 3 nolu cam kap (yeşil), yeni hazırlanan 1 mM Fc (düz siyah) ve 20 μM

CoAP (noktalı siyah) (b) Şekil 5.42b de gösterilen sulu çözeltiler 10 defa seyreltildikten sonra alınan UV-visible spektrumları. 1, 2 ve 3 nolu cam kaplar sırasıyla kırmızı, mavi ve yeşil çizgiler ile gösterilmiştir..... 171

Şekil 5. 44 Hücre 5.11a kullanılarak çeşitli pH'larda hem 5mM Fc hem de 25 μM CoAP varlığında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. Tarama hızı 0.02 V s^{-1}..... 173

Şekil 5. 45 (a) Hücre 5.11 kullanılarak 25 μM CoAP ve 5mM Fc (siyah), DFc (kırmızı) ve FcCA (mavi) (x = 25 μM, y = 5 mM) elde edilen voltamogramlar. Tarama hızı 0.02 V s^{-1}.b) Fc (siyah) ve DFc (kırmızı) için ileri taramadaki katalitik akımın logaritmik eğimleri..... 174

Şekil 5. 46 a) Farklı kobalt porfirinlerin varlığında elde edilen dönüşümlü voltamogramların kıyaslanması: 25 μM CoAP (kırmızı), 25 μM CoP (mavi) ve 50 μM CoOEP (yeşil) ve 5 mM Fc. Siyah çizgi DCE'de sadece 5mM Fc bulunduğu durumu göstermektedir. Voltamogramlar Hücre 5.11a hullanılarak elde edilmiştir. pH = 2, Tarama hızı 0.05 V s^{-1}.b) CoAP (kırmızı), CoP (mavi) ve CoOEP (yeşil).için katalitik akımların logaritmik eğimleri..... 175

Şekil 5. 47 Hücre 5.12'deki elektrokimyasal hücre kullanılarak elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (a) ve diferansiyel kapasitans ölçümleri (b) Kesikli çizgi: x=0, z= 10, Düz çizgi: x=50, z=10, Tarama hızı: 0.05 V s^{-1}..... 178

Şekil 5. 48 Hücre 5.12'deki kullanılarak elde edilen dönüşümlü voltamogramlar x=50, z= 1, 10, 100, 1000 mM Tarama hızı: 0.05 V s^{-1}..... 178

Şekil 5. 49 a) Hücre 5.13a kullanılarak DCE fazında sadece DMFc (x=0, y=5), sadece CoFAP (x=50, y=0), DMFc ve CoFAP' nin birlikte bulunduğu (x=50, y=5) koşullarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar b) Hücre 5.13b kullanılarak zemin (x=0, y=0), sadece 5mM DMFc (x=0, y=5), DMFc ve CoFAP' nin birlikte bulunduğu (x=50, y=5) koşullarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar c) Hücre 5.13a kullanılarak y= DMFc ve farklı kobalt porfirinlerin varlığında elde

edilen voltamogramlar 5mM DMFc ve 5mM DMFc +50 μM CoFAP/CoP/CoAP. Tarama hızı 0.05 V s^{-1} 180

Şekil 5. 50 Hücre 5.13a kullanılarak DCE fazında sadece Fc (a) veya DFc (b) (x=0, y=5), sadece CoFAP (x=50, y=0), Fc (a) veya DFc (b) ve CoFAP' nin birlikte bulunduğu (x=50, y=5) koşullarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar 181

Şekil 5. 51 Sulu faz 5 mM LiTB + 10 mM HCl içermektedir. DCE fazları sırasıyla 1, 2 ve 3 nolu cam kaplar için 5 mM Fc, 5 mM Fc + 50 μM CoFAP ve 50 μM CoFAP ve 5mM BATB içermektedir. Su ve DCE fazlarının karışımından hemen sonra (a) ve karıştırıldıktan 30 dakika sonra (b) çekilen fotoğraflar gösterilmektedir. (c) b'de gösterilen cam kaplardan ayrılan su fazları NaI ile titre edilmiştir. 183

Şekil 5. 52 (a) Şekil 5.51b'de gösterilen iki fazlı reaksiyondan sonra 1 (siyah), 2 (yeşil), 3 (mavi) nolu cam kaplardan ayrılan DCE fazlarının UV-vis spektrumları ayrıca yeni hazırlanan 5 mM Fc (noktalı siyah) ve 50 μM CoFAP (noktalı mavi) kıyaslanmıştır. (b) Şekil 5.51c'deki 1 (siyah), 2 (yeşil), 3 (mavi) nolu cam kapların UV-vis spektrumları. 183

Şekil 5. 53 DCE fazındaki 10 μM CoFAP'nin üzerine TFA eklenmeden önce (—)ve eklendikten sonraki (.....) UV-visible absorpsiyon spektrumları 184

Şekil 5. 54 Hücre 5.14 kullanılarak elde edilen dönüşümlü voltamogramlar: Düz çizgi (oksijenli ortam): DMFc DCE fazına eklenmeden önceki voltamogram, noktalı çizgi (oksijenli ortam) ve kesikli çizgi (oksijensiz ortam): DMFc DCE fazına eklendikten sonraki voltamogramları göstermektedir. Tarama hızı: 0.05 V s^{-1}. 186

Şekil 5. 55 a) Oksijensiz ortamda arayüzeydeki potansiyelin TB^- ortak iyonu tarafından kontrol edilmesiyle gerçekleştirilen iki fazlı reaksiyonun başlangıçtaki (sol) ve 30 dakika karıştırmadan sonraki (sağ) fotoğrafları b) DCE çözeltisinin su fazı ile temasından önce (noktalı çizgi) ve iki faz 4 saat karıştırılıp DCE fazı sulu fazdan ayrıldıktan sonra (düz çizgi, iki defa seyreltilmiştir) alınan UV-visible spektrumları. 187

Şekil 5. 56 Şekil 5.55a'da gösterilen iki fazlı sistemdeki reaksiyon kabının (4 saat karışımdan sonra) üst kısmından alınan gazın analizinden elde edilen kromotogram 188

Şekil 5. 57 (a) Şekil 5.55a'da gösterilen reaksiyon kabının üzerinde toplanan gaz (b) saf azot gazı (c) saf azot ve hidrojen gazlarının kromotogramları 189

Şekil 5. 58 Oksijensiz ortamda saf 5mM DMFc içeren çözeltinin (düz çizgi) ve 4 saat iki fazlı reaksiyondan sonra DCE fazının (noktalı çizgi) mikroelektrot voltamogramları..... 190

Şekil 5. 59 a) 2mM DMFc içeren DCE çözeltisine oksijenli ortamda 2mM HTB eklenmesinden önce (sol) ve sonraki (sağ) renk değişimi (30 dakika karıştırılmıştır) b) Fotoğrafta gösterilen DCE çözeltilerinin UV-visible spektrumları kırmızı çizgi: soldaki kaba, mavi çizgi: sağdaki kaba aittir. Siyah çizgi: sağdaki kaptaki organik çözeltinin üzerine saf su eklenerek karıştırılıp ayrılmasından sonra, sulu faza NaI eklenerek elde edilmiştir. 194

Şekil 5. 60 5mM DMFc ve 10 mM HTB içeren DCE çözeltisi için (a) oksijensiz ve (b) oksijenli ortamda reaksiyon kabının (3 saat karıştırmadan sonra) üst kısmından alınan gazın analizinden elde edilen kromotogram 195

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 4. 1 Çeşitli oksijen ve proton indirgenme reaksiyonlarının hesaplanan standart redoks potansiyelleri (Su ve ark. 2010) 104

Çizelge 4. 2 Çalışmalarda kullanılan porfirin ve ferrosen türlerinin redoks potansiyelleri 108

Çizelge 5. 1 5mM LiTB / 10mM HCl içeren su fazı ve 5mM BATB içeren DCE fazı temas ettirildikten sonra dengedeki konsantrasyonlar. Su/DCE arayüzeyi boyunca hesaplanan galvani potansiyel farkı yaklaşık olarak 0.54 V' dur..... 120

Çizelge 5. 2 5mM TMACl / 10mM HCl içeren su fazı ve 5mM TMATB içeren DCE fazı temas ettirildikten sonra dengedeki konsantrasyonlar. Su/DCE arayüzeyi boyunca hesaplanan galvani potansiyel farkı yaklaşık olarak 0.16 V'dur. 121

Çizelge 5. 3 Su/DCE arayüzeyinde farklı ortak iyonlar kullanılması durumunda hesaplanan Galvani potansiyel farkı değerleri (Asidik ortam için sulu fazda 5 mM H_2SO_4 kullanılmıştır). 121

Çizelge 5. 4 5mM LiTB / 10mM HCl içeren su fazı ve 5mM BATB / 5mM Fc içeren DCE fazı temas ettirildikten sonra dengedeki konsantrasyonlar. Su/DCE ara yüzeyi boyunca hesaplanan galvani potansiyel farkı yaklaşık olarak 0.27 V'dur. 156

Çizelge 5. 5 SHE'ye göre sudaki ve DCE'deki proton indirgenmesi ve DCE'deki DMFc'nin yükseltgenmesi için standart redox potansiyelleri..... 192

ŞEMALARIN LİSTESİ

Şema 2. 1 Polarize sıvı sıvı arayüzeyde yük transfer reaksiyonları: a) iyon transfer reaksiyonu b) yardımlı proton transfer reaksiyonu c) sudaki elektron alıcı O_1 ve organik fazdaki lipofilik elektron verici R_2 arasındaki heterojen elektron transfer reaksiyonu 66

Şema 2. 2 Proton transfer reaksiyonu tarafından kontrol edilen DMFc' nin oksijeni indirgemesi. Sıvı/sıvı arayüzey polarizasyonu, suda hidrofilik tuz LiTB ve organik fazda lipofilik tuz BATB kullanılmasıyla sağlanmıştır (Su ve ark. 2008). 67

Şema 2. 3 Moleküler katalizör CoTPP tarafından katalizlenen Fc tarafından oksijen indirgenmesi (Partovi-Nia ve ark. 2009) 68

Şema 5. 1 Su/DCE arayüzeyinde DMFc tarafından O_2 (veya proton) indirgenmesinin mekanizması 117

Şema 5. 2 DMFc' nin sulu faza dağılması ve sulu fazda bulunan O_2 ile reaksiyona girmesi ile H_2O_2 ve $DMFc^+$ oluşumunu göstermektedir. 129

Şema 5. 3 Çalışmada kullanılan DA ve THA'in molekül yapıları 130

Şema 5. 4 4 Faz transfer katalizörü DA kullanılarak DMFc tarafından oksijenin indirgenmesinin mekanizması 133

Şema 5. 5 Dekametilferrosen (DMFc), 1,1' Dimetilferrosen (DFc) ve Ferrosenin (Fc) molekül yapıları 138

Şema 5. 6 Arayüzeyde CoP katalizörlüğünde Fc tarafından O_2 indirgenmesi reaksiyonu için önerilen PCET mekanizması 157

Şema 5. 7 Arayüzeyde Kobalt Porfirin katalizörlüğünde Fc tarafından O_2 indirgenmesi reaksiyonu için PCET mekanizması 172

Şema 5. 8 DMFc' nin protonu indirgemesi ile hidrojen üretiminin genel reaksiyon şeması (Burada sadece Fe^{II} üzerindeki protonlanma gösterilmiştir). 191

Şema 5. 9 . DMFc tarafından O_2' nin $^{\bullet}HO_2$' ye indirgenmesi için önerilen mekanizma. Kırmızı ile gösterilen sıfır noktası doğrulanmış gaz fazı enerjileri BP86/DZP seviyesinde hesaplanmıştır. Mavi ile gösterilen

COSMO çözücü modeli kullanılarak BP86/DZP seviyesinde hesaplanan çözücüdeki enerjilerdir. Spin yoğunluğu yeşil ile gösterilmiştir. Spin kuantum sayısı (s) her bir bileşik için üstsimge olarak verilmiştir. 196

Şema 6. 1 Kobalt porfirinler tarafından katalizlenen PCET reaksiyonunun mekanizması 200

Şema 6. 2 Su/DCE arayüzeyinde DMFc tarafından H_2 eldesi 202

KISALTMALAR

ITIES	Birbirine karışmayan iki elektrolit çözelti arasındaki arayüzü simgeleyen (an interface between two immiscible electrolyte solutions)
DCE	1,2-dikloroetan
$TPAs^+$	Tetrafenilarsonyum katyonu
TPB^-	Tetrafenilborat anyonu
TBA^+	Tetrabütilamonyum katyonu
TAA^+	Tetraalkilamonyum katyonu
TPP	Tetrafenilporfirin
CoP	Kobalt Porfirin
CoAP	Kobalt2,8,13,17-tetraetil-3,7,12,18-tetrametil-5-*p*-amino-fenilporfirin
CoFAP	Kobalt 5,10,15-tris-pentaflorofenil-20-*p*-amino-fenilporfirin
DMFc	Dekametilferrosen
DFc	1,1’ Dimetilferrosen
Fc	Ferrosen
FcCA	Ferrosenkarboksialdehit
TMACl	Tetrametilamonyum klorür
TEACl	Tetraetilamonyum klorür
TBACl	Tetrabütilamonyum klorür
$TEAClO_4$	Tetraetilamonyum perklorat
$TBAClO_4$	Tetrabütilamonyum perklorat
BACl	Bis(trifenilfosforanilidin)amonyum klorür
TBATPB	Tetrabütilamonyum tetrafenilborat
SHE	Standart Hidrojen Elektrot
ORR	Oksijen İndirgenme Reaksiyonu

YPT	Yardımlı Proton Transferi
PCET	Protonla birleştirilen elektron transferi
Cp	Siklopentadienil halkası
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*)
CE	Karşıt elektrot

SEMBOLLER

ϕ	İç elektrik potansiyeli (Galvani potansiyeli)
a_i	i iyonunun aktivitesi
$\Delta\phi$	Galvani potansiyel fark
$\tilde{\mu}_i$	*i* iyonunun elektrokimyasal potansiyeli
μ_i^{α}	*i* iyonunun kimyasal potansiyeli
$\mu_i^{0,\alpha}$	*i* iyonunun standart kimyasal potansiyeli
$\Delta G_{tr,i}^{0,\alpha\rightarrow\beta}$	*i* iyonunun standart Gibbs transfer enerjisi
$\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_i^0$	*i* iyonunun standart Galvani transfer potansiyeli
$\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_i^{0'}$	*i* iyonunun formal Galvani transfer potansiyeli
$\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_{1/2,i}$	*i* iyonunun Galvani yarı-dalga transfer potansiyeli
$\Delta(\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_{p,i})$	Pik potansiyelleri arasındaki fark
$\Delta_o^w\phi_{et}^0$	Standart elektron transfer potansiyeli

$\Delta_o^w \phi_{et}^{\ominus}$, $\Delta_o^w \phi_{et}^{0'}$	Formal elektron transfer potansiyeli
$E_{1/2}$	Yarı-dalga potansiyeli
D	Difüzyon katsayısı
R	İdeal gaz sabiti, 8,314 $J/K^{-1}mol^{-1}$
F	Faraday sabiti, 96485 C
T	Sıcaklık
N	Tarama hızı
A	Elektrot veya arayüz alanı
N	Transfer olan elektron sayısı
C	Konsantrasyon
Z	İyonun yükü
i_p^{ileri}	İleri tarama pik akımı
i_p^{geri}	Geri tarama pik akımı
J_i	Toplam akı
C_{diff}	Diferansiyel kapasitans
C_{dl}	Çift-tabaka kapasitansı
Z_{f}	Faradayik İmpedans
K_{a}	Asidik dağılma sabiti
γ	Aktivite Katsayısı
T	Zaman
Λ	Dalga Boyu
W	Su
O	Organik
A	Absorbans
Δ	Difüzyon Tabakası Kalınlığı

1. SIVI/SIVI ARAYÜZEYLERDE ELEKTROKİMYAYA GİRİŞ

Birbiriyle karışmayan ya da oldukça az (ideal olarak sıfır) karışabilen ve herbiri bir elektrolit içeren iki sıvı çözücü temas ettirildiğinde bir arayüzey oluşur, oluşan bu arayüzey ITIES (an **I**nterface between **T**wo **I**mmiscible **E**lectrolyte **S**olutions) olarak tanımlanır. Burada, çözücülerden biri genellikle su, diğer faz ise su ile ideal olarak karışmayan polar organik bir çözücüdür. Bunlardan en yaygın kullanılanları nitrobenzen (NB), 1,2-dikloroetan (DCE) ve oktanoldür. Kullanılan organik çözücülerde bulunması gereken diğer bir özellik de bu çözücülerin orta veya yüksek dielektrik geçirgenliğe sahip olmalarıdır (Samec 2004).

ITIES'de elektrokimyasal prosesler kimya ve biyoloji'de birçok uygulama alanına sahiptir. 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. 2000), kataliz (Samec ve ark. 2004), güneş enerjisi dönüşümleri (Itagaki ve ark. 1999) ve monolayer oluşumu (Su ve ark. 2004) gibi birçok pratik uygulamalara imkân vermesidir. Son yıllarda büyük bir ilgi uyandıran ve farmakolojide önemli bir yeri olan ikinci neden ise oluşturulan arayüzeyin biyomimetik özellik gösterebilmesidir. Yani, özellikle ilaçlardaki aktif maddelerin hücre zarından transferlerinin, ITIES'deki transferleriyle oldukça yakın karakteristik özellik taşımasıdır (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.

Ayrıca, yapılan çalışmalarla ilaçların lipofilisiteleri ile elektrokimyasal ölçümler arasında doğrudan bir ilişki sağlayan eşitlikler türetilmiştir. Böylece, ITIES iyonlaşabilen bileşiklerin dağılma katsayılarını ölçmek için etkili bir metot olarak elektrokimyadaki yerini almıştır (Reymond 1997).

ITIES'in tarihsel gelişimine bakıldığında, ilk çalışma susuz ortamda renkli inorganik maddelerin taşıma sayılarını belirlemek için Nernst ve Riesenfeld tarafından yapılmıştır. İlk denemelerde, su/fenol/su arayüzeyinden akım geçtiği sürece iyonların diğer faza transfer olabildiği gözlenmiştir (Nernst ve Riesenfield 1902). Daha sonra Cremer su/yağ/su arayüzeyinin, biyolojik membran ve onu çevreleyen elektrolit çözelti arasındaki arayüzeyle benzer özellikler gösterdiğini vurgulamıştır (Cremer 1906).

ITIES üzerine ilk teorik çalışma ise 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 arayüzeyin, merkezleri temas tabakası olan iki bitişik Gouy-Chapman difüzyon tabakasından oluştuğunu ileri sürmüştür (Verwey ve Niessen 1939). Ancak, arayüzey yapısı ve potansiyel dağılımı hakkındaki bilgi yetersizliğinden dolayı, ITIES'deki çalışmalar oldukça yavaş gelişme göstermiştir. Yük transfer (iyon veya elektron transferi) mekanizmalarını anlamaya yönelik yapılan çalışmaların bir süre duraksamasının ardından, 1970'lerin başında Gavach ve arkadaşları tarafından tekrar konu üzerine çalışmalar başlamıştır. Bu çalışmalarda ITIES'in polarizlenebileceği gösterilmiş ve yük transfer reaksiyonları için yürütücü kuvvet olarak iki faz arasındaki Galvani potansiyel farkının kullanılabileceği ispatlanmıştır. Daha sonraki yıllarda yapılan çalışmalarda ise, ITIES'de iyon transfer reaksiyonlarını incelemek için kontrollü akım tekniklerine dayanan kronopotansiyometri gibi elektrokimyasal teknikler kullanılmıştır (Gavach ve Henry 1974, Gavach ve ark. 1978).

ITIES ile ilgili önemli bir gelişme, 1977 yılında Samec ve arkadaşları tarafından, ITIES çalışmalarındaki IR düşüşünü telafi edebilecek 4 elektrotlu sistemin kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Bu sistem, ITIES'de yük transfer reaksiyonlarını incelemek için dönüşümlü voltametri (Samec ve ark. 1979a-c, 1982), kronoamperometri (Kakutani ve ark. 1983), akım tarama polarografisi (Homolka ve Marecek 1980), diferansiyel puls sıyırma voltametrisi (Marecek ve Samec 1983),

alternatif akım (ac) voltametrisi (Hundhammer ve ark. 1983) ve alternatif akım (ac) impedans spektroskopisini (Samec ve ark. 1982) içeren kontrollü potansiyel tekniklerinin kullanıldığı çalışmalara imkân tanımıştır.

Aynı zamanda Koryta (1979), elektrokimyasal hücrelerin farklı tipleri için teorik temelleri belirlemiş ve ITIES'den iyonofor aracılığıyla metal iyonlarının yardımlı transfer reaksiyonlarının öncülüğünü yapmıştır. Sonraki tarihlerde, elektronik cihazlarla gerçekleştirilen gelişmelerle birlikte daha hassas ve detaylı çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarla ITIES elektroanaliz, elektrokataliz, faz transfer katalizi, iyon ekstraksiyonu ve iyon seçici elektrotlar gibi kimya alanları yanında, 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 ve ark. 1998, Tomaszewski 2000, Liu ve Mirkin 2001).

1986'dan itibaren ITIES'in minyatürleştirilmesi üzerine yapılan çalışmalarla, Taylor ve Girault tarafından mikro-pipetlerle arayüzeyin desteklenmesi sonucu mikro ve nano-ITIES çalışmalarına başlanmıştır (Taylor ve Girault 1986). Bunun yanı sıra, Campbell ve Girault (1989) mikro hollerle arayüzeyin desteklendiği çalışmaları da gerçekleştirmişlerdir.

Son zamanlarda taramalı elektrokimyasal mikroskop (SECM, scanning electrochemical microscopy), mikro elektrot, elektrokimyasal ve yüzey spektroskopik tekniklerinin birleştirilmesi gibi yeni tekniklerin geliştirilmesi ile sıvı/sıvı arayüzeyler alanında önemli gelişmeler kaydedilmiş, bu alandaki gelişmeleri ve teorik uygulamaları içeren çeşitli kitap ve makaleler yayınlanmıştır (Girault 1993, Reymond ve ark. 2000).

1.1. ITIES' in Yapısı ve Elektriksel Çift Tabaka

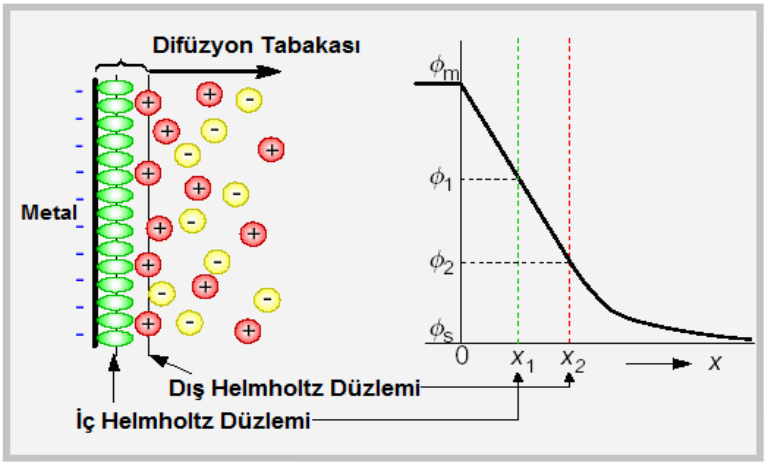
Sıvı/sıvı arayüzey homojen olmayan ve dinamik özelliği olan moleküler bir yapıya sahiptir. Arayüzey yapısı zamana bağlı olarak değiştiğinden, arayüzeyin keskin bir sınır halinde mi yoksa dağınık bir yapıdamı olduğunu tanımlamak zordur. Arayüzey yapısı hakkındaki bilgiler, başlıca, moleküler dinamik hesaplamalar, kapasitans, yüzey gerilim ölçümleri ve bazı deneysel spektroskopik araştırmalardan elde edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, sıvı/sıvı arayüzeylerin metal/elektrolit çözelti arayüzeyleri ile benzer özellikler gösterdiği bulunmuştur.

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, böylece arayüzeyde bir potansiyel farkı oluşur. Ters işaretli yüklerin arayüzeyin iki tarafında birikmesi ile bu bölgede bir ***elektriksel çift tabaka*** oluşur. Elektriksel çift tabaka başlıca iki bölgeye ayrılır:

- Elektroda yakın olan bölgede çözücü molekülleri ile seçimli olarak yüzeye adsorplanmış iyonları bulunduran *İç Helmholtz Tabakası (İç Helmholtz Düzlemi, İHP)*

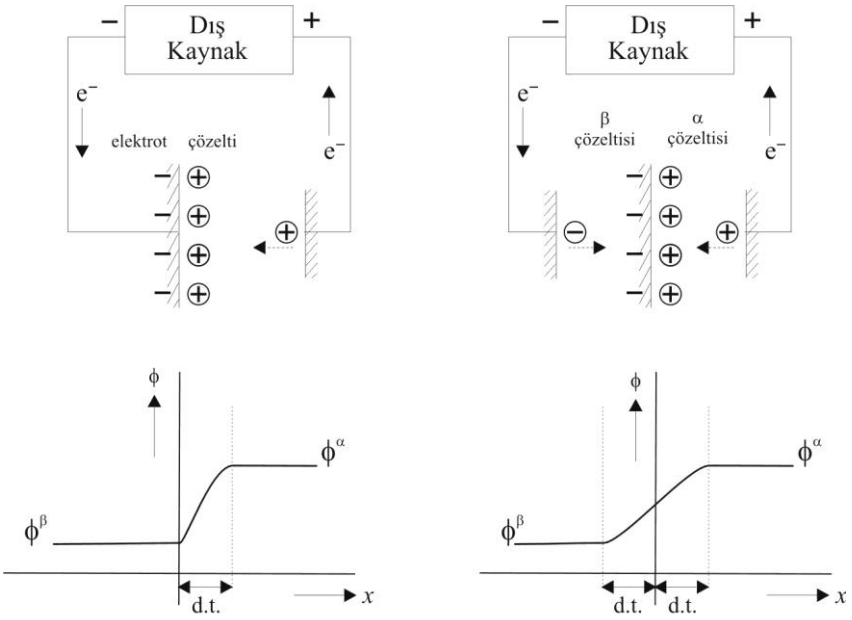
  Arayüzeyin çözeltiye doğru olan iç kısmında ise çözücü molekülleri ile sarılmış ve elektrot yüzeyinde biriken yükün tersi olan anyon ya da katyonların yer aldığı *Dış Helmholtz Tabakası (Dış Helmholtz Düzlemi, OHP)*

- *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, Helmholtz tabakalarında büyük ölçüde ve doğrusal olarak azalırken, difüzyon tabakasında üstel olarak azalma gösterir (Şekil 1.1) (Bard ve Faulkner 2001).



Şekil 1.1 Metal/elektrolit çözelti arayüzeyinde bulunan elektriksel çift tabaka ve potansiyel farkın uzaklıkla değişimi

Sıvı/sıvı arayüzeyde ise, iki iyonik veya elektriksel olarak iletken sıvı fazlar arasındaki sınırda elektriksel çift tabaka oluşmaktadır. Sıvı/sıvı arayüzeylerin metal/elektrolit arayüzeyler ile birçok benzer özellik göstermesine rağmen, oldukça farklı özellikleri de vardır. Bunlardan en önemlisi iki arayüzey arasındaki aşırı yük dağılımları arasındaki farktır. Şekil 1.2'de görüldüğü gibi, her iki arayüzey de aşırı yük özelliği taşıyabilmektedir. Ancak, katı elektrotlarda 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 1.2a). Bunun aksine, sıvı/sıvı arayüzeylerde her iki tarafta oluşan aşırı yük bölgesi iyonlar içerdiğinden, polarizasyon tamamen iyonik bir olaydır (Şekil 1.2b). 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 araştırmacılar tarafından çeşitli modeller önerilmiştir.



Şekil 1. 2 Arayüzeylerdeki aşırı yük dağılımları a) Metal/elektrolit arayüzeyi b) Elektrolit sıvı/sıvı arayüzeyi, d.t.; difüzyon tabakası kalınlığı (Tomaszewski 2000)

1.2. ITIES' in Yapısını Tanımlayan Modeller

Arayüzey bölgedeki elektriksel potansiyel dağılımı ve arayüzeyin yapısını aydınlatmak için çeşitli modeller ileri sürülmüştür.

Verwey ve Niessen (1939) ITIES'de ilk defa elektriksel çift tabakayı bitişik iki difüzyon tabakası olarak tanımlamışlar ve bu tabakalardan birinin aşırı miktarda pozitif yük içerirken diğerinin bu pozitif yüke eşdeğer miktarda negatif yük içerdiğini düşünmüşlerdir. Difüzyon tabakalarındaki potansiyel dağılımını Gouy-Chapman (GC) teorisine göre açıklamışlar ve iki sıvı arasındaki sınırı "*iki yük tabakasının ayırdığı boyutsuz geometrik yüzey*" olarak tanımlamışlardır. Daha sonra Gavach ve ark. (1977), Gouy-Chapman teorisinin Stern modifikasyonunu göz önünde bulundurarak sunulan modeli yeniden düzenlemişler, karışmayan iki faz

arasındaki temas yüzeyinde iyonsuz sıkıştırılmış bir tabakanın olduğunu ileri sürmüşlerdir. Yani, arayüzeyi sadece organik ve su moleküllerinin yönlenmiş dipollerini kapsayan bir tabaka olarak ifade etmişlerdir. Bu sıkıştırılmış tabaka, metal/çözelti arayüzeyinde sergilenen iç tabakaya (İç Helmoltz Tabakası) benzer ve Dış Helmoltz Tabakası olarak da adlandırılan iyonların var olduğu tabakayla her iki taraftan eşleşir. Gavach tarafından sunulan bu model ***Modifiye Verwey-Niessen (MVN) Modeli*** olarak bilinmektedir.

Diğer taraftan Girault ve Schiffrin (1983, 1984a) arayüzey bölgede moleküler olarak keskin bir sınır olmadığını, bu bölgedeki çözücü bileşiminin bir fazdan diğer faza sürekli değiştiğini gösteren ***Karışık Çözücü Tabakası Modelini*** önermişlerdir. İki çözücünün birbiri içerisine girebilme yeteneğine de bağlı olan bu tabakanın kalınlığının, en fazla iki veya üç molekül içerebilecek ölçüde olduğu ileri sürülmüştür (Paulson 1989). Bu teori, kapasitans ölçümleri (Samec ve ark., 1984), elektrokapiler çalışmaları (Girault ve Schiffrin 1984a) ve pzc (sıfır yükteki potansiyel) ölçümleri (Girault ve Schiffrin 1984b) gibi çeşitli araştırmalarla desteklenmiştir. Karışık çözücü tabaka modeli, iç tabakanın kalınlığının iki çözücünün karışma oranına bağlı olduğunu öneren ***Kafes-Gaz Modelinin*** (Schmickler 2001) teorik hesaplamaları ile desteklenmiştir.

Ayrıca optik (Beaglehole 1987), nötron yansıtma (Lee ve ark. 1991) ölçümleri ve moleküler dinamik simülasyonlar (Schweighofer ve Benjamin 1995) çözünmeyen iki sıvı arasındaki arayüzeyin ideal olarak düz olmadığını, biraz parmak bükülmesi benzeri olarak dalgalı olduğunu göstermiştir. Bükülmeler arayüzeyin termal dalgalanmasından kaynaklanır ve bu yapı kapiler dalga görünümünde olması nedeniyle ***Kapiler Dalga Modeli*** olarak adlandırılmaktadır. Kapiler dalga teorisi, ara yüzey kapiler dalganın maksimum frekansı ile arayüzeyin yüzey gerilimi arasında direk bir bağlantı verir. Arayüzey potansiyeli ise deneysel olarak yarı elastik lazer dağılım (quasi elastic laser scattering) (QELS) tekniği ile belirlenebilmektedir (Schiffrin 2001).

1.3. ITIES' in Termodinamiği

1.3.1. Galvani Potansiyel Farkı

Termodinamik açıdan vakumdaki (boşluktaki) bir mol yüklü i iyonunu bir sıvı fazın içerisine getirildiği kabul edilirse; bu transferi gerçekleştirmek için gerekli olan işi, elektrokimyasal potansiyel ($\tilde{\mu}_i$) olarak tanımlayabiliriz:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F\phi \qquad (1.1)$$

z_i; iyonun değerlik sayısı, F; Faraday sabiti ve ϕ; iç potansiyeli (galvani potansiyeli) göstermektedir. μ_i (kimyasal potansiyel) ise iyon-dipol etkileşimleri, dağılım kuvvetleri gibi iyon ve çevresi arasındaki tüm kısa mesafeli etkileşimleri gösterir ve genellikle elektrokimyasal potansiyelin kimyasal katkısı olarak isimlendirilir. İdeal bir çözeltide μ_i aşağıdaki gibi yazılır:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i \qquad (1.2)$$

μ_i^o; standart kimyasal potansiyel a_i ; i iyonunun aktivitesi olmak üzere Eşitlik 1.1 yeniden düzenlenirse:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^o + RT \ln a_i + z_i F\phi \qquad (1.3)$$

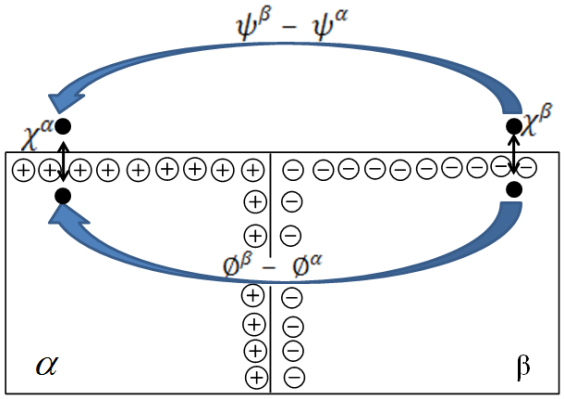
$z_i F\phi$; bir yükü transfer etmek için gerekli olan elektriksel işle ilgilidir. Temel elektrostatiğe göre elektriksel iş $z_i F\phi$ iki terimi kapsar:

- Yüzey tabakanın geçilmesiyle ilgili elektrostatik terim: $z_i F\chi$
- Fazın yüküyle ilgili elektrostatik terim: $z_i F\psi$

χ : Sıvı fazın yüzey potansiyelidir ve moleküler dipollerin yüzeyde seçimli yönelimlerinden kaynaklanır.

ψ : Dış potansiyel olarak isimlendirilir ve yüklü nesnenin yüzeyi ve vakum arasındaki potansiyel farkdır. Bu yüzden iç potansiyel ya da Galvani potansiyeli yüzey ve dış potansiyelinin toplamı olarak tanımlanır.

$$\phi = \chi + \psi \qquad (1.4)$$



Şekil 1. 3 Temas halinde bulunan iki faz arasındaki Yüzey potansiyeli, Dış potansiyel (Volta potansiyeli) ve Galvani potansiyel farkları (Girault 2004)

Şekil 1.3'de görüldüğü gibi 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, arayüzey boyunca Galvani potansiyel farkın kurulması için elektriksel alan kuvveti sıfırdan farklı olan bir arayüzey oluşturur ve bu durumda aşağıdaki eşitlikler yazılabilir.

$$\phi^\beta - \phi^\alpha = (\chi^\beta - \chi^\alpha) + (\psi^\beta - \psi^\alpha) \qquad (1.5)$$

$$\Delta_\alpha^\beta \phi = \Delta_\alpha^\beta \chi + \Delta_\alpha^\beta \psi \qquad (1.6)$$

$\Delta_\alpha^\beta \phi$ iki faz arasındaki Galvani potansiyel farkını ifade etmektedir.

ITIES'de arayüzey sınırında iyonların ve dipollerin dağılımı, ilke olarak serbest yüzeylerdekinden farklıdır.

Ayrıca arayüzeyde spesifik adsorpsiyonun olmadığı durumda, $\Delta_\alpha^\beta\phi$, iyonik ($\Delta_\alpha^\beta\phi$ (iyon)) ve dipolar ($\Delta_\alpha^\beta\phi$ (dip)) katkıların toplamı olarak yazılabilir.

$$\Delta_\alpha^\beta\phi = \Delta_\alpha^\beta\phi\,(\text{iyon}) + \Delta_\alpha^\beta\phi\ (\text{dip}) \qquad (1.\ 7)$$

Çözücü moleküllerinin seçimli yönelimlerinin bir sonucu olarak ara yüzey bölgede $\Delta_\alpha^\beta\phi$ (dip) kurulur. Ancak Eşitlik 1.6 ve 1.7 arasında büyük bir farklılık vardır ki buda, $\Delta_\alpha^\beta\phi$ (dip)'nın $\Delta_\alpha^\beta\chi$'a eşit olmadığıdır. $\Delta_\alpha^\beta\phi$ (dip), sadece, ara yüzey sıfır yüklü olduğu zaman ölçülebilir. Bu şartlar altında Galvani potansiyel farkı dipolar terime eşittir.

$$\Delta_\alpha^\beta\phi = \Delta_\alpha^\beta\phi\ (\text{dip}) \qquad (1.\ 8)$$

Galvani potansiyel farkı bu noktada **sıfır yükteki potansiyel** (pzc: point of zero charge) olarak isimlendirilir. pzc'deki potansiyel spesifik adsorpsiyonla değiştirilebilir ve deneysel olarak damlayan civa elektrotla ölçülebilir (Su 2006).

1.3.2. Galvani Potansiyel Farkının Tayini (TATB Kabullenmesi)

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

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

$$\Delta G_{\text{tr},MX}^{0,\alpha\to\beta} = \left(\mu_{M^+}^{0,\beta} - \mu_{X^-}^{0,\beta}\right) - \left(\mu_{M^+}^{0,\alpha} - \mu_{X^-}^{0,\alpha}\right) \qquad (1.\ 9)$$

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

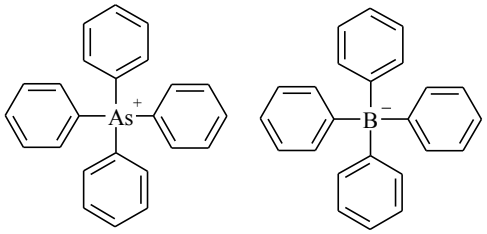
$$\Delta G_{tr,MX}^{0,\alpha\to\beta} = \Delta G_{tr,M^+}^{0,\alpha\to\beta} + \Delta G_{tr,X^-}^{0,\alpha\to\beta} \qquad (1.\ 10)$$

$\Delta G_{tr,MX}^{0,\alpha\to\beta}$ 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 kabulüne dayanır (Grunwald ve ark. 1960, Parker 1976). Bu durumda,

$$\Delta G_{tr,TPAs^+}^{0,\alpha\to\beta} = \Delta G_{tr,TPB^-}^{0,\alpha\to\beta} = \frac{1}{2}\Delta G_{tr,TPAsTPB}^{0,\alpha\to\beta} \qquad (1.\ 11)$$

eşitliği geçerlidir. Çünkü, yapılarındaki fenil grupları sayesinde maskelenen yükleriyle birlikte boyutları ve şekilleri birbirine çok yakındır (Şekil 1.4).



Şekil 1. 4 TPAsTPB molekül yapısı

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 olmadığı dikkate alınmamıştır. Bundan dolayı, katyon ve anyon farklı derecelerde solvatize olacak ve iki iyonun arasındaki yarıçap farkı Gibbs transfer enerjilerinin farklı olmasına neden olacaktır (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 sıfir yük potansiyelinin (pzc) kullanılabileceği önerilmiştir. Çünkü, pzc'de iken Galvani potansiyel farkına ara yüzey iyon çiftleri ve spesifik adsorpsiyondan gelen dipol katkıları ihmal edilebilir.

Shao ve ark. (1991a), standart Gibbs transfer enerjilerini değerlendirmek için pzc yaklaşımını 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'nin belirlenmesinin oldukça sıkıntılı olmasından dolayı, TATB kabullenmesi daha yaygın bir şekilde tercih edilmektedir (Lee 1999, Su 2006).

İki referans elektrot arasına uygulanan potansiyel farkın (E), kullanılan elektrotların doğasına bağlı olduğuna dikkat edilmelidir. 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,

$$E = \Delta_{\beta}^{\alpha}\phi + E_{ref} \qquad (1.12)$$

ifadesi kullanılabilir (Katano ve ark. 2000). E_{ref} ifadesinin karşılığını bulmak için, 1.12 eşitliği TMA^+'nın transferine uygulanır (TMA^+ iyonu iç referans olarak seçilmişse).

TMA^+'nın transfer olduğu potansiyel $E_{1/2,TMA^+}$ olarak düşünülürse, bu noktadaki Galvani potansiyeli TMA^+'nın Galvani transfer potansiyeline ($\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_{1/2,TMA^+}$) eşit olur.

Bu durumda;

$$E_{1/2,TMA^+} = \Delta_\beta^\alpha \phi_{1/2,TMA^+} + E_{ref} \quad (1.\ 13)$$

eşitliği yazılabilir. E_{ref} değeri çekilir ve Eşitlik 1.12'de yerine yazılırsa,

$$E = \Delta_o^w \phi + E_{1/2,\,TMA^+} - \Delta_\beta^\alpha \phi_{1/2,\,TMA^+} \quad (1.\ 14)$$

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 ve ark. 2003).

$$E_{1/2,i} = \Delta_o^w \phi_{1/2,\,i} + E_{1/2,\,TMA^+} - \Delta_\beta^\alpha \phi_{1/2,\,TMA^+} \quad (1.\ 15)$$

$$E_{1/2,i} - E_{1/2,\,TMA^+} = \Delta_o^w \phi_{1/2,\,i} - \Delta_\beta^\alpha \phi_{1/2,\,TMA^+} \quad (1.\ 16)$$

$E_{1/2,i}$ 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 1.17 kullanılır (Girault ve Schiffrin 1989).

$$\Delta_\beta^\alpha \phi_{1/2,i} = \Delta_\beta^\alpha \phi_i^{0'} - \frac{RT}{z_i F} \ln \xi \quad (1.\ 17)$$

Eşitlik 1.17'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 1.18). Örneğin, su/DCE için bu değer 1,12 olarak alınır (Tomaszewski ve ark., 1999).

$$\left(\frac{D_i^o}{D_i^w}\right)=\left(\frac{\eta^w}{\eta^o}\right) \qquad (1.\ 18)$$

Yukarıda verilen, Eşitlik 1.17 ve Eşitlik 1.18 birleştirilerek, Eşitlik 1.16'da her iki iyon (i ve TMA^+) için de uygulanırsa, düzlemsel yüzeyler için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

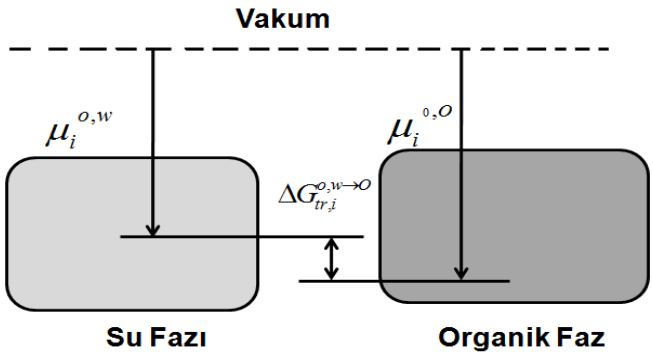
$$\Delta_o^w\phi_i^{0'} = E_{1/2,i} - E_{1/2,\,TMA^+} + \Delta_\beta^\alpha\phi_{TMA^+}^{0'} + (\frac{1}{z_i}-1)\frac{RT}{F}\ln\xi \qquad (1.\ 19)$$

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, iç referansın formal Galvani transfer potansiyel değeri olarak, standart Galvani transfer potansiyel değeri alınabilmektedir (Sun ve Vanysek 1990, Zhang ve ark. 2003). Birçok çalışmada voltamogramların çizilmesinde uygulanan potansiyel değeri yerine (E) Eşitlik 1.12'ye göre hesaplanan Galvani potansiyel farkı ($\Delta_\beta^\alpha\phi$) tercih edilmektedir.

1.3.3. ITIES' te Nernst Eşitliği

1.3.3.1. İyon Transferi için Nernst Eşitliği

Bölüm 1.3.1'de, bir mol yüklü *i* iyonu vakumdan bir sıvı fazın içerisine getirildiği zaman, bu transferi gerçekleştirmek için gerekli olan işi elektrokimyasal potansiyel ($\tilde{\mu}_i$) olarak Eşitlik 1.1 ($\tilde{\mu}_i = \mu_i^o + RT\ln a_i + z_i F\phi$) ile tanımlamıştık.



Şekil 1. 5 "*i*" iyonu organik fazda sulu fazdakinden daha negatif kimyasal potansiyele sahiptir. İki faz temas ettirildiği zaman, iyon sulu fazdan organik faza transfer olmaya eğilimlidir (Girault 2004)

Şekil 1.5'de gösterildiği gibi "*i*" iyonik türünü içeren iki karışmayan sıvı olarak su (w) ve organik (o) fazlarının temas ettirildiğini düşünelim. Sulu fazdan organik faza i türünün transferi için gerekli olan enerji aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\Delta G_{\mathrm{tr,i}}^{\mathrm{w}\to\mathrm{o}} = \tilde{\mu}_i^{\mathrm{o}} - \tilde{\mu}_i^{\mathrm{w}} \qquad (1.\ 20)$$

Bu eşitlikte $\tilde{\mu}_i^{\mathrm{w}}$ ve $\tilde{\mu}_i^{\mathrm{o}}$, sırasıyla w ve o fazlarındaki *i* iyonunun elektrokimyasal potansiyelini temsil etmektedir. Her iki fazdaki i iyonunun molar Gibbs enerjsi (elektrokimyasal potansiyel) birbirine eşit olduğu zaman termodinamik dengeye ulaşılır ve aşağıdaki eşitlikler ile ifade edilebilir.

$$\tilde{\mu}_i^{w} = \tilde{\mu}_i^{o} \qquad (1.\ 21)$$

$$\mu_i^{o,w} + RT\ ln\, a_i^{\ w} + z_i F\phi^{w} = \mu_i^{o,O} + RT\ ln\, a_i^{\ o} + z_i F\phi^{o} \qquad (1.\ 22)$$

Eşitlik 1.22'ün yeniden düzenlenmesi ile, Galvani potansiyel farkı elde edilir ve aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\Delta_o^w\phi = \phi^w - \phi^o = \Delta_o^w\phi_i^o + \frac{RT}{z_i F}\ln\left(\frac{a_i^o}{a_i^w}\right) \qquad (1.\ 23)$$

$\Delta_{\mathrm{o}}^{\mathrm{w}}\phi_{\ i}^{\ 0}$ i iyonun standart galvani transfer potansiyelidir ve aşağıdaki gibi gösterilebilir.

$$\Delta_{\mathrm{o}}^{\mathrm{w}}\phi_{\ i}^{\ 0} = \frac{\Delta G_{\mathrm{tr},i}^{0,\mathrm{w}\to\mathrm{o}}}{z_i F} \qquad (1.\ 24)$$

Eşitlik 1.23 metal/elektrolit çözelti arayüzeyinde elektron transfer reaksiyonlarına uygulanan klasik Nernst eşitliğine benzemektedir. Bu nedenle, bu eşitlik genel olarak 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.

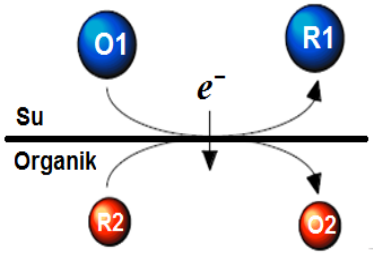
Aktivite yerine analitik konsantrasyonu tercih etmek daha pratik olduğu için, standart Galvani transfer potansiyeli yerine formal Galvani transfer potansiyelinin $\Delta_o^w\phi_i^{0'}$ kullanılması tercih edilir. γ türlerin aktiflik katsayısını ifade etmek üzere formal transfer potansiyeli için,

$$\Delta_o^w\phi_i^{0'} = \Delta_o^w\phi_i^0 + \frac{RT}{z_i F}\ln\left(\frac{\gamma_i^o}{\gamma_i^w}\right) \qquad (1.\ 25)$$

eşitliği düşünüldüğü zaman, Eşitlik 1.23 analitik konsantrasyon cinsinden aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\Delta_o^w\phi = \Delta_o^w\phi_i^{0'} + \frac{RT}{z_i F}\ln\left(\frac{c_i^o}{c_i^w}\right) \qquad (1.\ 26)$$

1.3.3.2. Elektron Transferi için Nernst Eşitliği



Şekil 1. 6 Sıvı/sıvı arayüzeyde heterojen elektron transferi

Şekil 1.6'da gösterilen su fazındaki O_1^w ile organik fazdaki R_2^o arasında gerçekleşen heterojen elektron transfer reaksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$O_1^w + R_2^o \quad \Leftrightarrow \quad R_1^w + O_2^o \tag{1. 27}$$

Dengede:

$$\Delta G = \left(\tilde{\mu}_{R_1}^w + \tilde{\mu}_{O_2}^o\right) - \left(\tilde{\mu}_{O_1}^w + \tilde{\mu}_{R_2}^o\right) = 0 \tag{1. 28}$$

Eşitlik 1.28 elektrokimyasal potansiyel terimi içerisinde genişletilirse;

$$\Delta_o^w \phi = \Delta_o^w \phi_{et}^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{R_1}^w a_{O_2}^o}{a_{O_1}^w a_{R_2}^o}\right) \tag{1. 29}$$

$\Delta_o^w \phi_{et}^o$; standart elektron transfer potansiyelidir ve Eşitlik 1.29 ile ifade edilebilir.

$$\Delta_o^w \phi_{et}^0 = \frac{\tilde{\mu}_{R_1}^{0,w} + \tilde{\mu}_{O_2}^{0,O} - \tilde{\mu}_{O_1}^{0,w} - \tilde{\mu}_{R_2}^{0,O}}{nF} = E_{O_2/R_2}^{o,O} - E_{O_1/R_1}^{o,w} \tag{1. 30}$$

Gerçek analizde $E_{O_2/R_2}^{o,O}$ ve $E_{O_1/R_1}^{o,w}$ sudaki standart hidrojen elektrot (SHE) skalası gibi aynı potansiyel skalasında ifade edilmelidir. Bu durumda $E_{O_2/R_2}^{o,O}$ ara yüzeydeki O_2 ve R_2 transferini içeren bir termodinamik çevrim açısından ifade edilebilir:

$$E^{o,O}_{O_2/R_2} = E^{o,w}_{O_2/R_2} + \frac{\Delta G^{o,w\to O}_{tr,O_2} - \Delta G^{o,w\to O}_{tr,R_2}}{nF} \qquad (1.\ 31)$$

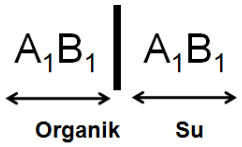
$\Delta G^{o,w\to O}_{tr,O_2}$, $\Delta G^{o,w\to O}_{tr,R_2}$ sudan organik faza sırasıyla O_2 ve R_2 türlerinin Standart Gibbs transfer enerjileridir (Su 2006).

1.4. ITIES' in Polarizasyonu

Birbiriyle karışmayan iki sıvı faz arasındaki Galvani potansiyel farkı, deneysel olarak aşağıda açıklanan farklı yollarla belirlenebilir.

1.4.1. İdeal Olarak Polarizlenemeyen Arayüzeyler

Hücre 1.1'de gösterildiği gibi organik (o) ve sulu fazda (w) 1:1 oranında A_1^+ katyonu B_1^- anyonuna ayrışabilen A_1B_1 elektrolitinin varlığında, ideal olarak polarizlenemeyen bir arayüzey oluşacaktır.



Hücre 1. 1 Polarizlenemeyen arayüzey

ITIES sistemlerde Nernst eşitliği olarak adlandırılan Eşitlik 1.23, bu arayüzeyde her iki iyonik tür için de yazılırsa, aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

$$\Delta_o^w\phi = \Delta_o^w\phi_{A_1^+}^0 + \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a_{A_1^+}^o}{a_{A_1^+}^w}\right) \quad (1.\ 32)$$

$$\Delta_o^w\phi = \Delta_o^w\phi_{B_1^-}^0 - \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a_{B_1^-}^o}{a_{B_1^-}^w}\right) \quad (1.\ 33)$$

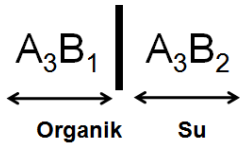
Hücre 1.1'de hem katyon hem de anyon her iki fazda da bulunabildiğinden, arayüzeydeki elektriksel potansiyel farkına her iki iyonunda katkısı olacaktır. Ayrıca, katyon ve anyonun konsantrasyonları eşit olduğu için oluşan Galvani potansiyel fark aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\Delta_o^w\phi = \frac{\Delta_o^w\phi_{A_1^+}^0 + \Delta_o^w\phi_{B_1^-}^0}{2} + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{\gamma_{A_1^+}^o\gamma_{B_1^-}^w}{\gamma_{A_1^+}^w\gamma_{B_1^-}^o}\right) \quad (1.\ 34)$$

Buradaki $\Delta_o^w\phi$, elektrolit konsantrasyonlarından bağımsız ve tamamen bir fazdan diğer faza A_1^+ ve B_1^- iyonlarının transfer yeteneklerine bağlıdır ve tuzun dağılımı ile belirlenir. Bu potansiyel fark ayrıca d*ağılım potansiyeli* olarak da isimlendirilir. Bu şekildeki ITIES yapısı, elektrokimyasal olarak *polarizlenemeyen arayüzey* (non-polarisable interface) olarak ifade edilir (Samec 1988). Bu tip arayüzeydeki Galvani potansiyel farkının potansiyostatik olarak kontrolü mümkün olmamaktadır.

1.4.2. Potansiyostatik Polarizasyon

Deneysel olarak, belli bir Galvani potansiyel farkında elektrokimyasal reaksiyonları çalışmak için sıvı/sıvı arayüzeyin potansiyostatik polarizasyonu gereklidir Potansiyostatik polarizasyonu gerçekleştirmek için iki yol kullanılabilir. Bunlardan ilki, Hücre 1.2'de gösterildiği gibi sadece bir ortak iyon içeren iki sıvı fazın kullanılmasıyla oluşan polarizlenemeyen bir arayüzey kullanmaktır.



Hücre 1. 2 Galvani potansiyel farkının ortak bir iyon tarafından kontrol edildiği arayüzeyler

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 arayüzeyden transfer olabilen tek iyondur. Arayüzeydeki elektriksel potansiyel farkı sadece her iki fazdaki A_3^+ iyonunun aktivitesiyle belirlenir ve Nernst eşitliğine göre,

$$\Delta_o^w\phi = \Delta_o^w\phi_{A_3^+}^0 + \frac{RT}{z_{A_3^+}F}\ln\left(\frac{a_{A_3^+}^o}{a_{A_3^+}^w}\right) \qquad (1.\ 35)$$

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

$$\Delta_o^w\phi = \Delta_o^w\phi_{A_3^+}^0 + \frac{RT}{z_{A_3^+}F}\ln\left(\frac{\gamma_{A_3^+}^o}{\gamma_{A_3^+}^w}\right) \qquad (1.\ 36)$$

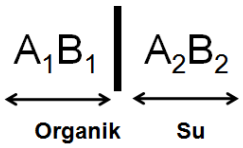
Organik iyonlar için iyon seçici elektrot (ISEs) olarak görev yapabilen bu türlü sıvı/sıvı arayüzeyler, genellikle organik referans elektrot olarak kullanılırlar (Volkov ve Deamer 1996).

Potansiyostatik polarizasyonu gerçekleştirmenin diğer bir yolu ise ideal olarak polarizlenebilen bir arayüzey kullanmaktır. Burada Galvani potansiyel farkı dış bir voltaj kaynağından sağlanmaktadır.

.

1.4.3. İdeal Olarak Polarizlenebilen Arayüzeyler ve Polarizayon Aralığı

Hücre 1.3'de gösterildiği gibi organik fazda çözünmüş oldukça hidrofobik A_1B_1 elektroliti, su fazında ise oldukça hidrofilik A_2B_2 elektrolitini içeren sıvı/sıvı arayüzeyler ***ideal polarizlenebilen arayüzey*** (ideal polarisable interface) olarak ifade edilir (Koryta 1979). Burada önceki sistemlerin aksine Galvani potansiyel farkı iyon aktivitelerinin yerine elektriksel çift tabakadaki elektrik yükü ile kontrol edilmektedir.



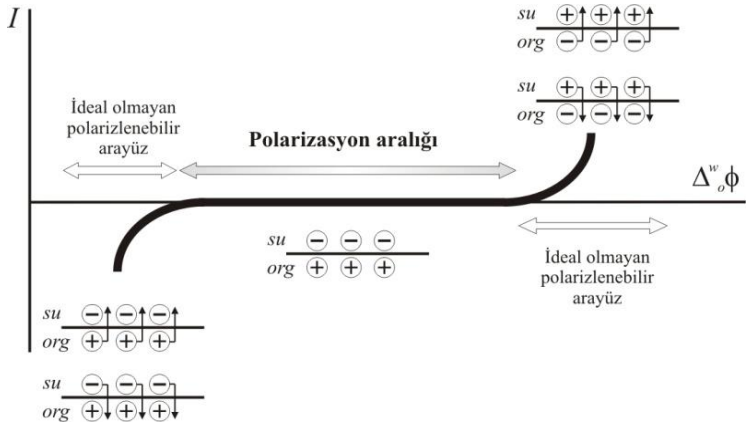
Hücre 1. 3 Polarizlenebilen arayüzey

Arayüzey polarizlenebilir olduğu zaman, dışarıdan bir voltaj kaynağı ile iki faz arasında uygulanan potansiyel fark kimyasal dengeye ulaşmak için elektriksel akım gerektirir. İki faz arasında uygulanan potansiyel fark sonucunda oluşacak elektriksel akım ihmal edilebilecek kadar düşük ise, bu arayüzey polarizlenebilir olarak adlandırılır. Düşük akımın elde edildiği bu potansiyel aralığı ***potansiyel pencere*** **veya** ***polarizasyon aralığı*** olarak adlandırılır.

Polarizasyon aralığında herhangi bir iyonun diğer faza transferi söz konusu değildir. İdeal olarak polarizlenmiş bu arayüzey daha yüksek veya daha düşük potansiyellere maruz bırakıldığı zaman, fazlarda bulunan elektrolit iyonlar diğer fazlara transfer olmaya başlar ve arayüzey ideal olmayan polarizlenebilir arayüzey haline gelir.

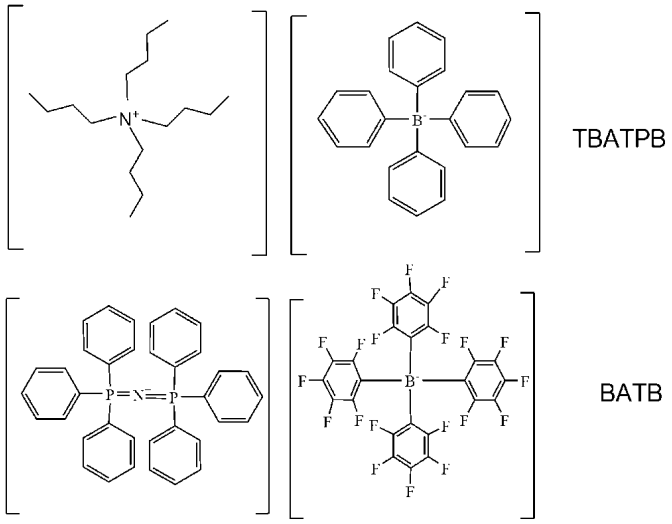
Örneğin, uygulanan potansiyel yeterince yüksek değerlere getirildiği zaman, su fazındaki katyon (A_2^+) veya organik fazdaki anyon (B_1^-) bitişik faza transfer olur. Potansiyelin ters yönde uygulanması ile yeterince negatif potansiyellere ulaştığında ise su fazındaki anyon (B_2^-) veya organik fazdaki katyon (A_1^+) bitişik faza transfer olur. Sonuç olarak, her iki tarafı sistemin içerdiği iyonların transferine göre sınırlandırılmış olan potansiyel aralığı elde edilir. Potansiyel penceresi olarak

adlandırılan bu potansiyel aralığı boyunca arayüzey davranışları şematik olarak Şekil 1.7'de verilmiştir (Samec 1988).



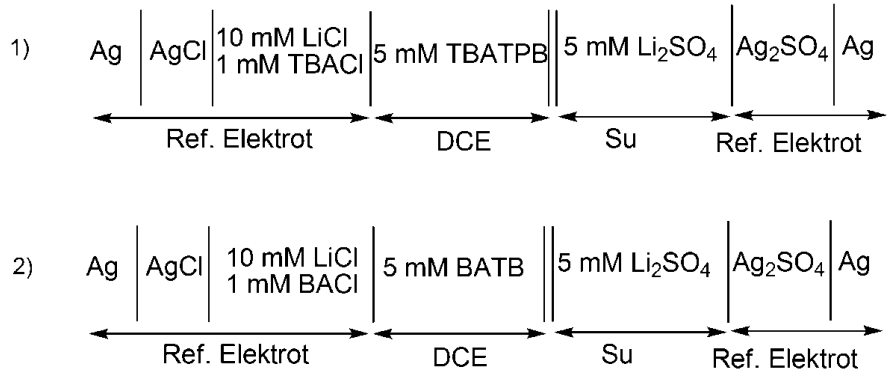
Şekil 1.7 Polarizlenebilen arayüzeylerdeki potansiyel penceresinde arayüzey reaksiyonlarının şematik gösterilişi (Tomaszewski 2000).

Metal/elektrolit arayüzeylerinde olduğu gibi, Faradayik işlemler sadece polarizasyon içerisinde potansiyostatik kontrol ile sağlanabilir. Polarizasyon penceresi 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 maddeleri, LiCl, Li_2SO_4 ve $MgCl_2$ gibi alkali ve toprak alkali metal tuzlarıdır. Organik faz için kullanılan destek elektrolit maddeleri de oldukça çeşitlidir. Şekil 1.8'de organik faz için kullanılan destek elektrolitlere örnekler verilmiştir.

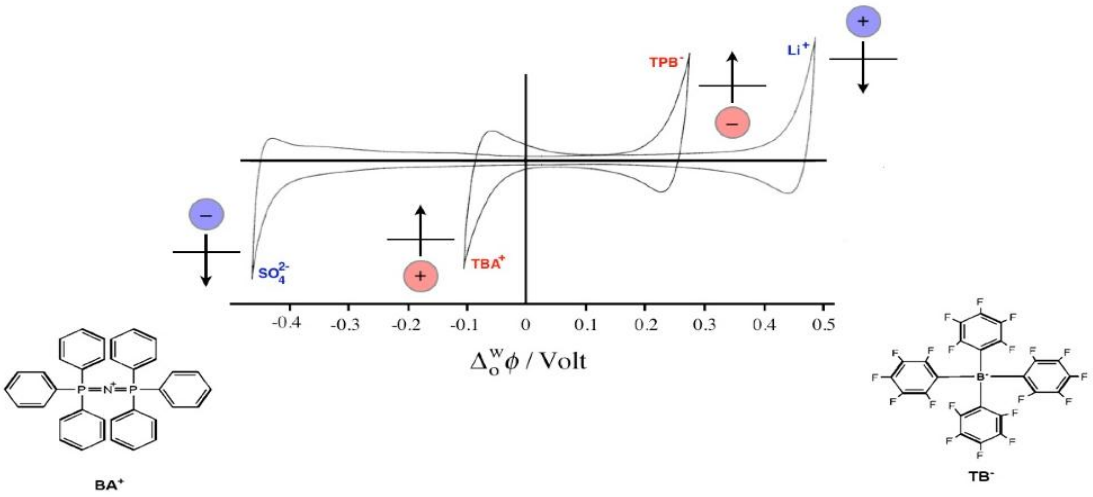


Şekil 1. 8 Organik faz için kullanılan destek elektrolitlere örnekler

Bu destek elektrolitlerin kullanıldığı ITIES sistemlerinin şematik ifadeleri Hücre 1.4'de verilmiş ve bunlara ait polarizasyon aralıkları da Şekil 1.9'da gösterilmiştir.



Hücre 1. 4 Şekil 1.9' un elde edilmesinde kullanılan elektrokimyasal hücreler



Şekil 1. 9 Hücre 1.4'de verilen arayüzeylere ait polarizasyon aralıkları. Su fazının destek elektroliti olarak Li_2SO_4, organik fazın (DCE) destek elektroliti olarak TBATPB (tetrabutilamonyumtetrafenilborat) veya BATB (bis(trifenilfosforanilidin) amonyumtetrakis(pentaflorofenil)borat) kullanıldığı durumlardaki potansiyel aralıkları.

Organik destek elektroliti olarak TBATPB ve BATB kullanıldığı zaman elde edilen potansiyel pencereleri, aşağıdaki eşitliklerle ifade edilmektedir (Shao ve ark. 1991a);

$$\Delta_o^w\phi^0_{TPB^-} < \Delta_o^w\phi^0_{Li^+} < \Delta_o^w\phi^0_{TB^-} \qquad (1.\ 37)$$

$$\Delta_o^w\phi^0_{TBA^+} < \Delta_o^w\phi^0_{SO4^{2-}} < \Delta_o^w\phi^0_{BA^+} \qquad (1.\ 38)$$

Bu iki eşitlik, sulu fazın destek elektrolitinin içerdiği iyonların hidrofilikliğine, organik destek elektrolitinin içerdiği iyonların hidrofobikliğine göre direk karşılaştırmayı sağlar. Örneğin, TPB^-'nin hidrofobikliği Li^+'nın hidrofilikliğinden daha azdır ve diğer faza transfer için daha az enerji gerektirir ($\Delta\phi^{0,\ w\rightarrow DCE}_{TPB^-}$ =+363 mV, $\Delta\phi^{0,\ w\rightarrow DCE}_{Li^+}$ =+576 mV). Buradan yola çıkılarak, Şekil 1.9'da gösterildiği gibi Hücre 1.4'de gösterilen hücrelerden birincisinin kullanılmasıyla elde edilen potansiyel penceresinin sınırları, organik fazdan sulu faza TPB^- ve TBA^+' nın transferleri ile belirlenirken, ikinci hücrenin kullanılmasıyla potansiyel penceresinin

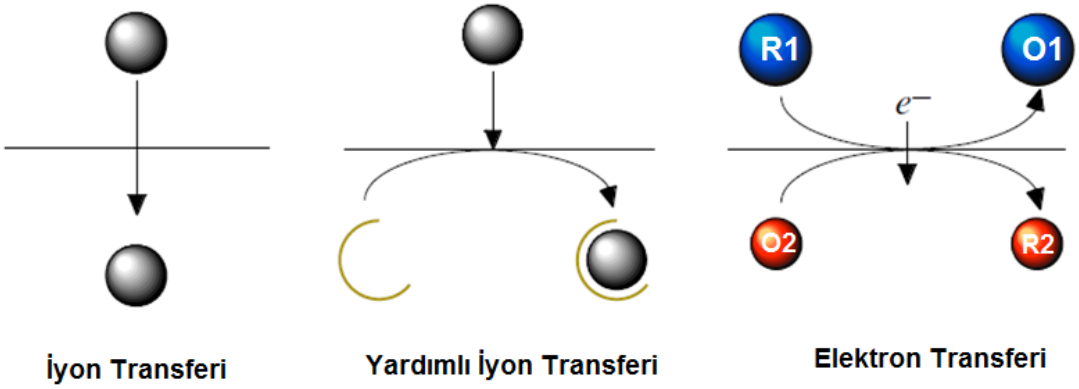
sınırları sulu fazdan organik faza Li^+ ve SO_4^{-2} iyonlarının transferleri ile belirlenecektir.

İyon transfer reaksiyonlarına ait çalışmalarda Li_2SO_4/BATB destek elektrolit çifti deneysel olarak elde edilen en geniş aralıklı potansiyel penceresine sahiptir (yaklaşık 800 mV). İyon transferlerine ait Gibbs enerjileri tablo halinde birçok araştırmacı tarafından verilmiştir (Samec ve ark. 1982, Taylor ve Girault 1986, Campbell ve Girault 1989).

1.5. Sıvı/sıvı Arayüzeylerde Yük Transfer Reaksiyonları

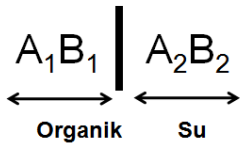
Sıvı/sıvı arayüzeyler heterojen yapısı nedeniyle normal çözeltilerden farklı özellikler göstermektedir. Bu arayüzeyde gerçekleşen yük transfer reaksiyonlarının anlaşılması, doğada bu sisteme benzer yapılardaki (hücre membran yapısı) olayların anlaşılmasında önemli bir rol oynamaktadır

ITIES'de yük transfer reaksiyonları iyon transferi, yardımlı iyon transferi ve elektron transferi olmak üzere başlıca üç grupta sınıflandırılabilir.



Şekil 1. 10 ITIES' de yük transfer reaksiyonları

1.5.1. İyon Transferi



Hücre 1. 5 Polarizlenebilen arayüzey

Oldukça yüksek hidrofobik A_1B_1 elektrolitini içeren organik faz ile oldukça yüksek hidrofilik elektrolit olan A_2B_2'yi içeren su fazının kullanıldığı ideal polarizlenebilen bir ITIES sistemine (Hücre 1.5), orta derecede hidrofilik olan sulu fazda çözülen A_3^+ katyonunun ilave edildiği varsayılsın. Oluşturulan bu sistemde herhangi bir akım akışının olmadığı durumda, bu katyon için dağılma dengesi Nernst eşitliğine göre gerçekleşir ve aşağıdaki eşitlikle yazılabilir.

$$\Delta_o^w \phi_{denge} = \Delta_o^w \phi_{A_3^+}^{0/} + \frac{RT}{z_{A_3^+} F} \ln\left(\frac{c_{A_3^+,\,denge}^o}{c_{A_3^+,\,denge}^w}\right) \qquad (1.\,39)$$

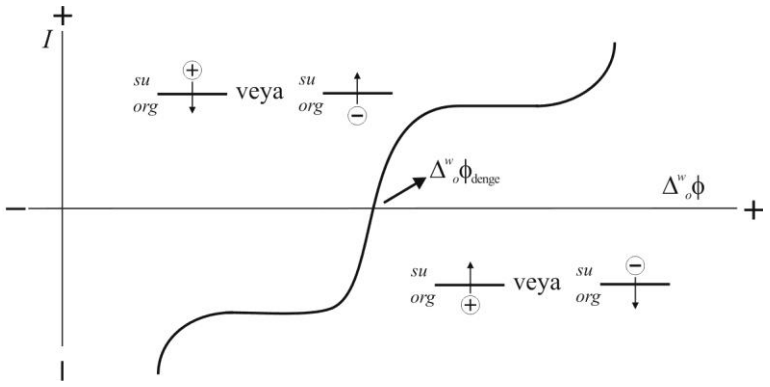
Potansiyostatik koşullar altında denge potansiyelinin değişimi (dışarıdan bir voltaj kaynağı ile potansiyel uygulanması) Eşitlik 1.40 ve Eşitlik 1.41'deki oranları sağlayacak şekilde bu katyonun yeniden dağılmasına neden olacaktır.

$$\Delta_o^w \phi > \Delta_o^w \phi_{denge} \Rightarrow \frac{c_{A_3^+}^o}{c_{A_3^+}^w} > \frac{c_{A_3^+,\,denge}^o}{c_{A_3^+,\,denge}^w} \qquad (1.40)$$

$$\Delta_o^w \phi < \Delta_o^w \phi_{denge} \Rightarrow \frac{c_{A_3^+}^o}{c_{A_3^+}^w} < \frac{c_{A_3^+,\,denge}^o}{c_{A_3^+,\,denge}^w} \qquad (1.\,41)$$

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 arayüzeyden transferiyle sınırlı olacağından, bu transfere ait istenilen analizlerin yapılmasına imkân sağlayacaktır (Samec 2004).



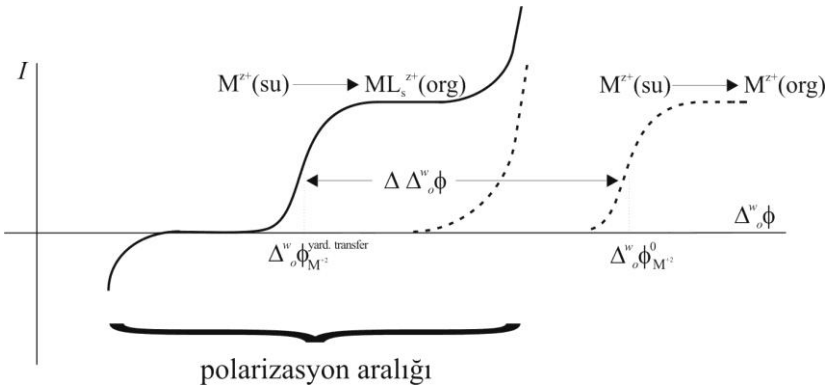
Şekil 1. 11 Denge potansiyeline göre iyon transfer yönleri (Tomaszewski 2000)

Genel olarak, su fazından organik faza pozitif yükün transferi pozitif akım olarak düşünülür. Bundan dolayı, Eşitlik 1.40'da görüldüğü gibi pozitif aşırı potansiyel, katyonun su fazından organik faza transfer olmasına ve bu transfer pozitif akım sinyaline neden olacaktır. Bu durumun tersi olan negatif potansiyel de katyonun organik fazdan su fazına transferine ve bu transfer de negatif akım sinyalinin gözlenmesine neden olacaktır. Bu tersinir katyon transferi için gözlenen voltametrik pik Şekil 1.11 ile gösterilebilir. Eğer, Hücre 1.5 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).

1.5.2. Yardımlı İyon Transferi

Metal iyonları su fazında oldukça yüksek derecede hidroliz oldukları için, bunların organik faza transferlerini polarizasyon aralığında elde etmek mümkün değildir (Tomaszewski ve ark. 1999). Bununla birlikte, 1979 yılında Koryta tarafından yapılan çalışmada, organik faza nötral antibiyotik valinomisin veya sentetik taç eterler gibi iyonoforların eklenmesiyle, alkali metal iyonlarının transferi sağlanmıştır.

Polarizasyon aralığında transferi gözlenemeyen bir iyonun, iyonofor ve ligand kullanılmasıyla gözlenebilir hale getirildiği transferine ***yardımlı iyon transferi*** (Facilitated Ion Transfer, *FIT*) denir (Senda ve ark. 1991). Buradaki ana etki, iyonoforların metalle kompleks yaparak metal iyonuna ait transferin Gibbs enerjisini azaltmasıdır. Bu etkide Galvani transfer potansiyeline yansır. Şekil 1.12'den de görüldüğü gibi, polarizasyon aralığından daha yüksek transfer potansiyeline sahip bir metal iyonunun 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).

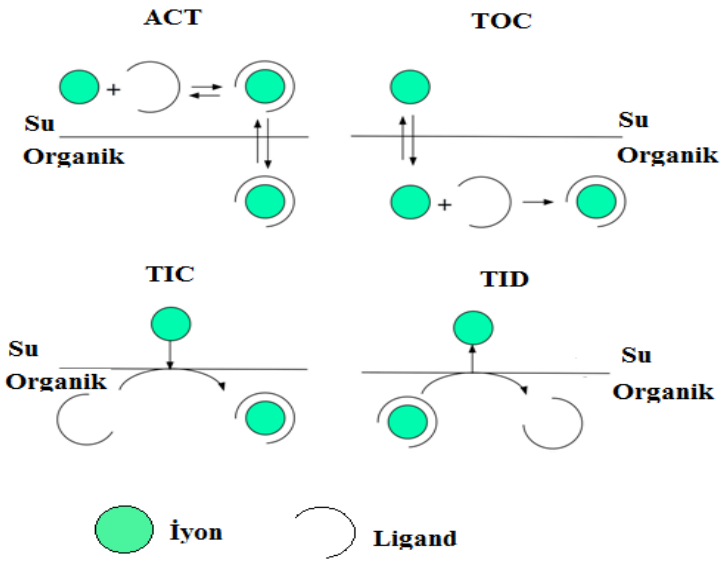


Şekil 1. 12 Metal iyonunun Galvani transfer potansiyeline iyonofor veya ligandın etkisi (Tomaszewski 2000).

Yardımlı iyon transfer reaksiyonu için yürütücü kuvvet, iyonun ve kompleksleşmiş iyonun transferlerinin arasındaki Gibbs transfer enerjisi farkına bağlıdır.

Yardımlı iyon transferini kullanarak 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 arayüzey transfer çalışmalarının yeni kavramlar 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 sürülmüş (Şekil 1.13) ve sunulan mekanizmalar aşağıdaki şekilde verilmiştir. (Shao ve ark., 1991b, Lagger ve ark., 1998, Tomaszewski 2000).



Şekil 1. 13 İyon transfer mekanizmalarının şematik olarak gösterilişi

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

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

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

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

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).

Eğer sulu fazdaki iyon olarak protonun (H^+) organik fazdaki ligand (L) tarafından, sulu fazdan organik faza transferini (yardımlı proton transferi)

termodinamik açıdan ele alırsak, organik fazdaki maddelerin dağılma sabitleri (Ka_1^o) yardımlı proton transfer voltamogramlarından hesaplanabilmektedir.

$$Ka_1^o = \frac{a_L^o a_{H^+}^o}{a_{LH^+}^o} \qquad (1.\ 42)$$

Burada protonun liganda göre aşırısı alınmış olup, ligandın dağılma sabitinin büyük olduğu düşünülerek sulu fazdaki varlığı ihmal edilmiştir. Ayrıca organik fazdaki serbest iyon varlığından kaçınmak için kompleks oluşumunun oldukça yüksek oranda olduğu kabul edilmiştir. Proton ve protonlanmış ligand için Nernst eşitlikleri aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\Delta_o^w\emptyset = \Delta_o^w\emptyset_{LH^+}^o + \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{a_{LH^+}^o}{a_L^o}\right) = \Delta_o^w\emptyset_{H^+}^o + \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a_{H^+}^o}{a_{H^+}^w}\right) \qquad (1.\ 43)$$

$\Delta_o^w\emptyset_{LH^+}^o$' nın ve Eşitlik 1.42' nin yerine formal potansiyeli yazılabilir;

$$\Delta_o^w\emptyset_{LH^+}^{o'} = \Delta_o^w\emptyset_{H^+}^{o'} + \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{K_{a1}^o}{c_{H^+}^w}\right) \qquad (1.\ 44)$$

Eşitlik 1.17'den yarı-dalga potansiyeli $\Delta_o^w\emptyset_{LH^+}^{1/2}$, $\Delta_o^w\emptyset_{LH^+}^{o'}$ile birleştirilebilir.

$$\Delta_o^w\emptyset_{LH^+}^{1/2} = \Delta_o^w\emptyset_{LH^+}^{o'} + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{D_L^o}{D_{LH^+}^o}\right) \qquad (1.\ 45)$$

D_L^o ve $D_{LH^+}^o$ sırasıyla ligandın ve kompleksin organik difüzyon katsayılarıdır. Sulu pH'ın $\Delta_o^w\emptyset_{LH^+}^{1/2}$ üzerine bağlılığı aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\Delta_o^w\emptyset_{LH^+}^{1/2} = \Delta_o^w\emptyset_{H^+}^{o'} + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{D_L^o}{D_{LH^+}^o}\right) + \frac{RT\ln 10}{F}(pH - pK_{a1}^o) \qquad (1.\ 46)$$

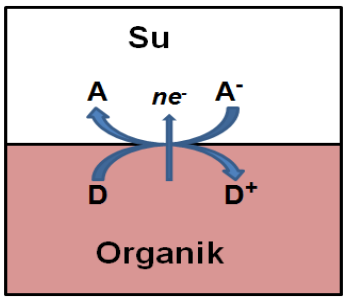
$D_L^o = D_{LH^+}^o$ eşit olduğu kabul edilerek, organik dağılma sabiti sulu fazdaki proton konsantrasyonu değiştirilerek hesaplanabilir. Bu kabul, difüzyon katsayısı oranının karekökünün logaritması, K_{a1}^o değerleri üzerine önemli derecede etki etmeyeceği ve yükleri farklı olsa bile ligand ve ligand-proton kompleksinin aynı boyutta olduğu düşünüldüğünde uygun olduğu görülmektedir (Reymond 1997).

1.5.3. Elektron Transferi

Sıvı/sıvı arayüzeyde gerçekleştirilen analitik uygulamaların çoğunda ya doğrudan iyon transferi ya da yardımlı iyon transferi incelenmiştir. Bunun yanında, arayüzeyde iyon transferine ek olarak elektron transferini (ET) içeren prosesler de gözlenmektedir. Sıvı/sıvı arayüzeyde elektron transfer kinetiğini ve termodinamiğini ele alan çalışmalar, arayüzeydeki elektrokimyasal olaylar üzerine odaklanmıştır (Koryta 1984;1988, Samec ve ark., 1981). Böylece sıvı/sıvı arayüzeyle benzer özellik gösteren pek çok fizyolojik prosesin anlaşılması mümkün olmuştur.

Birbiriyle karışmayan iki sıvının içerdiği redoks türleri arasındaki elektron transferi 20 yıldan daha uzun bir süredir çalışılmakta olup bu konuda çok sayıda teorik hesaplamalar yapılmıştır (Fermin ve Lahtinen 2001). Böyle bir proseste iki karışmayan sıvı fazda da bir redoks sistemi bulunmakta ve daha sonra arayüzeyde elektron transferi gerçekleşmektedir. Kullanılan redoks çiftlerine örnek olarak sulu fazda Ferri-Ferrosiyanid ve susuz (organik) fazda ferrosen-ferrisinyum verilebilir (Hanzlik ve ark., 1987).

Şekil 1.14'de gösterildiği gibi ITIES'de heterojen elektron transferi; bir fazdaki elektron verici (D, donor) redoks türünden diğer fazdaki elektron alıcı (A, acceptor) redoks türüne elektronun transferini gösterir.



Şekil 1. 14 ITIES'de ET reaksiyonunun şematik gösterilişi. D (donor) ve A (acceptor) sırasıyla organik ve sulu fazda yer alan elektron verici ve alıcıları göstermektedir.

ITIES'de potansiyel dağılımı ve arayüzey yapısının tam olarak anlaşılamaması yüzünden, arayüzeyi tanımlayan modelleri kullanarak ET kinetiği hakkında detaylı bir bilgi edinilememiştir. ITIES'de ET kinetiğini açıklamak için

deneysel çalışmaların çoğu son birkaç yıl içerisinde yapılmıştır. ITIES'de ET reaksiyonlarının potansiyelle değişimi üzerine ilk deneysel çalışmalar dışarıdan polarizlenebilen arayüzeylerden elde edilmiştir. Schiffrin ve grubu (Geblewicz ve Schiffrin 1988, Cunnane ve ark. 1988) standart hız sabitlerini elde etmede Nicholsan metodunu kullanarak arayüzey elektron transferini çalışmak için dönüşümlü voltametriyi kullanmışlardır.

Diğer bir raporda, ET çalışmak için Faradayik impedans ve Butler-Volmer eşitliğinin teorisi kullanılmış ve ölçülen transfer katsayısının çift tabaka etkileri ve iyonik adsorpsiyonun katkılarını içerdiği ve potansiyele bağlı olduğu bulunmuştur (Cheng ve Schiffrin 1993).

Samec ve ark. (1981) Nitro benzendeki ferrosen ve sudaki ferrosiyanid arasındaki ET için hız sabitinin potansiyele bağlı olmadığını bulmuşlardır, ancak çalışmalar ferrosenyum iyonunun organik fazdan su fazına transferi ile karmaşık hale gelmiştir. Ding ve ark. (1998) UV-vis spektroskopisini kullanarak polarize su/DCE arayüzeyinde hem $Fe(CN)_6^{3-}$ ve 1,1' dimetilferrosen (DFc) hem de $Fe(CN)_6^{4-}$ ve 7,7,8,8-tetrasiyanoquinodimetan (TCNQ) arasındaki ET reaksiyonunu çalışmışlar ve gözlenen hız sabitinin potansiyele bağlı olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca potansiyel belirleyici iyon olarak her bir fazda ClO_4^- kullanılmasıyla IR düşmesi ve yükleme akımının etkileri olmaksızın ET hız sabitini SECM yaklaşımını kullanarak belirlenmiştir (Solomon ve Bard 1995, Wei ve ark. 1995, Tsionsky ve ark. 1996).

1.6. Sıvı/Sıvı Arayüzeylerde Adsorpsiyon

Sıvı/sıvı arayüzey, farklı özelliklere sahip iki çözücü içeren heterojen bir sistemdir ve bu sistem adsorpsiyon olayını incelemek için ilginç bir ortam sağlamaktadır. Sıvı/sıvı arayüzeyde adsorpsiyon olayı çalışılırken esas olarak aşağıdaki etkiler göz önüne alınır (Su 2006):

- Biyolojik öneme sahip bileşiklerin arayüzeyde adsorpsiyonu
- Yüzey-aktif maddelerin ve boya moleküllerinin arayüzeyde adsorpsiyonu
- Adsorpsiyonun elektriksel çift tabaka üzerine etkileri

Yüzey aktif maddelerin ve boya moleküllerinin ITIES'de adsorpsiyonu öncelikli olarak elektrokapilerite ve kapasitans ölçümleri, daha sonra ise yüzey hassas optik ve spektroskopik metotlar kullanılarak çalışılmıştır.

Burada sıvı/sıvı arayüzeydeki adsorpsiyon olayı termodinamik olarak ele alınmıştır. Termodinamik bir sistemin hali, sıcaklık, basınç ve iç enerji gibi hal fonksiyonları ile belirlenebilmektedir. Tek-fazlı bir sistemin termodinamiği aşağıdaki temel eşitlik ile tanımlanır.

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \tilde{\mu}_i \, dn_i \qquad (1.47)$$

Ancak, iki-fazlı bir sistemde iki sıvı arasında bir arayüzey bölge vardır ve bunun termodinamik özelliği ana çözeltiden farklıdır. Arayüzey alanının (A) değişmesi mekanik iş gerektirir.

$$\delta W = \gamma dA \qquad (1.48)$$

γ yüzey gerilimini göstermektedir. Böylece bir sıvı/sıvı arayüzeyin iç enerjisi aşağıdaki gibi gösterilir:

$$dU = TdS - PdV + \gamma dA + \sum_i \tilde{\mu}_i \, dn_i \qquad (1.49)$$

1.6.1. Yüzey Fazlası Konsantrasyon ve Gibbs Adsorpsiyon Eşitliği

İç enerji ekstensif değişkenlerin bir fonksiyonudur ve homojen birinci dereceden hal fonksiyonudur. Homojen fonksiyonlar için Euler teoremine göre Eşitlik 1.49 tam olarak gösterildiğinde Eşitlik 1.50 yazılabilir:

$$U = TS - PV + \gamma A + \sum_i \tilde{\mu}_i \, n_i \qquad (1.50)$$

Bu eşitliğin diferansiyeli alındığında

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \gamma dA + Ad\gamma + \sum_i \tilde{\mu}_i \, dn_i + \sum_i n_i \, d\tilde{\mu}_i \qquad (1.51)$$

Eşitlik 1.49 ve Eşitlik 1.51’ in birleştirilmesi ile Gibbs-Duhem eşitliği elde edilir:

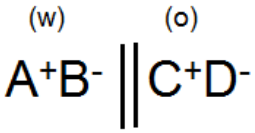
$$0 = SdT - VdP + Ad\gamma + \sum_i n_i \, d\tilde{\mu}_i \qquad (1.52)$$

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta Eşitlik 1.53 elde edilir:

$$-d\gamma = \sum_i \frac{n_i}{A} d\tilde{\mu}_i = \sum_i \Gamma_i \, d\tilde{\mu}_i \qquad (1.53)$$

Γ_i yüzey fazlası konsantrasyon olarak tanımlanır. Eşitlik 1.53 arayüzey için Gibbs adsorpsiyon eşitliği olarak adlandırılmakta ve arayüzey termodinamiğinde önemli bir rol oynamaktadır (Su 2006).

1.6.2. Elektrokapilerite



Hücre 1. 6 Polarizlenebilen arayüzey

Hücre 1.6’da şematik olarak gösterilen polarizlenebilen sıvı/sıvı arayüzey düşünüldüğünde, Eşitlik 1.53’deki Gibbs adsorpsiyon eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$-d\gamma = \Gamma_{A^+} d\tilde{\mu}_{A^+} + \Gamma_{B^-} d\tilde{\mu}_{B^-} + \Gamma_w d\mu_w + \Gamma_{c^+} d\tilde{\mu}_{c^+} + \Gamma_{D^-} d\tilde{\mu}_{D^-} + \Gamma_o d\mu_o \qquad (1.54)$$

A^+B^- ve C^+D^- tuzlarının kimyasal potansiyellerinin değişimi aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$d\mu_{AB} = d\widetilde{\mu_{A^+}} + d\widetilde{\mu_{B^-}} \quad (1.55)$$

$$d\mu_{CD} = d\widetilde{\mu_{C^+}} + d\widetilde{\mu_{D^-}} \quad (1.56)$$

İki tuz içinde arayüzey iyon çiftlerinin oluşumu ihmal edildiğinde;

$$\Gamma_{A^+} d\widetilde{\mu_{A^+}} + \Gamma_{B^-} d\widetilde{\mu_{B^-}} = \Gamma_{A^+} d\mu_{AB} - (\Gamma_{A^+} + \Gamma_{B^-}) d\widetilde{\mu_{B^-}} \quad (1.57)$$

$$\Gamma_{C^+} d\widetilde{\mu_{C^+}} + \Gamma_{D^-} d\widetilde{\mu_{D^-}} = \Gamma_{C^+} d\mu_{CD} - (\Gamma_{C^+} + \Gamma_{D^-}) d\widetilde{\mu_{D^-}} \quad (1.58)$$

eşitlikleri; her bir fazdaki yük yoğunlukları ve elektronötralite koşulu düşünüldüğünde ise,

$$\sigma^w = (\Gamma_{A^+} + \Gamma_{B^-})F \quad (1.59)$$

$$\sigma^o = (\Gamma_{C^+} + \Gamma_{D^-})F \quad (1.60)$$

$$\sigma^w + \sigma^o = 0 \quad (1.61)$$

eşitlikleri yazılabilir. Bu ilişkiler dikkate alınarak Eşitlik 1.54 yeniden düzenlenirse, Eşitlik 1.62 elde edilir.

$$-d\gamma = \Gamma_{A^+} d\mu_{AB} + \Gamma_w d\mu_w + \Gamma_{c^+} d\mu_{CD} + \Gamma_o d\mu_o + \frac{\sigma^w}{F} (d\widetilde{\mu_{D^-}} - d\widetilde{\mu_{B^-}}) \quad (1.62)$$

Eşitlik 1.62' deki parantez içindeki terim elektrokimyasal potansiyel için iki temas noktası arasında uygulanan voltajı gösterir ve arayüzey boyunca Galvani potansiyel farkıyla ilişkendirilebilir (Eşitlik 1.63).

$$d\Delta_o^w \emptyset = (d\widetilde{\mu_{D^-}} - d\widetilde{\mu_{B^-}})/F \quad (1.63)$$

Eşitlik 1.62 ve 1.63 birleştirilirse Eşitlik 1.64 elde edilir.

$$-d\gamma = \Gamma_{A^+} d\mu_{AB} + \Gamma_w d\mu_w + \Gamma_{c^+} d\mu_{CD} + \Gamma_o d\mu_o + \sigma^w d\Delta_o^w \emptyset \quad (1.64)$$

Deneysel olarak, verilen bir sistem için arayüzey gerilimi galvani potansiyel farkının bir fonksiyonu olarak ölçülebilir. Arayüzey geriliminin potansiyel farkına

göre grafiği ITIES için elektrokapiler eğri olarak isimlendirilir ve grafikten elde edilen eğim değeri yüzey fazlası yük yoğunluğunu verir (Eşitlik 1.65).

$$\sigma^{w} = -\left(\frac{d\gamma}{d\Delta_{o}^{w}\emptyset}\right)_{T,P,\mu_i} \qquad (1.65)$$

Bu eşitlik metal/elektrolit ara yüzeyinde iyi bilinen Lippmann eşitliği ile aynı formdadır. Arayüzey yük yoğunluğu aslında iyonik bileşenlerin yüzey fazlalığı ile ilgilidir. Deneysel olarak belirli bir Galvani potansiyel farkında, yüzey gerilimi bir iyonik bileşenin, örneğin A^{+}, konsantrasyonunun fonksiyonu olarak ölçülebilir. Daha sonra bu Galvani potansiyel farkından A^{+}, yüzey fazlası (aşırı) konsantrasyonu belirlenebilir (Su 2006):

$$\Gamma_{A^{+}} = -\left(\frac{d\gamma}{d\mu_{AB}}\right)_{\Gamma_w,\Gamma_o,\Gamma_{c^{+}},\Delta_{o}^{w}\emptyset} \qquad (1.66)$$

1.7. ITIES'te Yük Transferini Çalışmak için Kullanılan Metotlar

Sıvı/sıvı arayüzeylerde yük transfer reaksiyonları hem galvanostatik hem de potansiyostatik metotlar kullanılarak çalışılmıştır. 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, yük transfer reaksiyonu hakkında oldukça detaylı bilgi edinmemizi sağlayan dönüşümlü voltametri en yaygın olarak kullanılan metot olmuştur. Burada kısaca dönüşümlü voltametri ve bu metodun ITIES'e uygulanmasından bahsedilecektir.

1.7.1. Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri, karıştırılmayan bir çözelti içerisinde çalışma elektroduna uygulanan üçgen şeklindeki uyarıcı dalga potansiyeline karşı elde edilen akımı ölçer. 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 akım-potansiyel eğrisi elde edilir (Gosser 1993).

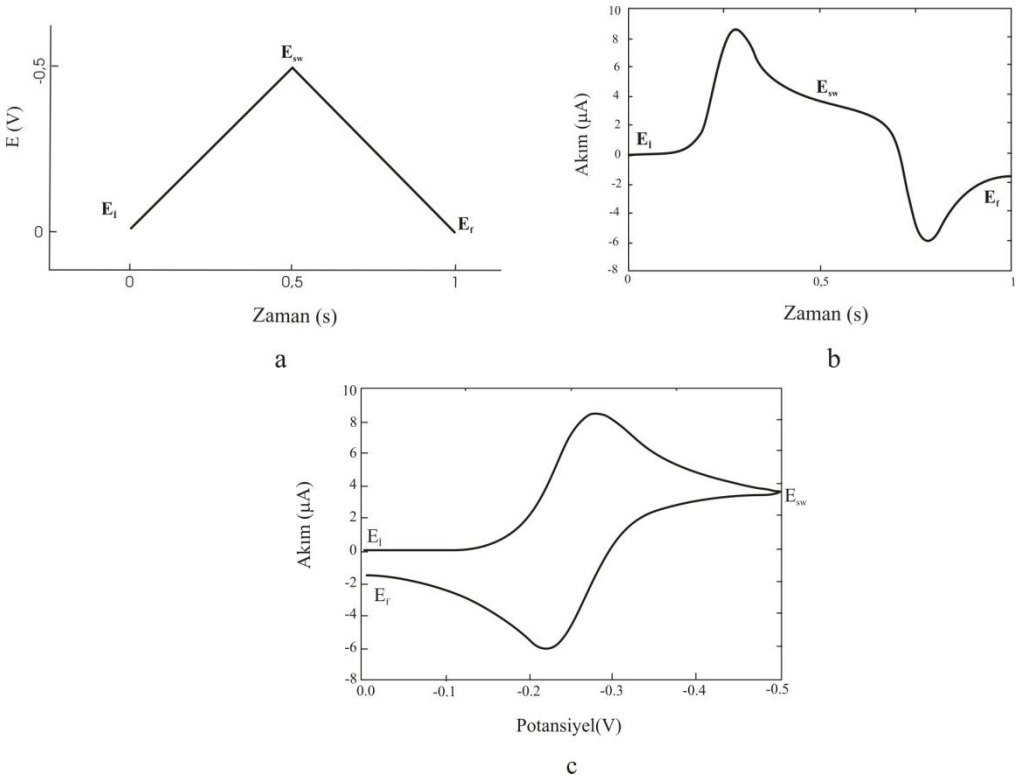
Dönüşümlü voltametride ise, buna ek olarak, potansiyel belirli bir değere ulaştıktan sonra tarama yönü ters çevrilir ve başlangıç veya daha ötede bir potansiyele kadar sürdürülür. Bu işlemler sonucunda, dalga formu genellikle *eşkenar üçgen* olarak ortaya çıkar. Genel olarak, bu tarama başlangıç potansiyeli (E_i), değiştirme potansiyeli (E_{sw}), bitiş potansiyeli (E_f) ve tarama hızıyla (v, V/s) tanımlanır (Şekil 1.15a). Zamanın fonksiyonu olarak potansiyel,

$$E = E_i \pm vt \qquad \text{(ileri tarama)} \qquad (1.67)$$

$$E = E_{sw} \mp vt \qquad \text{(geri tarama)} \qquad (1.68)$$

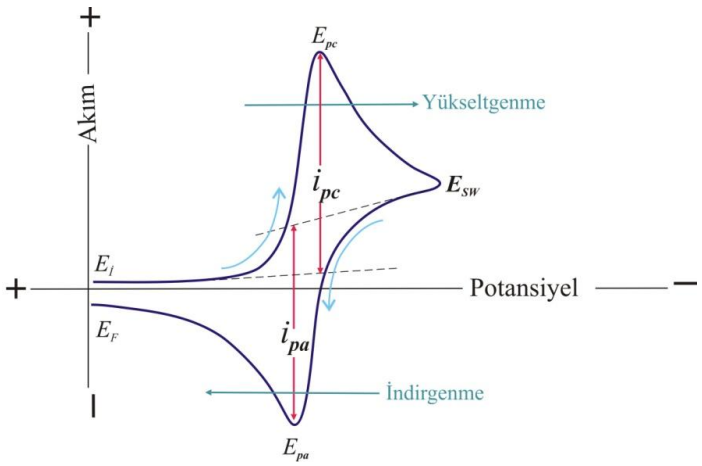
olarak ifade edilebilir. İkinci bir potansiyelin olduğu daha karmaşık taramalarda mümkündür.

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 1.15a'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 1.15b'de verilmiştir. Bunların sonucunda dönüşümlü voltametrinin temeli olan akım-potansiyel eğrileri elde edilir. Bu eğrilere *dönüşümlü voltamogram* ifadesi kullanılır. Buna ait örnek Şekil 1.15c'de verilmiştir (Yıldız ve Genç 1993).



Şekil 1. 15 Dönüşümlü voltametride üçgen dalga formunda; a) potansiyel-zaman değişimi, b) akım-zaman değişimi, c) potansiyel-akım değişimi

1.7.2. Dönüşümlü Voltamogram Parametreleri



Şekil 1. 16 Dönüşümlü voltamogram

Dönüşümlü voltametride elde edilen voltamogramların değerlendirilmesinde birçok parametre bulunmaktadır (Şekil 1.16), bunlardan en çok kullanılanları aşağıda sıralanmıştır;

Akımlar

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

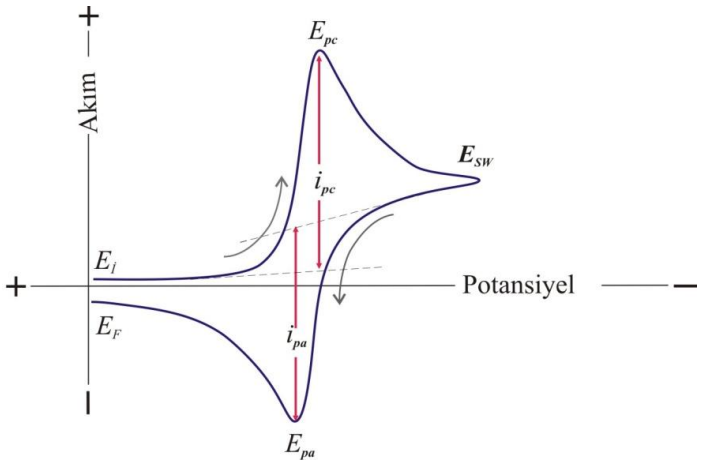
Potansiyeller

- *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.

İleri ve geri tarama piklerinden reaksiyon mekanizması hakkında fikir edinilip, kinetik veriler elde edilebilir. Dönüşümlü Voltametri reaksiyonları tersinir, tersinmez veya yarı-tersinir sistemler olarak sınıflandırılabilir.

Tersinir Sistemlere Ait Parametreler:

Tersinir bir redoks reaksiyona ait dönüşümlü voltamogram Şekil 1.17'de verilmiştir.



Şekil 1. 17 Tersinir sistemlere ait bir voltamogram

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 (Eşitlik 1.69).

$$E_{1/2} = E^{0'} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2} \qquad (1.\ 69)$$

Katodik ve anodik pik potansiyelleri arasındaki fark aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\Delta E_p = \left| E_{pc} - E_{pa} \right| = 2.218 \frac{RT}{nF} \quad \text{veya} \quad \Delta E_p = \frac{58}{n} mV \quad (25^oC) \qquad (1.\ 70)$$

Bu değer literatürlerde 57-59 mV arasında verilmektedir. Pratikte, bazı etkilerden dolayı (çözeltinin direnci, matematiksel düzenleme vb.) bu değer 60-70 mV civarında olabilmektedir (Bingöl 2007).

- Katodik ve anodik pik akımlarının oranı bire eşittir (Eşitlik 1.71).

$$\frac{i_{pc}}{i_{pa}} \cong 1 \qquad (1.\ 71)$$

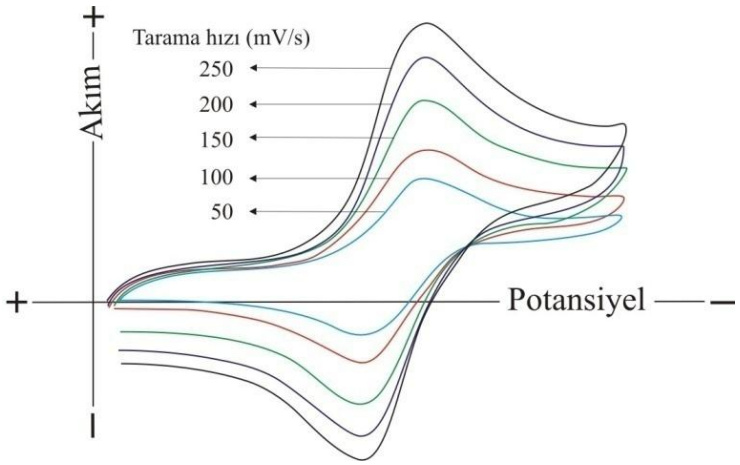
- Elde edilen pikler için Randles-Sevcik eşitliği (Eşitlik 1.72) geçerlidir (Bard ve Faulkner 2001).

$$i_p = 0,4463\ nFAD^{1/2} v^{1/2} C^* \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} \qquad (1.\ 72)$$

Son eşitlikte; n transfer edilen elektron sayısını, A elektrot alanını (cm^2), D difüzyon katsayısını (cm^2/s), C^* konsantrasyonu (mol/cm^3), v tarama hızını (V/s), F Faraday sabitini (96485 C), R evrensel gaz sabitini (8,314 $J/K^{-1}mol^{-1}$), T sıcaklığı (K) göstermektedir. Buradan görülebileceği gibi pik akımı tarama hızının kareköküyle doğrusal olarak değişir ve aşağıdaki eşitlik ile yazılabilir.

$$i_p \ \alpha \ \sqrt{v} \qquad (1.\ 73)$$

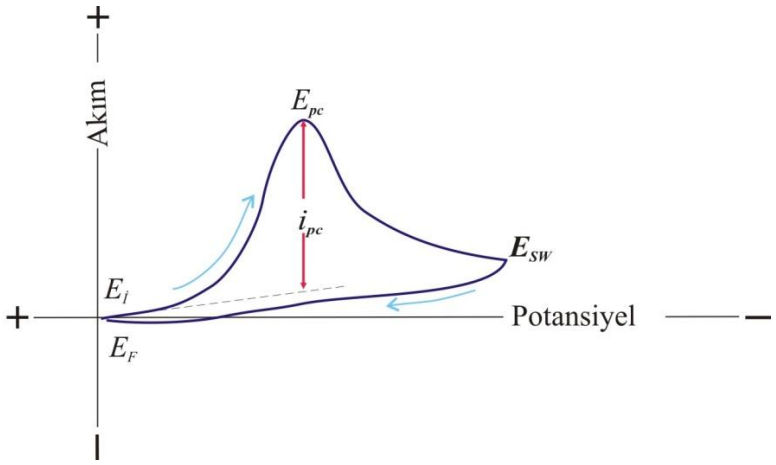
- Tersinir reaksiyonlarda en önemli parametrelerden bir tanesi de anodik ve katodik pik potansiyellerinin tarama hızından bağımsız olmasıdır (Şekil 1.18). Yani, tarama hızının artışıyla yarı-dalga potansiyelinde herhangi bir değişiklik meydana gelmemektedir.



Şekil 1. 18 Tersinir sistemlerde tarama hızının etkisi

Tersinmez Sistemlere Ait Parametreler:

Tersinmez sistemlere ait dönüşümlü voltamogram Şekil 1.19'da verilmiştir



Şekil 1. 19 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 1.19).

- Katodik ve anodik pik potansiyelleri için aşağıdaki eşitlikler geçerlidir.

$$E_{pc} - E_{p/2} = 1.86\frac{RT}{n\alpha F} \quad \text{veya} \quad E_{pc} - E_{p/2} = \frac{48}{\alpha n} mV \quad (25^oC) \quad (1.\ 74)$$

Burada 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).

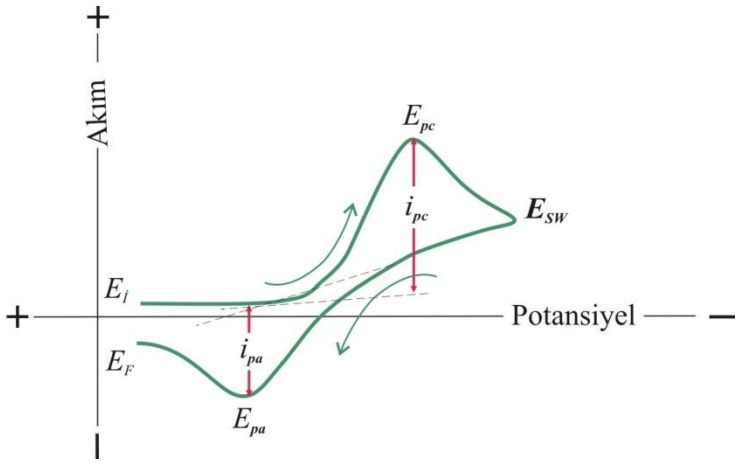
$$i_p = 0,4463\ nFAD^{1/2} v^{1/2} C^* \left(\frac{\alpha nF}{RT}\right)^{1/2} \quad (1.\ 75)$$

Eşitlik 1.75'den de görüldüğü gibi, tersinmez sistemlerde pik akımı tarama hızının karekökü ile orantılıdır. Bununla birlikte, tarama hızına bağlı olarak pik potansiyelinde kayma da meydana gelir.

$$i_p\ \alpha\ \sqrt{v} \quad (1.\ 76)$$

Yarı-Tersinir Sistemlere Ait Parametreler:

Şekil 1.20'deki gibi voltamogramlara sahip yarı-tersinir sistemler, aşağıda verilen özelliklere sahiptirler.



Şekil 1. 20 Yarı tersinir sistemlere ait dönüşümlü voltamogram

- Yarı tersinir sistemlerde de yarı-dalga potansiyeli formal potansiyele eşittir (Eşitlik 1.77).

$$E_{1/2} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2} \qquad (1.\ 77)$$

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

$$E^{0/} \approx E^{1/2} = \frac{(E_{pc} + E_{pa})}{2} \qquad (1.\ 78)$$

eşitliği kullanılabilir.

- Katodik ve anodik pik potansiyelleri arasındaki fark;

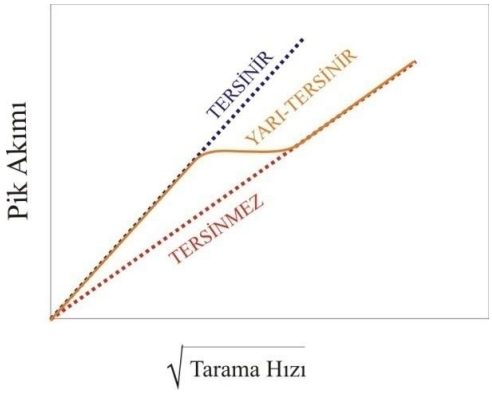
$$\Delta E_p = \left|E_{pc} - E_{pa}\right| > 2.218\frac{RT}{nF} \quad \text{veya} \quad \Delta E_p > \frac{59}{n} mV \quad (25^oC) \quad (1.\ 79)$$

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

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

$$\frac{i_{pc}}{i_{pa}} = 1 \qquad (1.\ 80)$$

- Pik akımı tarama hızıyla artmaktadır. 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 uymaktadır (Şekil 1.21).



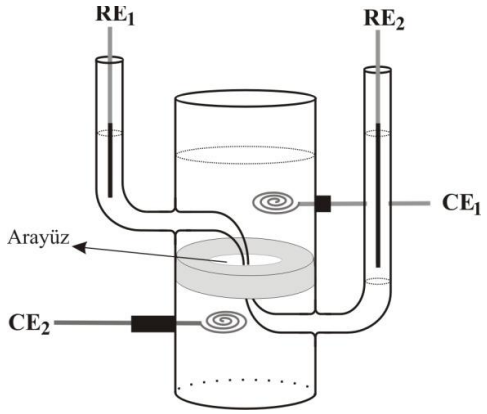
Şekil 1. 21 Yarı tersinir sistemlere tarama hızının etkisi

1.7.3. Makro ITIES'de Dönüşümlü Voltametri

ITIES sahip olduğu arayüzey boyutu ve kullanılan eşitliklere bağlı olarak makro-ITIES ve mikro (veya nano)-ITIES olmak üzere başlıca iki kısma ayrılır. Bunlar arasındaki en büyük fark arayüzeylerin boyutlarıdır. Burada sadece makro ITIES'de gözlenen elektrokimyasal çalışmalara değinilecektir.

İlk defa Samec ve ark. ohmik (IR) düşmeyi büyük ölçüde önleyen 4-elektrotlu hücre ve potansiyostatı başarılı bir şekilde kullanmışlar ve dönüşümlü voltametri tekniğini makro ITIES'deki iyon transferlerine uygulamışlardır.

Makro-ITIES düzenekleri genel olarak iki Luggin kapileri içeren borosilikat camdan yapılmış silindirik bir kaptır (Şekil 1.22).



Şekil 1. 22 Makro-ITIES'de yük transfer reaksiyonu çalışmalarında kullanılan cam düzenek (Fantini ve ark., 2003)

Burada çözeltinin direnci (R) iki Luggin kapileri arasında oluştuğu için, bu tasarımların yapılmasında aynı zamanda ohmik düşüşün (*IR*) elimine edilmesi de düşünülmüştür. 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 arayüzey, dış bir kaynakla polarizlendirilebilir. Arayüzey, iki referans elektrot, RE_1 ve RE_2 arasında potansiyel uygulanmasıyla polarlanmış ve akım iki platin karşıt elektrot, CE_1 ve CE_2 vasıtasıyla ölçülmüştür. Saf platin telden yapılmış iki karşıt elektrot (CE_1 ve CE_2) sırasıyla su ve organik fazlara sabitlenir ve akım bu elektrotlar üzerinden taşınır.

Makro-ITIES'de yük transfer reaksiyonlarının incelenmesinde kullanılan tipik bir elektrokimyasal hücre şematik olarak Hücre 1.7'de verilmiştir.

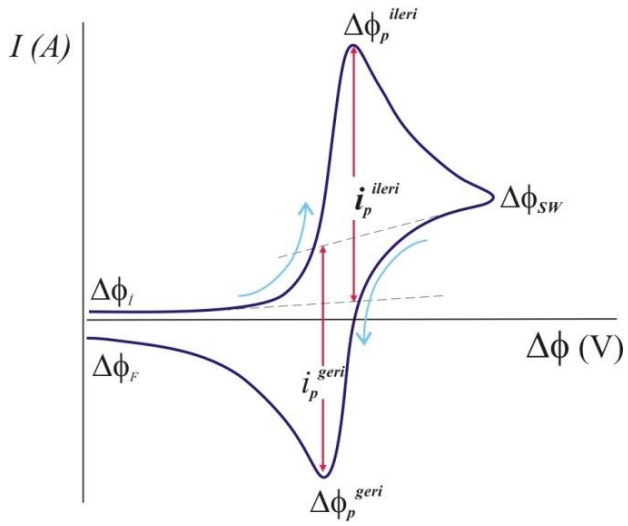


Hücre 1. 7 Bir makro-ITIES sisteminin şematik gösterimi

Şekildeki çift düşey çizgi polarizlenebilir arayüzeyi ifade eder. Bu arayüzey boyunca uygulanan potansiyel, Galvani potansiyel fark ($\Delta_o^w\phi$) olarak ifade edilir ve organik faza göre su fazının iç potansiyelini simgeler. Deney süresince arayüzeyden 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.

Samec ve ark. (1977, 1979b), IR düşüşünü telafi eden dört elektrotlu sistemi tanıtmalarından sonra, sıvı/sıvı arayüzeylerden yük transfer proseslerinin incelenmesinde de dönüşümlü voltametrinin oldukça verimli bir şekilde

kullanılabileceğini göstermişlerdir. Sıvı/sıvı arayüzeyde tersinir iyon transfer reaksiyonları ile elde edilen voltamogramlar metal/elektrolit arayüzeylerdeki tersinir elektron transfer prosesleri ile benzer özellikler gösterir. En büyük fark, uygulanan potansiyele karşılık elde edilen akımın, arayüzeye elektron akışından dolayı değil, arayüzeyden reaktanların akışı sonucu oluşmasıdır. Sıvı/sıvı arayüzeylerden elde edilen voltamogramlara ait bir örnek Şekil 1.23'de verilmiştir.



Şekil 1. 23 Makro sıvı/sıvı arayüzeylerden 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, arayüzeyden iyonların akışı başlar ve sonuçta akım artışı meydana gelir. Daha yüksek potansiyellere ulaşıldığında, arayüzeyde gerçekleşen iyon akışından dolayı oluşan iyon eksikliğini telafi etmek için, ana çözeltiden arayüzeye çözeltiden iyon difüzyonu gerçekleşir. Gerekli olan akı, difüzyonla sınırlanacağı için iyonların (reaktanların) arayüzey 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 da 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).

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

$$i_p^{ileri} = 0,4463\, z_i\, F\, A c_i^{\alpha} \left(\frac{z_i F}{RT} \right)^{1/2} (D_i^{\alpha})^{1/2} (v)^{1/2} \qquad (1.\,81)$$

Eşitlik 1.81'deki A arayüzey alanını ve z_i, c_i ve D_i ise sırasıyla iyonun yükünü, ana çözelti 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.

Dönüşümlü voltametrinin ITIES'deki uygulamasının önemli noktalarından biri iyonların formal transfer potansiyellerinin belirlenmesidir. Geniş düzlemsel arayüzeylerdeki tersinir iyon transferleri için formal transfer potansiyellerinin belirlenmesinde daha önce verilen Eşitlik 1.17 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 1.23'dekine benzer bir voltamogramdan aşağıda verilen eşitlik kullanılarak belirlenebilir.

$$\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_i^{1/2} = \Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_{p,i}^{ileri} - \left(\frac{\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_{p,i}^{ileri} - \Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_{p,i}^{geri}}{2} \right) = \Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_{p,i}^{ileri} - \left(\frac{\Delta\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_{p,i}}{2} \right) \qquad (1.\,82)$$

Eşitlik 1.82'deki, $\Delta\Delta^{\alpha}_{\beta}\phi_{\mathrm{p,i}}$ ileri ve geri pik ayrılmasına karşılık gelir. Bunların yanı sıra, metal elektrotlara benzer olarak sıvı/sıvı arayüzeylerde de tersinir, yarı-tersinir ve tersinmez transfer karakteristikleri aynı kriterlere sahiptir. Örneğin, tersinir kriterler aşağıdaki maddeler halinde sıralanabilir:

a) İleri ve geri yöndeki pik potansiyelleri tarama hızından bağımsızdır,

b) Pik potansiyelleri arasındaki fark ($\Delta(\Delta^{\alpha}_{\beta}\phi_{p,i}) = \Delta^{w}_{o}\phi^{ileri}_{p} - \Delta^{w}_{o}\phi^{geri}_{p}$) 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,

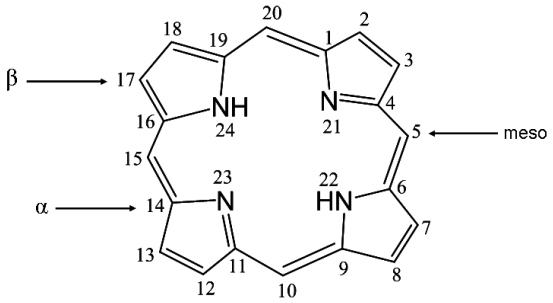
e) İleri yöndeki pik akımı (i_p^{ileri}) ile tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) arasında çizilen grafik orijinden geçen bir doğru verir.

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

1.8. Porfirinler

1.8.1. Porfirinler Hakkında Genel Bilgi

Porfirin kelimesi eski yunan alfabesinde mor rengi tanımlamak için kullanılan "*porphura "*dan gelmektedir. Bütün doğal ve sentetik porfirinler renkli bileşiklerdir. Porfirin makrosiklik bileşiği 4 tane pirol halkasının, 4 metin (meso, =CH–) grubu ile birleşmesinden oluşan bir aromatik sistemdir (Şekil 1.24).



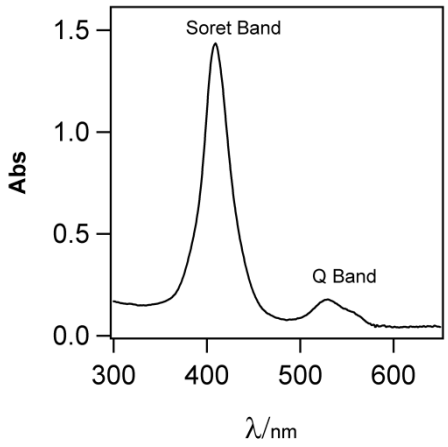
Şekil 1. 24 IUPAC numaralandırma sistemine göre porfirinin yapısı

Şekil 1.24' deki IUPAC numaralandırma sistemine göre 1, 4, 6, 9, 11, 14, 16 ve 19. karbonlar α pozisyonu, 2, 3,7 ,8 ,12 ,13 ,17 ve 18. karbonlar β pozisyonu ve 5, 10 ,15 ve 20. karbonlar meso pozisyonu olarak adlandırılmaktadır (Bonnett 1978). İçteki iki NH grubu (22, 24) bazik koşullar altında anyonik türler oluşturmak üzere protonlarını kaybeder. Bu şekilde protonunu kaybedip iki değerlikli anyon içeren porfirinler hemen hemen her metal atomu ile koordinasyon yaparak metalik porfirinler (**metalloporfirinler)** olarak isimlendirilen yapıları oluştururlar.

Farklı yapıdaki grupların pirol halkasının β karbonlarına veya metin karbonlarına (meso) bağlanması porfirinlerin birçok yerde kullanılabilmesini sağlamaktadır. Porfirin ligantlarının metal kompleksleri doğada pek çok biyolojik sistemde bulunmaktadır. En yaygın olarak bulunan biyolojik metalik porfirinler demir ve magnezyum içerenlerdir. Örneğin kanın kırmızı rengini veren hemoglobin, kasların kırmızı rengini veren miyoglobin, sitokromlar, sitokrom oksidaz, katalaz ve peroksidaz demir-porfirin bileşikleridir, bitkilerin yeşil rengini veren klorofil ise magnezyum-porfirin bileşiğidir.

1.8.2. Porfirinlerin Özellikleri

Porfirinlerin yapılarında bulunan tek ve çift bağlar görünür ışığı absorplamalarına neden olur. UV-visible absorpsiyon spektrumunda porfirinler yaklaşık 400 nm civarında Soret bandı diye tanımlanan güçlü bir absorpsiyon bandı gösterirler (Soret 1883). Ayrıca 450 nm ve 800 nm arasındaki daha zayıf birkaç absorpsiyon bandları görülür. Bu bantlar porfirinlerin renginden sorumludur ve Q bantları olarak bilinmektedir. Metalik porfirinlerin hepsi UV-visible bölgede bu karakteristik absorpsiyon bandlarına sahiptir. Bu bantlar porfirin halkasındaki π elektronlarının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır (Gouterman 1978).



Şekil 1. 25 Metalik porfirinlerin karakteristik absorpsiyon spektrumu

Porfirin halkası güçlü asidik ve bazik koşullar altında kararlıdır. Alkoksitler gibi güçlü bazlar porfirinin içteki azot atomlarından iki protonu (pK_a~16) uzaklaştırabilir ve bunun sonucunda iki değerlikli anyon oluşur. Diğer yandan, porfirin halkası içerisindeki iki serbest pirolenin azot atomları (pK_b ~9) TFA (triflorasetik asit) gibi asitlerle kolaylıkla protonlanarak iki değerlikli katyon oluşturabilmektedir. İçteki protonların bir metal ile yer değiştirmesi sonucunda çeşitli metaller (Zn, Cu, Ni, Sn) porfirinin boşluğu içerisine yerleşebilmektedir (Buchler 1975). Metal atomunun porfirinin merkezinden uzaklaştırılması (demetalizasyon) için asitler ile muamele edilmesi gerekmektedir.

1.8.3. Porfirinlerin Elektrokimyası

Porfirinler biyolojik proseslerde oldukça önemli yapılar olmaları nedeniyle redoks davranışları yoğun bir şekilde araştırılmıştır (Felton 1978, Kadish 1986). Porfirinlerin elektrokimyasal davranışlarını araştırmak için çeşitli teknikler kullanılmıştır. 1960 yılı ve 1970 yılının başlarında polorografi, dönüşümlü voltametri, döner disk voltametrisi metalik porfirinlerin elektrot reaksiyonlarını çalışmak için kullanılan başlıca elektrokimyasal tekniklerdir (Kadish 1986).

Araştırmaların pek çoğu susuz ortamlarda gerçekleştirilmiştir. Susuz ortamda, metal atomu içermeyen porfirinler ve inaktif metallere sahip metalik porfirinler (Zn(II), Mg(II) gibi) tersinir ard arda bir elektron yükseltgenmesiyle iki değerlikli katyonların (π-katyon radikalleri) oluşumuna veya tersinir ard arda bir elektron indirgenmesiyle iki değerlikli (π-anyon radikalleri) anyonların oluşumuna yol açarlar. Metal merkezli elektron transfer reaksiyonları elektroaktif metaller içeren porfirinlerde (Mn(III), Fe(III), Ni(II) ve Co(II) gibi) gözlenmiştir (Kadish 1986).

Metalik porfirinlerin elektrokimyasında önemli bir konu porfirindeki redoks merkezlerinin belirlenmesidir. Elektroaktif metal içeren bir metalik porfirin için, elektron transfer reaksiyonu ya porfirin halkası merkezli ya da metal-merkezli olabilmektedir. Reaksiyonun her iki tipi de doğadaki biyokimyasal proseslerde bulunmaktadır. Örneğin demir porfirinler, sitokromlar tarafından kolaylaştırılan elektron transfer reaksiyonları ve hemoglobinlerin oksijen bağlaması gibi pek çok biyolojik proses Fe(II)/Fe(lII) redoks çiftini içermektedir (Latos-Grazynski ve ark. 1982, Kao ve Wang 1965). Diğer yandan porfirin halkasından veya porfirin halkasına elektronların transferi doğal proseslerde oldukça önemlidir (Parson ve Ke 1983). Magnezyum klorin π-katyon radikalleri bütün yeşil bitkilerin fotosentez proseslerinde, feril protoporfirin IX π-katyon radikalleri katalaz ve birkaç peroksidazın enzimatik dönüşümünde rol oynadığı bilinmektedir (Dunford ve Stillman 1976).

Yükseltgenme reaksiyonunun metal merkezlimi yoksa ligand merkezlimi olduğunun belirlenmesinde porfirin halkasının yükseltgenmesi için yarı dalga

potansiyelinin bilinmesi önemlidir. Bu yüzden elektrokimyasal olarak aktif metalleri içeren metalik porfirinlerin voltametrisinin araştırılmasına büyük bir ilgi gösterilmiştir. Aynı zamanda bu iki tip reaksiyonun ürünleri spektroskopik olarak ayrı olduğundan bazı uygun spektroskopik metotlar yükseltgenme reaksiyonunun metal merkezlimi yoksa ligand merkezlimi olduğunu ayırt etmede kullanılabilir. Elektronik spektroskopi metalik porfirinlerin indirgenme/yükseltgenme yerlerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Metalik porfirinlerde halka merkezli yükseltgenme veya metal merkezli yükseltgenme genellikle farklı elektronik spektrumlara neden olacaktır. Eğer yükseltgenme prosesi porfirin halkası merkezli ise, Soret bandı ve Q bandı genellikle maviye kayacaktır ve yoğunlukları büyük oranda azalacaktır. Diğer yandan, eğer yükseltgenme prosesi metal merkezli ise, soret bandının yoğunluğu büyük oranda değişmezken, pik pozisyonu kayacaktır. Q bandının yeri sabit kalacaktır (Chantrell ve ark., 1975).

Elektronik spektroskopiden başka NMR, titreşim spektroskopisi ve ESR spektroskopisi gibi diğer spektroskopik metotlar da redoks prosesinin yerini belirlemek için kullanılmıştır.

1.8.4. Porfirinlerin Uygulama Alanları

Önceki bölümde bahsedildiği gibi, porfirinler ve benzer tetrapirolik bileşikler doğada bulunmakta ve çeşitli biyolojik proseslerde önemli roller oynamaktadır. Örneğin Heme demir(II) protoporfirin-IX kompleksi hemoglobin ve miyoglobinlerdeki prostetik grup olup, kırmızı kan hücrelerinde oksijen taşınması ve yaşam dokularında oksijen depolanmasından sorumludur. Bu bileşiklerin biyolojik sistemlerdeki hayati rollerine ek olarak doğal sistemlere model oluşturması nedeniyle pek çok uygulama alanına sahiptir. Örneğin moleküler sensörlerde, moleküler tanımlama, fotodinamik tedavi, virüs yıkımı, DNA bölünmesi, nonlineer optik, bilgi depolama ve elektrokromizm gibi pek çok alanda kullanılabilmektedir. Porfirinler ve metalik porfirinler ayrıca ışık toplanması, enerji, elektron transferi ve multielektron redoks katalizinin çalışılmasında ideal model bileşiklerdir (Collman ve ark., 1994, Kadish 1986).

Küçük gaz moleküllerinin (O_2, H_2, N_2) kimyasal ve fotokimyasal reaktivitesi biyolojik ve teknoljik uygulamalarda önemli bir yere sahiptir. Bu proseslerde hem ürün seçiciliğini hem de reaksiyon hızını arttırmak için metal katalizörler kullanılmaktadır (Groves 2000). Pek çok etkili katalitik sistem bir metal iyonu (Fe^{2+}, Cu^{2+} veya Co^{2+}) ile porfirinin kompleksleşmesi temeline dayanmaktadır (Collman ve ark., 1994). O_2 molekülü başına dört sitokrom *c* [Fe(II)] molekülünün elektron transfer yükseltgenmesi biyolojide O_2'nin yükseltgeyici gücünü gösteren önemli bir mekanizmadır (Sawyer 1991). Burada reaksiyon membrana bağlı porfirin yapısındaki sitokrom c oksidaz tarafından katalizlenmekte olup çoklu metal merkezlerinin oksijen molekülüne bağlanmasıyla oksijenin reaktivitesi değişmektedir.

Heterojen katalizde, moleküler oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi yakıt hücre teknolojisinde önemli bir rol oynar. Yakıt hücrelerinin gücü kullanılan katalizörün etkinliği tarafından sınırlanmaktadır. Burada etkili bir katalizörden beklenen, katalizörün O_2' ni ara ürün olarak H_2O_2 oluşturmaksızın direk olarak H_2O'ya indirgemesidir. Son zamanlarda, kobalt porfin (CoP) pirolitik grafit elektrot üzerine adsorplandığı zaman O_2' nin H_2O'ya indirgenmesi için aktif bir katalizör olarak rol oynadığı rapor edilmiştir (Shi ve ark., 1997). İleriki araştırmalar O_2 indirgemesi için metalikporfirinlerin elektrokatalitik aktivitesinin Co(II)>Ni(II)>Cu(II) sırasında olacağını göstermiştir (Song ve ark., 1998). Bu farkın merkezi metalin boş d_z^2 orbitali ile dolu oksijen orbitallerinin etkileşiminden kaynaklanacağı düşünülmüştür (Alt ve ark., 1973).

2. SIVI/SIVI ARAYÜZEYLERDE ELEKTROKATALİZ

Günümüzde dünya enerji ihtiyacının önemli bir bölümü fosil kaynaklı yakıtlardan karşılanmaktadır. Bu yakıtların aşırı kullanımı sonucu azalması ve artan çevre kirliliği, çevre bilincine uygun ve yenilenebilir alternatif yakıtların araştırılmasını gündeme getirmiştir. Ayrıca kimyasal olarak enerjiyi depolamanın yolları araştırılarak, enerji tüketimini önleme yoluna gidilmektedir. Bunun için elektrokimyacılar iki yüzyılı aşkın bir süredir farklı bataryalar ve katı elektrotlar kullanarak yakıt hücreleri geliştirmek için çalışmaktadırlar.

Yakıt hücreleri, yakıtın enerjisini elektrokimyasal reaksiyon sayesinde doğrudan elektrik enerjisine dönüştürmektedir. Dışarıdan sağlanan yakıt (anot tarafı) ve oksitleyici (katot tarafı) ile elektrik üretilmektedir. Yakıt hücresinde elektrik enerjisi hidrojen, metanol, doğal gaz ve gazolin gibi kimyasal enerjilerden (yakıt) elde edilebilir. Yakıt hücrelerinin katot bölmesindeki oksijen indirgenmesi reaksiyonu oldukça yavaş gerçekleşmekte ve bu durum yakıt hücrelerinin etkinliğini kısıtlamaktadır. Yakıt hücresi sistemlerini geliştirmek ve oksijen indirgenmesi reaksiyonunu hızlandırmak için yüksek etkinlikte ve kararlı katalizörlerin araştırılması yoluna gidilmiştir.

Burada yakıt hücrelerinde kullanılan katı elektrotlara alternatif bir sistem olarak sıvı/sıvı arayüzeylerin kullanılmasıyla "**oksijen indirgenmesi"** reaksiyonun elektrokatalizi ve yakıt olarak kullanılabilen "**hidrojenin üretimi"** reaksiyonlarının ele alınması amaçlanmıştır.

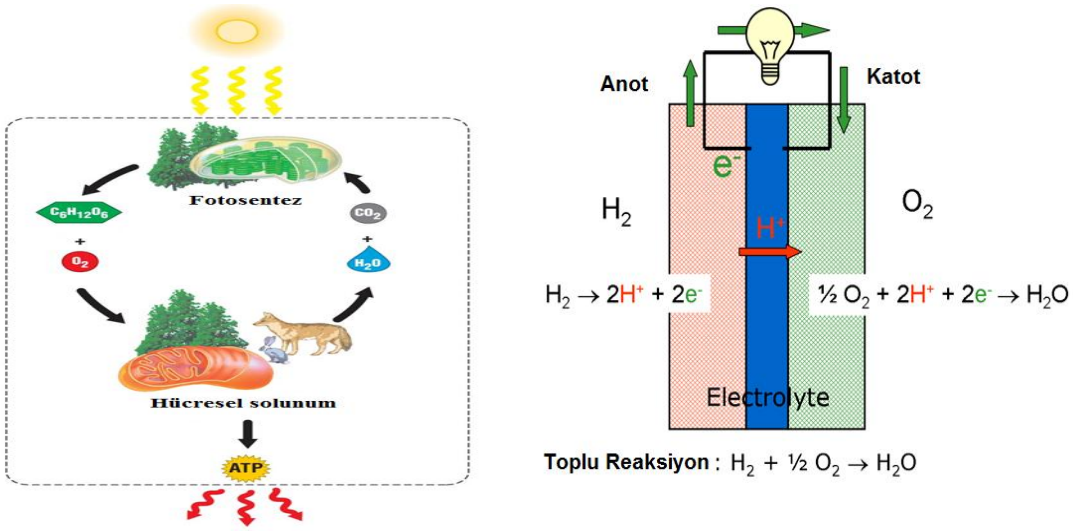
Bunun yanında oksijen indirgenmesi reaksiyonu doğada biyomembranlarda (biyoenerji dönüşüm prosesi) gerçekleşmektedir. Sıvı/sıvı arayüzeylerin biyomembranlar ile benzerliği de oldukça ilgi çekmektedir. Biyomembranlar hidrofilisiteye göre ürünler ve reaktantların ayrımını sağlayan soft arayüzeyler olarak bilinmektedir, ayrıca membran elektriksel potansiyel farkından dolayı elektrokimyasal yürütücü kuvvet de sağlanmaktadır. Biyomembranlardan esinlenilen sıvı/sıvı arayüzeylerde de reaktant ve ürünler çözünme özelliklerine göre ayrılmakta ve elektriksel potansiyel farkın uygulanmasıyla arayüzey reaksiyonlarının elektrokimyasal kontrolü sağlanmaktadır. Bu açıdan da sıvı/sıvı arayüzeylerdeki oksijen indirgenmesi reaksiyonunun incelenmesi ve mekanizmasının bilinmesi önemlidir.

2.1. Oksijen İndirgenmesi

Oksijen indirgenme reaksiyonu (ORR, Oxygen Reduction Reaction) hem biyolojik hem de teknolojik alanda büyük bir öneme sahiptir (Boulatov ve ark. 2006, Shukla ve Raman 2003). Biyolojide hücresel solunumda, oksijenin suya indirgenmesi sonucu ATP (adenosin tri fosfat) sentezlenmesi önemli bir basamaktır (Şekil 2.1). Endüstriyel alanda da pek çok yerde kullanılmakta olan oksijen indirgenmesine örnek olarak, yakıt hücreleri ve hidrojen peroksidin elektrokimyasal sentezi verilebilir. 21. yüzyılın başlıca problemleri arasında gelen çevre kirliliği ve enerji krizi, araştırmacıları çevre kirliliğine neden olmayan, yenilenebilir enerji kaynakları bulmaya yönlendirmiştir. Çevreyle dost enerji isteğinin artmasıyla yakıt hücrelerine ilgi önemli bir şekilde artmaktadır.

Şekil 2.1'de gösterildiği gibi yakıt hücreleri yakıtın enerjisini (burada hidrojen) direk olarak elektrokimyasal yolla elektrik enerjisine çevirirler. Bir yakıt hücresi anot, katot ve elektrolit çözeltisinden oluşur. Hava, katot yüzeyi üzerinden geçerken, hidrojen de anot yüzeyinden geçer. Elektronlar katoda doğru bir dış devre yoluyla taşınırlarken, hidrojen iyonları da elektrolit yoluyla oksijen elektroduna doğru hareket ederler. Elektronların dış devre yoluyla akışı elektrik üretir. Katotta oksijen, hidrojen iyonları ve elektronların reaksiyona girmesi sonucunda su açığa çıkmaktadır (oksijen indirgenmesi reaksiyonu).

Bunun yanında oksijenin indirgenmesiyle oluşabilecek olan H_2O_2 de endüstriyel olarak önemli bir ürün olup, dünyada yıl başına yaklaşık 3 milyon ton tüketime sahiptir. Şimdiye kadar, H_2O_2 üretimi için pek çok alternatif yol denenmiş, bu metodlardan biride O_2' nin elektrokimyasal katodik indirgenmesidir. Günümüzde H_2O_2 üretimi, yaygın olarak antrakinon hidrojenasyonu ve yükseltgenmesi temeli üzerine dayanmaktadır (Lobyntseva ve ark., 2007, Chen 2008).



Şekil 2.1 Hücresel solunum ve yakıt hücrelerinde oksijen indirgenme reaksiyonunun kullanılması

Oksijen indirgenme reaksiyonu çoklu elektron transfer prosesidir. Elektrokimyasal katalitik ORR analizi için, her biri birkaç ayrı basamak içeren iki genel reaksiyon gözlenebilir (Eşitlik 2.1 ve 2.2). Bunlardan birinde oksijen, iki elektron indirgenmesi yoluyla hidrojen perokside dönüşürken, diğerinde dört elektron indirgenmesi yoluyla suya dönüşmektedir (Tarasevich ve ark., 1983, Yeager 1976). Bunun yanında güçlü alkali çözeltiler ve organik çözücülerde, oksijen tek bir elektron transferiyle süperoksit iyonuna da indirgenebilmektedir.

Asidik çözeltilerde, iki ve dört elektron yoluyla oksijen indirgenme reaksiyonu için önerilen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

Direk dört elektron yoluyla indirgenme:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \qquad E^0 = 1.229\ V \qquad (2.1)$$

İki elektron yoluyla indirgenme:

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \qquad E^0 = 0.695\ V \qquad (2.2)$$

Bu basamak tekrar indirgenebilir (Eşitlik 2.3) veya ayrışabilir (Eşitlik 2.4).

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O \quad E^0 = 1.776\ V \qquad (2.3)$$

$$H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2 \qquad (2.4)$$

Süperoksit oluşumu durumunda gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

$$O_2 + e^- \longrightarrow O_2^- \qquad E^0 = -0.33\ V \qquad (2.5)$$

ve

$$O_2 + H^+ + e^- \longrightarrow HO_2 \qquad E^0 = -0.106\ V \qquad (2.6)$$

$$HO_2 + H^+ + e^- \longrightarrow H_2O_2 \qquad E^0 = 1.5\ V \qquad (2.7)$$

$$HO_2 + 3H^+ + 3e^- \longrightarrow H_2O \qquad E^0 = 1.674\ V \qquad (2.8)$$

$$H_2O_2 + H^+ + e^- \longrightarrow OH + H_2O \qquad E^0 = 0.714\ V \qquad (2.9)$$

$$OH + H^+ + e^- \longrightarrow H_2O \qquad E^0 = 2.813\ V \qquad (2.10)$$

Buradaki standart potansiyel değerleri normal hidrojen elektroda göre 25°C'da elde edilmiştir (Hoare 1985). Oksijen molekülü ΔH_f^0 = -498.7 kJ mol^{-1} bir bağ enerjisine sahiptir. C-C bağı ile kıyaslandığında (-160 kJ mol^{-1}), O-O bağının kırılmasının zor olduğu ve indirgenme prosesinin aktive edilmesi gerektiği açıkça görülmektedir (Brink ve ark. 1980). O_2^- süperoksit iyonu oluşumu oksijen indirgenmesinde hız belirleyici basamak olarak düşünülmekte ve özellikle bu basamak, eğer elektrot yüzeyi üzerinde oksijeni aktive eden bölgeler var ise katalizlenmektedir.

Oksijen indirgenmesi reaksiyonu (ORR) termodinamik olarak istemli olmasına rağmen, kinetik olarak oldukça yavaş gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonun hızını arttırmak için etkili katalizör ve katalitik sistemlerin bulunmasına büyük bir çaba harcanmıştır. Başarılı bir ORR katalizöründen beklenen dört elektron yoluyla oksijen moleküllerinin direk olarak suya indirgenmesini sağlamaktır. Oksijenin hidrojen peroksite tamamlanmayan indirgenmesi düşük enerji dönüşümüne yol açmasının yanında zararlı serbest radikallere dönüşen reaktif türlerin oluşumuna da neden olmaktadır.

2.1.1. Oksijen İndirgenme Reaksiyonu Katalizörleri

Oksijen indirgenme reaksiyonu katalizörleri değerli metal (noble-metal) ve değerli metal içermeyen katalizörler (non-noble metal catalysts) (Shukla ve Raman 2003) olarak iki grup altında incelenebilir:

2.1.1.1. Değerli Metal Katalizörleri

Pt ve onun kolloidal parçacıkları yüksek elektrokatalitik aktivite göstermeleri nedeniyle oksijen indirgenme reaksiyonu için en aktif ve etkili katalizörler olarak bilinmektedir (Kinoshita 1992, Kiwi ve Gratzel 1979). Ancak Pt nadir bulunan ve maliyeti oldukça yüksek bir katalizördür. Son yıllarda, Pt katalizörlere kıyasla maliyeti daha düşük ve aktivitesi daha yüksek olan Pt alaşım katalizörler (PtNi, PtCo, PtCr vb.) oldukça popülerdir (Gasteiger ve ark., 2005, Teliska ve ark., 2005). Pt alaşım katalizörlerin aktivitesi hazırlama metoduna göre değişmektedir. Enerji dönüşümü için etkili ve kararlı katalizörlerin kullanımı önemli olduğu için, Pt alaşım katalizörler de tercih edilmemektedir. Bunun yanında Pt'a göre daha az aktif olarak bilinen Au ve Ru diğer metal katalizörlere örnek olarak verilebilir.

2.1.1.2. Değerli Metal İçermeyen Katalizörler

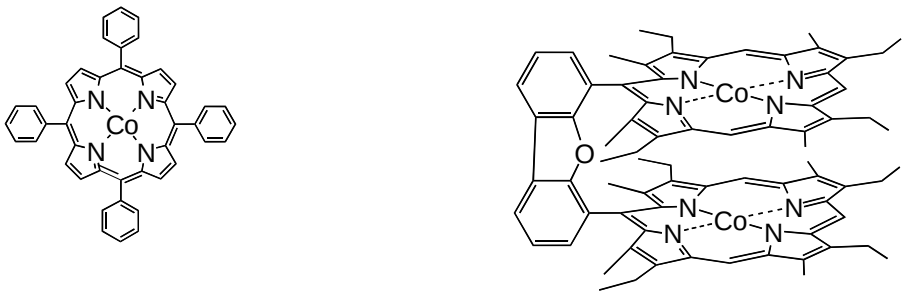
Değerli metal içermeyen ORR katalizörleri üzerine araştırma 1964 yılında başlamış olup, şimdiye kadar çeşitli katalizörler geliştirilmiştir. Özellikle Jasinski' nin (1964) kobalt ftalosiyaninlerin oksijen indirgenmesinde aktif olduğunu göstermesinden bu yana kobalt, demir, bakır içeren metalik ftalosiyaninler, metalik porfirinler gibi metal-makrosiklik kompleksleri yoğun bir şekilde çalışılmıştır. Bu katalizörler aşağıda açıklanmıştır.

Metalik Ftalosiyaninler: Merkez metal atomu olarak genelde Co ve Fe içeren metalik ftalosiyaninler (MPc) ve onların sülfolanmış türevleri (MTsPC) ORR için moleküler katalizörler olarak bilinmektedir. Kobalt (II) ftalosiyanin tetrasülfonik asit (CoPcs) oksijenin iki elektron indirgenme yoluyla H_2O_2 indirgenmesini katalizlerken, FePcs dört elektron indirgenmesiyle H_2O oluşumunu katalizlemektedir. Kataliz özellikleri aynı zamanda uygulanan potansiyele ve pH koşullarına bağlı olarak da değişmektedir (Maruyama ve Abe 2002, Zagal ve ark., 1992, Putten ve ark., 1986). Özellikle FePcs için düşük potansiyeller uygulanması durumunda, elektrot yüzeyinde dimerik türlerin oluşumuyla oksijenin dört elektron indirgenmesine neden olur (Putten ve ark., 1986, Elzing ve ark., 1987). Ancak bu bileşiklerin son derece zayıf elektron iletkenliği (düşük elektroaktivitesi), MPcs' ler kullanılarak yeni ve etkili katalizör sistemlerinin gelişimini büyük oranda sınırlamıştır.

Metalik Porfirinler: Merkez atom olarak farklı metalleri içeren porfirinlerin oksijen indirgenmesi reaksiyonu üzerine katalitik aktivitesi yoğun bir şekilde araştırılmış, bu araştırmalar sonucunda merkez metal atomu olarak Co atomu içerenlerin en iyi katalitik aktivite gösterdiği bulunmuştur (Liu ve Anson 2000, 2001, 2002, Collman ve Kim 1986).

Co porfirin komplekslerinin katalitik aktivitesi büyük oranda kendi molekül yapılarına bağlıdır. Örneğin, tek metal atomu içeren (monomerik) porfirinlerin pek çoğu oksijenin hidrojen perokside indirgenmesini katalizlerken, dimerik veya cofacial-bis(metallo) porfirinler olarak adlandırılan iki metal atomu içeren porfirinler asidik ortamda oksijenin suya indirgenmesini katalizlemektedir (Collman ve ark., 1980, Chang ve ark., 2000, Steiger ve Anson 2000, Collman ve ark., 1979, Durand ve ark., 1983, Fukuzumi ve ark., 2004, Mest ve ark., 1997). Şekil 2.2 a ve b'de merkez atomu olarak Co atomu içeren monomerik ve dimerik porfirinlerin molekül yapılarına örnekler verilmiştir.

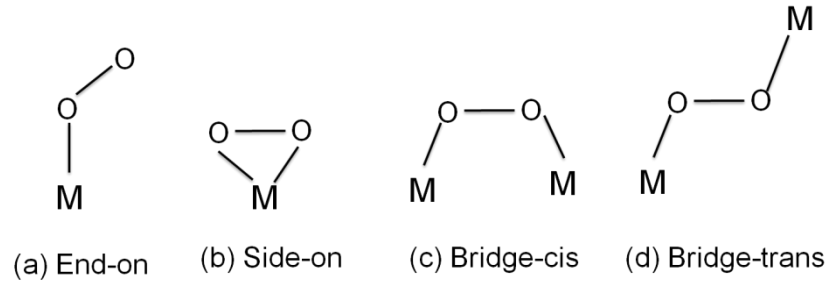
Oksijen indirgenme reaksiyonunun katalitik mekanizması incelendiğinde, porfirinin merkezi metal atomunun d orbitalleri ile oksijen molekülünün koordinasyon oluşturduğu gözlenmiştir. Merkezi metal atomu olarak kobalt atomu Co(II) düşünüldüğünde, ilk olarak Co(II)' den O_2' ne elektron delokalizasyonu sonucu süperoksit türü Co(III)-O_2^- veya ortamda protonun varlığında Co(III)-O_2-$H^{\cdot}$ türlerinin oluşacağı, daha sonra bu türlerin bir elektrot ya da moleküler elektron donor tarafından indirgenmesiyle H_2O veya H_2O_2' ye dönüşeceği önerilmiştir (Fukuzumi ve ark., 1989 a,b, 2004). Dimerik porfirinlerde ise iki metal atomunun oksijenle dimerik bir yapı (Co-O-O-Co) oluşturması üzerinden mekanizma ilerlemektedir.



a **b**

Şekil 2. 2 Merkez atomu olarak Co atomu içeren monomerik (a) ve dimerik porfirinlerin (b) molekül yapıları

Oksijenin metal atomu ile oluşturduğu farklı koordinasyon yapıları Şekil 2.3' de gösterilmiştir. 'Bridge cis' olarak adlandırılan oksijen katalizör etkileşimi, oksijen molekülünün porfirin merkezindeki metaller ile eş zamanlı etkileşimi sonucu O-O bağının kırılmasıyla suya indirgenebileceğini göstermektedir (dimerik porfirinler). Diğer tek yönlü etkileşimler oksijenin iki elektron transferiyle indirgenmesini sağlayarak hidrojen peroksit oluşumuna neden olurlar ve 'end-on, side-on ve bridge-trans' olarak adlandırılırlar (Zagal ve ark., 2006).



Şekil 2. 3 Metal ile moleküler oksijenin etkileşimi için önerilen farklı konfigürasyonlar

Bunun yanında bazı monomerik porfirinler de (büyük fonksiyonel gruplar içermeyen) oksijenin 4 elektron indirgenmesi yoluyla H_2O' ya dönüşümünü sağlamaktadır (Shi ve ark. 1997, Shi ve Anson 1998). Örneğin, kobalt porfirinlerin en basit üyesi olan kobalt porfin (CoP) grafit elektrot üzerine adsorplandığında oksijenin dört elektron yoluyla H_2O'ya indirgenmesini katalizlediği gözlenmiştir (Shi ve ark., 1997). Burada porfirin molekülü meso pozisyonunda fonksiyonel grup içermediğinden (ya da küçük fonksiyonel gruplar içermesi durumunda) elektrot yüzeyinde dimerleşme oluşumu gözlenecek ve dimerik (cofacial) porfirinlerde olduğu gibi oksijenin su molekülüne indirgenmesi mümkün olacaktır.

2.1.2. ITIES'te Oksijen İndirgenmesi

Porfirinler tarafından katalizlenen ORR elektrokataliz, fotosentez ve biyoloji gibi çeşitli alanlarda büyük bir öneme sahiptir (Boulatov ve ark., 2006, Zagal ve ark., 2006). Klasik moleküler elektrokatalizde, porfirin katalizörler genellikle katı elektrotlar üzerine depozisyon edilir. Katalizörlerin katalitik aktivitesi, oksijenin katalizör olmaksızın voltametride gösterdiği indirgenme akım pikinin katalizör ortamında daha yüksek potansiyel değerlerine kayması ile anlaşılır, bu da bize oksijenin katalizör ortamında daha kolay indirgendiğini gösterir. Bu voltametrik metot kullanılarak çok sayıda porfirinin oksijen indirgenme reaksiyonu üzerine katalitik aktivitesi belirlenmiştir (Zagal ve ark., 2006, Anson ve ark., 1997, Collman

ve ark., 1979, Durand ve Anson 1982, Shi ve ark., 1995). Ancak elektrot yüzeyi kullanılarak gerçekleştirilen bu metotta, hem adsorplanan porfirinin yapısı hemde elektrot yüzeyi katalitik reaksiyon mekanizması üzerinde önemli bir etkiye sahip olmaktadır. Elektrot yüzeyine adsorplanan porfirinin elektronik yapısında değişiklikler olabilmekte ve buda porfirinin katalitik aktivitesini önemli ölçüde etkileyebilmektedir. Örneğin, Kobalt (II) Porfin (CoP), grafit elektrot yüzeyine adsorplandığında büyük oranda dört elektron yoluyla O_2' nin H_2O' ya indirgenmesini katalizlerken (Shi ve ark., 1997), altın elektrot yüzeyine adsorplandığında oksijenin başlıca iki elektron yoluyla H_2O_2' e indirgenmesini katalizlemektedir (Yoshimoto ve ark., 2004).

Buradaki çalışmada kobalt porfin katalizörlüğündeki oksijenin indirgenme reaksiyonu modifiye elektrotlar yerine, sıvı/sıvı arayüzeyde (su/DCE) elektron vericiler olarak ferrosen türevlerinin kullanılarak gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Bu durumda oksijenin büyük oranda (yaklaşık %80) dört elektron indirgenmesi yoluyla H_2O' ya dönüşümü gözlenmiştir (Hatay ve ark., 2009b, Bölüm 5.3).

Karışmayan iki elektrolit çözelti arasındaki arayüzeyde (ITIES) de yük transfer reaksiyonları ve adsorpsiyon olaylarını çalışmak için klasik metotlar (voltametri vb.) kullanılabilmektedir. Katı çalışma elektrodu kullanmaksızın gerçekleştirilen elektrokimyanın bu çeşidi biyolojik sistemlerde gerçekleşen heterojen proseslerin araştırılması için uygun bir model sağlamaktadır. Oksijenli yaşam organizmalarındaki protonla birleştirilen oksijen indirgenme reaksiyonları gibi protonla birleştirilen elektron transfer (PCET) reaksiyonları bunlara en güzel örnek olarak verilebilir.

ITIES' te voltametri arayüzey boyunca yüklerin geçişi sonucu oluşan akımı kaydeder. O_2' nin arayüzeyde katalitik indirgenmesi durumunda, akım sulu fazdan arayüzey bölgeye proton transferini kaydeder. Bu ITIES'in katı elektrotlardaki voltametri ile arasındaki başlıca farktır, çünkü katı elektrotlarda sadece elektron transfer basamakları kaydedilirken ITIES' te proton transfer basamağı da kaydedilmektedir.

Şimdiye kadar ITIES' te oksijen indirgenmesi çeşitli lipofilik elektron vericiler kullanılarak çalışılmıştır. Bunlara örnek olarak dekametilferrosen (DMFc) (Cunnane ve ark., 1995, Trojanek ve ark., 2007, Su ve ark., 2008, Li ve ark., 2009, Partovi-Nia

ve ark., 2009), indirgenmiş flavin mononükleotit (FMN) (Suzuki ve ark., 1997b), tetraklorohidrokinon (CQH_2) (Ohde ve ark., 2000) ve fulleren monoanyonu (C_{60}^-) (Liljeroth ve ark., 2003) verilebilir. DMFc kullanılması durumunda, oksijen indirgenme reaksiyonu %40 H_2O_2 ürününü vermektedir. H_2O_2 iki fazlı reaksiyonlar (Su ve ark., 2008) ve SECM metodu (Li ve ark., 2009) kullanılarak tayin edilmiştir.

Oksijenin hem H_2O hem de H_2O_2' ye indirgenmesi PCET reaksiyonudur ve burada proton ve elektron transferi birbirine bağlı olup aynı anda gerçekleşmektedir.

2.1.3. Protonla Birleştirilen Elektron Transfer (PCET) Reaksiyonları

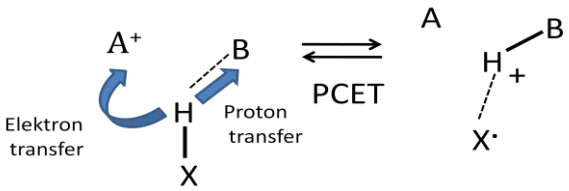
Elektron transferi (ET) ve proton transferi (PT) kimyada yaygın olarak kullanılan proseslerdir. Bazı kimyasal reaksiyonlarda ise proton ve elektronların birlikte transfer oldukları gözlenmiştir. Proton ve elektronların birlikte transferi, protonla birleştirilen elektron transferi (proton-coupled electron transfer (PCET)) olarak isimlendirilmektedir. PCET reaksiyonları fotosentez, solunum ve enzimatik reaksiyonları içeren biyolojik prosesler ve membran proseslerinde önemli bir rol oynamaktadır (Mayer 2004, Huynh ve Meyer 2007, Costentin 2008).

PCET reaksiyonlarının değişik sınıfları vardır. Bunlara örnekler verilirse:

Hidrojen atom transfer (HAT) reaksiyonları bir elektron ve bir protonun transferini içermektedir. HAT reaksiyonları yanma, halojenlenme, diğer yükseltgenme prosesleri, sentetik ve biyokimyasal antioksidanlarda (vitamin C ve E) oldukça önemlidir. Protonla birleştirilen redoks proseslerinin diğer tipleri HAT olarak tanımlanamamaktadır.

$$X - H + Y \rightarrow X + H - Y$$

PCET' nin yaygın ve biyolojik olarak önemli bir sınıfı da aşağıda gösterildiği gibi bir bileşikten PT ve ET' nin birlikte gerçekleşerek iki ayrı ürüne dönüşmesi veya bu reaksiyonun tam ters yönde de gerçekleşebilmesidir.



HAT olarak tanımlanamayan bir redoks prosesi olarak, PCET reaksiyonlarının diğer bir çeşidi oksijen indirgenme reaksiyonudur. Oksijenin suya dönüşmesi gibi redoks reaksiyonları, hem proton hem de elektronların birlikte etkimesiyle gerçekleşmektedir.

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$$

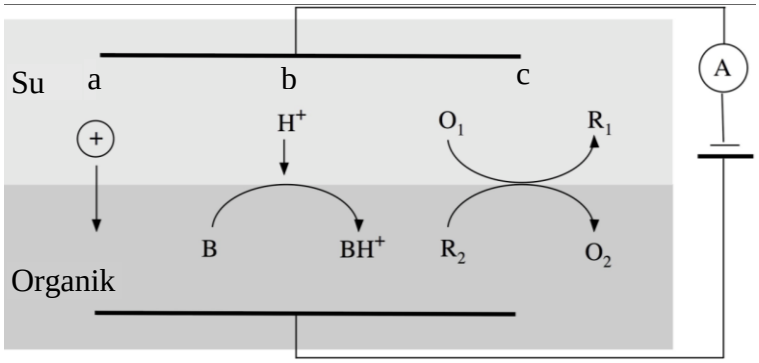
Yukarıdaki reaksiyonda da gösterildiği gibi oksijenin suya indirgenmesi için dört proton ve dört elektron gerektirmektedir. Oksijen indirgenme reaksiyonunu ilerleten katalizörlerin uygun seçilmesi (Dimerik ya da fonksiyonel grup içermeyen monomerik) ve elektron ve protonların aynı anda etkimesi sonucu (PCET) O_2'nin H_2O' ya indirgenmesi gerçekleşmektedir. PCET reaksiyonlarının kontrolü, oksijenin O-O bağının daha yüksek etkinlikte kırılmasını sağlayabilmektedir (Rosenthal ve Nocera 2007).

2.1.4. ITIES'te Protonla Birleştirilen Elektron Transferi: Oksijen İndirgenmesi

Sıvı/sıvı arayüzey PCET reaksiyonlarını çalışmak için ideal bir ortamdır. Bu iki fazlı sistemde reaktantlar (organik fazdaki katalizör ve elektron verici) sulu fazdaki protonlardan arayüzey tarafından ayrılmaktadır. Burada protonlar sulu fazdan, elektronlar ise organik fazda kullanılan elektron vericiler tarafından sağlanmaktadır. Bu konudaki ilk çalışmayı yapan Kihara ve grubu, (Suzuki ve ark, 1997a) organik çözeltide yükseltgeyici olarak tetraklorobenzokinon, dibromobenzokinon kullandıkları zaman askorbik asitin yükseltgenmesini tespit etmişlerdir. Daha sonra bu grup dekametil ferrosen ve oksijenin varlığında flavinmononükleotid'in indirgenmesini, (Suzuki ve ark., 1997b) kloranil ve

tolukinon tarafından NADH'ın yükseltgenmesini çalışmışlardır (Ohde ve ark. 1998). Bu konudaki önemli bir çalışma da, son ürünün (su veya hidrojen peroksit) arayüzey polarizasyonuna bağlı olduğunu gösteren, tetrahidrokinon tarafından oksijen indirgenmesidir (Ohde ve ark. 2000).

ITIES' de farklı yük transfer reaksiyonları iki faz arasındaki Galvani potansiyel farkının kontrolüyle yürütülmektedir. ITIES, Galvani potansiyel farkıyla arayüzeyde yüklerin transferi sonucu oluşan akımın ölçülmesi prensibine dayanır. Yük transfer reaksiyonları daha öncede belirtildiği gibi iyon transferi, yardımlı iyon transferi ve heterojen elektron transfer reaksiyonlarını içermektedir (Şema 2.1)

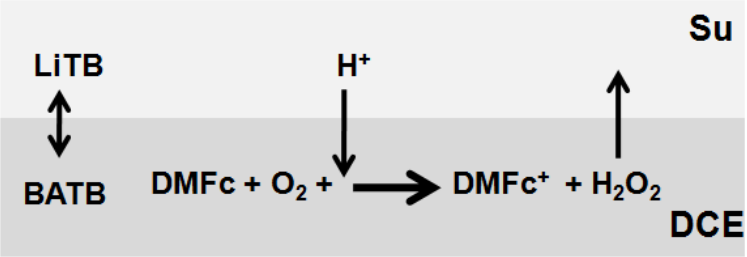


Şema 2. 1 Polarize sıvı sıvı arayüzeyde yük transfer reaksiyonları: a) iyon transfer reaksiyonu b) yardımlı proton transfer reaksiyonu c) sudaki elektron alıcı O_1 ve organik fazdaki lipofilik elektron verici R_2 arasındaki heterojen elektron transfer reaksiyonu

Farklı yük transfer reaksiyonları aynı potansiyelde gerçekleşebilmekte, en önemlisi de farklı yük transfer reaksiyonları biyomembranlarda olduğu gibi birleşebilmektedir. Burada, proton transfer reaksiyonu elektron transfer reaksiyonları tarafından izlenebilir (PT-ET) veya tersi gerçekleşebilir (ET-PT), ya da aynı anda proton ve elektron transfer reaksiyonu (PCET, proton coupled electron transfer) gözlenebilmektedir.

Son zamanlarda, Girault ve grubu (Su ve ark., 2008) birleştirilmiş yük transfer reaksiyonlarını çalışmak için "iki fazlı reaksiyonlar" (shake-flask) ve dönüşümlü voltametrinin nasıl kullanılabileceğini göstermişlerdir. Gerçektende, kullanılan sistem endüstriyel olarak oksijen indirgenme reaksiyonuna benzer şekilde, protonlar sulu fazda yer alırken, elektron vericiler bitişik organik fazda yer almaktadır.

İki fazlı sistemde, DMFc (dekametilferrosen) tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonu Şema 2.2'de verilmiştir.



Şema 2. 2 Proton transfer reaksiyonu tarafından kontrol edilen DMFc' nin oksijeni indirgemesi. Sıvı/sıvı arayüzey polarizasyonu, suda hidrofilik tuz LiTB ve organik fazda lipofilik tuz BATB kullanılmasıyla sağlanmıştır (Su ve ark. 2008).

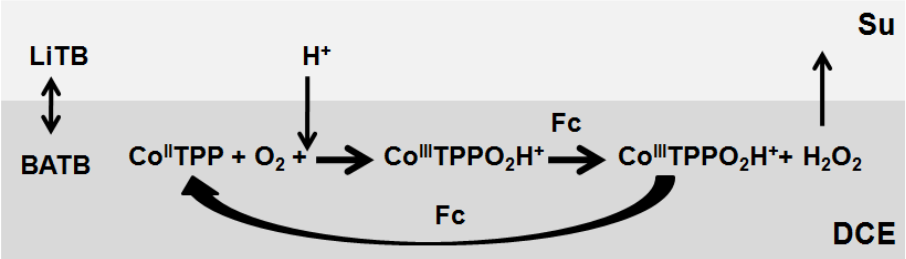
Şema 2.2'de oksijenin organik fazdaki (DCE) elektron verici DMFc tarafından (DCE'de organik bir asidin varlığında veya organik faz sulu asit çözeltisi ile temas ettirildiği zaman) indirgenmesi gösterilmektedir (Su ve ark., 2008). Organik fazın asidik sulu fazla temas ettirildiği zaman oluşan arayüzeyin pozitif olarak polarizlenmesi ile (organik faza protonların transferini başlatmak için), oksijen indirgenme reaksiyonu gerçekleşmektedir.

Polarizasyon bir potansiyostat vasıtasıyla (dönüşümlü voltametri cihazıyla) yapılabileceği gibi, fazlarda ortak bir iyon içeren uygun destek elektrolitlerin seçilmesi ile de yapılabilir. Bu ortak iyonun rolü iki faz arasında Nernst eşitliğine göre dağılım dengesini kurmaktır. Şema 2.2'de gösterildiği gibi sulu ve organik fazda ortak iyon olarak TB^- lipofilik anyonunun seçilmesiyle, sulu fazdan organik faza protonları transfer etmek için arayüzey dağılım potansiyeli pozitif değerlere sabitlenmiştir. Ürün olarak elde edilen hidrojen peroksitin 40%'lık bir verim ile oluştuğu gösterilmiştir (Su ve ark., 2008). Bu durumda, proton transfer reaksiyonunun ilerlemesiyle beraber, oksijenin iki elektron yoluyla hidrojen peroksite indirgenmesi de sağlanmaktadır. Burada organometalik bir tür olan DMFc hem oksijen taşıyıcı hem de elektron verici olarak rol oynar. Ayrıca, su/DCE arayüzeyinde DMFc ve diğer Fc (ferrosen) türevleri tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonu üzerine, elektrokimyasal olarak depolanan Pt parçacıkları (Trojanek ve

ark., 2006) ve CoTPP (kobalt tetrafenil porfirin) (Trojanek ve ark. 2007, Partovi-Nia ve ark. 2009) gibi çeşitli porfirin bileşiklerinin katalitik etkisi araştırılmıştır.

2.1.5. ITIES' te Oksijen İndirgenmesinin Moleküler Elektrokatalizi

Sıvı/sıvı arayüzeylerde moleküler elektrokataliz hakkındaki çalışmaların sayısı oldukça azdır. Son zamanlarda, Partovi-Nia ve ark. (2009) Co tetrafenil porfirin (CoTPP) katazörlüğünde lipofilik elektron vericiler tarafından (ferrosen ve türevleri gibi) oksijen indirgenme reaksiyonunu rapor etmişlerdir. Şema 2.3'de gösterildiği gibi CoTPP' nin oksijenle koordinasyonu sonucunda oluşan CoTPP-O_2 kompleksi arayüzeyde protonlanır; daha sonra bu protonlanmış yapı, deneyin zaman skalasında oksijen ile etkileşmeyen ferrosen gibi zayıf elektron vericiler tarafından indirgenmektedir.



Şema 2. 3 Moleküler katalizör CoTPP tarafından katalizlenen Fc tarafından oksijen indirgenmesi (Partovi-Nia ve ark., 2009)

Yukarıdaki katalitik reaksiyon döngüsü, tek fazlı sistemlerdeki CoTPP katalizli oksijen indirgenmesi için fukuzumi ve ark. tarafından önerilen mekanizmadan uyarlanmıştır (Fukuzumi ve ark., 1989 a-b).

2.2. Hidrojen Üretimi

Gelişen teknolojiyle birlikte meydana gelen çevre sorunları ve fosil yakıt rezervlerinin azalması gibi faktörler, 21.yüzyılın enerji tercihinin elektrik ve hidrojenden yana olması sonucunu doğurmaktadır. Bu iki alternatif yakıt birbirine dönüştürülebilmektedir. Ayrıca hidrojen elektrikten daha iyi depolanabilmekte ve uzun mesafelere taşınabilmektedir. Bu özelliği hidrojenin uçaklar ve motorlu taşıtlar içinde yakıt olarak kullanılabilmesini sağlamaktadır. Hidrojenin elektroliz ile sudan elde edilebilmesi, fiziksel ve kimyasal özellikleri, benzine göre motordan daha yüksek güç elde etme imkanı sağlaması ve çevreye olumlu etkileri, hidrojeni önemli bir alternatif yakıt durumuna getirmektedir.

Ayrıca güneş enerjisi, biyokütle, jeotermal enerji gibi yenilenebilir enerji kaynakları, bol ve temiz olmalarına karşın, her alanda son kullanım için uygun değildir. Bu etkilerden dolayı ara "enerji taşıyıcıya" ihtiyaç vardır. Hidrojen enerjisi "21. yüzyılın enerji taşıyıcısı" olmaya en büyük adaydır.

2.2.1. Hidrojen Elde Etme Metotları

Hidrojen doğal bir yakıt olmayıp, birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak su, fosil yakıtlar ve biyokütle gibi değişik hammaddelerden üretilebilen sentetik bir yakıttır. Üretilmesi aşamasında buhar iyileştirme, atık gazların saflaştırılması, elektroliz, fotosüreçler, termokimyasal süreçler, radyoliz gibi alternatif birçok hidrojen üretim teknolojileri mevcuttur.

Hidrojeni elde etme yöntemlerinden pek çoğu fosil yakıtlarının kullanımı esasına dayandığından, çevre kirliliği oluşturmakla birlikte fosil yakıtlarının tükenmesi dezavantajı bulunmaktadır. Bu amaçla fosil yakıtlarını kullanmaksızın hidrojen üretimi için, fotoelektrokimyasal (güneş ışığıyla suyun ayrışması prensibine dayalıdır) veya elektrokimyasal (elektrokatalitik katotlar kullanımına dayalı olan) olmak üzere farklı metotlar geliştirilmeye çalışılmaktadır (Bard ve Fox 1995).

Bunların yanında hidrojen eldesi için moleküler elektrokataliz aktif bir araştırma alanıdır. Düşük potansiyellerde biyomimetik hidrojenaz bileşikleri (Gloaguen ve

Rauchfuss 2009) metal makrosiklik kompleksleri (Artero ve Fontecave 2005, Hu ve ark., 2005) gibi geçiş metal kompleksleri katalizör olarak kullanılmıştır. Hidrojen eldesi amacı ile özellikle metallosen tipi bileşiklerin de kullanıldığı bilinmektedir Örneğin, ferrosenophanes DCE' de tetrafloroborik asit tarafından yükseltgendiği gözlenmiştir (Mueller-Westerhoff ve Nazzal 1984). Benzer şekilde, kobaltosen (Koelle ve ark., 1988), kobaltosen fosfin kompleksleri (Koelle ve Paul 1986), dekametilferrosen (DMFc) (Koelle 1992), permetiltungostenosen (Yoon ve Tyler 1997), molibdosen (Baxley ve ark., 2000) ve osmosenin asitler ile reaksiyon vereceği gösterilmiştir. Geçiş metal kompleksleri tarafından hidrojen eldesi üzerine pek çok araştırmada, proton kaynağı olarak organik asit kullanılmıştır; bu durumda hidrojen eldesi büyük oranda asitin gücüne bağlı olmaktadır (Hu ve ark., 2007).

2.2.2. ITIES'te Hidrojen Üretimi

Nagatani ve ark. (2004) son dönemlerde ITIES'de gerçekleştirdikleri çalışmalarda, organik fazda yer alan çinko 5, 10, 15, 20-tetrafenilporfirin tarafından sudaki protonların fotokimyasal olarak direk indirgenmesiyle, hidrojen eldesini göstermişlerdir.

Burada, Bölüm 5.6'da da ayrıntılı olarak anlatılacağı gibi, asidik sulu çözelti ve elektron verici olarak DMFc içeren DCE fazının kullanılmasıyla, hidrojen üretimi reaksiyonu incelenmiştir. Reaksiyon DMFc tarafından su fazından DCE fazına arayüzeyden yardımlı proton transferiyle başlar ve daha sonra DCE fazında proton indirgenmesi reaksiyonu gerçekleşir. Arayüzey proton pompası olarak rol oynar, sudaki protonun direk olarak kullanılmasıyla hidrojen elde edilir. Proton indirgenmesiyle hidrojen üretimini sağlayan bu metotta, elde edilen hidrojen verimi, büyük oranda kullanılan asidin gücüne bağlıdır (Hatay ve ark., 2009b, Bölüm 5.6).

3. 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) arayüzeyinin 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 arayüzeylerin polarizlenebilirliği deneysel ve teorik olarak açıklanmıştır. Sisteme dış bir kaynakla potansiyel uygulandığı zaman sıvı/sıvı arayüzeyde gerçekleşen reaksiyonları, katı elektrot/elektrolit arayüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlarla karşılaştırmıştır.

Katı elektrot kullanılmaksızın sıvı/sıvı arayüzeylerde oksijen indirgenmesinin moleküler elektrokatalizi ve hidrojen üretimi son zamanlarda ele alınan çalışmalardır. Arayüzeyde bu reaksiyonların gerçekleştirilebilmesi için DCE fazında çeşitli elektron vericiler kullanılmaktadır. Arayüzey bir proton pompası olarak rol oynamaktadır.

Bu kısımda oksijen indirgenmesi ve hidrojen üretimi reaksiyonlarının ele alındığı çalışmalar incelenecektir.

3.1. Oksijen İndirgenmesi ile İlgili Çalışmalar

ITIES' te şimdiye kadar oksijen indirgenmesi reaksiyonu, organik fazda çeşitli elektron vericiler kullanılarak çalışılmıştır.

1995 yılında Cunnane ve ark. ITIES'te çeşitli ferrosen türevlerinin (ferrosen (Fc), 1,1' dimetilferrosen (DFc) ve dekametilferrosen (DMFc)) elektrokimyasını araştırmışlardır. Burada organik fazda elektron verici olarak ferrosen türevleri ve sulu fazda redoks elektroliti olarak hekzasiyanoferrat kullanılmıştır. Bu türler arasındaki elektron transfer reaksiyonu; hem organik fazda oluşan ferrosenyum iyonlarının sulu faza transferi, hem de organik elektrolit anyonunun yükseltgenmesiyle karmaşık hale gelmiştir. Bu durumu önlemek için su fazında yüksek konsantrasyonda elektrolit kullanılmış ve böylece iyon ve elektron transfer potansiyelleri arasındaki fark artarak iki ayrı proses halinde gözlenebilmiştir. Ferrosenyum iyonlarının iyon transfer potansiyelleri, $FeCl_4^-$ tuzlarının hazırlanmasıyla ölçülmüştür. DMFc ve hekzasiyanoferrat arasında herhangi bir elektron transfer reaksiyonu gözlenememiştir. Bu durum DMFc ile hekzasiyanoferrat çiftinin redoks potansiyeli arasında büyük fark olması ve DMFc' nin hidrofobikliği ile açıklamıştır. Ayrıca sıvı/sıvı arayüzeyde DMFc tarafından oksijen indirgenmesinin ilk deneysel ispatı, bu çalışma tarafından ortaya konulmuştur.

Suzuki ve ark. (1997b) oksijenli ve oksijensiz ortamda, dekametilferrosen (DMFc) içeren organik çözelti ve flavin mononükleotid (FMN) içeren sulu çözelti arasındaki elektron transfer reaksiyonunu su/organik arayüzeyinde çalışmışlardır. Oksijensiz ortamda su/organik arayüzeyinde FMN' nin indirgenmesi metal ve karbon elektrotlardakinden farklıdır. Su/organik arayüzeyinde FMN' in indirgenmesi bir elektron transfer prosesiyle gerçekleşirken, metal veya karbon elektrotlarda iki elektron transfer prosesiyle gerçekleştiği gözlenmiştir. Su/organik arayüzeyinde oksijenin varlığında, indirgenen FMN ile birlikte kimyasal reaksiyonla oksijenin indirgenmesi de gözlenmiştir. FMN ve oksijenin indirgenme proseslerinin mekanizması bu çalışmada ayrıntılı olarak tartışılmıştır.

Ohde ve ark., 2000 yılında yaptıkları bir çalışmada sulu çözeltideki O_2 ve DCE' deki CQH_2 (tetraklorohidrokinon) arasındaki redoks prosesini, su/DCE arayüzeyinde iki faz arasında uygulanan değişik potansiyel farklarında elektroliz yoluyla araştırmışlardır. Uygulanan potansiyele bağlı olarak, 3 farklı redoks prosesinin gözlendiği bölge bulunmuştur. Elektrolizden sonra, O_2' nin sudaki son indirgenme ürünleri H_2O ve az miktarda H_2O_2' dir ve DCE' deki CQH_2' nin son yükseltgenme ürünleri uygulanan potansiyelin birinci bölgesinde tetraklorokinon anyon radikali ($CQ^{-\cdot}$), H_2O ve H_2O_2 ikinci potansiyel bölgesinde tetraklorokinon (CQ) ve üçüncü potansiyel bölgesinde H_2O_2 ve CQ' dur. O_2 and CQH_2 arasındaki redoks reaksiyonlarının sadece arayüzeyde uygulanan potansiyel farkıyla değil, aynı zamanda arayüzeydeki iyon transfer reaksiyonları ile de kontrol edilebileceği gösterilmiştir. Çalışmadaki redoks proseslerinin O_2'nin indirgenmesi, H_2O_2 üretiminin kontrolü, H^+ veya O_2 indirgenmesi ile birlikte diğer iyonların transferi gibi, biyomembranlarda gerçekleşen solunum olaylarının anlaşılmasına yardımcı olacağını göstermişlerdir.

Liu ve Anson (2002) DMFc (dekametilferrosen) ve O_2 veya $(SB)VIII^+$ (Vanadyum şif bazı kompleksi, SB = Şif bazı ligandı) ve O_2 arasındaki yavaş ilerleyen reaksiyonun bu üç reaktant bir arada olduğu zaman önemli bir şekilde hızlandırıldığını göstermişlerdir. Başlangıçta $(SB)VIII^+$'nın O_2 ile arasındaki reaksiyonun çok yavaş olduğu gözlenmiştir. Reaksiyon karışımına elektron verici DMFc katıldığında, O_2 indirgenme reaksiyonu hızının önemli oranda arttığı gözlenmiştir (DMFc' nin $(SB)VIII^+$ ile etkileşmediği bilinmektedir). Buradaki hız artışı, DMFc ile O_2 arasındaki reaksiyonda vanadyum şif bazı komplekslerinin katalizör görevi görmesiyle açıklanmıştır. $(SB)VIII^+$–O_2–DMFc sisteminde, O_2'nin dört elektron yoluyla H_2O'ya indirgendiği gözlenmiştir.

Liljeroth ve ark. (2003) aşağıdaki reaksiyonda gösterildiği gibi, sulu fazdaki moleküler oksijen tarafından organik fazdaki (klor benzen, CB) fullerene monoanyonun (C_{60}^-) heterojen oksidasyonunu incelemişlerdir. Burada dışarıdan polarizlenen su/klor benzen (CB) arayüzeyinde oksijen indirgenmesi reaksiyonunun elektron transfer kinetiğini araştırmak için, SECM (taramalı elektrokimyasal mikroskop) kullanılmıştır. Elde edilen kinetik parametreler elektron transferinin oldukça hızlı olduğunu ve uygulanan arayüzey potansiyel farkıyla kontrol edilebiliceğini göstermektedir.

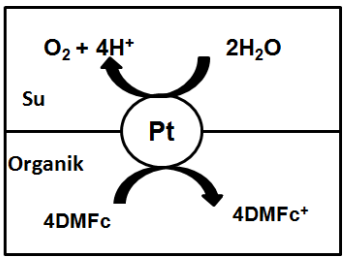
$$4C_{60}^-(CB) + O_2\,(su) + 4H^+\,(su) \rightarrow 4C_{60}\,(CB) + 2H_2O\,(su)$$

Burada sıvı/sıvı arayüzeyin boyutu küçük ve akım akışı nanoamper aralığında olduğundan, geleneksel bipotansiyostat hem sıvı/sıvı arayüzeydeki, arayüzey potansiyel farkını, hem de SECM tip potansiyelini dışarıdan kontrol etmede kullanılmıştır. Bu düzenleme, destek elektrolit iyonlarını ve onların konsantrasyonlarını değiştirmeye gerek kalmaksızın, su/organik arayüzeyinde elektron transfer reaksiyonlarını hızlı ve basit bir şekilde çalışılmasını sağlamıştır.

Bitterwolf ve Ling (1972) trifloroasetik asit ortamında ferrosen tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonunu ele almışlardır. Ancak reaksiyon mekanizmasını tam olarak aydınlatamamışlarıdır. Burada ilk basamak olarak Cp (siklopentadienil) halkasının protonlandığını ve böylece halkanın eğilmesiyle, Fe atomuna oksijenin daha kolay bağlanarak oksijen indirgenmesi reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermişlerdir.

2007 yılında Fomin ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada, asit çözeltilerindeki sülfürdioksit ve moleküler oksijen ile ferrosen oksidasyonunun mekanizması çalışılarak, karboksilik asitler ile ferrosenin direk yükseltgenmesini kinetik ve termodinamik analizlere göre yorumlamışlardır. Burada O_2 ile ferrosenler arasındaki reaksiyonun mekanizması olarak ferrosen ile önce protonun etkileştiği, daha sonra bu protonlanmış türün O_2 ile reaksiyon verdiği öne sürülmüştür. Burada iki protonlamış ferrosen arasında sandviçlenen O_2' nin, iki Fe-H bağının kırılması ile, iki H-O bağının oluşumu sonucunda H_2O_2 açığa çıkmaktadır.

2006 yılında Trojanek ve ark. polarize su/DCE arayüzeyinde toplanan Pt metal parçacıkları katalizörlüğünde, dekametilferrosen (DMFc) tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonunu çalışmışlardır. Pt parçacıkların arayüzeyde depolanmasında, DCE' de DMFc ve sulu fazda amonyumtetrakloroplatinat kullanılmıştır (Şekil 3.1). Daha sonra DCE'de yer alan elektron verici DMFc tarafından sulu fazdaki oksijenin indirgenmesi reaksiyonunu gözlemlemişlerdir. Bu reaksiyonu pH (3-10) aralığındaki sulu çözeltide ve geniş aralıktaki arayüzey potansiyel farklarında araştırmışlardır. Voltamogramların tafel analizinden: (a) katalitik oksijen indirgenmesinin dört elektron transfer reaksiyonu olarak ilerleyeceğini (b) arayüzeyde Pt parçacıklarının varlığında, DMFc tarafından oksijen indirgenme reaksiyonunun hızının artacağını tespit etmişlerdir.



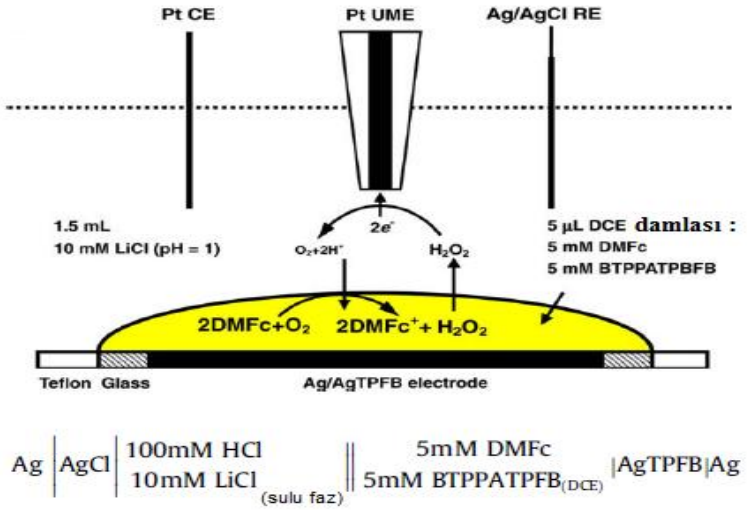
Şekil 3. 1 Polarize su/DCE arayüzeyinde depolanan Pt parçacıkları tarafından, oksijen indirgenmesinin elektrokataliz mekanizması

Trojanek ve ark.'nın 2007 yılında yaptıkları diğer bir çalışmada polarize su/DCE arayüzeyinde dönüşümlü voltametri ve arayüzey gerilim ölçümleriyle kobalt (II) 5,10,15,20-tetrafenil porfirin (CoTPP)' nin adsorpsiyonu ve elektrokimyasını çalışmışlardır. Ayrıca arayüzeydeki davranışları incelenen CoTPP' nin DMFc tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonu üzerine elektrokatalitik etkisi kanıtlanmıştır. CoTPP'nin sudan DCE'ye ardı ardına iki protonun transferini kolaylaştırdığını ve protonlanma sonucu oluşacak olan $CoTPPH^+$ ve $CoTPPH_2^{+2}$ ürünlerinin ara yüzey geriliminin artışına ve sıfır yükteki potansiyelin pozitife kaymasına neden olacağını göstermişlerdir. Bu sonuç dipolar yüzey tabakasının oluşumuyla beraber $CoTPPH^+$ ve $CoTPPH_2^{+2}$'nın arayüzeyde spesifik adsorpsiyonuyla açıklanmıştır. Protonlanan CoTPP'nin elektron transferi için bir aracı ve/veya moleküler oksijenin arayüzey bağlanma bölgesi olarak rol oynadığı düşünülmüştür.

Daha sonra Partovi-Nia ve ark. (2009) su/DCE arayüzeyinde farklı ferrosen türevleri kullanarak (DMFc (Dekametilferrosen), DFc (1,1' dimetiferrosen), Fc (ferrosen)) oksijen indirgenmesi reaksiyonu üzerine CoTPP molekülünün katalizör etkisini incelemişler; ancak Trojonek ve ark' nın (2007) bulduğu elektrokimyasal özelliklerden farklı sonuçlar gözlemlemişlerdir. Trojonek ve ark' nın elde ettiği sonuçlar ile kıyaslandığında, saf olarak sentezlenen CoTPP molekülünün voltametrisinde zemin'in voltametrisine göre herhangi bir fark gözlenmediğini ve DMFc tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonu üzerine katalitik etkisinin daha az olduğunu belirlemişlerdir. Daha sonra Trojanek ve ark.' nın kullandıkları CoTPP molekülünün ticari olduğunu ve ticari maddenin yüksek oranda H_2TPP (Co atomu içermeyen, 5,10,15,20-tetrafenil porfirin) molekülünü içerdiğini tespit etmişlerdir. Diğer bir çalışmayla H_2TPP molekülününde su/DCE arayüzeyinde iki proton transferini kolaylaştırarak, farklı bir mekanizmayla oksijen indirgenmesini katalizlediği önerilmiştir (Trojanek ve ark., 2009).

Su ve ark. (2008) su/DCE arayüzeyinde katalizör kullanmaksızın DMFc tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonunu çalışmışlardır. Burada oksijen indirgenme reaksiyonun ürünlerini analiz ederek, reaksiyon mekanizmasını aydınlatmaya çalışmışlardır. Sıvı/sıvı arayüzeyin, DMFc tarafından oksijen indirgenmesini başlatmak için sudan organik faza proton pompasi olarak rol oynadığını göstermişlerdir. Oksijenin indirgenmesi sonucunda sulu faza ekstrakte olan hidrojen peroksit ve organik fazdaki dekametilferrosenyum iyonu ($DMFc^+$) UV-visible spektrofotometresi ile doğrulanmıştır. Bu çalışma iki fazlı sistemin arayüzey reaksiyonlarını yürütmek için sulu fazdan protonları ve organik fazdaki donor'lardan elektronları sağlamak için nasıl kullanıldığını göstermiştir. Bu iki fazlı sistemin avantajı oluşan H_2O_2'nin direk olarak sulu faza ekstrakte olmasıyla, oksijen indirgenme reaksiyonunun H_2O_2 oluşumunda durdurulabilmesidir. Gerçekten de hidrojen peroksit güçlü bir yükseltgeyicidir ve hızlı bir şekilde ferrosen türevlerini yükseltgemesi, son ürünlerde hidrojen peroksitin yok olmasına neden olmaktadır.

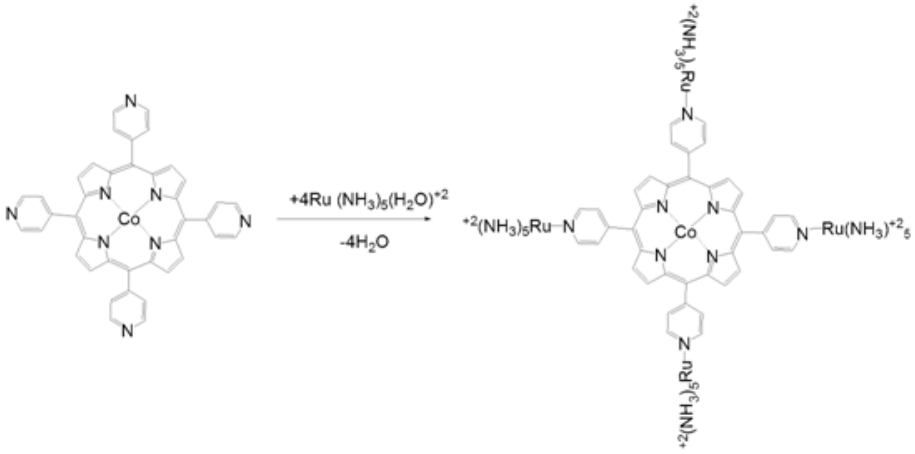
Li ve ark. (2009) polarize su/DCE arayüzeyinde dekametilferrosen (DMFc) tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonu sonucunda üretilen hidrojen peroksidi tayin etmek için, taramalı elektrokimyasal mikroskobunu (SECM) kullanmışlardır. Burada Şekil 3.2'de gösterildiği gibi su/DCE arayüzeyi, asidik sulu çözelti ve katı elektrot üzerine tutturulmuş DMFc içeren DCE damlası arasında oluşturulmuştur. Su/DCE arayüzeyinde DMFc ile oksijenin indirgenmesi sonucunda oluşan H_2O_2, substrat oluşum/uç toplama modu kullanılarak, arayüzeyin çevresine yerleştirilmiş olan SECM ucu ile tayin edilmiştir. Bu çalışma, H_2O_2'nin oluşumunun sıvı/sıvı arayüzeyin polarizasyonuna nasıl bağlı olduğunu ve protonla birleştirilen elektron transfer reaksiyonlarının sıvı/sıvı arayüzeylerde nasıl kontrol edilebileceğini açıkça göstermektedir.



Şekil 3. 2 Substrat oluşum/uç toplama modu kullanılarak SECM ile H_2O_2 tayininin şematik gösterimi

Anson ve ark. 1997 yılında yaptıkları bir çalışmada, elektrokimyasal olarak oksijenin direk olarak suya indirgenmesi için, yeni multinükleer katalizörler geliştirmişlerdir. Oksijen indirgenme reaksiyonu mekanizmasında, oksijen molekülü kobalt porfirinin merkezindeki kobalt atomuyla koordinasyonu sonucunda aktive edilmektedir. Bu çalışmada Şekil 3.3 de gösterildiği gibi porfirinin ligand yapısıyla koordinasyon yapabilecek metal kompleksleri (Ru veya Os) kullanılarak, multinükleer katalizörler elde edilmiştir. Burada amaç porfirinin merkezindeki kobalt(II) atomunun koordinasyonuyla aktive edilmiş olan O_2 molekülüne, her bir

metal kompleksinin bir elektron sağlamasıyla 4 elektron geçmesidir. Böylece O_2 4 elektron indirgenmesiyle H_2O'ya dönüşecektir.



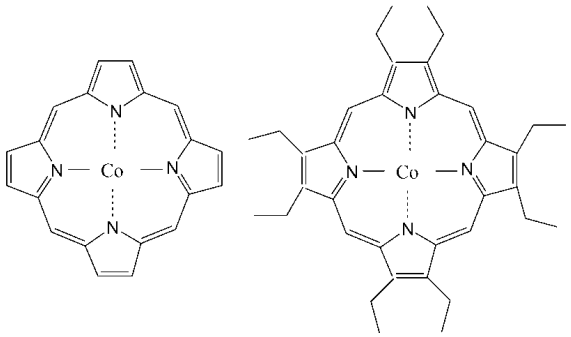
Şekil 3. 3 Oksijenin suya indirgenmesi için sentezlenen multinükleer porfirinin yapısı

Shi ve ark. (1997) ilk defa kobalt porfirinlerin en basit üyesi olan kobalt porfinin (CoP), oksijen indirgenmesi reaksiyonu üzerine katalizör davranışını incelemişlerdir. Çalışmada grafit elektrot üzerine adsorblanan kobalt porfin, oksijen indirgenmesi reaksiyonu üzerinde diğer momomerik porfirinlerden farklı bir davranış gösterdiği gözlenmiştir. Diğer momomerik porfirinler O_2'nin hidrojen perokside indirgenmesi reaksiyonunu katalizlerken, CoP pozitif potansiyellerde oksijenin suya indirgenmesini katalizlemektedir. Grafit üzerine adsorplanan CoP' nin pozitif formal potansiyellerdeki bu davranışı, porfinin grafit elektrot üzerinde dimerik yapı oluşturmaya güçlü eğiliminden kaynaklanmaktadır. Böylece yapı dimerik porfirinlere benzemekte ve oksijenin suya indirgenmesini katalizlemektedir.

Shi ve Anson 1998 yılında, kobalt porfin yerine kobalt tetrametilporfirin kullandıklarında, yine oksijenin dört elektron indirgenmesi yoluyla suya dönüşümünü gözlemlemişlerdir. Metil fonksiyonel grubu sterik engel teşkil etmediğinden porfirinin dimerleşmesine engel olmamakta, böylece CoP ile benzer katalitik davranış sergilemektedir.

1998 yılında Song ve ark. dört farklı özelliğe sahip kobalt porfirinin grafit elektrot üzerine adsorplandığında, oksijen indirgenme reaksiyonu üzerine katalitik davranışlarını incelemişlerdir. Meso pozisyonunda fonksiyonel grup içermeyen, ya da küçük fonksiyonel grup içeren porfirinlerin, pozitif potansiyellerde O_2' ni hem H_2O hem de H_2O_2' ye indirgenmesini katalizlediği görülmektedir. Meso pozisyonunda fonksiyonel grup içeren porfirinlerin ise, O_2' nin sadece H_2O_2' ye indirgenmesini katalizlediği görülmüştür.

Yoshimoto ve ark. (2004) kobalt porfin (CoP) ve [2,3,7,8,12,13,17,18-octaetil-21*H*,23-*H*-porfin]kobalt(II) (CoOEP) porfirinlerini (Şekil 3.4) Au (111) substrat üzerine modifiye ederek, O_2' nin elektrokimyasal indirgenmesi üzerine katalitik etkilerini incelemişlerdir. Au üzerine adsorplanan CoP ve CoOEP'nin, O_2 indirgenmesi reaksiyonunun hızını arttırdığı gözlenmiştir. Ayrıca Au üzerinde modifiye edilen CoOEP' nin O_2'nin sadece iki elektron indirgenmesini katalizlerken CoP'nin O_2'nin başlıca iki elektron indirgenmesini, kısmen dört elektron indirgenmesini katalizlediği gözlenmiştir.



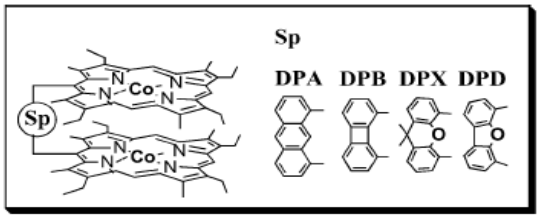
CoP CoOEP

Şekil 3. 4 CoP ve CoOEP moleküllerinin yapısı

Fukuzumi ve ark. (1989a) perklorik asit ortamında ferrosen (Fc) ve 1,1'-dimetilferrosenin (DFc) ortam koşullarında (298 K, MeCN) yükseltgenmediğini, buna rağmen daha güçlü elektron verici olan dekametilferrosenin (DMFc) yavaşça yükseltgendiğini gözlemlemişlerdir. Ferrosen türevleri tarafından oksijenin iki elektron ve dört elektron indirgenmesi için metalik porfirinleri kullanarak katalitik elektron transferini belirtmişlerdir. Katalitik mekanizma kinetik çalışmalar ile izah edilmiştir.

Fukuzumi ve ark. (1989b) asetonitrildeki $HClO_4$ ortamında ferrosen türevleri tarafından oksijenin indirgenmesi reaksiyonu üzerine, metalik porfirinlerin ($MTPP^+$: M = Co, Fe, Mn; TPP = tetrafenilporfirin veya $CO(TIM)^{+3}$(TIM: tetraazamakrosiklik ligant) katalizör etkisini çalışmışlardır. Fc (ferrosen)'den $MTPP^+$'ya elektron transferi, oksijen tarafından Fc'nin $MTPP^+$ katalizli yükseltgenmesi için hız belirleyici basamak olduğunu gözlemlemişlerdir (hızın $HClO_4$ veya O_2 konsantrasyonuna bağlı olmadığı göz önüne alınmıştır). Diğer yandan, Fc' den $CO(TIM)^{+3}$' e elektron transfer hızı $HClO_4$ ve O_2 varlığında arttığını belirlemişlerdir. Bu elektron transfer reaksiyonlarının hızları, dış-küre (outer-sphere) ve iç küre (inner-sphere) elektron transfer prosesleri arasındaki farkı ayırmak için, elektron transferinin markus teorisi ışığında tartışılmıştır. $HClO_4$ varlığındaki O_2 ile elektron transfer reaksiyonlarındaki metalik porfirinlerin güçlü iç küre elektron transfer doğasının, O_2'nin katalitik indirgenmesinde önemli bir rol oynadığını göstermişlerdir.

Fukuzumi ve ark. (2004) oksijen indirgenmesi reaksiyonunda, katalizör olarak monokobalt porfirin kullanılması durumunda, [Co(OEP)] oksijenin iki elektron indirgenmesiyle H_2O_2'ye dönüşümünün gözlendiğini; dikobalt porfirin [Co_2(DPX)] kullanılması durumunda ise, oksijenin dört elektron indirgenmesiyle H_2O oluşumunun gözlendiğini belirtmişlerdir. Aşağıda molekül yapıları verilen diğer dikobalt porfirinler aynı zamanda [Co_2(DPA), Co_2(DPB), ve Co_2(DPD)] oksijenin iki elektron indirgenmesini de katalizlemektedirler ve dört elektron indirgenmesini katalizlemeleri, [Co_2(DPX)]'de olduğu kadar etkili değildir. Dikobalt porfirinlerin μ-süperokso türleri oksijenin dikobalt (II) porfirinlerle reaksiyonu sonucunda oluşmaktadır. Co_2DPX'in dört elektron yoluyla oksijeni indirgemesi, oksijenin bağlanması için iki kobalt arasında uygun bir mesafe olmasından kaynaklanmaktadır. Ferrosen türevleri tarafından oksijenin katalitik iki ve dört elektron indirgenmesinin mekanizması, katalitik reaksiyonlar ve detaylı kinetik çalışmalar üzerinde tartışılmıştır.



Trojanek ve ark. (2009) son zamanlarda polarize su/DCE arayüzeyinde DMFc tarafından moleküler oksijenin indirgenmesi reaksiyonu üzerine, 5,10,15,20-tetrafenil porfirin (H_2TPP)' nin katalitik etkisini araştırmışlardır. DMFc tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonunun, H_2TPP'nin asidik sulu fazdan ardı ardına iki protonun transferiyle oluşacak olan monoasit (H_3TPP^+) ve diasit (H_4TPP^{2+}) türlerinin varlığında, oldukça hızlandığı tayin edilmiştir. Daha önce Su ve ark.'nın (2008) yaptıkları çalışmada bahsedildiği gibi, su/DCE arayüzeyinde sadece DMFc'nin varlığı, voltametride pozitif potansiyellerde protonla birleştirilen oksijen indirgenmesi akımının gözlenmesine neden olmaktadır. Şekil 3.5'de DMFc ve H_2TPP'nin oksijensiz ve oksijenli ortamdaki voltametrilerinden görülebileceği gibi oksijenli ortamda protonla birleştirilen oksijen indirgenmesi akımı büyük oranda artmakta, oksijensiz ortamda ise değişmemektedir. Bu durum H_2TPP'nin DMFc tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonu üzerine katalitik etkisini göstermektedir. Bu reaksiyon için şöyle bir mekanizma önerilmiştir: H_3TPP^+ /veya H_4TPP^{2+} ve O_2'nin etkileşiminden oluşan kompleksleri (Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi hesaplamaları ile kanıtlanmıştır), DMFc tarafından elektron transferi izleyecektir ve bu da $DMFc^+$ oluşumuna aynı zamanda H_2TPP veya H_3TPP^+' nın rejenerasyonuna neden olacak ve katalitik döngü sağlanmış olacaktır.



(a) (b)

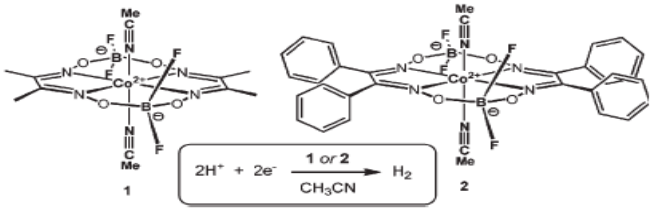
Şekil 3. 5 Yukaridaki hücre (b)' nin kullanılmasıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (a): Mavi düz çizgi: x= 0, y=0, yeşil düz çizgi: x=50, y=0, kırmızı düz çizgi: x=0, y= 1, siyah düz çizgi: x= 50, y= 1(oksijenli ortam) , siyah kesikli çizgi: x=50, y=1(oksijensiz ortam)

3.2. Hidrojen Üretimi ile İlgili Çalışmalar

Düşük potansiyellerde H_2 üretimi için moleküler elektrokataliz, aktif bir araştırma alanıdır ve bunun için şimdiye kadar değişik sentetik biyomimetik hidrojenaz bileşikleri ve metal makrosiklik bileşikleri gibi geçiş metal kompleksleri, katalizör olarak önerilmiştir.

Pek çok araştırmanın konusu olan hidrojen yükseltgenmesi ve proton indirgenmesi (yakıt hücrelerindeki teknolojik önemi yüzünden) için sentetik elektrokatalizörlerin dizaynı, Artero ve Fontecave' nın 2005 yılında yaptıkları çalışmada yeniden ele alınmıştır. Burada hidrojenazların oldukça yüksek etkinlikte proton ve hidrojen arasındaki tersinir dönüşümü katalizleyen enzimler olduğu öne sürülmüştür. Çalışmada katalizörlerin mekanizması, aktivitesi ve performansına (maliyet, etkinlik, dayanıklılık) göre biyomimetik fonksiyonel sistemler araştırılmıştır.

2005 yılında Hu ve ark. H_2 eldesi için Şekil 3.6'da gösterilen 1 ve 2 bileşiklerinin katalizör etkisini asit ortamında elektrokimyasal çalışmalarla incelemişler; hem 1 hem de 2 bileşiğinin ölçülen CoII/I indirgenme potansiyellerinden bağımsız olarak, protonların H_2'ne indirgenmesi için katalizör olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir. Özellikle kompleks 2 hidrojen eldesi reaksiyonunu CH_3CN'de -0.28 V (SCE)' da gerçekleştirmekte; bu değer benzer koşullar altındaki sentetik katalizör sistemleriyle kıyaslandığında, katalitik hidrojen eldesi için bulunan en pozitif potansiyel olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca çalışmada hidrojen eldesi katalizörlerinin asidin gücüne ve sistemdeki karşıt iyonların yapısına önemli bir şekilde bağlı olduğunu önermişlerdir.



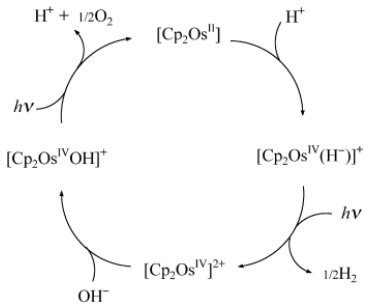
Şekil 3. 6 Çalışmada kullanılan katalizörler

Koelle ve ark., (1988) kobaltosen bileşikleri tarafından protonların hidrojene indirgenmesi reaksiyonunun kinetiğini ve mekanizmasını araştırmışlardır. $2CoCp_2 + 2H^+ \rightarrow CoCp_2^+ + H_2$ reaksiyonu için gözlenen hız sabiti, kobaltosen, 1,2,3,4,5-pentametilkobaltosen ve dekametilkobaltosen bileşikleri için sulu sülfirik asit ortamında puls radyolizi tarafından belirlenmiştir. Bu reaksiyonda protonlanmanın Cp (siklopentadienil) halkasındanmı, yoksa metal atomu üzerindenmi olacağı konusunda mümkün mekanizmalar tartışılmıştır

Baxley ve ark., 2000 yılında yaptıkları bir çalışmada, 3:5 oranında H_2O-CH_3CN içerisinde çözülmüş olan Cp'_2MoH_2 ($Cp'=C_5H_4CH_3$)' nin irradyasyonu sonucunda Cp_2'MoO ve 2 eşdeğer H_2 oluşacağını ileri sürmüşlerdir. Bu çalışmanın ışığı altında Cp_2'MoO ve Cp_2MoO komplekslerinin fotokimyası, molibdosen komplekslerinin fotokimyasal su ayrışmasında hassaslaştırıcılar olarak kullanılırlığını belirlemek için, yeniden incelenmiştir.

$$Cp'_2\,MoH_2 \;+\; h\nu \xrightarrow[H_2O]{} Cp'_2\,MoO + 2H_2$$

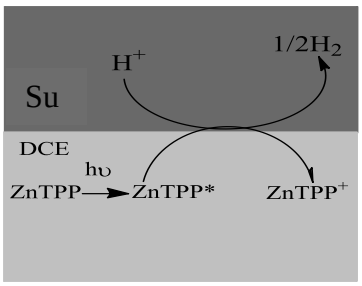
Son zamanlarda, Kunkely ve Vogler (2009) tarafından suyun hidrojen ve oksijene fotokimyasal olarak ayrışması için, basit moleküler bir redoks sistemi kullanılmıştır. Şekil 3.7' de gösterildiği gibi iki ayrı fotoliz, dönüşümlü bir proseste birbirine bağlanmıştır. Osmosen (Cp_2Os^{II}] $Cp^-=C_5H_5^-$) burada fotokatalizör olarak görev yapmaktadır. Osmosen tarafından suyun ayrışmasının yükseltgeyici ve indirgeyici kısımları (protonların fotoindirgenmesi ve hidroksit iyonlarının fotoyükseltgenmesi), doğal fotosentezle ilginç bir benzerlik göstermektedir.



Şekil 3. 7 Osmosen tarafından suyun ayrışma döngüsü

1993 yılında McKee tarafından ferrosenin protonlaması üzerine farklı teoriler kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Buradaki çalışmada ferrosenin hem halka üzerinden, hemde metal üzerinden protonlanabileceği ileri sürülmüştür. Sonuç olarak metal üzerinden protonlamanın, halka üzerinden protonlanmaya göre 42 kcal/mol enerjiyle daha fazla tercih edileceği sonucuna varılmıştır. Yük analizinden, metal protonlanmasının, halkadan metale yaklaşık tüm elektronik yükün transferine neden olduğu sonucuna varılmıştır.

Nagatani ve ark. (2004) ITIES' te hidrojen eldesini rapor etmişlerdir. Hidrojen, organik fazdaki lipofilik boya ZnTPP ve sudaki protonların fotokimyasal olarak direk indirgenmesiyle elde edilmiştir. Polarize su/DCE arayüzeyinde organik fazdaki lipofilik boya 5,10,15,20-tetrafenilporfirin çinko (ZnTPP)' nun varlığında, fotoakım gözlenmiştir. Fotoakım sinyalleri kullanılan organik destek elektrolitleri (tetrapentilamonyumtetrafenilborat (TPnATPB) veya tris(tetraoktilamonyum) tungostofosfat ($(TOcA)_3PW_{12}O_{40}$) tarafından önemli ölçüde etkilenmektedir. TPnATPB sisteminde ölçülen fotoakım ürünleri, iyon transferi ile birlikte daha düşük sinyaller göstermektedir. Diğer yandan, fotokimyasal olarak uyarılmış heterojen elektron transferi, destek elektroliti olarak ($(TOcA)_3PW_{12}O_{40}$) kullanımında gözlenebilmiştir. $(TOcA)_3PW_{12}O_{40}$) sistemindeki fotoakım yoğunluğu, pH'a görünür bir şekilde bağlıdır ve hidrojen iyonlarının fotoindirgenmesi su/DCE arayüzeyinde gerçekleşmektedir.



Şekil 3. 8 Organik fazdaki ZnTPP tarafından sudaki protonun indirgenmesi için önerilen mekanizma

Çalışmanın Amacı;

Elektroanalitik metotlardaki gelişmelerle birlikte daha fazla uygulama alanı bulan ve elektrokimyada kendine ait bir yer oluşturmaya başlayan *birbirine karışmayan iki elektrolit çözelti arasındaki arayüzey* (*ITIES*) çalışmaları, gün geçtikçe artmakta ve önem kazanmaktadır. Bu çalışmada ITIES' te porfirin katalizörlerin kullanılmasıyla, oksijen indirgenmesi reaksiyonu (protonla birleştirilen elektron transfer reaksiyonu) için yeni bir elektrokatalitik yaklaşım geliştirilmeye çalışılmıştır. Ayrıca bu reaksiyonun incelenmesi, ITIES' in yapısının biyolojik membranlar ile benzerliği nedeniyle, oksijenli solunum hücrelerinde gerçekleşen olayların anlaşılması açısından da faydalı olacaktır. Çalışmanın uzun dönemdeki amacı ise, sıvı/sıvı arayüzeylerde, kimyasal yakıt hücrelerinin yeni bir sınıfını dizayn etmektir.

Buradaki çalışmamızda şimdiye kadar katı elektrotların kullanılmasıyla gerçekleştirilen oksijen indirgenmesi reaksiyonunun, alternatif bir sistem olarak sıvı/sıvı arayüzeylerin kullanılarak gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Sıvı/sıvı arayüzeyin organik fazında çeşitli elektron vericiler (DMFc (Dekametilferrosen, DFc (1,1' Dimetilferrosen, Fc (Ferrosen)) kullanılarak oksijen indirgenmesi reaksiyonu çalışılmıştır. Bu reaksiyonun kinetik olarak oldukça yavaş gerçekleşmesi nedeniyle, katalizör olarak çeşitli kobalt porfirin (Kobalt Porfin (CoP), kobalt(II) 2,8,13,17-tetraetil-3,7,12,18-tetrametil-5-*p*-amino-fenilporfirin (CoAP), kobalt(II) 5,10,15-tris-pentaflorofenil-20-*p*-amino-fenilporfirin (CoFAP)) türevlerinin kullanılması amaçlanmıştır. Her bir porfirin türevinin su/DCE arayüzeyindeki elektrokimyasal davranışı voltametrik ve iki fazlı reaksiyonlar ile incelenmiş, oksijen indirgenmesi reaksiyonu üzerine katalitik aktivitesi belirlenmeye çalışılmıştır.

Son olarak su/DCE arayüzeyinde güçlü bir elektron verici olan DMFc'nin, oksijenli ortamda, katalizör olmaksızın oksijen indirgenmesi reaksiyonunu gerçekleştirirken, oksijensiz ortamda H_2 oluşumu reaksiyonunu gerçekleştirdiği gözlenmiştir. DMFc ile oksijen indirgenmesi ve hidrojen oluşumu reaksiyonunun DFT (Yoğunluk fonksiyonel teori) hesaplamaları ile mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır.

4. MATERYAL METOT

4.1. Kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve çözücüler analitik saflıkta olup, herhangi bir ön saflaştırma işlemine tabi tutulmamıştır.

4.1.1. Çalışmada Kullanılan Tuzlar

Sodyum iyodür (NaI, > % 99.5)- Fluka
Lityum klorür (LiCl, ≥ % 99)- Fluka
Lityum sülfat (Li_2SO_4, > % 98)- Fluka
Tetrametilamonyum klorür (TMACl, > % 98)- Fluka
Tetraetilamonyum klorür (TEACl, % 98)- Fluka
Tetraetilamonyum perklorat ($TEAClO_4$, % 99)-Fluka
Tetrabütilamonyum klorür (TBACl, % 97)- Fluka
Tetrabütilamonyum perklorat ($TBAClO_4$, % 99)- Fluka
Bis(trifenilfosforanilidin)amonyum klorür (BACl, % 98)- Fluka
Potasyum tetrakis(4-klorofenil)borat klorür(KTPBCl, % 98)- Fluka
Lityum tetrakis(pentaflorofenil)-borat (LiTB)- Aldrich
Tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat (TBAPF6, ≥ % 99)- Fluka

4.1.2. Çalışmada Kullanılan Çözücüler

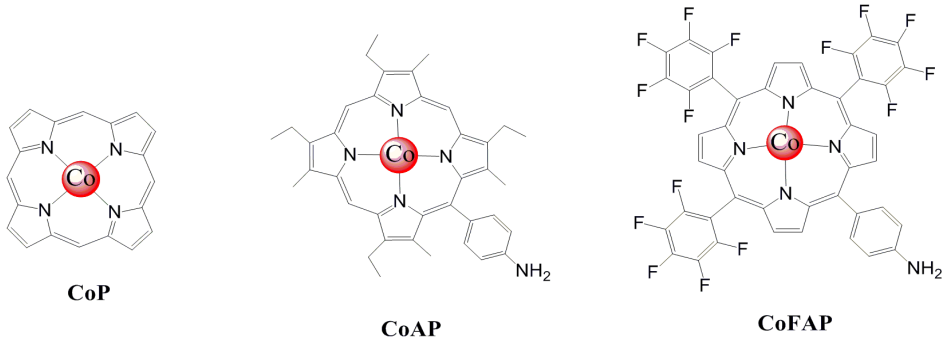
Su (H_2O)-Milli-Q Su Arıtma Sistemi (Millipore Milli-Q185)
1,2-Dikloretan (DCE, ≥ 99)-Fluka
Metanol (MeOH)-Fluka

4.1.3. Çalışmada Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler

Sülfürik asit (H_2SO_4, % 98)-Sigma–Aldrich
1,1'-dimetilferrosen (DFc, % 97)- Sigma–Aldrich
Ferrosen (Fc, % 98)-Sigma–Aldrich
Ferrosenkarboksialdehit (FcCA, % 98),
Dekametilferrosen (DMFc, % 99)- Alfa Aesar
Hidroklorik asit (HCl, % 37)-Merck
Trifloroasetik asit (TFA, % 98)
Hidrojen peroksit (H_2O_2, % 30)

4.1.4. Çalışmada Kullanılan Porfirinler

Çalışmalarımızda kullanılan ve Şekil 4.1.'de molekül yapıları gösterilen porfirinler, Fransa/Dijon' da "Institut de Chimie Mole´culaire de l'UniVersite´ de Bourgogne, ICMUB enstitüsünde Tony Khoury, Claude P. Gros, Jean-Michel Barbe tarafından sentezlenmiştir. CoP[1] (Kobalt Porfin) ve CoAP[2] (Kobalt 2,8,13,17-tetraetil-3,7,12,18-tetrametil-5-*p*-amino- fenilporfirin) ve CoFAP (Kobalt 5,10,15-tris-pentaflorofenil-20-*p*-amino-fenilporfirin) moleküllerinin sentez prosedürleri referans makalelerde ayrıntılı bir şekilde açıklanmaktadır.



Şekil 4. 1 Çalışmalarda kullanılan porfirinlerin molekül yapıları

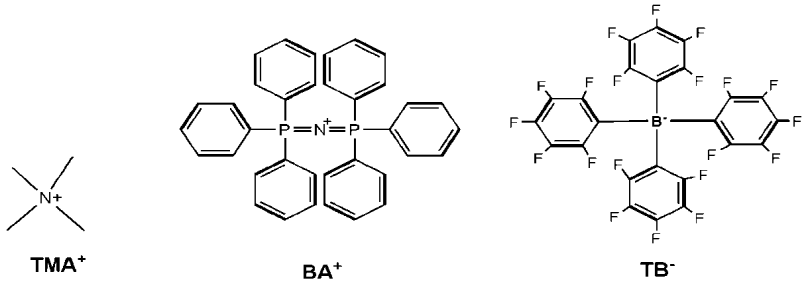
[1] (Hatay ve ark. 2009b)

[2] (Su ve ark. in press)

4.1.5. Organik Destek Elektrolitlerin Sentezi

Çalışmalarda kullanılan destek maddeleri, kullanılacağı faza göre değişmektedir. ITIES çalışmalarında su fazı için destek maddesi olarak LiCl veya Li_2SO_4 tuzları seçilmiştir. Organik faz için kullanılan destek elektrolitlerin birçoğu ticari olarak satılmamaktadır. Bundan dolayı, organik fazda kullanılan destek maddelerin tuzları literatürlere göre sentezlenmiştir. Kullanılan tuzlar ve sentezleri aşağıda verilmiştir (Su ve ark., 2004).

BATB (Bis(trifenilfosforanilidin)amonyum tetrakis(pentaflorofenil)) borat) **ve TMATB** (tetrametilamonyum tetrakis(pentaflorofenil)) borat): Eş molar miktarda BACl (TMATB sentezinde TMACl tuzu) ve LiTB tuzları, 2:1 metanol/su karışımında ayrı ayrı çözüldü. Çözeltilerin birleştirilip, 45 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılmasıyla oluşan beyaz çökelek süzüldü ve suyla yıkandı. Daha sonra asetonda kristallendirilip, vakum altında kurutuldu. TMA^+, BA^+, TB^- iyonlarının molekül yapıları Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4. 2 TMA^+, BA^+, TB^- iyonlarının molekül yapıları

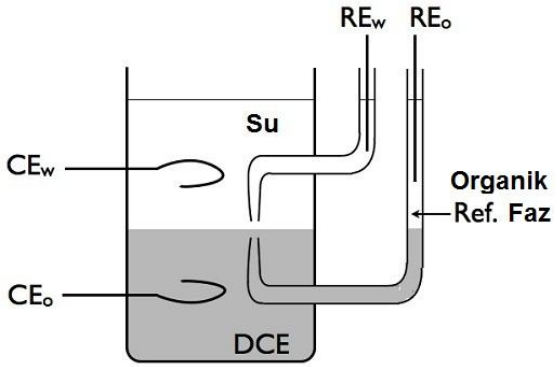
4.1.6. Referans Elektrotların Hazırlanması

Referans elektrotlar su fazının içerdiği destek maddesinin anyonuna bağlı olarak Ag/AgCl veya Ag/Ag_2SO_4 telden oluşmaktadır. Bu referans elektrotlar laboratuvar şartlarında elde edilmiştir (Reymond 1997). Buna göre, yüksek saflıkta (>%99,99) olan gümüş tel, istenilen anyonun 0,1 M alkali tuzunu (LiCl veya Li_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, platin tel gibi

inert bir tel çözeltiye daldırılır ve katoda bağlanır. Güç kaynağı 1,5 V olarak ayarlanır ve çalıştırıldıktan sonra, 1-1,5 saat sisteme güç uygulanır. Elektroliz sonucu gümüş telin yükseltgenmesiyle oluşan gümüş iyonları ortamda bulunan anyon (Cl^- veya SO_4^{2-} gibi) ile birleşir. Oluşan gümüş tuzu su fazında çözünmediğinden, anot (gümüş tel) üzerine birikir ve gri-siyah tonlarda bir tabaka oluşturur. Daha sonra sistemden çıkarılan Ag/AgX (X=Cl veya SO_4) teli su ile yıkanır ve kurumaya bırakılır.

4.2. Dört Elektrotlu Potansiyostat ve Elektrokimyasal Hücre

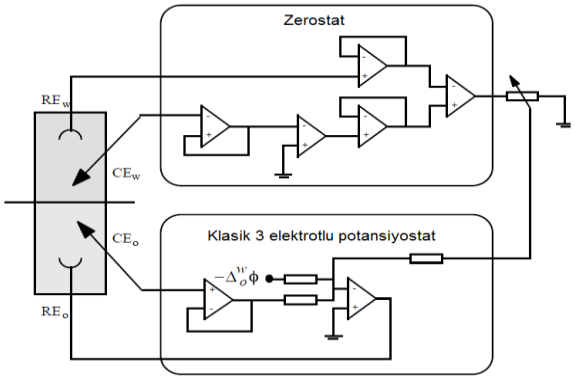
İlk defa Samec ve ark. (1977, 1979a-c) tarafından kullanılan 4-elektrotlu sistemler, genel olarak iki Luggin kapileri içeren borosilikat camdan yapılmış, 1.53 cm^2 geometrik alana sahip silindirik hücrelerdir (Şekil 4.3). Çalışma prensibinden Bölüm 1.7.3' de ayrıntılı olarak bahsedilmiştir



Şekil 4. 3 Sıvı/sıvı arayüzey çalışmalarında kullanılan 4-elektrotlu cam hücre

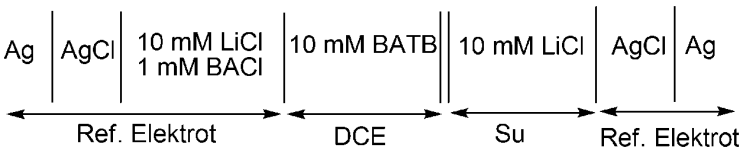
Çözeltinin direnci (R) iki Luggin kapileri arasında oluştuğu için, bu tasarımların yapılması ile birlikte ohmik düşüşün (*IR*) yok edilmesi de düşünülmüştür. Direnç iki kapiler arasındaki uzaklıkla da orantılı olduğu için, uzaklık azaltıldığı zaman direnç te önemli derecede azalır. Ayrıca, R tamamen organik çözücüden kaynaklandığı için, organik fazın Luggin kapilerinin mümkün olduğunca yüzeye yakın tutulmasıyla direnç daha da azaltılabilir. Bununla birlikte, Luggin kapilerinin kullanılmasıda ohmik düşüşü tamamen yok etmek için yeterli değildir. Bundan dolayı, çıkış sinyalinin bir kısmının potansiyostata tekrar geri

beslenmesi ile kalan *IR* düşüşü telafi edilebilir. Bu hücre tasarımı için ölçümlerde 4-elektrotlu potansiyostat kullanılır. Bu 4-elektrotlu potansiyostat, klasik 3-elektrotlu potansiyostata ek olarak zerostat ihtiva eder (Şekil 4.4). 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, sulu fazın potansiyelini zahiri olarak sıfırda tutarken, potansiyostat organik fazdaki potansiyeli kontrol eder. $\Delta_o^w\phi$ (Galvani potansiyel farkı) organik faza göre sulu fazın iç potansiyelini götermektedir (Samec 1988, Lee 1999, Tomaszewski 2000).



Şekil 4. 4 4-elektrotlu potansiyostat devresi

Arayüzeyin polarlanmasında kullanılan dönüşümlü voltametri deneyleri için Autolab PGSTAT 30 potentiostat kullanılmıştır. Polarize sıvı/sıvı ara yüzeyler, sulu fazda hidrofilik ve organik fazda hidrofobik elektrolitlerin varlığında elde edilmektedir. Deneylerimizde kullanılan bir zemin (backround) elektrokimyasal hücrenin bileşimi aşağıda gösterilmiştir (Hücre 4.1). Burada su ve DCE fazlarında sırasıyla LiCl ve BATB destek elektrolitleri kullanılmıştır. Polarizasyon potansiyeli aralığı (potansiyel penceresi) destek elektroliti içeren iyonların transferi ile sınırlandırılmıştır.

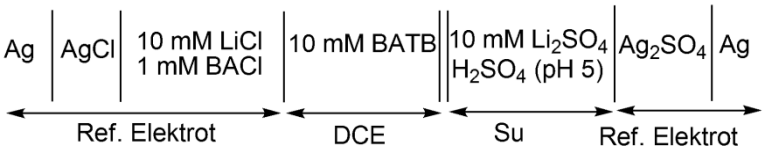


Hücre 4.1. Bir zemin (background) elektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi

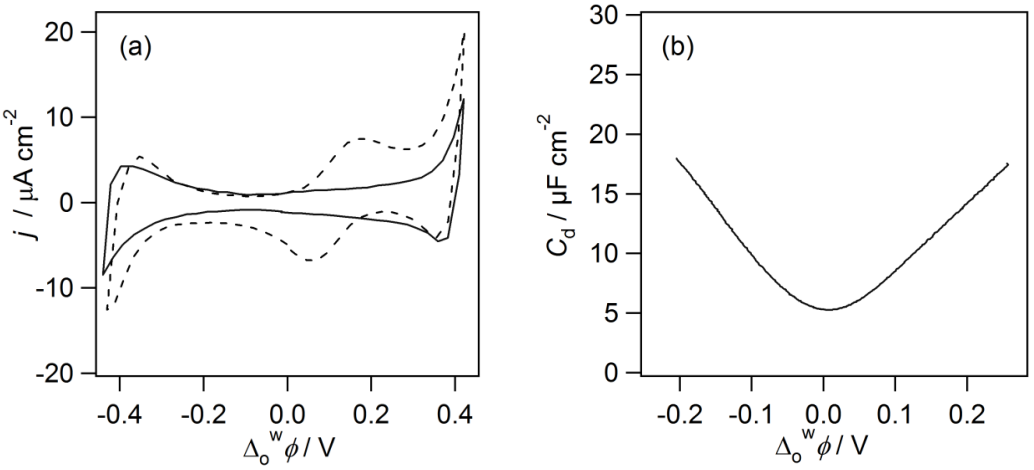
4.3. Sıvı/Sıvı Ara Yüzeylerde Potansiyel Penceresi ve Dönüşümlü Voltametri

Günümüzde dönüşümlü voltametri moleküler arayüzeylerde yük transfer reaksiyonlarını çalışmak için sıklıkla kullanılan bir tekniktir. Dönüşümlü voltametri sıvı/sıvı arayüzeylere ilk defa Samec ve ark. (1979a-c) tarafından başarılı bir şekilde uygulanmış, tetraalkilamonyum iyonlarının arayüzeyde tersinir iyon transferi araştırılmıştır.

Daha öncede belirtildiği gibi sulu ve organik faz destek elektroliti olarak çeşitli tuzlar kullanılmasıyla, değişik potansiyel pencereleri elde edilebilir (Ding 1999). Elektrolit olarak su fazında Li_2SO_4 ve DCE fazında BATB kullanılmasıyla arayüzey, -0,4 V- 0,4 V sınırları içerisinde polarizlenebilmekte ve yaklaşık olarak 0,8 V' luk bir potansiyel penceresi elde edilebilmektedir. Hücre 4.2' nin kullanılmasıyla elde edilen dönüşümlü voltamogram ve kapasitans-potansiyel eğrisi Şekil 4.5'de gösterilmiştir. Şekil 4.5'deki potansiyel penceresi pozitif potansiyellerde Li^+ veya TB^- iyonlarının transferi, negative potansiyellerde SO_4^{2-} veya BA^+' nın transferleri ile sınırlanmıştır. Yük transferinin standard Gibbs enerjisini belirlemek ve su/organik ara yüzeyi boyunca galvani potansiyel farkını hesaplamak için, ekstra termodinamik yaklaşım (TATB kabullenmesi) kullanılmaktadır. Bu kabule bağlı olarak su/DCE ara yüzeyinde tetrametilamonyum (TMA^+) katyonunun formal iyon transferi, 0,16 V olarak alınmaktadır (Wandlowski ve ark., 1990). Buradaki deneysel çalışmalarımız boyunca potansiyel penceresinin kalibrasyonu için, transfer potansiyelleri daha önceden bilinen tetrametilamonyum (TMA^+) iyonu (0,16 V) ve tetraetilamonyum (TEA^+) iyonu (0,019 V) kullanılmıştır.



Hücre 4.2. Şekil 4.5'in elde edilmesinde kullanılan elektrokimyasal hücre



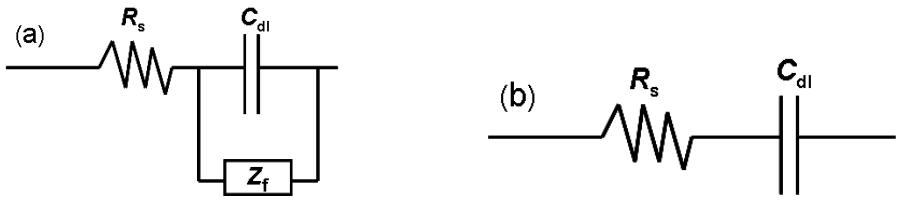
Şekil 4. 5 (a) Hücre 4.2 kullanılarak elde edilen TMA^{+}' nın varlığında (- - -) ve yokluğunda (zemin,—) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (b) Zemin için kapasitans-potansiyel eğrisi

4.4. Diferansiyel Kapasitans Ölçümleri

Diferansiyel kapasitans ölçümleri elektrot yüzeyindeki aşırı yükün ölçülmesiyle, elektrot-çözelti arayüzeyinin mikroskobik özellikleri hakkında detaylı bilgi edinilmesini sağlamaktadır (Lust ve Lust 2003, Jovic ve Jovic 2003, Pajkossy ve ark., 1996, Halley 1996). Diferansiyel kapasitans teknikleri faz-seçimli ac voltametride kullanılır. Burada sabit frekanstaki sinusoidal dağılım voltajı, dönüşümlü voltametrinin dc voltajına eklenmektedir (Nagy ve Roy 1995, Hewitt ve ark., 1993, Gao ve ark., 1993, Harrington 1993, Chen ve Lipkowski 1999, Conway ve ark., 1998).

Ac akımın faz ve quadrature bileşenleri dc voltajın fonksiyonu olarak ölçülmesiyle, ölçülen parametreler C (kapasitans'a) dönüştürülmüştür. Eğer bu ölçümler birden fazla ac frekansında gerçekleştirilirse, dc voltajı taraması frekansın değiştiği her bir zaman aralığı için tekrar edilmektedir (Nagy ve Roy 1995, Hewitt ve ark., 1993, Gao ve ark., 1993, Harrington 1993).

Şekil 4.6 iki karışmayan elektrolit çözelti arasındaki arayüzey için eşdeğer elektrik devrelerini gösterir, C ara yüzeyin kapasitesidir, Z_f faradaik impedanstır ve Rs luggin kapilerlerinin uçları arasındaki çözelti direncidir (Samec 1988, Muthukrishnan ve ark., 2006). Sıvı/sıvı ara yüzeylerdeki kapasitans ölçümleri admitans ölçümlerinin özel bir durumudur. Admitans ölçümlerinde, frekansa bağımlı akım cevabı iki faz arasındaki Galvani potansiyel farkının fonksiyonu olarak incelenir (Eugster 2004). Sistem, Şekil 4.6b'de gösterildiği gibi heterojen yük transfer reaksiyonu olmadığı durumda (Z_f = 0), direnç (Rezistans) ve kapasitans ile modellenebilir (Volkov ve ark., 1996, Pettit ve ark., 2006).



Şekil 4. 6 Heterojen yük transferinin varlığında (a) ve yokluğundaki (b) eşdeğer elektrik devreleri

Verilen bir frekansta küçük bir sinyalin dağılımı (Su 2006) Eşitlik 4.1 ile verilebilir

$$e = E\sin(\omega t) \tag{4. 1}$$

Eşitlik 4.1'deki E potansiyel değişiminin şiddetini, ω frekansı göstermektedir. Şekil 4.6'da verilen devrenin admitansı Eşitlik 4.2; akım büyüklüğü ise Eşitlik 4.3 ile ifade edilir.

$$Y = \frac{1}{R_s + \dfrac{1}{i\omega C}} = \frac{R_s(\omega C)^2 - i\omega C}{1+(\omega R_s C)^2} \tag{4. 2}$$

$$I = E.\frac{R_s(\omega C)^2 + i\omega C}{1+(\omega R_s C)^2} \tag{4. 3}$$

Akımın gerçek (real) ve sanal (imaginary) bileşenleri Eşitlik 4.4 ve Eşitlik 4.5 ile yazılabilir.

$$I_{\text{re}} = E.\frac{R_s(\omega C)^2}{1+(\omega R_s C)^2} \qquad (4.\ 4)$$

$$I_{\text{im}} = E.\frac{\omega C}{1+(\omega R_s C)^2} \qquad (4.\ 5)$$

Gerçek akım (I_{re}) ve sanal akım (I_{im}) değerlerinden ara yüzey kapasitansı aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$C = \frac{I_{re}^2 + I_{im}^2}{\omega E I_{im}} \qquad (4.\ 6)$$

Arayüzeye adsorplanan maddelerin varlığında, kapasitans, arayüzeydeki ek yükler veya dielektrik özelliklerindeki değişiklikler tarafından etkilenmektedir. Şekil 4.6b'de gösterildiği gibi kapasitans potansiyel eğrileri, sıvı/sıvı arayüzeydeki türlerin adsorpsiyonunu tayin etmek amacıyla kullanılabilmektedir. Kapasitas ölçümleri, sıvı/ sıvı arayüzeydeki yüklü türlerin adsorpsiyonu için kalitatif bir kanıt sağlamaktadır.

4.5. UV-Visible Absorpsiyon Spektroskopisi

UV-visible spektrumları quartz küvet (ışık yolu=10mm) ile Ocean Optical CHEM2000 spektrofotometresi kullanılarak ölçülmüştür.

4.6. Gaz Kromotografisi Ölçümleri

Gaz kromotogramları TCD detektörü ve taşıyıcı gaz olarak argon kullanılarak Perkin-Elmer gaz kromotografisi (Clarus 400) ile elde edilmiştir. (5 A^0 moleküler sieves (80/100 mesh), TCD detektörü kullanılmıştır.)

4.7. CoAP için Lipofilisite Haritası

Moleküllerin çevresindeki lipofilisite dağılımı, moleküler lipofilisite potansiyeli (MLP) ile karakterize edilmektedir. Bu potansiyel iki bileşen (fragmental sistem lipofilisitesi ve mesafe fonksiyonu) kullanılarak, molekülün çevresindeki boşlukta verilen herhangi bir noktada hesaplanmıştır.

$$\mathrm{MLP}_k = \sum_{i=1}^{N} f_i ¥ fct(d_{ik}) \qquad (4.\ 7)$$

Eşitlik 4.7'deki *k* boşlukta verilen bir noktayı, *i* verilen moleküler fragmantı, N moleküldeki fragmantların toplam sayısını, f_i i fragmantının lipofilik artışını, *fct* mesafe fonksiyonunu ve d_{ik} i fragmantı ve k noktası arasındaki mesafeyi temsil etmektedir. MLP' yi hesaplamak için CLIP (Gaillard ve ark., 1994, Testa ve ark., 1996) ve MOLCAD (Heiden ve ark., 1993) olarak isimlendirilen iki farklı yazılım kullanılmıştır.

CLIP bileşenin hidrofilik yüzey alanı üzerindeki MLP'yi hesaplar ve renkli noktalar olarak gösterilir, MOLCAD ise hidrofilik moleküler yüzey üzerindeki MLP' yi hesaplar ve renkli yüzey olarak gösterilir. Bu iki yaklaşımda da farklı atomik fragmantal sistemler kullanılmasına rağmen, Eşitlik 4.8' de gösterilen aynı mesafe fonksiyonunu kullanmaktadırlar.

$$\mathrm{MLP}_k = \sum_{i=1}^{N} f_i \frac{1+e^{-ab}}{1+e^{a(d_{ik}-b)}} \qquad (4.\ 8)$$

Eşitlik 4.8'deki a ve b, *i* fragmantı ve *k* arasındaki mesafeye (d_{ik}) göre MLP'nin sigmoidal değişimi için mesafe ve bozulmadaki gecikmeyi gösterir. CLIP gösterimlerinde, en polar bölgeden başlayıp en hidrofobik bölgeye doğru renkler sırasıyla kırmızı, turuncu, sarı, beyaz, yeşil, yeşil-mavi, mavi şeklinde değişmektedir. MOLCAD gösterimleri ise en polar bölgeden başlayıp en hidrofobik bölgeye doğru renkler sırasıyla mavi, yeşil-mavi, yeşil, kahverengi, koyu kahverengi olarak değişmektedir.

4.8. Yüzey Gerilim Ölçümleri

Yüzey gerilimi ölçümleri, bir spektroskopik küvet (10 × 10 mm) olarak tasarlanan dört elektrotlu cam hücre kullanılarak "video-image pendant-drop" metodunun (Girault ve ark., 1984, Kakiuchi ve ark., 1988) kullanılmasıyla Çek Cumhuriyetinde "*J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry of ASCR"* enstitüsünde Antonin Trojanek & Zdenek Samec tarafından gerçekleştirilmiştir. Hücre dört elektrotlu potansiyostata (PGSTAT 30, Eco-Chemie, Netherlands) bağlanmıştır. Hücre potansiyeli yavaşça değiştirilerek (25 saniye süre ile her bir basamak için 25 mV uygulanmıştır), her bir basamakta damla görüntüsü alınmış ve CAM101 sisteminin yardımı ile analiz edilmiştir (KSV Instruments, Finland). Potansiyel skalası dönüşümü TEA^+'nın tersinir yarı dalga iyon transfer potansiyeli (0.019 V) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler hava ile doyurulmuş çözeltilerde gerçekleştirilmiştir.

4.9. CoAP'nin Yüzey Gerilim Hesabı ve Yüzey Aşırı Konsantrasyonunun Türetilmesi

Arayüzey Gibbs adsorpsiyon eşitliği, daha önce Bölüm 1.6' da türetildiği gibi sabit sıcaklık ve basınçta, CoAP ve protonlanmış CoAP' nin adsorpsiyonu için aşağıdaki gibi yazılabilir. CoAP türü B ile ve protonlanmış CoAP, BH^+ ile gösterilmektedir.

$$
\begin{aligned}
-\mathrm{d}\gamma_{\mathrm{T,P}} &= \sum_i \Gamma_i \mathrm{d}\mu_{\mathrm{i}} \\
&= \Gamma_{\mathrm{H_2O}}\mathrm{d}\mu_{\mathrm{H_2O}} + \Gamma_{\mathrm{Li^+}}\mathrm{d}\overset{\bullet}{\mu}_{\mathrm{Li^+}} + \Gamma_{\mathrm{H^+}}\mathrm{d}\overset{\bullet}{\mu}_{\mathrm{H^+}} + \Gamma_{\mathrm{Cl^-}}\mathrm{d}\overset{\bullet}{\mu}_{\mathrm{Cl^-}} + \Gamma_{\mathrm{DCE}}\mathrm{d}\mu_{\mathrm{DCE}} \\
&\quad + \Gamma_{\mathrm{B}}\mathrm{d}\mu_{\mathrm{B}} + \Gamma_{\mathrm{BO_2}}\mathrm{d}\mu_{\mathrm{BO_2}} + \Gamma_{\mathrm{BO_2H^+}}\mathrm{d}\mu_{\mathrm{BO_2H^+}} + \Gamma_{\mathrm{BA^+}}\mathrm{d}\overset{\bullet}{\mu}_{\mathrm{BA^+}} + \Gamma_{\mathrm{TB^-}}\mathrm{d}\overset{\bullet}{\mu}_{\mathrm{TB^-}}
\end{aligned}
\qquad (4.\ 9)
$$

Eşitlik 4.9'da γ yüzey gerilimini, Γ yüzey aşırı konsantrasyonunu, B, BO_2 ve BO_2H^+ sırasıyla CoAP, $(Co\text{-}O_2)AP$ ve $[(Co\text{-}O_2H)AP]^+$ türlerini göstermektedir. Eşitlik 4.9' daki elektrokimyasal potansiyel terimleri aşağıdaki eşitliklerle verilebilir.

$$
\begin{aligned}
&d\mu_{LiCl} = d\overset{\bullet}{\mu}_{Li^+} + d\overset{\bullet}{\mu}_{Cl^-} \\
&d\mu_{HCl} = d\overset{\bullet}{\mu}_{H^+} + d\overset{\bullet}{\mu}_{Cl^-} \\
&d\mu_{BATB} = d\overset{\bullet}{\mu}_{BA^+} + d\overset{\bullet}{\mu}_{TB^-} \\
&d\mu_{BO_2^-} = d\mu_B + d\mu_{O_2} \\
&d\mu_{BO_2H^+} = d\mu_B + d\mu_{O_2} + d\overset{\bullet}{\mu}_{H^+}
\end{aligned}
\qquad (4.\ 10)
$$

Eşitlik 4.9 yeniden düzenlenirse Eşitlik 4.11 elde edilir.

$$
\begin{aligned}
-d\gamma_{T,P} = {} & \Gamma_{H_2O} d\mu_{H_2O} + \Gamma_{Li^+} d\mu_{LiCl} + \left(\Gamma_{H^+} + \Gamma_{BO_2H^+}\right) d\mu_{HCl} - \left(\Gamma_{Li^+} + \Gamma_{H^+} + \Gamma_{BO_2H^+} - \Gamma_{Cl^-}\right) d\mu_{Cl^-} \\
& + \left(\Gamma_B + \Gamma_{BO_2^-} + \Gamma_{BO_2H^+}\right) d\mu_B + \left(\Gamma_{BO_2^-} + \Gamma_{BO_2H^+}\right) d\mu_{O_2} \\
& + \Gamma_{DCE} d\mu_{DCE} + \Gamma_{BA^+} d\mu_{BATB} - \left(\Gamma_{BA^+} - \Gamma_{TB^-}\right) d\mu_{TB^-}
\end{aligned}
\qquad (4.\ 11)
$$

Her bir fazdaki yük yoğunlukları ve elektronötralite koşulu Eşitlik 4.12 ile verilebilir.

$$
\begin{aligned}
&\sigma = \left(\Gamma_{Li^+} + \Gamma_{H^+} + \Gamma_{BO_2H^+} - \Gamma_{Cl^-}\right) F \\
&\sigma = -\left(\Gamma_{BA^+} - \Gamma_{TB^-}\right) F
\end{aligned}
\qquad (4.\ 12)
$$

Böylece Eşitlik 4.9 yeniden düzenlenirse Eşitlik 4.13 elde edilir.

$$
\begin{aligned}
-d\gamma_{T,P} = {} & \frac{\sigma}{F}\left(d\mu_{TPFB^-} - d\mu_{Cl^-}\right) + \Gamma_{H_2O} d\mu_{H_2O} + \Gamma_{Li^+} d\mu_{LiCl} + \left(\Gamma_{H^+} + \Gamma_{BO_2H^+}\right) d\mu_{HCl} \\
& + \left(\Gamma_B + \Gamma_{BO_2^-} + \Gamma_{BO_2H^+}\right) d\mu_B + \left(\Gamma_{BO_2^-} + \Gamma_{BO_2H^+}\right) d\mu_{O_2} + \Gamma_{DCE} d\mu_{DCE} + \Gamma_{BA^+} d\mu_{BATB}
\end{aligned}
\qquad (4.\ 13)
$$

Eşitlikteki ilk terim elektrokimyasal potansiyelin iki temas noktası arasındaki maruz kalınan voltajı gösterir ve arayüzey boyunca Galvani potansiyel farkıyla ilişkendirilebilir:

$$
\left(d\mu_{TPFB^-} - d\mu_{Cl^-}\right) = F d\Delta_o^w \phi \qquad (4.\ 14)
$$

4.13 ve 4.14 Eşitliklerinin birleştirilmesi ile Eşitlik 4.15 elde edilir.

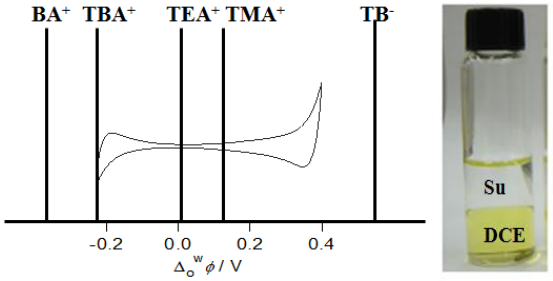
$$-d\gamma_{T,P} = \sigma d\Delta_o^w\phi + \Gamma_{H_2O}d\mu_{H_2O} + \Gamma_{Li^+}d\mu_{LiCl} + \left(\Gamma_{H^+} + \Gamma_{BO_2H^+}\right)d\mu_{HCl} + \left(\Gamma_B + \Gamma_{BO_2} + \Gamma_{BO_2H^+}\right)d\mu_B + \left(\Gamma_{BO_2} + \Gamma_{BO_2H^+}\right)d\mu_{O_2} + \Gamma_{DCE}d\mu_{DCE} + \Gamma_{BA^+}d\mu_{BATB} \quad (4.\ 15)$$

Böylece CoAP türlerinin ($\Gamma_B + \Gamma_{BO_2} + \Gamma_{BO_2H^+}$) yüzey aşırı konsantrasyonu Eşitlik 4.15'den türetilerek Eşitlik 5.23 ile Bölüm 5.4' te kullanılacaktır

4.10. Ortak İyon Tarafından Arayüzey Galvani Potansiyel Farkının Kontrolü: İki Fazlı Reaksiyonlar (Shake-Flask)

Arayüzey polarizasyonu potansiyel uygulanmaksızın iyonların dağılımı ile de kontrol edilebilmekte, bu durum sulu fazda hidrofilik ve organik fazda lipofilik ortak iyon özelliği gösteren tuzların çözülmesiyle sağlanmaktadır. Arayüzey boyunca Galvani potansiyel farkı, ortak iyonun dağılımınına göre Nernst eşitliğiyle hesaplanmaktadır. Şekil 4.7' de gösterildiği gibi farklı ortak iyonlar kullanılmasıyla arayüzeydeki Galvani potansiyel farkı değiştirilebilir. Böylece polarizlenemeyen arayüzey polarizlenebilir hale getirilebilir. Bu metot dışarıdan bir voltaj uygulanmaksızın Galvani potansiyel farkının kimyasal olarak kontrol edilmesini sağlamaktadır (Bölüm 1.4.2).

Şekil 4.7'de gösterildiği gibi su/DCE arayüzeyinde, iki fazda da ortak iyon olarak TB^-, TMA^+, TEA^+, TBA^+ ve BA^+ kullanılarak Galvani potansiyel farkı (sırayla) > 0.59, 0.160, 0.019, -0.225, ve < -0.53 V (Sabela ve ark., 1992) olacak şekilde ayarlanabilmektedir.



Şekil 4. 7 Su/DCE arayüzeyinde çeşitli ortak iyonların kullanılması ile arayüzeyin polarizasyonu

İki fazlı reaksiyonlar 10 ml hacmindeki küçük cam kaplara, eşit hacimlerde ortak iyon (anyon veya katyonlarını) içeren DCE fazı ve asidik su fazının eklenmesiyle (10 mM HCl / 5mM H_2SO_4) gerçekleştirilmektedir. Su ve organik fazları karıştırılıp, fazların birbirinden ayrılması için beklendikten sonra fazlar birbirinden izole edilerek UV-visible absorpsiyon spektrofotometresi ile analiz edilmektedir.

4.11. DCE' de Oksijen/Proton İndirgenme Reaksiyonlarının Standart Redoks Potansiyelleri

4.11.1. Genel Durum

Sulu fazda gerçekleşen O_2 indirgenme reaksiyonlarının redoks potansiyelleri iyi bilinmesine rağmen, organik ortamdaki O_2 indirgenme reaksiyonları bilinmemektedir. Bu yüzden Standard Hidrojen Elektroda (SHE) göre DCE deki çeşitli O_2 indirgenme reaksiyonlarının standart redoks potansiyelleri termodinamik yaklaşımların temeli üzerine hesaplanmıştır (Çizelge 4.1). Öncelikle, genel redoks reaksiyonunu ele alınırsa;

$$\mathrm{O(s)} + ne^- \rightarrow \mathrm{R(s)} \qquad (4.16)$$

Standart Hidrojen Elektroda göre sulu ve organik fazdaki O/R redoks çifti için standart redoks potansiyelleri aşağıdaki şekilde verilebilir (Girault 2004):

$$\left[E^{\ominus}_{\mathrm{O/R}}\right]^{\mathrm{w}}_{\mathrm{SHE}} = \left[\left(\mu^{\ominus,\mathrm{w}}_{\mathrm{O}} - \mu^{\ominus,\mathrm{w}}_{\mathrm{R}}\right) - n\left(\mu^{\ominus,\mathrm{w}}_{\mathrm{H^+}} - \frac{1}{2}\mu^{\ominus}_{\mathrm{H_2}}\right)\right] \Big/ nF \qquad (4.17)$$

$$\left[E^{\ominus}_{\mathrm{O/R}}\right]^{\mathrm{o}}_{\mathrm{SHE}} = \left[\left(\mu^{\ominus,\mathrm{o}}_{\mathrm{O}} - \mu^{\ominus,\mathrm{o}}_{\mathrm{R}}\right) - n\left(\mu^{\ominus,\mathrm{w}}_{\mathrm{H^+}} - \frac{1}{2}\mu^{\ominus}_{\mathrm{H_2}}\right)\right] \Big/ nF \qquad (4.\ 18)$$

Burada $\mu^{\ominus,\mathrm{s}}_{\mathrm{O}}$ (s = o veya w) ve $\mu^{\ominus,\mathrm{s}}_{\mathrm{R}}$ (s = o veya w) sırasıyla O ve R' nin standart kimyasal potansiyellerini göstermektedir. $\mu^{\ominus,\mathrm{w}}_{\mathrm{H^+}}$ ve $\mu^{\ominus}_{\mathrm{H_2}}$ sudaki proton ve gaz fazındaki hidrojenin standart kimyasal potansiyellerini gösterir. Eşitlik 4.17 ve 4.18'den Eşitlik 4.19 elde edilebilir.

$$\begin{aligned}\left[E^{\ominus}_{\mathrm{O/R}}\right]^{\mathrm{o}}_{\mathrm{SHE}} &= \left[E^{\ominus}_{\mathrm{O/R}}\right]^{\mathrm{w}}_{\mathrm{SHE}} + \left[\left(\mu^{\ominus,\mathrm{o}}_{\mathrm{O}} - \mu^{\ominus,\mathrm{w}}_{\mathrm{O}}\right) - \left(\mu^{\ominus,\mathrm{o}}_{\mathrm{R}} - \mu^{\ominus,\mathrm{w}}_{\mathrm{R}}\right)\right] \Big/ nF \\ &= \left[E^{\ominus}_{\mathrm{O/R}}\right]^{\mathrm{w}}_{\mathrm{SHE}} + \left(\Delta G^{\ominus,\mathrm{w}\to\mathrm{o}}_{\mathrm{tr,\,O}} - \Delta G^{\ominus,\mathrm{w}\to\mathrm{o}}_{\mathrm{tr,\,R}}\right) \Big/ nF \end{aligned} \qquad (4.\ 19)$$

Burada $\Delta G^{\ominus,\mathrm{w}\to\mathrm{o}}_{\mathrm{tr,\,O}}$ ve $\Delta G^{\ominus,\mathrm{w}\to\mathrm{o}}_{\mathrm{tr,\,R}}$ sırasıyla, sudan organik faza transfer olan O ve R' nin standart Gibbs enerjilerini göstermektedir. Eşitlik 4.19 organik fazdaki O'türünü R'ye indirgemek için gerekli olan işin, sudaki O'nun R'ye indirgenmesi ve sudan organik faza hem O hem de R'nin transfer olması için gerekli işlerin toplamına eşit olduğunu göstermektedir.

Daha önce Eugster ve ark. (2002) ferrosen türevlerinin redoks potansiyellerini rapor etmişlerdir. Burada ferrosenin redoks potansiyeli (0.64 V) referans alınarak, DCE'deki dekametilferrosen için redoks potansiyeli $\left[E^{\ominus}_{\mathrm{DMFc^+/DMFc}}\right]^{\mathrm{o}}_{\mathrm{SHE}}$ = 0,07 V olarak belirlenmiştir.

Bunun yanında, DCE'de proton indirgenmesi durumunda

$$\mathrm{H^+(s)} + e^- \rightarrow \frac{1}{2}\mathrm{H_2(g)} \qquad (4.\ 20)$$

SHE' a göre sulu (s = w) ve organik fazlardaki (s = o) redox çifti $\mathrm{H^+}\Big/\frac{1}{2}\mathrm{H_2}$ için standart redox potansiyelleri aşağıda belirtilmiştir.

$$\left[E^{\ominus}_{H^+/\frac{1}{2}H_2}\right]^{w}_{SHE} = \left(\mu^{\ominus,w}_{H^+} - \frac{1}{2}\mu^{\ominus}_{H_2}\right)\Big/F = 0 \qquad (4.\ 21)$$

$$\left[E^{\ominus}_{H^+/\frac{1}{2}H_2}\right]^{o}_{SHE} = \left(\mu^{\ominus,o}_{H^+} - \frac{1}{2}\mu^{\ominus}_{H_2}\right)\Big/F \qquad (4.\ 22)$$

Burada $\mu^{\ominus,s}_{H^+}$ (s = o veya w) ve $\mu^{\ominus}_{H_2}$ çözeltideki proton' un ve gaz fazında' ki hidrojenin standart kimyasal potansiyellerini göstermektedir. Eşitlik 4.21 ve 4.22'nin birleştirilmesi ile Eşitlik 4.23 elde edilebilir.

$$\left[E^{\ominus}_{H^+/\frac{1}{2}H_2}\right]^{o}_{SHE} = \left(\mu^{\ominus,o}_{H^+} - \mu^{\ominus,w}_{H^+}\right)\Big/F = \Delta G^{\ominus,w\to o}_{tr,H^+}\Big/F \qquad (4.\ 23)$$

$\Delta G^{\ominus,w\to o}_{tr,H^+}$ sudan organik faza protonun standart Gibbs transfer enerjisidir ve su/DCE ara yüzeyinde 53 kJ mol^{-1}' e eşittir (Sabela ve ark. 1992). Böylece, DCE' deki $\left[E^{\ominus}_{H^+/\frac{1}{2}H_2}\right]^{DCE}_{SHE}$ = 0.55 V olarak tahmin edilebilir, bu sonuç protonun hidrojene indirgenmesinin organik ortamda daha kolay olacağını göstermektedir. Bunun yanında su/DCE arayüzeyinde çalışılırken, DCE fazına protonu transfer etmek için bir enerji gerekmektedir. Eğer protonun sudan DCE'ye transferini kolaylaştıracak bir baz (düşük Gibbs transfer enerjisine sahip) kullanılırsa, bu bir avantaj sağlamaktadır.

4.11.2. $\left[E^{\ominus}_{O_2/O_2^{g-}}\right]^{w}_{SHE}$ Hesaplanması

$O_2^{\bullet-} = O_2^{g-}$ olarak gösterilmiştir.

Çözeltide süperoksit oluşumu durumunda Eşitlik 4.24 yazılır.

$$O_2(g) + e^- \rightarrow O_2^{g-}(s) \qquad (4.\ 24)$$

SHE'ye göre sulu (s = w) ve organik fazdaki (s = o) O_2 /O_2^{g-} redoks çifti için standart redoks potansiyeli;

$$\left[E^{\ominus}_{O_2/O_2^{g-}}\right]^{w}_{SHE} = \left[\left(\mu^{\ominus}_{O_2} - \mu^{\ominus,w}_{O_2^{g-}}\right) - \left(\mu^{\ominus,w}_{H^+} - \frac{1}{2}\mu^{\ominus}_{H_2}\right)\right] \Big/ F \qquad (4.\ 25)$$

$$\left[E^{\ominus}_{O_2/O_2^{g-}}\right]^{o}_{SHE} = \left[\left(\mu^{\ominus}_{O_2} - \mu^{\ominus,o}_{O_2^{g-}}\right) - \left(\mu^{\ominus,w}_{H^+} - \frac{1}{2}\mu^{\ominus}_{H_2}\right)\right] \Big/ F \qquad (4.\ 26)$$

eşitlikleri ile gösterilir. Son eşitliklerdeki $\mu^{\ominus,s}_{O_2}$ (s = o veya w) ve $\mu^{\ominus,s}_{O_2^{g-}}$ (s = o veya w) O_2 ve O_2^{g-}'nin standart redoks potansiyellerini; $\mu^{\ominus,w}_{H^+}$ ve $\mu^{\ominus}_{H_2}$ sudaki proton ve gaz fazındaki hidrojenin standart kimyasal potansiyellerini gösterir. Eşitlik 4.25 ve Eşitlik 4.26'nın düzenlenmesi ile Eşitlik 4.27 elde edilir.

$$\left[E^{\ominus}_{O_2/O_2^{g-}}\right]^{o}_{SHE} = \left[E^{\ominus}_{O_2/O_2^{g-}}\right]^{w}_{SHE} + \left(\mu^{\ominus,w}_{O_2^{g-}} - \mu^{\ominus,o}_{O_2^{g-}}\right)\Big/F = \left[E^{\ominus}_{O_2/O_2^{g-}}\right]^{w}_{SHE} - \Delta G^{\ominus,w\to o}_{tr,O_2^{g-}}\Big/F \qquad (4.\ 27)$$

O_2^{g-}' nin Gibbs transfer enerjisi oksijenin sudaki ($2{,}5\times10^{-4}$ mol dm^{-3}, Pletcher ve Sotiropoulos 1995) ve DCE'deki ($1{,}39\times10^{-3}$ mol dm^{-3}, Lyhring ve Schumpe 1989) çözünürlüğünün bilinmesiyle hesaplanabilmiştir. Sudan DCE'ye moleküler oksijenin Standard Gibbs transfer enerjisi –4,25 kJ mol^{-1}' dir. Born çözücü modeline (Eşitlik 4.28) dayanarak süperoksit anyonunun Gibbs transfer enerjisi, moleküler oksijenin çapının bağ uzunluğuna eşdeğer (120pm) alınması ile 46,3 kJ mol^{-1} olarak hesaplanabilir.

$$\Delta G^{\ominus,w\to o}_{tr,O_2^{-}} = \Delta G^{\ominus,w\to o}_{tr,O_2} + \frac{F^2}{8\pi\varepsilon_0 r_{O_2}}\left(\frac{1}{\varepsilon^{o}} - \frac{1}{\varepsilon^{w}}\right) \qquad (4.\ 28)$$

$\left[E^{\ominus}_{O_2/O_2^{g-}}\right]^{w}_{SHE}$ = –0,330 V olarak bilindiğinde, DCE'de $\left[E^{\ominus}_{O_2/O_2^{g-}}\right]^{DCE}_{SHE} \approx$ –0,81 V değeri elde edilebilir.

4.11.3. $\left[E^{\ominus}_{O_2/H_2O_2}\right]^{DCE}_{SHE}$, $\left[E^{\ominus}_{O_2/H_2O}\right]^{DCE}_{SHE}$ ve $\left[E^{\ominus}_{H_2O_2/H_2O}\right]^{DCE}_{SHE}$ Hesaplanması

Çözeltideki O_2 nin H_2O_2' e iki elektron iki proton indirgenmesi durumunda reaksiyon aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$O_2(g) + 2H^+(s) + 2e^- \rightarrow H_2O_2(s) \qquad (4.\ 29)$$

Su (s = w) ve organik (s = o) fazdaki O_2/H_2O_2 redoks çifti için standart redoks potansiyelleri:

$$\left[E^{\ominus}_{O_2/H_2O_2}\right]^{w}_{SHE} = \left[\left(\mu^{\ominus}_{O_2} + 2\mu^{\ominus,w}_{H^+} - \mu^{\ominus,w}_{H_2O_2}\right) - 2\left(\mu^{\ominus,w}_{H^+} - \frac{1}{2}\mu^{\ominus}_{H_2}\right)\right] \Big/ 2F \qquad (4.\ 30)$$

$$\left[E^{\ominus}_{O_2/H_2O_2}\right]^{o}_{SHE} = \left[\left(\mu^{\ominus}_{O_2} + 2\mu^{\ominus,o}_{H^+} - \mu^{\ominus,o}_{H_2O_2}\right) - 2\left(\mu^{\ominus,w}_{H^+} - \frac{1}{2}\mu^{\ominus}_{H_2}\right)\right] \Big/ 2F \qquad (4.\ 31)$$

olarak yazılır ve böylece aşağıdaki Eşitlik 4.32 elde edilebilir.

$$\begin{aligned}\left[E^{\ominus}_{O_2/H_2O_2}\right]^{o}_{SHE} &= \left[E^{\ominus}_{O_2/H_2O_2}\right]^{w}_{SHE} + \left[\left(\mu^{\ominus,w}_{H_2O_2} - \mu^{\ominus,o}_{H_2O_2}\right) - 2\left(\mu^{\ominus,w}_{H^+} - \mu^{\ominus,o}_{H^+}\right)\right] \Big/ 2F \\ &= \left[E^{\ominus}_{O_2/H_2O_2}\right]^{w}_{SHE} - \left(\Delta G^{\ominus,w\rightarrow o}_{tr,\,H_2O_2} - 2\Delta G^{\ominus,w\rightarrow o}_{tr,\,H^+}\right) \Big/ 2F\end{aligned} \qquad (4.\ 32)$$

Su/DCE arayüzeyinde H_2O_2' in standart Gibbs transfer enerjisi H_2O' nunkine yakın olacağı ve yaklaşık 15,4 kJmol^{-1} (Samec 2009) olarak tahmin edilmektedir. Bunun sonucunda, $\left[E^{\ominus}_{O_2/H_2O_2}\right]^{w}_{SHE}$ = 0,695 V alınmasıyla, DCE' de $\left[E^{\ominus}_{O_2/H_2O_2}\right]^{DCE}_{SHE}$ = 1,165 V olarak elde edilmiştir. Benzer şekilde O_2/H_2O ve H_2O_2/H_2O redoks çiftleri için standart redoks potansiyelleri $\left[E^{\ominus}_{O_2/H_2O}\right]^{DCE}_{SHE}$ = 1,738 V $\left[E^{\ominus}_{H_2O_2/H_2O}\right]^{DCE}_{SHE}$ = 2,312 V olarak hesaplanmıştır.

Çeşitli O_2 indirgenme reaksiyonlarının standart redoks potansiyelleri Çizelge 4.1 de özetlenmiştir. Buradan da görüldüğü gibi DCE fazında oksijenin O_2^{g-}'ye indirgenmesi su fazındakinden çok daha zordur. Ancak ortamda protonun varlığında, protonla birleştirilen oksijen indirgenme reaksiyonlarının organik fazda gerçekleştirilmesi tercih edilmektedir. Örneğin, DCE' de DMFc tarafından oksijenin O_2^{g-}, ye indirgenmesi tercih edilmezken, ortamda protonun varlığında oksijenin indirgenmesi önemli bir şekilde hızlandırılmaktadır.

Reaksiyon	$\left[E^{\ominus}\right]^{W}_{SHE}$ / V	$\left[E^{\ominus}\right]^{DCE}_{SHE}$ / V
$H^+(s)+e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g)$	0,000	0,550
$O_2(g)+e^- \rightarrow O_2^{g-}(s)$	–0,330	–0,81
$O_2(g)+2H^+(s)+2e^- \rightarrow H_2O_2(s)$	0,695	1,165
$O_2(g)+4H^+(s)+4e^- \rightarrow 2H_2O(s)$	1,229	1,738
$H_2O_2(s)+2H^+(s)+2e^- \rightarrow H_2O\ (s)$	1,763	2,312

Çizelge 4. 1 Çeşitli oksijen ve proton indirgenme reaksiyonlarının hesaplanan standart redoks potansiyelleri (Su ve ark., 2010)

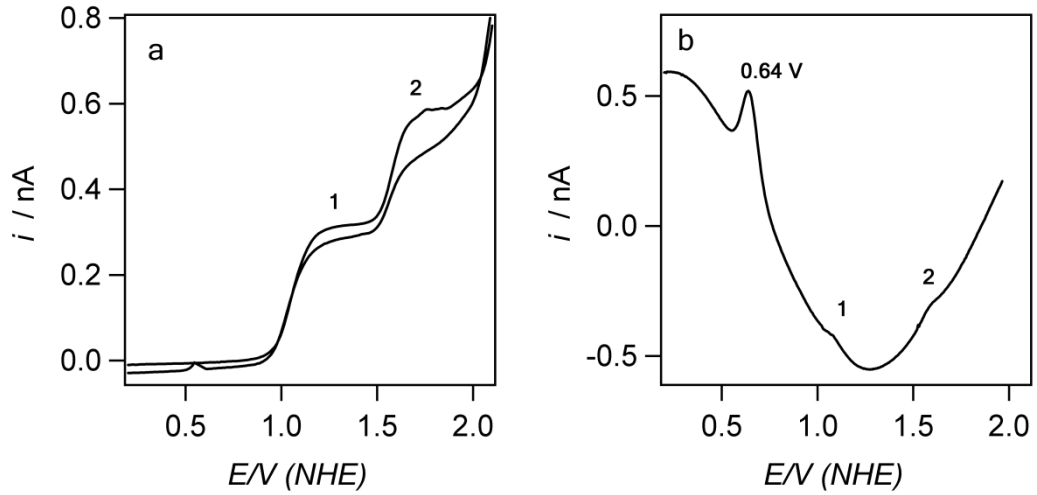
4.12. Dönüşümlü Voltametri ile Porfirinlerin Redox Potansiyellerinin Belirlenmesi

Organik ortamdaki maddelerin redoks potansiyellerinin belirlenmesinde Ferrosenyum/Ferrosen (Fc^+/Fc) redox çifti kalibrasyon amacıyla iç standart olarak kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan Porfirinlerin redox potansiyelleri 3 elektrotlu sistemde belirlenmiş, referans elektrot olarak Ag tel, çalışma elektrodu olarak Pt elektrot (25 μm çaplı Pt mikroelektrot ya da 3mm çaplı pt elektrot), karşıt elektrot olarak Pt tel kullanılmıştır. Potansiyel skalası, iç referans olarak ferrosenin formal redox potansiyeli $\left[E^{\ominus,1,2-\mathrm{DCE}}_{\mathrm{Fc}^+/\mathrm{Fc}}\right]_{\mathrm{SHE}}$=0.64 V alınarak standart hidrojen elektroda göre kalibre edilmiştir. Burada ferrosenle aynı ortamdaki redox çiftlerinin potansiyelleri, 0.64 V referans değeri kullanılarak belirlenmiştir. Aşağıda çalışmalar boyunca kullanılan porfirinlerin redoks potansiyellerinin belirlenmesi ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

4.12.1. CoP' nin Formal Redox Potansiyeli

DCE'de çözülen 50 μM CoP' nin formal redoks potansiyeli, çalışma elektrodu olarak 25 μm çaplı Pt elektrot, pseudo refererans elektrot olarak gümüş tel, karşıt elektrot olarak Pt tel kullanılarak dönüşümlü voltametri ile belirlenmiştir. Destek elektrolit olarak 5mM BATB kullanılmış ölçümlerden önce çözeltiden N_2 gazı geçirilerek ortamdaki O_2 uzaklaştırılmıştır. Şekil 4.8' de gösterilen voltamogramdaki kararlı hal (Steady-state) pikleri Co (II)' nin yükseltgenme basamaklarını göstermektdir.

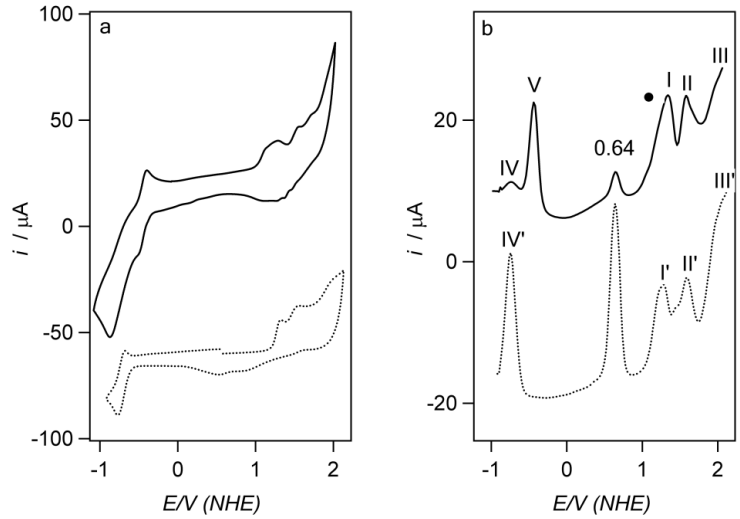
İlk kararlı hal piki Co(II)'nin Co(III)'e ($E_{1/2}$= 1,15 V) yükseltgenme potansiyelini, ikinci pik ise halkanın ilk yükseltgenmesini ($E_{1/2}$= 1,6 V) göstermektedir.



Şekil 4. 8 (a) CoP' nin DCE' deki 0.02 V s^{-1} tarama hızında mikro elektrot kullanılarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı (b) Potansiyel skalasının kalibrasyonu için iç standart olarak ferrosen eklendikten sonra elde edilen Kare dalga voltamogramı

4.12.2. CoFAP' ve CoAP' nin Formal Redoks Potansiyelleri:

CoFAP ve CoAP porfirinlerinin molekül yapıları göz önüne alınırsa, meso pozisyonlarında amino grubu bulundurdukları için, çalışma elektrodu üzerine güçlü bir şekilde adsorpsiyonları gözlenmiştir. Bu sebeple bu moleküllerin redox potansiyellerinin belirlenmesinde mikro elektrotlar kullanılamamıştır. CoFAP ve CoAP' nin redoks potansiyelleri çalışma elektrodu olarak 3 mm çaplı Pt elektrot, karşıt elektrot olarak Pt tel, quasi referans elektrot olarak Ag tel kullanılarak, 3 elektrot konfigürasyonuna sahip bir potansiyostat (PGSTAT 30, Eco-Chemie, Netherlands) kullanılarak tayin edilmiştir. DCE fazında çözülen CoAP ve CoFAP' nin konsantrasyonları 1mM'dır. Destek elektrolit olarak 0,1 M tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat (TBAPF6, ≥ %99) kullanılmıştır. Çözelti ölçümlerden önce N_2 gazı ile doyurularak O_2 ortamdan uzaklaştırılmıştır. Potansiyel skalası iç referans olarak ferrosen ($E_{Fc^+/Fc}$ = 0,64 V) kullanılarak standart hidrojen elektroda göre kalibre edilmiştir. Burada aynı zamanda CoFAP' nin kobalt atomu içermeyen türevi H_2FAP ve CoAP' nin kobalt atomu içermeyen türevi olan H_2AP moleküllerininde aynı şartlar altında dönüşümlü voltametrisi alınarak kıyaslanmıştır.

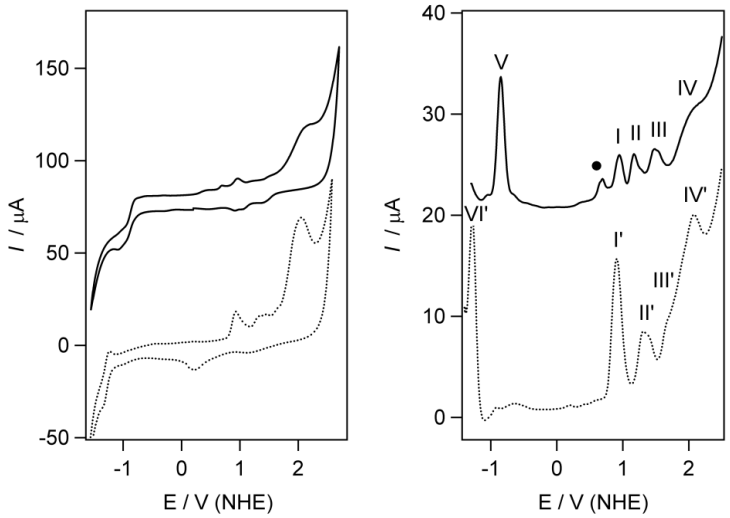


Şekil 4. 9 (a) CoFAP (düz çizgi) ve H_2FAP' nin (noktalı çizgi) DCE' deki 0,1 V s^{-1} tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramları (b) Kare dalga voltamogramları frekans: 8Hz, potansiyel basamağı: 0,01 V, potansiyel yüksekliği: 0,02 V

Şekil 4.9'da gösterildiği gibi CoFAP' nin voltamogramı H_2FAP ile kıyaslandığında, merkezdeki kobalt atomunun ilk yükseltgenmesini (siyah nokta ile gösterilen, Co(III)/Co(II), $E_{1/2}$= 1,21 V) ve indirgenmesini (V ile gösterilen, Co(II)/Co(I), -0,439 V) gösteren iki pik ile farklılaşmaktadır.

CoFAP ve H_2FAP için pik (I ve I') porfirin halkasının birinci yükseltgenmesini ($E_{1/2}$= 1,30 V), pik (II ve II') porfirin halkasının ikinci yükseltgenmesini ($E_{1/2}$= 1,57 V), pik (IV ve IV') porfirin halkasının indirgenmesini ($E_{1/2}$= -0,759 V), en sonda gözlenen tersinmez pik (III ve III') amin grubunun yükseltgenmesini göstermektedir.

Şekil 4.10'da gösterildiği gibi CoAP' nin voltametrisi H_2AP ile kıyaslandığında, 0,69 V ve -0,85 V'da (sırasıyla siyah nokta ve V ile gösterilen) iki farklı pik gözlenmektedir. Bunlar sırasıyla merkezdeki kobalt atomunun ilk yükseltgenme (Co(III)/Co(II)) ve indirgenmesini (Co(II)/Co(I)) göstermektedir. CoAP için diğer pikler I, II, III and IV ve aynı şekilde H_2AP için I', II', III' ve IV halkanın birinci ve ikinci yükseltgenmesini, amin yükseltgenmesini gösterir. VI' ise ilk halka indirgenmesini göstermektedir.



Şekil 4. 10 (a) CoAP (düz çizgi) ve H_2AP' nin (noktalı çizgi) DCE' deki 0,1 V s^{-1} tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramları (b) Kare dalga voltamogramları frekans: 8Hz, potansiyel basamağı: 0,01 V, potansiyel yüksekliği: 0,02 V

Aşağıdaki Çizelge 4.2'de çalışmalarımızda kullanılan porfirinlerin ve ferrosenlerin redoks potansiyelleri özetlenmiştir

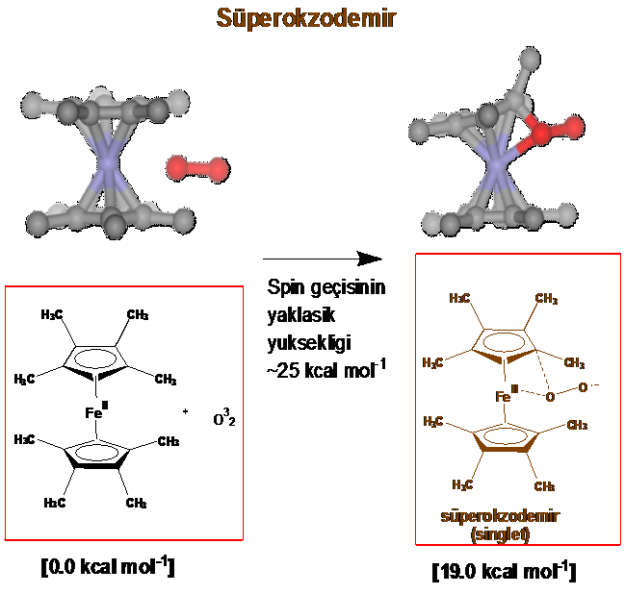
	E_1 (SHE / V)	E_2 (SHE / V)	E_3 (SHE / V)
CoP	1,15	1,6	–
CoAP	0,69	0,94	1,16
CoFAP	1,21	1,33	1,57
H_2FAP	1,30	1,57	–
H_2AP	0,90	1,30	–
FcCA	0,96		
Fc	0,64	–	–
DFc	0,55	–	–
DMFc	0,034	–	–

Çizelge 4. 2 Çalışmalarda kullanılan porfirin ve ferrosen türlerinin redoks potansiyelleri

4.13. Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT, Density Functional Theory) Hesaplamaları

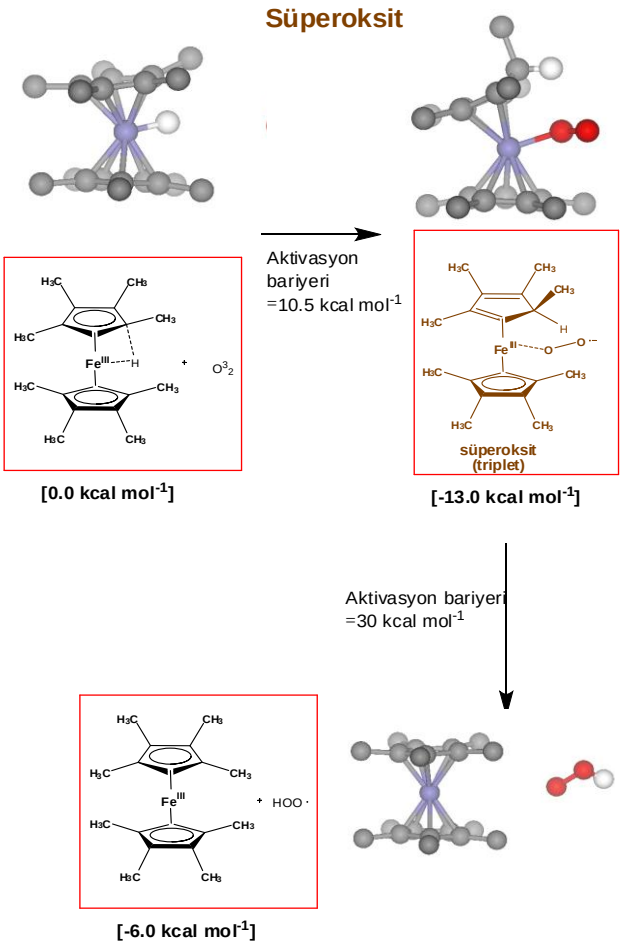
DMFc tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonunun mekanizmasının aydınlatılması için, NWCHem 5.3 programı kullanılarak yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) hesaplamaları (Bylaska ve ark. 2007) gerçekleştirilmiştir (hesaplamalar "Laboratory for Computational Molecular Design, EPFL" enstitüsünde Clemence Corminboeuf tarafından yapılmıştır).

Geçiş metal komplekslerinin enerji ve yapılarını araştırmada kullanılan BP86 fonksiyonu (Becke 1986, Perdew 1986) ile bu komplekslerin aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Bütün geometri optimizasyonları gaz fazında gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda çözücünün etkisi DCE' nin dielektrik sabiti kullanılarak (ε=10.36) COSMO çözücü modeli ile tam olarak test edilmiştir. DMFc tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonu için Şema 5.9'da (Bölüm 5.7) gerçekleşmesi mümkün olan mekanizma dışında alternatif diğer mekanistik yollar burada gösterilmiştir. Ancak önerilen bu mekanizmaların Şema 5.9'da önerilen mekanizmadan daha yüksek aktivasyon enerji bariyerine sahip olacağı bulunmuştur.



Şekil 4. 11 Sıfır noktası doğrulanmış (Zero-point corrected) gaz fazı enerjileri BP86/DZP seviyesinde hesaplanmıştır.

Triplet moleküler oksijenin demir atomu ile koordinasyonu sounucunda oluşan süperokzodemir [DMFc–O_2] kompleks mekanizması, Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Burada protonlanma basamağı daha sonra gerçekleşmektedir. Spin geçişinin yaklaşık yüksekliği (~25 kcal mol^{-1}) bu mekanizmanın endotermik spin-engelli olduğunu göstermektedir.



Şekil 4. 12 Sıfır noktasın doğrulanmış (Zero-point corrected) gaz fazı enerjileri BP86/DZP seviyesinde hesaplanmıştır.

Şekil 4.12'de gösterildiği gibi gerçekleşmesi mümkün olan diğer bir mekanizma da, triplet moleküler oksijenin Fe-H bağına girmesiyle süperoksit ortam türünün [DMFc–O_2H]$^+$ oluşmasıdır. Bu mekanizma da, Şema 5.9'da önerilen mekanizmaya göre yüksek aktivasyon enerjisine sahip olması nedeniyle tercih edilmez.

5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMALAR

5.1. Sıvı/Sıvı Arayüzeylerde Protonla Birleştirilen Oksijen İndirgenme Reaksiyonu: Dekametilferrosen (DMFc) Tarafından Oksijen İndirgenmesi

ITIES'in elektrokimyasal polarizasyonu ile arayüzeyde elektron ve iyon transfer reaksiyonları yürütülebilmekte aynı zamanda arayüzeydeki adsorpsiyon olayları da kontrol edilebilmektedir. Bu yüzden sıvı/sıvı arayüzeyler, biyolojik sistemlerde gerçekleşen heterojen reaksiyonların araştırılması için uygun bir model olarak düşünülmektedir. Örneğin oksijenli solunum organizmalarında yaşam aktiviteleri için ATP sentezlenirken, biyomembranın (ITIES yapısına benzer) bir tarafındaki protonların tüketilmesiyle protonla birleştirilen oksijen indirgenme reaksiyonu gerçekleşmektedir (Boulatov ve ark., 2006).

Daha öncede bahsedildiği gibi şimdiye kadar sıvı/sıvı arayüzeylerde oksijen indirgenme reaksiyonu, dekametilferrosen (DMFc) (Cunnane ve ark., 1995, Su ve ark. 2008, Trojanek ve ark., 2006, 2007), indirgenmiş flavin mononükleotid (FMN) (Suzuki ve ark., 1997b), tetraklorohidrokinon (CQH_2) (Ohde ve ark., 2000) ve fulleren monoanyonu (C_{60}^{-}) (Liljeroth ve ark., 2003) gibi çeşitli elektron vericiler kullanılarak çalışılmıştır.

Tek fazlı sistemlerde ferrosen türevleri tarafından oksijen indirgenme reaksiyonu uzun yıllardır bilinmektedir (Prins ve ark., 1971, Bitterwolf ve Ling 1972). Son zamanlarda, bu reaksiyon iki fazlı sistemlerde de (sıvı/sıvı arayüzey gibi) çalışılmaya başlanmıştır. Polarize su/DCE arayüzeyinde DMFc tarafından oksijen indirgenmesi sonucunda, DCE fazında dekametilferrosenyum ($DMFc^{+}$) ve su fazında hidrojen peroksit (H_2O_2) oluşumu iki fazlı reaksiyonlar (Su ve ark., 2008) ve SECM (taramalı elektrokimyasal mikroskop) kullanılarak (Li ve ark., 2009) tayin edilmiştir.

Bunun yanında su/DCE arayüzeyinde DMFc tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonu üzerine, elektrokimyasal olarak arayüzeyde depolanmış platinyum parçacıkları (Trojanek ve ark., 2006), kobalt tetrafenilporfirin (Trojanek ve ark., 2007, Partovi-Nia ve ark., 2009), metal atomu içermeyen tetrafenilporfirin (Trojanek ve ark., 2009) gibi çeşitli bileşiklerin katalitik etkisi de araştırılmıştır.

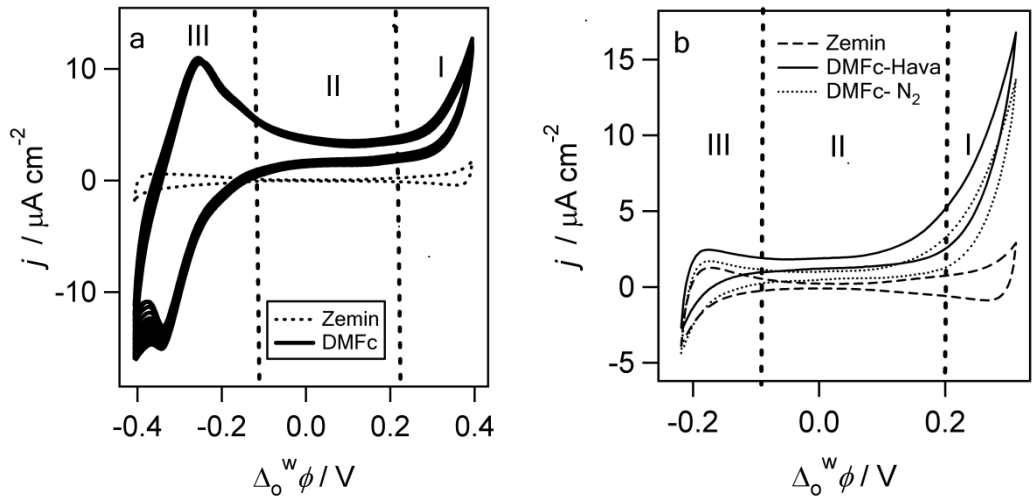
İki fazlı sistemleri kullanmanın başlıca avantajı; oksijen indirgenme reaksiyonuyla oluşan H_2O_2'nin sulu faza ekstrakte olmasıyla, DCE fazındaki ferrosenler ile daha ileri reaksiyon vermesi engellenmektedir. Çünkü H_2O_2 güçlü bir yükseltgeyici olduğu için ferrosen türevlerini hızlı bir şekilde yükseltgeyebilmekte ve bu durum ürün olarak oluşan H_2O_2'nin yok olmasına neden olmaktadır (Lubach ve Drenth 1973, Fomin ve ark., 2007).

Buradaki çalışmamızda su/DCE arayüzeyinde DMFc tarafından O_2 indirgenme reaksiyonu, termodinamik ve elektrokimyasal açıdan ele alınmıştır. Reaksiyon mekanizması elektrot çözelti arayüzeyinde bilinen EC (Elektrokimyasal/Kimyasal) tipi bir reaksiyona benzemektedir. Önerilen EC tipi mekanizma, su/DCE arayüzeyinde DMFc tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonu üzerine, hidrofobik proton iyonoforlar olan 4-Dodesilanilin (DA) ve Trihekzilamin'in (THA) katalitik etkisi araştırılarak incelenmiştir. Burada, su/DCE arayüzeyi boyunca DMFc tarafından yardımlı iyon transferi elektrokimyasal basamağı temsil etmekte; bu basamak voltametride ölçülebilen bir akım sinyalinin gözlenmesine neden olmaktadır. Bu basamağın ardından gelen tersinmez oksijen (veya proton) indirgenme reaksiyonu, kimyasal basamağı göstermektedir. Bu iki basamak protonların sulu fazdan, elektronların DCE'deki DMFc tarafından sağlanmasıyla arayüzeyde birleşmekte ve protonla birleştirilen elektron transfer reaksiyonu (PCET) gözlenmektedir. Ayrıca lipofilik DMFc'nin asidik sulu faza ekstraksiyonuyla, oksijen ile homojen olarak reaksiyon vereceği de gösterilmiştir.

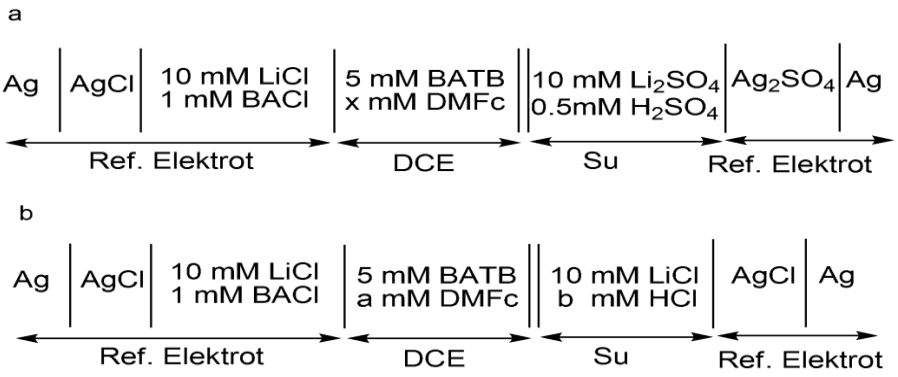
Oksijen indirgenme reaksiyonunun termodinamik dönüşümünden hesaplanan standart redoks potansiyelleri (Çizelge 4.1), bu reaksiyonunun su fazına göre DCE fazında daha çok tercih edildiğini göstermektedir.

5.1.2. DMFc Tarafından ITIES'te Yardımlı Proton Transferi

Oksijenli ortamda su/DCE arayüzeyinde DMFc'nin voltametrik davranışı incelenmiş ve elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 5.1'de gösterilmiştir.



Şekil 5. 1 a) Oksijenli ortamda Hücre 5.1a kullanılarak, DCE fazında DMFc'nin varlığında (Düz çizgiler, x=5, 20 tarama) ve yokluğunda (Noktalı çizgi, x=0) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar b) Hücre 5.1b kullanılarak elde edilen dönüşümlü voltamogramlar; kesikli çizgi (oksijenli ortam): DMFc, DCE fazına eklenmeden önceki voltamogram (a = 0, b = 100), düz çizgi (oksijenli ortam) ve noktalı çizgi (oksijensiz ortam): DMFc, DCE fazına eklendikten sonraki voltamogramları göstermektedir (a = 5, b = 100). Tarama hızı: 0,05 V s^{-1}.



Hücre 5. 1 Şekil 5.1'deki voltamogramların elde edilmesinde kullanılan elektrokimyasal hücreler

Sıvı/sıvı arayüzey boyunca bir potansiyel fark uygulandığı zaman, su ve organik fazda kullanılan destek elektrolitlerin iyonları, Gibbs transfer enerjilerinde bir fazdan diğer faza transfer olmaktadır. Hücre 5.1a'da gösterildiği gibi öncelikle, su ve DCE fazlarında sırasıyla Li_2SO_4 ve BATB destek elektrolitleri kullanılarak potansiyel penceresinin sınırları belirlenmiştir. BA^+ ve TB^- oldukça lipofilik iyonlar oldukları için, potansiyel penceresi, pozitif potansiyellerde H^+'nın (veya Li^+) ve negatif potansiyellerde SO_4^{-2}'nin transferleri ile sınırlanarak -0,4 V / 0,4 V aralığında belirlenmiştir (Şekil 5.1a). Ayrıca Şekil 5.1b'de su fazında Li_2SO_4 yerine LiCl kullanıldığı zaman elde edilen dönüşümlü voltamogramlar kıyaslanmıştır. Bu durumda Cl^- iyonunun transfer potansiyeli SO_4^{-2}' nin transfer potansiyelinden (Cl^- iyonu SO_4^{-2}'den daha hidrofiliktir) daha küçük olduğu için, potansiyel pencerisinin sınırları -0,2 V / 0,4 V olarak belirlenmiştir. Dönüşümlü voltametri ölçümlerindeki potansiyel değerleri, Galvani Potansiyel fark değerlerine TEA^+ katyon transferinin tersinir yarı dalga potansiyeli (0,019 V) kullanılarak dönüştürülmüştür.

Potansiyel penceresinin sınırlarının belirlenmesinden sonra, DCE fazına DMFc'nin eklenmesi ile, zeminin voltamogramına göre üç farklı bölgeye sahip pik gözlenmiştir: Bu bölgeler sinyal I, II, ve III olarak aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

Sinyal I: Pozitif potansiyellerde tersinmez pozitif akım bölgesi

Sinyal II: Potansiyel pencerisinin ortasındaki potansiyelden bağımsız pozitif akım dengesinin gözlendiği bölge

Sinyal III: Negatif potansiyellerde $\Delta_o^w\phi$ = –0,26 V formal potansiyeline sahip akım bölgesi

Sinyal I tersinmez akım bölgesi Şekil 5.1b'de gösterildiği gibi hem oksijenli hem de oksijensiz ortamda, DMFc (lipofilik baz) tarafından sudan DCE' ye yardımlı proton transferini göstermektedir. Bu sinyal ortamdaki oksijenden etkilenmemektedir (oksijenli ve oksijensiz ortamda aynıdır). Aynı zamanda bu sinyal, DMFc' nin sudan DCE'ye proton transfer etmesiyle gerçekleşen, oksijenli ortamda H_2O_2 (Su ve ark., 2008, Li ve ark., 2009) ve oksijensiz ortamda H_2 (Hatay ve ark., 2009b, Bölüm 5.6) oluşumuna neden olan kimyasal reaksiyonlardan da bağımsızdır.

Sinyal II nötral DMFc'nin zamanla sulu faza dağılması ve burada O_2 ile reaksiyonu sonucunda oluşan $DMFc^+$'nın sudan DCE'ye transferini göstermektedir (daha sonra ayrıntılı olarak ele alınacaktır, Bölüm 5.1.8).

Sinyal III DMFc tarafından oksijenin (veya protonun) indirgenmesi reaksiyonuyla oluşan $DMFc^+$ (dekametilferrosenyum) iyonunun transferini göstermektedir. $DMFc^+$ transferinin yarı-pik potansiyel değerinden elde edilen Gibbs transfer enerjisi, 25 $kJmol^{-1}$'dir. Bu yüzden -0,26 V'dan daha pozitif Galvani potansiyel fark değerleri, $DMFc^+$'yı organik fazda tutmak için yeterlidir. Brusova ve ark. (2004) tarafından yapılan bir çalışmada, ferrosenyum katyonunun, H_2O_2 ile reaksiyon vererek $OH^{\cdot}$ oluşturan bir fenton ayıracı olduğu gösterilmiştir. Su/DCE arayüzeyinde, DMFc tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonuyla oluşan H_2O_2, su fazına ekstrakte olmakta, $DMFc^+$ ise DCE fazında kalmaktadır. Böylece, $DMFc^+$ ve H_2O_2'in daha ileri bir reaksiyona girmeleri engellenmektedir.

Şekil 5.1a'da gösterildiği gibi sinyal I'in akım büyüklüğü tarama sayısının artmasıyla önemli ölçüde değişmezken, sinyal III sürekli olarak artmaktadır. Bu durum pozitif bölgede potansiyel taramasıyla proton transferinin (sinyal I) ardından gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucunda (oksijen veya proton indirgenmesi), $DMFc^+$ oluşumunu ve zamanla $DMFc^+$'nın artışını göstermektedir.

Yukarıdaki dönüşümlü voltamogramlar oksijen indirgenmesi reaksiyonunun, su/DCE arayüzeyinde DMFc tarafından yardımlı proton transfer basamağı ile başlatılacağını göstermektedir. Bu durum sinyal I'in, sulu fazın pH'sı ile değişimi tarafından desteklenmiştir (Şekil 5.2). Şekil 5.2'dende görüldüğü gibi sulu fazın pH'nın artması ile sinyal I'in akım büyüklüğü azalmaktadır. Bu durum yüksek pH'da sudaki proton konsantrasyonunun azalması böylece, proton difüzyonunun akımı kontrol eden bir faktör olmaya başlamasıyla açıklanmaktadır. Aynı zamanda, su/DCE arayüzeyi boyunca proton ve lityumun formal iyon transfer potansiyelleri $\Delta_o^w\phi_{H^+}^{\ominus}$ = 0,549 V ve $\Delta_o^w\phi_{Li^+}^{\ominus}$ = 0,591 V olduğu için (Su ve ark., 2004), yüksek pH'da pozitif potansiyel sınırında Li^+ transferi protondan daha önce olmaya başlayacaktır.

5.1.3. DMFc'nin Organik Fazdaki Dağılma Katsayısının Hesaplanması

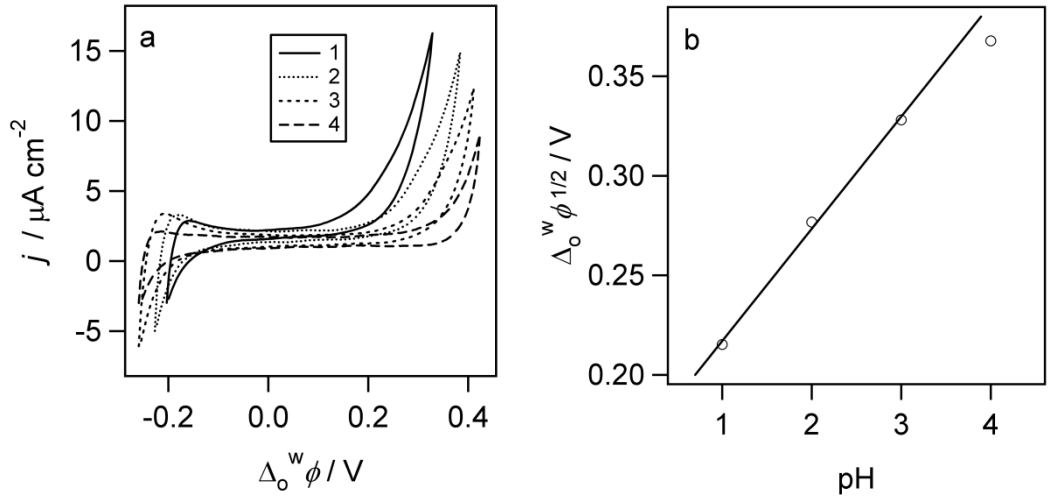
Sıvı/sıvı arayüzey boyunca DMFc tarafından yardımlı iyon (proton) transfer prosesi için Eşitlik 1.46' nın uyarlanmasıyla Eşitlik 5.1b yazılabilir. Burada w sembolü su fazını göstermektedir.

$$DMFc_{(DCE)} + H^{+}_{(w)} \rightarrow DMFcH^{+}_{(DCE)} \quad (5.\ 1a)$$

$$\Delta^{w}_{o}\phi^{1/2}_{DMFcH^{+}} = \Delta^{w}_{o}\phi^{\sigma}_{H^{+}} + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{D_{DMFc}}{D_{DMFcH^{+}}}\right) - \frac{2.303RT}{F}pK_{a} + \frac{2.303RT}{F}pH^{w} \quad (5.\ 1b)$$

Şekil 5.2a DMFc'nin yardımlı proton transfer sinyalinin başlangıç potansiyelinin, birim pH artışı için yaklaşık olarak 60 mV pozitif potansiyele doğru kayacağını göstermektedir. Formal potansiyel olarak, akımın zemini ve eğiminin yaklaşık olarak kesişim noktası alındığında, DCE'deki $DMFcH^{+'}$nın pKa'sı yaklaşık olarak hesaplanabilmektedir (Eşitlik 5.1b).

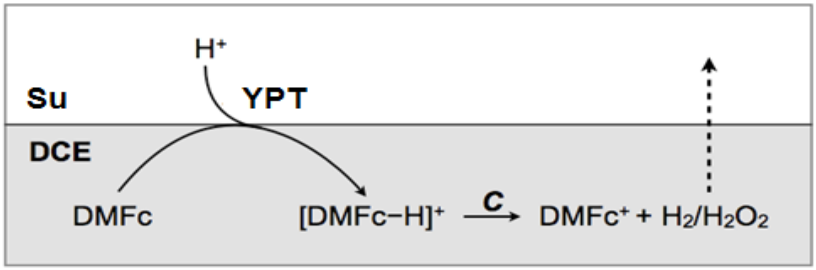
$\Delta^{w}_{o}\phi^{\sigma}_{H^{+}}$ H^{+}'nın transferi için formal transfer potansiyelidir ve 0,55 V olarak bilinmektedir (Sabela ve ark., 1992). D_{DMFc} ve $D_{DMFcH^{+}}$ sırasıyla DCE'deki DMFc ve $DMFcH^{+}$'nın difüzyon katsayılarını göstermektedir ve denklemi basitleştirmek amacıyla eşit kabul edilmiştir. pH^{w} su fazının pH'sıdır. Şekil 5.2b'de gösterildiği gibi $\Delta^{w}_{o}\phi^{1/2}_{DMFcH^{+}}$ ve pH (pH 1'den pH 3'e) arasındaki ilişki 56,4 mV eğimle lineer olarak bulunmuştur. Bu durum arayüzey boyunca tek bir protonun transfer olduğunu göstermektedir. Eşitlik 5.1b'ye göre $DMFcH^{+'}$nın organik fazdaki pKa değeri, yaklaşık olarak 6,58 olarak belirlenmiştir.



Şekil 5. 2 a) Hücre 5.1b kullanılarak DCE fazında DMFc'nin varlığında (a=5) farklı pH'larda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. Tarama hızı 0,05 V s^{-1} b) 7 μA cm^{-2}' deki $\Delta^{w}_{o}\phi^{1/2}_{DMFcH^{+}}$ 'nın pH'a bağlılığı.

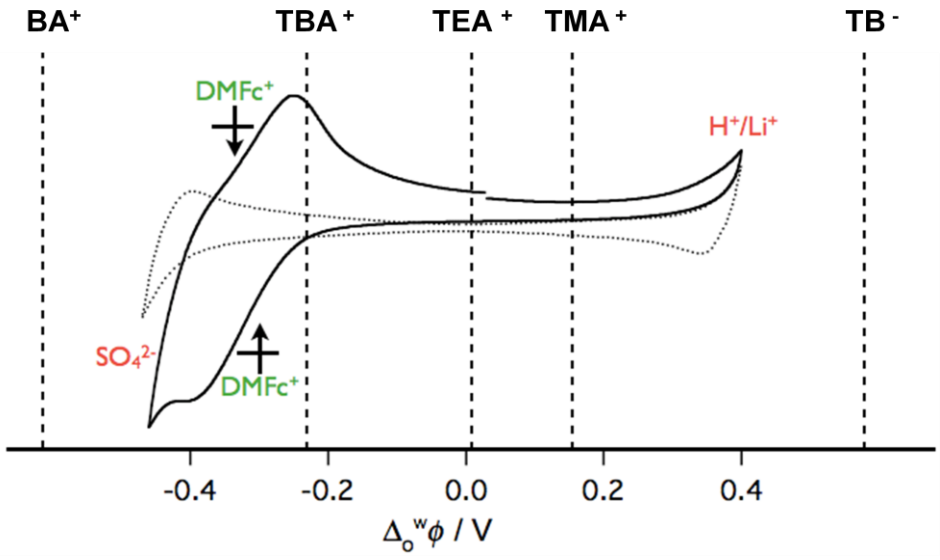
5.1.4. DMFc Tarafından Oksijen İndirgenmesi: Dönüşümlü Voltametri

Deneysel sonuçlar ve teorik hesaplamalara dayanarak, su/DCE arayüzeyinde DMFc tarafından O_2 (veya proton) indirgenmesi için Şema 5.1'de gösterilen reaksiyon mekanizması önerilmiştir. YPT basamağı Eşitlik 5.1a ile tanımlandığı gibi, DMFc tarafından su/DCE arayüzeyi boyunca yardımlı proton transferini gösterir ve C basamağı ise YPT basamağını izleyen O_2 (veya proton) indirgenme reaksiyonudur. C basamağı, DCE'den suya geri proton transferinin olmadığı tersinmez kimyasal reaksiyon olarak düşünülebilir. Bu durumda, Şema 5.1'de gösterildiği gibi oksijen indirgenmesi genel elektrot çözelti arayüzeyindeki EC (Elektrokimyasal-Kimyasal) tipi reaksiyona benzemektedir. YPT basamağı E basamağına eşdeğerdir ve voltametride deneysel olarak gözlenebilen akım sinyaline (sinyal I) neden olur. Bu basamağı izleyen DCE'deki tersinmez O_2 (veya proton) indirgenme reaksiyonu, C basamağını gösterir; bu reaksiyon homojendir ve su/DCE arayüzeyinde herhangi bir yük akışına neden olmamaktadır.



Şema 5. 1 Su/DCE arayüzeyinde DMFc tarafından O_2 (veya proton) indirgenmesinin mekanizması

DMFc tarafından sudan DCE'ye proton transferi ile başlayan oksijen indirgenmesi reaksiyonu ile orta lipofiliseteye sahip dekametilferrosenyum ($DMFc^+$) iyonunun oluştuğu ve bu iyonun elde edilen potansiyel penceresinin sınırları içerisinde transfer ($\Delta_o^w\phi$ = –0,26 V) olduğu daha önce gösterilmiştir (Şekil 5.1a veya Şekil 5.3)



Şekil 5. 3 Dışarıdan voltaj uygulanmasıyla polarizlenen su/DCE arayüzeyinde noktalı çizgi potansiyel penceresinin ve düz çizgi DMFc'nin varlığında (x=5) $DMFc^+$'nın transferini göstermektedir (Hücre 5.1a kullanılmıştır). Bunun yanında su/DCE arayüzeyinin polarizasyonu çeşitli ortak iyonların (TB^-, TMA^+, TEA^+, TBA^+ ve BA^+) kullanılmasıyla da sağlanabilir.

Şekil 5.3 elektrokimyasal olarak ve iki fazda ortak iyon kullanılması ile polarizlenen su/DCE arayüzeyinde, DMFc tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonunu göstermektedir.

Arayüzey polarizasyonunun iyonların dağılımıyla kontrolü, sulu fazda hidrofilik ve organik fazda lipofilik ortak iyon özelliği gösteren tuzların çözülmesiyle sağlanmaktadır. Arayüzey boyunca Galvani potansiyel farkı, ortak iyonun dağılımınına göre Nernst eşitliğiyle hesaplanmaktadır. Bu metot dışarıdan bir voltaj uygulanmaksızın Galvani potansiyel farkının kimyasal olarak kontrol edilmesini sağlamaktadır. Yapılan çalışmalarda bu metodun kullanıldığı deneyler "**İki Fazlı Reaksiyonlar"** olarak ele alınacaktır.

5.1.5. İki Fazlı Reaksiyonlarda Galvani Potansiyel Farkının Hesaplanması

İki fazlı reaksiyonlarda arayüzeydeki Galvani potansiyel farkı, iyonların iki faz arasında dağılımıyla kontrol edilmektedir. Bu potansiyeli hesaplamak için, sistemde bulunan farklı iyonik türler için Nernst eşitliği yazılmaktadır. Örneğin sistemdeki i türü için Nernst eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$\Delta_{\mathrm{o}}^{\mathrm{w}}\phi = \Delta_{\mathrm{o}}^{\mathrm{w}}\phi_{\mathrm{tr,i}}^{\Theta',\mathrm{w}\to\mathrm{o}} - \frac{RT}{z_i F}\ln\frac{c_i^{\mathrm{o}}}{c_i^{\mathrm{w}}} \qquad (5.\ 2)$$

Aynı zamanda, farklı türler için kütle dengesi düşünüldüğünde Eşitlik 5.3 yazılabilir.

$$\frac{V_o}{V_w}c_i^{o,0} + c_i^{w,0} = \frac{V_o}{V_w}c_i^{o} + c_i^{w} \qquad (5.\ 3)$$

Burada $c_i^{w,0}$ ve $c_i^{o,0}$ sırasıyla sulu ve organik fazlara eklenen i türünün başlangıç konsantrasyonlarını göstermektedir. c_i^{w} ve c_i^{o} dengede ki konsantrasyonlar olarak bilinir. $(V_{\mathrm{o}}/V_{\mathrm{w}})$ organik ve sulu faz arasındaki hacim oranını gösterir, daima sabittir ve bu yüzden hesaplamalara katılmayacaktır. Hesaplamalar denge koşulları düşünülerek gerçekleştirilmiştir. Bu yüzden kütle dengesi eşitliğindeki konsantrasyonlar, iyon transfer prosesi için Nernst eşitliğindekiyle aynıdır.

Ayrıca, elektronötralite koşulu yazıldığında aşağıdaki ilişki ortaya çıkar.

$$\sum_i^j z_i c_i^{\mathrm{w}} = 0 \qquad (5.\ 4)$$

Eşitlik 5.2 ve 5.3 birleştirilirse;

$$\sum_i^j z_i \frac{c_{i,\mathrm{total}}}{1+\exp\left[\dfrac{F}{RT}\left(\Delta_{\mathrm{o}}^{\mathrm{w}}\phi - \Delta_{\mathrm{o}}^{\mathrm{w}}\phi_{\mathrm{tr},i}^{\Theta,\mathrm{w}\to\mathrm{o}}\right)\right]} = 0 \qquad (5.5)$$

Eşitlik 5.5 elde edilir. Eşitik 5.5'in çözülmesinden sonra arayüzey potansiyel farkı elde edilebilir. Bununla birlikte, iyonik türlerin hepsi için standart iyon transfer potansiyelinin önceden bilinmesi gereklidir.

BA^+'nın formal standart iyon transfer potansiyeli, Cl^- iyonununkinden 60 mV daha negatif olarak kabul edilmiştir. Benzer şekilde TB^-'nin formal standart iyon transfer potansiyeli, Li^+'dan 60 mV daha pozitif olarak alınmıştır. Bu kabuller makul olarak düşünülmekte, çünkü deneysel olarak BATB (organik faz) ve LiCl (sulu faz) destek elektrolitleri kullanılarak elde edilen dönüşümlü voltamogramlarda, potansiyel penceresinin pozitif ve negatif sınırları, sırasıyla Li^+ ve Cl^-'nin transferi ile sınırlandırılmakta ve BA^+, TB^- iyonlarının transferi daha sonra gerçekleşmektedir.

İki faz arasındaki Galvani potansiyel farkına fazlarda bulunan bütün iyonların dağılımı katkı sağlamakla birlikte, en büyük katkıyı iki fazda ortak olarak kullanılan iyonun dağılımı sağlamaktadır ve arayüzey Galvani potansiyeli bu iyona göre belirlenmektedir. Örneğin fazlarda TB^- ortak iyonunu içeren destek elektrolitlerin seçilmesiyle (Su/DCE fazlarında sırasıyla LiTB/BATB gibi), arayüzeydeki Galvani potansiyel farkı, sistemdeki iyonik türlerin Gibbs transfer enerjileri kullanılarak 0,54 V olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan Galvani potansiyel farkı değerinden, Eşitlik 5.2 ve Eşitlik 5.3'ün uygulanmasıyla iki fazdaki iyonların hepsi için konsantrasyon değerleri elde edilebilir Ayrıca hesaplamalardan Çizelge 5.1'de gösterildiği gibi TB^- iyonunun beraberinde 3,57 mM H^+'yı organik faza taşıdığı da görülmektedir (organik fazda HTB asidi oluşumu sağlanmıştır). Su ve DCE fazlarında ortak iyon olarak TB^- ve TMA^+ kullanıldığı durumlar için, fazlarda bulunan bütün iyonların konsantrasyonları Çizelge 5.1 (TB^- için) ve Çizelge 5.2'de (TMA^+ için) gösterilmiştir.

	c_{H^+} /mM	c_{BA^+} /mM	c_{TB^-} /mM	c_{Li^+} /mM	c_{Cl^-} /mM
Su	6.42	$2.02e^{-21}$	0.052	3.63	10.00
DCE	3.57	5.00	9.94	3.58	$3.02e^{-18}$

Çizelge 5. 1 5mM LiTB / 10mM HCl içeren su fazı ve 5mM BATB içeren DCE fazı temas ettirildikten sonra dengedeki konsantrasyonlar. Su/DCE arayüzeyi boyunca hesaplanan Galvani potansiyel farkı yaklaşık olarak 0,54 V' dur

	c_{H^+} /mM	c_{TMA^+} /mM	c_{TB^-} /mM	c_{Cl^-} /mM
Su	10.00	5.00	$2.58e^{-08}$	15.00
DCE	$2.53e^{-06}$	5.00	5.00	$3.21e^{-11}$

Çizelge 5. 2 5mM TMACl / 10mM HCl içeren su fazı ve 5mM TMATB içeren DCE fazı temas ettirildikten sonra dengedeki konsantrasyonlar. Su/DCE arayüzeyi boyunca hesaplanan galvani potansiyel farkı yaklaşık olarak 0.16 V'dur.

Ayrıca su/DCE arayüzeyinde farklı ortak iyonlar kullanılması durumunda hesaplanan Galvani potansiyel farkı değerleri, Çizelge 5.3'de gösterilmiştir.

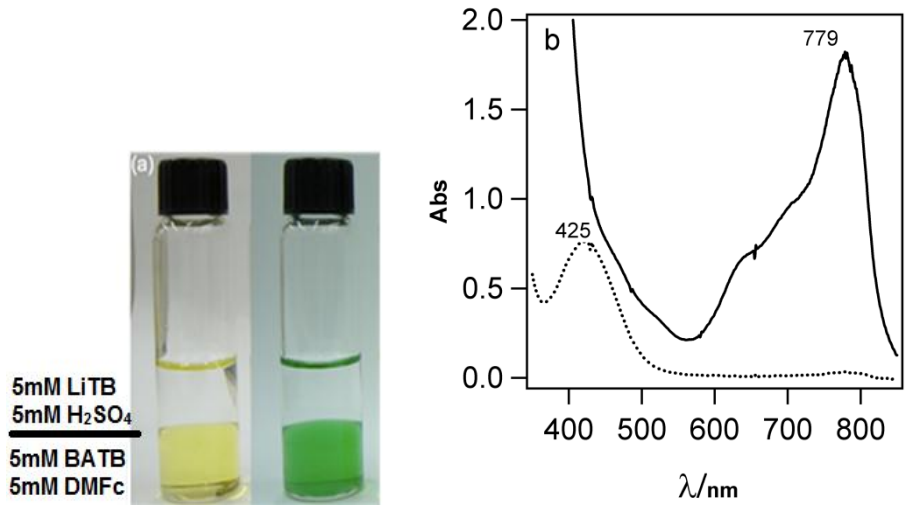
İyon	Karşıt iyon (w)	Karşıt iyon (o)	$\Delta_o^w\phi^\circ$ (V)
TB^-	Li^+	BA^+	0.54
TMA^+	Cl^-	$TPBCl^-$	0.160
TEA^+	Cl^-	ClO_4^-	-0.074
TBA^+	Cl^-	ClO_4^-	-0.23
BA^+	Cl^-	TB^-	-0.753

Çizelge 5. 3 Su/DCE arayüzeyinde farklı ortak iyonlar kullanılması durumunda hesaplanan Galvani potansiyel farkı değerleri (Asidik ortam için sulu fazda 5 mM H_2SO_4 kullanılmıştır).

5.1.6. DMFc Tarafından Oksijen İndirgenmesi: İki Fazlı Reaksiyonlar

Şekil 5.4a'daki iki fazlı reaksiyon, su ve DCE fazında TB^- ortak iyonunun kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. TB^- ortak iyonu su/DCE arayüzeyi boyunca Galvani potansiyel farkını yukarıda belirtildiği gibi, 0,54 V'da sabitlemektedir. DCE'de yeni hazırlanan DMFc çözeltisinin rengi sarıdır (Şekil 5.4a, soldaki cam kap). Bu DCE çözeltisinin üzerine Li_2SO_4 ve H_2SO_4 içeren sulu faz eklenerek 15

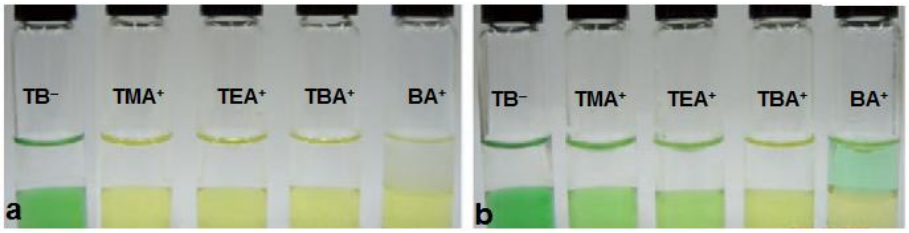
dakika karıştırılıp, 1-2 dakika fazların ayrılması için bekletildikten sonra, DCE fazının renginin yeşile döndüğü, ancak su fazının renksiz kaldığı gözlenmiştir (Şekil 5.4a, sağdaki cam kap). Bu durum DCE'de DMFc tarafından oksijenin indirgenmesi reaksiyonuyla $DMFc^+$ (dekametilferrosenyum) iyonunun oluşumunu göstermektedir. Daha sonra su ve DCE fazları birbirinden ayrılarak, DCE fazının UV-visible spektrumu ölçülmüştür. Şekil 5.4b'de DCE fazının karıştırmadan önceki ve sonraki spektrumları kıyaslanmıştır. DMFc içeren DCE fazının spektrumunda 425 nm de absorpsiyon bandı gözlenirken, iki fazlı reaksiyondan sonra ayrılan DCE fazının spektrumunda ise 425 nm'deki DMFc absorpsiyonunun kaybolduğu ve 779 nm'de $DMFc^+$ iyonunun absorpsiyonunu gösteren yeni geniş bir band ortaya çıktığı gözlenmiştir.



Şekil 5. 4 a) TB^- iyonları tarafından kontrol edilen iki fazlı reaksiyonda DMFc içeren DCE fazı su fazıyla temas ettirildikten hemen sonra (soldaki cam kap) ve iki fazın 15 dakika karıştırılmasından sonraki (sağdaki cam kap) fotoğrafları b) DCE fazının su fazı ile karıştırılmasından önce (….) ve 15 dakika karıştırılıp, DCE fazı ayrıldıktan sonra (─) alınan UV-visible spektrumları.

Şekil 5.5'de gösterildiği gibi her bir cam kap için sulu fazlarda H_2SO_4 ve farklı ortak iyonların hidrofilik tuzlarının (LiTB /TMACl /TEACl /TBACl /BACl) ve DCE fazlarında DMFc ve ortak iyonların hidrofobik tuzlarının (BATB /TMATB /$TEAClO_4$ /TBAClO4/BATB) kullanılmasıyla gerçekleştirilen iki fazlı reaksiyonlar üzerine, Galvani potansiyel farkının etkisi araştırılmıştır.

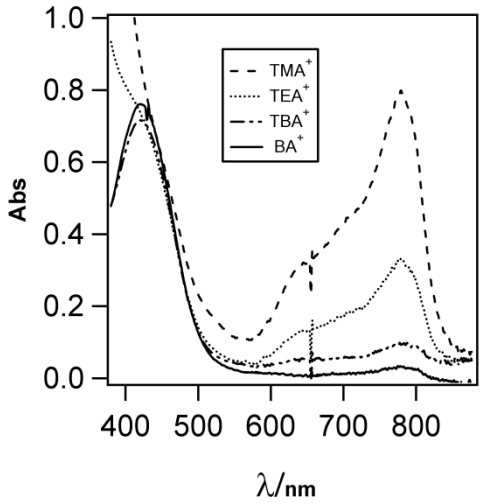
İki fazda da TB^-, TMA^+, TEA^+, TBA^+ ve BA^+ ortak iyonlarının kullanılmasıyla su/DCE arayüzeyi boyunca Galvani potansiyel farkı sırasıyla 0,54; 0,160; 0.019; -0,225 ve < -0,53 V (Sabela ve ark., 1992) olacak şekilde ayarlanmıştır (Şekil 5.3). Şekil 5.5'de gösterildiği gibi DCE fazının renk değişim hızı, $DMFc^+$ iyonunun oluşum hızına göre TB^- > TMA^+> TEA^+> TBA^+ > BA^+ şeklindedir.



Şekil 5. 5 Su/DCE arayüzeyi boyunca Galvani potansiyel farkının farklı ortak iyonlar tarafından (TB^-,TMA^+,TEA^+,TBA^+, ve BA^+) kontrol edilmesiyle fazların a) 5 dakika ve b) 6 saat karıştırılması ile gerçekleştirilen iki fazlı reaksiyonlar

Ortak iyon olarak TB^- kullanıldığı zaman DMFc tarafından oksijen indirgenme reaksiyonunun oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşerek, $DMFc^+$ oluşturduğu görülmektedir. Su ve DCE fazlarında ortak iyon olarak TMA^+, TEA^+, TBA^+ kullanıldığı zaman oksijen indirgenmesi reaksiyonunun daha yavaş bir şekilde (DCE fazının renginin yavaşça sarıdan yeşile dönmesiyle) gerçekleştiği, Şekil 5.5'den gözlenmektedir. Ortak iyon olarak BA^+ kullanılması durumunda ise, DCE fazının rengi sarı kalırken sulu fazın rengi yavaşça yeşile dönmektedir. Bu durum BA^+ ortak iyonu tarafından kontrol edilen deneyde oluşan $DMFc^+$ iyonunun, DCE'den suya transfer olduğunu göstermektedir. Şekil 5.3'de gösterildiği gibi BA^+ iyonu su/DCE arayüzeyi boyunca Galvani potansiyel farkını < -0,53 V'da sabitlemekte ve bu potansiyel $DMFc^+$ transfer potansiyelinden (-0,26 V) daha negatif olduğundan, $DMFc^+$ iyonunun su fazına transferi gözlenmektedir (Su ve ark., 2008).

DMFc tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonu kolorimetrik olarak gözlenebileceği gibi, aynı zamanda UV-visible absorpsiyon spektrofotometresi (Şekil 5.6) ile de gözlenebilmektedir. Şekil 5.5b'deki DCE fazları sulu fazlardan ayrılarak UV-visible absorpsiyon spektrumları ölçülmüştür. Şekil 5.6'dan da açıkça görülebileceği gibi, $DMFc^+$ absorbsiyon şiddeti TMA^+> TEA^+> TBA^+ > BA^+ sırasında kolorimetrik testi doğrular şekilde değişmektedir.

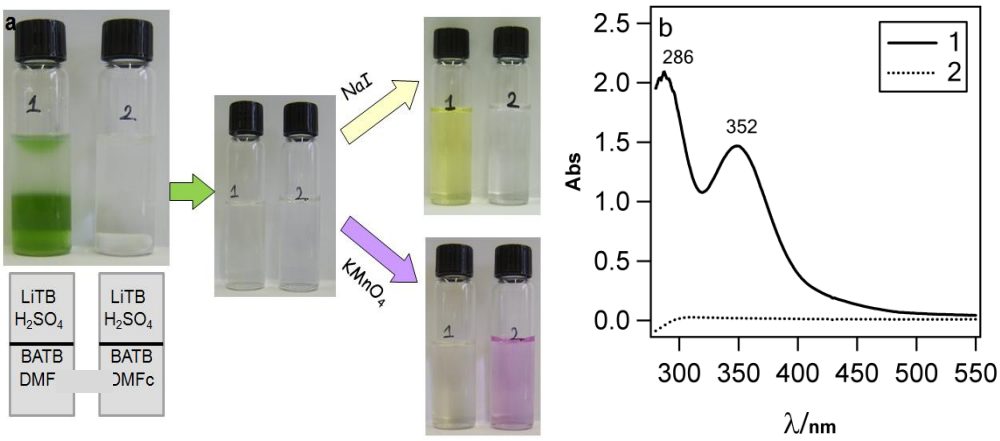


Şekil 5. 6 Çeşitli ortak iyonlar (TMA^+ ,TEA^+ ,TBA^+, BA^+) tarafından kontrol edilen iki fazlı reaksiyondan 6 saat sonra DCE fazlarının UV-visible spektrumları (su ve DCE fazları 6 saat boyunca karıştırılmıştır)

Su/DCE arayüzeyinde farklı transfer potansiyellerine sahip ortak iyonların kullanılmasıyla gerçekleştirilen iki fazlı reaksiyonlar, oksijen indirgenme reaksiyonunun su fazından DCE fazına protonun transferine bağlı olarak homojen ya da heterojen olarak gerçekleşebileceğini göstermektedir. Protonun formal transfer potansiyeli 0,55 V olarak bilinmektedir. TB^- iyonları 0,54 V'da sulu fazdan organik faza transfer oldukları için, sulu fazdaki protonlarıda beraberinde sürükleyerek proton pompası olarak rol oynarlar (Çizelge 5.1'de hesaplandığı gibi TB^- iyonu DCE fazına transfer olurken, beraberinde 3,57 mM protonuda DCE fazına taşımaktadır). Bunun sonucunda DMFc tarafından protonla birleştirilen oksijen indirgenme reaksiyonu, homojen olarak DCE fazında hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir.

Transfer potansiyeli daha düşük olan ortak iyonların (TMA^+, TEA^+, TBA^+, BA^+) kullanılması durumunda ise, proton transferinin olmaması nedeniyle, DCE'deki DMFc tarafından oksijen indirgenme reaksiyonu heterojen olarak daha yavaş bir şekilde gerçekleşmektedir. Örneğin TMA^+ iyonu TB^-'den sonra en yüksek transfer potansiyeline sahip iyondur ve Çizelge 5.2'de TMA^+ iyonunun kullanılmasıyla DCE fazına eser miktarda proton transferi gerçekleşmektedir. Bu durum, iki fazlı sistemde Galvani transfer potansiyel farkın etkisini açıkça göstermektedir.

5.1.7. Oksijenin İndirgenmesi Reaksiyon Ürünleri: H_2O_2'in Tayini



Şekil 5. 7 a) Çalışmada H_2O_2 tayininde kullanılan kolorimetrik metotlar b) NaI ile titrasyon metodu sonucunda elde edilen sulu fazların UV-visible spektrumları

DMFc tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonu sonucunda oluşabilecek olan H_2O_2 iki yolla tayin edilebilir. Şekil 5.7a'da gösterildiği gibi 1 numaralı cam kap, DCE fazında DMFc içermekte; 2 nolu cam kapta ise DMFc bulunmamaktadır. İki fazlı reaksiyon sonrasında cam kaplardaki su fazları DCE fazlarından ayrılmıştır. 1 nolu cam kapta O_2'nin DMFc tarafından indirgenmesi sonucunda oluşabilecek olan H_2O_2'i tayin etmek için, iki farklı yöntem kullanılmıştır.

Eğer 1 ve 2 nolu sulu çözeltilere 0,1M NaI (29.98 mg, aşırı) eklenirse, H_2O_2 içeren çözeltinin renginin renksizden, açık sarıya değiştiği gözlenmiştir. Burada Reaksiyon 5.5'e göre, H_2O_2 güçlü bir yükseltgeyici olduğu için iyodürü (I^-) triiyodata (I_3^-) yükseltgeyebilmekte; I_3^- açık sarı bir renk göstermekte ve UV-visible absorbsiyon spektrofotometresi ile tayin edilebilmektedir. Ayrıca Şekil 5.7b'de gösterildiği gibi çözeltide I_3^-'nin varlığında, UV-visible absorpsiyon spektrofotometresinde λ_{max}= 286 nm ve λ_{max}=352 nm'de iki keskin absorpsiyon bandı gözlenebilmektedir.

$$H_2O_2 + 2H^+ + 3I^- \rightarrow 2H_2O + I_3^- \qquad (5.\ 5)$$

ε_{max} değeri $2{,}76\times10^{4}$ $M^{-1}cm^{-1}$ alınarak (Rahn ve ark., 2003) I_3^- konsantrasyonu, dolayısıyla oluşan H_2O_2 miktarı hesaplanabilmektedir. Burada, DCE fazında oluşan $DMFc^+$'ya göre hesaplanan H_2O_2 miktarı az olabilmektedir. Bu durum H_2O_2'in DCE fazından su fazına dağılım oranının az olmasından, ya da DMFc'nin oluşan H_2O_2 ile reaksiyon vermesiyle H_2O_2'in H_2O'ya indirgenmesinden kaynaklanmakta olduğu öne sürülmüştür. Bu etkileri araştırmak için bazı deneyler yapılmış ve su fazında bulunan H_2O_2'in DCE fazına transferinin ihmal edilebilecek derecede az olduğu tespit edilmiştir (Su ve ark., 2008).

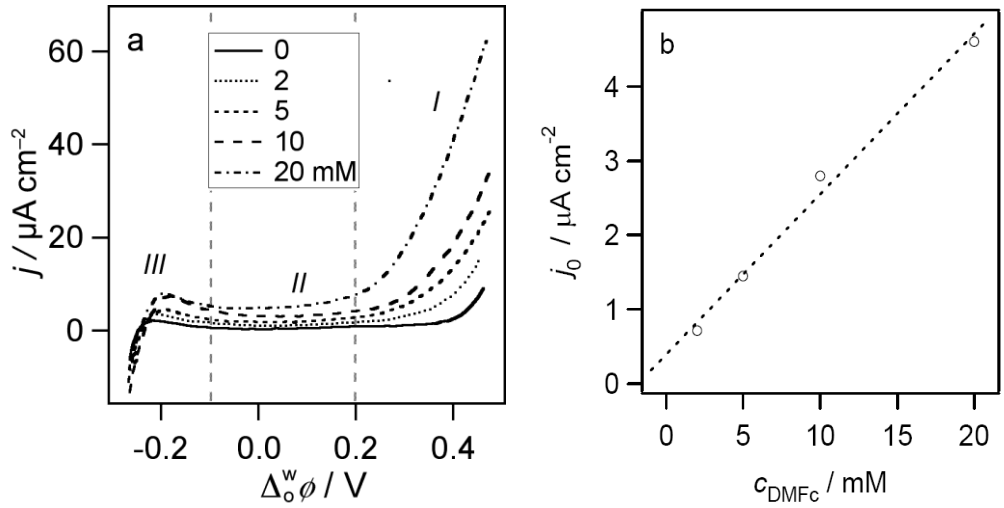
Oluşan H_2O_2 miktarının düşük olmasının nedeni büyük çoğunlukla, DMFc tarafından H_2O_2'in yeniden indirgenmesiyle H_2O ve $DMFc^+$ oluşumundan kaynaklandığı varsayılmaktadır. H_2O_2 asidik çözeltide güçlü bir yükseltgeyicidir ve DMFc'yi hızlı bir şekilde $DMFc^+$'ya yükseltgeyebilir (Fomin ve ark., 2007). Su ve ark. (2008) DMFc'nin konsantrasyonuna göre yaklaşık %40'lık bir verimle H_2O_2 oluşacağını tespit etmişlerdir.

Oluşan H_2O_2'i tayin etmenin diğer bir yolu ise, sulu çözeltilerin $KMnO_4$ ile titre edilmesidir. Reaksiyon 5.6'ya göre oluşan H_2O_2, potasyum permanganat ile reaksiyona girerek Mn^{+2} ve O_2 vermektedir. Böylece Şekil 5.7a'da gösterildiği gibi H_2O_2 içeren 1 nolu cam kabın içerisine eklenen permanganatın rengi dönüm noktasına kadar sürekli olarak kaybolmaktadır. Oysa 2 nolu cam kapta herhangi bir reaksiyon gerçekleşmediği için (H_2O_2 içermediği için), eklenen permanganat rengini korumaktadır.

$$5\ H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6\ H^+ \rightarrow 2\ Mn^{+2} + 5O_2 + 8\ H_2O \qquad (5.\ 6)$$

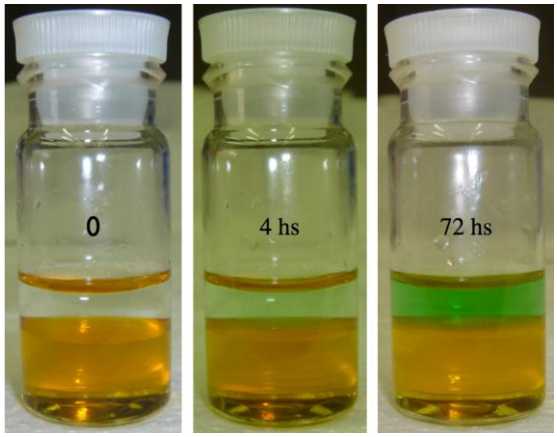
5.1.8. Su/DCE Arayüzeyinde DMFc'nin Dağılması

Burada Şekil 5.1'de sinyal II ile gösterilen potansiyel penceresinin ortasındaki potansiyelden bağımsız ve sabit olan akım dengesi deneysel olarak araştırılmıştır. Bu akım dengesinin pozitif yanı sudan organik faza pozitif yük transferini göstermekte ve büyüklüğü DCE'deki DMFc konsantrasyonunun artması ile lineer olarak artmaktadır (Şekil 5.8).



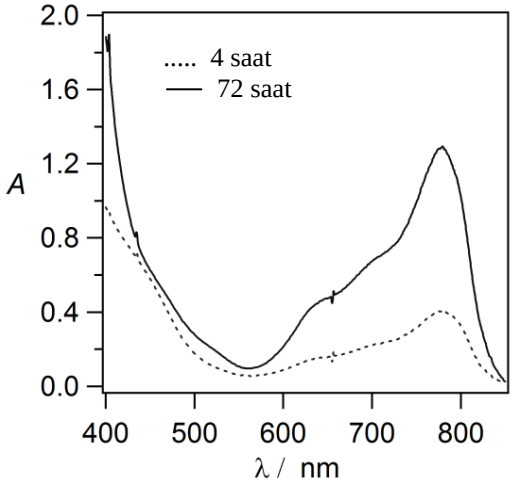
Şekil 5. 8 a) DCE'de farklı konsantrasyonlardaki DMFc'nin Hücre 5.1b ile elde edilen voltamogramları (a= 0, 2, 5, 10 ve 20, pH 2). Tarama 0,02 V s^{-1}, tarama hızında soldan başlatılmıştır. b) 0,0 V'daki elektrik akımınının DMFc konsantrasyonu üzerine bağımlılığı

Bu akım dengesinin kaynağını araştırmak için, elektrokimyasal ve kimyasal kontrol (ortak iyon kullanmaksızın) olmaksızın iki fazlı deneyler gerçekleştirilmiştir. Burada Şekil 5.9'da gösterildiği gibi, 50 mM DMFc içeren konsantre DCE çözeltisi 5:2 (V/V, DCE/su) hacim oranındaki asidik sulu çözelti (HCl ile pH 2'ye ayarlanmıştır) ile temas ettirilmiştir. Sulu fazın renginin zamanla dahada yeşile döndüğü gözlenmiştir.



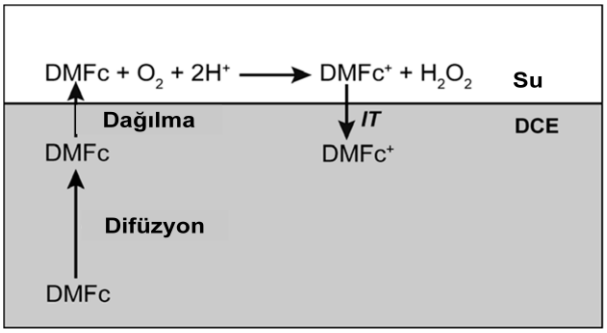
Şekil 5. 9 Elektrokimyasal ve kimyasal kontrol olmaksızın gerçekleştirilen iki fazlı reaksiyonların zamanla değişimi. 50 mM DMFc içeren 5 ml DCE çözeltisi 2 ml sulu çözelti ile temas ettirilmiştir (HCl ile sulu fazın pH'sı 2'ye ayarlanmıştır)

Şekil 5.10'da gösterilen sulu fazların UV-visible spektroskopisi ölçümleri 779 nm deki karakteristik absorpsiyon bandı ile sulu fazda $DMFc^+$'nın oluşumunu göstermektedir ve bu bandın şiddetinin zamanla arttığı gözlenmektedir. Su/DCE arayüzeyi elektrokimyasal olarak polarlanmadığı ve fazlar ortak iyon içermediği için, sudan DCE'ye proton transferi gerçekleşmemektedir.



Şekil 5. 10 Şekil 5.9'da gösterilen cam kaplardaki sulu çözeltilerin UV-visible absorpsiyon spektrumları.

Burada önerilen mekanizma Şema 5.2'de gösterilmiştir. Buradan da görüldüğü gibi DMFc'nin sulu faza dağılması ve sulu fazda bulunan O_2 ile reaksiyona girmesi ile, H_2O_2 ve $DMFc^+$ oluşmaktadır. Oluşan $DMFc^+$'nın sudan organik faza geri transferi IT basamağıyla gösterilmiş; bu basamak elektrokimyasal polarizasyon altında, dönüşümlü voltametride karalı hal difüzyon akımının (pozitif akım dengesinin) gözlenmesine neden olmuştur. Gerçekten de daha önceki araştırmalarda sıvı/sıvı arayüzeyde ferrosen ve hekzasiyanoferrat arasındaki elektron transferi reaksiyonunun, aynı yolla gerçekleştiği bulunmuş; sulu faza ferrosenin dağılması ile arayüzeyin sulu tarafında hekzasiyanoferrat(III) ile homojen olarak reaksiyon verdiği gözlenmiştir (Hotta ve ark., 2003).



Şema 5. 2 DMFc' nin sulu faza dağılması ve sulu fazda bulunan O_2 ile reaksiyona girmesi ile H_2O_2 ve $DMFc^+$ oluşumunu göstermektedir.

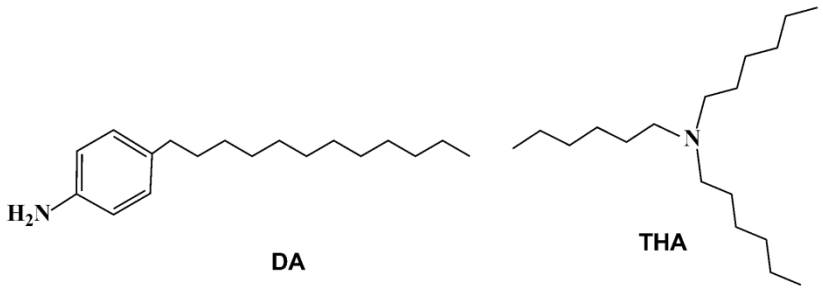
Sulu fazdaki DMFc ve O_2/H^+ arasındaki reaksiyonun hızlı olacağı kabul edilirse, sudaki $DMFc^+$ oluşumu organik fazdan arayüzeye DMFc'nin varış hızı ile kontrol edilmektedir.

Kararlı hal difüzyon akımı DMFc konsantrasyonu ile artmakta ve bu durum reaksiyonun oksijen veya proton sağlanmasıyla sınırlı olmadığını göstermektedir. Arayüzeyin sulu tarafında $DMFc^+$'nın sürekli artışı, DMFc'nin difüzyonu ile sınırlı reaksiyon olarak düşünülerek, DMFc için difüzyon akısı aşağıda verilen Fick'in birinci yasasına göre yazılabilmektedir. δ fazdaki difüzyon tabakasının kalınlığını gösterir ve D difüzyon katsayısıdır.

$$j = -D^{o}_{DMFc}\frac{c^{o,\infty}_{DMFc} - c^{o,0}_{DMFc}}{\delta} \approx -D^{o}_{DMFc}\frac{c^{o,\infty}_{DMFc}}{\delta} \qquad (5.\ 7)$$

5.1.9. DMFc Tarafından Oksijen İndirgenmesi Reaksiyonu Üzerine Proton İyonoforların Katalitik Etkisi

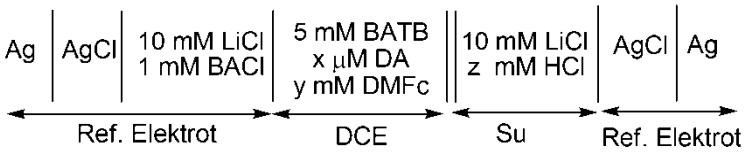
Şema 5.1'deki proton transfer basamağının DMFc tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonu üzerine etkisini araştırmak için, DCE fazında çeşitli proton iyonoforlar kullanılarak, su fazından DCE fazına proton transferinin kolaylaştırılması (daha düşük potansiyellerde gerçekleştirilmesi) sağlanmıştır. Bu amaçla Şema 5.3'de molekül yapıları gösterilen hidrofilik bir amino grubuna sahip 4-Dodesilanilin (DA) ve azot atomu içeren Trihekzilamin (THA) kullanılmıştır. Aşağıda bu proton iyonoforlar tarafından gerçekleştirilen yardımlı proton transferleri ve katalitik etkileri, ayrıntılı olarak incelenmiştir.



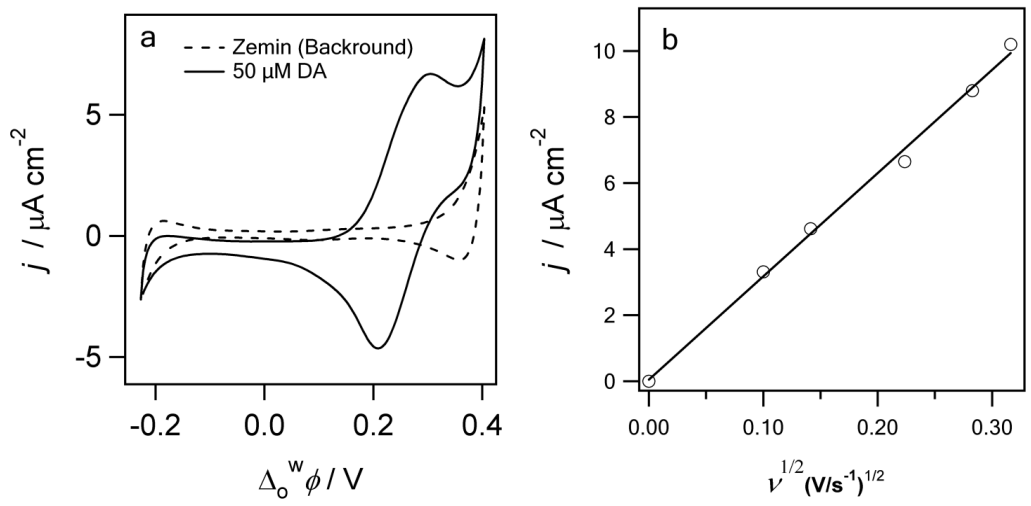
Şema 5. 3 Çalışmada kullanılan DA ve THA'in molekül yapıları

5.1.9.1. 4-Dodesilanilin (DA)'in Yardımlı Proton Transferi

DA molekülü yapısında bulundurduğu amino grubu sayesinde, su fazından DCE fazına proton transferini kolaylaştırmaktadır. DCE fazında DA kullanılmadan önce proton transferi potansiyel penceresinin pozitif sınırında gerçekleşmektedir ($\Delta_o^w \phi_{H^+}^{o'}$ = 0,55 V (H^+'nın formal transfer potansiyeli)). Ancak, DA kullanılması ile proton transferi daha düşük galvani potansiyel farkında gözlenebilmektedir (0,22 V) (Velazquez ve Schiffrin 2004) .



Hücre 5. 2 Şekil 5.11'in elde edilmesinde kullanılan elektrokimyasal hücre



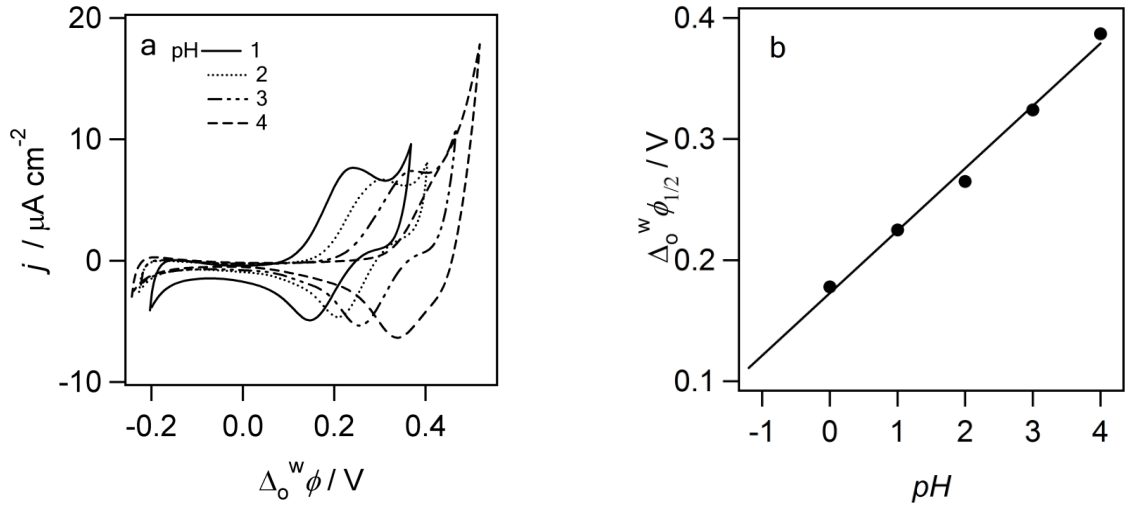
Şekil 5. 11 a) Hücre 5.2 kullanılarak DCE'de DA'in varlığında ve yokluğunda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (Hücre 5.2: x = 50, y = 0, z = 10). Tarama hızı 0,05 V s^{-1} b) Su/DCE arayüzeyinde DA tarafından yardımlı proton transferi için pik akımının tarama hızının karekköküne bağlılığı

DA'in su/DCE arayüzeyindeki dönüşümlü voltamogramı (Şekil 5.11a), 0,22 V formal Galvani potansiyel farkında tersinir yardımlı proton transfer piki göstermektedir. Burada ileri ve geri pik potansiyelleri arasındaki farkın yaklaşık 60 mV olduğu görülmekte, bu durum DA tarafından sudan DCE'ye bir protonun (bir tek yük) transfer olduğunu göstermektedir. Şekil 5.11b'de ileri yöndeki pik akımının tarama hızının karekköküyle lineer olarak değiştiğini, ve böylece proton transferinin difüzyon kontrollü bir proses olduğunu önermektedir. Randles-Sevcik eşitliğine göre pH 2 için difüzyon katsayısı $5{,}42.10^{-6}$ $cm^2.s^{-1}$ olarak hesaplanmıştır

Ayrıca Şekil 5.12a'da gösterildiği gibi pH ile formal potansiyelin değişimi voltametrik olarak incelendiğinde, yaklaşık olarak 60mV/pH (tek yüklü türlerin transfer (burada proton) olduğunu gösterir) olduğu bulunmuştur.

Daha önce verilen Eşitlik 1.46'nın DA tarafından yardımlı proton transferine uyarlanmasıyla elde edilen Eşitlik 5.8'e göre, pH ve yarı dalga Galvani potansiyel farkı arasındaki ilişkinin, lineer olduğu gözlenmiştir (Şekil 5.12b). Yarı dalga potansiyellerinin pH'a bağımlılığından elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktasından, protonlanmış DA'nin organik fazdaki dağılma sabiti yaklaşık olarak 6,4 olarak hesaplanmıştır ($\Delta_o^w \phi_{H^+}^{o'}$ = 0,55 V).

$$\Delta_o^w \phi_{1/2} = \Delta_o^w \phi^{0'}{}_{AH_3^+} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{D_{AH_2}}{D_{AH_3^+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_a^o}{c_{H^+}^w} \qquad (5.\ 8)$$

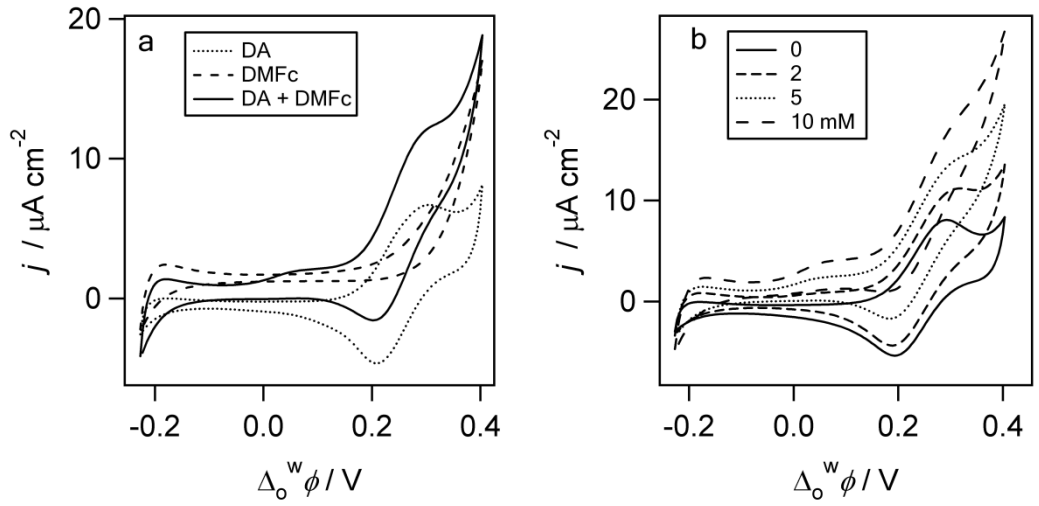


Şekil 5. 12 a) Hücre 5.2 kullanılarak farklı pH değerlerinde DCE'de DA'in varlığında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (Hücre 5.2 x = 50, y = 0), tarama hızı 0,05 V s^{-1} b) Yarı dalga potansiyellerinin pH'a bağımlılığı

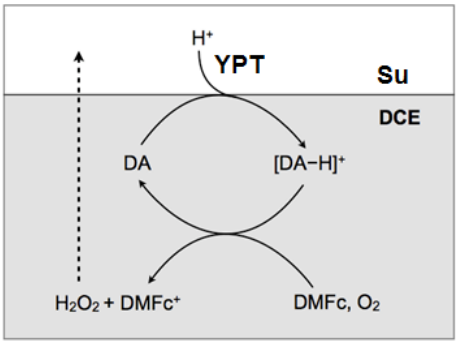
5.1.9.2. 4-Dodesilanilin' in Katalitik Etkisi: Dönüşümlü Voltamogram

Şekil 5.13'de görüldüğü gibi ortamda hem DMFc hem de DA bulunduğu zaman, sudan DCE'ye DA tarafından yardımlı proton transfer anodik akımı görünür bir şekilde artmıştır. Ayrıca DMFc konsantrasyonunun artmasıyla anodik pik

artarken, katodik pik DCE'den suya geri proton transferinin olmaması nedeniyle tamamen kaybolduğu gözlenmiştir (Şekil 5.13b). Bu özellik Şema 5.4'de gösterildiği gibi DCE'de DMFc tarafından oksijen indirgenmesiyle, DAH^+'dan DA'nin rejenerasyonunu gösterir ve böylece yardımlı proton transfer akımının artışı gözlenir. Burada DA, DMFc'nin protonlanması için sudan DCE'ye protonları taşıyarak etkili bir faz transfer katalizörü olarak rol oynamaktadır.



Şekil 5. 13 a) Hücre 5.2 kullanılarak DCE fazında sadece DMFc (x = 0, *y* = 5, z = 10, kesikli çizgi), sadece DA (x = 50, *y* = 0, z = 10, noktalı çizgi) ve hem DMFc hem de DA (x = 50, *y* = 5, z = 10, düz çizgi) kullanılarak elde edilen voltamogramlar. b) DCE'de farklı konsantrasyonlarda DMFc ve DA'nin varlığında elde edilen voltamogramlar (Hücre 5.2: *x* =50, *y* = 0, 2, 5, 10, pH 2).Tarama hızı 0.05 V s^{-1}

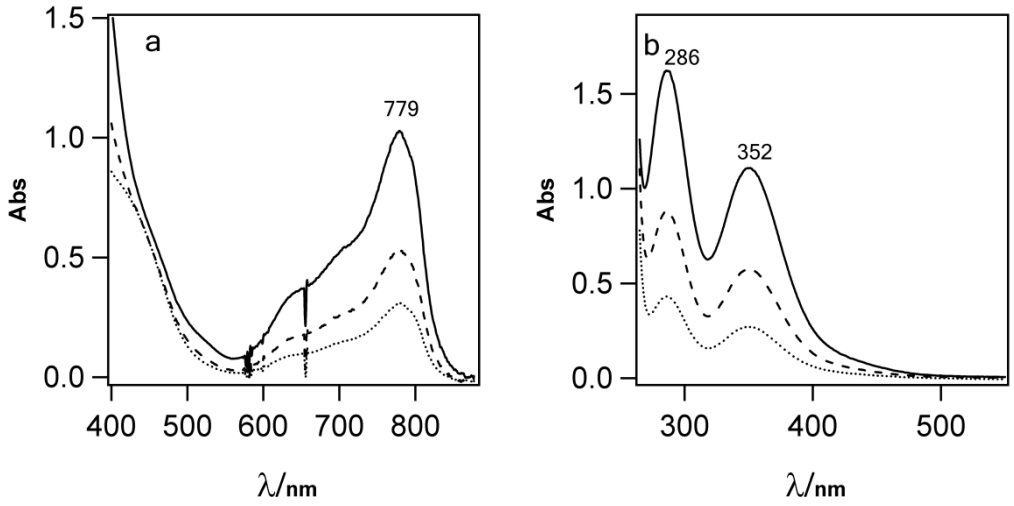


Şema 5. 4 Faz transfer katalizörü DA kullanılarak DMFc tarafından oksijenin indirgenmesinin mekanizması

5.1.9.3. 4-Dodesilanilin'in Katalitik Etkisi: İki Fazlı Reaksiyonlar

DA'in katalitik etkisi, arayüzey polarizasyonunun voltametrik olarak sağlanmasıyla incelenebildiği gibi, "iki fazlı reaksiyonlar" kullanılarak da incelenebilir. Şekil 5.11a'da gösterildiği gibi, sudan DCE'ye DA tarafından yardımlı proton transferi 0,22 V'da gerçekleşmektedir. Su ve DCE fazlarında TMA^+ ortak iyonunun kullanılmasıyla, arayüzey boyunca Galvani potansiyel farkı 0,22 V'da sabitlenmiştir. Şekil 5.14a'da gösterildiği gibi, DCE'de hem DA hem de DMFc'nin varlığında, 779 nm'de gözlenen $DMFc^+$ absorpsiyon bandı, DCE'de sadece DMFc'nin varlığında gözlenen absorpsiyon bandından çok daha güçlüdür ve absorpsiyon bandı şiddeti DA konsantrasyonunun artması ile artmaktadır.

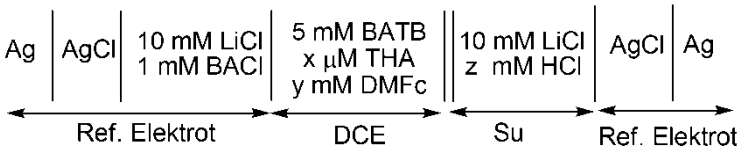
Ayrıca iki fazlı reaksiyon sonucunda ayrılan sulu fazlardaki H_2O_2, sulu fazların NaI ile titre edilmesiyle 286 nm ve 352 nm'de H_2O_2 varlığını gösteren iki absorpsiyon bandının gözlenmesiyle tayin edilmiştir. Hem DA hem de DMFc'nin varlığındaki H_2O_2 miktarı, sadece DMFc'nin varlığındaki H_2O_2 miktarından çok daha fazla olduğu Şekil 5.14b'de gösterilmektedir.



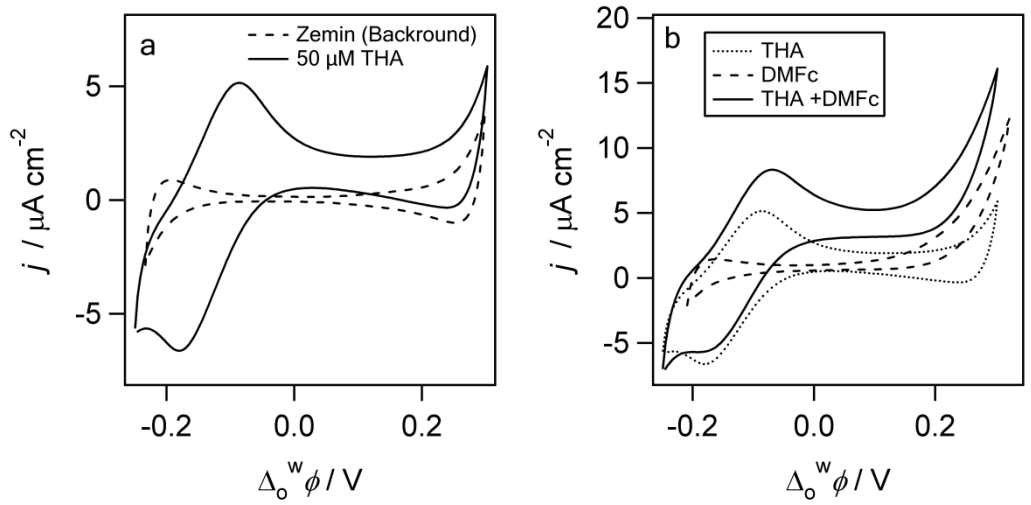
Şekil 5. 14 Su fazında 5mM TMACl /10mM HCl ve DCE fazında 5 mM DMFc (noktalı çizgi)/ 0,01 mM DA + 5mM DMFc (kesikli çizgi)/ 0,1 mM DA + 5 mM DMFc (düz çizgi) + 50 mM TMATB içeren sulu ve organik fazların 20 dakika karıştırılıp, fazların ayrılmasından sonra DCE fazının (a) ve aşırı NaI ile muamele edilen su fazının (b) UV-visible spektrumları.

5.1.9.4. Trihekzilamin (THA) Tarafından Yardımlı Proton Transferi ve Katalitik Etkisi

Şekil 5.15'de gösterildiği gibi su/DCE arayüzeyinde THA tarafından yardımlı proton transferi, oldukça düşük Galvani potansiyel farkı değerinde gerçekleşmektedir (-0,135 V). Buradan yola çıkılarak THA'in DMFc tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonu üzerine katalitik etkisi araştırılmıştır.



Hücre 5. 3 Şekil 5.15'nin elde edilmesinde kullanılan elektrokimyasal hücre

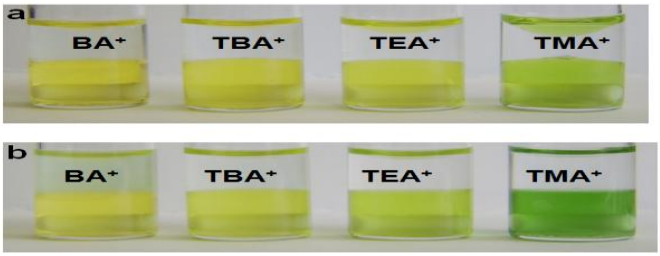


Şekil 5. 15 a) Hücre 5.3 kullanılarak DCE'de THA'nin varlığında (x = 50, y = 0, z = 100) ve yokluğunda (x = 0, y = 0, z = 100) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar b) DCE fazında sadece DMFc (x = 0, *y* = 5, z = 100, kesikli çizgi), sadece THA (x = 50, *y* = 0, z = 100, noktalı çizgi) ve hem DMFc hem de THA (x = 50, *y* = 5, z = 100, düz çizgi) kullanılarak elde edilen voltamogramlar. Tarama hızı 0,05 V s^{-1}

Daha önce DA'in katalitik etkisinde açıklandığı gibi Şekil 5.15b'de ortamda hem DMFc hemde THA bulunduğu zaman, sudan DCE'ye THA tarafından yardımlı proton transfer anodik akımının arttığı gözlenmektedir.

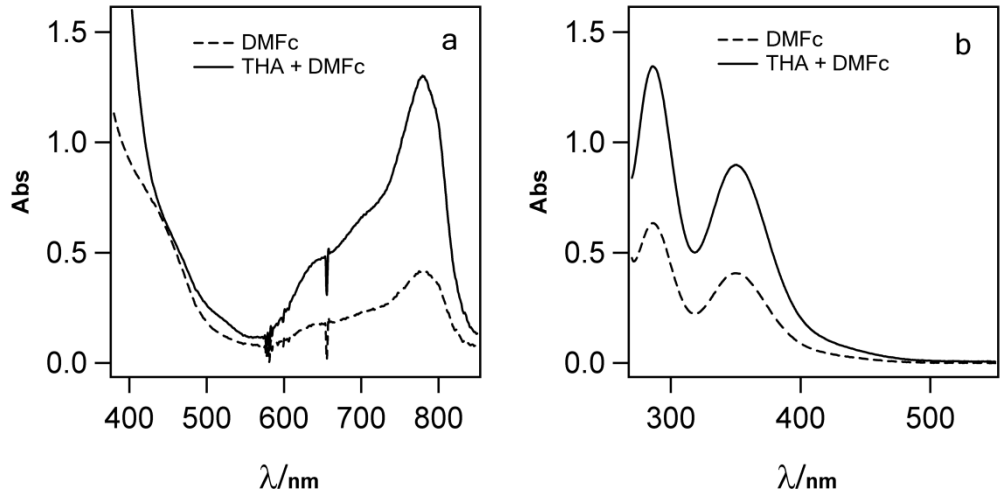
Burada THA'in, DMFc'nin protonlanması için sudan DCE'ye protonların transferini kolaylaştırdığı ve böylece DMFc tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonu üzerine katalitik etki gösterdiği görülmüştür. Ayrıca iki fazlı reaksiyonlar gerçekleştirilerek bu katalitik etki kanıtlanmıştır.

İki fazlı reaksiyonlarda su ve DCE fazlarında TMA^+, TEA^+, TBA^+ ve BA^+ ortak iyonlarının kullanılmasıyla, sıvı/sıvı arayüzeyde galvani potansiyel farkı sırasıyla 0,16; 0,019; -0,225 ve < -0,53 V olarak sabitlenmiştir. Daha öncede belirtildiği gibi ortak iyonun Galvani potansiyel farkı değerine göre sudan DCE fazına proton transferine bağlı olarak, oksijen indirgenme reaksiyonunun hızı değişmektedir. Ayrıca, Şekil 5.16'da gösterildiği gibi su/DCE arayüzeyinde TMA^+ ortak iyonunun kullanılması durumunda, sadece DMFc içeren DCE fazlarının rengi $DMFc^+$ oluşumunun hızına göre sarıdan yeşile yavaşça değişirken (Şekil 5.16a), DMFc ve THA içeren fazların rengi ise daha hızlı bir şekilde yeşile dönmektedir (Şekil 5.16b).



Şekil 5. 16 Su/DCE arayüzeyindeki Galvani potansiyel farkının çeşitli ortak iyonlar kullanılarak kontrol edildiği iki fazlı reaksiyonlar a) DCE fazında sadece DMFc içerdiği b) DCE fazında hem DMFc hem de THA bulunduğu durumlardaki fotoğrafları göstermektedir. Sulu fazlar her bir cam kap için aynıdır ve 10 mM HCl ve ortak iyonun hidrofilik tuzlarını (5 mM BACl, TBACl, TEACl, TMACl, soldan sağa doğru) içermektedir. DCE fazları 5 mM DMFc (a) / 5 mM DMFc + 0,1 mM THA (b) ve ortak iyonun hidrofobik tuzlarını (5mM BATB, $TBAClO_4$, $TEAClO_4$, TMATB, soldan sağa doğru) içermektedir. İki faz 30 dakika karıştırılmıştır.

Ayrıca Şekil 5.17'de TMA^+ ortak iyonunun kullanıldığı durumda, DCE ve su fazları birbirinden ayrıldıktan sonra UV-visible spektrofotometresi ile analizi gösterilmiştir. DCE fazlarının analizinden (Şekil 5.17a) görüldüğü gibi, DCE'de hem THA hem de DMFc'nin varlığında 779 nm'de gözlenen $DMFc^+$ absorpsiyon bandı, DCE'de sadece DMFc'nin varlığında gözlenen absorpsiyon bandından 3 kat daha güçlüdür. Ayrıca su fazının NaI ile titrasyonuyla H_2O_2 miktarının analizinden, DCE fazında THA'in varlığının H_2O_2' in artışına neden olduğu gözlenmektedir (şekil 5.17b). Bu sonuçlar bize, THA'in DMFc tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonu üzerine katalitik etkisini açıkça göstermektedir.

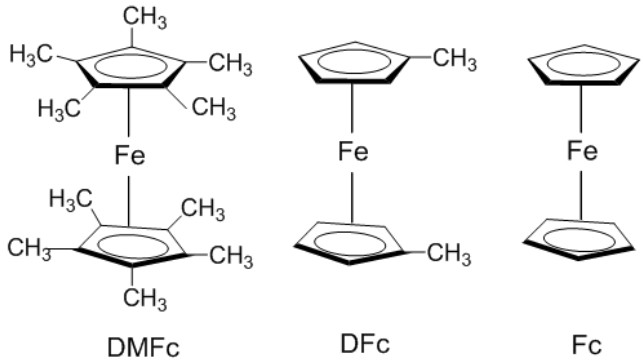


Şekil 5. 17 Şekil 5.16'da gösterilen a ve b cam kaplarındaki TMA^+ ortak iyonunu içeren su ve DCE fazları ayrıldıktan sonra DCE fazının direk olarak (a), su fazının NaI eklendikten sonraki (b) UV-visible spektrumları

Proton iyonoforlar kullanılarak gerçekleştirilen iki fazlı reaksiyonlar ve voltametrik deneyler, DCE'deki DMFc tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonunun sudan DCE'ye proton transferi ile başlatılacağını ve ilerleyeceğini göstermektedir. Reaksiyon mekanizması Şema 5.4'de önerilmiştir. Bu deneysel çalışmaların, sadece asidik C_2 protonu içeren imidazolyum katyonunun varlığında, DMFc tarafından oksijen indirgenmesini gösteren deneysel çalışmalar ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir (Choi ve ark., 2007).

5.2. Ferrosen ve 1,1’ Dimetilferrosen Tarafından Oksijen İndirgenmesi

Dekametilferrosen (DMFc), 1,1’ Dimetilferrosen (DFc) ve Ferrosenin (Fc) redoks potansiyelleri $[E^0_{DMFc^+/DMFc}]_{SHE}$ 0,07 V < $[E^0_{DFc^+/DFc}]_{SHE}$ 0,55 V < $[E^0_{Fc^+/Fc}]_{SHE}$ 0,64 V şeklinde değişmektedir. Dekametilferrosenin yapısındaki metil gruplarının fazlalığından dolayı elektron verici özelliği oldukça yüksektir. DFc içerdiği iki metil grubuyla daha düşük elektron verici özelliğe sahipken, Fc metil grubu içermemesi nedeniyle içlerinde en zayıf elektron verici olarak bilinmektedir (Şema 5.5).



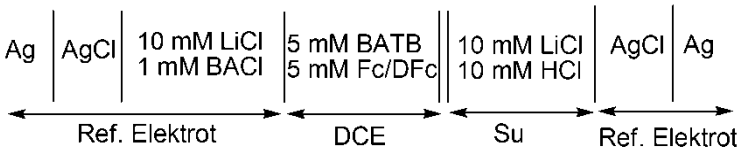
Şema 5. 5 Dekametilferrosen (DMFc), 1,1’ Dimetilferrosen (DFc) ve Ferrosenin (Fc) molekül yapıları

Asidik tek fazlı çözeltilerde ferrosen türevleri tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonu, uzun yıllardır çalışılmaktadır. Yapılan çalışmalarda, Fc ve DFc tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonunun sadece güçlü asidik ortamda gerçekleşirken, çok daha güçlü indirgeyici olan DMFc’ nin, ortamda asit olmaksızın bile oksijeni yavaşça indirgeyebileceği ifade edilmiştir (Fukuzumi ve ark., 1989a-b). Burada ferrosen ve türevlerinin iki fazlı sistemlerdeki (su/DCE arayüzeyinde) davranışları incelendiğinde, aynı sonuçlar elde edilmiştir. Bölüm 5.1’de su/DCE arayüzeyinde DMFc’ nin oksijeni kolayca indirgeyebileceği gösterilmiştir. Bu bölümde Şema 5.5’de molekül yapıları verilen Fc ve onun türevi olan DFc’nin su/DCE arayüzeyinde oksijen indirgemesi reaksiyonu, voltametri ve iki fazlı reaksiyonlarla incelenmiştir.

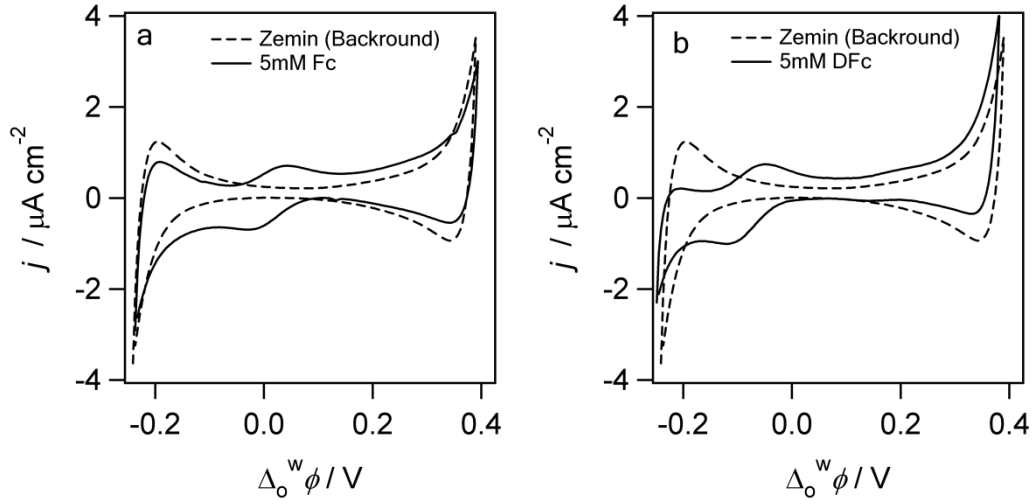
5.2.1. ITIES'te Ferrosen ve 1,1' Dimetilferrosen'in Dönüşümlü Voltametrisi

Su/DCE arayüzeyinin DCE fazında DMFc'nin yerine daha zayıf elektron vericiler olan DFc veya Fc kullanılırsa, Şekil 5.18'de gösterildiği gibi, sırasıyla -0,07 V ve 0,0 V yarı dalga potansiyellerinde küçük birer voltametrik pik görülmektedir. Bu piklerin ileri ve geri pik potansiyelleri arasındaki farkın 60 mV olduğu ve pik akımlarının tarama hızının karekökü ile lineer olarak değiştiği gözlenmiştir.

Bu piklerin ortamda gerçekleşen herhangi bir redoks reaksiyonu sonucunda (oksijen indirgenmesi gibi) oluşmadığı, sadece Fc veya DFc'nin (stok madde veya çözelti) zamanla havayla teması yüzünden Fc^+ ve DFc^+'ya dönüşmesi ve bu iyonların su/DCE arayüzeyi boyunca transfer olmasından kaynaklanacağı öne sürülmüştür (Cunnane ve ark. 1995).

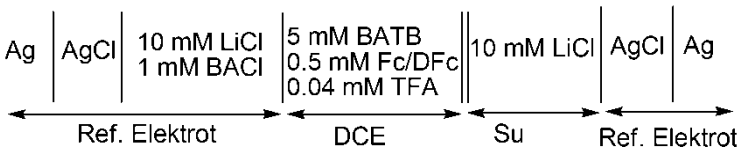


Hücre 5. 4 Şekil 5.18'in elde edilmesinde kullanılan elektrokimyasal hücre

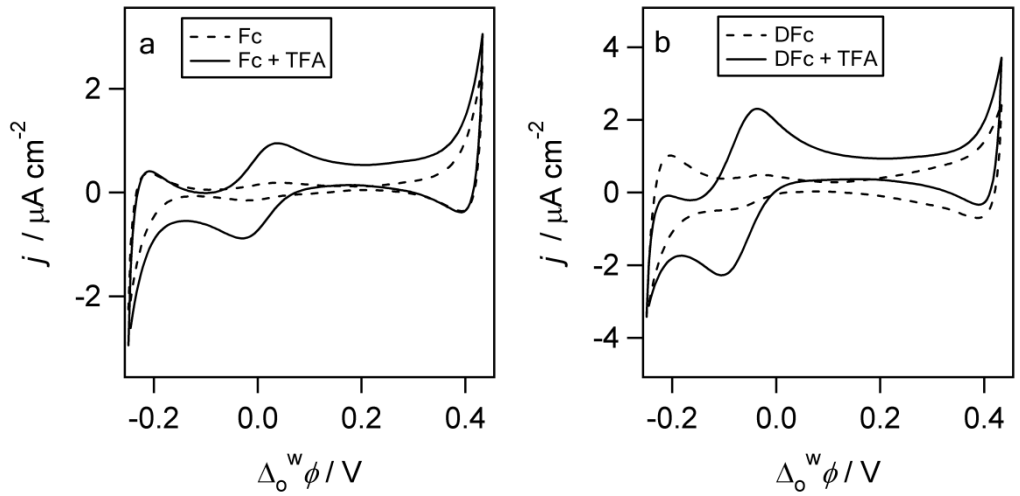


Şekil 5. 18 Hücre 5.4 kullanılarak DCE fazında Fc (a) ve DFc (b) nin varlığında ve yokluğunda elde edilen voltamogramlar. Zemin'in voltametrisi DCE fazında Fc veya DFc bulunmaksızın alınmıştır.

Bu potansiyellerde gözlenen piklerin Fc^+ (ferrosenyum) ve DFc^+ (1,1'dimetilferrosenyum) iyonlarının oluşumunu gösterdiği, diğer bir deneysel çalışma ile kanıtlanmıştır. Burada, Fc ve DFc (0.5mM) bir organik asit olan Trifloroasetikasit (TFA) (0,04 mM) ortamında, Fc^+ ve DFc^+ iyonlarının oluşması için 24 saat bekletilmiştir. Daha sonra Hücre 5.5 kullanılarak bu çözeltinin ITIES'teki davranışı dönüşümlü voltametri ile incelenmiştir. Şekil 5.19'da gösterildiği gibi Fc için 0 V'daki Fc^+ transfer pikinin ve DFc için -0,07 V'daki DFc^+ transfer pikinin arttığı gözlenmiştir. Buradanda görüldüğü gibi bu pikler, Fc ve DFc'nin asit ortamında O_2 ile etkileşmesi sonucunda oluşan Fc^+ ve DFc^+ oluşum pikleridir. Ayrıca Fc ve DFc'nin asidik ortamda bile, oksijen indirgenmesi reaksiyonunu çok yavaş gerçekleştirdiği gözlenmektedir.

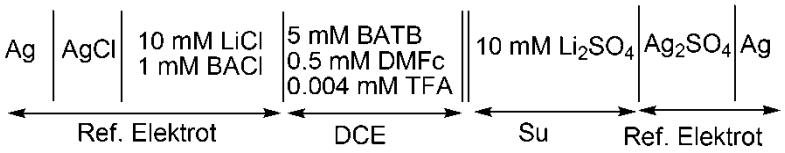


Hücre 5. 5 Şekil 5.19' un elde edilmesinde kullanılan elektrokimyasal hücre

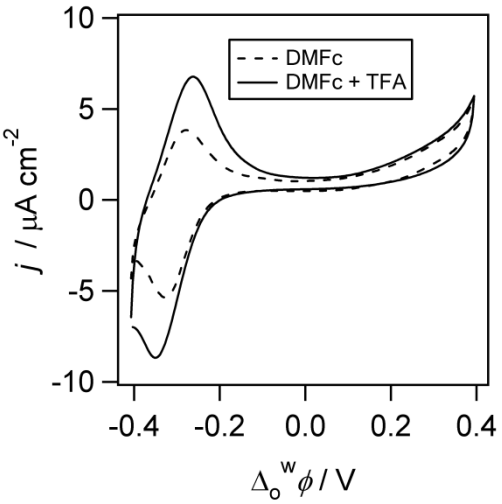


Şekil 5. 19 DCE fazında Fc (a) /DFc (b) TFA (Trifloroasetik asit) ortamında Fc^+ ve DFc^+ iyonlarının oluşumu için 24 saat bekletilerek ve Hücre 5.5'in kullanılması ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

Aynı çalışma DMFc içinde tekrar edilmiştir. Burada sadece farklı olarak DMFc'nin $DMFc^+$'ya dönüşümü oldukça hızlı gerçekleştiğinden, daha az miktarda TFA kullanılmış (Hücre 5.6) ve çözelti bekletilmeden, hazırlanır hazırlanmaz dönüşümlü voltametrisi alınmıştır. Şekil 5.20'den de görüldüğü gibi -0,26 V'daki $DMFc^+$ iyonunu gösteren transfer pikinin görünür bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Bu sonuç bize -0,26 V'daki pikin $DMFc^+$ oluşumunu gösterdiğini; aynı zamanda DMFc' nin O_2 ile etkileşiminin oldukça hızlı olduğunu göstermektedir.



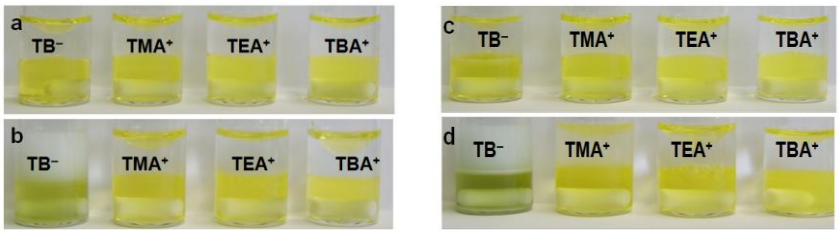
Hücre 5. 6 Şekil 5.20' nin elde edilmesinde kullanılan elektrokimyasal hücre



Şekil 5. 20 Hücre 5.6' nın kullanılması ile DCE fazındaki DMFc'nin TFA (Trifloroasetik asit) ortamında $DMFc^+$ iyonlarının oluşumunu gösteren dönüşümlü voltamogramlar.

5.2.2. Ferrosen ve 1,1' Dimetilferrosen'in İki Fazlı Reaksiyonları

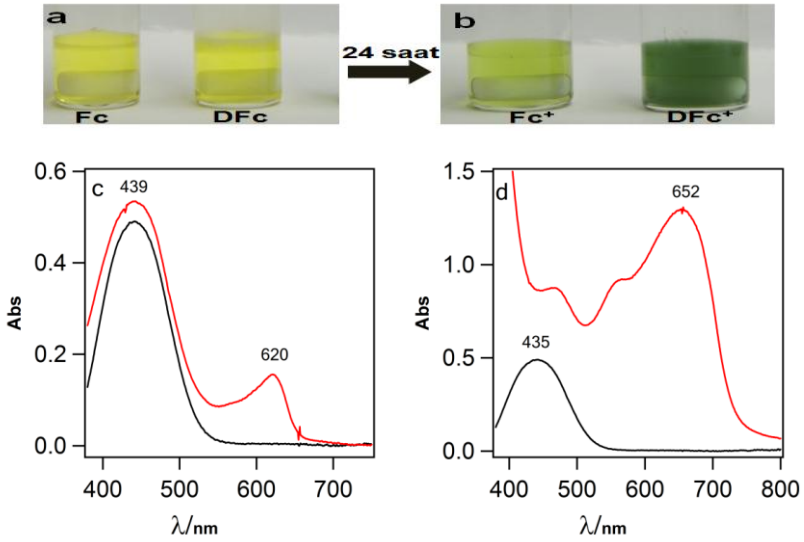
Burada Fc ve DFc tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonu iki fazlı sistemde araştırılmıştır. Su/DCE arayüzeyi boyunca Galvani potansiyel farkı, sırasıyla iki fazda TB^-, TMA^+, TEA^+ ve TBA^+ ortak iyonlarının kullanılmasıyla > 0,54; 0,160; 0,019; ve -0,225 V (Sabela ve ark., 1992) olarak ayarlanmıştır. Bunun için 5mM LiTB/5mM H_2SO_4 ve 5mM Fc veya DFc /5mM BATB içeren su ve DCE fazları Şekil 5.21' de gösterildiği gibi, farklı ortak iyonlar kullanılarak iki fazın 6 saat karıştırılmasıyla, iki fazlı reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.21'de başlangıçta Fc (Şekil 5.21a) veya DFc (Şekil 5.21c) içeren cam kaplardaki su ve DCE fazlarının 6 saat karıştırılmasından sonra alınan fotoğrafları gösterilmiştir. Fc^+ (Şekil 5.21b) veya DFc^+ (Şekil 5.21d) oluşumu (sarı rengin yavaşça yeşile dönmesiyle), sadece TB^- ortak iyonunun kullanılması durumunda gözlenmiştir. Oysa DMFc kullanıldığı zaman, daha önce Şekil 5.5'te gösterildiği gibi, hemen hemen bütün ortak iyonlar için $DMFc^+$ oluşumu gözlenmiştir.



Şekil 5. 21 Su/DCE arayüzeyi boyunca Galvani potansiyel farkının farklı ortak iyonlar tarafından (TB^-,TMA^+,TEA^+,TBA^+) kontrol edilmesiyle 5 dakika sonra Fc (a) / DFc (c) ve 6 saat karıştırıldıktan sonra Fc (b) / DFc (d) için elde edilen iki fazlı reaksiyonlar

Ayrıca iki fazlı reaksiyon su ve DCE fazlarında TB^- ortak iyonunu kullanarak 24 saat devam ettirildiğinde, Fc^+ ve DFc^+ iyonu oluşumu hem kolorimetrik hem de UV-visible spektrofotometresi ile açıkça gözlenebilmiştir. Şekil 5.22c'de görüldüğü gibi Ferrosen (Fc) 439 nm de bir absorpsiyon gösterirken, Fc^+ iyonunun oluşumu 620 nm'de yeni bir absorpsiyon bandının gözlenmesine neden olmaktadır.

Şekil 5.22d'de ise DFc için absorpsiyon bandı 435 nm de gözlenirken, DFc^+ oluşumunu gösteren 652 nm'de yeni bir bandın ortaya çıktığı açıkça gözlenebilir.

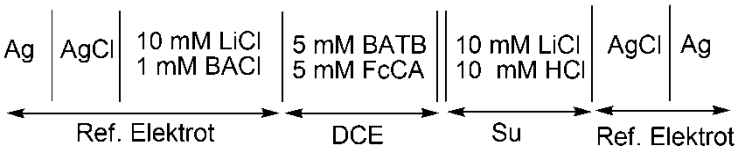


Şekil 5. 22 Su/DCE arayüzeyi boyunca Galvani potansiyel farkının TB^- ortak iyonu tarafından kontrol edilmesiyle elde edilen iki fazlı reaksiyonlar. 5mM LiTB/10 mM HCl içeren su ve 5mM Fc veya DFc /5mM BATB içeren DCE fazlarının (a) 0. dakika (b) 24 saat karıştırılmasından sonra alınan fotoğrafları. (c) Fc ve (d) DFc için (a) ve (b) deki başlangıçta (siyah çizgiler) ve 24 saat sonra (kırmızı çizgiler) DCE fazlarının UV-visible spektrumlarını göstermektedir.

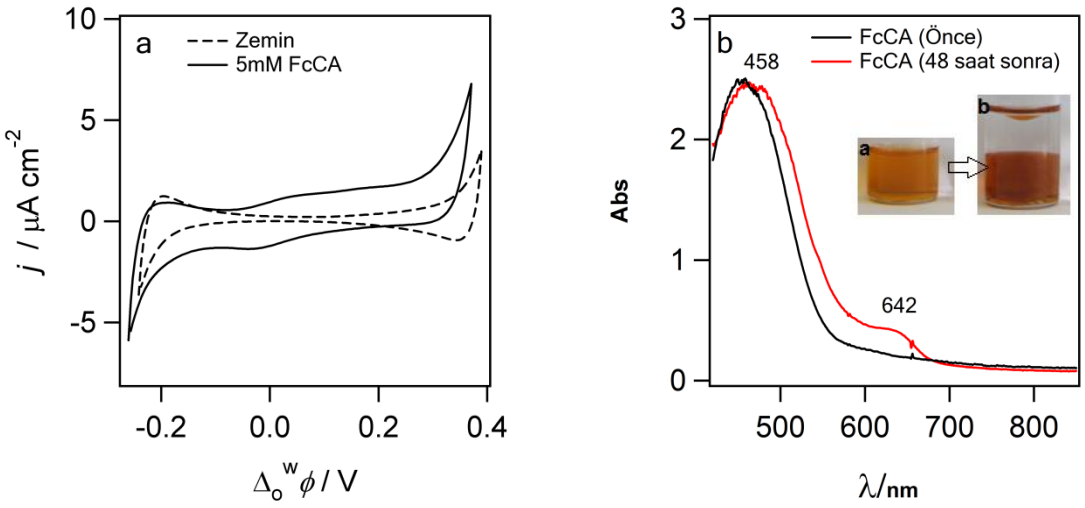
5.2.3. Ferrosenkarboksialdehit (FcCA) Tarafından Oksijen İndirgenmesi

Ferrosenkarboksialdehit (FcCA) çalışmalarımızda oksijen indirgenmesi reaksiyonu için kullanılan diğer bir ferrosen türevi olup, standart redoks potansiyelindende anlaşılacağı gibi ($[E^0_{FcCA^+/FcCA}]_{SHE}$ 0,96 V), Fc' den çok daha zayıf elektron verici özelliğe sahiptir. Bu yüzden oksijen indirgenmesi reaksiyonunu oldukça yavaş bir şekilde gerçekleştirdiği gözlenmiştir. Şekil 5.23a'da FcCA'nın ITIES'teki davranışı incelenmiştir. Dönüşümlü voltamogramdan da görüleceği gibi FcCA, arayüzeyde kapasitif bir akıma neden olmaktadır; yaklaşık olarak 0,05 V yarı dalga potansiyelinde, maddenin havayla temasından oluşan ferrosenkarboksialdehit katyonunun ($FcCA^+$) transferini gösteren bir pik oluşumu gözlenmektedir.

Şekil 5.23b'de ise FcCA kullanılarak gerçekleştirilen iki fazlı reaksiyon sonucunda elde edilen UV-vis spektrumları kıyaslanmıştır Burada 5mM LiTB/10 mM HCl ve 5mM FcCA/5mM BATB içeren su ve DCE fazları TB^- ortak iyonunun kullanılmasıyla ve iki fazın 48 saat karıştırılması ile, iki fazlı reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. DCE fazına su fazı eklenmeden önce FcCA'nın alınan UV-vis spektrumu, 458 nm'de absorpsiyon bandı göstermektedir. DCE fazına su fazı eklendikten ve 48 saat karıştırılıp ayrıldıktan sonra DCE fazının spektrumunda, 642 nm'de $FcCA^+$ oluşumunu gösteren yeni bir band ortaya çıkmıştır. Ayrıca Şekil 5.23b'de içteki fotoğrafta da gösterildiği gibi, iki fazlı reaksiyondan sonra görünür bir renk değişimi gözlenmemektedir.



Hücre 5. 7 Şekil 5.23' ün elde edilmesinde kullanılan elektrokimyasal hücre



Şekil 5. 23 a) Hücre 5.7 kullanılarak su/DCE arayüzeyinin DCE fazında FcCA' nın varlığında ve yokluğunda elde edilen voltamogramlar b) FcCA kullanılarak gerçekleştirilen iki fazlı reaksiyon sonucunda elde edilen UV-vis spektrumları. Su fazı: 5mM LiTB/10 mM HCl DCE fazı: 5mM FcCA/5mM BATB içermektedir. İki fazlı reaksiyonda TB^- ortak iyonu kullanılmış ve fazlar 48 saat karıştırılmıştır.

5.3. Kobalt Porfin (CoP) Katalizörlüğünde Oksijen İndirgenme Reaksiyonu

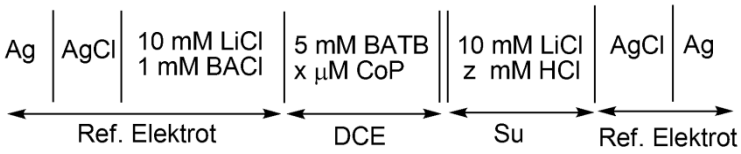
Bölüm 5.1 ve 5.2' de, DMFc'nin güçlü elektron verici özelliğinden dolayı zayıf asidik ortamda bile oksijen indirgenme reaksiyonunu oldukça hızlı bir şekilde gerçekleştirdiğini; ancak DMFc'ye göre daha zayıf elektron vericiler olan DFc, Fc ve FcCA'nın ise, oksijen indirgenme reaksiyonunu oldukça yavaş gerçekleştirdiğinden bahsedilmiştir. Tek fazlı sistemlerde ferrosen (veya zayıf elektron verici türevleri) tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonu üzerine çeşitli porfirin bileşiklerinin katalitik etkisi, uzun yılladır araştırmacıların ilgi duyduğu konu olmuştur (Wandlowski ve ark., 1990, Collman ve ark., 1978, 2003). Bizim buradaki çalışmamızda, su/DCE arayüzeyinde (iki fazlı sistemde) ferrosen (veya zayıf elektron verici türevleri) tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonu üzerine farklı özelliklere sahip Kobalt porfirin katalizörlerin etkisi araştırılmıştır.

Öncelikle, iki fazlı sistemin organik fazında (DCE) çözülen zayıf elektron verici ferrosen (veya DFc, FcCA) tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonunu katalizlemek için, kobalt porfirinlerin en basit üyesi olan Kobalt porfin (CoP) kullanılmıştır. İki fazlı sistemde O_2'nin indirgenme reaksiyonu daha öncede belirtildiği gibi protonların sulu fazdan, elektronların organik fazdaki elektron vericiler (ferrosen gibi) tarafından sağlanmasıyla gerçekleşmektedir. ITIES'de voltametriyle uygulanan potansiyel farkın fonksiyonu olarak, arayüzeyde bu katalitik indirgenme reaksiyonunun yürütülmesi mümkün olmaktadır.

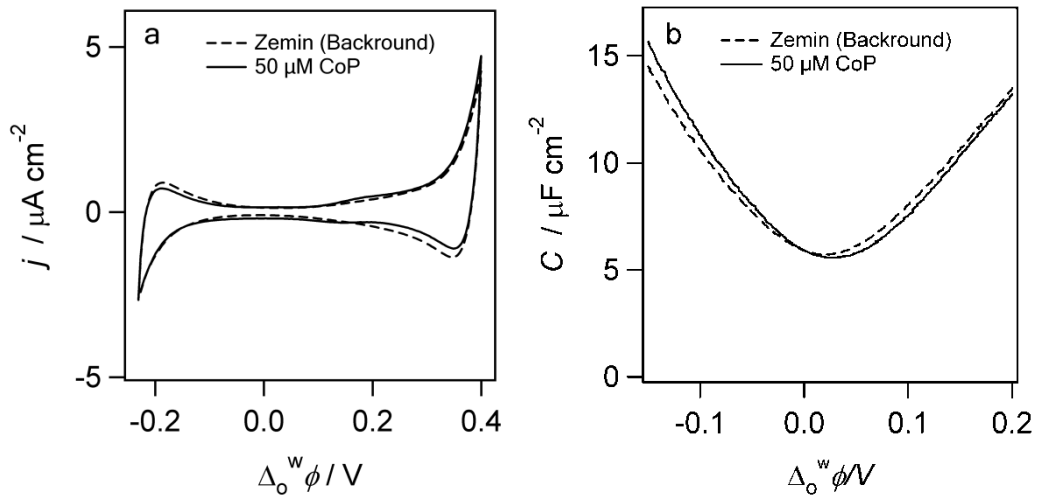
Bu katalitik proses, arayüzey polarizasyonu (iki faz arasında uygulanan potansiyel farkıyla) üzerine bağlı olan protonla birleştirilen elektron transferi (PCET) reaksiyonuyla gerçekleşmektedir. Arayüzeydeki potansiyel, ya bir potansiyostat (voltametri) vasıtasıyla ya da ortak iyon dağılımıyla kimyasal olarak (iki fazlı reaksiyon) pozitif Galvani potansiyeline sabitlendiğinde, katalitik oksijen indirgenme reaksiyonunun H^+, CoP, Fc ve O_2'nin hepsinin birlikte var olduğu durumda gerçekleştiği, bunlardan herhangi birisinin yokluğunda ise bu reaksiyon ve akım sinyalinin gözlenmediği tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, sıvı/sıvı arayüzeyde protonla birleştirilen elektron transferinin gözlendiği ilk deneysel çalışmaları göstermektedir (Hatay ve ark., 2009a).

5.3.1. CoP' nin ITIES' deki Elektrokimyasal Davranışı

Öncelikle, su fazında LiCl ve DCE fazında BATB destek elektrolitleri kullanılarak, potansiyel penceresinin sınırları -0,2V / 0,4V aralığında belirlenmiştir. Daha sonra Hücre 5.8 kullanılarak, DCE fazına 50 μM CoP'nin eklenmesiyle elde edilen voltamogramlar ve diferansiyel kapasitans ölçümleri kıyaslanmıştır. DCE'de CoP' nin varlığının önemli bir değişime neden olmadığı Şekil 5.24'de görülmektedir. CoP' nin voltamogramında (Şekil 5.24a) bir faradayik akım gözlenmediği ve kapasitans ölçümlerinden de (Şekil 5.24b), CoP'nin sıvı/sıvı arayüzeyde adsorplanmadığı (CoP'nin varlığında ve yokluğundaki potansiyel-kapasitans eğrilerinin minimum noktasında farklılık gözlenmemesi ve eğrilerin çakışması nedeniyle) anlaşılmaktadır

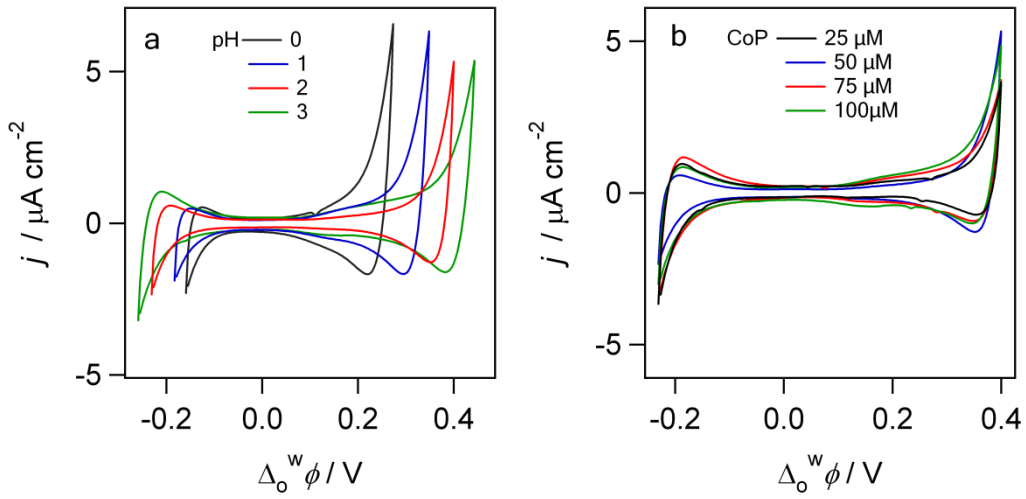


Hücre 5. 8 Şekil 5.24'ün elde edilmesinde kullanılan elektrokimyasal hücre



Şekil 5. 24 Hücre 5.8 kullanılarak elde edilen (a) dönüşümlü voltamogramlar ve (b) diferansiyel kapasitans ölçümleri Kesikli çizgi: x=0, z= 10, Düz çizgi: x=50, z=10, Tarama hızı: 0,05 V s^{-1}.

Yukarıdaki ölçümler, sıvı/sıvı arayüzeyde sulu fazdaki pH'nın 2 olduğu ve DCE'de 50 µM CoP'nin varlığında gerçekleştirilmiştir. pH ve CoP konsantrasyon değişiminin etkisi Şekil 5.25'de gösterilmiştir. DCE'de 50 µM CoP'nin varlığında sulu fazın farklı pH'larında yapılan ölçümler, artan pH başına voltametrik sinyalin 60 mV pozitif potansiyele doğru kaydığını göstermektedir (Şekil 5.25a). Sulu fazın pH'nın 2 olduğu durumda DCE' deki CoP konsantrasyonu değiştirilirse, Şekil 5.25b de gösterildiği gibi, voltamogramda önemli bir değişim gözlenmediği görülmektedir.

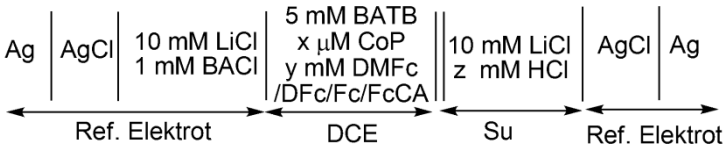


Şekil 5. 25 Hücre 5.8 kullanılarak elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (a) x=50, z= 1, 10, 100, 1000 mM (b) x= 25, 50, 75, 100 z= 10

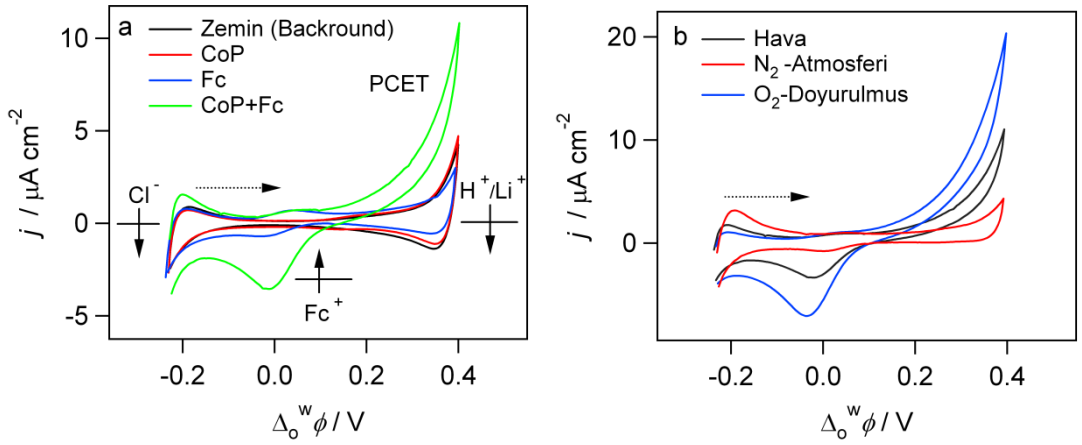
5.3.2. CoP Katalizörlüğünde Protonla Birleştirilen Oksijen İndirgenmesi Reaksiyonu

Şekil 5.26a'da gösterildiği gibi, sıvı/sıvı ara yüzeyin DCE fazında sadece CoP bulunduğu zaman voltamogramda zemine göre herhangi bir farklılık gözlenmezken, DCE fazında sadece Fc bulunduğunda 0,0 V'da küçük bir pik akımı gözlenmektedir (Bölüm 5.2'de ayrıntılı olarak açıklanmıştır). DCE fazında CoP ve Fc'nin birlikte bulunması durumunda ise potansiyel penceresinin sonunda tersinmez pozitif akım artışı gözlenir. Arayüzeyin ileri (pozitif) yönde polarizasyonuyla oluşan bu pik, geri (negatif) taramada görülmezken, 0,0 V'da Fc^+ iyonlarının transferini gösteren pikte

negatif akım artışı gözlenmiştir. Bu bize, ileri yöndeki pozitif pikle sudan DCE'ye proton transferi olur olmaz, DCE'de Fc'nin O_2'ni indirgemesi sonucunda Fc^+ iyonlarının oluştuğunu gösterir. Negatif pik artışı (0,0 V) oluşan Fc^+ iyonlarının DCE' den suya transfer olduğunu göstermektedir. Tarama sayısının artmasıyla, Fc^+ iyon transfer pikinin arttığı görülür, bu da zamanla Fc'nin O_2 ile reaksiyonunun devam etmesi sonucunda Fc^+ (ferrosenyum) iyonlarının arttığını gösterir. Şekil 5.26b'de tersinmez akım pikinin ve Fc^+ oluşum pikinin N_2 atmosferinde (oksijenin yokluğunda) kaybolduğu ve oksijen ile doyurulmuş çözeltilerde ise piklerin arttığı görülmektedir. Bu voltametrik sonuçlar pozitif tersinmez pikin sadece CoP, Fc, O_2 ve protonun hepsinin birlikte var olduğu durumda gözlendiğini; bunlardan birinin ortamda bulunmadığı durumda gözlenmediğini göstermektedir.



Hücre 5. 9 Şekil 5.26'nın elde edilmesinde kullanılan elektrokimyasal hücre



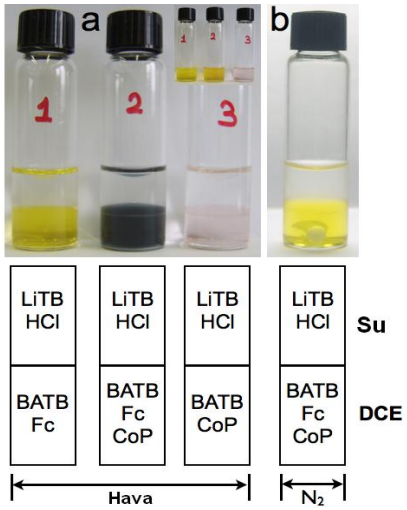
Şekil 5. 26 (a) Hücre 5.9 kullanılarak su/DCE ara yüzeyinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. y: Fc, x = 0 ve y = 0 (siyah), x = 50 ve y = 0 (kırmızı), x = 0 ve y = 5 (mavi) ve x = 50 ve y = 5 (yeşil); (b) x = 50 ve y = 5 hava doyurulmuş (siyah), N_2 (kırmızı) ve O_2 doyurulmuş (mavi) koşullar altında alınan voltamogramlar. Bütün koşullar için z=10, tarama hızı: 0,05 V s^{-1}. Şekildeki noktalı çizgiler ileri yöndeki taramayı göstermektedir.

5.3.3. İki Fazlı Reaksiyonlar

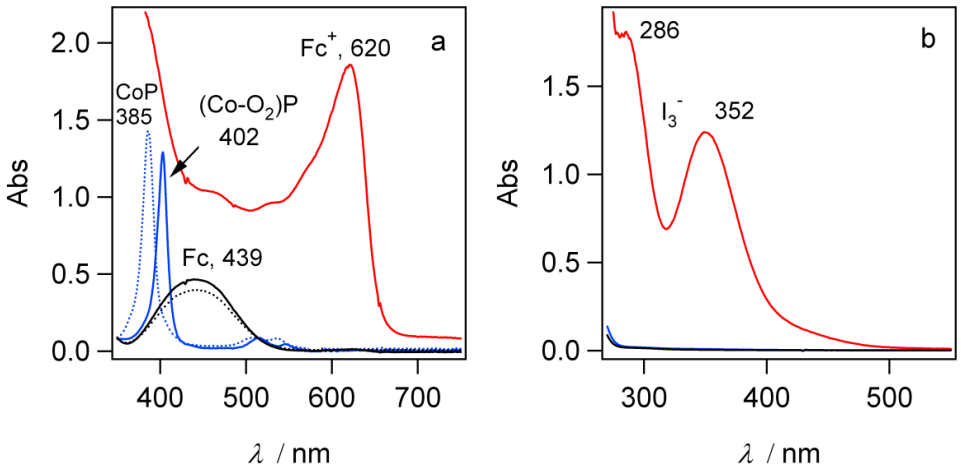
Burada Su/DCE arayüzeyinde ki Galvani Potansiyel farkı, fazlarda TB^- ortak iyonu kullanılarak 0,54V'da sabitlenmiştir. 5 mM BATB ve 5 mM Fc/50μM CoP içeren DCE çözeltisi ile 5mM LiTB ve 10 mM HCl içeren su çözeltisi temas ettirilmiştir. DCE fazında ferrosen bulunmadığı zaman, organik faza ekstrakte olan HTB asit konsantrasyonu 3,57 mM olarak hesaplanmıştır (Çizelge 5.1).

İki faz temas ettirilip, birkaç dakika karıştırılmış ve fazlar birbirinden ayrıldıktan sonra DCE fazı direk olarak, su fazı ise NaI ile titre edildikten sonra UV-visible absorpsiyon spektrofotometresi ile analiz edilmiştir. Şekil 5.27a'da gösterildiği gibi DCE fazında sadece Fc'nin varlığında (1 nolu cam kap) iki fazlı reaksiyondan sonra, DCE fazının rengi ve UV-vis spektrumu (Şekil 5.28a) değişmemiştir; bu durum iki fazın temasından sonra herhangi bir reaksiyonun gerçekleşmediğini göstermektedir (daha öncede belirtildiği gibi ferrosenin oksijeni indirgemesi çok yavaş olarak gerçekleşmekte, bu yüzden Fc^+ bu zaman skalasında gözlenememektedir). DCE'de sadece CoP bulunduğu zaman (3 nolu cam kap), DCE fazı pembe rengini korumaktadır ve UV-visible spektrumundan soret ve Q bantlarının kırmızıya kaydığı gözlenmektedir (Şekil 5.28a). Bu $Co^{II}P$'nin $(Co^{III}\text{-}O_2)P$'e dönüşerek süperoksit oluşturduğunu göstermektedir (Collman ve ark. 1978). CoP ve Fc'yi birlikte içeren DCE fazı sulu faz ile temas ettirilir ettirilmez, rengin sarıdan yeşile döndüğü gözlenmiştir (Şekil 5.27a). Bu renk Fc^+ ve CoP karışımını göstermekte ve UV-vis spektrumundan 620 nm'de Fc^+ (Partovi-Nia ve ark., 2009) oluşumunu gösteren güçlü bir absorpsiyon bandı gözlenmektedir (Şekil 5.28a). Absorpsiyon bandının şiddeti, tüm Fc'nin Fc^+'ya dönüştüğünü göstermektedir.

DCE fazlarından ayrılan sulu fazlar sodyum iyodür ile titre edildiğinde, hidrojen peroksit sadece Fc ve CoP'yi birlikte içeren 2 numaralı cam kabın sulu fazında tayin edilmiştir (UV-visible spektrumunda I_3^-' den dolayı 286 nm ve 352 nm'de iki absorpsiyon bandı görülmektedir). Ayrıca 2 nolu cam kabın bileşimini içeren su ve DCE fazlarının, oksijensiz ortamda 4 saat karıştırılmasıyla gerçekleştirilen iki fazlı reaksiyon sonucunda, herhangi bir reaksiyon gözlenmemiştir (Şekil 5.27b).

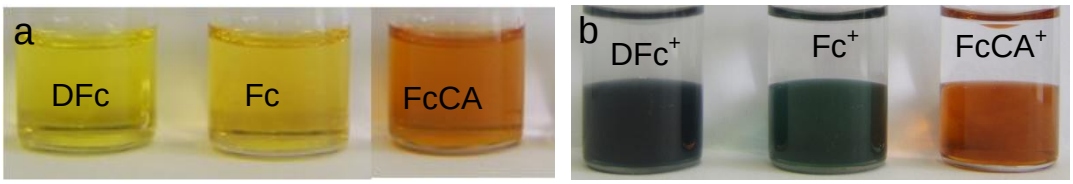


Şekil 5. 27 a) İki fazın birkaç dakika karıştırılmasından sonra TB^- iyonunun dağılımı ile kontrol edilen iki fazlı reaksiyonlar. Üç cam kap içinde sulu faz 5 mM LiTB + 10 mM HCl içermektedir. DCE fazları sırasıyla 1, 2 ve 3 nolu kaplar için 5 mM Fc, 5 mM Fc + 50 µM CoP ve 50 µM CoP ve 5 mM BATB içermektedir (İçteki küçük resim su fazı eklenmeden önceki DCE fazlarını göstermektedir) b) 2 numaralı cam kaptaki iki fazlı reaksiyon, oksijensiz ortamda fazların 4 saat karıştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

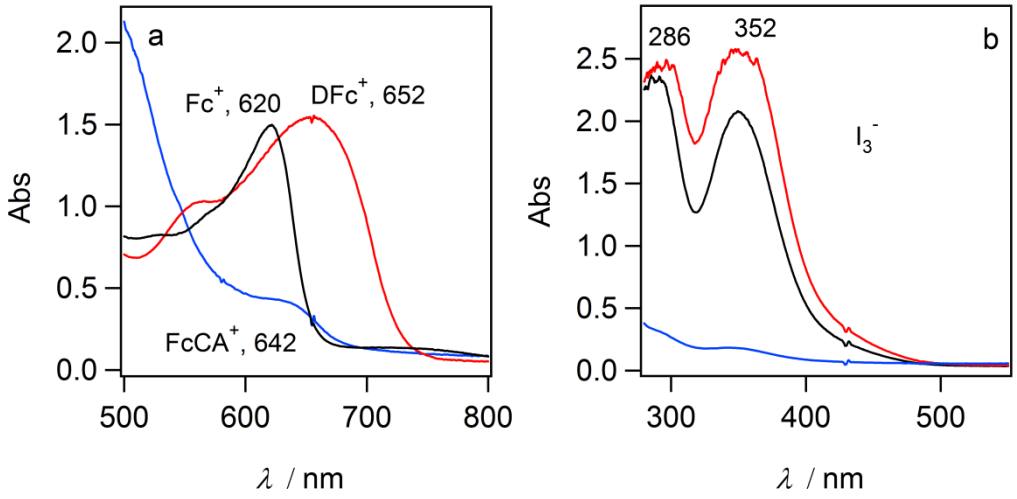


Şekil 5. 28 (a) Şekil 5.27a da gösterilen iki fazlı reaksiyondan sonra 1 (siyah), 2 (kırmızı), ve 3 (mavi) numaralı kaplardan ayrılan DCE fazlarının UV-vis spektrumu, ayrıca saf 5 mM Fc (noktalı siyah) ve 50 µM CoP (noktalı mavi) kıyaslanmıştır. (b) 1 (siyah), 2 (kırmızı), 3 (mavi) numaralı kaplardan ayrılan su fazlarının 30 dakika NaI ile muamele edildikten sonraki UV-vis spektrumları. Çözeltiler ölçümlerden önce 10 kez seyreltilmiştir.

Ayrıca, yukarıdaki deneysel koşullar altında Fc'den daha zayıf bir elektron verici olan FcCA ve Fc'den daha güçlü bir elektron verici olan DFc kullanılmasıyla, iki fazlı reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.29 ve 5.30'da açıkça görülebileceği gibi Fc'nin yerine DFc kullanıldığında reaksiyonun daha hızlı bir şekilde gerçekleştiği ve DCE fazında oluşan DFc^+ iyonunun ve sulu fazdaki H_2O_2 miktarının daha fazla olduğu gözlenmektedir. Fc'nin yerine FcCA kullanıldığı durumda ise, tam tersi ($FcCA^+$ iyonunun ve H_2O_2 miktarının daha az olduğu) gözlenmektedir.



Şekil 5. 29 a) DFc, Fc ve FcCA içeren DCE fazlarına asidik sulu faz eklenmeden önce ve b) sulu fazın eklenip iki fazın birkaç dakika karıştırılmasından sonra TB^- iyonunun dağılımı ile kontrol edilen iki fazlı reaksiyonlar. Üç kap içinde sulu faz 5 mM LiTB + 10 mM HCl içermekte, DCE fazları 5 mM DFc/Fc/FcCA + 50 μM CoP +5 mM BATB içermektedir.



Şekil 5. 30 Şekil 5.29b de gösterilen iki fazlı reaksiyondan sonra ayrılan a) DCE fazlarının DFc (kırmızı), Fc (siyah), FcCA (mavi) UV-vis spektrumları b) su fazlarının NaI ile doyurulduktan sonraki UV-vis spektrumları: DFc (kırmızı), Fc (siyah), FcCA (mavi)

5.3.4. Reaksiyon Mekanizması

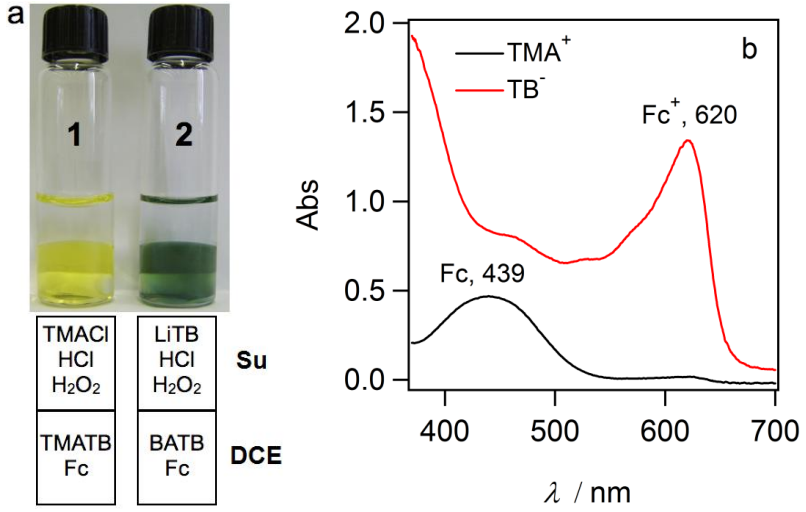
Şekil 5.28'e göre Fc^+ ve I_3^-' in absorpsiyon şiddetinden sudaki H_2O_2 konsantrasyonu yaklaşık 0,445 mM olarak hesaplanmıştır. Oksijenin iki elektron indirgenmesi için verim yaklaşık %18'dir . Bu sonuçlar, CoP kataliziyle Fc'nin O_2'ni ya direk olarak dört elektron yoluyla H_2O'ya indirgediğini, ya da iki elektron indirgenme yoluyla oluşan H_2O_2'in yeniden Fc ile reaksiyona girerek ikinci basamakta H_2O'ya indirgediğini gösterir.

Daha önce grafit elektrot kullanılarak, CoP katalizörlüğünde O_2'nin direk olarak dört elektron yoluyla H_2O'ya indirgenmesi gözlenmiştir (Shi ve ark., 1997). Ayrıca iki kobalt molekülünü içeren dimerik porfirinlerin uygun bir moleküler geometriyle O_2'nin H_2O'ya 4 elektron indirgenmesini katalizlediği bilinmektedir (Collman ve ark., 2003). Burada da CoP moleküllerinin dimer oluşturmasıyla, iki kobalt molekülünün oksijene bağlanması sonucunda, O_2'nin 4 elektron indirgenme yoluyla H_2O'ya indirgenmesi mümkün olmaktadır.

Fc'nin O_2'ni iki basamakta (önce H_2O_2 daha sonra H_2O oluşumu) H_2O'ya indirgemesi reaksiyonu, homojen veya heterojen olarak gerçekleşebilir. Reaksiyonun hangi yoldan gerçekleştiğini anlamak için aşağıda verilen deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Burada sıvı/sıvı arayüzey boyunca Galvani potansiyel farkı, sırasıyla 0,16 V ve 0,54 V transfer potansiyellerine sahip TMA^+ ve TB^- ortak iyonlarının fazlar arasında dağılımıyla kontrol edilmiştir (Çizelge 5.1 ve 5.2). Şekil 5.31'de gösterildiği gibi su fazına konulan H_2O_2 ile DCE'deki Fc arasındaki heterojen reaksiyon araştırılmıştır. TMA^+ ortak iyonunun kullanılması durumunda, 0,55V standart iyon transfer potansiyeline sahip protonlar sulu fazda kalmakta ve DCE fazına transfer olamamaktadır. Bu durumda Fc' nin yükseltgenmesi (Fc^+ oluşumu) gözlenememiştir. Bu sonuç bize termodinamik olarak mümkün olduğu halde, DCE'deki Fc'nin asidik sudaki H_2O_2'yi heterojen olarak indirgeyemeyeceğini gösterir. Aynı zamanda, sudan DCE'ye nötral H_2O_2 dağılımı gerçekleştiğinden, organik fazda proton olmaksızın DCE'deki H_2O_2 ile Fc'nin homojen olarak reaksiyona girmesi de mümkün olmamaktadır.

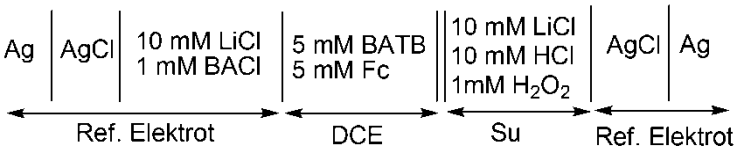
Buna karşılık ortak iyon olarak TB^-'nin kullanılması durumunda, DCE'de 3,57 mM HTB bulunduğundan, Fc'nin hemen yükseltgendiği gözlenmiştir. Bu yüzden organik protonların varlığında, H_2O_2 ve Fc reaksiyonunun homojen olarak gerçekleştiği sonucuna varılabilir. Çizelge 4.1'deki termodinamik hesaplamalarda DCE deki H_2O_2'in sudakinden çok daha oksitleyici olduğu gösterilmektedir.



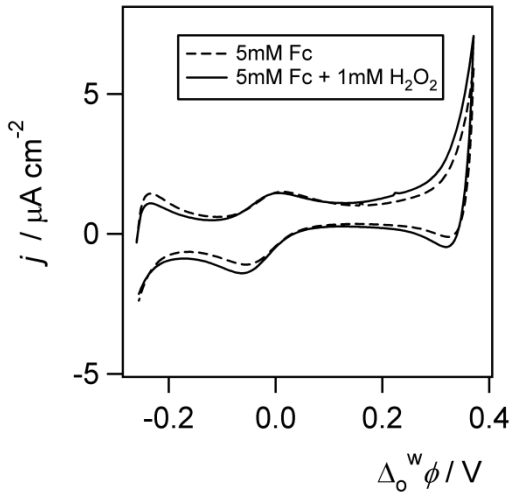
Şekil 5. 31 (a) TMA^+ (1 nolu kap) ve TB^- (2 nolu kap) iyonları tarafından kontrol edilen iki fazlı reaksiyonlar (Fazlar birkaç dakika karıştırılmış ve ayrılmıştır). Şeklin altında da gösterildiği gibi sulu fazlar 5 mM TMACl/LiTB + 10 mM HCl + 1 M H_2O_2, DCE fazları 5 mM TMATB/BATB + 5 mM Fc içerir. (b) 1(siyah) ve 2 (kırmızı)' nolu cam kaplardan ayrılan DCE fazlarının UV-visible spektrumları

İki fazlı sistemde Fc'nin O_2'ni H_2O'ya indirgeme reaksiyonunun iki veya dört elektron yoluyla gerçekleştirdiğini anlamak zordur. Ancak, oksijensiz koşullar altında gerçekleştirilen deneylerde herhangi bir reaksiyon gözlenmemesi (Fc^+ ve H_2O_2 oluşmamıştır, Şekil 5.27b), oksijen indirgenme reaksiyonunun iki fazlı sistemde CoP tarafından katalizlendiğinde çok kısa bir zamanda gerçekleştiğini doğrulamaktadır. Arayüzeydeki potansiyel, ya bir potansiyostat (voltametrik) vasıtasıyla ya da ortak iyon dağılımıyla kimyasal olarak (iki fazlı reaksiyon) pozitif Galvani potansiyeline sabitlendiğinde, katalitik oksijen indirgenme reaksiyonunun

H^+, CoP, Fc ve O_2 hepsinin birlikte var olduğu durumda gerçekleşebileceğini göstermektedir.



Hücre 5. 10 Şekil 5.32'nin elde edilmesinde kullanılan elektrokimyasal hücre



Şekil 5. 32 Hücre 5.10 kullanılarak su/DCE ara yüzeyinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. Su fazında H_2O_2' in varlığında ve yokluğunda elde edilen voltamogramlar. Tarama hızı: 0,05 V s^{-1}.

Şekil 5.32'de gösterildiği gibi asidik sulu fazdaki H_2O_2 ve DCE' deki Fc arasında herhangi bir reaksiyonun olup olmadığını anlamak için, bir voltametri ölçümü yapılmış ve mevcut potansiyel penceresinde herhangi bir değişim gözlenememiştir. Böylece Şekil 5.26'daki tersinmez akımın protonla birleştirilen oksijen indirgenmesini gösterdiği ve protonla elektron transferinin eş zamanlı olarak gerçekleştiği sonucunu doğrulamaktadır.

Fukuzumi ve ark. homojen tek fazlı organik bir çözeltide organik asidin varlığında, Fc'nin O_2'i indirgeme reaksiyonunu oldukça yavaş gerçekleştirdiğini, ancak katalizör olarak (Fukuzumi ve ark. 1989a-b, 2004) kobalt porfirinlerin kullanılması ile bu reaksiyonun önemli ölçüde hızlandırıldığını tespit etmişlerdir. Tek fazlı çözeltide, organik çözülebilen bir asitten O_2'ne proton transferi ve Fc'den

O_2'ne elektron transferi ile PCET reaksiyonu gerçekleşmektedir. Kataliz, süperoksit ara ürününün oluşmasıyla ilerlemektedir. Burada elektron kobalt porfirinden O_2'ne kısmen delokalize olmaktadır.

İki fazlı sistemde, Fc tarafından protonla birleştirilen oksijen indirgenmesi, voltametriyle gözlendiği gibi DCE'den elektron vericilerin ve sulu fazdan protonların gelmesi ile ara yüzeyde gerçekleşmektedir. Toplu reaksiyon aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$2Fc_{(o)} + O_{2(g)} + 2H^{+}_{(w)} \xrightarrow{CoP} 2Fc^{+}_{(o)} + H_2O_{2(w)} \qquad (5.\ 9)$$

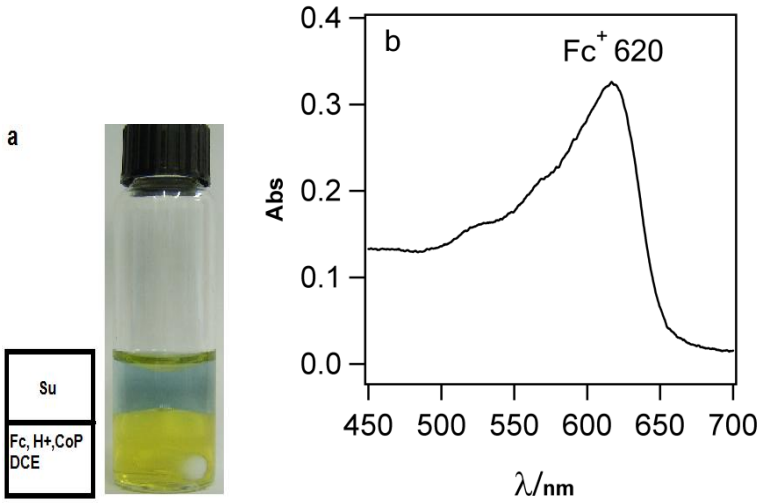
ve /veya

$$4Fc_{(o)} + O_{2(g)} + 4H^{+}_{(w)} \xrightarrow{CoP} 4Fc^{+}_{(o)} + 2H_2O_{(w)} \qquad (5.\ 10)$$

Bu reaksiyonlar iki elektron ve dört elektron indirgenme yoluyla Fc tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonunu göstermektedir. DCE çözeltisinde ki oksijen konsantrasyonu 1.39 mM' dır (Luehring ve ark. 1989) ve DCE'deki oksijen tüketimi su/hava ve su/DCE arayüzeylerinde oksijenin dağılımına bağlıdır (Barker ve ark., 1998, Slevin ve ark., 1998).

ITIES' de akım sinyalleri sadece arayüzeyde yüklerin (iyon veya elektron) transferi sonucunda oluşmaktadır. Bu yüzden pozitif potansiyellerde deneysel olarak gözlenen tersinmez akım piki, elektrokimyasal polarizasyon ile direk olarak kontrol edilen proton akışını göstermektedir. Vurgulanması gereken diğer bir nokta da, ortak iyon olarak TB^- kullanıldığında, ara yüzey boyunca Galvani potansiyel farkı oldukça yüksek bir değere sabitlendiğinden reaksiyon boyunca üretilen Fc^+ organik fazda kalmakta ve sulu faza transfer olmamaktadır. Bu durum yapılan diğer bir deneysel çalışmayla kanıtlanmıştır.

Su ve DCE fazlarında ortak iyon kullanmaksızın gerçekleştirilen deneyde oluşan Fc^+ iyonunun sulu faza transfer olduğu şekil 5.33a'da gösterilmiş ve sulu fazın alınan UV-vis. spektrumundan da 620 nm'deki Fc^+ oluşumu kanıtlanmıştır. Ortak iyon TB^- kullanılarak DCE fazında Fc' nin varlığında gerçekleştirilen iki fazlı reaksiyondan sonra, su/DCE ara yüzeyi boyunca Galvani potansiyel farkı yaklaşık olarak 0,27 V'a azalmıştır (Çizelge 5.4). Bu potansiyel bile Fc^+'yı DCE fazında tutmak için yeterince pozitiftir.

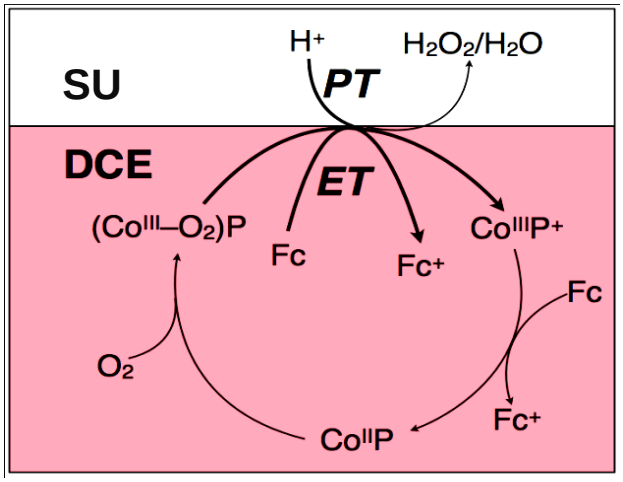


Şekil 5. 33 a) Su ve DCE fazlarında ortak iyon kullanmaksızın gerçekleştirilen iki fazlı reaksiyon b) Su fazının DCE fazından ayrılmasından sonra alınan UV-vis. spektrumu

	c_{Fc^+} /mM	c_{H^+} /mM	c_{BA^+} /mM	c_{TB^-} /mM	c_{Li^+} /mM	c_{Cl^-} /mM
Su	1,25e-04	5,00	$8,89e^{-15}$	$4,06e^{-06}$	5,00	10,00
DCE	5,00	9,98e-05	5,00	10,00	$2,10e^{-05}$	$2,72e^{-13}$

Çizelge 5. 4 5mM LiTB / 10mM HCl içeren su fazı ve 5 mM BATB / 5 mM Fc içeren DCE fazı temas ettirildikten sonra dengedeki konsantrasyonlar. Su/DCE ara yüzeyi boyunca hesaplanan galvani potansiyel farkı yaklaşık olarak 0,27 V'dur.

5.3.5. Termodinamik Analiz



Şema 5. 6 Arayüzeyde CoP katalizörlüğünde Fc tarafından O_2 indirgenmesi reaksiyonu için önerilen PCET mekanizması

PT (proton transferi) ve ET (elektron transferi) su/DCE arayüzeyinde birleştirilerek, Şema 5.6'da gösterildiği gibi PCET olarak üç basamaklı bir reaksiyon mekanizması önerilmiştir. PCET reaksiyonu, CoP ile oksijenin koordinasyonunu ve Fc tarafından CoP'nin rejenerasyonunu içermektedir. Bu basamaklar aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$2e: \quad \left(Co^{III}\text{-}O_2\right)P_{(o)} + Fc_{(o)} + 2H^+_{(w)} \rightarrow Co^{III}P^+_{(o)} + Fc^+_{(o)} + H_2O_{2(w)} \quad (5.\ 11a)$$

veya

$$4e: \quad P\left(Co^{III}\text{-}O_2\text{-}Co^{III}\right)P_{(o)} + 2Fc_{(o)} + 4H^+_{(w)} \rightarrow 2Co^{III}P^+_{(o)} + 2Fc^+_{(o)} + 2H_2O_{(w)} \quad (5.\ 11b)$$

$$Co^{III}P^+_{(o)} + Fc_{(o)} \rightarrow Co^{II}P_{(o)} + Fc^+_{(o)} \quad (5.\ 12)$$

$$2e: \quad Co^{II}P_{(o)} + O_{2\,(o)} \rightarrow \left(Co^{III}\text{-}O_2\right)P_{(o)} \quad (5.\ 13)$$

$$4e: \quad 2Co^{II}P_{(o)} + O_{2\,(o)} \rightarrow P\left(Co^{III}\text{-}O_2\text{-}Co^{III}\right)P_{(o)} \quad (5.\ 14)$$

O_2'nin iki elektron indirgenmesi durumunda (5.11a), dengedeki PCET reaksiyonunun Gibbs enerjisi;

$$\Delta G = \tilde{\mu}^{\text{o}}_{\text{CoP}^+} + \tilde{\mu}^{\text{o}}_{\text{Fc}^+} + \mu^{\text{w}}_{\text{H}_2\text{O}_2} - \mu^{\text{o}}_{(\text{Co-O}_2)\text{P}} - \mu^{\text{o}}_{\text{Fc}} - 2\tilde{\mu}^{\text{w}}_{\text{H}^+} = 0 \qquad (5.\ 15)$$

olarak yazılabilir. Benzer şekilde eşitlik 5.13;

$$\Delta G = \mu^{\text{o}}_{(\text{Co-O}_2)\text{P}} - \mu^{\text{o}}_{\text{CoP}} - \mu^{\text{g}}_{\text{O}_2} = 0 \qquad (5.\ 16)$$

olarak yazılır. Eşitlik 5.15 ve Eşitlik 5.16 birleştirilerek, standart redox potansiyellerinin de hesaba katılmasıyla Eşitlik 5.17 elde edilir;

$$\Delta^{\text{w}}_{\text{o}}\phi_{2\text{et}} = \Delta^{\text{w}}_{\text{o}}\phi^{\ominus}_{2\text{et}} + \frac{RT\ln 10}{F}\text{pH} + \frac{RT}{2F}\ln\left[\left(\frac{a^{\text{o}}_{\text{Fc}^+}}{a^{\text{o}}_{\text{Fc}}}\right)\left(\frac{a^{\text{o}}_{\text{CoP}^+}}{a^{\text{o}}_{\text{CoP}}}\right)\left(\frac{p^{\ominus}}{f_{\text{O}_2}}\right)a^{\text{w}}_{\text{H}_2\text{O}_2}\right] \qquad (5.\ 17)$$

Eşitlik 5.17'de a_i^{α} i türlerinin aktivitesini; f_{O_2} oksijenin fugasitesini ve $p^{\ominus}$ standart basıncını göstermektedir. $\Delta^{\text{w}}_{\text{o}}\phi^{2,\,\ominus}_{\text{et}}$ ise CoP tarafından katalizlenen iki elektron arayüzey PCET reaksiyonu için standart potansiyeli göstermekte ve aşağıdaki eşitlik ile yazılabilmektedir.

$$\Delta^{\text{w}}_{\text{o}}\phi^{\ominus}_{2\text{et}} = \frac{1}{2}\left[E^{\ominus}_{\text{CoP}^+/\text{CoP}}\right]^{\text{o}}_{\text{SHE}} + \frac{1}{2}\left[E^{\ominus}_{\text{Fc}^+/\text{Fc}}\right]^{\text{o}}_{\text{SHE}} - \left[E^{\ominus}_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2}\right]^{\text{w}}_{\text{SHE}} \qquad (5.\ 18)$$

$\left[E^{\ominus}_{\text{CoP}^+/\text{CoP}}\right]^{\text{o}}_{\text{SHE}}$, $\left[E^{\ominus}_{\text{Fc}^+/\text{Fc}}\right]^{\text{o}}_{\text{SHE}}$ ve $\left[E^{\ominus}_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2}\right]^{\text{w}}_{\text{SHE}}$ standart hidrojen elektroda göre DCE' deki CoP^+/CoP ve Fc^+/Fc ve sudaki O_2/H_2O_2 çiftleri için standart redoks potansiyellerini göstermektedir.

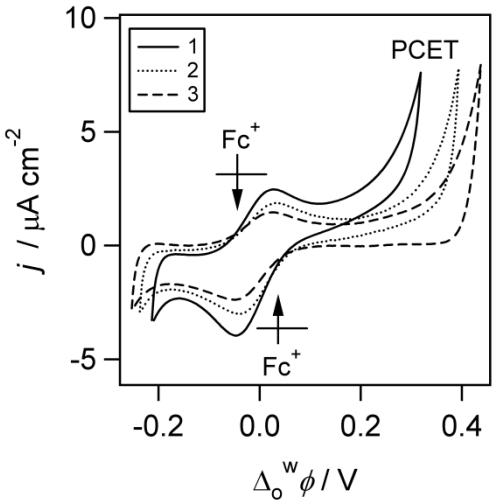
Aynı yolla, CoP tarafından katalizlenen dört elektron ara yüzey PCET reaksiyonu için redoks potansiyeli (5.11b) aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\Delta^{\text{w}}_{\text{o}}\phi_{4\text{et}} = \Delta^{\text{w}}_{\text{o}}\phi^{\ominus}_{4\text{et}} + \frac{RT\ln 10}{F}\text{pH} + \frac{RT}{4F}\ln\left[\left(\frac{a^{\text{o}}_{\text{Fc}^+}}{a^{\text{o}}_{\text{Fc}}}\right)^2\left(\frac{a^{\text{o}}_{\text{CoP}^+}}{a^{\text{o}}_{\text{CoP}}}\right)^2\left(\frac{p^{\ominus}}{f_{\text{O}_2}}\right)\left(a^{\text{w}}_{\text{H}_2\text{O}}\right)^2\right] \qquad (5.\ 19)$$

Verilen standart potansiyel için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$\Delta^{\text{w}}_{\text{o}}\phi^{\ominus}_{4\text{et}} = \frac{1}{2}\left[E^{\ominus}_{\text{CoP}^+/\text{CoP}}\right]^{\text{o}}_{\text{SHE}} + \frac{1}{2}\left[E^{\ominus}_{\text{Fc}^+/\text{Fc}}\right]^{\text{o}}_{\text{SHE}} - \left[E^{\ominus}_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}\right]^{\text{w}}_{\text{SHE}} \qquad (5.\ 20)$$

Eşitlik 5.17 ve Eşitlik 5.19 arayüzeyde iki ve dört elektron PCET reaksiyonu için Nernst eşitliklerini göstermektedir. Bu eşitlikler voltametrik sinyalin pH'a bağlı olduğunu göstermektedirler.

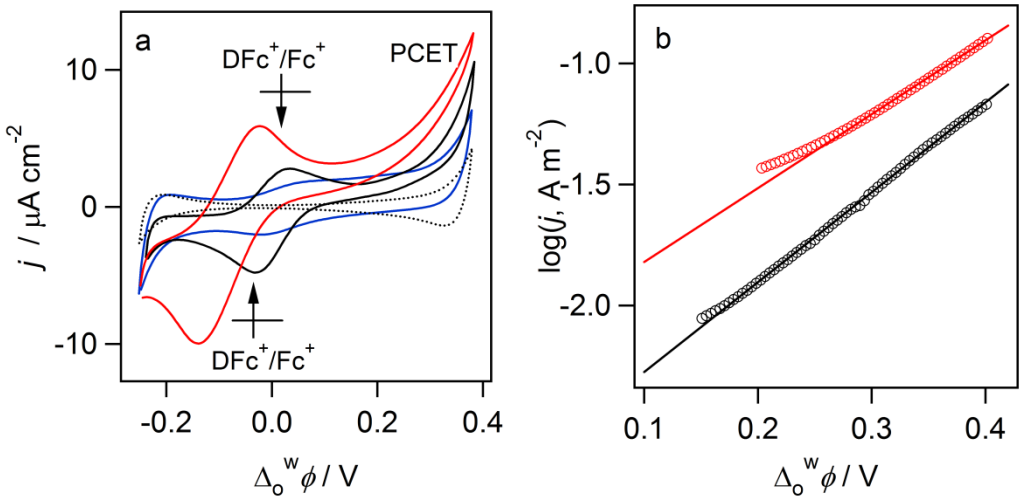


Şekil 5. 34 Hücre 5.9 kullanılarak farklı pH'larda su/DCE arayüzeyinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. y: Fc, (x = 50 ve y = 5), pH: 1 (Düz çizgi), 2 (Noktalı çizgi) ve 3 (Kesikli çizgi). Taramanın gerçekleştirildiği zaman aralığında, sulu faza transfer olan ferrosenyum iyonu kararlıdır.

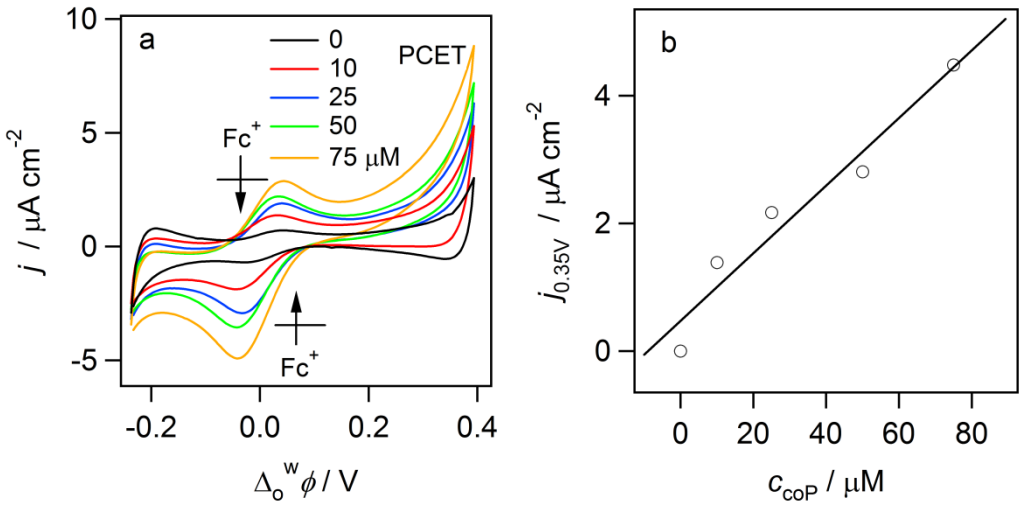
Gerçektende, Eşitlik 5.17 ve Eşitlik 5.19 tarafından önerildiği gibi, pH ile gözlenen akım yaklaşık olarak 60mV/pH olarak değişmektedir (Şekil 5.34). Ayrıca Nernst eşitlikleri, kullanılan organik elektron vericinin standart redoks potansiyeline bir bağlılık göstermektedirler. Eğer Fc yerine, daha güçlü bir elektron verici olan DFc veya daha zayıf bir elektron verici olan FcCA kullanılırsa, DFc kullanıldığında tersinmez akımın başlangıç potansiyeli negatife, FcCA durumunda ise pozitife doğru kaydığı gözlenmektedir (Şekil 5.35). Fc, DFc ve FcCA standart redoks potansiyelleri sırasıyla 0,64 V; 0,55 V ve 0,94 V dur.

Şekil 5.35a'nın voltametrik hesabından gözlenen kayma, Eşitlik 5.17 ve Eşitlik 5.19 ile uyum içindedir. Bu iki eşitliğe göre, Fc ve DFc için 45 mV'luk bir kayma gözlenmektedir ve bu kayma Şekil 5.35b'deki tafel eğimi ile kolaylıkla gözlenebilmektedir. Tafel eğiminin kayması, elektron vericinin arayüzey PCET reaksiyonunda rol aldığını göstermektedir. Eşitlik 5.17 ve Eşitlik 5.19 ile hesaplandığı gibi, Fc ve DFc için iki elektron indirgenme reaksiyonunun standart

redoks potansiyelleri 0,20 V ve 0,15 V'a, dört elektron indirgenme reaksiyonu için –0,34 V ve –0,38 V'a eşittir. Katalitik akım deneysel olarak sadece pozitif potansiyellerde gözlendiği için, O_2'nin iki elektron indirgenmesini göstermektedir.



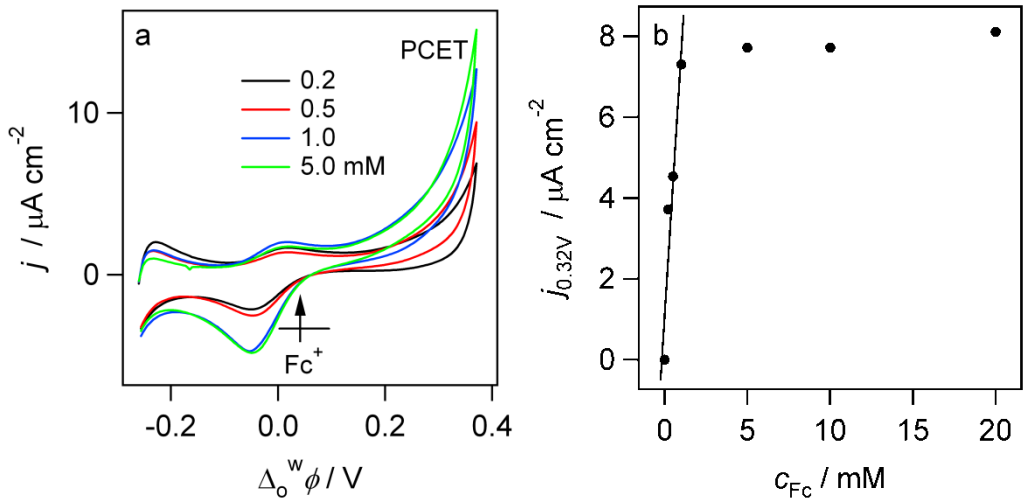
Şekil 5. 35 (a) Hücre 5.9 ile su/DCE arayüzeyinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. 50 µM CoP ve farklı elektron vericiler (x = 50 ve y = 5): Fc (Siyah), DFc (Kırmızı) ve FcCA (Mavi) ve zemin (backround): (x = 0 ve y = 0). (b) Fc (siyah) ve DFc (kırmızı) için ileri taramada katalitik akımın tafel eğimleri (zemin akımı çıkartılmış)



Şekil 5. 36 (a) 5mM Fc (y=5) ve farklı konsantrasyonlardaki CoP kullanılarak Hücre 5.9 ile su/DCE ara yüzeyinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (b) 0.35 V daki tersinmez akımın CoP konsantrasyonuna lineer olarak bağlılığını göstermektedir

5.3.6. Kinetik Analiz

Pozitif potansiyellerde CoP, O_2, H^+ ve Fc'nin varlığında gözlenen tersinmez akım sinyali, oksijen konsantrasyonuna bağlıdır (Şekil 5.26 b). Şekil 5.36a-b'de bu akım sinyalinin (O_2, Fc ve protonun aşırısı kullanıldığında), 0,0-0,1mM aralığında CoP konsantrasyonuyla doğru orantılı olduğu görülmektedir. Şekil 5.37a'da gösterildiği gibi, oksijen konsantrasyonun'dan daha düşük konsantrasyonda (0,2-1 mM aralığında) Fc kullanıldığında, akım doğrudan Fc konsantrasyonuyla orantılıdır. 1 mM'dan daha yüksek Fc konsantrasyonlarında, akım elektron vericinin konsantrasyonundan bağımsız olmaya başlar (Şekil 5.37b). Voltametrik sonuçlar proton konsantrasyonu daima aşırı olduğu için, hız sınırlayıcı basamağın farklı reaktantların konsantrasyon oranına bağlı olduğunu göstermektedir. Proton ve organik elektron vericilerin aşırısında, katalitik hız, $(Co^{III}–O_2)P$, H^+ ve Fc arasındaki potansiyele bağımlı PCET basamağı tarafından sınırlanmıştır. $(Co^{III}–O_2)P$ oluşumu ve $Co^{III}P^+$ indirgenmesi gibi diğer basamaklar tek fazlı reaksiyonlardır ve bu yüzden potansiyele bağımlı değildir.



Şekil 5. 37 (a) 50 µM CoP (x = 50) ve farklı konsantrasyonlardaki Fc kullanılarak Hücre 5.9 ile su/DCE ara yüzeyinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. (b) 0,32V' da tersinmez akımın Fc konsantrasyonuna bağlılığını göstermektedir. Düz çizgi düşük konsantrasyon aralığındaki lineer doğru ile uyumlu olduğunu (fit'i) göstermektedir

5.4. Sıvı/Sıvı Arayüzeyde Adsorplanan CoAP Katalizörlüğünde Oksijen İndirgenme Reaksiyonu

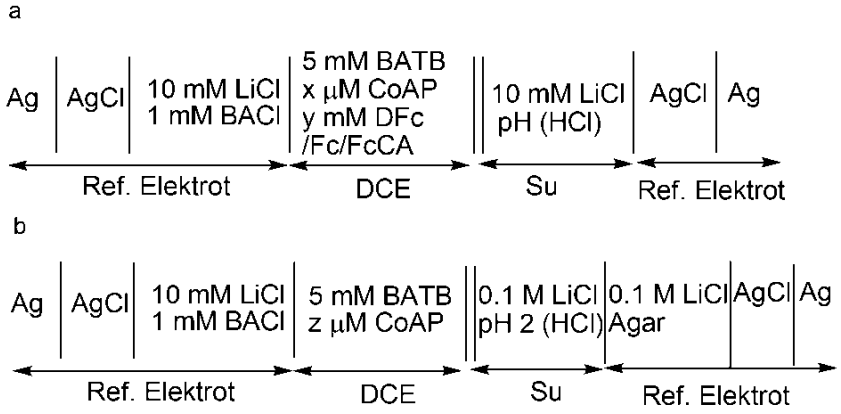
Bu bölümde polarize su/DCE arayüzeyinde ferrosen (ve onun zayıf elektron verici türevleri) tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonu üzerine, arayüzeyde adsorplanma özelliğine sahip ampifilik bir porfirin olan kobalt 2,8,13,17-tetraetil-3,7,12,18-tetrametil-5-*p*-amino-fenilporfirin (CoAP)'nin katalitik etkisi araştırılmıştır. DCE fazındaki ferrosen'den (veya türevlerinden) gelen elektronların, sulu fazdan gelen protonların, arayüzeyde adsorplanan CoAP' nin katalitik etkisiyle birleşmesi sonucunda protonla birleştirilen oksijen indirgenmesi reaksiyonu gerçekleşmektedir.

CoAP bütün kobalt porfirinler gibi redoks katalizörü olarak rol oynamaktadır ve kobalt (II) merkezi ile oksijenin koordinasyonu sonucunda süperoksit yapısının oluşumuyla, oksijen indirgenmesi reaksiyonunun katalizlenmesi sağlanmaktadır. Bunun yanında, CoAP yapısındaki aminofenil grubunun hidrofilik yapısından dolayı su/DCE arayüzeyinde güçlü bir etkinliğe sahiptir ve bu sonuç yüzey gerilim ölçümleri ve lipofilisite harita hesaplamaları (lipophilicity mapping calculations) tarafından da desteklenmiştir. Bu arayüzey etkinliği sayesinde CoAP-O_2 kompleksinin protonlanması ve bu yapının ferrosen tarafından indirgenmesi kolaylaşmaktadır. Bu iki faktörün birlikte rol oynamasıyla CoAP oksijen indirgenmesi reaksiyonu üzerine oldukça yüksek bir elektrokatalitik aktivite göstermektedir

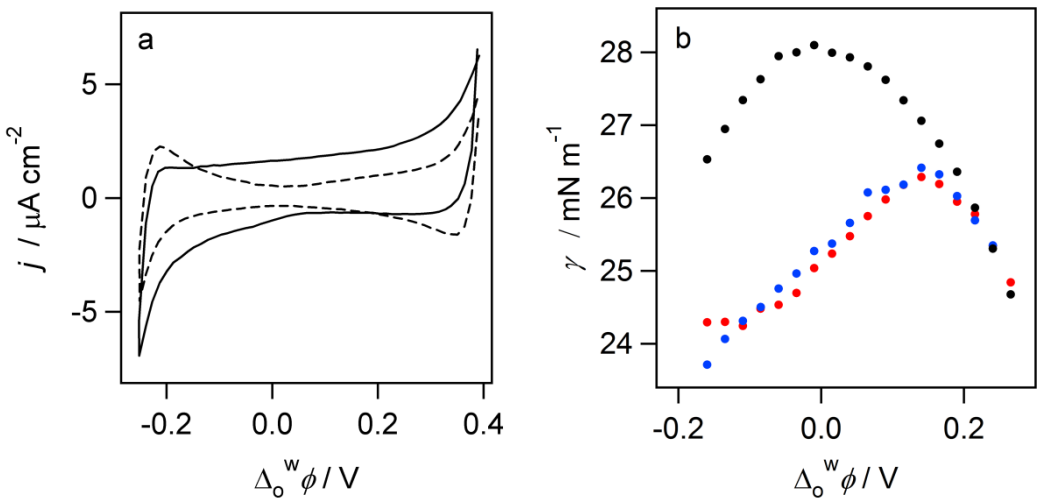
5.4.1. CoAP' nin Protonlanması ve Arayüzeyde Adsorpsiyonu

CoAP' nin su/DCE arayüzeyindeki elektrokimyasal davranışı, voltametri ve yüzey gerilim ölçümleri ile incelenmiştir. Şekil 5.38a'da, negatif sınırda Cl^- ve pozitif sınırda H^+'nın sudan DCE'ye transferiyle elde edilen zemin voltamogramı, DCE fazına 50 μM CoAP eklendikten sonraki voltamogram ile kıyaslanmıştır. CoAP'nin varlığındaki voltamogram adsorplanan bir tabakanın varlığını gösteren büyük bir kapasitif akıma sahiptir. Bunu doğrulamak için video-image pendant-drop metodunu kullanarak yüzey gerilim ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Girault ve ark., 1984, Kakiuchi ve ark., 1988) ve elde elde edilen elektrokapiler eğriler Şekil 5.38b'de gösterilmiştir.

CoAP'nin yokluğundaki elektrokapiler eğrinin parabolik şekli, elektrolit iyonların spesifik adsorpsiyonu olmaksızın arka arkaya iki Gouy-Chapman difüze tabakalarını göstermektedir (Samec 1988). DCE'ye CoAP'nin eklenmesi ile negatif potansiyellerde (sıfır yükteki potansiyelde, pzc) yüzey geriliminde önemli bir azalma gözlenir ve bu durum CoAP türlerinin adsorpsiyonunu gösterir. Pozitif potansiyellere doğru, yüzey gerilimi artmaya başlar ve son olarak zeminin yüzey gerilimi ile örtüşür. Ölçümlere negatif potansiyellerden başlanmıştır, ancak, ters yönde de elde edilen yüzey gerilimi hesabı pratik olarak aynıdır.



Hücre 5. 11 CoAP'nin dönüşümlü voltametri ve yüzey gerilim ölçümlerini gerçekleştirmek için kullanılan elektrokimyasal hücreler



Şekil 5. 38 a) Hücre 5. 11a kullanılarak DCE'de CoAP' nin yokluğunda (x = 0, kesikli çizgi) ve varlığında (x = 50, düz çizgi) y=0, pH 2, tarama hızı 0.05 V s^{-1} elde edilen voltamogramlar b) Hücre 5. 11b kullanılarak CoAP'nin yokluğunda z = 0 (siyah) ve varlığındaki z=50 (kırmızı) elektrokapiler eğrileri. Ölçümlere negatif potansiyellerden başlanmıştır, ancak ters yönde de elde edilen yüzey gerilimi (mavi) aynıdır.

Şekil 5.39'da gösterildiği gibi CoAP'nin adsorpsiyonu hidrofilik amino grubu ve lipofilik kısım olarak metal atomu içeren halka yapısıyla ampifilik özellik göstermesinden kaynaklanmaktadır. CoAP'nin arayüzey aktivitesi asit baz özellikleri ve arayüzeyin sulu tarafındaki proton konsantrasyonu ile ilişkilidir.

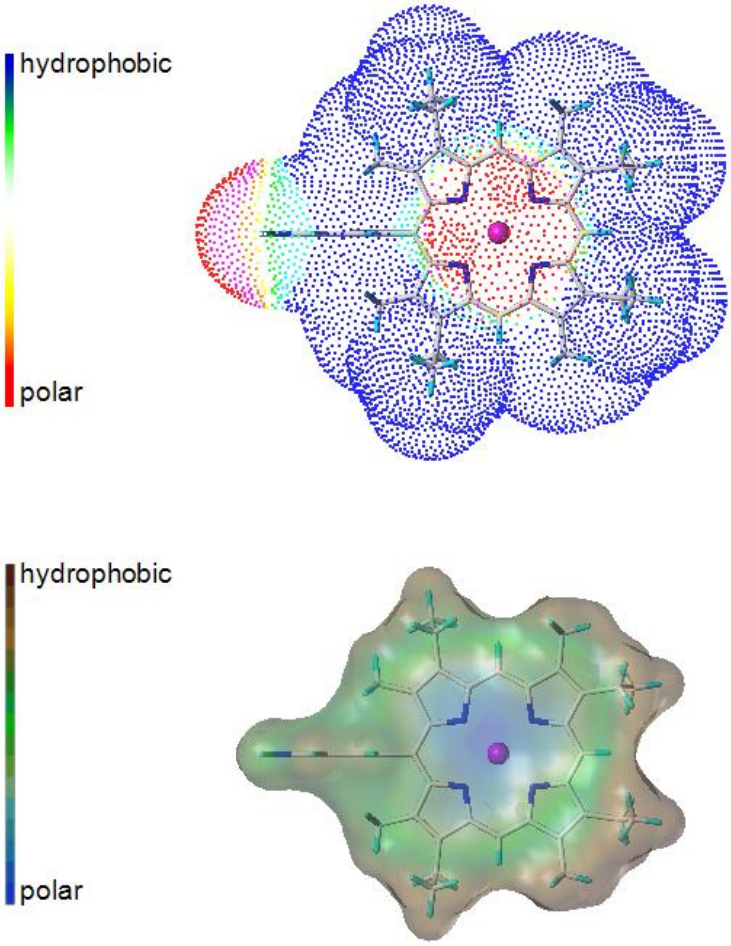
Negatif potansiyellerde yüzey gerilimindeki azalma arayüzeyde nötral CoAP ve oksijenlenmiş CoAP'nin ((Co-O_2)AP) adsorpsiyonundan kaynaklanmaktadır. CoAP ve (Co-O_2)AP hem katı hem de çözeltide ki stok numunede bulunmaktadır. Potansiyel pzc'den daha pozitife tarandığı zaman, arayüzeydeki proton konsantrasyonu artar ve adsorplanan (Co-O_2)AP'nin oksijen bağının protonlanması ile $[(Co\text{-}O_2H)AP]^+$ türü oluşacaktır. Amino grubunun protonlanması pozitif potansiyellerde ya da düşük pH değerlerinde gerçekleşir (Velazquez ve Schiffrin 2004).

Adsorplanan $[(Co\text{-}O_2H)AP]^+$ türü pozitif potansiyellerde organik faza desorplanacaktır, böylece $[(Co\text{-}O_2H)AP]^+$'nin arayüzeydeki konsantrasyonu azalacak ve yüzey gerilimi artacaktır. Yüzey gerilim hesabı, oluşan $[(Co\text{-}O_2H)AP]^+$ türünün arayüzeyde adsorplanmış halden bir elektrokimyasal iyon transfer reaksiyonuyla diğer faza geçebileceğini gösterir.

$$\left(\text{Co-O}_2\right)\text{AP}_{(\text{ads})} + \text{H}^+_{\ (\text{W})} \rightarrow \left[\left(\text{Co-O}_2\text{H}\right)\text{AP}\right]^+_{(\text{ads})} \qquad (5.\ 21)$$

$$\left[\left(\text{Co-O}_2\text{H}\right)\text{AP}\right]^+_{\ (\text{ads})} \rightarrow \left[\left(\text{Co-O}_2\text{H}\right)\text{AP}\right]^+_{(\text{DCE})} \qquad (5.\ 22)$$

Yukarıdaki eşitliklerde (w) sudaki, (DCE) DCE'deki ve (ads) arayüzeyde adsorplanmış haldeki türleri göstermektedir. Bilindiği gibi, kobalt porfirinler O_2 ile koordinasyon yaparak süperoksit türü yapıları oluştururlar ve bunlar hidroperoksil radikallerinin oluşturulması için protonlanabilmektedirler (Jones ve ark., 1979, Zhao ve ark., 2005).



Şekil 5. 39 MOLCAD (alttaki) ve CLIP (üstteki) kullanılarak elde edilen CoAP için lipofilisite haritaları (Elde edilişleri Bölüm 4.8'de ayrıntılı olarak açıklanmıştır.)

Şekil 5.40, yüzey geriliminin DCE'deki CoAP konsantrasyonunun artması ile önemli bir şekilde azalacağını göstermektedir. Bu durum Gibbs adsorpsiyon eşitliğinin kullanılmasıyla, CoAP'nin yüzey aşırı konsantrasyonunu değerlendirmek ve adsorpsiyon izotermini belirlemek için kullanılabilir. Daha önce Bölüm 4.9'da türetilen Eşitlik 4.15'in kullanılmasıyla Eşitlik 5.23 elde edilmiştir.

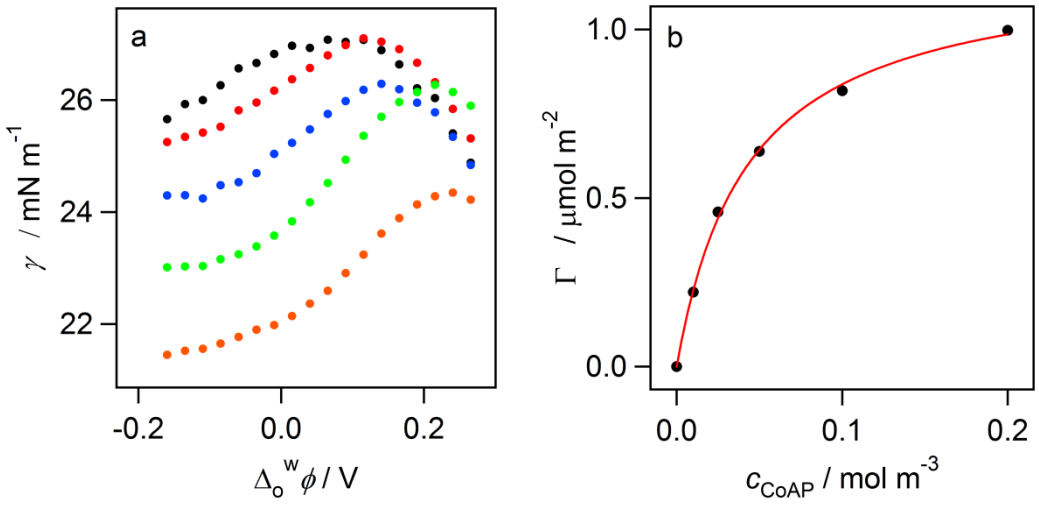
$$\Gamma_{\mathrm{CoAP}} + \Gamma_{(\mathrm{Co\text{-}O_2})\mathrm{AP}} + \Gamma_{[(\mathrm{Co\text{-}O_2H})\mathrm{AP}]^+} = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial \ln c_{\mathrm{CoAP}}}\right)_{T,P,\Delta_o^w\phi,\mu_i\neq\mu_{\mathrm{CoAP}}} \qquad (5.\ 23)$$

5.23 Eşitliğindeki c_{CoAP} DCE'deki CoAP'nin konsantrasyonunu, Γ_i (i = CoAP, (Co-O_2)AP ve [(Co-O_2H)AP]$^+$) yüzey aşırı konsantrasyonunu göstermektedir. Eşitlik 5.23'e göre, CoAP türlerinin yüzey kaplaması üç farklı katkı içermektedir. Pozitif potansiyellerde [(Co-O_2H)AP]$^+$ oluşturulmuştur, bu katkının diğer ikisinden ayrılması zordur, çünkü hem adsorpsiyon hem de transfer prosesini içermektedir.

Ancak -0.1V'dan daha negatif potansiyellerde, nötral CoAP ve (Co-O_2)AP'nin adsorpsiyonu baskındır. Basitleştirmek açısından, CoAP ve (Co-O_2)AP'nin aynı moleküler yapıya ve arayüzey etkinliğine sahip olduğu varsayılarak, yüzey aşırı konsantrasyonunun, konsantrasyona bağlılığı –0,1 V'da değerlendirilmiş (Şekil 5.40 b), ve Langmuir izotermine uyarlanmıştır.

$$\Gamma_{\mathrm{CoAP}} = \Gamma^*_{\mathrm{CoAP}} \frac{\beta c_{\mathrm{CoAP}}}{1+\beta c_{\mathrm{CoAP}}} \qquad (5.\ 24)$$

Γ^*_{CoAP} maksimum yüzey aşırı konsantrasyonudur ve β CoAP'nin Langmuir adsorpsiyon katsayısıdır ve Şekil 5.40b'den Γ^*_{CoAP} = (1,03 ± 0,04) × 10^{-6} mol m^{-2} ve β = (3,29 ± 0,04) × 10^4 M^{-1} olarak hesaplanmıştır. Γ^*_{CoAP} değerinden molekül başına düşen alan 161 $Å^2$ olarak bulunmuştur; bu durum arayüzeyde CoAP türlerinin hidrofilik amino grubunun sulu faza doğru yönlenmesiyle adsorplanacağını göstermektedir.



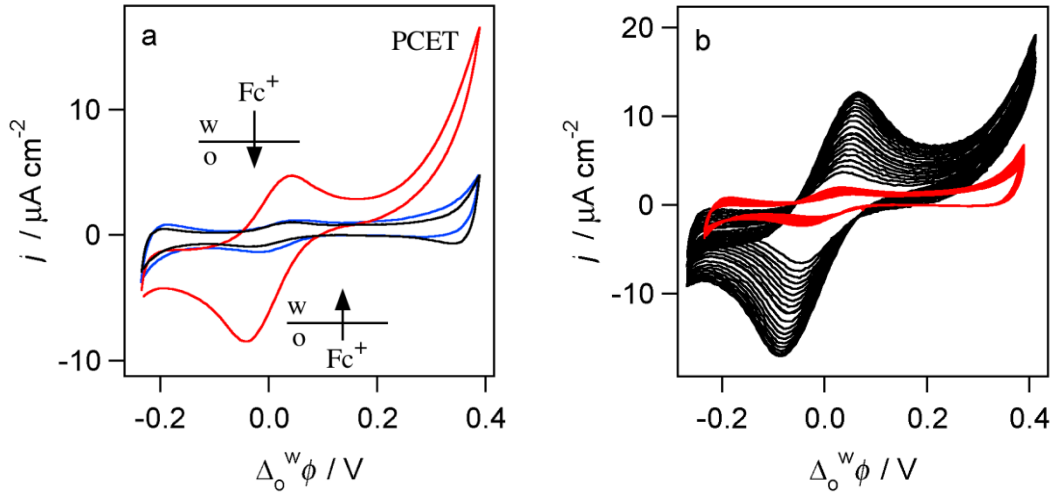
Şekil 5. 40. Hücre 5.11b kullanılarak CoAP'nin çeşitli konsantrasyonlardaki elektrokapiler eğrileri *z* = 10 µM (siyah), 25 µM (kırmızı), 50 µM (mavi), 100 µM (yeşil) ve 200 µM (kahverengi). Ölçümler negatif potansiyelden başlamıştır. b) -0,1V'daki yüzey gerilimi hesabı ile elde edilen CoAP adsorpsiyon izotermi. Kırmızı çizgi Langmuir izotermine uyarlanmıştır.

5.4.2. CoAP Katalizli Protonla Birleştirilen Oksijen İndirgenme Reaksiyonu: Dönüşümlü Voltametri

Şekil 5.41'de farklı deneysel koşullar altında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar kıyaslanmıştır. Oksijenli ortamda DCE'de sadece Fc bulunduğu zaman $\Delta_o^w\phi_{1/2}$ = 0,0 V yarı dalga potansiyeline sahip küçük bir voltametrik pik gözlenirken, DCE'de sadece CoAP'nin varlığında kapasitif akım sinyali gözlenmiştir (Şekil 5.38a). DCE fazında hem Fc hem de CoAP bulunduğu zaman, pozitif potansiyel aralığında tersinmez pozitif akım sinyali görülmektedir. Oksijensiz koşullarda gerçekleştirilen deneyde ise, bu akım sinyali kaybolmaktadır. Bu durum sinyalin sadece CoAP, H^+, O_2 ve Fc' nin varlığında gözlendiğini, bunlardan herhangi birinin yokluğunda gözlenmediğini gösterir. Burada da, katalizör olarak CoP kullanıldığı duruma benzer şekilde, bu tersinmez akım sinyalinin CoAP tarafından katalizlenen protonla birleştirilen oksijen indirgenme prosesini gösterdiği görülür.

Fc tarafından CoAP katalizli oksijen indirgenmesi durumunda 0,0 V'daki Fc^+ transfer akımının artışından da gözlendiği gibi (Şekil 5.41a), Fc^+ oluşumunun arttığı görülmektedir. Gerçektende, $Co^{III}AP^+$/ $Co^{II}AP$ için standart redoks potansiyeli 0,69 V'tur (SHE) ve Fc'nin (0,64 V SHE) redoks potansiyelinden daha pozitiftir.

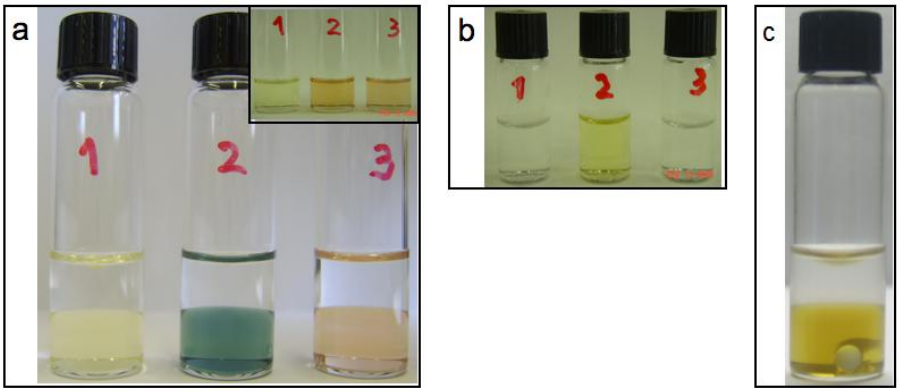
Potansiyel pozitif değerlere sürekli tarandığı zaman daha fazla Fc^+ üretilecek ve tarama devam ettirildikçe Fc^+ transfer akımı sürekli olarak artacaktır (Şekil 5.41b siyah çizgiler). Buna karşılık, oksijensiz ortam koşullarında ise tekrarlanan potansiyel taramaları Fc^+ transfer akımının artışına neden olmaz (Şekil 5.41b kırmızı çizgiler).



Şekil 5. 41 a) Hücre 5.11a kullanılarak DCE'de sadece 5mM Fc (siyah çizgi, *x* = 0, *y* = 5 mM) ve DCE'de hem 5mM Fc hem de 25 µM CoAP (*x* = 25 µM, *y* = 5 mM) bulunduğu zaman oksijenli ortamda (kırmızı çizgi) ve oksijensiz ortamda (mavi çizgi) elde edilen voltamogramlar b) Hücre 5.11a kullanılarak 5mM Fc ve 25 µM CoAP'nin varlığında oksijenli (siyah çizgiler) ve oksijensiz ortamda (kırmızı çizgiler) alınan voltamogramlar. Tarama hızı 0,05 V s^{-1}

5.4.3. CoAP Katalizli Protonla Birleştirilen Oksijen İndirgenme Reaksiyonu: İki Fazlı Reaksiyonlar

Burada Fc tarafından O_2 indirgenmesi reaksiyonu üzerine CoAP' nin katalitik etkisi iki fazlı reaksiyonlar ile araştırılmıştır. İki fazlı deneylerin sonuçları Şekil 5.42'de gösterilmiştir. Şekil 5.42a'da gösterildiği gibi, bütün cam kapların sulu fazında 10 mM HCl bulunmaktadır ve DCE fazı 1 numaralı cam kapta sadece 1mM Fc, 3 numaralı cam kapta sadece 20 μM CoAP ve 2 numaralı cam kap ise ikisini birden ihtiva etmektedir. Ortak iyon olarak TB^- içeren 5mM LiTB ve 5mM BATB elektrolitlerinin sırasıyla su ve DCE fazlarında kullanılmasıyla arayüzey polarlanmıştır.



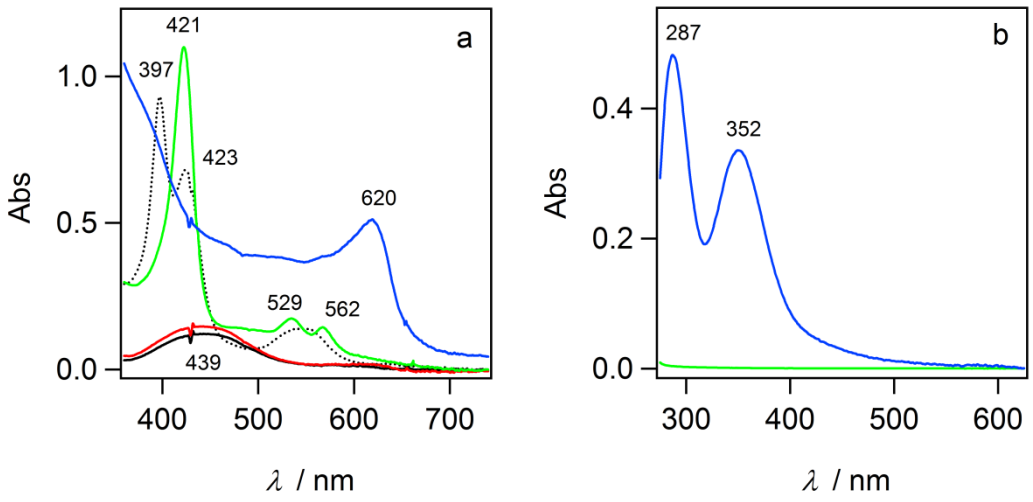
Şekil 5. 42 a) İki fazlı reaksiyonların fotoğrafları. Üstteki sulu fazın bileşimi 3 cam kap içinde aynıdır: 5mM LiTB + 10 mM HCl. DCE fazı: 1 mM Fc + 5 mM BATB (1 nolu cam kap), 1 mM Fc + 20 μM CoAP + 5 mM BATB (2 nolu cam kap) ve 20 μM CoAP + 5 mM BATB (3 nolu cam kap). Sağ üstteki resim sulu çözelti ile temas etmeden önce üç DCE çözeltisinin renklerini gösterir. b) İzole edilen sulu çözeltilere aşırı NaI eklendikten sonraki fotoğraflar c) (a)'daki 2 nolu cam kap ile aynı bileşimdeki çözeltinin 4 saat oksijensiz ortamdaki iki fazlı reaksiyonu sonucundaki fotoğrafı.

Su ve DCE fazları birkaç dakika karıştırılıp, birbirinden ayrıldıktan sonra spektroskopik ve kolorimetrik olarak test edilmiştir. Su fazından ayrılan DCE çözeltilerinin UV-vis spektrumları Şekil 5.43a'da gösterilmiştir. 2 nolu cam kaptan ayrılan DCE fazının spektrumunda 620 nm'de gözlenen absorpsiyon bandı Fc^+'nın oluşumunu göstermektedir (Şekil 5.43a mavi çizgi). Başlangıçta sarı olan DCE çözeltisinin rengi su fazı eklendikten sonra koyu yeşile dönmüştür, bu renk pembe CoAP ve yeşil Fc^+'nın birleşiminden ortaya çıkmaktadır (Şekil 5.42a). DCE'de sadece Fc'nin varlığında (1 nolu cam kap) DCE fazında renk değişimi olmaması ve absorpisyon spektrumunda herhangi bir değişim gözlenmemesi (Şekil 5.42a-5.43a kırmızı çizgi düz siyah çizgi ile kıyaslandığında) nedeniyle, Fc^+ oluşumundan bahsedilememektedir. Diğer yandan, DCE fazında sadece CoAP bulunduğu zaman (3 nolu cam kap), $Co^{II}AP$'nın $Co^{III}AP^+$'ya yükseltgenmesi ve amino grubunun protonlanması nedeniyle DCE fazının rengi başlangıçta sarı iken iki fazlı reaksiyondan sonra açık pembeye dönüşmüştür (Şekil 5.42a). Aynı zamanda absorpsiyon spektrumunda da kırmızıya kayma (Şekil 5.43a yeşil çizgi noktalı siyah çizgi ile kıyaslandığında) gözlenmiştir.

3 cam kaptan izole edilen sulu çözeltilere, 0.1 M'a eşdeğer aşırı NaI eklenmiştir. Şekil 5.42b'de gösterildiği gibi, sadece 2 nolu cam kap için (H_2O_2' in varlığıdan kaynaklı olarak) sulu çözeltinin renksizden sarıya döndüğü gözlenmektedir. Aynı zamanda UV-vis spektrumunda (Şekil 5.43b'de mavi çizgi ile de gösterilmiştir) I_3^- dolayısıyla H_2O_2'in varlığını gösteren iki absorpsiyon bandı (λ_{max} = 286 nm and 352 nm) görülmektedir.

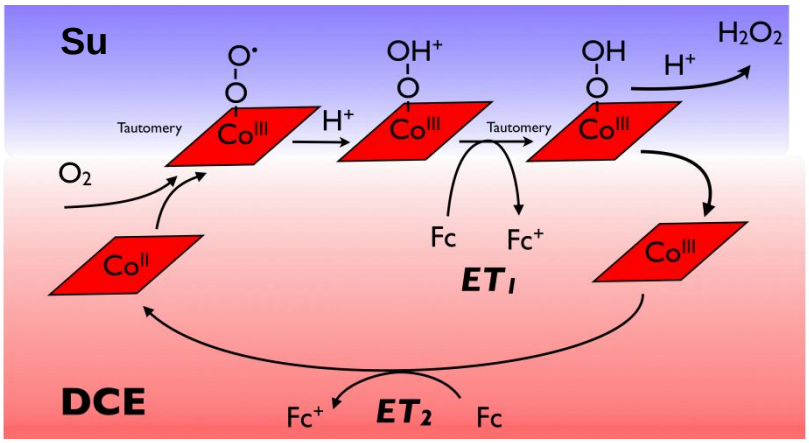
1 ve 3 numaralı cam kaplardaki sulu çözeltilerin UV-vis spektroskopisi ölçümleri ve kolorimetrik testleri sonucunda H_2O_2 tayin edilememiştir (Şekil 5.42b-5.43b kırmızı ve yeşil çizgiler). Yukarıdaki deneysel çalışmalar DCE fazında hem Fc hem de CoAP bulunduğu durumda (2 numaralı cam kap) sulu fazda H_2O_2 ve DCE fazında Fc^+ oluşabileceğini açıkça göstermektedir. Oksijensiz ortamda gerçekleştirilen, Fc ve CoAP içeren DCE çözeltisinin renginin asidik sulu faz eklenip 4 saat karıştırılmasından sonra bile değişmemesi (Şekil 5.42c), Fc tarafından O_2'nin H_2O_2'ye indirgenmesi reaksiyonunun CoAP tarafından katalizlenmesini kanıtlamaktadır.

Diğer kobalt porfirinlere benzer şekilde CoAP'nin oksijeni aktive etmesi, kobalt atomuyla O_2'nin koordinasyonu sonucunda süperoksit türü yapıların elde edilmesiyle olmaktadır. Bu durum CoAP'nin UV-visible spektrumundan açıkça görülebilir. Şekil 5.43a'da gözlendiği gibi, yeni hazırlanmış CoAP çözeltisi iki soret bandı (λ_{max} = 397 nm ve 423 nm) ve geniş bir Q bandı (λ_{max} = 552 nm) absorpsiyonu gösterir. İkinci soret bandı Co(II)'den O_2'ye elektron delokalizasyonu nedeniyle oluşan (Co-O_2)AP türlerinin çözeltide bulunduğunu gösterir ve UV-vis spektrumunda hem soret hem de Q bantlarında kırmızıya kayma gözlenir (Jones ve ark., 1979, Zhao ve ark., 2005)



Şekil 5. 43 (a) Şekil 5.42'de gösterilen DCE fazlarının UV-visible absorpsiyon spektrumları: 1 nolu cam kap (kırmızı), 2 nolu cam kap (mavi) ve 3 nolu cam kap (yeşil), yeni hazırlanan 1 mM Fc (düz siyah) ve 20 μM CoAP (noktalı siyah) (b) Şekil 5.42b de gösterilen sulu çözeltiler 10 defa seyreltildikten sonra alınan UV-visible spektrumları. 1, 2 ve 3 nolu cam kaplar sırasıyla kırmızı, mavi ve yeşil çizgiler ile gösterilmiştir

5.4.4. Mekanizma ve Termodinamik Analiz



Şema 5. 7 Arayüzeyde Kobalt Porfirin katalizörlüğünde Fc tarafından O_2 indirgenmesi reaksiyonu için PCET mekanizması

CoAP tarafından katalizlenen Fc tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonu;

$$2Fc_{(DCE)} + 2H^{+}_{(W)} + O_{2(DCE)} \xrightarrow{CoAP} 2Fc^{+}_{(DCE)} + H_2O_{2(W)} \qquad (5.\ 25)$$

olarak yazılabilir. Reaksiyon mekanizması (Şema 5.7) (Co-O_2)AP'nin adsorpsiyonunu, protonla birleştirilen oksijen indirgenmesini ve Fc tarafından $CoAP^{+}$'nın rejenerasyonunu içermektedir. Bu basamaklar aşağıdaki gibi açıklanabilir.

$$CoAP_{(DCE)} + O_{2\ (DCE)} \rightarrow (Co\text{-}O_2)AP_{(DCE)} \qquad (5.\ 26)$$

$$(Co\text{-}O_2)AP_{(DCE)} \rightarrow (Co\text{-}O_2)AP_{(ads)} \qquad (5.\ 27)$$

$$(Co\text{-}O_2)AP_{(ads)} + 2H^{+}_{\ (W)} + Fc_{(DCE)} \rightarrow CoAP^{+}_{\ (DCE)} + Fc^{+}_{\ (DCE)} + H_2O_{2\ (W)}$$

$$(5.\ 28)$$

$$CoAP^{+}_{(DCE)} + Fc_{(DCE)} \rightarrow CoAP_{(DCE)} + Fc^{+}_{(DCE)} \qquad (5.\ 29)$$

Şema 5.7'ye göre, bütün proses için Nernst eşitliği daha önce CoP katalizörlüğündeki oksijen indirgenmesi reaksiyonunda türetildiği gibi;

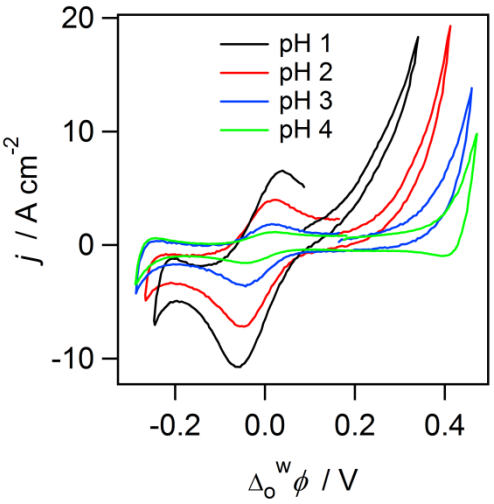
$$\Delta_o^w\phi_{et} = \Delta_o^w\phi_{et}^{\theta} + \frac{RT\ln 10}{F}\mathrm{pH} + \frac{RT}{2F}\ln\left[\left(\frac{a_{Fc^+}^o}{a_{Fc}^o}\right)\left(\frac{a_{CoAP^+}^o}{a_{CoAP}^o}\right)\left(\frac{p^{\theta}}{f_{O_2}}\right)a_{H_2O_2}^w\right] \quad (5.\ 30)$$

olarak yazılabilir. Eşitlik 5.30'da a_i^{α} (α = o (organik) veya w (su)) i türlerinin aktivitesini, p^{θ} standart basıncı, f_{O_2} oksijenin fugasitesini ve $\Delta_o^w\phi_{et}^{\theta}$ standart Galvani potansiyel farkını göstermekte ve aşağıdaki gibi yazılabilmektedir.

$$\Delta_o^w\phi_{et}^{\theta} = \frac{1}{2}\left[E_{CoAP^+/CoAP}^{\theta}\right]_{SHE}^o + \frac{1}{2}\left[E_{Fc^+/Fc}^{\theta}\right]_{SHE}^o - \left[E_{O_2/H_2O_2}^{\theta}\right]_{SHE}^w \quad (5.\ 31)$$

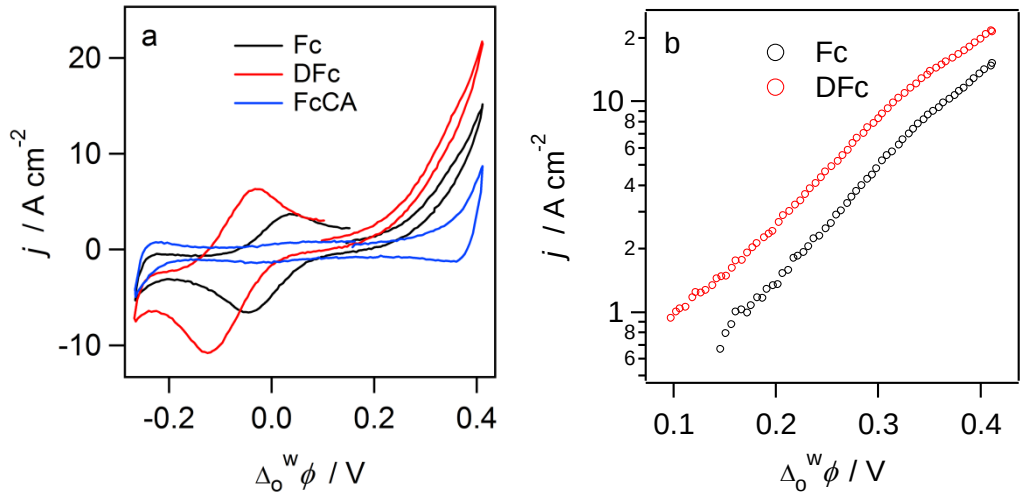
Eşitlik 5.31'de $\left[E_{CoAP^+/CoAP}^{\theta}\right]_{SHE}^o$ DCE'deki $CoAP^+/CoAP$, $\left[E_{Fc^+/Fc}^{\theta}\right]_{SHE}^o$ DCE'deki Fc^+/Fc çiftleri için ve $\left[E_{O_2/H_2O_2}^{\theta}\right]_{SHE}^w$ sudaki O_2/H_2O_2 çifti için standart hidrojen elektroda (SHE) göre standart redoks potansiyellerini göstermektedir.

Eşitlik 5.30 Galvani potansiyel farkının pH'a bağımlılığını öngörmektedir ve Şekil 5.44'de gösterildiği gibi, pH' ile akım sinyalinin yaklaşık 60 mV/pH değiştiği gözlenmektedir.



Şekil 5. 44 Hücre 5.11a kullanılarak çeşitli pH'larda hem 5mM Fc hem de 25 µM CoAP varlığında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. Tarama hızı 0,02 V s^{-1}.

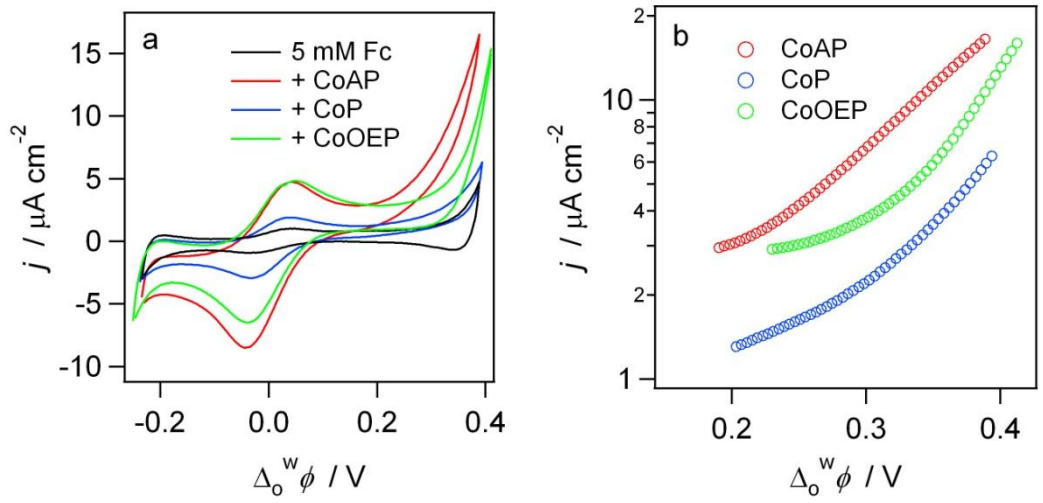
Eşitlik 5.30 ve Eşitlik 5.31 Galvani potansiyel farkının, kullanılan organik elektron vericinin standart redoks potansiyeline bağlı olduğunu göstermektedir. Fc'nin yerine daha güçlü electron verici olan DFc veya daha zayıf elektron verici olan FcCA kullanılması durumunda, tersinmez akım sinyalinin başlangıç potansiyelinin DFc durumunda negatif potansiyele, FcCA durumunda ise pozitif potansiyele kaydığı gözlenmektedir (Şekil 5.45a). Logaritmik eğime sahip DFc için deneysel olarak 45mV' luk bir negatife kayma gözlenmiştir. Bu sonuç Eşitlik 5.30 ve Eşitlik 5.31'in teorik verileri ile uyum içinde bulunmaktadır.



Şekil 5. 45 (a) Hücre 5.11 kullanılarak 25 μM CoAP ve 5mM Fc (siyah), DFc (kırmızı) ve FcCA (mavi) (x = 25 µM, y = 5 mM) elde edilen voltamogramlar. Tarama hızı 0,02 V s^{-1}.b) Fc (siyah) ve DFc (kırmızı) için ileri taramadaki katalitik akımın logaritmik eğimleri

5.4.5. CoAP' nin katalitik etkisinin CoP ve CoOEP ile Kıyaslanması

CoAP tarafından katalizlenen protonla birleştirilen oksijen indirgenmesinin bir arayüzey prosesi olduğu açıkça görülmektedir. CoAP'nin arayüzey etkinliği (PCET akımının ölçülmesiyle gözlenmiştir) yüksek katalitik aktivite göstermesini sağlar. Fc tarafından oksijen indirgenmesi üzerine CoAP'nin katalizör etkisi, ampifilik özellik göstermeyen kobalt porfin (CoP) ve 2,3,7,8,12,13,17,18-octaetilporfirin kobalt(II) (CoOEP) (Partovi-Nia 2010) gibi diğer iki porfirin bileşiği ile kıyaslanmıştır. Şekil 5.46'da gösterildiği gibi, CoAP' nin katalitik etkinliği görünür bir şekilde CoP ve CoOEP' den fazladır (Şekil 5.46b'deki logaritmik skalada daha açık bir şekilde görülebilir). Özellikle ilk yükseltgenme basamakları için aynı redoks potansiyeline sahip (0,69 V (SHE)) CoOEP ile kıyaslandığında, CoAP'nin arayüzey etkinliğinin, onun katalizör olarak etkinliğine büyük bir avantaj sağladığı görülmektedir (CoP'nin yükseltgenmesi çok daha zordur (1,15 V (SHE)).



Şekil 5. 46 a) Farklı kobalt porfirinlerin varlığında elde edilen dönüşümlü voltamogramların kıyaslanması: 25 µM CoAP (kırmızı), 25 µM CoP (mavi) ve 50 µM CoOEP (yeşil) ve 5 mM Fc. Siyah çizgi DCE'de sadece 5mM Fc bulunduğu durumu göstermektedir. Voltamogramlar Hücre 5.11a kullanılarak elde edilmiştir. pH = 2, Tarama hızı 0,05 V s^{-1}.b) CoAP (kırmızı), CoP (mavi) ve CoOEP (yeşil).için katalitik akımların logaritmik eğimleri

5.5. Florlanmış Kobalt Porfirin (CoFAP) Katalizörlüğünde Oksijen İndirgenme Reaksiyonu

Kobalt porfirinlerin oksijen indirgenme reaksiyonu üzerine katalitik etkileri, porfirin halkasına bağlanan fonksiyonel gruplar tarafından önemli bir şekilde etkilenmektedir. Bu bölümde su/DCE ara yüzeyinde ferrosen ve türevleri tarafından oksijen indirgenme reaksiyonu üzerine, mezo pozisyonunda üç pentaflorofenil grubu ve bir aminofenil grubu ile fonksiyonlandırılmış Kobalt 5,10,15-tris-pentaflorofenil-20-*p*-amino-fenilporfirin'in (CoFAP) katalizör özelliği araştırılmıştır. Farklı fonksiyonel gruplar içeren CoFAP molekülünün katalitik etkisi, dönüşümlü voltametri ve iki fazlı reaksiyonlar tarafından incelenmiştir.

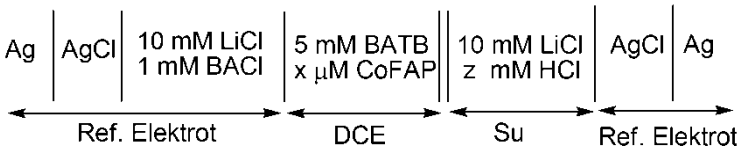
CoFAP molekülünün dönüşümlü voltamogramında pozitif potansiyellerde gözlenen pik, mezo pozisyonundaki amino grubunun sudan DCE'ye proton transferini kolaylaştırdığını göstermektedir. Ferrosen ve türevleri tarafından oksijen indirgenmesinin voltametrik incelenmesinde, CoFAP'nin proton transfer pikinin başlangıç potansiyelinden itibaren küçük bir katalitik akım artışı gözlenmiştir. Bu katalitik etkinin, Bölüm 5.1'de anlatılan 4-DA'nin amino grubunun gösterdiği katalitik etkiye benzediği görülmektedir. CoFAP molekülünün gösterdiği düşük katalitik etki, içerdiği çok sayıdaki flor gruplarının elektron çekici özelliği ile sterik etkisinden dolayı arayüzeye yaklaşamamasından kaynaklanmaktadır. Bu etkiler merkezdeki Co atomunun oksijen molekülüne bağlanmasını ve proton ile etkileşimini zorlaştırmaktadır. Bu yüzden, oksijen indirgenme reaksiyonu üzerine gösterdiği katalitik etki de az olmaktadır.

5.5.1. CoFAP'nin Sıvı/Sıvı Arayüzeydeki Elektrokimyasal Özellikleri

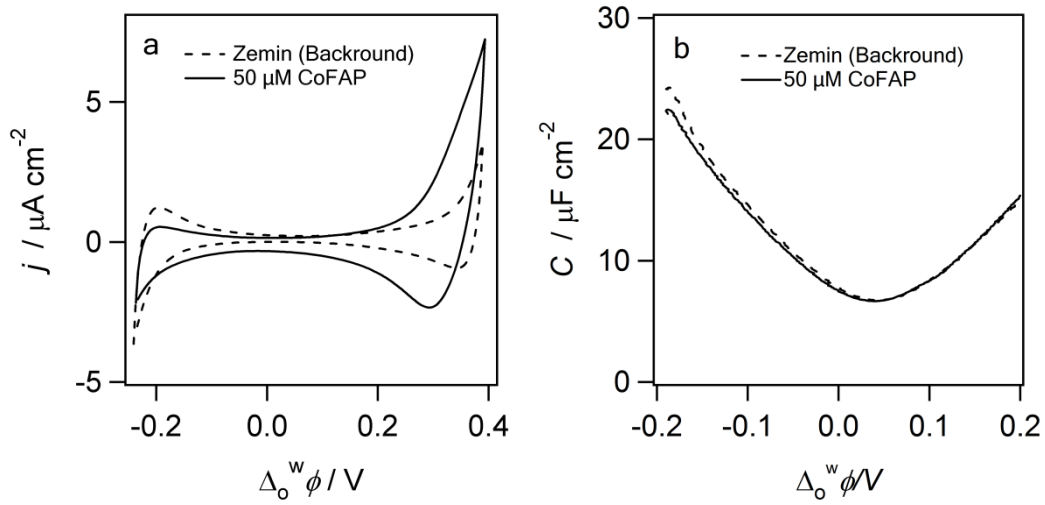
Su/DCE arayüzeyinde CoFAP'nin elektrokimyasal davranışını incelemek amacıyla, CoFAP, iki fazlı sistemin DCE fazında çözülmüştür. Hücre 5.12 kullanılarak elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ve diferansiyel kapasitans ölçümleri, Şekil 5.47'de gösterilmiştir.

Öncelikle, DCE fazında CoFAP olmaksızın sulu fazda LiCl ve organik fazda BATB destek elektrolitlerinin kullanılmasıyla, potansiyel penceresinin sınırları belirlenmiştir. Sulu fazın pH'sı HCl eklenmesiyle 2'ye ayarlanmıştır. Şekil 5.47a'da görüldüğü gibi, DCE fazında CoFAP'nin varlığında, pozitif potansiyellerde bir voltametrik pik gözlenmiştir. Bu pik, CoFAP'nin yapısındaki aminofenil fonksiyonel grubuyla, sudan DCE'ye proton transferi gerçekleştirmesinden kaynaklanmaktadır. DCE'de 50 μM CoP'nin varlığında sulu fazın farklı pH'larında yapılan ölçümler, artan pH başına voltametrik sinyalin 60mV pozitif potansiyele doğru kaydığını göstermektedir (Şekil 5.48).

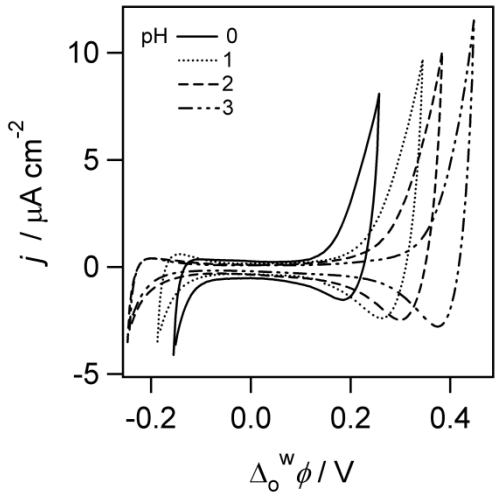
Faraday akımın olmadığı potansiyel aralığında (-0,2 / 0,2V), Diferansiyel kapasitans ölçümleri gerçekleştirildiği zaman, zeminin ve CoFAP'nin varlığındaki potansiyel-kapasitans eğrilerinin aynı olduğu gözlenmiştir. Böylece CoFAP molekülü amino fenil grubu içermesine rağmen, içerdiği florofenil gruplarının sterik etkisi ve hidrofobikliğinden dolayı CoFAP'nin arayüzeyde adsorplanmadığı düşünülmektedir.



Hücre 5. 12 Şekil 5.47 ve Şekil 5.48'in elde edilmesinde kullanılan elektrokimyasal hücre bileşimleri



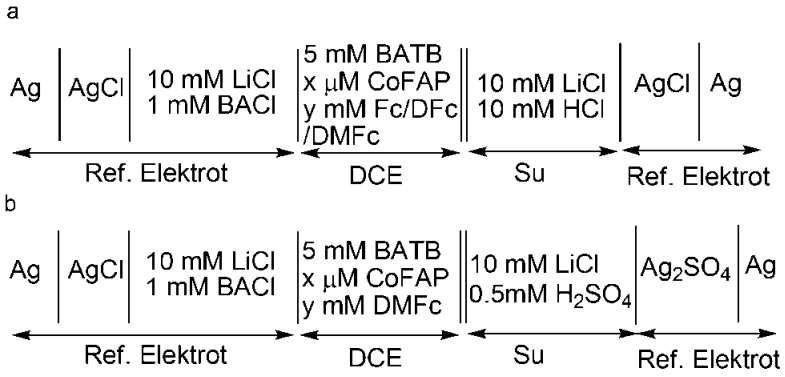
Şekil 5. 47 Hücre 5.12'deki elektrokimyasal hücre kullanılarak elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (a) ve diferansiyel kapasitans ölçümleri (b) Kesikli çizgi: x=0, z= 10, Düz çizgi: x=50, z=10, Tarama hızı: 0,05 V s^{-1}.



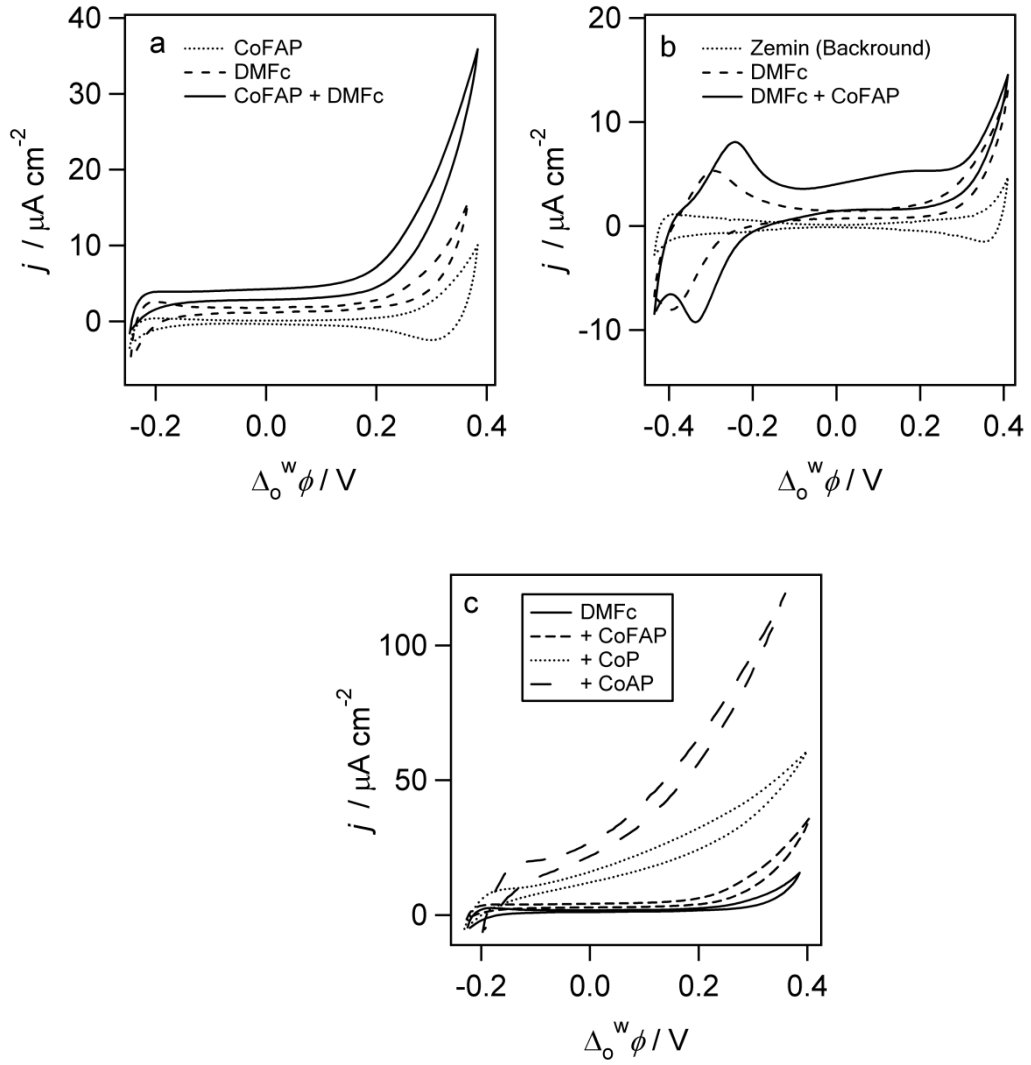
Şekil 5. 48 Hücre 5.12'deki kullanılarak elde edilen dönüşümlü voltamogramlar x=50, z= 1, 10, 100, 1000 mM Tarama hızı: 0,05 V s^{-1}.

5.5.2. Ferrosen Türevlerinin Oksijeni İndirgemesinde CoFAP'nin Katalizörlüğü

Bölüm 5.1'de bahsedildiği gibi DMFc güçlü bir elektron vericidir ve zayıf asidik çözeltide bile ortamda katalizör kullanmaksızın, oksijeni indirgeme gücüne sahiptir. İki fazlı sistemin DCE fazında sadece DMFc bulunduğu zaman, zeminin voltamogramına kıyasla pozitif potansiyellerde önemli bir akım artışı gözlenmektedir. Bu akım artışı DMFc tarafından su'dan DCE'ye proton transferiyle başlayan ve DCE'de devam eden oksijen indirgenmesi reaksiyonundan kaynaklanmaktadır. Bu reaksiyon sonucunda oluşan Dekametilferrosenyum ($DMFc^+$) iyonu, negatif potansiyellerde su/DCE arayüzeyinde transfer olması sonucu, dönüşümlü voltametride -0,26 V'da voltametrik bir pik görülmesine neden olmaktadır. DCE fazına katalizör olarak CoFAP molekülünün eklenmesi sonucunda, pozitif potansiyellerde akım artışının yanında (Şekil 5.49a), negatif potansiyellerde $DMFc^+$ iyon transfer akımının arttığı da gözlenmektedir (Şekil 5.49b). Bu sonuçlar CoFAP' nin daha fazla $DMFc^+$ oluşumuna neden olduğunu, dolayısıyla DMFc tarafından oksijen indirgenme reaksiyonu üzerine CoFAP'nin katalitik rolünü göstermektedir.

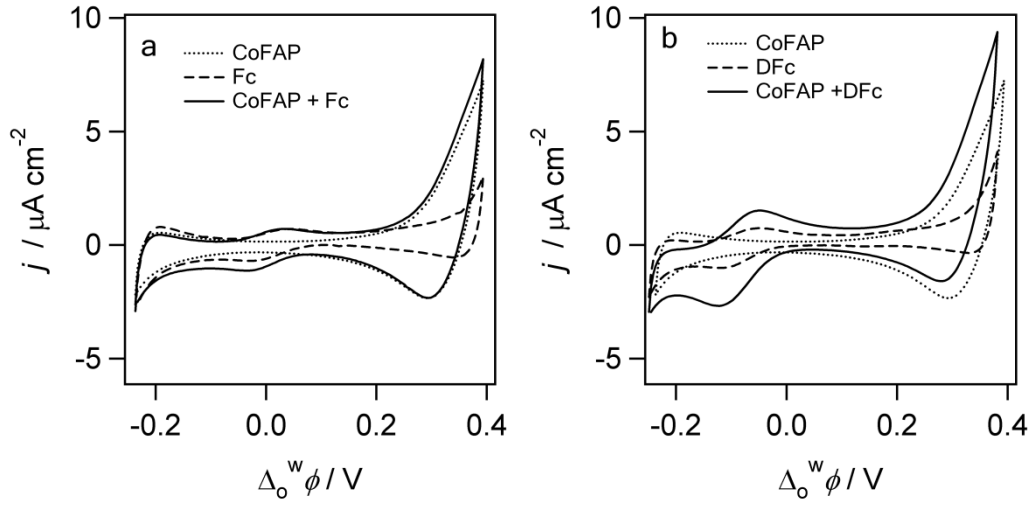


Hücre 5. 13 Şekil 5.49 ve 5.50' nin elde edilmesinde kullanılan elektrokimyasal hücre bileşimleri



Şekil 5. 49 a) Hücre 5.13a kullanılarak DCE fazında sadece DMFc (x=0, y=5), sadece CoFAP (x=50, y=0), DMFc ve CoFAP' nin birlikte bulunduğu (x=50, y=5) koşullarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar b) Hücre 5.13b kullanılarak zemin (x=0, y=0), sadece 5mM DMFc (x=0, y=5), DMFc ve CoFAP' nin birlikte bulunduğu (x=50, y=5) koşullarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar c) Hücre 5.13a kullanılarak y= DMFc ve farklı kobalt porfirinlerin varlığında elde edilen voltamogramlar 5mM DMFc ve 5mM DMFc +50 µM CoFAP/CoP/CoAP. Tarama hızı 0,05 V s^{-1}

Şekil 5.49c'de DMFc tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonu üzerine CoFAP'nin katalitik rolü, CoP ve CoAP ile kıyaslanmıştır. Şekilden de görüldüğü gibi en yüksek katalitik akım arayüzey aktivitesine bağlı olarak CoAP için gözlenmekte, daha sonra CoP molekülü ve en az katalitik aktivite CoFAP molekülü tarafından gözlenmektedir.



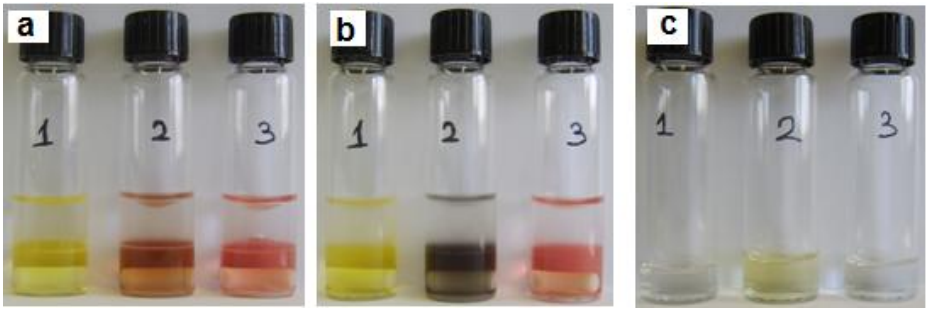
Şekil 5. 50 Hücre 5.13a kullanılarak DCE fazında sadece Fc **(a)** veya DFc **(b)** (x=0, y=5), sadece CoFAP (x=50, y=0), Fc **(a)** veya DFc **(b)** ve CoFAP' nin birlikte bulunduğu (x=50, y=5) koşullarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar

DMFc yerine daha zayıf elektron vericiler olan DFc veya Fc kullanılırsa, DFc için -0,07 V ve Fc için 0 V'da maddelerin havayla teması sonucunda gözlenen voltametrik pikler (DFc^+ ve Fc^+'' nın iyon transfer akımları), CoFAP'nin varlığında küçük bir miktarda artmaktadır (Şekil 5.50). Bu durum oksijen indirgenmesi reaksiyonu sonucunda oluşan DFc^+ ve Fc^+ iyonlarının üretildiğini göstermektedir. Fc (veya DFc) tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonunun CoP (Bölüm 5.3) ve CoAP (Bölüm 5.4) katalizörlüğündeki voltamogramları, pozitif potansiyellerde daha yüksek katalitik akım ve 0,0 V'da daha yüksek Fc^+ iyonu artışı (veya -0.07 V' da DFc^+) göstermektedir. Bu voltametrik sonuçlardan oksijen indirgenmesi reaksiyonu üzerine CoFAP'nin katalitik etkisinin, CoP ve CoAP'den çok daha düşük olduğu anlaşılmaktadır.

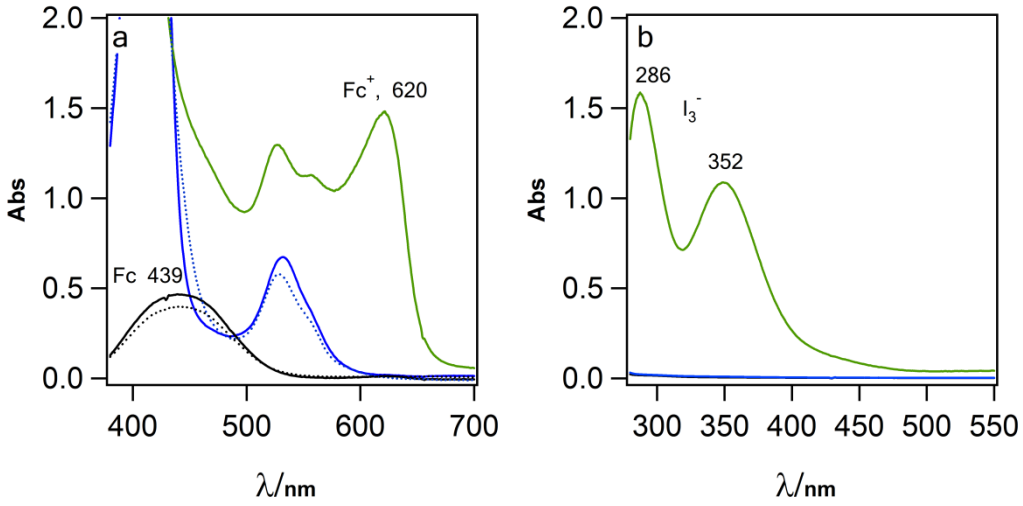
5.5.3. İki Fazlı Reaksiyonlar

Zayıf elektron verici olan ferrosen tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonu üzerine, CoFAP'nin katalitik etkisini araştırmak için, iki fazlı reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Burada su fazından DCE fazına proton transferi TB^- ortak iyonunun kullanılmasıyla sağlanmıştır. İki fazlı reaksiyonları gerçekleştirmek için öncelikle 3 cam kap alınarak, bunlardan ilkinin DCE fazına sadece Fc, üçüncüsüne sadece CoFAP ve ikincisine hem Fc hem de CoFAP konulmuştur. Ayrıca DCE fazına ortak iyonun anyonunu içeren 5mM BATB eklenmiştir. Daha sonra bu DCE fazlarının üzerine, 10 mM HCl ve 5mM LiTB içeren su fazları eklenmiş ve fazlar 30 dakika karıştırılmıştır. Şekil 5.51'de tüplerin başlangıçta (a) ve 30 dakika karıştırıldıktan sonra (b) alınan fotoğrafları gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi tüplerdeki su ve DCE fazlarının 30 dakika karıştırılmasından sonra, 1 ve 3 nolu cam kapların DCE fazlarında herhangi bir renk değişimi gözlenmemiştir. Sadece 2 nolu cam kaptaki DCE fazının rengi, turuncudan koyu yeşile değişmiştir. Bu renk değişimi ferrosenin ferrosenyuma (Fc/Fc^+) dönüştüğünü göstermektedir.

Ayrıca karışımdan sonra fazlar birbirinden ayrılarak, DCE fazları direk olarak, su fazları ise NaI ile titrasyondan sonra UV-visible spektrofotometresi ile analiz edilmiştir (Şekil 5.52). Daha öncede belirtildiği gibi Fc'nin O_2 ile reaksiyonunun çok yavaş gerçekleşmesi yüzünden, 1 nolu cam kabın ve CoFAP'nin oksijen ile koordinasyonunun (yükseltgenmesinin) zor olması nedeniyle, 3 nolu cam kabın DCE fazlarının renginde (Şekil 5.51) ve spektrumunda (Şekil 5.52) herhangi bir değişim gözlenmemiştir. DCE fazında CoFAP + Fc birlikte bulunduğu zaman (2 nolu cam kap), UV-vis spektrumunda 620 nm'de Fc^+ oluşumunu gösteren güçlü bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. DCE fazlarından ayrılan sulu fazlar sodyum iyodür ile titre edildiğinde, hidrojen peroksit sadece Fc ve CoFAP'yi birlikte içeren 2 numaralı cam kapta tayin edilmiştir.



Şekil 5. 51 Sulu faz 5 mM LiTB + 10 mM HCl içermektedir. DCE fazları sırasıyla 1, 2 ve 3 nolu cam kaplar için 5 mM Fc, 5 mM Fc + 50 µM CoFAP ve 50 µM CoFAP ve 5mM BATB içermektedir. Su ve DCE fazlarının karışımından hemen sonra (a) ve karıştırıldıktan 30 dakika sonra (b) çekilen fotoğraflar gösterilmektedir. (c) b'de gösterilen cam kaplardan ayrılan su fazları NaI ile titre edilmiştir.



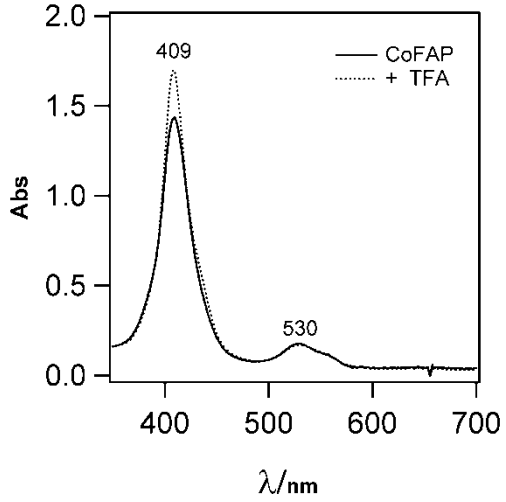
Şekil 5. 52 (a) Şekil 5.51b'de gösterilen iki fazlı reaksiyondan sonra 1 (siyah), 2 (yeşil), 3 (mavi) nolu cam kaplardan ayrılan DCE fazlarının UV-vis spektrumları ayrıca yeni hazırlanan 5 mM Fc (noktalı siyah) ve 50 µM CoFAP (noktalı mavi) kıyaslanmıştır. (b) Şekil 5.51c'deki 1 (siyah), 2 (yeşil), 3 (mavi) nolu cam kapların UV-vis spektrumları.

5.5.4. CoFAP' nin Oksijen ile Koordinasyonu

Kobalt porfirinlerin katalizör özelliği göstermesi, oksijen ile koordinasyonu sonucunda gerçekleşmektedir. Kobalt porfirinlerin oksijenle asidik ortamda hemen etkileşerek önce peroksi radikali, daha sonra bu radikalin protonla etkileşiminden oluşan hidroperoksi türüne dönüştüğü ve ferrosenler tarafından oksijen indirgenme reaksiyonununda iyi bir katalizör olarak rol oynadığı bilinmektedir. Örneğin, $Co^{II}P$ (P=porfirin) öncelikle O_2 ile koordinasyonu sonucunda oluşan superoksit türünün, $Co^{III}P^{+}\text{-}O_2^{-}$, protonlanmasıyla oluşan hidroperoksi radikali, $Co^{III}P^{+}\text{-}O_2H^{\bullet}$, ferrosenler tarafından oksijen indirgenme reaksiyonunun katalizlenmesinde rol oynar.

CoFAP molekülü gözönüne alındığında, CoFAP molekülünün içerdiği flor gruplarının elektron çekici özelliğinden dolayı, Co(II) atomunun oksijen ile etkileşimi oldukça (yükseltgenmesi) zor olmaktadır. Bunu basit bir UV-visible deneyi ile kolaylıkla anlayabiliriz. Oksijenli ortamda (havada) 10 µM CoFAP DCE fazına konulup, üzerine organik bir asit olan TFA (Trifloroasetik asit) eklenmiştir.

Şekil 5.53' de CoFAP'nin TFA eklenmeden önce ve eklendikten sonraki UV-visible spektrumları kıyaslanmış, CoFAP'nin soret ve Q bandlarında herhangi bir değişim olmadığı gözlenmiştir. Oysa daha önce gösterilen CoP ve CoAP'nin asidik ortamda hemen yükseltgenmesi sonucunda soret ve Q bandlarının kırmızıya kayması gözlenmektedir. CoFAP'nin zayıf katalitik özellik göstermesi, oksijen ile etkileşiminin zayıf olmasından kaynaklanmaktadır.



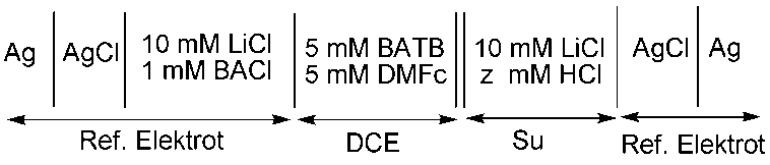
Şekil 5. 53 DCE fazındaki 10 µM CoFAP'nin üzerine TFA eklenmeden önce (—)ve eklendikten sonraki (.....) UV-visible absorpsiyon spektrumları

5.6. Sıvı/Sıvı AraYüzeylerde Dekametilferrosen (DMFc) Tarafından Hidrojen Üretimi

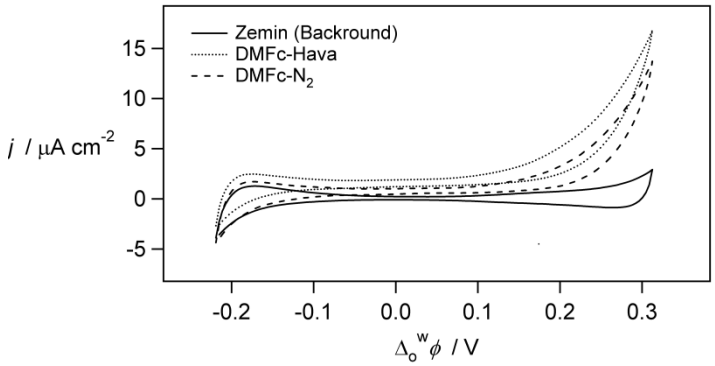
Burada oksijensiz ortamda, su/DCE ara yüzeyinde DMFc'nin sudaki protonu direk olarak hidrojene indirgemesi reaksiyonu ele alınmıştır. Reaksiyon DMFc tarafından oksijen indirgenmesinde olduğu gibi, su/DCE ara yüzeyi boyunca DMFc' nin yardımlı proton transferi ile başlamakta ve DCE'de protonun indirgenmesi ile sonuçlanmaktadır. Arayüzey bir proton pompası gibi davranmakta ve sudaki protonun direk kullanılmasıyla hidrojen üretimi sağlanmaktadır. Gerçekleşen reaksiyonların anlaşılması için, asidik su fazı ve DMFc içeren DCE fazı temas ettirilip, karıştırılmasıyla iki fazlı reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Bu iki fazlı reaksiyon sonucunda DCE fazındaki $DMFc^+$ ve H_2 ürünleri UV-visible spektrofotometresi ve elektrokimyasal metotlarlarla analiz edilirken, reaksiyon kabının üst kısmında toplanan H_2 gazı ise gaz kromotografisi kullanılarak tayin edilmiştir.

5.6.1. DMFc' nin Oksijensiz Ortamda Yardımlı Proton Transferi

Hücre 5.14'de gösterildiği gibi sulu fazda LiCl/HCl ve organik fazda BATB destek elektrolitleri kullanılırsa, dönüşümlü voltametride -0,2 V / +0,4 V aralığında bir potansiyel penceresi elde edilir (Şekil 5.54).



Hücre 5. 14 Şekil 5.54' ün elde edilmesinde kullanılan elektrokimyasal hücre

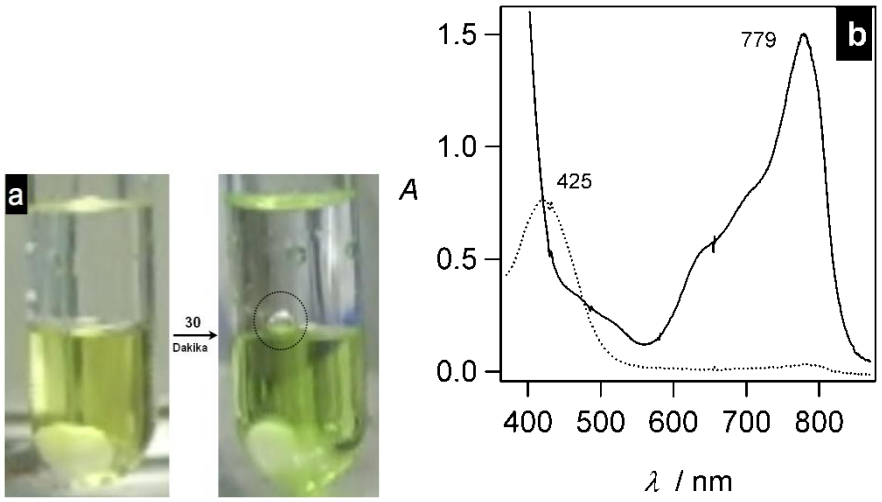


Şekil 5. 54 Hücre 5.14 kullanılarak elde edilen dönüşümlü voltamogramlar: Düz çizgi (oksijenli ortam): DMFc DCE fazına eklenmeden önceki voltamogram, noktalı çizgi (oksijenli ortam) ve kesikli çizgi (oksijensiz ortam): DMFc DCE fazına eklendikten sonraki voltamogramları göstermektedir. Tarama hızı: 0,05 V s^{-1}.

Şekil 5.54'deki voltamogramda gösterildiği gibi, DCE fazına DMFc eklendiği zaman hem oksijenli hem de oksijensiz ortamda, pozitif potansiyellerde bir tersinmez akım piki gözlenmektedir (Bölüm 5.1'de ayrıntılı olarak açıklanmıştır). Bu pik DMFc' nin bir lipofilik baz olarak sudan DCE' ye yardımlı proton transferinden kaynaklanmaktadır. Oksijenli ortamda yardımlı proton transfer basamağını, DCE'de DMFc tarafından oksijenin indirgenmesi basamağı izlerken, oksijensiz ortamda H_2 oluşumu basamağı izlemektedir.

5.6.2. İki Fazlı Reaksiyonlar

İki fazlı reaksiyonlar su fazında LiTB (5 mM) + HCl (100 mM) ve DCE fazında BATB (5 mM) + DMFc (5mM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Su/ DCE arayüzeyi boyunca fazlarda TB^- ortak iyonu kullanılarak, protonlar DMFc yardımıyla sudan DCE fazına transfer edilmiştir.



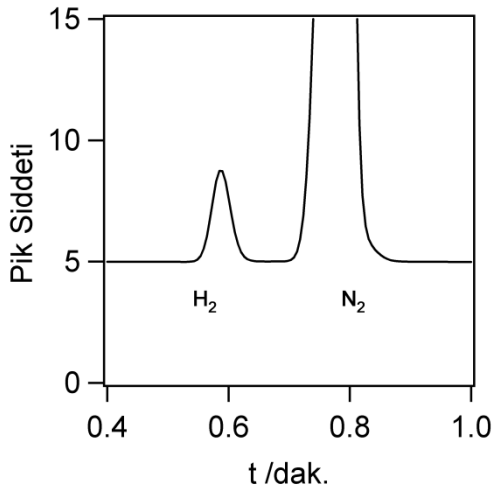
Şekil 5. 55 a) Oksijensiz ortamda arayüzeydeki potansiyelin TB^- ortak iyonu tarafından kontrol edilmesiyle gerçekleştirilen iki fazlı reaksiyonun başlangıçtaki (sol) ve 30 dakika karıştırmadan sonraki (sağ) fotoğrafları b) DCE çözeltisinin su fazı ile temasından önce (noktalı çizgi) ve iki faz 4 saat karıştırılıp DCE fazı sulu fazdan ayrıldıktan sonra (düz çizgi, iki defa seyreltilmiştir) alınan UV-visible spektrumları.

Şekil 5.55, oksijensiz ortamda gerçekleştirilen iki fazlı reaksiyonların sonuçlarını göstermektedir. Daha öncede belirtildiği gibi DMFc'nin DCE deki yeni hazırlanmış çözeltisi sarı bir renge sahiptir (Şekil 5.55a) ve UV visible spektroskopisinde 425 nm' de bir absorpsiyon bandı gösterir (Şekil 5.55b). İki fazlı reaksiyonun (fazların temas ettirilip 30 dakika karıştırılmasıyla) gerçekleştirilmesi sonucunda, DCE fazı yeşile dönmüş (Şekil 5.55a) ve UV-visible spektrumundan 779 nm de güçlü bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir (Şekil 5.55b). Bu sonuçlar bize ortamda oksijen bulunmadığından DCE fazında protonun indirgenmesiyle DMFc'nin $DMFc^+$' ya yükseltgendiğini göstermektedir. Buna ek olarak karıştırma süresince gözle görülebilir gaz baloncukları oluşmuş ve bunlar sıvının üzerindeki hava boşluğuna doğru hareket etmiştir (Şekil 5.55a).

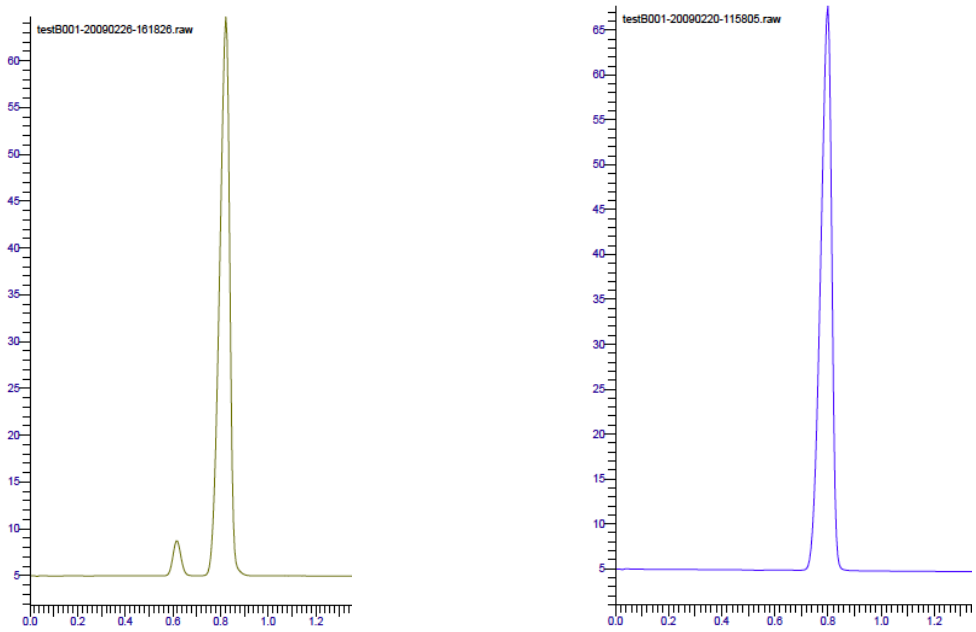
5.6.3. Gaz Kromotografisi ile Hidrojen Tayini

İki fazlı sistemde reaksiyon kabının üst kısmında toplanan gaz, gaz kromotografisi ile analiz edilmiş ve buradan elde edilen gaz kromotogramının büyütülmüş hali, Şekil 5.56'da gösterilmiştir.

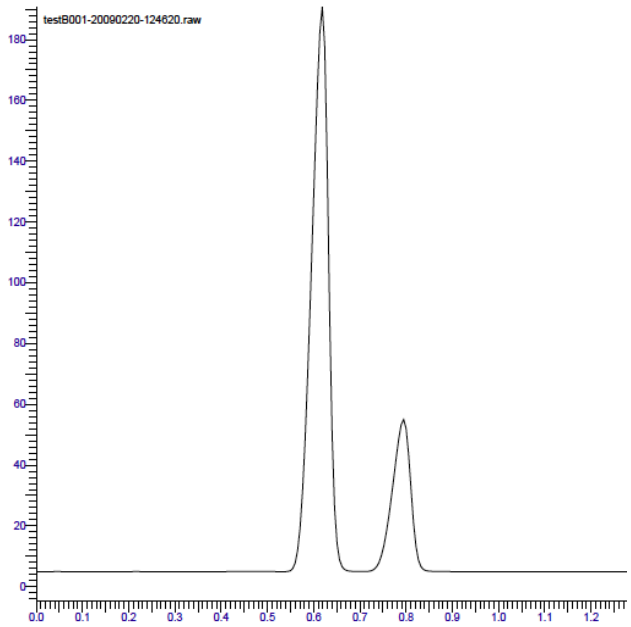
Ayrıca Şekil 5.57' de iki fazlı sistemdeki numuneden alınan gaz (a), saf azot (b) ve saf azot hidrojen karışımı (c) kromotogramları kıyaslanarak iki fazlı sistemde hidrojen üretimi kanıtlanmıştır.



Şekil 5. 56 Şekil 5.55a'da gösterilen iki fazlı sistemdeki reaksiyon kabının (4 saat karışımdan sonra) üst kısmından alınan gazın analizinden elde edilen kromotogram



(a) **(b)**

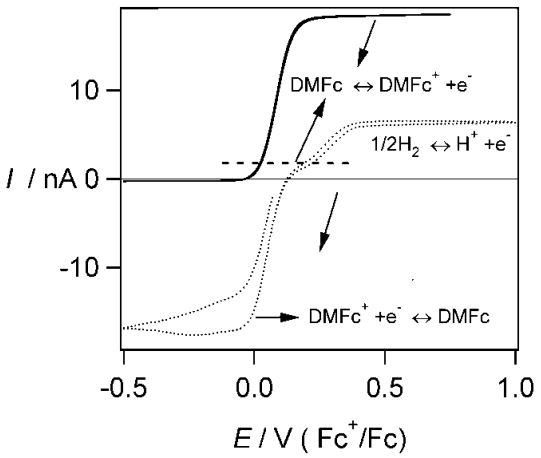


(c)

Şekil 5. 57 (a) Şekil 5.55a'da gösterilen reaksiyon kabının üzerinde toplanan gaz, (b) saf azot gazı, (c) saf azot ve hidrojen gazlarının kromotogramları

5.6.4. Elektrokimyasal Hidrojen Tayini

DCE'de çözülen hidrojen gazı platin mikroelektrot kullanılarak amperometri ile ölçülmüştür. Öncelikle su fazı eklenmeden 5mM DMFc'nin DCE'deki voltametrisi alınmış, elde edilen voltamogramda DMFc'nin $DMFc^+$'ya yükseltgenmesinden kaynaklanan 18,4 nA' lik anodik kararlı hal akımı gözlenmiştir (Şekil 5.58). Su ve DCE fazının iki fazlı 4 saat reaksiyonundan sonra, büyük bir katodik akım piki ve iki anodik akım piki gözlenmiştir. İlk anodik pik (I= 2 ~ 3 nA) reaksiyona girmeyen DMFc' nin yükseltgenmesini gösterirken, ikinci anodik pik hidrojenin yükseltgenmesini göstermektedir. Hidrojenin DCE'deki difüzyon katsayısı yaklaşık olarak 1.10^{-5} $cm^2 \cdot s^{-1}$ (Macpherson ve Unwin 1997) alınarak, DCE deki H_2'nin konsantrasyonu yaklaşık olarak milimolar aralığında hesaplanmıştır. Katodik pik, protonun hidrojene indirgenmesi sonucunda oluşan $DMFc^+$'nın elektrotta yeniden indirgenmesini göstermektedir.

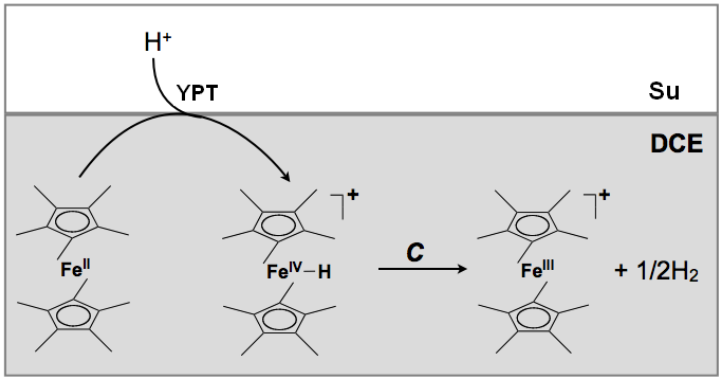


Şekil 5. 58 Oksijensiz ortamda saf 5mM DMFc içeren çözeltinin (düz çizgi) ve 4 saat iki fazlı reaksiyondan sonra DCE fazının (noktalı çizgi) mikroelektrot voltamogramları

5.6.5. Reaksiyon Mekanizması

İki fazlı sistemde DMFc tarafından proton indirgenmesine ait reaksiyon aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$DMFc_{(DCE)} + H^{+}_{(W)} \rightarrow DMFc^{+}_{(DCE)} + \frac{1}{2}H_{2(g)} \qquad (5.\ 32)$$



Şema 5. 8 DMFc' nin protonu indirgemesi ile hidrojen üretiminin genel reaksiyon şeması (Burada sadece Fe^{II} üzerindeki protonlanma gösterilmiştir).

Reaksiyonun ilerleyişi Şema 5.8'de gösterilmiştir. Bu reaksiyon başlıca iki basamakta ilerler; YPT basamağı DMFc tarafından yardımlı proton transferini göstermektedir.

$$DMFc_{(DCE)} + H^{+}_{(W)} \rightarrow DMFcH^{+}_{(DCE)} \qquad (5.\ 33)$$

DCE çözeltisindeki $DMFcH^{+}$, daha sonra bir kimyasal reaksiyon basamağı (C) üzerinden $DMFc^{+}$ ve H_2'ne dönüşmektedir.

$$DMFcH^{+}_{(DCE)} \rightarrow DMFc^{+}_{(DCE)} + \frac{1}{2}H_{2(g)} \qquad (5.\ 34)$$

Burada sadece YPT basamağı Şekil 5.54'de gösterildiği gibi voltametride pozitif bir akım pikine neden olmaktadır. Daha sonra gerçekleşen organik fazdaki DMFc tarafından H_2 üretim basamağı, arayüzeyde herhangi bir yük transferine neden olmamaktadır.

Çizelge 5.5'de gösterildiği gibi DMFc'nin ve DCE'deki protonun standart redox potansiyelleri, sırasıyla, 0,07 V (Eugster ve ark., 2002) ve 0,55 V olarak bilinmektedir. Bu yüzden DCE'de DMFc tarafından proton indirgenmesi kendiliğinden gerçekleşmektedir ve standart Gibbs enerjisi ($\Delta G^{\ominus}$) –46, 3 kJ mol^{-1} dür. İki fazlı sistemde organik faza protonun transferi için de bir enerji gerekmektedir; bu enerji pH'a bağlı olarak değişmektedir.

Reaksiyon	$E^{\ominus}$ (SHE (V))
$H^{+}_{(W)} + e^{-} \rightarrow ½\ H_{2(g)}$	0,00
$H^{+}_{(DCE)} + e^{-} \rightarrow ½\ H_{2(g)}$	0,55
$DMFc^{+}_{(DCE)} + e^{-} \rightarrow DMFc_{(DCE)}$	0,07

Çizelge 5. 5 SHE'ye göre sudaki ve DCE'deki proton indirgenmesi ve DCE'deki DMFc'nin yükseltgenmesi için standart redox potansiyelleri

5.7. Susuz Ortamda (DCE' de) Dekametilferrosen Tarafından Oksijen/Proton İndirgenmesi

Sıvı/sıvı arayüzeylerde oksijen indirgenmesi reaksiyonu, organik fazda bulunan ferrosen türevleri (lipofilik elektron vericiler) ve su fazındaki protonlar arasında gerçekleşmektedir. Aynı zamanda Bölüm 5.6'da açıklandığı gibi elektron yönünden zengin DMFc, iki fazlı sistemde (oksijensiz ortamda) sulu fazdaki protonları indirgeyerek hidrojen oluşumunu sağlamaktadır. Her iki durumda da, reaksiyonun iki basamakta ilerlediği önerilmiştir. İlk basamakta sıvı/sıvı arayüzeylerde voltametri deneyleri tarafından gözlendiği gibi, sulu fazdan organik faza DMFc tarafından heterojen yardımlı proton transferi gerçekleşir ve bu basamak organik fazda homojen proton/oksijen indirgenmesi tarafından izlenmektedir; ancak bu mekanizma henüz aydınlatılamamıştır.

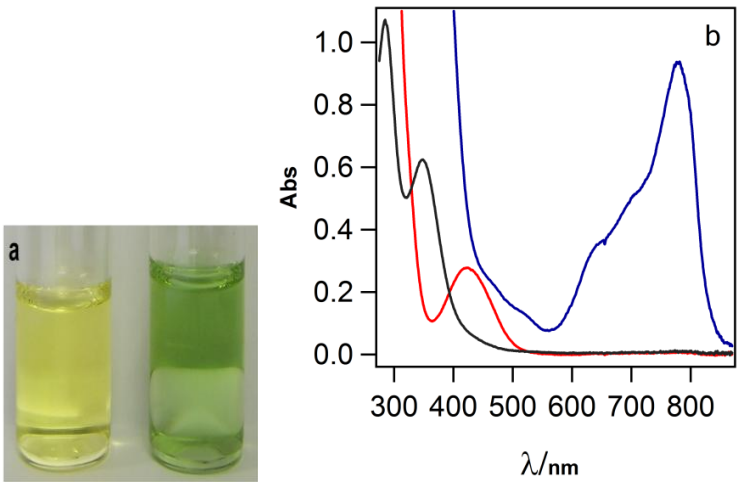
Bu bölümde, organik asitlerin varlığında DCE'de (tek fazda) DMFc tarafından oksijen ve proton indirgenmesi reaksiyonunun deneysel sonuçları gösterilecektir. Aynı zamanda bu deneysel çalışmalar, Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Density Functional Theory: DFT) hesaplamalarıyla da desteklenmiştir. DFT hesaplamaları, oksijen indirgenmesi durumunda, protonlanmış DMFc'nin oksijen ile reaksiyon vererek hidrojen peroksit oluşumuna neden olduğunu göstermektedir.

Şekil 5.59a, oksijenli ortamda DCE'de (tek fazda) gerçekleştirilen bir deneyi göstermektedir. DMFc'nin seyreltik çözeltisi sarı renktedir; bunun üzerine hidrojentetrakis(pentaflorofenil)borat (HTB)[3] asidinin eklenmesi ile, sarı rengin hemen açık yeşile döndüğü görülmüştür. Ayrıca UV-visible spektrumunda 425 nm'de yer alan DMFc (Şekil 5.59b kırmızı çizgi) absopsiyon bandının, 779 nm de $DMFc^+$ (Şekil5.59b mavi çizgi) güçlü absorpsiyon bandıyla yer değiştirdiği görülmektedir.

[3] DCE fazındaki HTB asidi; 5mM LiTB ve 10 mM HCl içeren su fazı ile saf DCE fazının 1 saat karıştırılması ile hazırlanmıştır. DCE fazına ekstrakte olan HTB konsantrasyonu, fazlar karıştırılmadan önce ve sonraki su fazının pH değişimi ile yaklaşık 4 mM olarak hesaplanmıştır.

Daha sonra $DMFc^+$ içeren organik çözeltinin üzerine saf su eklenerek fazlar 1 dakika karıştırıldıktan sonra, organik fazda DMFc tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonu sonucunda oluşabilecek olan H_2O_2, sulu faza ekstrakte edilmiştir. Su fazı ve organik faz ayrıldıktan sonra, su fazına NaI eklenerek, UV-vis spektroskopisi ile analiz edilmiştir.

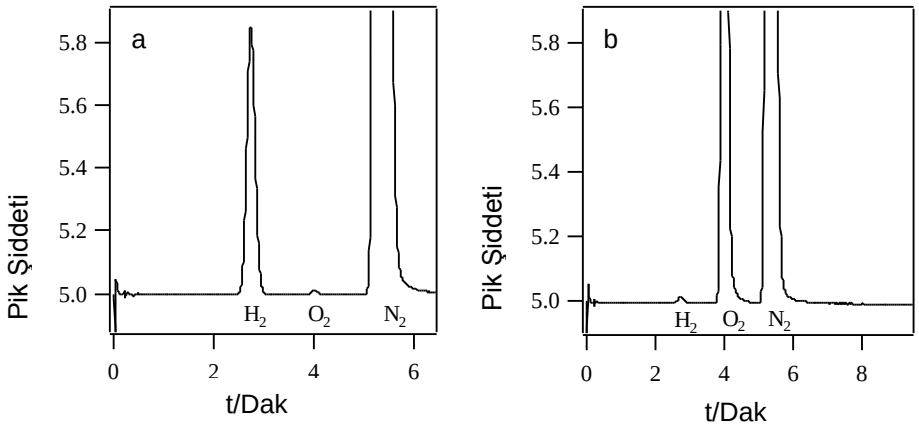
Sulu fazın NaI (sodyum iyodür) ile titre edilmesi sonucunda 286 nm ve 352 nm de gözlenen absorpsiyon bandları, H_2O_2 oluşumunu göstermektedir (Şekil5.59b siyah çizgi). Bu sonuçlar organik asit ortamında, DCE'de DMFc tarafından oksijenin H_2O_2'e indirgendiğini göstermektedir (Reaksiyon 5.35).



Şekil 5. 59 a) 2mM DMFc içeren DCE çözeltisine oksijenli ortamda 2mM HTB eklenmesinden önce (sol) ve sonraki (sağ) renk değişimi (30 dakika karıştırılmıştır) b) Fotoğrafta gösterilen DCE çözeltilerinin UV-visible spektrumları kırmızı çizgi: soldaki kaba, mavi çizgi: sağdaki kaba aittir. Siyah çizgi: sağdaki kaptaki organik çözeltinin üzerine saf su eklenerek karıştırılıp ayrılmasından sonra, sulu faza NaI eklenerek elde edilmiştir.

$$2DMFc + O_2 + 2H^+TB^- \rightarrow 2DMFc^+TB^- + H_2O_2 \qquad (5.\ 35)$$

Su fazında 0,03 mM H_2O_2 tayin edilmiştir. Bu miktar oluşan $DMFc^+$'dan (1,5 mM) yaklaşık 5 kat daha azdır. Bu durum, H_2O_2'in stokiyometrik değerinden çok daha düşük ürün elde edildiğini göstermektedir. Bu düşük ürün miktarını açıklamak için, iki yol önerilebilir. Birinci olarak DMFc ile H_2O_2'in yeniden indirgenmesiyle, son ürün olarak su oluşmasıdır. Gerçekten de iki fazlı sistemlerde, H_2O_2 ürününün su fazına ekstraksiyonu ve H_2O'ya indirgenmesi reaksiyonu yarıştığı için, H_2O_2 ürün verimi %40'a ulaşmaktadır (Su ve ark., 2008). H_2O_2 miktarının düşük olmasındaki ikinci neden ise, oksijen indirgenmesinin yanında proton indirgenme reaksiyonun da gerçekleşebilmesidir.



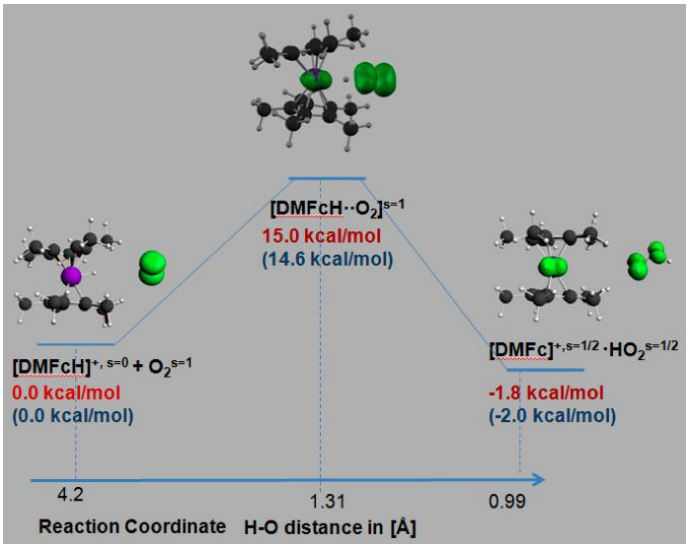
Şekil 5. 60 5mM DMFc ve 10 mM HTB içeren DCE çözeltisi için (a) oksijensiz ve (b) oksijenli ortamda reaksiyon kabının (3 saat karıştırmadan sonra) üst kısmından alınan gazın analizinden elde edilen kromotogram

Tek fazlı sistemlerde oksijensiz ortamda gözlenen (Şekil 5.60a) H_2 sinyalinin, iki fazlı sistemlerde elde edilen sonuçlar ile benzerlik gösterdiği görülmektedir. Oksijenli ortamda ise çok az miktarda H_2 gözlenebilir (Şekil 5.60b), bu durum proton ve oksijen indirgenmelerinin yarışmasından kaynaklanmaktadır. Oksijenli ortamda çözeltinin rengi birkaç dakika içerisinde yeşile dönerken, oksijensiz ortamda dönüşümün saatler aldığı gözlenmektedir. Oksijenli ortamda H_2O_2 miktarının düşük olmasının nedeninin, hidrojen üretiminden kaynaklanmadığı görülmektedir.

5.7.1. DMFc Tarafından Oksijen/Proton İndirgenmesinin Mekanizması

Daha önceki çalışmalarda DMFc tarafından oksijen/proton indirgenmesi reaksiyonunun ilk basamağının, DMFc'nin protonlanmasıyla $DMFcH^+$ oluşumu olacağı önerilmiştir.

Oksijen indirgenmesi durumunda, ferrosenin protonlanmasıyla pentametilsiklopentadienil (Cp^*) halkalarının eğilmesi sonucunda Fe atomuna O_2'nin direk olarak bağlanması kolaylaşmakta ve bu basamak oksijen indirgenmesi ile izlenmektedir (Bitterwolf ve Ling 1972). Triplet O_2'nin direk olarak demir atomu ile etkileşmesi spin engelli bir proses olduğundan, O_2'nin iki protonlanmış ferrosen arasında sandviçlenmesiyle, iki Fe-H bağı kırılması ve iki H-O bağının (hidrojen bağının) oluşması sonucunda, H_2O_2 üretileceği önerilmiştir (Fomin ve ark., 2007).



Şema 5. 9 . DMFc tarafından O_2' nin $^{\bullet}HO_2$' ye indirgenmesi için önerilen mekanizma. Kırmızı ile gösterilen sıfır noktası doğrulanmış gaz fazı enerjileri BP86/DZP seviyesinde hesaplanmıştır. Mavi ile gösterilen COSMO çözücü modeli kullanılarak BP86/DZP seviyesinde hesaplanan çözücüdeki enerjilerdir. Spin yoğunluğu yeşil ile gösterilmiştir. Spin kuantum sayısı (s) her bir bileşik için üstsimge olarak verilmiştir.

Hesaplamalar O_2'nin, (gaz fazında 15 kcal·mol^{-1} ve çözücüde 14.6 kcal·mol^{-1} aktivasyon bariyerine sahip) [DMFc··H··OO·]$^+$ (Şema 5.9) delokalize triplet (diradikal) geçiş halinin oluşmasıyla, aktive olmuş hidride direk olarak yaklaşabileceğini gösterir. Bu proses dekametilferrosenyum DMFc$^+$ ve hidrojen peroksil radikalinin oluşumuna yol açar. Son durumdan H_2O_2 oluşumunun hızlı bir şekilde ilerleyeceği beklenmektedir

Aynı zamanda DFT hesaplamaları triplet oksijenin, spin engelli mekanizmayla demir atomu ile koordinasyon (süperoxodemir kompleksi [DMFc–O_2] (protonlanma sonra olmaktadır, spin engelli)) oluşturamayacağını veya Fe-H bağı içerisine (süperoksit oluşumu [DMFc–O_2H]$^+$) giremeyeceğini önermektedir. Gerçekleşmesi mümkün olan bu mekanizmalar, yukarıda önerilen mekanizmadan daha yüksek aktivasyon enerji bariyerine sahip olduğu bulunmuştur (Bölüm 4.18).

Proton indirgenmesi durumunda ise, hidrojen üretimi iki DMFcH$^+$ içeren bimoleküler yol ile veya DMFcH$^+$ üzerinden proton atağı yoluyla ilerleyebilmektedir. Yukarıdaki deneysel sonuçlar hidrojen üretiminin oksijen indirgenmesinden çok daha yavaş bir proses olduğunu doğruladığından, hidrojen üretimi için mekanizma bimoleküler yol ile açıklanabilmektedir.

6. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, sıvı/sıvı arayüzeylerde moleküler katalizörlerin kullanılmasıyla oksijen indirgenmesi reaksiyonu için yeni bir elektrokatalitik yaklaşım geliştirilmeye çalışılmıştır. Katı elektrot kullanmaksızın sıvı/sıvı arayüzeylerde gerçekleştirilen bu reaksiyonlar, elektrokimyasal olarak (potansiyostat vasıtasıyla) veya ortak iyon içeren çeşitli tuzların fazlarda çözülmesiyle kimyasal olarak (iki fazlı reaksiyonlar), arayüzey boyunca uygulanan Galvani potansiyel farkı tarafından kontrol edilmiştir.

Öncelikle, polarize su/DCE arayüzeyinde ortamda bir katalizör kullanmaksızın, DMFc (güçlü elektron verici) tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonu araştırılmıştır. Bu reaksiyon sulu fazdan protonların, DCE fazındaki DMFc'den elektronların sağlanmasıyla, protonla birleştirilen elektron transfer prosesi olarak ilerlemektedir. Bu reaksiyon termodinamik ve elektrokimyasal açıdan ele alınarak mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Elektrokimyasal sonuçlar, elektrot/çözelti arayüzeyinde bilinen EC (Elektrokimyasal/Kimyasal) tipi reaksiyona benzeyen bir mekanizma önermektedir. Burada su/DCE arayüzeyinde DMFc tarafından yardımlı proton transferiyle protanlanmış DMFc ($DMFcH^+$) oluşumu, elektrokimyasal basamağı (E) göstermekte ve bu basamağın ardından O_2'nin H_2O_2'ye indirgenmesi, kimyasal basamağı (C) göstermektedir. Proton transfer basamağının DMFc tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonu üzerine etkisini araştırmak için, DCE fazında 4-Dodesilanilin (DA) ve Trihekzilamin gibi lipofilik bazlar kullanılarak, sudan DCE'ye proton transferi kolaylaştırılmıştır ve bunun sonucunda DMFc tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonunun hızının arttığı gözlenmiştir. Burada proton transferinden sonra DCE fazında oksijen indirgenmesi reaksiyonu, homojen olarak gerçekleşmektedir. Ayrıca voltametrik sonuçlar, lipofilik DMFc'nin sulu asidik faza ekstrakte olarak, oksijen ile sulu fazda homojen olarak etkileşebileceğini de göstermektedir (Bölüm 5.1).

Termodinamik hesaplamalarla elde edilen oksijen indirgenme reaksiyonlarının standart redoks potansiyelleri, bu reaksiyonun su fazına kıyasla, DCE fazında protonlar ile birleştiği zaman büyük oranda tercih edilebileceğini göstermektedir (Çizelge 4.1).

Ayrıca DMFc'den daha zayıf elektron verici özellik gösteren DFc, Fc ve FcCA'nın su/DCE arayüzeyindeki oksijen indirgenme reaksiyonları, voltametrik ve iki fazlı reaksiyonlar ile araştırılmıştır. Bunun sonucunda DMFc'nin güçlü elektron verici özelliğinden dolayı, oksijen indirgenme reaksiyonunu oldukça hızlı bir şekilde gerçekleştirdiği, ancak DFc, Fc ve FcCA' nın daha zayıf elektron verici özellik gösterdiği ve oksijen indirgenme reaksiyonunu oldukça yavaş gerçekleştirdikleri gözlenmiştir (Bölüm 5.2).

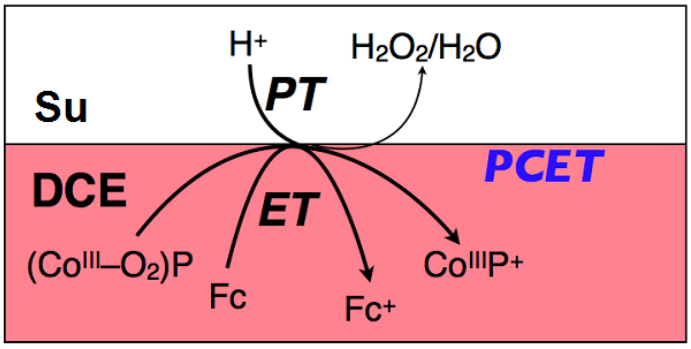
Bundan sonraki araştırmalara ferrosen (veya zayıf elektron verici türevleri) tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonu üzerine çeşitli kobalt porfirin katalizörlerin etkisinin incelenmesi ile devam edilmiştir (Bölüm 5.3, 5.4, 5.5). Polarize su/DCE arayüzeyinde çeşitli pH değerlerinde DCE fazında ferrosen elektron vericiler kullanılarak, O_2 indirgenmesi için CoP, CoAP ve CoFAP'nin katalizör özellikleri araştırılmıştır.

İlk olarak, elektron verici ferrosen (veya zayıf elektron verici türevleri) tarafından oksijen indirgenmesi reaksiyonunu katalizlemek için, kobalt porfirinlerin en basit üyesi CoP (kobalt porfin) kullanılmıştır. Burada protonların sulu fazdan, elektronların organik fazdaki elektron vericiler (Fc) tarafından sağlanmasıyla, O_2 indirgenme reaksiyonu gerçekleşmektedir. Voltametride gözlenen akım sinyali, protonla birleştirilen elektron transferinin (PCET) gerçekleştiğini göstermektedir. Çünkü reaksiyonda yer alan asit, CoP, Fc ve O_2' den birinin yokluğunda, herhangi bir reaksiyon ve akım sinyali gözlenmemektedir (Bölüm 5.3).

Daha sonra oksijen indirgenmesi reaksiyonu, su/DCE arayüzeyinde adsorplanma özelliğine sahip ampifilik bir porfirin olan kobalt 2,8,13,17-tetraetil-3,7,12,18-tetrametil-5-*p*-amino-fenilporfirin (CoAP) katalizörlüğünde, DCE fazındaki ferrosen'den elektronların (veya türevlerinden), sulu fazdan protonların sağlanmasıyla çalışılmıştır. CoAP bütün kobalt porfirinler gibi süperoksit yapısının oluşumuyla, O_2'ni aktive etmektedir. Bunun yanında, CoAP yapısındaki aminofenil grubunun hidrofilik yapısından dolayı su/DCE arayüzeyinde adsorpsiyonu açısından güçlü bir etkinliğe sahiptir; bu sonuç yüzey gerilim ölçümleri ve lipofilisite harita hesaplamaları tarafından da desteklenmiştir. Bu arayüzey etkinliği sayesinde CoAP-O_2 kompleksinin protonlanması ve bu yapının ferrosen tarafından indirgenmesi kolaylaşmaktadır. CoAP mezo pozisyonundaki amino grubu sayesinde (ampifilik)

güçlü bir arayüzey etkinliğine sahip olduğu için, ampifilik olmayan yani su/DCE arayüzeyine absorplanmayan diğer kobalt porfirinlerden (örneğin CoP, CoOEP) çok daha güçlü elektrokatalitik aktivite göstermektedir (Bölüm 5.4). Reaksiyon aynen CoP katalizörlüğünde olduğu gibi, PCET reaksiyonudur, elektrokatalitiktir ve reaksiyon hızı iki faz arasında uygulanan Galvani potansiyel farkına bağlıdır. Kobalt porfirinler tarafından katalizlenen PCET reaksiyonunun mekanizması Şema 6.1'de gösterilmiştir.

Polarize sıvı/sıvı arayüzeylerde ampifilik moleküler katalizörler kullanmanın avantajı şu şekilde açıklanmaktadır. Katalizörler reaksiyon süresince yükseltgenebilir ve yan radikal reaksiyonlar parçalanabilir. Ayrışan katalizörler ampifilikliğini kaybedebilir ve arayüzeyden desorplanabilir; ancak burada aynı zamanda yeni katalizörler çözeltiden arayüzeye adsorplanabilmekte ve reaksiyon devam edebilmektedir. Bu sistem doğal fotosistemlere benzemektedir, burada da moleküler katalizörler sınırlı bir ömre sahiptir ve sürekli olarak yeni moleküllerle yerdeğiştirmektedir.



Şema 6. 1 Kobalt porfirinler tarafından katalizlenen PCET reaksiyonunun mekanizması

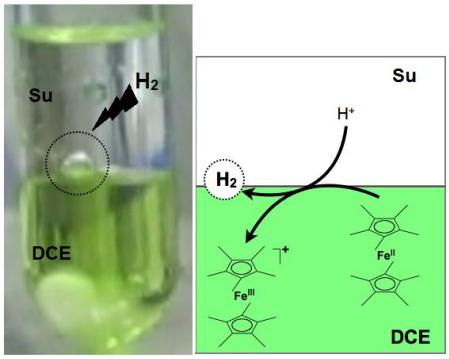
Kobalt porfirinlerin oksijen indirgenme reaksiyonu üzerine katalitik etkileri, porfirin halkasına bağlanan fonksiyonel gruplar tarafından önemli bir şekilde etkilenmektedir. CoFAP (Kobalt 5,10,15-tris-pentaflorofenil-20-*p*-amino-fenilporfirin) molekülünün katalitik etkisi, dönüşümlü voltametri ve iki fazlı reaksiyonlar tarafından incelenmiştir. CoFAP molekülü, CoAP molekülünün

yapısında olduğu gibi mezo pozisyonunda amino grubu içermesine rağmen, arayüzeyde adsorplanmadığı ve düşük katalitik aktivite gösterdiği gözlenmiştir.

Voltametrik sonuçlar mezo pozisyonundaki amino grubunun sudan DCE'ye proton transferini kolaylaştırdığını göstermektedir. Ferrosen ve türevleri tarafından oksijen indirgenmesinin voltametrik incelenmesinde bu proton transfer pikinin başlangıç potansiyelinden itibaren küçük bir katalitik akım artışı gözlenmiştir. Bu katalitik etkinin 4-DA'nin amino grubunun gösterdiği katalitik etkiye benzediği görülmektedir. CoFAP molekülünün gösterdiği düşük katalitik etki, içerdiği çok sayıdaki flor gruplarının elektron çekici özelliği ve sterik etkisinden dolayı arayüzeye yaklaşamaması nedeniyle, merkezdeki Co atomunun oksijen molekülüne bağlanmasını ve proton ile etkileşimini zorlaştırmaktadır. Bu yüzden oksijen indirgenme reaksiyonu üzerine gösterdiği katalitik etkide az olmaktadır (Bölüm 5.4).

Bu çalışmalar, metalikporfirinler tarafından katalizlenen sıvı/sıvı arayüzeyde oksijen indirgenmesi gibi, biyolojik öneme sahip protonla birleştirilen elektron transfer reaksiyonlarını çalışmak için de voltametrinin çok güçlü bir teknik olduğunu göstermektedir. Biyolojik sistemlerdeki gibi, organik fazda elektron vericilerin ve sulu fazda protonların bulunmasıyla reaktantlar ayrılabilmektedir. Bu model sistemde, oksijen taşıyıcı katalizör kobalt porfirinler, sudaki protonlar ve lipofilik elektron vericiler arasında reaksiyon gerçekleşmektedir ve voltametri tekniği arayüzey reaksiyonunu izlemek için etkili bir şekilde kullanılmaktadır. Bu çalışmalar sıvı/sıvı arayüzeylerdeki elektrokatalitik reaksiyonun ilk voltametrik çalışmasını göstermekte ve burada katalitik reaksiyonun hızı, potansiyel farkın uygulanmasıyla arayüzey polarizasyonu tarafından kontrol edilmektedir.

Son olarak, su/DCE arayüzeyinde, DMFc tarafından su fazındaki protonun direk olarak hidrojene indirgenmesi ile hidrojen eldesi rapor edilmiştir (Şema 6.2). Reaksiyon, DMFc ile oksijen indirgenmesine benzer şekilde, su/DCE arayüzeyi boyunca DMFc tarafından yardımlı proton transfer basamağı ile başlar, daha sonra DCE fazında H_2 oluşumu basamağı ile devam eder



Şema 6. 2 Su/DCE arayüzeyinde DMFc tarafından H_2 eldesi

Ayrıca, deneysel çalışmalar yoğunluk fonksiyonel teori hesaplamaları (DFT) ile de desteklenmiştir. DFT hesaplamaları, DCE'de DMFc tarafından oksijen ve proton indirgenmesinde, protonlanmış DMFc'nin ($DMFcH^+$) aktif ortam türleri olarak rol oynamasıyla, oksijensiz ortamda hidrojen ve oksijenli ortamda hidrojen peroksit oluşturduğunu göstermektedir. Bu çalışma protonlamış metallosenlerin, hidrojen üretimi, oksijen indirgenmesi veya karbondioksit indirgenmesi gibi enerji araştırmaları için, indirgenme reaksiyonlarında oldukça aktif maddeler olduklarını göstermektedir.

Bundan sonraki çalışmalarımız da, Samec ve grubu (2009) tarafından son zamanlarda katalitik etkisi yeni kanıtlanan metal atomu içermeyen porfirinlerin oksijen indirgenmesi reaksiyonu üzerine katalitik etkisinin araştırılması planlanmaktadır. Ayrıca sıvı/sıvı arayüzeylerde O_2 indirgenmesinin ve H_2 eldesinin yanında, günümüzün en önemli problemleri arasında olan küresel ısınmaya neden olan, CO_2'in indirgenmesi reaksiyonunun çalışılması planlanmaktadır.

7. KAYNAKLAR

Alt, H., Binder, H., Sanstede, C. 1973 Mechanism of electrocatalytic reduction of oxygen on metal chelates. Journal of Catalysis. 28: 8-19.

Anson, F.C., Shi, C., Steiger, B. 1997 Novel multinuclear catalysts for the electroreduction of dioxygen directly to water. Accounts of Chemical Research 30: 437-444.

Artero, V., Fontecave, M. 2005 Some general principles for designing electrocatalysts with hydrogenase activity. Coordination Chemistry Reviews 24: 1518-1535.

Bard, A.J., Fox, M.A. 1995 Artificial Photosynthesis: Solar Splitting of Water to Hydrogen and Oxygen. Accounts of Chemical Research 28: 141–145.

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

Barker, A. L. Macpherson, J. V. Slevin, C. J. Unwin, P. R. 1998 Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) as a Probe of Transfer Processes in Two-Phase Systems:Theory and Experimental Applications of SECM-Induced Transfer with Arbitrary Partition Coefficients, Diffusion Coefficients, and Interfacial Kinetics**.** Journal of Physical Chemistry B 102: 1586–1598.

Basaez, L., 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

Baxley, G. T., Avey, A. A., Aukett, T. M., Tyler, D. R. 2000 Photoactivation of water by Cp'_2Mo and photochemical studies of Cp_2MoO. Investigation of a proposed water-splitting cycle and preparation of a water-soluble molybdocene dihydride. Inorganica Chimica Acta 300-302: 102-112

Beaglehole, D. 1987 Capillary-wave and intrinsic thicknesses of the surface of a simple liquid. Physical Review Letters 58: 1434-1436

Becke, A. D. 1986 Density functional calculations of molecular bond energies Journal of Chemical Physics 84: 4524.

Beni, V., Ghita, M., 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

Bitterwolf, T.E., Ling, A.C. 1972 Metallocene basicity II. Reaction of the ferrocenonium cation with O_2 and SO_2. Journal Organometallic Chemistry 40: 29-33

Bonnett, R.1978 The porphyrins, Vol. 1, Academic Press, New York

Bouchard, G., Carrupt, P.A., Testa, B., Gobry, V. and Girault H.H. 2002 Lipophilicity and Solvation of Anionic Drugs. Chemistry - A European Journal 15: 3478-3484

Boulatov, R., Zagal, J. H., Bedioui, F., Dodelet, J.P. 2006 In N4-Macrocyclic Metal Complexes. Eds. Springer, New York, Vol. 1, p 1-36.

Brink, F. V. D., Visscher, W., Barendrecht, E. 1980 Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas 99 : 253.

Brusova, Z., Stulik, K. and Marecek, V. 2004 The potential controlled Fenton reaction at liquid|liquid interfaces as thesource of hydroxyl radicals. Journal of Electroanalytical Chemistry 563: 277-281

Buchler, J. W. 1975 Porphyrins and Metalloporphyrins, Elsevier, Amsterdam

Bylaska, E. J., Jong, W. A., N. Govind, K. Kowalski, T. P. Straatsma, M. Valiev, D. Wang, E. Apra, T. L. Windus, J. Hammond, P. Nichols, S. Hirata, M. T. Hackler, Y. Zhao, P.-D. Fan, R. J. Harrison, M. Dupuis, D. M. A. Smith, J. Nieplocha, V. Tipparaju, M. Krishnan, Q. Wu, T. Van Voorhis, A. A. Auer, M. Nooijen, E. Brown, G. Cisneros, G. I. Fann, H. Fruchtl, J. Garza, K. Hirao, R. Kendall, J. A. Nichols, K. Tsemekhman, K. Wolinski, J. Anchell, D. Bernholdt, P. Borowski, T. Clark, D. Clerc, H. Dachsel, M. Deegan, K. Dyall, D. Elwood, E. Glendening, M. Gutowski, A. Hess, J. Jaffe, B. Johnson, J. Ju, R. Kobayashi, "NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 5.3" 2007 Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352-0999, USA.

Campbell, J. A., Girault, H. H. 1989 Steady-state current for ion transfer reactions at a micro liquid/liquid interface. Journal of Electroanalytical Chemistry 266: 465-473.

Chang, C. J., Deng, Y., Shi, C., Chang, C. K., Anson, F. C., Nocera, D. G. 2000 Electrocatalytic Four-Electron Reduction of Oxygen to Water by a Highly Flexible Cofacial Cobalt Bisporphyrin. Chemical Communications 5: 1355-1356.

Chantrell, S. J., McAuliffe, C. A., Munn, R. W., Pratt, A. C. 1975 The status of molecular orbital calculations on porphyrins and their complexes. Coordination Chemistry Reviews 16: 259-284.

Chen, A., Lipkowski, J. 1999, Electrochemical and Spectroscopic Studies of Hydroxide Adsorption at the Au(111) Electrode. Journal of Physical Chemistry B 103 (4): 682-691.

Chen, Q. 2008 Development of an anthraquinone process for the production of hydrogen peroxide in a trickle bed reactorFrom bench scale to industrial scale. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 47: 787-792.

Cheng, Y., Schiffrin, D. J. 1993 AC impedance Study of Rate Constants for Two Phase Electron Transfer Reactions. Journal of the Chemical Society 89: 199-205.

Choi, D.S., Kim, D.H., Shin, U.S., Deshmukh, R.R., Lee, S.G., Song, C.E. 2007 The dramatic acceleration effect of imidazolium ionic liquids on electron transfer reactions Chemistry Communications 3467.

Collman, J. P. Brauman, J. I. Doxsee, K. M. Halbert, T. R. Hayes, S. E.; Suslick, K. S.1978 Oxygen binding to cobalt porphyrins Journal of the American Chemical Society. 100: 2761-6.

Collman, J. P., Marrocco, M., Denisevich, P., Koval, C., Anson, F. C. 1979 Potent catalysis of the electroreduction of oxygen to water by dicobalt porphyrin dimers adsorbed on graphite electrodes. Journal of Electroanalytical Chemistry 101, 117-122.

Collman, J. P., Denisevich, P., Konai, Y., Marrocco, M., Koval, C., Anson, F. C. 1980 Electrode catalysis of the four-electron reduction of oxygen to water by dicobalt face-to-face porphyrins. Journal of the American Chemical Society 102 (19): 6027–6036.

Collman, J. P., Kim, K. 1986 Electrocatalytic four-electron reduction of dioxygen by iridium porphyrins adsorbed on graphite. Journal of the American Chemical Society 108 (24), 7847-7849.

Collman, J. P., Wagenknecht, P. S., Hutchison, J. E. 1994 Molecular catalysts for multielectron redox reactions of small molecules: the cofacial metallodiporphyrin approach. Angewandte Chemie International Edition in English 33: 1537-1554.

Conway, B. E., Barber, J., Morin, S. 1998 Comparative evaluation of surface structure specificity of kinetics of UPD and OPD of H at single-crystal Pt electrodes. Electrochimica Acta 44: 1109-1125.

Collman, J. P. Boulatov, R. Sunderland, C. J. 2003 In Porphyrin Handbook; Kadish, K. M., Smith, K. M., Guilard, R., Eds.; Academic Press: New York, Vol. 11, pp 1-49.

Costentin, C. 2008 Electrochemical approach to the mechanistic study of proton-coupled electron transfer. Chemical Reviews 108: 2145-2179

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.

Cunnane, V. J., Schiffrin, D. J., Beltran, C., Geblewicz, G. Solomon, T. 1988 The role of phase transfer catalysts in two phase redox reactions. Journal of Electroanalytical Chemistry 247: 203-214

Cunnane, V. J., Geblewicz, G., Schifferin, D. J. 1995 Electron and ion transfer potentials of ferrocene and derivatives at a liquid-liquid interface. Electrochimica Acta 40: 3005-3014.

Ding, Z., Fermin, D. J., Brevet, P. F., Girault, H. H. 1998 Spectroelectrochemical approaches to heterogeneous electron transfer reactions at the polarised water / 1,2-dichloroethane interfaces. Journal of Electroanalytical Chemistry 458: 139-148

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

Dunford H.B., Stillman J.S. 1976 On the function and mechanism of action of peroxidases. Coordination Chemistry Reviews 19: 187–251

Durand, R. R., Anson, F. C. 1982 Catalysis of dioxygen reduction at graphite electrodes by an adsorbed cobalt(II) porphyrin. Journal of Electroanalytical Chemistry. 134, 273-289.

Durand Jr, R. R., Bencosme, C. S., Collman, J. P., Anson, F. C. 1983 Mechanistic aspects of the catalytic reduction of dioxygen by cofacial metalloporphyrins. Journal of the American Chemical Society 105: 2710-2718

Dwyer, P.O., 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

Elzing, A., Van Der Putten, A., Visscher, W., Barendrecht, E. 1987 The cathodic reduction of oxygen at metal tetrasulfonato-phthalocyanines: influence of adsorption conditions on electrocatalysis. Journal of Electroanalytical Chemistry 233: 99-112

Eugster, N., Fermin, D. J., Girault, H. H. 2002 Photoinduced Electron Transfer at Liquid/Liquid Interfaces. Part VI. On the Thermodynamic Driving Force Dependence of the Phenomenological Electron-Transfer Rate Constant. Journal of Physical Chemistry B 106, 3428.

Eugster, N. 2004 Dynamic photoelectrochemistry at porphyrin-sensitised liquid/liquid interfaces EPFL, Lausanne, Switzerland

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

Felton, R. H. 1978 The Porphyrins, Vol. 5, Academic Press, New York

Fermin, D. J., Lahtinen, R. 2001 Liquid Interfaces in Chemical, Biological and Pharmaceutical Applications. Vol. 95, New York,

Fomin, V.M., Shirokov, A.E., Polyakova, N.G., Smirnov, P.A. 2007 Common Relationships of Ferrocene Oxidation with Oxygen and Sulfur Dioxide in Acid Solutions and of Its Direct Oxidation with Carboxylic Acids. Russian Journal of General Chemistry 77: 860–866

Fukuzumi, S., Mochizuki, S., Tanaka, T. 1989a Metalloporphyrin-Catalyzed reduction of Dioxygen by Ferrocene Derivatives. Chemistry Letters 1: 27 -30.

Fukuzumi, S., Mochizuki, S., Tanaka, T. 1989b Efficient Reduction of Dioxygen with Ferrocene Derivatives, Catalyzed by Metalloporphyrins in the Presence of Perchloric Acid. Inorganic Chemistry 28 (12): 2459-2465.

Fukuzumi, S.; Okamoto, K.; Gros, C. P.; Guilard, R. 2004 Mechanism of Four-Electron Reduction of Dioxygen to Water by Ferrocene Derivatives in the Presence of Perchloric Acid in Benzonitrile, Catalyzed by Cofacial Dicobalt Porphyrins. Journal of the American Chemical Society 126: 10441-10449.

Gaillard, P., Carrupt, P. A., Testa, B., Boudon, A. 1994 Molecular Lipophilicity Potential, a tool in 3D QSAR: Method and applications. Journal of Computer-Aided Molecular Design *8*, 83–96.

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

Gao, R. T., Hewitt, D., Roy D. 1993 Stark shift of an interband transition in Cu determined by surface charge measurements. Journal of Physics and Chemistry of Solids 54: 685-690

Gasteiger, H. A., Kocha, S. S., Sompalli, B., Wagner, F. T. 2005 Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. Applied Catalysis B: Environmental 56: 9-35

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

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. Journal of Electroanalytical Chemistry 83: 225-235

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

Geblewicz, G., Schiffrin, D. J. 1988 Electron transfer between immiscible solutions: The hexacyanoferrate-lutetium biphthalocyanine system. Journal of Electroanalytical Chemistry 244: 27-37

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

Girault, H. H., Schiffrin, D. J. 1984a Thermodynamics of polarised interface between two immiscible electrolyte solutions. Journal of Electroanalytical Chemistry 170: 127-141.

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

Girault, H. H., Schiffrin, D. J., Smith, B. D. V. 1984 The measurement of interfacial tension of pendant drops using a video image profile digitizer Journal of Colloid and Interface 101:257-266

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. Electrochimica Acta 31: 1341.

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. 1993 Charge Transfer Across Liquid/Liquid Interfaces in Modern Aspects of Electrochemistry, New York.

Girault, H.H. 2004 Analytical and Physical electrochemistry, EPFL Presss, Lausanne

Gloaguen, F., Rauchfuss, T. B. 2009 Small Molecule Mimics of Hydrogenase: Hydrides and Redox. Chemical Society Reviews 38: 100-108.

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

Gouterman, M. 1978 The Porphyrins, Vol. 3, Academic Press, New York

Groves, J.T. 2000 Reactivity and mechanism of metalloporphyrin-catalyzed oxidations. Journal Porphyrins Phtalocyanines 4: 350-352

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 Energy. Journal of the American Chemical Society 82: 5801-5811

Halley, J. W. 1996 Studies of the interdependence of electronic and atomic dynamics and structure at the electrode-electrolyte interface. Electrochimica Acta 41: 2229-2251

Hanzlik, J., Samec, Z., Hovorka, J. 1987 Transfer of ferricenium cation across water/organic solvent interfaces. Journal of Electroanalytical Chemistry 216: 303-308

Harrington, D. A. 1993 Ac voltammetry for measurement of surface kinetics. Journal of Electroanalytical Chemistry 355: 21-35

Hatay, I., Su, B., Li, F., Agudelo, M.A.M, Khoury, T., Gros, C. P Barbe,J-M., Ersoz, M., Samec, Z., and Girault H. H. 2009a Proton Coupled Oxygen Reduction at Liquid-Liquid Interfaces Catalyzed by Cobalt Porphine. Journal of the American Chemical Society 131: 13453–13459

Hatay, I., Su, B., Li, F., Partovi-Nia, R., Vrubel, H., Hu, X., Ersoz, M., and Girault H.H., 2009b Hydrogen Evolution at Liquid–Liquid Interfaces. Angewandte Chemie International Edition 48: 1 -5

Heiden, W., Moeckel G., Brickmann, J. 1993 A new approach to analysis and display of local lipophilicity/hydrophilicity mapped on molecular surfaces. Journal of Computer-Aided Molecular Design 7: 503-514.

Hewitt, T. D., Gao, R., Roy, D. 1993 Effects of Surface Charge on the Second Harmonic Generation from a Cu Electrode. Surface Science 291: 233-241

Hoare, J. P. 1985 in Standard Potentials in Aqueous Solution (Bard, A. J., Parsons, R. & Jordan, J., eds.), 49-66, IUPAC/Marcel Dekker, New York

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. Journal Electroanalytical Chemistry 112: 91-97.

Hotta, H., Ichikawa, S., Sugihara, T., Osakai, T. 2003 Clarification of the Mechanism of Interfacial Electron-Transfer Reaction between Ferrocene and Hexacyanoferrate(III) by Digital Simulation of Cyclic Voltammograms**.** The Journal of Physical Chemistry 107**:**9717–9725

Hu, X., Brandi, M. C., Bruce, S.B., Nathan, S. L., Jonas, C. P. 2005 Electrocatalytic hydrogen evolution by cobalt difluoroboryl-diglyoximate complexes. Chemical Communications 37: 4723–4725

Hu, X., Bruce, S. B., Jonas C. P. 2007 Electrocatalytic Hydrogen Evolution at Low Overpotentials by Cobalt Macrocyclic Glyoxime and Tetraimine Complexes. Journal of the American Chemical Society 129: (29) 8988-8998

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

Huynh, M. H. V.; Meyer, T. J. 2007 Proton-Coupled Electron Transfer. Chemical Reviews 107: 5004-5064.

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

Jasinski, R. 1964 A New Fuel Cell Cathode Catalyst. Nature: 201 1212-1213

Jones, R. D. Summerville, D. A. Basolo, F. 1979 Synthetic oxygen carriers related to biological systems**.** Chemistry Reviews. 79: 139–179.

Jovic, V. D., Jovic B. M. 2003 EIS and differential capacitance measurements onto single crystal faces in different solutions: Part II: Cu(111) and Cu(100) in 0.1 M NaOH. Journal of Electroanalytical Chemistry 541: 13-21

Kadish, K. M. 1986 The Electrochemistry of Metalloporphyrins in Nonaqueous Media. Inorganic Chemistry 34: 435-605

Kakiuchi, T. Nakanishi, M. Senda, M. 1988 The Electrocapillary Curves of the Phosphatidylcholine Monolayer at the Polarized Oil–Water Interface. I. Measurement of Interfacial Tension Using a Computer-Aided Pendant-Drop Method Bulletin of the Chemical Society of Japan 61: 1845–1851

Kakutani, T., Osakai, T., Senda, M. 1983 A Potential-step Chronoamperometric Study of Ion Transfer at the Water/Nitrobenzene Interface. Bulletin of the Chemical Society of Japan 56(4): 991-996.

Kao, O.H. W., Wang J.H. 1965 Kinetic Study of the Oxidation of Ferrohemochrome by Molecular Oxygen. Biochemistry 4: 342–347.

Katano, H., Kuboyama, H., 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. Journal of Electroanalytical Chemistry 483: 117-123.

Kinoshita, K. 1992 Electrochemical oxygen technology, Wiley, New York

Kiwi, J., Gratzel, M. 1979 Projection, size factors, and reaction dynamics of colloidal redox catalysts mediating light induced hydrogen evolution from water. Journal of the American Chemical Society 101: 7214-7217

Koelle, U., Infelta, P. P., Graetzel, M. 1988 Kinetics and mechanism of the reduction of protons to hydrogen by cobaltocene. Inorganic Chemistry 27: 879-83

Koelle, U., Paul S. 1986 Electrochemical reduction of protonated cyclopentadienylcobalt phosphine complexes Inorganic Chemistry 25: 2689-2694

Koelle, U. 1992 New J. Chem. 16, 157

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. Journal of Electroanalytical Chemistry 483: 22-28.

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

Koryta, J. 1984 Electrochemical polarization phenomena at the interface of two immiscible electrolyte solutions-II. Progress since 1978. Electrochimica Acta 29: 445-452.

Koryta, J. 1988 Electrochemical polarization phenomena at the interface of two immiscible electrolyte solutions-III. Progress since 1983. Electrochimica Acta 33: 189.

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.

Kunkely, H., Vogler, A. 2009 Water Splitting by Light with Osmocene as Photocatalyst Angewandte Chemie International Edition 48: 1685-7.

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

Latos-Grazynski, L., Cheng, R. J., La Mar, G. N., Batch, A. L. 1982 Oxygenation patterns for substituted meso-tetraphenylporphyrin complexes of iron(II). Spectroscopic detection of dioxygen complexes in the absence of amines, Journal of the American Chemical Society 104: 5992.

Lee, L. Langevin, T., Farnoux, D. 1991 Neutron reflectivity of an oil-water interface. Physical Review Letters 67: 2678.

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

Li, F., Su, B., Cortes-Salazar, F., Partovi-Nia, R., Girault, H. H. 2009 Detection of hydrogen peroxide produced at a liquid/liquid interface using scanning electrochemical microscopy. Electrochemistry Communications 11: 473-476

Liljeroth, P., Quinn, B. M., Kontturi, K. 2003 Two-Phase Oxidation of C_{60}^- by Molecular Oxygen at the Electrified Liquid-Liquid Interface. Langmuir 19: 5121-5127

Liu, Z., Anson, F. C. 2000 Electrochemical Properties of Vanadium (III,IV,V)-Salen Complexes in Acetonitrile. Four-Electron Reduction of O_2 by V(III)-Salen. Inorganic Chemistry 39: 1048

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

Liu, Z., Anson, F. C. 2001 Schiff Base Complexes of Vanadium(III, IV, V) as Catalysts for the Electroreduction of O_2 to H_2O in Acetonitrile. Inorganic Chemistry 40: 1329-1333

Liu, Z., Anson, F. C. 2002 Rate enhancements in the four-electron reduction of O_2 by mixtures of vanadium (III) Schiff base complexes and decamethylferrocene in acetonitrile Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 186: 43-51

Lobyntseva, E., Kallio, T., Alexeyeva, N., Tammeveski, K., Kontturi K. 2007 Electrochemical synthesis of hydrogen peroxide: Rotating disk electrode and fuel cell studies. Electrochimica Acta 52: 7262-7269

Lubach, J., Drenth, W. 1973 Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas 92 : 586.

Luehring, P. Schumpe, A. 1989 Gas solubilities (hydrogen, helium, nitrogen, carbon monoxide, oxygen, argon, carbon dioxide) in organic liquids at 293.2 K**.** Journal of Chemical Engineering Data 34: 250-2.

Lust, K., Lust, E. 2003 Influence of geometrical structure of the anions on the adsorption parameters at the Bi (001) electrode Journal of Electroanalytical Chemistry 552: 129.

Lyhring, P., Schumpe, A. 1989 Gas solubilities (hydrogen, helium, nitrogen, carbon monoxide, oxygen, argon, carbon dioxide) in organic liquids at 293.2 K Journal of Chemical and Engineering Data 34, 250.

Macpherson, J. V., Unwin, P. R. 1997 Determination of the Diffusion Coefficient of Hydrogen in Aqueous solution using single and double potential step chronoamperometry at adisk ultramicroelectrode Analytical Chemistry 69, 2063

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

Maruyama, J., Abe, I. 2002 Cathodic oxygen reduction at the interface between Nafionand electrochemically oxidized glassy carbon surfaces. Journal of Electroanalytical Chemistry 527: 65.

Mayer. J. M. 2004 Proton coupled electron transfer. Annual Review of Physical Chemistry 55: 363-90

McKee, M. L. 1993 Computational study of ring-and metal-protonated ferrocene. Journal of the American Chemical Society 115:2818-2824

Mest, Y. L., Inisan, C., Laouenan, A., Her, M. L., Talarmin, J., Khalifa, M. E., Saillard, J. Y. 1997 Reactivity toward Dioxygen of Dicobalt Face-to-Face Diporphyrins in Aprotic Media Experimental and Theoretical Aspects. Possible Mechanistic Implication in the Reduction of Dioxygen. Journal of the American Chemical Society 119: 6095-6106

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. Analytica Chimica Acta 414:189-195.

Mueller-Westerhoff U. T., Nazzal A. 1984 Ferrocenophanes as effective catalysts in the photoelectrochemical hydrogen evolution from acidic aqueous media. Journal of the American Chemical Society 106: 5381-5382

Muthukrishnan, A., Sangaranarayanan, M. V. 2006 Differential capacitance of liquid/liquid interfaces-A lattice gas model approach. Journal of Colloid and Interface Science 296: 624-633.

Nagatani, H., Dejima, S., Hotta, H., Ozeki, T., Osakai, T. 2004 Photoinduced Electron Transfer of 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato Zinc(II) at the Polarized Water /1,2-Dichloroethane Interface. Analytical Sciences 20: 1575.

Nagy, G. Roy, D. 1995 Surface charge dependence of second harmonic generation from a brass electrode Langmuir 11: 711-715.

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

Ohde, H., Maeda, K., Yoshida, Y., and Kihara, S. 1998 Redox reactions between NADH and quinone derivatives at a liquid/liquid interface. Electrochimia Acta 44: 23-28

Ohde, H., Maeda, K., Yoshida, Y., Kihara, S. J. 2000 Redox reactions between molecular oxygen and tetrachlorohydroquinone at the water/1,2-dichloroethane interface Electroanalytical Chemistry 483: 108-116

Pajkossy, T. T. Wandlowski, D. M. Kolb 1996 Impedance aspects of anion adsorption on gold single crystal electrodes. Journal of Electroanalytical Chemistry 414: 209-220

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

Parson, W. W., Ke, B. 1983 Photosynthesis: Energy Conversion by Plants and Bacteria, Academic Press, New York

Partovi-Nia, R., Su, B., Li, F., Gros, C. P., Barbe, J. M., Samec, Z., Girault, H. H. 2009 Proton Pump for O_2 Reduction Catalyzed by 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinatocobalt(II) Chemistry A European Journal 15 2335-2340.

Partovi-Nia, R. Ph.D. Thesis, EPFL, Lausanne, 2010

Paulson, J.C. 1989 Glycoproteins: what are the sugar chains for, Trends in Biochemical Sciences 14: 272-276.

Perdew, J. P. 1986 Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. Physical Review B 33:8822.

Pettit, C. M., Goonetilleke, P. C., Roy, D. 2006 Measurement of differential capacitance for faradaic systems under potentiodynamic conditions: Considerations of Fourier transform and phase-selective techniques. Journal of Electroanalytical Chemistry 589: 219-231

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

Pletcher, D., Sotiropoulos, S. 1995 Cathodic reduction of oxygen in water and media of low ionic strength**.** Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 91, 457.

Prins, R., Kortbeek, A. G. T. G. 1971 Electron spin resonance spectra of ferricenium salts**,** Journal of Organometallic Chemistry 33: C33-C34

Putten, A. V. D., Elzing, A., Visscher, W., Barendrecht E. 1986 Oxygen reduction on vacuum-deposited and absorbed transition-metal phthalocyanine. Journal of Electroanalytical Chemistry 214: 523-533

Rahn, R. O., Stefan, M. I., Bolton, J. R., Goren, E., Shaw, P.-S. Lykke, K. R. 2003 Quantum Yield of the Iodide–Iodate Chemical Actinometer: Dependence on Wavelength and Concentration. Photochemistry and Photobiology 2003, 78, 146-152.

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

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. Journal of Electroanalytical Chemistry 451: 59-76.

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. Journal of Electroanalytical Chemistry 449: 49.

Reymond, F., Carrupt, P.A., Testa, B., Girault, H.H. 1999 Charge and delocalisation effects on the lipophilicity of protonable drugs. Chemistry A European Journal 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

Rosenthal. J and Nocera. D.G. 2007 Role of proton coupled electron transfer in O-O bond activation Accounts of Chemical Research 40 543-553

Sabela, A., Mareček, V., Samec, Z., Fuoco R. 1992 Standard Gibbs energies of transfer of univalent ions from water to 1,2-dichloroethane**.** Electrochimica Acta 37: 231-235

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. Journal of Electroanalytical Chemistry 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. Journal of Electroanalytical Chemistry 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 system. Journal of Electroanalytical Chemistry 103: 11-18.

Samec, Z., Weber, J., 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. Journal of Electroanalytical Chemistry 100: 841-852.

Samec, Z. Marecek, V. Weber, J. 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. Journal of Electroanalytical Chemistry 126 105-119

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. Journal of Electroanalytical Chemistry 135: 265-283.

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

Samec, Z. 1988 Electrical double layer at the interface between two immiscible electrolyte solutions Chemistry Reviews 88: 617-632.

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

Samec, Z., Samcova, E., H.H. Girault 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. 2009 Rev. Polaro. Kyoto. 55 75.

Sawyer, D.T. 1991 Oxygen Chemistry Oxford University Press, Oxford

Schiffrin, D. J. 2001 Liquid Interfaces in Chemical, Biological and Pharmaceutical Applications. Electroanalytical Chemistry 514: 133-134

Schmickler, 2001 W. Surfactant Science Series 95, 153.

Schweighofer, K. J., Benjamin, I. 1995 Electric field effects on the structure and dynamics at a liquid/liquid interface. Journal of Electroanalytical Chemistry 391: 1.

Senda, M., Kakiuchi, T., Osakai, T. 1991 Electrochemistry at the interface between two immiscible electrolyte solutions. Electrochimica Acta 4036: 253-262.

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. Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 87: 2593.

Shao Y., Osborne M. D., Girault H. H. 1991b Assisted ion transfer at micro-ITIES supported at the tip of micropipettes. Journal of Electroanalytical Chemistry 318: 101-109.

Shi, C. Steiger, B. Anson, F. C. 1995 Coordination chemistry in electrocatalysis. Pure and applied chemistry 67: 319

Shi, C., Anson F.C. 1998 (5,10,15,20-Tetramethylporphyrinato)cobalt(II): A Remarkably Active Catalyst for the Electroreduction of O_2 to H_2O. Inorganic Chemistry 37: 1037-1043

Shi, C., Steiger, B., Yuasa, M., Anson, F. C. 1997 Electroreduction of O_2 to H_2O at Unusually Positive Potentials Catalyzed by the Simplest of the Cobalt Porphyrins. Inorganic Chemistry 36: 4294-4295.

Shukla, A. K., Raman, R. K. 2003 Methanol-Resistant Oxygen-Reduction Catalysts For Dırect Methanol Fuel Cells. Annual Review of Materials Research 33: 155-168.

Slevin, C. J. Ryley, S. Walton, D. J. Unwin, P. R. 1998 A New Approach for Measuring the Effect of a Monolayer on Molecular Transfer across an Air/Water Interface Using Scanning Electrochemical Microscopy . Langmuir 14: 5331-5334.

Solomon, T., Bard, A. J. 1995 Reverse (Uphill) Electron Transfer at the Liquid/Liquid Interface. Journal of Physical Chemistry 99: 17487–17489.

Song, E., Shi, C., Anson, F.C. 1998 Comparison of the Behavior of Several Cobalt Porphyrins as Electrocatalysts for the Reduction of O_2 at Graphite Electrodes Langmuir 14: 4315-4321.

Soret, J. L. 1883, Comptes Rendus 97, 1267

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

Steiger, B., Anson, F. C. 2000 Examination of Cobalt "Picket Fence" Porphyrin and Its Complex with 1-Methylimidazole as Catalysts for the Electroreduction of Dioxygen. Inorganic Chemistry 39: (20) 4579-4585

Su, B., Abid, J.P., Fermin, D.J., Girault, H.H., Hoffmannova, H., Krtil, P., Samec Z. 2004 Reversible Voltage-Induced Assembly of Au Nanoparticles at LiquidLiquid Interfaces. Journal of the American Chemical Society 126: 915-919.

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

Su, B., Nia, R. P., Li, F., Hojeij, M., Prudent, M., Corminboeuf, C., Samec, Z., Girault H. H., 2008 H_2O_2 Generation by Decamethylferrocene at a Liquid/ Liquid Interface. Angewandte Chemie - International Edition 2008, 47, 4675-4678.

Su, B., Hatay, I., Li, F., Partovi-Nia R., Agudelo, M.A.M, Samec, Z., Ersoz, M., Girault H.H. 2010 Oxygen reduction by decamethylferrocene at liquid/liquid interfaces catalyzed by dodecylaniline. Journal of Electroanalytical Chemistry 639 102-108

Su, B., Hatay, I., Trojanek, A., Samec, Z., Khoury, T., Gros, C.P., Barbe, J.M., Daina, A., Carrupt, P.A., Girault H.H. Molecular Electrocatalysis for Oxygen Reduction by Cobalt Porphyrins Adsorbed at Liquid/Liquid Interfaces. Journal of the American Chemical Society, In press

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

Suzuki, M., Umetani, S., Matsui, M., and Kihara, S. 1997a Oxidation of ascorbate and ascorbic acid at the aqueous organic solution interface, Journal of Electroanalytical Chemistry 420: 119-125

Suzuki, M.; Matsui, M.; Kihara, S. 1997b Reduction of flavin mononucleotide at the aqueous/organic solution interface in the absence and presence of oxygen. Journal of Electroanalytical Chemistry 438: 147-151.

Tarasevich, M., Sadkowski, A., Yeager, E., Conway, B., Bockris, J., Yeager, E., Khan, S., White, R. 1983 Comprehensive Treatise of Electrochemistry Volume 7, New York

Taylor, G., Girault, H. H. 1986 Ion transfer reactions across a liquid-liquid interface supported on a micropipette tip Journal of Electroanalytical Chemistry 208: 179-183.

Teliska, M., Murthi, V., Mukerjee, S., Ramaker, D. 2005 Correlation of Water Activation, Surface Properties, and Oxygen Reduction Reactivity of Supported Pt–M/C Bimetallic Electrocatalysts Using XAS, Journal Electrochemical Society 152: A2159

Testa, B., Carrupt, P A., Gaillard. P., Billois. F., Weber, P. 1996 Lipophilicity in molecular modeling Pharmaceutical research 13(3):335-43.

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. Analytical chemistry 71: 837-841

Trojanek, A., Langmaier, J., Samec, Z. 2006 Electrocatalysis of the oxygen reduction at a polarised interface between two immiscible electrolyte solutions by electrochemically generated Pt particles. Electrochemistry Communications 8: 475-481.

Trojanek, A., Marecek, V., Janchenova, H., Samec, Z., 2007 Molecular electrocatalysis of the oxygen reduction at a polarised interface between two immiscible electrolyte solutions by Co(II) tetraphenylporphyrin Electrochemistry Communistry 9: 2185-2190.

Trojanek, A., Langmaier, J., Su, B., Girault, H. H., Samec, Z. 2009 Electrochemical evidence of catalysis of oxygen reduction at the polarized liquid–liquid interface by tetraphenylporphyrin monoacid and diacid. Electrochemistry Communications 11: 1940-1943

Tsionsky, M., Bard, A. J., Mirkin, M. V. 1996 Scanning Electrochemical Microscopy. 34. Potential Dependence of the Electron-Transfer Rate and Film Formation at the Liquid/Liquid Interface. Journal of Physical Chemistry 100: 17881–17888.

Velázquez M. M., Schiffrin D. J. 2004 Kinetics of facilitated proton transfer by hydrophobic aromatic amines across the water/1,2-dichloroethane interface. Electrochimica Acta : 49 4651-4658

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

Volkov, A. G., Deamer, D. W. 1996 Liquid-Liquid Interfaces: Theory and Methods. CRC-Press Boca Raton, London, Tokyo

Volkov, A. G., Deamer, D. W., Tanelian, D. L., Markin, V. S. 1996 Electrical double layers at the oil/water interface. Progress in Surface Science 53: 1-134

Wandlowski, T., Marecek, V., Samec, Z. 1990 Galvani potential scales for water-nitrobenzene and water-1,2-dichloroethane interfaces. Electrochimica Acta 35: 1173-1175.

Wei, C., Bard, A.J., Mirkin, M. V. 1995 Scanning Electrochemical Microscopy. 31. Application of SECM to the Study of Charge Transfer Processes at the Liquid/Liquid Interface. Journal of Physical Chemistry 99: 16033-16042

Yeager, E. 1976 in Electroanalysis on Non-metallic Surfaces, NSB Special Publication 203: 455.

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

Yoon, M., Tyler, D. R. 1997 Activation of water by permethyltungstenocene; evidence for the oxidative addition of water Chemistry Communications: 639 97403-1253

Yoshimoto, S., Inukai, J., Tada, A., Abe, T., Morimoto, T., Osuka, A., Furuta, H., and Itaya, K. 2004 Adlayer Structure of and Electrochemical O_2 Reduction on Cobalt Porphine Modified and Cobalt Octaethylporphyrin-Modified Au(111) in HClO4 Journal of Physical Chemistry B 108, 1948-1954

Zagal, J. H.; Paez, M. A.; Silva, J. F. 2006 In N4-Macrocyclic Metal Complexes; Zagal, J. H., Bedioui, F., Dodelet, J.-P., Eds.; Springer: New York, Vol. 2, p 41-75.

Zagal, J., Páez, M., Tanaka, A. A., dos Santos, J. R., Linkous, C. A. 1992 Journal of Electroanalytical Chemistry 339, 13.

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

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. Analytical Chemistry 75: 4341-4345

Zhao, Z. Ozoemena, K. I. Maree, D. M. Nyokong, T. 2005 Synthesis and electrochemical studies of a covalently linked cobalt(II) phthalocyanine–cobalt(II) porphyrin conjugate Dalton Transactions1241–1248.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılı Tekirdağ doğumlu olup, ortaokul ve liseyi sırasıyla Tekirdağ Tuğlacılar Lisesi'nde tamamladım. 1999 yılında Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde okumaya hak kazandım ve 2003 yılında bölüm birincisi olarak mezun oldum. Aynı yılda Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başladım. 2005 yılında Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Ensititüsü Kimya Anabilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak atandım. 2006 yılında yüksek lisansımı tamamladım ve S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda doktora eğitimine başladım. TÜBİTAK-BAYG 2212-Yurt İçi-Yurt Dışı Bütünleştirilmiş Doktora Burs Programı (BDP) kapsamında doktoramın 1 yıllık sürecinde, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne" ensititüsü "Laboratory of Physical and Analytical Electrochemistry" (LEPA) grubunda çalıştım. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak görevime devam etmekteyim.

İmren HATAY

Konya 2010