ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

BAZI HİDRAZONLARIN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ VE ANALİTİK AMAÇLI KULLANILMASI

AYÇA DEMİREL ÖZEL

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA
2007

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Esma KILIÇ danışmanlığında, Ayça DEMİREL ÖZEL tarafından hazırlanan "**Bazı Hidrazonların Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi ve Analitik Amaçlı Kullanılması**" adlı tez çalışması 02/10/2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan: *Prof. Dr. M. Levent AKSU*
Gazi Üniversitesi, Kimya Öğretmenliği Anabilim Dalı

Üye : *Prof. Dr. Esma KILIÇ*
Ankara Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı

Üye : *Prof. Dr. Kadir PEKMEZ*
Hacettepe Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı

Üye : *Prof. Dr. M. Abdülkadir AKAY*
Ankara Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı

Üye : *Doç. Dr. Mustafa TAŞTEKİN*
Ankara Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Ülkü MEHMETOĞLU
Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

AYÇA DEMİREL ÖZEL

BAZI HİDRAZONLARIN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ VE ANALİTİK AMAÇLI KULLANILMASI

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Esma KILIÇ

Bu çalışmada, bazı hidrazon türevlerinin, hem susuz hem de sulu ortamdaki elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri (CV), doğrusal taramalı voltametri (LSV), diferansiyel puls voltametrisi (DPV), kare dalga voltametrisi (SWV), kronokulometri (CC), kronoamperometri (CA), sabit potansiyelli kulometri (bulk elektroliz, BE) gibi teknikler kullanılarak incelendi. Susuz ortam çalışmaları, Pt ve asılı cıva elektrotta, 0,10 M tetrabutilamonyum tetrafloroborat içeren N,N-dimetilformamitte gerçekleştirilirken, sulu ortam çalışmaları, asılı cıva elektrotta, Britton-Robinson (BR) tamponu kullanılarak hacimce % 70 etanol- % 30 su içeren çözeltilerde yapıldı. İncelenen hidrazon türevlerinin indirgenme reaksiyonlarında aktarılan elektron sayıları, difüzyon katsayıları, standart heterojen hız sabitleri hesaplandı ve olası elektrokimyasal indirgenme mekanizmaları önerildi. Ayrıca, elektrokimyasal indirgenme mekanizmalarının diğer teknikler ve spektroskopik yöntemlerle desteklenmesi için ince tabaka, IR spektroskopisi gibi yöntemler kullanılarak bulk elektroliz sonrası elde edilen çözeltilerde ürün analizleri yapıldı.

2007, 153 sayfa

Anahtar Kelimeler: Hidrazon, tiyazol, elektrokimyasal davranış, voltametri

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIOURS OF SOME HYDRAZONES AND THEIR USES FOR ANALYTICAL PURPOSE

AYÇA DEMİREL ÖZEL

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof.Dr. Esma KILIÇ

In this study, the electrochemical behaviours of some hydrazone derivatives either in nonaqueous or in aqueous media were investigated by using cyclic voltammetry (CV), linear sweep voltammetry (LCV), differential pulse voltammetry (DPV), square wave voltammetry (SWV), chronocoulometry (CC), chronoamperometry (CA), controlled potential electrolysis (BE) techniques. Aqueous medium studies were performed in 70 % ethanol- 30 % water mixtures containing Britton-Robinson (BR) buffer, at hanging mercury electrode, while the non-aqueous studies were carried out in N,N-dimethylformamide solutions containing 0,10 M tetrabutylammonium tetrafluoroborate, at platinum and hanging mercury electrodes. The number of electrons transferred in the reduction of the investigated hydrazones studied, their diffusion coefficients, standard heterogeneous rate constants were calculated, and the probable electrochemical reduction mechanisms were proposed. Also, in order to support the probable electrochemical reduction mechanisms with other techniques and spectroscopic methods, analysis of the electrolysis products were performed by the aid of techniques such as thin layer chromatograpy, IR spectroscopy in the solutions obtained after bulk electrolysis.

2007, 153 pages

Key Words: Hydrazone, thiazole, electrochemical behaviour, voltammetry

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında ve tezimin hazırlanmasında bana her konuda yardımcı olan, bilgisini, tecrübesini, hoşgörüsünü esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Esma KILIÇ'a,

Elektrokimya alanındaki bilgi birikimi, tecrübesi ve önerileriyle her aşamada bana ve çalışmama yön veren Tez İzleme Komitesinin değerli üyeleri; Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Kadir PEKMEZ'e ve Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. M. Abdülkadir AKAY'a,

Çalışmalarım sırasında bana destek olan ve yardımlarını esirgemeyen Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü elemanlarına ve özellikle Sayın Doç. Dr. Zehra DURMUŞ'a,

Maddi manevi destekleriyle bana güç vererek her zaman yanımda olduklarına inandığım eşim ve aileme içtenlikle teşekkür ederim.

AYÇA DEMİREL ÖZEL
Ankara, Ekim 2007

İÇİNDEKİLER

ÖZET……i
ABSTRACT……ii
TEŞEKKÜR……...iii
SİMGELER DİZİNİ……viii
ŞEKİLLER DİZİNİ……..xii
ÇİZELGELER DİZİNİ……...…….xix
1. GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER..... 4
2.1 Susuz Ortamda Uygulanan Elektrokimyasal Yöntemlerin Sınıflandırılması..... 5
2.1.1 Dönüşümlü voltametri (CV)..... 6
2.1.1.1 Tersinir sistemler 8
2.1.1.2 Tersinmez ve yarı-tersinir sistemler..... 10
2.1.1.3 Adsorpsiyonun dönüşümlü voltametri ile incelenmesi 11
2.1.2 Diferansiyel puls voltametri (DPV) 12
2.1.3 Kare dalga voltametri (SWV) 13
2.1.4 Kronoamperometri (CA)..... 14
2.1.5 Kronokulometri (CC) 15
2.1.6 Sabit potansiyelli elektroliz (Bulk elektroliz, BE)..... 16
2.2 Susuz Ortam Elektrokimyasal Çalışmalarında Kullanılan Çözücüler..... 16
2.2.1 Çözücülerin zehirliliği ve tehlikeli özellikleri 19
2.2.2 Çözücülerin sınıflandırılması..... 20
2.2.3. Çözücülerin redoks özellikleri ve potansiyel pencereleri 22
2.3 Susuz Ortam Elektrokimyasal Çalışmalarında Kullanılan Destek Elektrolitler……...23
2.4 Susuz Ortam Redoks Reaksiyonları..... 26
2.4.1 Susuz ortam redoks potansiyellerine ve redoks reaksiyon mekanizmalarına çözücü etkisi……...26
2.4.2 Susuz ortam redoks reaksiyonlarına oksijenin etkisi 28
2.4.3 Susuz ortam redoks reaksiyon mekanizmalarının incelenmesi..... 29

2.5 Kaynak Araştırması 32
3. MATERYAL VE YÖNTEM 52
3.1 Elektrokimyasal Ölçme Sistemi 52
3.2 Kullanılan Elektrotlar 53
3.3 Çalışma Elektrotlarının Temizlenmesi 54
3.4 Kullanılan Diğer Cihaz ve Malzemeler 55
3.5 Kullanılan Kimyasal Maddeler 56
3.6 İncelenen Maddelerin Sentezi 57
3.7 Kullanılan Çözeltiler 58
3.7.1 Destek elektrolit stok çözeltilerinin hazırlanması 58
3.7.2 İncelenen hidrazonların çözeltilerinin hazırlanması 59
3.7.3 Standart referans ferrosen, kobaltesen ve ferrisiyanür çözeltilerinin hazırlanması 60
3.7.4 Floroborik asit, asetik asit, tetrabutilamonyum hidroksit ve BR tamponu içeren çözeltilerin hazırlanması 60
3.7.5 Sabit potansiyelli kulometri (BE) çalışmalarında kullanılan çözeltilerin hazırlanması 61
3.8 Dönüşümlü Voltametri Deneylerinin Yapılışı 61
3.9 Kronoamperometri Deneylerinin Yapılışı 62
3.10 Kronokulometri Deneylerinin Yapılışı 62
3.11 Bulk Elektroliz Deneylerinin Yapılışı 63
3.12 Difüzyon Katsayısının (*D*) Hesaplanması 64
3.13 Elektrot Reaksiyonunda Aktarılan Elektron Sayısının (n) Hesaplanması 65
3.14 Standart Heterojen Hız Sabitinin (k_s) Hesaplanması 66
3.15 Diferansiyel Puls Voltametri Deneylerinin Yapılışı 66
3.16 Kare Dalga Voltametri Deneylerinin Yapılışı 67
3.17 Elektrokimyasal Reaksiyon Mekanizmasının Belirlenmesiyle İlgili Deneylerin Yapılışı 67
3.17.1 Bulk elektroliz sonrası ürün analizi 67
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 69
4.1 N,N-Dimetilformamit Ortamında Pt Mikroelektrotta Yapılan Elektrokimyasal Çalışmalar 69

4.1.1 Dönüşümlü voltametri çalışmaları 69
4.1.1.1 Piklerin tekrarlanabilirliğinin incelenmesi 78
4.1.1.2 Maddelerin adsorpsiyon özellikleri 81
4.1.2 Elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayıları (n), difüzyon katsayıları (D) ve elektrot reaksiyonlarının heterojen hız sabitleri (k_s) 88
4.1.2.1 Aktarılan elektron sayılarının (*n*) sabit potansiyelli kulometriyle (BE) bulunması 89
4.1.2.2 Aktarılan elektron sayılarının (*n*) ultramikro Pt elektrot kullanılarak bulunması 91
4.1.2.3 Maddelerin difüzyon katsayılarının (*D*) bulunması 94
4.1.2.4 Standart heterojen hız sabitlerinin (k_s) bulunması 94
4.1.3 Derişim çalışması 95
4.1.4 Pt mikroelektrotta susuz ortamdaki olası reaksiyon mekanizmasıyla ilgili çalışmalar 97
4.1.4.1 Maddelerin elektrokimyasal davranışına hidronyum iyonu derişiminin etkisi 97
4.1.4.2 Maddelerin çoklu voltamogramları 99
4.1.4.3 Pt mikroelektrot reaksiyon mekanizmasının önerilmesi 100
4.2 N,N-Dimetilformamit Ortamında Asılı Cıva Elektrotta Yapılan Elektrokimyasal Çalışmalar 105
4. 2. 1 Dönüşümlü voltametri çalışmaları 106
4.2.1.1 Piklerin tekrarlanabilirliğinin incelenmesi 110
4.2.1.2 Maddelerin adsorpsiyon özellikleri 111
4.2.2 Elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayıları (n), difüzyon katsayıları (D) ve elektrot reaksiyonlarının heterojen hız sabitleri (k_s) 115
4.2.2.1 Aktarılan elektron sayılarının (*n*) sabit potansiyelli kulometriyle (BE) bulunması 115
4.2.2.2 Maddelerin difüzyon katsayılarının (*D*) bulunması 117
4.2.2.3 Standart heterojen hız sabitlerinin (k_s) bulunması 117
4.2.3 Derişim çalışması 118
4.2.4 Asılı cıva elektrotta susuz ortamdaki olası reaksiyon mekanizmasıyla ilgili çalışmalar 122

4.2.4.1 Maddelerin çoklu voltamogramları 122
4.2.4.2 Asılı cıva elektrot reaksiyon mekanizmasının önerilmesi 123
4.3 Etanol-Su ortamında Asılı Cıva Elektrotta Yapılan Elektrokimyasal Çalışmalar 125
4.3.1 Dönüşümlü voltametri çalışmaları 126
4.3.1.1 Piklerin tekrarlanabilirliğinin incelenmesi 130
4.3.1.2 Maddelerin adsorpsiyon özellikleri 131
4.3.2 Elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayıları (n), difüzyon katsayıları (D) ve elektrot reaksiyonlarının heterojen hız sabitleri (k_s) 134
4.3.2.1 Aktarılan elektron sayılarının (*n*) sabit potansiyelli kulometriyle (BE) bulunması 134
4.3.2.2 Maddelerin difüzyon katsayılarının (*D*) bulunması 135
4.3.2.3 Standart heterojen hız sabitlerinin (k_s) bulunması 135
4.3.3 Derişim çalışması 136
4.3.4 Pik akımı ve pik potansiyellerine pH'ın etkisi 140
4.3.5 Asılı cıva elektrotta % 70 etanol- % 30 su ortamında olası reaksiyon mekanizmasıyla ilgili çalışmalar 142
4.3.5.1 Asılı cıva elektrotta % 70 etanol- % 30 su ortamındaki olası reaksiyon mekanizmasının önerilmesi 144
5. SONUÇLAR 145
KAYNAKLAR 147
ÖZGEÇMİŞ 153

SİMGELER DİZİNİ

A	Elektrodun yüzey alanı, cm^2
Ac	Aseton
AC	Alternatif akım
AN	Asetonitril
BE	Bulk elektroliz, sabit potansiyelli kulometri
BR	Britton-Robinson tamponu
Bu_4NClO_4	Tetrabutilamonyum perklorat
C	Ana çözeltideki depolarizör derişimi, (mol/cm^3), (mol/L)
C_s	Standart referans maddenin derişimi, (mol/L)
CA	Kronoamperometri
CC	Kronokulometri
CE	Yavaş bir kimyasal reaksiyonun ardından bir elektron aktarımının gerçekleştiği reaksiyon mekanizması
CFC	Kloroflorokarbon
CGME	Damla büyüklüğü kontrol edilebilen cıva elektrot (Controlled growth mercury electrode)
CV	Dönüşümlü voltametri
D	Dipol moment
D	Difüzyon katsayısı, cm^2/s
D_s	Standart referans maddenin difüzyon katsayısı
DC	Doğru akım
DME	Dimetoksietan
DMF	N,N-Dimetilformamit
DMSO	Dimetil sülfoksit

DPV	Diferansiyel puls voltametri
E	Uygulanan potansiyel, (V)
E^0	Standart potansiyel veya formal potansiyel, (V)
EC	Elektron aktarım basamağından sonra bir kimyasal basamağın gerçekleştiği reaksiyon mekanizması
ECE	İki elektron aktarım basamağının arasında bir kimyasal basamağın gerçekleştiği reaksiyon mekanizması
EE	Ard arda iki yük aktarım basamağının gerçekleştiği reaksiyon mekanizması
EMF	Elektromotor kuvveti
$E_{1/2}$	Yarı dalga potansiyeli, (V)
E_p	Pik potansiyeli, (V)
E_p^a	Anodik pik potansiyeli, (V)
E_p^k	Katodik pik potansiyeli, (V)
ESR	Elektron spin rezonans spektroskopisi
Et_4NClO_4	Tetraetilamonyum perklorat
f	Kare dalganın frekansı, (s^{-1})
F	Yükler arasındaki elektrostatik kuvvet
F	Faraday sabiti, 96500 C
FBA	Floroborik asit
FTIR	Fourier transform infrared spektroskopisi
GC	Camsı karbon
Hg	Cıva
HMPA	Hekzametilfosforik triamit
HOAc	Asetik asit
i	Maddenin ultramikro elektrotla elde edilen sınır akımı, (A)
i_d	Difüzyon akımı, (A)

İnd	İndirgenmiş tür
i_p	Pik akımı, (A)
i_p^a	Anodik pik akımı, (A)
i_p^k	Katodik pik akımı, (A)
i_p^g / i_p^i	Geri tarama akımının ileri tarama akımına oranı
i_s	Standart referans maddenin ultramikro elektrotla elde edilen sınır akımı, (A)
k	Hız sabiti
k_s (k^0)	Elektrot reaksiyonunun standart hız sabiti, (cm/s)
LSV	Doğrusal taramalı voltametri
n	Aktarılan elektron sayısı, (eg/mol)
n_s	Standart referans maddenin aktarılan elektron sayısı
n_D	Kırma indisi
NM	Nitrometan
NMP	N-Metil-2-pirrolidinon
PC	Propilen karbonat
Pt	Platin
$Q(t)$	Devreden t zamanda geçen yük miktarı, (C)
Q_{dl}	Çift tabakanın yük miktarı, (C)
r	Yükler arasındaki uzaklık
R	İdeal gaz sabiti (J/K mol)
R	Regresyon katsayısı
s	Standart sapma
S	Maddenin Cottrell eğimi
S_s	Standart referans maddenin Cottrell eğimi
SW	Kare dalga

SWV	Kare dalga voltametri
T	Sıcaklık, (K)
t	Zaman, (s)
TBAH	Tetrabutilamonyum hidroksit
TBAP	Tetrabutilamonyum perklorat
TBATFB	Tetrabutilamonyum tetrafloroborat
TEAP	Tetraetilamonyum perklorat
THF	Tetrahidrofuran
TLC	İnce tabaka kromatografisi, (thin layer chromatography)
TMS	Sülfolan
UME	Ultramikro elektrot
UV	Ultra viyole
v	Tarama hızı (V/s), (mV/s)
Yük	Yükseltgenmiş tür
α	Elektrot reaksiyonunun transfer katsayısı
β	Elektrot reaksiyonunun transfer katsayısı
Γ	Elektrot yüzeyine adsorbe olan madde miktarı (mol/cm^2)
ΔE	Puls genişliği, (V)
ΔE_p	Pik potansiyelleri arasındaki fark, (V)
ΔE_s	Kare dalganın basamak yüksekliği, (V)
ΔI	Net akım, (A)
ΔI_{puls}	Pulsun başladığı anda potansiyelde bir artış olmadan ölçülen akımla, pulsun bitmesine yakın bir bölgede ölçülen akım arasındaki fark, (A)
ε_0	Vakumun geçirgenliği
ε_r	Elektriksel geçirgenlik
π	Pi sayısı (3,14)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Dönüşümlü voltametri için uyarma sinyalinin dalga şekli.....7

Şekil 2.2 Yük ↔ İnd reaksiyonuna ait tersinir (Eğri 1), tersinmez (α = 0,5) (Eğri 2) ve tersinir fakat İnd türünün elektroinaktif bir türe dönüştüğü bir sistem (Eğri 3) için dönüşümlü voltamogramlar.....8

Şekil 2.3 Diferansiyel puls voltametride puls tipi uyarma sinyalinin dalga şekli ….13

Şekil 2.4 Kare dalga voltametride puls tipi uyarma sinyalinin dalga şekli.....13

Şekil 2.5 Çeşitli çözücülerin, 10 μA mm^{-2}'lik Pt mikroelektrotta, Fc/Fc^{+}'ye göre alınan dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen potansiyel pencereleri.....24

Şekil 2.6 Olası elektrokimyasal reaksiyonların şematik gösterimi.....32

Şekil 3.1 Çalışmanın yapıldığı elektrokimyasal sistem: Bioanalytical Systems (BAS) Electrochemical Analyzer BAS 100B cihazı ve BAS C3 elektrot hücre standı.....52

Şekil 3.2 Çalışmanın yapıldığı elektrokimyasal sistem: CH Instruments Electrochemical Workstation CHI760B ve BAS CGME hücre standı…...53

Şekil 3.3 Bioanalytical Systems (BAS) Electrochemical Analyzer BAS 100B cihazına ait sabit potansiyelli kulometri çalışmaları için bulk elektroliz hücresi…….....54

Şekil 3.4 Elektrokimyasal davranışı incelenen hidrazon türevlerinin sentezine ait reaksiyonlar.....58

Şekil 4.1 a. L^3, L^4, L^5, b. L^3, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin 0,10 M TBATFB/ DMF sisteminde alınan dönüşümlü voltamogramları: *C*: $5{,}0 \times 10^{-3}$ M; *v*: 0,1 V/s; çalışma elektrodu: Pt mikroelektrot.....72

Şekil 4.2 L^6 maddesine sübstitüentin indüktif ve rezonans etkileri.....75

Şekil 4.3 L^9 maddesine sübstitüentin indüktif ve rezonans etkileri.....75

Şekil 4.4 L^{12} maddesine sübstitüentin indüktif ve rezonans etkileri.....76

Şekil 4.5 L^3 maddesinin 0,10 M TBATFB/ DMF sisteminde 0,1 V/s tarama hızında: a. birinci indirgenme pikinden sonra geri taramada alınan dönüşümlü voltamogramı, b. 0-(2,5) V aralığındaki dönüşümlü voltamogramı: *C*: $5{,}0 \times 10^{-3}$ M; çalışma elektrodu: Pt mikroelektrot.....76

Şekil 4.6 L^3, L^4, L^5, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin 0,10 M TBATFB/ DMF sisteminde 0,1; 0,25; 0,5; 1 V/s'lik tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları: *C*: $5{,}0 \times 10^{-3}$ M; çalışma elektrodu: Pt mikroelektrot ……..77

Şekil 4.7 L^3, L^4, L^5 maddelerinin $i_p^k/v^{1/2}$ akım fonksiyonunun tarama hızıyla (*v*) değişimi.....78

Şekil 4.8 L^6, L^9, L^{12} maddelerinin $i_p^k/v^{1/2}$ akım fonksiyonunun tarama hızıyla (*v*) değişimi.....78

Şekil 4.9 L^3, L^4, L^5, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin 0,10 M TBATFB/ DMF sisteminde her taramadan önce 10 dak. argon gazı geçirilerek alınan üç dönüşümlü voltamogramı: *C*: $5{,}0 \times 10^{-3}$ M; *v*: 0,1 V/s; çalışma elektrodu: Pt mikroelektrot.....79

Şekil 4.10 TBATFB/ DMF sistemine 1, 3 ve 5 dakika oksijen girmesine izin verilerek alınan dönüşümlü voltamogramlarda oksijenin etkisi.....80

Şekil 4.11 L^6 maddesinin, sisteme 3 ve 5 dakika oksijen girmesine izin verilerek alınan dönüşümlü voltamogramlarına oksijenin etkisi: *C*: $5{,}0 \times 10^{-3}$ M; *v*: 0,1 V/s; çalışma elektrodu: Pt mikroelektrot.....81

Şekil 4.12 L^3, L^4 maddelerinin Pt mikroelektrotta farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogamlarından elde edilen log i_p^k- log *v* grafiği (*C*: $5{,}0 \times 10^{-3}$ M).....82

Şekil 4.13 L^5, L^6 maddelerinin Pt mikroelektrotta farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogamlarından elde edilen log i_p^k- log *v* grafiği (*C*: $5{,}0 \times 10^{-3}$ M).....83

Şekil 4.14 L^9, L^{12} maddelerinin Pt mikroelektrotta farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogamlarından elde edilen log i_p^k- log *v* grafiği (*C*: $5{,}0 \times 10^{-3}$ M).....84

Şekil 4.15 L^3, L^4 maddelerinin Pt mikroelektrotta farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogamlarından elde edilen i_p^k- $v^{1/2}$ grafiği (*C*: $5{,}0 \times 10^{-3}$ M).....86

Şekil 4.16 L^5, L^6 maddelerinin Pt mikroelektrotta farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogamlarından elde edilen i_p^k- $v^{1/2}$ grafiği (*C*: $5{,}0 \times 10^{-3}$ M).....87

Şekil 4.17 L^9, L^{12} maddelerinin Pt mikroelektrotta farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogamlarından elde edilen i_p^k- $v^{1/2}$ grafiği (*C*: $5{,}0 \times 10^{-3}$ M).....88

Şekil 4.18 L^3 maddesinin -1,60 V'a kadar yapılan bulk elektroliz sonrasında alınan dönüşümlü voltamogramı: $m_L{}^3$: 0,0091 gram; çalışma elektrodu: Pt mikroelektrot; *v*: 0,1 V/s….....91

Şekil 4.19 Standart referans madde ferrosenin, Pt mikroelektrotta alınan dönüşümlü voltamogramı: *C*: $5,0 \times 10^{-3}$ M, *v*: 0,1 V/s …….....92

Şekil 4.20 Standart referans madde ferrosenin, ultramikro Pt elektrot yardımıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramı: *C*: $5,0 \times 10^{-3}$ M, *v*: 3mV/s….....93

Şekil 4.21 L^4 maddesinin, ultramikro Pt elektrot yardımıyla elde edilen doğrusal taramalı voltamogramı: *C*: $5,0 \times 10^{-3}$ M, *v*: 3 mV/s…….....93

Şekil 4.22 L^6 maddesinin heterojen hız sabitinin (k_s) $v^{1/2}$ ile değişimi…….....95

Şekil 4.23 L^3, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin TBATFB/ DMF sisteminde hazırlanan $5,0 \times 10^{-3}$ M, $4,0 \times 10^{-3}$ M, $3,0 \times 10^{-3}$ M, $2,0 \times 10^{-3}$ M, $1,0 \times 10^{-3}$ M, $1,0 \times 10^{-4}$ M çözeltilerinin ve bunlara ek olarak sadece L^3'ün, $1,0 \times 10^{-5}$ M çözeltisinin Pt mikroelektrottaki derişim çalışmasına ait kare dalga voltamogramları….....96

Şekil 4.24 İncelenen hidrazon türevleri için tautomer formları….....97

Şekil 4.25 $5,0 \times 10^{-3}$ M L^3 maddesinin: a. Hiç ilave yapılmadan önce, b. Mol asit/ mol madde: 1:4, c. Mol asit/ mol madde: 1:1, d. Mol asit/ mol madde: 2:1 olacak şekilde CH_3COOH ilavesinden sonra, 0,10 M TBATFB/ DMF sisteminde, Pt mikroelektrotta, *v* = 0,1 V/s'de alınan dönüşümlü voltamogramları….....98

Şekil 4.26 L^3, L^4, L^5, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin 0,10 M TBATFB/ DMF sisteminde alınan çoklu dönüşümlü voltamogramları (döngü sayısı 5): *C*: $5,0 \times 10^{-3}$ M; *v*: 0,1 V/s; çalışma elektrodu: Pt mikroelektrot……99

Şekil 4.27 L^3, L^4, L^5, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin 0,10 M TBATFB/DMF ortamında, Pt mikroelektrottaki indirgenme reaksiyonuna ait olası reaksiyon mekanizmasında, birinci pike ait elektron aktarım basamağı……100

Şekil 4.28 $5,0 \times 10^{-3}$ M L^3, L^4, L^5 maddelerinin 0,10 M TBATFB/DMF ortamında ($i_p{}^k/v^{1/2}$)C- *v* grafikleri…….....101

Şekil 4.29 $5,0 \times 10^{-3}$ M L^6, L^9, L^{12} maddelerinin 0,10 M TBATFB/DMF ortamında ($i_p{}^k/v^{1/2}$)C- *v* grafikleri….....101

Şekil 4.30 L^3, L^4, L^5, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin, 0,10 M TBATFB/DMF ortamında, Pt mikroelektrottaki indirgenme reaksiyonuna ait olası reaksiyon mekanizmasında, birinci indirgenme pikinden sonra meydana gelen kimyasal basamak……102

Şekil 4.31 L^3, L^4, L^5, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin, 0,10 M TBATFB/DMF ortamında, Pt mikroelektrottaki indirgenme reaksiyonuna ait olası reaksiyon mekanizmasında, indirgenmemiş molekülden proton aktarımı……102

Şekil 4.32 L^3, L^4, L^5, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin, 0,10 M TBATFB/DMF ortamında, Pt mikroelektrottaki indirgenme reaksiyonuna ait olası reaksiyon mekanizmasında, ikinci pikin elektron aktarım basamağı…...102

Şekil 4.33 $5{,}0 \times 10^{-3}$ M L^3 maddesinin 0,10 M TBATFB/DMF ortamında ikinci indirgenme pikine ait $(i_p^k/v^{1/2})$C- v grafiği….....103

Şekil 4.34 L^3, L^4, L^5, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin, 0,10 M TBATFB/DMF ortamında, Pt mikroelektrottaki indirgenme reaksiyonuna ait olası reaksiyon mekanizmasında, ikinci indirgenmeden sonra gerçekleşen kimyasal basamak……...……..……...……103

Şekil 4.35 Hidroksil grubu içermeyen hidrazonun 0,10 M TBATFB/ DMF sisteminde Pt mikroelektrotta alınan dönüşümlü voltamogramı: C: $5{,}0 \times 10^{-3}$ M; v: 0,1 V/s…….....105

Şekil 4.36 Hidroksil grubu içermeyen hidrazonun 0,10 M TBATFB/ DMF sisteminde Pt mikroelektrotta elektrokimyasal indirgenmesine ait olası reaksiyon mekanizması……....105

Şekil 4.37 L^3, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin 0,10 M TBATFB/ DMF sisteminde asılı cıva elektrotta alınan dönüşümlü voltamogramları: C: $5{,}0 \times 10^{-3}$ M; v: 0,1 V/s…….....106

Şekil 4.38 L^3, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin asılı cıva elektrotta, 0,10 M TBATFB/ DMF sisteminde 0,1; 0,25; 0,5; 1 V/s'lik tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları: C: $5{,}0 \times 10^{-3}$ M……..108

Şekil 4.39 L^3 ve L^9 maddesi için $i_p^k/v^{1/2}$ akım fonksiyonunun tarama hızıyla (v) değişimi…….....109

Şekil 4.40 L^3, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin asılı cıva elektrotta, her taramadan önce 5 dakika Ar(g) geçirildikten sonra alınan üç dönüşümlü voltamogramı: C: $5{,}0 \times 10^{-3}$ M; v: 0,1 V/s…….....110

Şekil 4.41 L^3, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin asılı cıva elektrotta farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogamlarından elde edilen log i_p^k- log v grafiği (C: $5{,}0 \times 10^{-3}$ M)…….....111

Şekil 4.42 Maddelerin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki verilerinden elde edilen i_p^k/Cv – v eğrileri….....112

Şekil 4.43 Maddelerin 0,1 V/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen i_p^k/C- C eğrileri (C: $5{,}0 \times 10^{-3}$, $4{,}0 \times 10^{-3}$, $3{,}0 \times 10^{-3}$, $2{,}0 \times 10^{-3}$ ve $1{,}0 \times 10^{-3}$ M)…….113

Şekil 4.44 Maddelerin CA verilerinden elde edilen *i-t* eğrileri…….....114

Şekil 4.45 L^3, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin 0,10 M TBATFB/ DMF sisteminde asılı cıva elektrotta farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogamlarından elde edilen i_p^k- $v^{1/2}$ grafiği (C: 5,0 × 10^{-3} M)…...…114

Şekil 4.46 L^9 maddesinin heterojen hız sabitinin (k_s) $v^{1/2}$ ile değişimi…….....118

Şekil 4.47 Maddelerin kare dalga voltamogramlarından elde edilen i_p^k-C değişimine ait kalibrasyon eğrileri (C: 5,0 × 10^{-3} M, 4,0 × 10^{-3} M, 3,0 × 10^{-3} M, 2,0 × 10^{-3} M ve 1,0 × 10^{-3} M)…….....119

Şekil 4.48 L^3 maddesinin 0,10 M TBATFB/ DMF sisteminde hazırlanan 5,0 × 10^{-3} M, 4,0 × 10^{-3} M, 3,0 × 10^{-3} M, 2,0 × 10^{-3} M, 1,0 × 10^{-3} M çözeltilerinin asılı cıva elektrottaki derişim çalışmasına ait kare dalga voltamogramları….....120

Şekil 4.49 L^6 maddesinin 0,10 M TBATFB/ DMF sisteminde hazırlanan 5,0 × 10^{-3} M, 4,0 × 10^{-3} M, 3,0 × 10^{-3} M, 2,0 × 10^{-3} M, 1,0 × 10^{-3} M çözeltilerinin asılı cıva elektrottaki derişim çalışmasına ait kare dalga voltamogramları….....120

Şekil 4.50 L^9 maddesinin 0,10 M TBATFB/ DMF sisteminde hazırlanan 5,0 × 10^{-3} M, 4,0 × 10^{-3} M, 3,0 × 10^{-3} M, 2,0 × 10^{-3} M, 1,0 × 10^{-3} M, 1,0 × 10^{-4} M çözeltilerinin asılı cıva elektrottaki derişim çalışmasına ait kare dalga voltamogramları…….....121

Şekil 4.51 L^{12} maddesinin 0,10 M TBATFB/ DMF sisteminde hazırlanan 5,0 × 10^{-3} M, 4,0 × 10^{-3} M, 3,0 × 10^{-3} M, 2,0 × 10^{-3} M, 1,0 × 10^{-3} M, 1,0 × 10^{-4} M çözeltilerinin asılı cıva elektrottaki derişim çalışmasına ait kare dalga voltamogramları…….....…….....121

Şekil 4.52 L^3, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin 0,10 M TBATFB/ DMF sisteminde 0,1 ve 1 V/s tarama hızlarında alınan çoklu dönüşümlü voltamogramları (döngü sayısı: 5): C: 5,0 × 10^{-3} M; çalışma elektrodu: asılı cıva elektrot…….....122

Şekil 4.53 L^3, L^6, L^9 maddeleri için 0,10 M TBATFB/DMF ortamında, asılı cıva elektrottaki indirgenme reaksiyonuna ait olası reaksiyon mekanizması.....123

Şekil 4.54 L^{12} maddesi için 0,10 M TBATFB/DMF ortamında, asılı cıva elektrottaki indirgenme reaksiyonuna ait olası reaksiyon mekanizması…….124

Şekil 4.55 Maddelerin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki verilerinden elde edilen $i_p^k C/v^{1/2} - v$ eğrileri.....125

Şekil 4.56 (a) pH ≈ 3,5'ta ve (b) pH ≈ 7,5'ta; L^3, L^4, L^5 maddelerinin hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında her taramadan önce 10 dakika argon gazı geçirilerek asılı cıva elektrotta alınan dönüşümlü voltamogramları: *C*: $1,0 \times 10^{-3}$ M; *v*: 0,1 V/s…….....127

Şekil 4.57 L^3, L^4, L^5 maddelerinin hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında asılı cıva elektrot yüzeyinde 0,1; 0,25; 0,5; 1,0 V/s'lik tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları: *C*: $1,0 \times 10^{-3}$ M, pH ≈ 3,5….....129

Şekil 4.58 $i_p^k/v^{1/2}$ akım fonksiyonunun tarama hızıyla (*v*) değişimi……...130

Şekil 4.59 L^3, L^4, L^5 maddelerinin hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında her taramadan önce 10 dak. Argon geçirilerek asılı cıva elektrot yüzeyinde alınan dönüşümlü voltamogramları: *C*: $1,0 \times 10^{-3}$ M; pH ≈ 3,5; *v*: 0,1 V/s….....131

Şekil 4.60 L^3, L^4, L^5 maddelerinin hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında, asılı cıva elektrotta farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogamlarından elde edilen log i_p^k- log *v* grafiği (*C*: $1,0 \times 10^{-3}$ M, pH ≈ 3,5)..…….....132

Şekil 4.61 L^3, L^4, L^5 maddelerinin hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında, asılı cıva elektrotta farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogamlarından elde edilen i_p^k- $v^{1/2}$ grafiği (*C*: $1,0 \times 10^{-3}$ M, pH ≈ 3,5)….....133

Şekil 4.62 L^3 maddesinin heterojen hız sabitinin (k_s) $v^{1/2}$ ile değişimi…….....136

Şekil 4.63 L^3 maddesinin hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında asılı cıva elektrotta: a. $1,0 \times 10^{-3}$, b. $6,0 \times 10^{-4}$, c. $2,0 \times 10^{-4}$, d. $2,0 \times 10^{-5}$ ve e. $2,0 \times 10^{-6}$ M çözeltilerinde alınan diferansiyel puls ve kare dalga voltamogramları (pH ≈ 3,5)……...….....137

Şekil 4.64 L^3 maddesinin hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında asılı cıva elektrotta alınan diferansiyel puls ve kare dalga voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının derişim ile değişimi (pH ≈ 3,5)…….137

Şekil 4.65 L^4 maddesinin hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında asılı cıva elektrotta farklı derişimlerdeki çözeltilerinde alınan diferansiyel puls ve kare dalga voltamogramları (pH ≈ 3,5); DPV'de: a. $1,0 \times 10^{-4}$, b. $6,0 \times 10^{-5}$, c. $2,0 \times 10^{-5}$, d. $4,0 \times 10^{-6}$, e. $2,0 \times 10^{-6}$ M ve SWV'de: a. $1,0 \times 10^{-4}$, b. $4,0 \times 10^{-5}$, c. $2,0 \times 10^{-5}$, d. $4,0 \times 10^{-6}$, e. $2,0 \times 10^{-6}$ M……..138

Şekil 4.66 L^4 maddesinin hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında asılı cıva elektrotta alınan diferansiyel puls ve kare dalga voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının derişim ile değişimi (pH ≈ 3,5)…….....138

Şekil 4.67 L^5 maddesinin hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında asılı cıva elektrotta: a. $1,0 \times 10^{-4}$, b. $6,0 \times 10^{-5}$, c. $2,0 \times 10^{-5}$, d. $4,0 \times 10^{-6}$, e. $2,0 \times 10^{-6}$ M çözeltilerinde alınan diferansiyel puls ve kare dalga voltamogramları (pH ≈ 3,5)…….....139

Şekil 4.68 L^5 maddesinin hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında asılı cıva elektrotta alınan diferansiyel puls ve kare dalga voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının derişim ile değişimi (pH ≈ 3,5)…….....139

Şekil 4.69 L^3, L^4, L^5 maddelerinin hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında asılı cıva elektrotta alınan kare dalga voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (*C*: $1,0 \times 10^{-3}$ M)…….....140

Şekil 4.70 L^3, L^4, L^5 maddelerinin hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında asılı cıva elektrotta alınan kare dalga voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (*C*: $1,0 \times 10^{-3}$ M)…….....141

Şekil 4.71 L^3 maddesinin hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında asılı cıva elektrotta alınan diferansiyel puls ve kare dalga voltamogramlarında pik potansiyeli ve pik akımlarının pH ile değişimi……...……141

Şekil 4.72 L^4 maddesinin hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında asılı cıva elektrotta alınan diferansiyel puls ve kare dalga voltamogramlarında pik potansiyeli ve pik akımlarının pH ile ….....142

Şekil 4.73 L^5 maddesinin hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında asılı cıva elektrotta alınan diferansiyel puls ve kare dalga voltamogramlarında pik potansiyeli ve pik akımlarının pH ile değişimi……...142

Şekil 4.74 L^3, L^4, L^5 maddelerinin asılı cıva elektrotta kronoamperometri verilerinden elde edilen $it^{1/2}$- $t^{1/2}$ grafiği (*C*: $1,0 \times 10^{-3}$ M, pH ≈ 3,5)…...143

Şekil 4.75 L^3, L^4, L^5 maddeleri için hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında, asılı cıva elektrottaki indirgenme reaksiyonuna ait olası reaksiyon mekanizması….....144

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Elektrokimyasal tekniklerin sınıflandırılması….....5

Çizelge 2.2 Çözücülerin fiziksel ve kimyasal özellikleri……....17

Çizelge 2.3 Bazı çözücü özellikleri kullanılarak çözücülerin sınıflandırılması….....20

Çizelge 2.4 Çözücülerin Kolthoff'a göre sınıflandırılması….....21

Çizelge 2.5 Kimyasal reaksiyonlarla birlikte gerçekleşen elektrokimyasal mekanizmalar.....30

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri.....56

Çizelge 4.1 Elektrokimyasal davranışları incelenen hidrazon türevlerinin yapıları ve isimleri.....70

Çizelge 4.2 0,10 M TBATFB/DMF ortamında, Pt mikroelektrotta, $5,0 \times 10^{-3}$ M L^3, L^4, L^5, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin tarama hızına göre değişimi.....73

Çizelge 4.3 $5,0 \times 10^{-3}$ M hidrazon türevlerinin Pt mikroelektrotta CC tekniği kullanılarak elde edilen adsorpsiyon parametreleri.....85

Çizelge 4.4 N,N-Dimetilformamitte 0,10 M TBATFB ortamında incelenen hidrazonların Pt mikroelektrot için hesaplanan difüzyon katsayıları, aktarılan elektron sayıları, heterojen hız sabiti ve bulk elektroliz sonuçları[a].....90

Çizelge 4.5 0,10 M TBATFB/DMF ortamında, asılı cıva elektrotta, $5,0 \times 10^{-3}$ M L^3, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin tarama hızına göre değişimi.....108

Çizelge 4.6 $5,0 \times 10^{-3}$ M hidrazon türevlerinin asılı cıva elektrotta CC tekniği kullanılarak elde edilen adsorpsiyon parametreleri[b].....115

Çizelge 4.7 N,N-Dimetilformamitte 0,10 M TBATFB ortamında incelenen L^3, L^6, L^9, L^{12} hidrazonlarının, asılı cıva elektrot için hesaplanan difüzyon katsayıları, bulk elektrolizle hesaplanan aktarılan elektron sayıları, heterojen hız sabitleri [a].....116

Çizelge 4.8 Hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında pH'ı yaklaşık 3,5'ta sabit tutulan $1,0 \times 10^{-3}$ M L^3, L^4, L^5 maddelerine ait dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen pik potansiyellerinin tarama hızına göre değişimi…….....128

Çizelge 4.9 $1,0 \times 10^{-3}$ M hidrazon türevlerinin hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında asılı cıva elektrotta CC tekniği kullanılarak elde edilen adsorpsiyon parametreleri[b].....133

Çizelge 4.10 Hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında, pH yaklaşık 3,5'ta incelenen L^3, L^4, L^5 hidrazonlarının, asılı cıva elektrot için hesaplanan difüzyon katsayıları, bulk elektrolizle hesaplanan aktarılan elektron sayıları, heterojen hız sabitleri[a].....134

1. GİRİŞ

Organik moleküllerin önemli sınıflarından biri olan hidrazonlar, yapısında -C=N-N- grubu içeren azometinler olarak karakterize edilirler ve yapısında birbirine bağlı iki azot atomunun bulunmasıyla, sınıfındaki imin, oksim gibi diğer moleküllerden ayrılırlar. Hidrazonlar, sentetik ve analitik kimyada pek çok uygulama alanına sahiptirler. Analitik kimyada, karbonil grubu içeren bileşiklerin tayininde ve ayrılmasında, hidrazonların oluşumundan sıklıkla yararlanılmaktadır. Aldehit ve ketonların fotometrik yöntemlerle tayini, bu bileşiklerin, ilgili hidrazonu verecek şekilde 2,4-dinitrofenilhidrazinle reaksiyonlarına dayanmaktadır. Ayrıca, polimerler için plastikleştirici, stabilizör, antioksidan ve polimerleşme başlatıcıları olarak da kullanılırlar. Spektrofotometrik, florimetrik, gravimetrik ve potansiyometrik uygulamalarının yanında, indikatör ve spot-testi reaktifi olarak da kullanılmaktadırlar (Singh 1982).

Hidrazonlarla ilgili çalışmaların artmasına neden olan en önemli özellikleri, fizyolojik aktif olmalarıdır. Bugüne kadar, zararlı bitkileri, böcek ve kemirgenleri öldüren ve bitkilerin gelişimini düzenleyen ilaçların yapımında ve çeşitli hastalıkların tedavisinde yaygın bir şekilde kullanıldıkları bilinmektedir (Singh 1982, Goyal 1992). Örneğin; tüberküloz, cüzam, lösemi, zihinsel rahatsızlıklar, kötü huylu tümörler gibi çeşitli hastalıkların teşhis ve tedavisinde kullanılmalarıyla ilgili çalışmalar literatürde mevcuttur (Buu-Hoi *et al*. 1953, Ma and Tien 1953, Kitaev *et al*. 1970).

Bu tez çalışmasında, yapısında siklobütan ve tiyazol halkası içeren hidrazon türevleri kullanılmıştır. Bu gruplar da, moleküle ayrı bir önem kazandırmaktadır. Bunların önemi, daha çok ilaç sanayiinde kullanılmalarından kaynaklanmaktadır. Örneğin, siklobütan türevleri özellikle tıp alanında bir kısım hastalıklara karşı ilaçların üretiminde kullanılırlar (Dey 1974, Agrawal 1979, Dhar and Taploo 1982). 3-Sübstitüe siklobütan karboksilik asit türevleri antiinflamator ve antidepresant aktiviteler göstermektedir (Singh 1982). Yapısında siklobütan halkası bulunduran naftalin ve türevleri de biyolojik aktivite gösterirler (Singh 1982). Siklobütan halkası bazı polimerlerin yapısında bulunuyorsa, o polimere farklı özellikler kazandırabilmektedir.

Örneğin, bu tür polimerler, bir yandan sıvı kristal özelliğe sahip olurken diğer yandan fotodegradasyona uygun biopolimerler sınıfını oluşturmaktadır (Agrawal 1973). Bu tür polimerler ise çevre açısından çok aranan türden polimerlerdir. Tiyazol ve türevlerinin önemi ise, daha çok ilaç olarak kullanılmalarından kaynaklanmaktadır. Herbisidal, antiinflamator, antimikrobiyal ve antibakteriyel aktiviteler gösterirler (Brown *et al*. 1974, Slip *et al*. 1974, Suzuki *et al*. 1979, Sawhney *et al*. 1979, Froerster *et al*. 1980). Penisilin, B_1 vitamini ve koenzimkarboksilaz, yapısında tiyazol halkası bulunan moleküllere örnek olarak verilebilir (Beyer 1963). Bu tip ilaçların vücuttaki etki mekanizmalarının redoks reaksiyonlarına dayanması nedeniyle, hidrazonların, yapıları ve kimyasal özellikleri hakkında daha fazla bilgi edinilmesi açısından elektrokimyasal davranışlarının da incelenmesi oldukça önemlidir.

Yukarıda bahsedilen önemli özellikleri ve hidrazonların sulu ortamdaki sınırlı çözünürlüklerinden dolayı, literatürde halen pek çok araştırmacının, sulu-susuz sistemlerde, çeşitli hidrazon türevlerinin elektrokimyasal indirgenmesiyle ilgili çalışmalarına rastlanmaktadır (Lund 1959, Triebe *et al*. 1981, Gomez Nieto *et al*. 1983, Kitaev *et al*. 1985, Fahmy *et al*. 1985, Kameswara-Rao *et al*. 1987, Malik *et al*. 1987, Kameswara-Rao *et al*. 1988, Ismail *et al*. 1991, Abou-Elenien *et al*. 1992, Goyal 1992, Fahmy *et al*. 1994, Soucaze-Guillous and Lund 1997, Baymak *et al*. 2004, 2005, 2006).

Hidrazonların elektrokimyasal indirgenmesiyle ilgili ilk sistematik çalışma, Lund tarafından 1959 yılında yayınlanmıştır (Lund 1959). Bu çalışmada, yapısında -C=N-N- grubu içeren bu tip bileşiklerde asidik ortamda, protonlanmış halinin indirgendiği belirtilmiştir. 1970'li yılların sonuna kadar bu tip bileşiklerin sadece elektrokimyasal indirgenmeleriyle çalışılmış olsa da, hidrazonların biyolojik redoks davranışları, polarografik teknikler kullanılarak yaygın bir şekilde incelenmeye devam etmektedir. Katı elektrotların kullanımı, dönüşümlü voltametri, kulometri gibi gelişmiş teknikler ortaya çıktıkça, hidrazonların elektrokimyasal indirgenmesi sırasındaki ara ürünlerin ve son ürünlerin aydınlatılması da önem kazanmıştır. Aynı zamanda, elektrokimyasal olarak oluşan ürünlerin belirlenmesiyle desteklenen redoks mekanizmalarının açıklanması için çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir.

Bu tez çalışmasında da, Fırat Üniversitesi'ndeki bir araştırma grubu tarafından sentezlenen ve yapısında siklobütan ve tiyazol halkası bulunan orijinal hidrazon türevlerinin elektrokimyasal davranışlarının, dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametri, kare dalga voltametri, kronoamperometri, kronokulometri ve sabit potansiyelli kulometri gibi çeşitli elektrokimyasal tekniklerle araştırılması amaçlandı. Sözü edilen hidrazon türevlerinin yapısında bulunan farklı sübstitüentlerin indirgenme potansiyellerine etkisinin incelenmesi düşünüldü. Hem Pt ve asılı cıva elektrotta, susuz ortamdaki hem de asılı cıva elektrotta, etanol-su karışımındaki elektrot reaksiyonunu karakterize etmek için aktarılan elektron sayıları, difüzyon katsayıları, standart heterojen hız sabitleri, adsorpsiyon özellikleri gibi çeşitli parametrelerle ilgili değerlendirilebilir sonuçlar elde edilmeye çalışıldı. Bu sonuçlara dayanarak, elektrot yüzeyinde gerçekleşen olası bir reaksiyon mekanizmasının belirlenmesi hedeflendi. Susuz ve sulu ortamlar için önerilen farklı reaksiyon mekanizmalarının desteklenmesi amacıyla çeşitli ayırma yöntemleri ve IR spektroskopisinden yararlanılması düşünüldü.

2. KURAMSAL TEMELLER

Elektrokimya, elektriksel ve kimyasal etkilerin birbiri arasındaki ilişkileriyle ilgilenen bir kimya dalıdır. Elektrokimyanın büyük bir kısmı, bir elektrik akımının geçmesinin neden olduğu kimyasal değişikliklerin araştırılmasıyla ve kimyasal reaksiyonlar sonucu elektrik enerjisinin üretilmesiyle ilgilenir. Aslında, elektrokimya, çok sayıda farklı olayların, araçların ve teknolojilerin yer aldığı bir daldır (Bard and Faulkner 2001).

Elektrokimya, çözücülerde homojen olarak ya da elektrot/çözücü ara yüzeyinde heterojen olarak meydana gelen yük ayrılması ve yük aktarımı ile ilişkili olan olaylarla ilgilenir. Elektrokimya uzun bir geçmişe sahiptir ve 200 yıl önce Volta'nın elektrik pilini (1799) keşfi ile başlar. Son yıllardaki ilerlemeler oldukça fazladır. Bugün, bilim ve teknolojinin yeni alanlarının geliştirilmesinde önemli rol oynar ve küresel enerji ve çevre sorunlarının çözümüne gerekli katkılar yapar (Izutsu 2002).

Bilim adamları, çok çeşitli amaçlarla kimyasal sistemlerle ilgili elektrokimyasal ölçümler yaparlar. Bunlar, bir reaksiyona ait termodinamik veri elde etmek, radikal iyon gibi kararsız bir ara ürün oluşturmak ve onun bozulma hızını veya spektroskopik özelliklerini çalışmak, bir çözeltideki eser miktardaki metal iyonları veya organik türlerin analizini yapmak gibi amaçlardır. Ancak, bu çalışmalarda kullanılan elektrokimyasal yöntemler, kimyasal sistemlerin incelenmesinde spektroskopik yöntemlerin sıklıkla uygulandığı şekilde kullanılmaktadır. Yeni bir güç kaynağının tasarlanması veya bazı ürünlerin elektrosentezi gibi öyle araştırmalar vardır ki, bunlarda ilk hedef, sistemin elektrokimyasal özelliklerinin araştırılmasıdır (Bard and Faulkner 2001).

Elektroanalitik yöntemler, akım, potansiyel veya yük gibi elektrokimyasal büyüklükleri ölçerek ve onların kimyasal parametrelerle aralarındaki ilişkilerini araştırarak elektrik ve kimyanın birbiriyle etkileşimini inceler. Elektriksel ölçümlerin bu tip analitik amaçlı kullanımı, çevresel görüntüleme, endüstriyel kalite kontrol ve biyomedikal analiz olmak üzere çok yaygın uygulama alanı bulmaktadır. Kimyasal ölçümlerin çoğu homojen

çözeltilerinde yapılırken, elektrokimyasal çalışmalar elektrot-çözelti arayüzeyinde gerçekleştirilmektedir (Wang 2000).

Bu nedenle, elektrot reaksiyonlarının temel prensiplerinin ve elektrot-çözelti arayüzeyindeki elektriksel özelliklerin anlaşılması için pek çok elektrokimyasal yöntem geliştirilmiştir.

2.1 Susuz Ortamda Uygulanan Elektrokimyasal Yöntemlerin Sınıflandırılması

Elektrokimyasal teknikler farklı şekillerde sınıflandırılabilir. Bunlardan bir sınıflandırma örneği Çizelge 2.1'de verilmiştir (Izutsu 2002).

Çizelge 2.1 Elektrokimyasal tekniklerin sınıflandırılması

I. Elektrot reaksiyonlarını temel alan yöntemler
A; İncelenen elektroaktif türlerin tamamen elektrolizlendiği yöntemler **B**; Elektroaktif türlerin kısmen elektrolizlendiği yöntemler: Polarografi ve voltametri (doğru akım(DC), alternatif akım(AC), kare dalga(SW), puls yöntemler için); amperometri; kronopotansiyometri; birbirine karışmayan iki elektrolit çözeltisinin (ITIES) ara yüzeyindeki polarografi ve voltametri **C**; İncelenen elektroaktif türlerin elektroliz olmadığı yöntemler
II Elektrot reaksiyonlarını temel almayan yöntemler
Kondüktometri, yüksek frekans yöntemi

Susuz çözeltilerde polarografi ve voltametri 1950'li yılların sonunda popüler oldu. Bugün, her ikisi de kimyanın pek çok alanında önemli rol oynamaktadır. Suda çözünmeyen veya kararsız olan pek çok madde, susuz çözücülerde çözünebilmekte veya kararlı halde kalabilmektedir. Ölçümlerin yapıldığı potansiyel pencereleri ve sıcaklıklar sudakinden daha geniştir. Ayrıca, susuz çözeltilerdeki polarografi ve voltametri, iyon solvasyonu, anorganik ve organik türlerin elektronik özellikleri, elektrotlarda kararsız reaksiyon ürünlerinin veya ara ürünlerin reaktiflikleri gibi çeşitli temel problemlerin

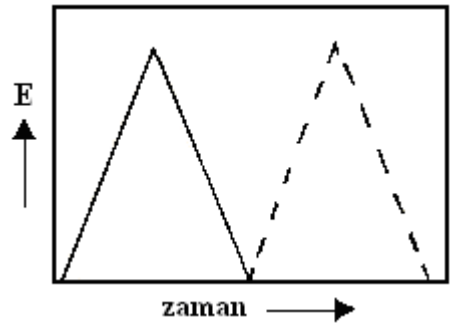
araştırılmasında oldukça kullanışlıdır. Her iki yöntem de, akım-potansiyel eğrilerinin elde edilmesi yönünden aynıdır. IUPAC önerilerine göre, polarografi terimi çalışma elektrot yüzeyi periyodik olarak ya da sürekli yenilenen, damlayan ya da akan cıva elektrot olduğu zaman kullanılır. İndikatör elektrot diğer bazı elektrotlar olduğu zaman, voltametri terimi kullanılmaktadır (Izutsu 2002).

Voltametride, çalışma elektrodunun potansiyeli zamanla değiştirilirken akım ölçülür. Elektroda, zamanın bir fonksiyonu olarak farklı potansiyellerin uygulanmasıyla oluşan farklı şekillerdeki potansiyel-zaman fonksiyonlarına uyarma sinyali denir. Aşağıda, voltametride yaygın olarak kullanılan uyarma sinyallerinden ve kimyasal sistemlerin incelenmesinde uygulanan çeşitli elektrokimyasal yöntemlerden bu tez çalışmasında kullanılanlar kısaca anlatılmaktadır.

2.1.1 Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri çoğunlukla CV şeklinde kısaltılır. Bu yöntemde, potansiyel, üçgensel potansiyel döngüsü (Şekil 2.1) verecek şekilde, Şekil 2.2'de görüldüğü gibi, E_1'den E_2'ye ileri doğru ve E_2'den E_1'e geri doğru doğrusal olarak taranırken oluşan akım ölçülür. Hücrede oluşan akımın potansiyelin fonksiyonu olarak kaydedilmesiyle elde edilen akım-potansiyel eğrilerine *dönüşümlü voltamogram* denir. Bir voltamogram örneği Şekil 2.2'de verilmiştir. Bu şekilde, Yük + ne^- ↔ İnd reaksiyonu için çözeltide sadece Yük'ün bulunduğu çeşitli dönüşümlü voltamogram örnekleri görülmektedir. Eğri 1, Yük + ne^- ↔ İnd reaksiyonu tersinir olduğunda elde edilir. İleri doğru taramada, doğrusal taramalı voltametrideki (LSV) gibi, Yük'ün İnd'e indirgenmesi ile katodik bir pik elde edilir. Geriye doğru taramada, ileri doğru tarama süresince meydana gelen İnd'in Yük'e tekrar yükseltgenmesinden kaynaklanan, anodik bir pik gözlenir. Tersinir reaksiyonlar için, katodik ve anodik pik akımlarının büyüklükleri ($|i_p^k| = |i_p^a|$) eşittir ve katodik pik potansiyeli (E_p^k) anodik pik potansiyelinden (E_p^a) ($58/n$) mV daha negatiftedir. Bunlar, tersinirlik için önemli parametrelerdir. Ayrıca, formal redoks potansiyelini elde etmek için kullanılan yarı dalga potansiyeli, $E_{1/2} = (E_p^k + E_p^a)/2$ şeklinde bulunur. Tersinirliğin azalması ile iki pik potansiyeli arasındaki fark artar. Eğri 2, önemli derecede tersinmez olan sistemler içindir. Eğri 1 ile karşılaştırıldığında,

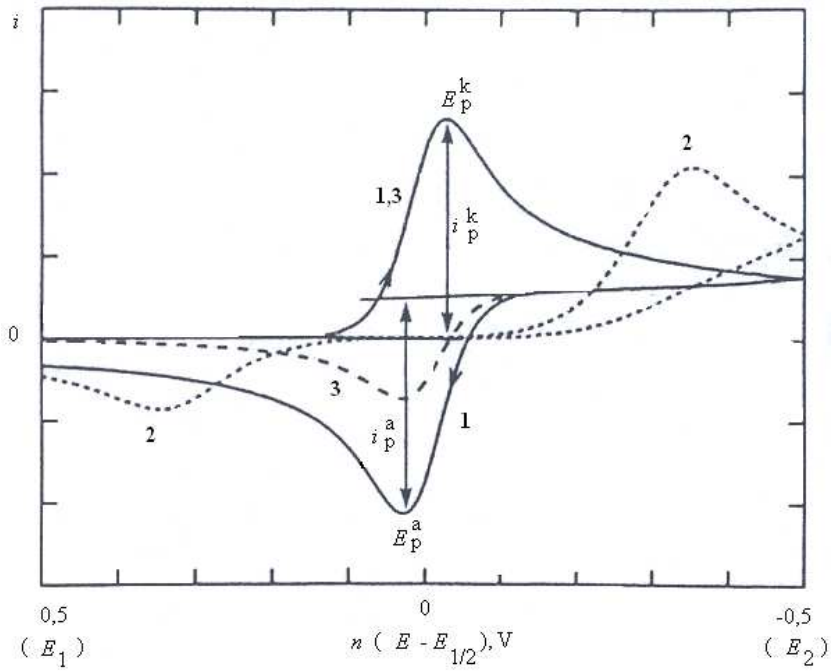
katodik pik çok daha negatif potansiyelde görünür, anodik pik çok daha pozitif potansiyeldedir. Sistem tamamen tersinmez ise, anodik pik ölçülebilen potansiyel aralığında görünmez. Tersinmez CV eğrisinden, genellikle bir simulasyon yöntemi ile elektrot reaksiyonu için kinetik parametreler (hız sabiti ve transfer katsayısı) elde edilebilir.



Şekil 2.1 Dönüşümlü voltametri için uyarma sinyalinin dalga şekli

Eğri 3, İnd'in tersinir olarak Yük'e tekrar yükseltgenebildiği, tekrar yükseltgenmeden önce, İnd'in bir kısmının elektroaktif olmayan A türüne dönüşebildiği bir durum içindir (Yük $\leftrightarrow$ İnd $\xrightarrow{k}$ A). Katodik pik Eğri 1'deki gibi aynı şekilde görünür, fakat anodik pik akımı Eğri 1'dekinden daha küçük olur. Anodik pik akımındaki azalmadan, k hız sabitini elde edebiliriz. CV'de, potansiyel tarama hızı geniş bir aralıkta değiştirilebilir (Izutsu 2002).

Dönüşümlü voltametri, susuz çözeltilerdeki elektrokimyasal çalışmalarda en kullanışlı yöntemlerden biridir. Özellikle, kararsız bir ara ürün veya ürün içeren elektrot reaksiyonlarının incelenmesinde faydalıdır. Elde edilen voltamogramlar incelenerek reaksiyon mekanizmaları tahmin edilebilir ve kararsız türlerin termodinamik ve kinetik özellikleri belirlenebilir. Ayrıca, kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonların her biri farklı reaksiyon hızlarına ve tersinirliklere sahiptir. Bunların hepsi, voltamogramlara yansır. Potansiyel aralığı, tarama hızı, sıcaklık, elektrodun cinsi, çözeltinin bileşimi gibi çeşitli parametreleri değiştirerek bir elektrot reaksiyonunun dönüşümlü voltamogramı alınırsa ve voltamogramlar uygun bir şekilde analiz edilirse, elektrot reaksiyonuyla ilgili bilgi edinilebilir (Izutsu 2002).



Şekil 2.2 Yük ↔ İnd reaksiyonuna ait tersinir (Eğri 1), tersinmez (α = 0,5) (Eğri 2) ve tersinir fakat İnd türünün elektroinaktif bir türe dönüştüğü bir sistem (Eğri 3) için dönüşümlü voltamogramlar

Dönüşümlü voltametri tekniğinin, nicel amaçla kullanımı seyrek olmakla beraber, elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında nitel bilgi edinilmesinde en yaygın olarak kullanılan teknik olmasının nedeni, redoks olaylarının termodinamiği, heterojen elektron-transfer reaksiyonlarının kinetiği ve takip eden kimyasal reaksiyonlar ve adsorpsiyon olaylarıyla ilgili güvenilir bilgileri hızlı bir şekilde sağlamasıdır. Elektroanalitik çalışmalarda genellikle ilk olarak uygulanan deneysel basamaktır. Özellikle, elektroaktif türlerin redoks potansiyellerinin yerinin hızlı bir şekilde belirlenmesini ve ortamın redoks reaksiyonuna etkisinin değerlendirilmesini sağlar (Wang 2000).

2.1.1.1 Tersinir sistemler

Tersinir bir çift için pik akımı (25 °C), Randles-Sevcik eşitliğiyle verilir (Eşitlik 2.1):

$$i_p = (2{,}69\text{x}10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \qquad (2.1)$$

Burada n, aktarılan elektron sayısı; A, elektrodun alanı(cm^2); C, derişim(mol/cm^3); D, difüzyon katsayısı(cm^2/s) ve v, tarama hızıdır(V/s). Buna göre, akım, derişimle doğru orantılıdır ve tarama hızının kareköküyle artar. Basit bir tersinir çift için, anodik pik akımının katodik pik akımına oranı 1'dir. Bu oran, redoks reaksiyonuna eşlik eden kimyasal reaksiyonların varlığından oldukça güçlü bir şekilde etkilenir.

Potansiyel eksenindeki piklerin konumu, redoks işleminin formal potansiyeline bağlıdır. Tersinir bir sistem için formal potansiyel, şöyle verilir (Eşitlik 2.2):

$$E^0 = \frac{E_p^a + E_p^k}{2} \qquad (2.2)$$

Tersinir bir sistemde, pik potansiyelleri arasındaki fark aşağıdaki eşitlikle verilir (Eşitlik 2.3):

$$\Delta E_p = E_p^a - E_p^k = \frac{0{,}059}{n} \quad \text{V} \qquad (2.3)$$

Bu yüzden, pik potansiyelleri farkı, aktarılan elektron sayısının belirlenmesinde ve Nernstian bir davranış kriteri olarak kullanılabilir. Buna göre, hızlı bir $1e^-$'lu reaksiyon, 59 mV'luk bir ΔE_p gösterir. Katodik ve anodik piklerin her ikisi de tarama hızından bağımsızdır. Çok elektronlu bir indirgenme gerçekleşiyorsa, sistemin tersinir olması için voltamogramda, birbirinden iyi bir şekilde ayrılmış ve E^0 değerleri birbirinden sırayla artış gösteren çok sayıda pikin olması gerekir (Wang 2000).

Bir reaksiyonun tersinir olduğunun belirlenmesinde, dönüşümlü voltametri çalışmalarından yararlanılır ve aşağıdaki kriterlerin sağlanması elektrot reaksiyonunun tersinir olduğunu gösterir. Bu kriterler şunlardır:

- $E_p^k - E_p^a = 59/n$ mV veya $E_p - E_{p/2} = 57/n$ mV'tur.
- E_p tarama hızı ile değişmez.
- $i_p^a / i_p^k = 1$'dir ve bu oran tarama hızıyla değişmez.
- $i_p/v^{1/2}$, tarama hızıyla değişmez.
- Dalga şekli tarama hızıyla değişmez.

2.1.1.2 Tersinmez ve yarı-tersinir sistemler

Elektron transferinin yavaş olduğu tersinmez sistemler için, piklerin boyutu tersinir sistemlere göre daha azalır ve pikler birbirinden epeyce ayrılır (Wang 2000). Tersinmez sistemlerde, tarama hızıyla pik potansiyelinde kayma olur (Eşitlik 2.4):

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha n_\alpha F}\left[0{,}78 - ln\frac{k^0}{D^{1/2}} + ln\left(\frac{\alpha n_\alpha F v}{RT}\right)^{1/2}\right] \qquad (2.4)$$

Burada, α, transfer katsayısıdır ve n_α yük-transfer basamağındaki elektron sayısıdır. Bu yüzden, E_p, E^0'dan daha yüksek potansiyellerde oluşur. Pik potansiyeli ve yarı-pik potasiyeli $48/\alpha n$ mV'tan farklı olur. Pik akımı, aşağıdaki eşitlikten (Eşitlik 2.5) görüldüğü gibi, çözeltinin derişimiyle orantılıdır fakat α transfer katsayısına bağlı olarak pik yüksekliği daha düşüktür. α =0,5 ise, tersinir pik akımının tersinmez pik akımına oranı 1,27'dir.

$$i_p = (2{,}99\text{x}10^5)n(\alpha n_\alpha)^{1/2} ACD^{1/2}v^{1/2} \qquad (2.5)$$

Standart hız sabitinin $10^{-1} > k^0 > 10^{-5}$ cm/s olduğu yarı-tersinir sistemler için akım, hem yük transferi hem de kütle aktarımıyla kontrol edilir. Dönüşümlü voltamogramın şekli, $k^0/\sqrt{\pi\alpha D}$'nin bir fonksiyonudur ($\alpha = nFv/RT$). $k^0/\sqrt{\pi\alpha D}$ arttıkça, sistem tersinirliğe yaklaşır. $k^0/\sqrt{\pi\alpha D}$'nin, yüksek tarama hızlarındaki küçük değerleri için sistem tersinmez davranış gösterir. Yarı-tersinir sistemlerde, pik potansiyelleri, tersinir sistemlerle karşılaştırıldığında, birbirinden oldukça ayrıdır.

Bir reaksiyonun yarı-tersinir olduğunun belirlenmesinde de dönüşümlü voltametri çalışmalarından elde edilen verilerden yararlanılır. Bu amaçla, aşağıdaki kriterler incelenir (Nicholson and Shain 1964, Bard and Faulkner 2001, Greef *et al.* 1990). Yarı-tersinir bir sistem için:

- $i_p/v^{1/2}$ tarama hızına bağlı değildir.
- i_p^a / i_p^k= 1'dir. (α = 0,5 ise)
- E_p^k tarama hızı ile değişir. Bu değişme genellikle tarama hızının artması ile negatif değerlere kayma yönündedir.
- E_p^k-E_p^a farkı düşük tarama hızlarında 59/n'e yaklaşır. Yüksek tarama hızlarında bu değerden daha büyüktür ve tarama hızı ile artar.
- Tarama hızı arttıkça pik genişlemesi olur.

2.1.1.3 Adsorpsiyonun dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

Dönüşümlü voltametri aynı zamanda, elektroaktif türlerin arayüzeydeki davranışının değerlendirilmesinde de kullanılır. Reaktif ve ürünün her ikisi de, adsorpsiyon-desorpsiyon olayında yer alabilir. Bu durumda, alınan çoklu voltamogramlarda, katodik ve anodik pik akımlarının dereceli olarak artması, elektrot yüzeyinde adsorpsiyonun göstergesidir. Reaktant veya ürünün her ikisi değil de, sadece biri elektrot yüzeyine kuvvetli adsorbe olabilir. Bu durumda, reaktantın elektrot yüzeyine kuvvetli adsorbsiyonu varsa difüzyon pikinden daha negatif bir potansiyelde bir arka pik gözlenirken, ürünün elektrot yüzeyine kuvvetli adsorbsiyonu varsa difüzyon pikinden daha pozitif bir potansiyelde bir ön pik gözlenir (Wang 2000).

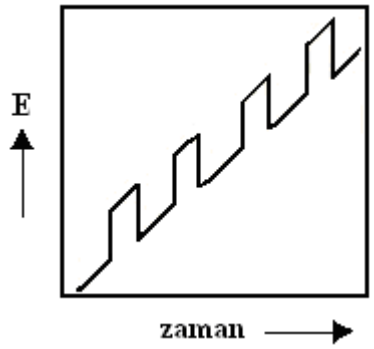
2.1.2 Diferansiyel puls voltametri (DPV)

Puls voltametri teknikleri, Barker ve Jenkin tarafından (1952), voltametrik çalışmalarda tayin sınırını düşürmek amacıyla önerildi. Böylece, faradayik ve faradayik olmayan akım arasındaki oran arttırılarak, tayin sınırları 10^{-8} M'a kadar düşürüldü. Kısaca DPV olarak gösterilen diferansiyel puls voltametri, organik ve anorganik türlerin eser miktarlarının ölçülmesinde son derece kullanışlı bir tekniktir. Diferansiyel puls voltametride, doğrusal bir potansiyel artışına göre ayarlanmış sabit büyüklükte pulslar (dE/dt), çalışma elektroduna belli bir süre uygulanır (Şekil 2.3). İki kez akım ölçülür. Birincisi, puls uygulanmadan önce yani tam pulsun başladığı anda potansiyelde bir artış olmadan, ikinci akımsa, pulsun bitmesine yakın bir bölgede ölçülür. Bu iki akım arasındaki fark, ΔI_{puls} olarak verilir. Sonunda, uygulanan potansiyele karşı bu akım farklarının grafiğe geçirilmesiyle diferansiyel puls voltamogramı elde edilir (Monk 2001, Wang 2000). Voltamogramlardaki pik akımlarının yüksekliği, aşağıdaki eşitlikte (Eşitlik 2.6) de görüleceği gibi ilgili analitin derişimiyle doğru orantılıdır:

$$i_p = \frac{nFACD^{1/2}}{\sqrt{\pi\ t}}\left(\frac{1-\sigma}{1+\sigma}\right) \qquad (2.6)$$

Burada, $\sigma = \exp[(nF/RT)(\Delta E/2)]$'dir ve ΔE puls genişliğidir.

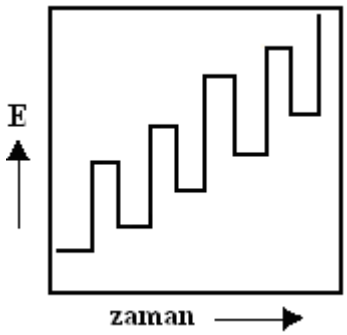
DPV, en çok kullanılan elektroanalitik yöntemlerden biridir. Normal puls voltametriyle karşılaştırıldığında iki üstünlüğü vardır. Birincisi, her bir analitin analitik pikleri birbirinden kolayca ayrılabildiği için tek bir voltamogramda pek çok analitin belirlenebilmesini sağlamaktadır. İkinci üstünlüğü ise, diferansiyel akımla çalışılması ve böylece voltametrik bir pikin elde edilmesiyle analitik duyarlılığın $5{,}0 \times 10^{-8}$ M 'dan $1{,}0 \times 10^{-8}$ M'a gelişmesidir.



Şekil 2.3 Diferansiyel puls voltametride puls tipi uyarma sinyalinin dalga şekli

2.1.3 Kare dalga voltametri (SWV)

Kare dalga voltametrisi, diferansiyel pulsdan daha sık tercih edilen elektroanalitik yöntemdir. Kısaca SWV olarak gösterilir ve çalışma elektroduna uygulanan potansiyel, büyük genişlikli bir diferansiyel teknik olmasını sağlayan simetrik kare dalgalar şeklindedir. Her bir kare dalga döngüsü boyunca, akım iki kez ölçülür. Birincisi, ileri yöndeki pulsun sonunda (t_1) ikincisi ise geri yöndeki pulsun sonundadır (t_2). Bu iki akım arasındaki fark, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirildiğinde kare dalga voltamogramı elde edilir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Kare dalga voltametride puls tipi uyarma sinyalinin dalga şekli

SWV'nin en büyük üstünlüğü oldukça hızlı bir teknik olmasıdır. Etkin tarama hızı, kare dalganın frekansı (f) ve basamak yüksekliği (ΔE_s) değiştirilerek belirlenir. Böylece, birkaç saniye içinde voltamogramlar kaydedilebilmektedir. Bu, ortalama 2-3 dakikayı bulan diferansiyel puls voltamogramının tamamlanması ile karşılaştırıldığında, kare

dalga voltametrisinin analiz süresini oldukça kısalttığının bir göstergesidir (Wang 2000).

SWV yönteminin ikinci büyük üstünlüğü de, kare dalga yoluyla toplam akıma kapasitif katkıların minimuma indirilmiş olmasıdır. Böylece, tarama hızı çarpıcı bir şekilde arttırılabilir, 1 V/s'lik tarama hızına kolaylıkla ulaşılabilir.

SWV'de net akım (ΔI) hem ileri hem de geri puls akımlarından daha büyüktür. Bu nedenle, voltametrik pik genellikle oldukça kolay okunmaktadır. Bu da, yöntemin doğruluğunu arttırmakta ve diferansiyel puls voltametriden daha yüksek duyarlılığın elde edilmesini sağlamaktadır (Monk 2001). Böylece, $1{,}0 \times 10^{-8}$ M'a yakın çok düşük tayin sınırlarına inilebilmektedir. Kare dalga ve diferansiyel puls voltametri karşılaştırılırsa, kare dalga akımlarının benzer diferansiyel puls cevaplarından, tersinir ve tersinmez sistemler için sırasıyla 4 ve 3,3 kat daha yüksek olduğu söylenebilir (Borman 1982).

2.1.4 Kronoamperometri (CA)

Kontrollü potansiyel tekniklerinden biri olan kronoamperometri, karıştırılmayan bir çözeltide, çalışma elektrodunun potansiyelini, faradayik bir reaksiyonun gerçekleşmediği bir potansiyelden elektroaktif türün elektrot yüzeyindeki derişiminin neredeyse sıfır olduğu potansiyele kadar basamaklandırmaya dayanır. Kronoamperometri deneyi sonucunda, zamanın bir fonksiyonu olarak akımın ölçüldüğü, akım-zaman grafikleri elde edilir. Bu grafikler aynı zamanda, kütle aktarımı genellikle difüzyon kontrollü olduğu için, elektrot yüzeyinin yakınlarındaki derişim gradientini yansıtır. Akımın zamanla değişimi Cottrell eşitliğiyle (Eşitlik 2.7) verilir:

$$i_d = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \qquad (2.7)$$

Kronoamperometri genellikle elektroaktif türlerin difüzyon katsayılarının veya çalışma elektrodunun yüzey alanının hesaplanmasında kullanılır. Aynı zamanda, elektrot reaksiyonlarının mekanizmasının belirlenmesiyle ilgili çalışmalarda da kronoamperometri verilerinden yararlanılır (Wang 2000).

2.1.5 Kronokulometri (CC)

Kronokulometri de kronoamperometri gibi potansiyel basamak tekniğidir. Yükün zamana bağlılığını veren grafikler elde edilir (Wang 2000). Genel elektrot reaksiyonunda akım difüzyon kontrollü ise, Cottrell eşitliğiyle ifade edilen akım-zaman ilişkisinin integrali alınarak, toplam yük ile zaman arasındaki ilişki için aşağıdaki eşitlik (Eşitlik 2.8) elde edilir.

$$Q(t) = \frac{2nFAD^{1/2}C\ t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \qquad (2.8)$$

Bu eşitlik yardımıyla çizilen Q-$t^{1/2}$ grafiklerinin eğiminden, elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayısı ve difüzyon katsayısı hesaplanabilir (Bard and Faulkner 2001). Yük ölçümüne dayanan bu teknikten yararlanılarak, elektrot yüzeyine adsorplanan madde miktarı da hesaplanabilir (Wang 2000). Önce, ortamda elektroaktif madde yokken yalnız elektrolitin kronokulometrik Q-$t^{1/2}$ eğrisi elde edilerek, Q eksenini t=0 anında kestiği noktadan çift tabakanın yük miktarı (Q_{dl}) bulunur. Daha sonra elektroaktif maddenin kronokulometrik Q-$t^{1/2}$ eğrisi elde edilerek, yine kesim noktasından adsorplanan türle ilgili toplam yük miktarı bulunur. İkisi arasındaki fark alınarak aşağıdaki eşitlik (Eşitlik 2.9) yardımıyla elektrot yüzeyine adsorplanan maddenin mol/cm^2 olarak derişimi (Γ) hesaplanır (Anson 1966, Bard and Faulkner 2001):

$$Q(t) = \frac{2nFAD^{1/2}C\ t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{dl} + nFA\Gamma \qquad (2.9)$$

2.1.6 Sabit potansiyelli elektroliz (Bulk elektroliz, BE)

Çalışma elektrodunun potansiyelinin sabit tutulup çözeltideki yükseltgenmiş Yük türünün, elektrot yüzeyinde tamamen indirgenerek İnd türüne dönüştüğü ve elektroliz süresince, Yük türünün derişiminin zamanla azalıp sıfıra yaklaştığı elektrolizdir (Izutsu 2002). Diğer yöntemlerdekinin aksine çalışılan elektrodun yüzey alanının oldukça büyük olduğu bir yöntemdir. Bir saat veya daha fazla zaman alabilir ve bu süre sonunda, elektroaktif türün derişiminin başlangıç derişiminin %1'ine ulaştığında elektrolizin tamamlandığı kabul edilir. Bulk elektroliz, yüzey alanının çözelti hacmine oranının oldukça büyük olduğu, yüksek akımlar ve uzun zaman skalasıyla karakterize edilen (Bard and Faulkner 2001) ve deney sonunda devreden geçen toplam yük miktarını vererek elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayısının hesaplanmasında kullanılan yöntemdir.

2.2 Susuz Ortam Elektrokimyasal Çalışmalarında Kullanılan Çözücüler

Elektrokimyasal çalışmalar, destek elektrolit içeren çözücüden oluşan ortamda yapılır. Uygun çözücünün seçilmesi, analitin o çözücüdeki çözünürlüğüne, çözündükten sonra kararlılığını korumasına ve redoks aktivitesine, elektriksel iletkenlik, elektrokimyasal aktiflik ve kimyasal reaktiflik gibi çözücü özelliklerine bağlıdır. Çözücü analit veya ürünlerle reaksiyona girmemeli, geniş bir potansiyel aralığında elektrokimyasal reaksiyonu gerçekleşmemeli, yeterince destek elektrolit çözebilmeli, saflaştırılması kolay olmalı, toksik etkisi düşük çevre dostu olmalı, fiyatı makul olmalıdır.

Genellikle, suyun dışındaki çözücüler susuz çözücüler olarak adlandırılırlar. Susuz çözücüler çoğunlukla istenilen çözücü özelliklerini içermesi için su ya da diğer bazı

susuz çözücüler ile karıştırılırlar. Bu tip çözücüler, karışık çözücüler olarak adlandırılırlar.

Bir susuz çözücü belli bir amaçla kullanılacaksa, sonsuz sayıdaki olasılıklardan uygun olan bir tanesi seçilmelidir. Çözücünün seçiminin nasıl yapılacağı konusunda uygun esaslar belirlenmedikçe bu kolay değildir. Çözücü seçiminin daha kolay yapılması için sınıflandırılmaları yarar sağlar. Çözücülerin özellikleri ve çözücü sınıflandırılması literatürde ayrıntılı bir şekilde verilmektedir. Aşağıda, çözücülerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin neler olduğu kısaca verilmiştir (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2 Çözücülerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Fiziksel özellikler	Hacimsel özellikler: kaynama noktası, erime noktası, molar kütle, yoğunluk, viskozite, buhar basıncı, ısı kapasitesi, buharlaşma ısısı, kırılma indisi, bağıl geçirgenlik, elektriksel iletkenlik
Kimyasal özellikler	Asitlik (bir proton verme, hidrojen bağı verme, elektron çifti alma ve elektron alma kabiliyetleri[a])
	Baziklik (bir proton alma, hidrojen bağı yapma, elektron çifti verme ve elektron verme kabiliyetleri[a])

[a]Asitlik ve bazlık terimleri genel kullanımlarından daha geniş anlamda kullanılmıştır.

Çizelge 2.2'deki fiziksel özelliklerin her biri özel öneme sahiptir. Kaynama noktası ve erime noktası, çözücülerin sıvı olduğu aralığı belirtir. Buhar basıncı, temel bir buharlaşma özelliğidir; ayrıca, çözücülerin tehlikeli özellikleri ve zehirlilik problemlerinin anlaşılmasında önemlidir. Viskozite, çözücüdeki kütle aktarım hızına ve diğer taraftan elektrolit çözeltilerin iletkenliğine etki eder. Bağıl geçirgenlik, elektrik yükleri arasındaki elektrostatik etkileşimi etkiler. Bir çözücünün bağıl geçirgenliği elektrolitlerin çözülmesi ve ayrışmasında olduğu gibi elektrostatik çözünen-çözücü ve çözünen-çözünen etkileşimlerinde kesin bir etkisi vardır. Bunun sonucunda, çözücü

polarlığı ve çözme kabiliyetinin sınıflandırılmasında kullanılır. Elektriksel geçirgenliği yüksek çözücüler (ε_r 15-20) polar çözücüler; düşük elektriksel geçirgenliğe sahip çözücüler ise polar olmayan çözücüler olarak adlandırılırlar. N-metilformamitin ve N-metil asetamitin bağıl geçirgenlikleri oldukça büyüktür. Çünkü, bu çözücülerin molekülleri yüksek elektriksel geçirgenliğe sahip olacak şekilde karşılıklı olarak hidrojen bağları ile birbirlerini etkilerler ve doğrusal düzenlenmişlerdir. Bununla birlikte, hekzan ve benzen gibi bazı apolar çözücüler de elektrokimyasal ölçümlerde kullanılırlar.

Kırma indisi (n_D), ortamdaki ve vakumdaki sodyum *D* çizgisinin vakumdaki hızının ortamdaki ışık hızına oranı ile tespit edilir, çözücü moleküllerinin polarlanabilirliğin (α) belirlenmesinde kullanılır.

Ayrıca, dipol moment çözücü polaritesinin hesaplanması için de kullanılabilir. Düşük dipol momentli çözücüler apolar çözücüler olarak adlandırılırken, yüksek dipol momentli çözücüler dipolar çözücüler olarak adlandırılırlar.

Çözücülerin asitliği, bir proton verme, bir hidrojen bağı verme ve bir elektron çifti alma kabiliyetine ek olarak elektron alma kabiliyetini içerir; çözücülerin bazikliği bir proton alma, bir hidrojen bağı yapma ve bir elektron çifti verme yeteneğine ek olarak bir elektron verme kabiliyetini içerir. Geleneksel olarak, Bronsted asit-baz tanımına göre asitlik ve bazlık proton alma ve verme yeteneği, Lewis asit-baz tanımına göre elektron çifti alma ve verme yeteneği olarak tanımlanır. Bununla birlikte, bir çözücü güçlü bir proton verme kabiliyetine sahipse, genellikle hidrojen bağı yapma, elektron çifti alma ve elektron alma kabiliyetlerine sahiptir. Asitlik ve bazlık tanımları elektron alma ve verme kabiliyetlerini de içine alır.

Çözücü asitliği ve bazlığı çözeltideki dengeler ve reaksiyonlar üzerine önemli etkilere sahiptir. Özellikle de, daha yüksek elektriksel iletkenliği olan çözücüler arasında, denge ve reaksiyonlarında farklılıklara neden olurlar. Çözücünün asitliğinin ve bazlığının

öneminden dolayı, deneysel yolla bulunmuş çeşitli parametreler onların nicel olarak ifade edilmesi için önerilmiştir (Izutsu 2002).

2.2.1 Çözücülerin zehirliliği ve tehlikeli özellikleri

Son zamanlarda kullanılan çözücülerin birçoğu insan sağlığına ve çevreye zararlıdır ve zehirlidirler. İnsan sağlığına etkileri, genellikle çözücülere maruz kalma, ya da çözücülerin akciğerlere veya deriye hızlı etki etmesi şeklinde meydana gelir. Derişimi yüksek çözücüye şiddetli bir şekilde maruz kalmanın neden olduğu genel etkiler, merkezi sinir sisteminin fonksiyonlarını durdurmasıdır; duruma bağlı olarak, baş dönmesi, şaşkınlık, mide bulantısı, kalp çarpıntısı ve koma belirtileri meydana gelebilir. Ayrıca, bu genel etkilerin yanında, bazı özel çözücülerin neden olduğu spesifik etkiler de gözlenebilir. Bu etkilerin arasında, bağışıklık sistemi kan zehirlenmesi (etil alkol, DMF), nefro zehirlenmesi (toluen, etilen glikol), üreme sistemi zehirlenmesi (benzen, nitrobenzen), kan zehirlenmesi (benzen), sinir sistemi zehirlenmesi (hekzan, etil alkol) ve göz zehirlenmesi (metil alkol) ve bağışıklık sistemi alerjileri sayılabilir. Daha ciddi olarak, kanserojen çözücülerin kötü tümörlere neden olduğu gözlenir. Benzen, 1,2-dikloretan, hekzametilfosforik triamid gibi çözücülerin kanserojen olduğu söylenmektedir. Fakat kanserojenlik doğası karmaşık olduğundan, kanserojenlerin eşik sınır değerlerinin belirlenmesi zordur (Izutsu 2002).

Genelde kullanılan çözücülerin birçoğu uçucu organik bileşiklerdir ve buharlaşmaları çeşitli çevre sorunlarına neden olur. Uçucu organik bileşikler, malzemelere, ürünlere ve ormanlara zarar verdiği kadar çeşitli derecelerde sağlığı da etkileyen ozonu ve diğer yükseltgenleri oluşturacak şekilde, fotokimyasal reaksiyonlara katılırlar. Ozon, akciğerlerin normal fonksiyonlarını bozar ve fiziksel egzersiz yapma kabiliyetini azaltır. Bazı çözücüler, zararlı hava kirleticileri olarak sınıflandırılırlar; zehirli ya da kanserojendirler ve kanser, karaciğer ve böbrek hasarları, üremede bozukluk ve gelişmede ve sinir sisteminde problemler gibi ciddi sağlık sorunlarıyla ilişkilidirler. Ayrıca vahşi yaşamda, yeraltı sularında ya da canlı yaşam ortamlarında zararlı çevre etkilerine sahiptirler. Kloroflorokarbonlar (CFC) olarak bilinen çözücüler genellikle

stratosferik ozonun parçalanmasına neden olurlar. Stratosferde, klorürleri ve diğer halojenleri atmosfere yavaş yavaş verirler. Bizleri UV ışınlarının zararlarından koruyan ozon tabakasının yıkımında etkilidirler. Birçok CFC'lerin üretimi ve kullanımları yasaklanmış ve onların yerine yeni kimyasallar kullanılmaktadır.

Son yıllarda, çözücülerin problemli etkilerinin önlenmesi için pek çok çaba harcanmıştır ve pek çok uluslar arası ve ulusal kurallar tespit edilmiştir; zehirli çözücüler zehirli olmayan çözücüler ile ve çevresel zararlı çözücüler ise zararlı olmayanlar ile yer değiştirilmiştir. Yeni çevresel, zararsız reaksiyon araştırmaları bugünkü araştırma konularıdır ve süperkritik akışkanlar ve oda sıcaklığında iyonik sıvıların kullanımı için pek çok çalışma vardır.

2.2.2 Çözücülerin sınıflandırılması

Çözücülerin sınıflandırılması susuz çözücüler konusunda çeşitli kitaplarda ele alınmıştır. Çözücülerin sınıflandırılmasında, kriter olarak genellikle bazı çözücü özellikleri kullanılır. Kimyasal reaksiyonlardaki çözücü etkilerini tartışmak için kriter olarak bağıl geçirgenlik ve asit-baz özelliklerinin kullanılması uygundur.

1928'de, Bronsted, bu kriterleri kullanarak çözücüleri sekiz çeşit olarak sınıflandırmıştır (Çizelge 2.3). Çizelgede, artı (+) yüksek ve kuvvetli, eksi (-) düşük ve zayıf anlamındadır. Kolthoff tarafından yapılan sınıflandırmaya göre ise, çözücüler; amfiprotik çözücüler ve aprotik çözücüler olarak kabaca iki gruba ayrılmıştır (Çizelge 2.4).

Çizelge 2.3 Bazı çözücü özellikleri kullanılarak çözücülerin sınıflandırılması

Çözücü özelliği	1	2	3	4	5	6	7	8
Bağıl geçirgenlik	+	+	+	+	-	-	-	-
Asitlik	+	+	-	-	+	+	-	-
Bazlık	+	-	+	-	+	-	+	-

Çizelge 2.4 Çözücülerin Kolthoff'a göre sınıflandırılması

	No	ε_r, μ[1]	Asitlik[2]	Bazlık[2]	Örnekler[1]
Amfiprotik çözücüler					
Nötral	1a	+	+	+	Su (78); Etanol (24,6)
	1b	-	+	+	*t*- BuOH (11)
Protojenik	2a	+	++	±	H_2SO_4; HF; HCOOH (58)
	2b	-	++	±	CH_3COOH (6)
Protofilik	3a	+	±	++	DMSO (46)[3]; NH_3 (23)
	3b	-	±	++	Etilendiamin (13)
Aprotik çözücüler					
Dipolar protofilik[4]	4a	+	- (±)	++ (+)	DMF (37); DMSO (46)
	4b	-	-	++ (+)	THF (8); Dietileter (4)
Dipolar protofobik[4]	5a	+	- (±)	-	AN (36); Ac (21)
	5b	-	-	-	Metiletilketon (17)
İnert	5c	-	-	-	Alifatik hidrokarbonlar (≈2); benzen (2); CCl_4 (3)

Bu tez çalışmasında çözücü olarak DMF, su ve etanol kullanıldı. Yukarıdaki çizelgeye göre, DMF, aprotik bir çözücü olup bağıl geçirgenliği 37, dipol momenti 3,24 D olan, asitliği sudan çok daha zayıf fakat bazlığı sudan çok daha kuvvetli olan dipolar protofilik bir çözücüdür. Ayrıca, fiziksel özelliklerinden, kaynama noktası 153°C, donma noktası -60,4°C, buhar basıncı 3,7 mmHg, yoğunluğu 0,9439 g/cm^3, viskozitesi 0,802 *cP*, iletkenliği 6×10^{-8} *S*/cm^2'dir. Su ise, bağıl geçirgenliği 78 ve dipol momenti 1,85 D olan amfiprotik nötral bir çözücüdür. Ayrıca, fiziksel özelliklerinden kaynama noktası 100°C, donma noktası 0°C, buhar basıncı 23,8 mmHg, yoğunluğu 0,9970 g/cm^3, viskozitesi 0,890 *cP*, iletkenliği 6×10^{-8} *S*/cm^2'dir. Etanol ise, bağıl geçirgenliği 24,6 ve dipol momenti 1,66 D (20°C'de), asitliği/bazlığı su ile karşılaştırıldığında yaklaşık aynı olan amfiprotik nötral bir çözücüdür. Ayrıca, kaynama noktası 78,3°C, donma noktası -

[1] $\varepsilon_r \geq 15$ veya 20 ve $\mu \geq 2,5$ D için (+); $\varepsilon_r < 15$ veya 20 ve $\mu < 2,5$ D için (-) dir.
[2] Asitliği/bazlığı su ile yaklaşık aynı olan için (+), sudan daha kuvvetli olan için (++), sudan daha zayıf olan için ±, sudan çok daha zayıf olan için (-) dir.
[3] DMSO amfiprotik bir çözücüdür. Çünkü otoprotolizi oldukça yavaş bir şekilde meydana gelir ($pK_{SH} \approx 33$) ve liyat iyonu ($CH_3SOCH_2^-$) kararlıdır. Ancak, DMSO aprotik çözücü olarak sınıflandırılır. Aprotik çözücüler için $pK_{SH}>22$ ve AN<20 olarak kabul edilir.
[4] $\varepsilon_r<15$ (ya da $\mu< 2,5$ D) olan bazı çözücüler de dipolar olarak sınıflandırılmaktadır.

114,5°C, buhar basıncı 59 mmHg, yoğunluğu 0, 7849 g/cm^3, viskozitesi 1,083 *cP*, iletkenliği 1,4×10^{-9} *S*/cm^2'dir.

2.2.3 Çözücülerin redoks özellikleri ve potansiyel pencereleri

Küçük bir parça sodyum metali suya konduğu zaman, su indirgenir ve sodyum hidroksit ile suyun yüzeyinde yanan moleküler hidrojen oluşur. Diğer taraftan, sodyum metali oksijensiz asetonitrile konduğunda, asetonitrili indirgemeden ortamda kalır. Aynı sodyum metali, oksijensiz hekzametilfosforik triamide konduğunda ise, zamanla çözünerek mavi-viyole solvatize olmuş elektronları ve solvatize olmuş sodyum iyonları oluşmaktadır. Görüldüğü gibi, kuvvetli bir indirgen olan sodyum metalinin farklı çözücülerde farklı şekilde davranması, tamamen çözücülerin asit-baz ve redoks özellikleri arasındaki farkın bir sonucudur.

Asit-baz reaksiyonlarında, çözücülerin pH pencerelerine(aralıklarının) benzer şekilde, redoks reaksiyonları için, çalışılacak ortam olan çözücünün elektrokimyasal penceresi olarak da adlandırılan uygun potansiyel penceresinin bilinmesi gerekir. Su için potansiyel penceresinin belirlenmesinde kullanılan reaksiyonlar basit ve iyi bir şekilde tanımlanmıştır. Hidrojen gazı ve hidroksit iyonlarının oluştuğu suyun indirgenme reaksiyonu negatif sınırını belirlerken, oksijen gazı ve hidrojen iyonlarının oluştuğu suyun yükseltgenme reaksiyonu da pozitif sınırını belirler:

$$2H_2O + 2e^- \leftrightarrow H_2 + OH^- \qquad E^0 = -0{,}81\ V$$
$$2H_2O \leftrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad E^0 = +1{,}23\ V$$

Susuz çözücüler için termodinamik potansiyel pencereleri nadiren belirlenmiştir. Çoğu amfiprotik çözücü (SH) için, potansiyel penceresinin negatif sınırını çözücünün indirgenmesi belirler, moleküler hidrojen ve ilgili liyat iyonları (S^-) oluşur.

$$2SH + 2e^- \leftrightarrow H_2 + 2S^-$$

Alkoller ve asetik asit için ise durum aşağıdaki gibidir:

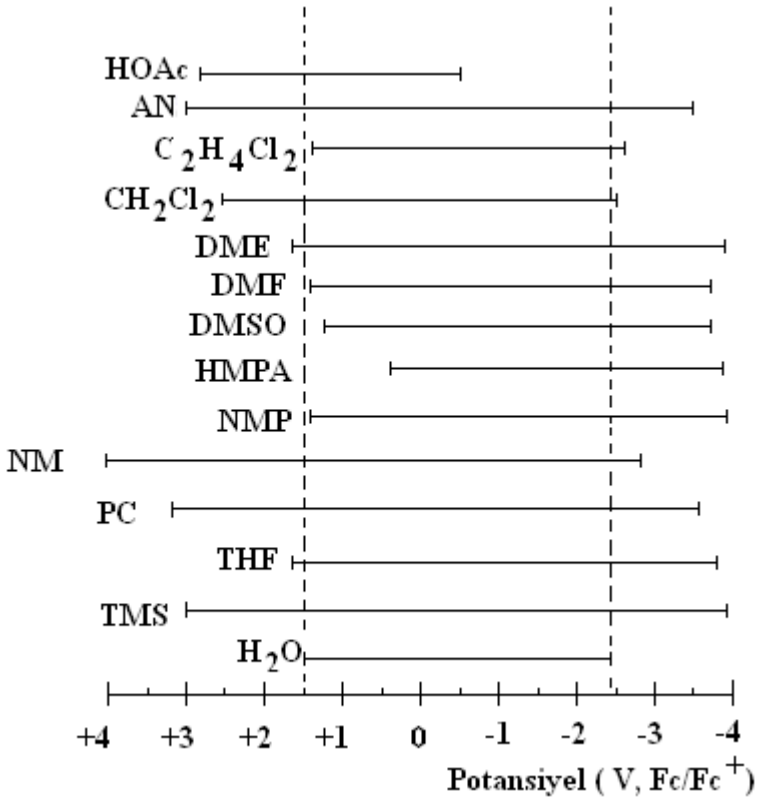
$$2ROH + 2e^- \leftrightarrow H_2 + 2RO^-$$
$$2CH_3COOH + 2e^- \leftrightarrow H_2 + 2CH_3COO^-$$

Ancak, bunların yükseltgenme reaksiyonları oldukça karmaşık olduğu için, potansiyel pencerelerinin pozitif sınırlarının termodinamik olarak belirlenmesi kolay değildir. Aprotik çözücüler için, hem indirgenme hem de yükseltgenme reaksiyonları karmaşık olduğundan termodinamik potansiyel pencerelerinin kesin bir şekilde belirlenmesi neredeyse imkansızdır. Bu nedenle, çalışılan susuz çözücünün potansiyel penceresi pratikte genellikle, uygun bir çalışma elektrodu kullanılarak elektroaktif olmayan bir destek elektrolit varlığında bir voltamogramının alınmasıyla belirlenir. Pencerenin negatifteki sınırını, indirgenme akımının oluşmaya başladığı yer, pozitif sınırını da yükseltgenme akımının oluşmaya başladığı yer belirler. Ancak, çözücülerin indirgenme ve yükseltgenmeleri elektrot yüzeyinde olabildiği için oldukça yüksek potansiyellere ihtiyaç vardır. Bu potansiyeller, kullanılan malzemeler ve kullanılan elektrodun yüzey şartlarından oldukça etkilenirler. Bu nedenle, termodinamik olarak beklenenden daha geniş olarak bulunur. Bazen de, kullanılan şartlar açıkça tanımlanamazsa, pencerenin belirlenmesi imkansızlaşır. Genel olarak, çözücülerin negatif potansiyel sınırının çözücünün asitliğinin azalmasıyla daha da negatife kayma, pozitif potansiyel sınırının çözücünün bazikliğinin azalmasıyla daha da pozitife kayma eğilimi vardır. Bu, zayıf asidik çözücülerin indirgenmesinin daha zor olduğu, zayıf bazik çözücülerin ise yükseltgenmesinin daha zor olduğu anlamına gelir. Şekil 2.5'te, yaygın olarak kullanılan bazı susuz çözücüler için platin (Pt) elektrotta, ferrosen/ ferrisinyum(I) (Fc/Fc^+) redoks çifti için potansiyel pencereleri verilmektedir.

2.3 Susuz Ortam Elektrokimyasal Çalışmalarında Kullanılan Destek Elektrolitler

Destek elektrolit, reaksiyon koşullarını kontrol edecek kadar elektriksel olarak iletken yapmak için elektrolit çözeltisine eklenir. Destek elektrolit, ayrıca, destek elektrolitin bulunmadığı durumda geçen göç akımını yok etme görevi de görür. Bu, indirgenmesi ya

da yükseltgenmesi zor olan, bir tuz, bir asit, bir baz ya da bir pH tamponu olabilir. Destek elektrolitin derişimi, elektroaktif türünkinden (genellikle 10^{-5} M'dan 10^{-2} M'a) çok daha yüksek olan 0,05 M ve 1 M arasındaki bir değere ayarlanır. Destek elektrolit zaman zaman elektrot reaksiyonu üzerinde, çözeltinin potansiyel penceresini değiştirme, çift tabaka yapısı ya da elektroaktif tür ile reaksiyona girme (metal iyonu ile kompleks oluşumu gibi) gibi büyük etkilere sahiptir. Bu yüzden, destek elektrolit seçiminde dikkatli olunmalıdır (Izutsu 2002).



Şekil 2.5 Çeşitli çözücülerin, 10 μA mm^{-2}'lik Pt mikroelektrotta, Fc/Fc^+'ya göre alınan dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen potansiyel pencereleri

Destek elektrolitin seçimi, çözücü seçimi kadar önemlidir. Sulu çözeltilerde anorganik elektrolitler (tuzlar, asitler, bazlar) yaygın olarak kullanılır. Ancak, bunlar susuz ortamlarda yeterince çözünememeleri, yeterince iyonlaşamamaları ve istenmeyen elektrot reaksiyonlarına neden olmaları sebebiyle bu ortamlar için uygun değildirler. Bu nedenle, susuz ortamlarda, uzun yıllardan beri tetraalkilamonyum tuzları kullanılmaktadır. Özellikle, Et_4NClO_4 ve Bu_4NClO_4 gibi tetraalkilamonyum perkloratlar; en sık kullanılan destek elektrolitlerdir. Ancak, günümüzde, bunların

patlayıcı özelliklerinden dolayı kullanımlarından kaçınılmakta ve yerine tetraalkilamonyum tetrafloroboratlar, hekzaflorofosfatlar ve triflorometansülfonatlar kullanılmaktadır. Bu tuzların patlayıcı özelliği yoktur; ama tetraalkilamonyum tuzlarının bile bazen elektrot reaksiyonlarında istenmeyen etkiler gösterdikleri bilinmektedir (Izutsu 2002).

Çözeltinin potansiyel penceresi, çözücünün indirgenmesi ve yükseltgenmesine bağlı olduğu kadar destek elektrolitin de indirgenme ve yükseltgenmesine bağlıdır. Çünkü, bütün bu potansiyeller kullanılan çalışma elektroduna göre değişir.

Çalışma elektrodu olarak cıva elektrot kullanılıyorsa, destek elektrolit olarak tetraalkilamonyum tuzu içeren bir aprotik çözücüde, potansiyel penceresinin negatif sınırını R_4N^+'nın R_4N-amalgam'a indirgenmesi; destek elektrolit olarak alkali metal tuzu içeren bir aprotik çözücüde ise, alkali metal iyonunun, onun cıva amalgamına indirgenmesi belirler.

$$R_4N^+ + e^- + nHg \leftrightarrow R_4N(Hg)_n$$
$$M^+ + e^- + Hg \leftrightarrow M(Hg)$$

Destek elektrolitin anyonu ClO_4^-, BF_4^-, PF_6^- veya $CF_3SO_3^-$ ise, potansiyel penceresinin pozitif sınırını da cıvanın anodik yükseltgenmesi ($Hg \longrightarrow Hg^{2+}$ veya Hg_2^{2+}) belirler.

Çalışma elektrodu olarak Pt elektrot kullanılıyorsa, destek elektrolit olarak tetraalkilamonyum tuzu içeren bir aprotik çözücüde, potansiyel penceresinin negatif sınırını katyonun yani R_4N^+'nın $R_4N^\bullet$ radikaline indirgenmesi belirler ki, radikal hızlı bir şekilde bozulur. Destek elektrolit olarak alkali metal tuzu içeren bir aprotik çözücüde ise, alkali metal iyonunun metalinin elektrot yüzeyinde birikmek üzere indirgenmesi sınırlar. Destek elektrolitin anyonu ClO_4^- ve çözücü güçlü bir elektron donörü (DMF, DMSO, HMPA...vb.) ise, pozitif potansiyel sınırı çözücünün yükseltgenmesi; çözücü zayıf bir elektron donörüyse (AN, PC, NM veya TMS) ClO_4^- anyonunun yükseltgenmesi pozitif potansiyel sınırını belirler (Izutsu 2002)

2.4 Susuz Ortam Redoks Reaksiyonları

Bir redoks reaksiyonu elektron transfer basamağını içerir. Elektron transferi ya yükseltgen ya da indirgen veya elektrotlar yardımıyla gerçekleşir. Bir çözeltinin redoks özellikleri nicel olarak, çalışılan çözeltiye daldırılmış inert bir redoks elektrodun potansiyeli olarak ölçülen redoks potansiyeli şeklinde ifade edilir. Bu yüzden, aşağıdaki reaksiyonun yükseltgen ve indirgen türlerini içeren sulu bir çözeltide hücre potansiyelinin değeri elektromotor kuvveti (EMF) değerine eşittir (Izutsu 2002):

$$\text{Yük} + ne^- \leftrightarrow \text{İnd}$$

2.4.1 Susuz ortam redoks potansiyellerine ve redoks reaksiyon mekanizmalarına çözücü etkisi

Reaksiyon mekanizmaları bazen çözücüye bağlı olarak değişir. Örneğin; sulu ortamda, Cu^+'i sabit tutan kompleksleştirici bir reaktifin yokluğunda Cu^{2+}'nin Cu^0'a indirgenmesi tek basamaklıdır. Fakat asetonitril ortamında Cu^{2+}'den Cu^+'e ve Cu^+'den Cu^0'a olmak üzere iki basamaklıdır. AN'de kuvvetli solvasyon nedeniyle Cu^+ oldukça kararlıdır ve Cu^{2+}'nin Cu^+'e indirgenmesi çok kolay gerçekleşir. Oysa ki, Cu^+'in Cu^0'a indirgenmesi oldukça negatif bir potansiyelde gerçekleşir.

Pek çok elektrofilik organik bileşik (Lewis asidi) katotta elektrokimyasal olarak indirgenir veya indirgen maddelerle kimyasal olarak indirgenir. Özellikle, çok zayıf asidik özellik taşıyan aprotik çözücülerde ilk indirgenme basamağının reaksiyonu aşağıdaki gibidir:

$$Q^0 + e^- \leftrightarrow Q^{\bullet -}$$

Diğer taraftan nükleofilik organik bileşiklerin (Q^0) (Lewis bazı) çoğu, anotta elektrokimyasal olarak yükseltgenir veya yükseltgen maddelerle kimyasal olarak yükseltgenir. Düşük bazik özellikteki çözücülerde, reaksiyonun ilk yükseltgenme basamağının reaksiyonu genellikle aşağıdaki şekildedir:

$$Q^0 \leftrightarrow Q^{\bullet+} + e^-$$

Bu iki reaksiyondaki $Q^{\bullet-}$ ve $Q^{\bullet+}$, sırasıyla radikal anyon ve katyondur ve bunlar, yükleri lokalize olmuşsa son derece reaktiftir. Ancak, yükleri daha çok veya daha az delokalize olmuşsa radikal iyonlar daha az reaktiftirler. Bazı radikal iyonlar oldukça kararlı olduğu için ESR veya UV görünür bölge spektroskopisi ile özellikleri incelenebilir. Aprotik çözücülerde ikinci indirgenme basamağı Q^{2-} dianyonlarının oluşmasıdır:

$$Q^{\bullet-} + e^- \leftrightarrow Q^{2-}$$

Aromatik hidrokarbonlarda, bu basamağın potansiyeli genellikle ilk basamağın potansiyelinden yaklaşık 0,5 V kadar daha negatiftedir. Dianyonlar, $Q^{\bullet-}$'den daha protofiliktirler (bazik) ve çözücüden veya çözücüdeki safsızlıklardan (muhtemelen su) proton alarak kolaylıkla QH_2'ye (veya QH^-) dönüşebilirler.

Bazı organik bileşikler ise, çok basamaklı bir elektronlu indirgenme reaksiyonuna sahiptirler. Bu sırada oluşan çok yüklü anyonların voltametrik deney sürecinde kararlı olması ilginçtir. Burada, negatif yüklerin delokalizasyonu anyonların reaktifliğini önler.

Organik bileşiklerin redoks reaksiyonları çözücünün asit baz özelliklerinden etkilenir. Su gibi protik çözücülerde, pek çok organik bileşik, bir basamaklı iki elektronlu indirgenmeye uğrarlar; $Q^0 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow QH_2$. Oysa ki, bazen $Q^0 + H^+ + 2e^- \leftrightarrow QH^-$ ve $Q^0 + 2e^- \leftrightarrow Q^{2-}$ reaksiyonları da gerçekleşir. Tersinir reaksiyonlar için, indirgenmede yer alan hidrojen iyonlarının sayısı standart potansiyelin veya voltametrik yarı dalga potansiyelinin pH'ya bağımlılığından tayin edilebilir. Aprotik bir çözücüdeki Q^0 çözeltisine adım adım bir proton donörü eklenirse ve voltametrik ölçümler yapılırsa, Q^0'ın indirgenme mekanizması, dereceli olarak aprotik bir çevrede iki tane bir elektronlu basamaktan, protik bir çevrede bir tane iki elektronlu basamağa dönüşür. Bu dereceli değişim organik bileşiklerin indirgenmesinde proton donörlerinin rolünün belirlenmesinde ve radikal anyonların bazikliğinin tayininde önemlidir.

2.4.2 Susuz ortam redoks reaksiyonlarına oksijenin etkisi

Oksijenin, 1 atm basınçta, 25 °C'ta, sudaki çözünürlüğünün 1,0 mM, DMSO'daki çözünürlüğünün 2,4 mM ve DMF'deki çözünürlüğünün 4,8 mM, AN'deki çözünürlüğünün 8,1 mM, hidrokarbonlardaki çözünürlüğünün ≈ 10 mM ve florokarbonlardaki çözünürlüğünün ise ≈ 25 mM olduğu belirlenmiştir (Barrette *et al.* 1984). Sulu çözeltilerde, çözünmüş oksijenin ilk indirgenme basamağı ya bir elektronlu ya da dört elektronludur. Bu kullanılan elektrodun katalitik aktivitesine ve çözeltinin bileşimine bağlı olarak değişir (Izutsu 2002).

2 elektronlu indirgenme: $O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2$

($O_2 + 2e^- \leftrightarrow O_2^{-2}$ kuvvetli bazik çözeltilerde)

4 elektronlu indirgenme: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$

Susuz ortamda ise indirgenmenin bir elektronlu ilk basamağında süperoksit iyonu $O_2^{\bullet -}$ oluşur (Peover and White 1966).

$$O_2 + 2e^- \leftrightarrow O_2^{\bullet -}$$

Destek elektrolit olarak tetraalkilamonyum tuzu kullanılırsa, bu işlem ya tersinir ya da yarı tersinir olarak çeşitli susuz çözücülerde Hg, Pt, GC elektrotlarla çalışıldığında, sulu SCE elektroduna karşı yaklaşık -0,8 V civarında gerçekleşir. Çözeltiye Bronsted asidi ilave edilirse, ilk basamak iki elektronlu indirgenme haline dönüşür ve oluşan süperoksit iyonu protonlanarak, O_2'den daha kolay indirgenebilen $O_2H^{\bullet}$ halini alır. Böylece, $O_2H^{\bullet}$ ilk basamağın potansiyelinde indirgenerek O_2H^-'ye dönüşür (Izutsu 2002).

Dipolar aprotik çözücülerde, oksijenin indirgenmesinin ikinci basamağı $O_2^{\bullet -} \longrightarrow O_2^{2-}$'dır. Ancak, çözücüden veya protonlu bir safsızlıktan H^+ alınabilen bir durum söz konusuysa, O_2^{2-} H^+ ile reaksiyona girerek O_2H^-'yi veya O_2H_2'yi oluşturur. Bazen O_2H^- veya O_2H_2 daha negatif potansiyellerde indirgenip son ürün olarak H_2O'yu oluşturur (Izutsu 2002).

Bu nedenle, oksijenin ortamdan uzaklaştırılması çok önemlidir ve elektrokimyasal çalışmalara başlamadan önce, mutlaka sistemden inert bir gaz geçirilerek oksijenin uzaklaştırılması sağlanmalıdır.

2.4.3 Susuz ortam redoks reaksiyon mekanizmalarının incelenmesi

Dönüşümlü voltametrinin en önemli uygulamalarından biri kimyasal reaksiyonların redoks basamakları için nitel bilgiler elde edilmesini sağlamaktır. Bu tip reaksiyon mekanizmaları genellikle redoks basamağı için E ve kimyasal basamaklar için C harfleri kullanılarak gösterilir. Elektroaktif türlerin yüzey derişimlerini doğrudan etkileyen böyle kimyasal reaksiyonların varlığı, pek çok önemli organik ve anorganik bileşiklerin redoks reaksiyonları için yaygın olarak bilinmektedir. Dönüşümlü voltametriden elde edilen voltamogramın şeklinde elektrokimyasal reaktif veya ürünün kimyasal olarak yarışması sonucu oluşan değişiklikler, bu reaksiyon basamaklarının açıklanması ve reaktif ara ürünlerle ilgili güvenilir kimyasal bilgiler elde edilmesi için son derece kullanışlı olabilmektedir. Örneğin; bir redoks sistemi için EC mekanizması, yani elektron aktarım basamağından sonra bir kimyasal basamak gerçekleşiyorsa, dönüşümlü voltamogramda ters taramada küçük bir pik gözlenir. Çünkü, İnd ürünü yüzeyden kimyasal olarak uzaklaşmaktadır. Bu yüzden i_p^a / i_p^k oranı birden daha küçük olur ve bu oranın kesin değeri kimyasal basamağın hız sabitinin tahmin edilmesinde kullanılabilir. Kimyasal reaksiyon İnd'in tamamını Z'ye dönüştürecek kadar hızlı ise, voltamogramda ters taramada hiç pik gözlenmez (Wang 2000).

$$\text{Yük} + ne^- \leftrightarrow \text{İnd} \longrightarrow Z$$

Çizelge 2.5'te çeşitli kimyasal reaksiyonlarla birlikte yürüyen yaygın elektrot reaksiyon mekanizmaları gösterilmektedir (Wang 2000).

Çizelge 2.5 Kimyasal reaksiyonlarla birlikte gerçekleşen elektrokimyasal mekanizmalar

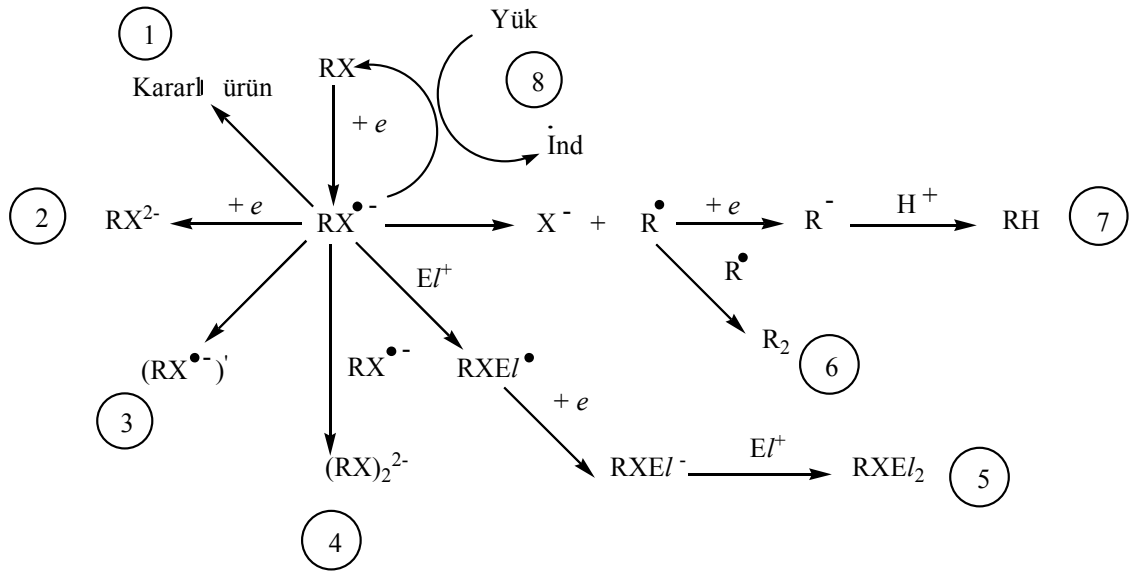
1. Kimyasal bir reaksiyonun olmadığı tersinir elektron transferi: Yük + ne^- ↔ İnd
2. Tersinir bir elektron transferinin ardından tersinir bir kimyasal reaksiyonun gerçekleştiği; E_rC_r mekanizması: Yük + ne^- ↔ İnd İnd ↔ Z
3. Tersinir bir elektron transferinin ardından tersinmez bir kimyasal reaksiyonun gerçekleştiği; E_rC_i mekanizması: Yük + ne^- ↔ İnd İnd ↔ Z
4. Tersinir bir kimyasal reaksiyonun ardından tersinir bir elektron transferi; C_rE_r mekanizması: Z ↔ Yük Yük + ne^- ↔ İnd
5. Tersinir bir kimyasal reaksiyonun ardından tersinmez bir elektron transferi; C_rE_i mekanizması: Z ↔ Yük Yük + ne^- ↔ İnd
6. Tersinir bir elektron transferinin ardından başlangıç maddesinin tersinmez olarak yeniden oluştuğu katalitik mekanizma: Yük + ne^- ↔ İnd İnd + Z → Yük
7. Tersinmez bir elektron transferinin ardından başlangıç maddesinin tersinmez olarak yeniden oluştuğu katalitik mekanizma: Yük + ne^- ↔ İnd İnd + Z → Yük
8. Araya bir kimyasal reaksiyonun girdiği çoklu elektron transferi; *ECE* mekanizması: Yük + n_1e^- ↔ İnd İnd ↔ Y Y + n_2e^- ↔ Z

Ayrıca, Şekil 2.6'da pek çok çözünür organik ve anorganik türler için olası elektrokimyasal reaksiyonların şematik gösterimi de verilmiştir. RX olarak gösterilen kararlı bir reaktifin $1e^-$'lu bir indirgenmeden sonra oluşacak muhtemel reaksiyonları maddeler halinde aşağıda verilmektedir. Buna göre:

- RX organik bir tür ise, R alkil, aril gibi hidrokarbon zinciri; X ise H, OH, Cl, Br, NH_2, NO_2, CN, CO_2^- gibi sübstitüentlerden biri olabilir. $1e^-$'lu bir indirgenme reaksiyonundan sonra indirgenme ürünü kararlı olabilir ve bir radikal anyon ($RX^{\bullet -}$) oluşabilir (1 numaralı yol).

- Oluşan bu radikal anyon $1e^-$ daha alarak bir dianyona (RX^{2-}) dönüşebilir (2 numaralı yol).
- Genellikle, bağ yapmayan n orbitallerine elektronun ilave edilmesi veya bağ yapan bir orbitalden bir elektronun çıkması, bir kimyasal bağı zayıflatır. Bu, molekülde yeni bir düzenlenmeye neden olur. Bu nedenle, 1 numaralı yolda oluşan radikal anyon molekülünde yeni bir düzenlenme ($RX^{\bullet -}$)′ meydana gelebilir (3 numaralı yol).
- 1 numaralı yolda oluşan radikal anyon, olefinik reaktif ile reaksiyona girerek dimerleşme (daha ileri giderek olası oligomerleşme ve polimerleşme reaksiyonları) gerçekleşip $(RX)_2^{2-}$ oluşturabilir (4 numaralı yol).
- Radikal anyonların, ara ürünlerin çözelti bileşenleri ile reaksiyonları mümkündür. $RX^{\bullet -}$ radikal anyonu, El^+ (H^+, CO_2, SO_2 gibi bir Lewis asidi) elektrofili ile reaksiyona girebilir. Oluşan $RXEl^{\bullet}$ radikali $1e^-$ alarak $RXEl^-$ anyonuna dönüşüp, bu anyonun tekrar El^+ ile reaksiyonundan $RXEl_2$ molekülü oluşabilir (5 numaralı yol).
- $RX^{\bullet -}$ radikal anyonunda, X iyi bir ayrılan grup ise, X^- ve $R^{\bullet}$ oluşabilir. Daha sonra, $R^{\bullet}$ ya ortamdaki diğer bir $R^{\bullet}$ ile reaksiyona girerek dimer (R_2) oluşturabilir (6 numaralı yol) ya da $1e^-$ alarak R^-'yi, o da bir proton bağlayarak RH'ı oluşturabilir (7 numaralı yol).
- Çözeltide bulunan ve elektroaktif olmayan türlerle (Yük veya İnd) de bir elektron aktarım reaksiyonu gerçekleşebilir (8 numaralı yol). Genel olarak bir elektronun eklenmesi, var olan maddeden daha bazik bir türün oluşmasını sağlar ve bu yüzden protonlanma gerçekleşebilir ($RX^{\bullet -}$ radikal anyonunun El^+'nın H^+ olması durumunda 5 numaralı yolda verdiği reaksiyon).

Organometalik türlerle veya koordinasyon bileşikleriyle bir elektron aktarım reaksiyonunun ardından da yukarıda sayılan benzer yollar gerçekleşebilir (Bard and Faulkner 2001).



Şekil 2.6 Olası elektrokimyasal indirgenme reaksiyonlarının şematik gösterimi

2.5 Kaynak Araştırması

Yapısındaki (-C=N-N-) grubuyla karakterize edilen ve biyolojik olarak son derece önemli olan hidrazonların elektrokimyasal davranışlarının incelenmesine olan ilginin artmasının nedeni, sadece biyolojik aktivite göstermeleri değil aynı zamanda analitik açıdan önemli pek çok uygulama alanına da sahip olmalarıdır. Bu yüzden, bu tip bileşiklerin elektrokimyasal davranışlarıyla ilgili çalışmalar uzun yıllardır devam etmektedir. Hidrazonların elektrokimyasal davranışları incelenirken ve elde edilen bulgular açıklanırken azometin (-C=N-) ve azo (-N=N-) gruplarının yer aldığı bileşiklerin elektrokimyasal indirgenmeleri de dikkate alınmakta ve böylece, bu moleküllerin redox mekanizmalarıyla ilgili geniş bir bakış açısı kazanılmaktadır. Hidrazonların, elektrokimyasal davranışlarının sistematik olarak ilk incelemesi, 1959 yılında Lund tarafından yapılmıştır. Bu konuda yapılan diğer çalışmaların bir kısmı aşağıda özetlenmiştir.

1959 yılında, Lund tarafından yapılan sistematik ilk çalışmada, yapısında azometin grubu bulunan çok sayıda ketimin, anil, oksim, azin, fenilhidrazon ve semikarbazonun tamponlanmış ortamda, polarografik indirgenmesi potansiyel kontrollü indirgenme yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. Elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayıları ve

indirgenme ürünleri belirlenerek, olası bir indirgenme mekanizmasını destekleyen bazı bulgular sunulmuştur. Bu çalışmada, elektrokimyasal davranışları incelenen hidrazonlar; *α,β*-doymamış fenilhidrazonlar ve aromatik fenilhidrazonlardır. *α,β*-doymamış fenilhidrazonların kuvvetli asidik çözeltilerde, eşit büyüklükte iki indirgenme pikine sahip olduğu, ancak bu piklerin pH 3'te tek bir pik vermek üzere birleştiği belirtilmiştir. Bu pikin, yaklaşık pH 5'ten pH 8'e doğru gidildikçe pik yüksekliğinin azaldığı ve pH 8'de kaybolduğu gözlenmiştir. pH 4'te yapılan, potansiyel kontrollü indirgenme çalışmalarına göre mol başına $4e^-$'luk bir indirgenme reaksiyonunun gerçekleştiği ve reaksiyon ortamından indirgenme ürünü olarak anilinin oluştuğu tespit edilmiştir. Aromatik fenilhidrazon bileşiklerinden, benzaldehit, benzofenon, N-*p*-dimetilamino benzaldehit ve *p*-aminoasetofenonun polarografik indirgenmesi de araştırılmış ve bunların, asidik ortamda, pH'a bağlı, tek bir pik verdiği, yüksek pH'lara gidildikçe pik yüksekliğinin azaldığı ve bazik ortamlarda pikin tamamen kaybolduğu belirtilmiştir. Asidik ortamda yapılan potansiyel kontrollü indirgenme çalışmalarına göre mol başına $4e^-$'luk bir indirgenme reaksiyonunun gerçekleştiği bir mekanizma önerilmiştir:

$$RR'C{=}N\text{-}NHC_6H_5 + 4e^- + 6H^+ \rightarrow RR'CH\text{-}NH_3^+ + NH_3^+\text{-}C_6H_5$$

1969 yılında, Fry ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, destek elektrolit olarak tetraetilamonyum bromürün kullanıldığı DMF ortamında çeşitli iminlerin (Schiff bazı) elekrokimyasal indirgenme mekanizmaları araştırılmıştır. Bu amaçla, polarografi, dönüşümlü voltametri ve kulometri teknikleri kullanılmıştır. Polarografi ve dönüşümlü voltametri çalışmalarına göre, incelenen bütün iminlerin belirgin tek bir indirgenme pikine sahip olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmalar sonucunda, $2e^-$'lu, difüzyon kontrollü, tersinmez bir indirgenmeye uğradıkları anlaşılmıştır. İlk önce radikal anyonun oluştuğu, ardından hızlı bir şekilde proton alma ve ikinci elektron aktarım reaksiyonlarının olduğu ECE tipinde bir indirgenme mekanizması önerilmiştir.

1977 yılında, Malik ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, arildiazonyum klorürlerle birleştirilmiş β-keto-ester ürünlerinin, azometin bağlarının BR tamponunda, KCl'li ortamda, polarografik indirgenmesi araştırılmıştır. Farklı sübstitüentler içeren toplam on dokuz bileşiğin, pH 2,0- 11,0 aralığında, $4e^-$'lu, difüzyon kontrollü, tersinmez

keskin bir indirgenme pikine sahip oldukları bulunmuştur. Elektron çekici ve elektron sağlayıcı sübstitüentlerin indirgenme potansiyellerine etkisi ve yarı-dalga potansiyelleriyle Hammett sübstitüent sabitleri arasındaki ilişkiyle ilgili çalışmalar yapılmıştır. Sübstitüent olarak, nitro grubu içeren üç bileşiğin, diğerlerinden farklı olarak, hepsinde gözlenen indirgenme pikinden biraz daha negatifte ikinci bir $4e^-$'lu indirgenme pikine sahip olduğu görülmüştür. Ancak, pik yüksekliklerinin hepsi için yaklaşık olarak aynı ve pik yüksekliğinin pH'dan bağımsız olduğu söylenmiştir. Çalışılan pH aralığında, yarı-dalga potansiyellerinin pH arttıkça negatife kaydığı ve $E_{1/2}$- pH grafiklerinin benzer eğimlerde ve doğrusal olduğu belirtilmiştir. $4e^-/ 4H^+$'lı indirgenme mekanizması önerilmiş ve ara ürün olarak anilinin varlığı elektroliz çözeltisine uygulanan boya testiyle kanıtlanmıştır. İndirgenmenin ilk basamağı -NH-N- bağında olduğu için, bu bağı güçlendirecek elektron sağlayıcı bir sübstitüentin bulunmasının indirgenmeyi zorlaştırıp, yarı-dalga potansiyelinin negatife kaymasına neden olduğu, bu bağın elektron yoğunluğunu azaltan elektron çekici sübstitüentlerin varlığında ise, indirgenmenin kolaylaşıp, yarı-dalga potansiyelinin pozitife kaydığı görülmüştür. Klor, metil, metoksi sübstitüentleri hidrazo grubuna orto pozisyonunda olduğunda, $E_{1/2}$ değerlerinin para pozisyonunda olduğundakinden daha negatif olduğu; nitro durumunda ise, bunun tersi olduğu söylenmiştir. Klor, metil, metoksi olduğu durumda negatif bir orto kaymasına rastlanmasının, bu sübstitüentlerin aromatik halkayla mezomerik etkileşimleri veya yapılarıyla açıklanabileceği söylenmiştir.

Triebe ve arkadaşları tarafından 1981 yılında yapılan başka bir çalışmada, florenon ($Fl=NNH_2$) hidrazon, florenon florenilhidrazon (FlHNHN=Fl), florenon azin (Fl=N-N=Fl) ve bunların benzofenon analoglarının 0,10 M TBAP/ DMF ortamında Pt elektrottaki elektrokimyasal indirgenmeleri ortama ilave edilen bir proton donörü varlığında ve yokluğunda incelenmiştir. $Fl=NNH_2$ molekülünün, Fl=NH oluşturmak üzere parçalanan kararsız bir anyon radikali vererek indirgendiği görülmüştür. Fl=NH'ın uygulanan potansiyelde elektroaktif bir tür olup ilgili amin olan $FlHNH_2$ vermek üzere indirgendiği belirtilmiştir. Elektroinaktif bir proton donöru olan dietil malonat varlığında, elektroindirgenmenin etkilendiği ve bu işlem için $Fl=NNH_2$'nin mol başına $4e^-$'na ihtiyacı olduğu söylenmiştir. Elektroindirgenme dietil malonat yokken gerçekleştiğinde, reaksiyona girmeyen $Fl=NNH_2$'nin proton kaynağı olarak görev aldığı

belirtilmiştir. İlgili anyon radikali, ilave edilen bir proton donörü veya reaksiyona girmeyen bir başlangıç maddesi tarafından protonlanmazsa karbon-azot bağının FlH_2 ve $Fl{=}NNH_2$ vermek üzere koptuğu gözlenmiştir. $Fl{=}NNH_2$ türünün, FlHNHN=Fl ile aynı potansiyelde $FlHNH_2$ vermek üzere indirgendikleri söylenmiştir. Burada ise, azot-azot bağının ortama ilave edilen bir proton donör varlığında koptuğu ve son indirgenme ürününün $FlHNH_2$ olduğu belirtilmiştir. Fl=N-N=Fl molekülünün ise aprotik bir ortamda basamaklı ve tersinir olarak kendisinin dianyonuna indirgendiği, hekzafloro-2-propanol gibi güçlü bir proton donörü varlığında indirgenme sonucunda FlHNHN=Fl'nin oluştuğu belirtilmiştir. Benzofenon analoglarının elektrokimyasal indirgenmelerinin ise, incelenen floren türevlerine benzediği açıklanmıştır. Çalışılan floren türevleri için proton donör varlığında ve yokluğundaki aktarılan elektron sayıları kulometrik olarak hesaplanmış ve indirgenme mekanizmaları önerilmiştir.

Malik ve arkadaşları tarafından 1982 yılında yapılan başka bir çalışmada, aril diazonyum tuzlarının 1,3-dimetil barbitürik asit ile birleştirilmesinden meydana gelen çok sayıda ürünün geniş bir pH aralığında damlayan cıva elektrottaki polarografik indirgenmeleri araştırılmıştır. Bileşiklerin tümünün pH 2,5-11,4 aralığında, difüzyon kontrollü, tersinmez, $4e^-$'lu tek bir indirgenme piki verdiği gözlenmiştir. Yarı-dalga potansiyellerinin pH'a bağlı olup pH'ın artmasıyla daha negatif değerlere kaydığı ve bunun indirgenme reaksiyonlarında protonların rol oynadığını gösteren bir bulgu olduğu söylenmiştir. Elektrot yüzeyindeki indirgenme için iki farklı mekanizma [(H^+, e^-, H^+, e^-), (H^+, e^-, e^-, H^+)] önerilmiştir. Elektrot reaksiyonuna sübstitüentlerin, çözücü bileşiminin, iyonik şiddetin, farklı katyonların ve yüzey aktif bileşiklerinin etkisi tartışılmıştır. Orto konumundaki sübstitüentlerin sterik etkiye neden olduğu ancak sübstitüentlerin para konumunda bulunması durumunda indirgenmenin zor olduğu belirtilmiştir. Çözücü bileşiminin etkisi incelendiğinde, DMF'nin yüzdesi arttırıldıkça yarı-dalga potansiyelinin daha negatife kaydığı ve difüzyon akımının düştüğü gözlenmiştir. Bu çalışmada, çözücü bileşiminin elektrot reaksiyonlarına etkisinin, organik çözücünün viskozitesi ve elektroaktif türlerin solvasyonundan kaynaklandığı belirtilmiştir. İyonik şiddetin etkisini incelemek amacıyla 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 ve 1 M KCl çözeltileri kullanılarak kaydedilen polarogramlarda, yarı-dalga potansiyelinde ve difüzyon akımında hiçbir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Bunun, kullanılan

depolarizörün iyonik olmayan bir tür olmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Çalışmada, bilinen bir katyon ve farklı anyonlara sahip destek elektrolitlerin bulunmasının incelenen bileşiklerin polarografik indirgenmesinde, yarı-dalga potansiyelinde ve difüzyon akımında herhangi bir değişikliğin gözlenmesine neden olmadığı anlatılmıştır. Yüzey aktif bileşiklerinin etkisinin, yarı-dalga potansiyellerinin daha negatife kaymasına ve sınır akımında bir düşüş gözlenmesine neden olduğu belirtilmiştir. Elektrot yüzeyinin yüzey aktif bileşenlerince kaplanmasının elektrot yüzey alanını azalttığı ve bu nedenle elektroaktif türlerin indirgenmesi için daha küçük bir yüzey alanının oluştuğu anlatılmıştır.

1983 yılında, Lund ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, ariliden benzo hidrazitlerin asidik çözeltilerde benzamit ve benzilamin oluşturmak üzere elektrokimyasal olarak indirgendiğinden bahsedilmiştir. % 40 etanollü asetik asit tamponunda, pH 1,0'da, iki tane $2e^-$'lu basamaktan oluşan mol başına toplam $4e^-$'lu indirgenmenin gerçekleştiği söylenmiştir. Birinci basamakta N-N bağının koptuğu ve bunun katalizör olarak bir aldehidin kullanılmasıyla gerçekleşen, benzohidrazidin katalitik indirgenmesinin temeli olduğu belirtilmiştir.

1983 yılında yapılan başka bir çalışmada Gomez Nieto ve arkadaşları, doğru akım ve diferansiyel puls polarografisi ile 2-benzoil-pridin hidrazon ve azinin elektroindirgenmesini araştırmışlardır. 2-benzoil-pridin hidrazonun, N-N bağının koptuğu ve NH_3'ün oluştuğu $4e^-$'lu tersinmez bir indirgenmeye uğradığı, 2-benzoil-pridin azinde ise, ilk indirgenmesinin iki ayrı tek elektronlu basamaktan oluşan $4e^-$'lu tersinmez bir indirgenmenin gözlendiği bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara dayanarak bu bileşikler için indirgenme mekanizmaları önerilmiştir. Bu çalışmada pH'nın, sıcaklığın, etanol derişiminin, elektroaktif türün derişiminin etkisi incelenmiştir. 2-benzoil-pridin hidrazonun indirgenmesine pH'ın etkisi, pH 1,85 ve 12,00 aralığında değiştirilerek, ilk olarak doğru akım tekniği ile incelenmiştir. Asidik pH'larda yarı-dalga potansiyellerinin daha negatif değerlere kaydığı ve pikin pH>6,0 olduğunda bozulduğu gözlenmiştir. Diferansiyel puls tekniği kullanıldığında da pH'ya bağlı olarak pik potansiyelinde benzer kaymanın olduğu, ancak asidik pH'da oluşan pikin iki pike yarıldığı görülmüştür. pH arttıkça oluşan yeni pikin belirginleştiği ve en negatifteki

pikin daha da negatife kayarak destek elektrolitin sınırlarını aştığı söylenmiştir. Bu nedenle uygun çalışma pH'ı doğru akım kullanılırken 5,40 ve diferansiyel puls tekniği kullanılırken 4,50 olarak seçilmiştir. Sıcaklık 20-70 °C arasında değiştirilerek elektroaktif türlerin indirgenmesine etkisi incelendiğinde 40 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda anormal durumlar gözlenmiştir. Bu da mekanizmanın değiştiği şeklinde yorumlanmıştır. Bu nedenle en uygun sıcaklık olarak 25 °C seçilmiştir. Etanol yüzdesinin artmasıyla difüzyon akımı ve pik akımları doğru orantılı olarak azaldığı için uygun etanol yüzdesi % 10 olarak seçilmiştir.

1984 yılında yapılan bir çalışmada Goyal ve arkadaşları, çok sayıda 5-sülfa ilacı sübstitüe edilmiş 1,3-dimetil barbiturik asidin damlayan cıva elektrotta elektrokimyasal indirgenmesini araştırmışlardır. Bu çalışmada, doğrusal taramalı ve dönüşümlü voltametri, polarografi ve kulometrik yöntemler kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar bu bileşiklerin pH'ye bağlı $4e^-$'lu indirgenmeleri sonucunda elektrokimyasal indirgenmenin son ürünü olarak 5-amino-1,3-dimetil barbiturik asit ve sülfa ilacını verdiği belirtilmiştir. Bileşiklerin hepsi $4e^-$'lu, difüzyon kontrollü, tersinmez, keskin tek bir pik vermiştir. Sınır akımının pH'dan bağımsız olduğu, ancak yarı-dalga potansiyellerinin pH arttıkça daha negatif değerlere kaydığı görülmüştür. Doğrusal taramalı ve dönüşümlü voltametri çalışmalarında pH 3,0- 11,0 fosfat tamponu kullanılmış, pürüzlü pirolitik grafit elektrotta bir indirgenme piki gözlenmiştir. pH arttıkça pik potansiyelinin negatife kaydığı belirlenmiştir. Cıva havuzu kullanılarak yapılan kulometri çalışmalarında ise, bütün bileşikler için 4,0 ± 0,2 elektron bulunurken, pürüzlü pirolitik grafit elektrotta belirlenen indirgenme potansiyelinde yapılan kulometrik çalışmalar sonucunda 4,0 ± 0,1 elektron hesaplanmıştır. Elektroliz sonrasında alınan dönüşümlü voltamogramlarda, hiçbir indirgenme ve yükseltgenme pikine rastlanmamıştır. pH 3,0; 7,0 ve 10,0'da yapılan elektroliz sonucunda ürünler kromatografik olarak ayrılmış ve ince tabaka kromatografisi ile belirlenmiştir.

1985 yılında, Kitaev ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, aromatik aldehitlerin aril- ve açilhidrazonlarının elektrokimyasal indirgenmeleri, Troepol'skaya ve arkadaşlarının 1979 yılında 0,10 M TEAP/DMF ortamında yaptığı çalışmanın

devamı olarak incelenmiştir. Aromatik aldehitlerin arilhidrazonlarının, elektrokimyasal indirgenmelerinin N-N bağının kırılmasıyla başladığı, açilhidrazonlarda ise, azometin bağının doyurulmasının bağ kopmasından önce gerçekleştiği belirtilmiştir. İndirgenmenin toplam $4e^-$'lu olduğu bulunmuştur. Bu tip hidrazonların elektroindirgenmeleri arasındaki farklılığın, maddelerin hidrazon kısmlarının en düşük serbest molekül orbitalinin özelliğindeki farklılıktan kaynaklandığı belirlenmiş, açilhidrazonlar arilhidrazonlarla karşılaştırıldığında, amin azot atomunun ortaklanmamış elektron çiftini içeren orbitalin, bu molekül orbitalinin oluşmasında rol almadığı sonucuna varılmıştır.

1985 yılında, Fahmy ve arkadaşları tarafından yapılan genel bir çalışmada, asiklik hidrazonların sulu ortamdaki elektrokimyasal indirgenmeleriyle ilgili pek çok çalışma özetlenmiş ve maddelerin olası indirgenme mekanizmaları şematik olarak gösterilmiştir. İlk örnek çalışmada, Lund (1959) tarafından önerilen indirgenme mekanizmasına göre, asidik çözeltilerde, önce hidrazon yapısına bir protonun girdiği, sonra, bu protonlanmış türün, önce $2e^-/\ 3H^+$ alarak -N-N- bağının parçalandığı, daha sonra tekrar $2e^-/\ 2H^+$ alarak -C=N- bağının indirgendiği belirtilmiştir. Kitaev ve Skrebkova (1967) tarafından yapılan, bazı alifatik aldehit ve ketonların, *o*- ve *p*-nitrofenilhidrazonlarının polarografik davranışlarının incelendiği diğer bir örnek çalışmada, önce $4e^-/\ 5H^+$ alarak nitro grubunun indirgendiği, ardından $4e^-/\ 4H^+$ ile -N-N- bağının koptuğu ve son olarak $2e^-/\ 2H^+$ alınarak -C=N- grubunun indirgendiği bir mekanizma önerilmiştir. Kitaev ve Budnikov'un (1967) yaptığı, çeşitli aromatik ve alifatik karbonil bileşiklerinin, nikotinoil ve izonikotinoil hidrazonlarının metanol-BR tamponlu ortamda, pH 2,0-6,0 aralığındaki polarografik indirgenmelerinin anlatıldığı başka üç farklı örnek çalışmada, önce $2H^+$ alınarak protonlanmış türün oluştuğu, sonra -N-N- bağının $2e^-/\ 2H^+$'lu indirgenmenin ardından parçalandığı belirtilmiştir. Oluşan iki ürünün, $4e^-/\ 5H^+$ ($-CONH_2$) ve $2e^-/\ 2H^+$ ($-C=N^+H_2$) alarak indirgendikleri söylenmiştir. Kitaev ve arkadaşlarının (1970), sekonder hidrazonların indirgenmelerini incelendiği başka bir çalışmada da, ilk basamağın protonlanma olduğu, bunu takip eden basamaklarda sırasıyla $2e^-/\ 3H^+$ alınarak -N-N- bağının parçalandığı ve $2e^-/\ 3H^+$ alınarak serbest alkilamin tuzlarının oluştuğu bir indirgenme mekanizması önerilmiştir. Son olarak, Malik ve çalışma grubunun (1982) 5,5-dimetilsiklohekzan-2-benzotiyazolilhidrazono-

1,3-dionların ve 2-benzotiyazolilhidrazono etil 2-siyanoetanoatın sulu ortamdaki elektrokimyasal indirgenmelerini inceledikleri iki farklı çalışmada, ürün analizi yapılmamış olsa da, pH 2,0-7,0 aralığında protonlanmış türün indirgenmesiyle başlayan $4e^-$'lu bir indirgenme mekanizması önerilmiştir.

1987 yılında, Kameswara-Rao ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada, Meldrum asidinden türetilmiş hidrazon bileşiklerinin, çeşitli bileşimlerdeki tamponlanmış metanol-su karışımlarında elektrokimyasal indirgenmeleri araştırılmıştır. Doğru akım ve alternatif akım polarografisi ile dönüşümlü voltametri tekniklerinden yararlanılarak bileşiklerin, damlayan cıva elektrotta, $4e^-$'lu, difüzyon kontrollü, tersinmez bir pik verdikleri görülmüştür. Asidik ve nötral ortamlarda amino ürünlerinin oluştuğu indirgenme reaksiyonlarına ait bir mekanizma önerilmiştir. pH 1,0-7,0 aralığında yapılan çalışmalar sonucunda pH>7,0'dan sonra sınır akımlarının zamanla düştüğü, polarografik akımlarınsa tekrarlanabilir olmadığı gözlenmiştir.

Malik ve arkadaşları tarafından 1987 yılında yapılan başka bir çalışmada, 5-(2-benzotiyazolil hidrazono)-1,3- dimetilbarbiturik asidin pH 3,0-11,0 aralığında damlayan cıva ve pirolitik grafit elektrottaki elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme davranışları araştırılmıştır. Hidrazonların indirgenmesiyle ilgili daha önceden yayınlanmış ayrıntılı çalışmalar olmasına rağmen, elektrokimyasal yükseltgenmelerine ait ayrıntılı bir çalışma bulunmadığından yola çıkarak, spektral çalışmalar, kulometri ve ürünlerin belirlenmesi ile ilgili çalışmalara dayanan elektroindirgenme ve elektroyükseltgenme mekanizmaları önerilmiştir. Cıva elektrotta, maddenin belirgin, difüzyon kontrollü ve pH'ya bağlı tek bir indirgenme piki verdiği bulunmuştur. Yarı-dalga potansiyellerinin, depolarizörün derişimi arttıkça daha negatif potansiyellere kaydığı görülmüştür. Pirolitik grafit elektrottaki doğrusal taramalı voltametri çalışmalarına göre bileşiğin voltamogramında, pH'a bağlı belirgin bir anodik ve katodik pik görülmüştür. Yapılan çalışmalar sonucunda, anodik pikin katodik pike ait olmadığı, bu iki pikin birbirinden bağımsız reaksiyonlar sonucu ortaya çıktığı belirlenmiştir. Cıva havuzu ve pirolitik grafit elektrotta kullanılarak madde için yapılan sabit potansiyelli elektroliz sonrasında $4e^-$'lu indirgenmenin gerçekleştiği bulunmuştur. Elektrokimyasal yükseltgenmesinde ise, $1e^-$'nun yer aldığı belirtilmiştir.

Kameswara-Rao ve arkadaşlarının, 1988 yılında yapmış olduğu bir çalışmada, bazı sübstitüe fenilhidrazonların, metanol-su karışımlarında, asılı cıva elektrottaki elektrokimyasal davranışları araştırılmıştır. Polarografi, dönüşümlü voltametri, kontrollü potansiyel elektrolizi tekniklerinden yararlanılmıştır. Bu bileşiklerin, ilgili aminleri oluşturmak üzere, belirgin, $4e^-$'lu tek bir indirgenme pikine sahip oldukları görülmüş ve elektrot reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğu söylenmiştir. % 60-80 aralığındaki farklı bileşimlerde hazırlanan ve pH'sı 1,0-7,0 aralığında olacak şekilde ayarlanmış metanol-su karışımlarında da tek pik gözlenmiştir. Voltamogramlarda anodik pikin gözlenmeyişinin elektrot reaksiyonunun tersinmez olduğunu gösterdiği belirtilmiştir. Hazırlanan karışımlarda, metanol oranının ve pH'nın artmasıyla, yarı-dalga potansiyellerinin negatife kaydığı gözlenmiştir. Yarı-dalga potansiyelleri ile Hammett sübstitüent sabitleri arasında doğrusal bir ilişki gözlenmiştir.

1991 yılında, Ismail ve arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada, bazı α-arilhidrazononitrillerin damlayan cıva elektrottaki polarografik indirgenmeleri incelenmiş ve quantum kimyasal hesaplamaları yapılmıştır. $5,0 \times 10^{-4}$ M olarak hazırlanan 2-arilhidrazono-3-keto-3-fenilpropionitril türevlerinin polarografik davranışı, hacimce % 50 etanolik Theil tampon çözeltileri kullanılarak farklı pH'larda araştırılmıştır. 2-fenilhidrazono-3-keto-3-fenilpropionitrilin, SCE'ye karşı alınan polarogramlarında, pH 4,5'ta, pik yükseklikleri 2:1:1 olacak şekilde üç indirgenme pikine rastlanmıştır. pH 4,5'tan sonra daha negatifte gözlenen iki pikin zamanla belirsizleştiği, pH 9,2'de tamamen kayboldukları, pH 9,2'den sonra gözlenen tek pik olan ilk pikin ikiye ayrıldığı görülmüştür. pH arttıkça yarılan piklerden ilkinin kaybolduğu ve pH ≥ 11,5 olduğunda sadece negatifteki yarılma pikine rastlanmıştır. Çalışılan 2-metilfenilhidrazono-3-keto-3-fenilpropionitril türevinin polarogramında ise, yarılma hariç benzer pikler gözlenmiştir. Yapısında NO_2 grubu bulunan türevde ise, bu üç pike ilave olarak onlardan daha pozitifte nitro grubunun indirgenmesine ait $4e^-$'lu bir indirgenme piki de gözlenmiştir. 2-arilhidrazono-3-keto-butironitril türevlerinin polarogramlarında, pH < 4,5'ta tek bir indirgenme pikine, pH 4,5- 7,6 aralığında belirginliği az olan ikinci bir indirgenme pikine rastlanmıştır. pH 4,5'tan sonra daha negatifte gözlenen ikinci pikin zamanla belirsizleştiği, pH 8,1'de tamamen kaybolduğu, pH 8,1'den sonra görülen tek pik olan ilk pikin yarılmaya başladığı ve pH ≥ 11,5

olduğunda sadece en negatifteki yarılma pikine rastlandığı belirtilmiştir. İkinci bir türevinde yarılma hariç benzer polarogramın elde edildiği, yapısında NO_2 grubu bulunan türevinde ise, ilave olarak nitro grubunun indirgenmesine ait pik gözlenmiştir. İncelenen α-arilhidrazononitrillerinin polarogramlarında görülen ilk pikin $4e^-$'lu, ikinci ve üçüncü piklerin de 2'şer elektronlu, asidik ortamlarda difüzyon kontrollü ancak bazik ortamda kısmen kinetik karakter gösteren pikler olduğu söylenmiştir. $E_{1/2}$-pH grafiklerinde farklı eğimlerdeki doğrusal kısımların gözlenmesiyle, indirgenme olayında hidrojen iyonlarının rol aldığı ifade edilmiştir. Stocks-Einstein eşitliğiyle difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Polarografik verilere temel bir eşitliğin uygulanmasıyla dalgaların analizi yapılmış, αn sonuçları ve elde edilen eğimler indirgenme piklerinin pH arttıkça daha da artan tersinmezlikte olduğunu göstermiştir. Tersinmezliğin desteklenmesi için, elektron hız sabitinin en düşük değerleri ve aktivasyon serbest enerjisinin en yüksek değerleri hesaplanmıştır. Deneysel verilere dayanarak, tüm türevler için farklı pH ortamlarına ait pek çok indirgenme mekanizması önerilmiş ve indirgenme ürünleri IR ile desteklenmiştir.

1991 yılında yapılan bir başka çalışmada, Abou-Elenien ve grubu, bazı α-siyano ketonlar ve α-siyano esterleriyle ilgili voltametrik araştırmalarından bahsetmişlerdir. Bu maddelerin redoks özellikleri, dönüşümlü voltametri, kulometri ve potansiyel kontrollü elektrolizi kullanılarak incelenmiştir. Benzonitril ortamında, Pt mikroelektrotta yapılan çalışmalar sonucunda, bu maddelerin $1e^-$ aktararak proton kaybettiği ve ardından dimerleşmenin gerçekleştiği bir yükseltgenmeye uğradıkları belirtilirken indirgenmelerinin, bileşiğin yapısına ve α konumundaki sübstitüentin elektron çekme gücüne bağlı olarak değişen iki farklı yolla gerçekleştiği söylenmiştir. İki yolda da hidrazon grubunun doyurulmasıyla sonuçlanan ya tek bir $2e^-$'lu ya da iki tane tek elektronlu pik gözlenmiştir. Yükseltgenme ve indirgenme mekanizmaları önerilmiştir.

Abou-Elenien ve çalışma grubunun 1992 yılında yapmış olduğu bir araştırmada ise, arilhidrazonomesoksalonitril ve N-metil fenilhidrazonomesoksalonitril türevlerinin, farklı voltametrik ve kulometrik teknikler kullanılarak, 0,10 M TBAP'ın destek elektrolit olarak kullanıldığı benzonitril ortamındaki elektrokimyasal davranışları, döner disk Pt elektrot ve Pt mikroelektrotla incelenmiştir. Bu türlerin, tek elektronlu tersinmez

bir yükseltgenmesinden sonra dimerleşme reaksiyonunun gerçekleşmesiyle, yükselgenmelerinin EC mekanizması üzerinden yürüdüğü, diğer taraftan indirgenmelerinde ise, iki tane tek elektronlu tersinmez indirgenme pikine rastlanmış ve ardından çözücüden bir proton alınarak doymuş azometin bağı oluşturmak üzere kimyasal bir reaksiyonun gerçekleşmesiyle indirgenmelerinin ECEC mekanizması üzerinden yürüdüğü belirtilmiştir.

Goyal tarafından 1992 yılında yapılan hidrazonların elektrokimyası ile ilgili genel bir çalışmada, hidrazonların elektrokimyasal indirgenmelerine ait son yıllarda yapılmış olan çalışmalardan bahsedilmiştir. Elektrot reaksiyonlarıyla ilgili mekanizmalar ve azo-hidrazono karmaşası tartışılmıştır. Bu gruplar varlığında nitro grubunun elektroindirgenmesiyle ilgili genel bir kabulden ve bazı biyolojik olarak önemli hidrazonların da elektrokimyasal yükseltgenme çalışmalarından kısaca bahsedilmiştir. Örnek olarak Fahmy ve çalışma grubunun (1981), diasetilmonoksim benzohidrazonun %10 etanolik BR tamponunda (pH 3,3-10,3) polarografik indirgenmesiyle ilgili bir çalışmasında, oksim grubunun indirgenme pikinin, $4e^-/ 4H^+$'lık difüzyon kontrollü, tersinmez bir indirgenmeye sahip olan hidrazon grubundan daha az negatif bir potansiyelde gözlendiği belirtilmiştir. Elektrot reaksiyonunda yer alan elektron sayısı belirlenip, -C=N-NH- grubunun amino ürünleri vermek üzere parçalandığı bir mekanizma önerilmiştir. Diğer polarografik indirgenme örneklerinde ise, 2-arilhidrazono-1-fenilamino bütan-1,3-dionun %30 DMF içeren sulu çözeltilerde $4e^-$'lu tersinmez tek bir pikinin, etil-2,3-dioksobutirat-2-arilhidrazono-3-semikarbazonun %20 DMF ortamında $4e^-$'lu bir indirgenme pikinin, etil siyanoglioksalat arilhidrazonun %10 metanol içeren ortamda pH 7,0-10,5 aralığında $4e^-$'lu bir indirgenme pikinin, 5,5-dimetilsiklohekzan-2-arilhidrazono-1,2,3-trionun %50 metanol içeren ortamda pH 3,0-12,0 aralığında $4e^-$'lu, difüzyon kontrollü, tersinmez bir indirgenme pikinin gözlendiği pek çok çalışma özetlenmiştir.

1994 yılında, Patil ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, Schiff bazlarındaki azometin bağının indirgenmesiyle ilgili elektrokimyasal çalışmalar ve indirgenmeye sübstitüentlerin etkisinden bahsedilmiştir. İncelenen bileşiklerin 1,0 mM'lık çözeltilerinde, asılı cıva elektrotta 0,10 M LiCl'lü metanol ortamında, Ag/AgCl referans

elektroduna karşı tek bir indirgenme pikinin gözlendiği voltamogramlar elde edilmiştir. Sadece nitro grubunun bulunduğu Schiff bazında ilave bir katodik pike rastlanmıştır. Elektrot reaksiyonunun tersinmez olduğu ve indirgenmenin difüzyon kontrollü olduğu belirtilmiştir. Schiff bazlarının indirgenme potansiyellerinin, sübstitüentlerin aromatik halkaya farklı polar etkiler ve çeşitli rezonans etkileri göstermesine bağlı olarak değiştiği belirtilmiştir. 4′-NO_2 grubunun bağlı olduğu Schiff bazı en kolay indirgenirken, bunu sırasıyla 4′-Cl, H, 3′-OH, 4′-OH ve 4′-OCH_3 takip etmiştir. Difüzyon katsayıları ve elektrokinetik parametreler üç farklı sıcaklıkta hesaplanmıştır. Bütün deneysel sonuçlar, incelenen Schiff bazlarının elektrot reaksiyonunda $2e^-$'lu bir indirgenme sonucunda inaktif bir sekonder amine dönüştüğünü, sadece nitro grubu bulunan Schiff bazında, önce nitro grubunun $4e^-$'lu indirgenmesi gerçekleştikten sonra $2e^-$'lu bir indirgenme ile ilgili sekonder aminine dönüştüğü bir mekanizmanın gerçekleştiğini göstermiştir.

1994 yılında yapılan bir başka çalışmada, Fahmy ve arkadaşları, 2-(*α*-arilhidrazono)siyanometil-1,3-benzotiyazollerin damlayan ve asılı cıva elektrotta hacimce %50 etanol içeren BR tamponlu ortamdaki elektrokimyasal davranışlarını araştırmışlardır. Sabit potansiyelli elektroliz sonucunda, hidrazonun indirgenmesini, hidrolizini, amin ayrılmasını ve aktif olefinik bağın dimerleşmesini içeren olayların ardından esas ürün olarak *α,β*-bis(1,2-dihidrobenzotiyazol-2-il) süksinik asidin oluştuğu gözlenmiş ve olası bir mekanizma önerilerek tartışılmıştır. Bütün maddeler için asidik ortamda (pH 2,7), iki tane, ilki 4, ikincisi $2e^-$ aktarımının gözlendiği belirgin, tersinmez pik gözlenmiştir. Çözeltinin pH'sı arttıkça ikinci pikin sınır akımında azalma meydana geldiği, pH > 7,0'da ilk pikin yüksekliğinin azalarak daha negatifte yeni bir pikin oluştuğu belirtilmiştir. Bazik ortamda (pH 10,2), ilk pikin sınır akımı minimum değerine ulaşırken yeni oluşan pik maksimum akıma ulaşmıştır. pH > 10,2'de ise, yeni oluşan pikin de akımının düşmeye başladığı gözlenmiştir. Nitro grubu içeren türevinin ise, 4 ve $2e^-$'lu tersinmez ilave iki pik içerdiği belirtilmiştir. Ayrıca, pK_a değerleri spektrofotometrik olarak ve pK' değerleri polarografik olarak hesaplanmıştır.

Sevilla ve arkadaşları tarafından 1995 yılında yapılan bir çalışmada, pridoksal-5′-fosfat ve hekzilamin Schiff bazlarının, DMF, metanol ve su ortamında, 0,50 M $LiClO_4$, 0,10

M TEAP ve 0,10 M TBAP destek elektrolitleri kullanılarak, asılı cıva elektrottaki elektrokimyasal davranışları, doğrusal taramalı voltametri absorpsiyon spektroskopisi ve potansiyel kontrollü elektroliz yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. $2e^-/ 2H^+$'lık bir elektrot reaksiyonu sonucunda, indirgenme ürünü olarak bir sekonder amin olan hekzil-pridoksamin-5´-fosfat oluşmuştur. Aprotik çözücülerde enolimin tautomeri oluştuğu için elektrokimyasal indirgenme mekanizmasına yapının kendi içinde protonlanmasının bir etkisinin olduğunun bir göstergesi tespit edilmiştir. Tamponlanmış sulu çözeltilerde tersinmez bir katodik pikin gözlenmesi ve $2e^-$ aktarımından sonra bir sekonder aminin oluştuğu söylenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçların, ilk elektron aktarımından sonra oluşan ürünün hızlı bir protonasyonundan sonra bir kimyasal reaksiyonun gerçekleştiği ve ardından yeni bir elektron transferinin olduğu ECE mekanizmasını desteklediği bulunmuştur. Elektroliz deneyleri sonucunda elde edilen çözeltilere uygulanan absorpsiyon spektroskopisiyle oluşan sekonder aminin 310 nm'de absorpsiyon bandı görülmüştür ve bunun beklenen bir değer olduğu belirtilmiştir. Metanol ortamında ise, yapılan LSV çalışmaları sonucunda yine $2e^-$'lu tersinmez bir indirgenme piki gözlenmiştir. Elektroliz sonrasında elde edilen ürünün varlığı 310 nm'deki absorpsiyon bandının yanında 290 nm'deki absorpsiyon bandının yanında bir omuzla belirlenmiştir. DMF ortamında da, çeşitli tetraalkilamonyum tuzları varlığında $2e^-$'lu tersinmez bir indirgenme pikine rastlanmıştır. Elektroliz ürününün uygulanan potansiyelde, elektroaktif olmayan protonlanmamış bir Schiff bazı olduğu, 350 nm'deki absorpsiyon bandıyla belirlenmiştir. Bunun da ilk elektron aktarımından sonra oluşan ürünün kendi içinde protonlanmasından kaynaklandığı belirtilmiştir.

Soucaze-Guillous ve Lund tarafından 1997 yılında yapılan bir çalışmada, aromatik karbonil bileşiklerinin hidrazonlarının 0,10 M TBATFB/ DMF ortamında, platin, altın ve cıva elektrotta indirgenmeleri incelenmiştir. Elektroliz ürünleri GC, GC-MS ve NMR kullanılarak analiz edilmiştir. ArRC=N-NR´R´´ olarak gösterilen aromatik karbonil bileşiklerinin hidrazonlarındaki R´, R´´'nün karbon sübstitüenti olduğu ve aprotik ortamda bir amin anyonu ve bir imin radikali vermek üzere radikal anyona indirgenebildiği belirtilmiştir. Bu indirgenmenin ArR=CR´X olarak gösterilen vinil halojenürlerin indirgenmesine benzer olduğu söylenmiştir. R´, R´´ metil olduğunda, parçalanma hızının hidrazonun tersinir indirgenme potansiyelinin doğrusal bir

fonksiyonu olduğu söylenmiştir. R'nin hidrojen, R´, R´´'nün karbon sübstitüenti olduğu durumda, yapıdan ayrılan amin anyonu kolay ayrılan bir grup olduğu zaman, indirgenme sırasında oluşan bazın, aminin ayrılmasına ve bir nitrilin oluşmasına sebep olabileceği, vinil halojenürlerin indirgenmesi sırasında benzer bir asetilenik bileşiğe ayrışmasına rastlanıldığı ifade edilmiştir. R´ hidrojen olduğunda, radikal anyon yeterince bazikse, hidrazonların, radikal anyonu protonlayacak kadar asidik olabileceği, bunun da özellikle R´´'nün benzoil gibi elektron çekici bir grup olduğunda mümkün olacağı belirtilmiştir. Düşük tarama hızlarında eşit yükseklikte tersinmez iki pik gözlenirken, yüksek tarama hızlarında, ilk pikin yüksekliğinin yarıya düştüğü ve bir anodik pikin gözlendiği, 50 V/s'de ilk indirgenme pikinin $1e^-$'lu tersinir bir pike dönüştüğü bulunmuştur. Başlangıçtaki iki pikin $2e^-$'lu bir indirgenmeye ait olduğu belirlenmiş ve yüksek tarama hızlarında ikinci pikin daha negatif değerlere kayarak $3e^-$'lu bir indirgenmeye karşılık gelen bir yükseltgenmeye uğradığı belirlenmiştir. Sonuç olarak, R, R´ ve R´´ karbon sübstitüenti olduğunda, ilk olarak oluşan radikal anyonun ya parçalanabileceği ya da bir proton alabileceği, bunun ortama ve bağın kopma hızına bağlı olarak yarışmalı bir şekilde gerçekleşebileceği söylenmiştir. Bağın kopma hızının ayrılan grubun doğasına ve hidrazonun tersinir indirgenme potansiyeline bağlı olduğu belirtilmiştir. R'nin hidrojen ve kopmanın nispeten hızlı olduğu durumlarda, elektrokimyasal olarak oluşan bazın amino-nitril kopmasına sebep olabildiği, fakat kopma hızı yavaş olduğunda, düşük tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramlarda bile bir nitril oluşumuna dair pikin elde edilemediği görülmüştür.

1997 yılında yapılan başka bir çalışmada, Isse ve arkadaşları bazı Schiff bazlarının TBAP/DMF ortamında, asılı cıva elektrottaki elektrokimyasal indirgenmesi araştırılmıştır. Dönüşümlü voltametri, kulometri ve kontrollü potansiyel elektroliz teknikleri kullanılarak elektrot reaksiyonu için molekülün kendi içinde protonlanmasına dayanan bir mekanizma önerilmiştir. Molekülün kendisinden ortamdaki bazik ara ürünlere proton aktarımı sonucu oluşan molekülün konjuge bazıyla birlikte $2e^-$'lu bir indirgenme ürünü olan siklik bir türevinin oluştuğu söylenmiştir.

Isse ve arkadaşları tarafından 1997 yılında yapılan bir başka çalışmada, TBAP/DMF ortamında, asılı cıva elektrotta salisilidenanilinin elektrokimyasal indirgenme

mekanizması araştırılmıştır. Düşük tarama hızlarında tersinmez, yüksek tarama hızlarında tersinir özellik kazanan eşit büyüklükte iki indirgenme pikine sahip olduğu görülmüştür. Dönüşümlü voltametri, kulometri ve kontrollü potansiyel elektroliz teknikleri kullanılarak elektrot reaksiyonu için bir mekanizma önerilmiştir. HPLC, IR, ^{1}H NMR ve X-ışınları difraktometrisinden yararlanılarak, indirgenme sonucunda oluşan ürünün, anyonik bir dimer olduğu, iki diasteroizomerik halde molekülün konjuge bazıyla birlikte bulunduğu desteklenmiştir. Molekülün konjuge bazının oluşmasının, molekülden, bazik bir indirgenme ara ürününe moleküller arası proton transferiyle gerçekleştiği söylenmiştir. Voltametrik olarak elde edilen sonuçların kinetik analizi de yapılmıştır. Böylece, iki anyonik radikalin, molekül içi hidrojen bağı oluşturarak birleştiği hız belirleyen basamağın da bulunmasıyla, elektrot reaksiyon mekanizmasının tam olarak aydınlatıldığını söylemişlerdir.

Yao-Feng ve arkadaşları tarafından 1999 yılında yapılan bir çalışmada, 1´-formil[(2,2-diferrosenil)propan]izonikotinoil hidrazonun (HL) ve onun lantan komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve elektrokimyasal davranışları anlatılmıştır. Çözücü olarak CH_2Cl_2'nin ve destek elektrolit olarak tetrabutilamonyum hekzaflorofosfatın kullanıldığı ortamda Pt elektrottaki elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri ile incelenmiştir. Hem ligand hem de lantan kompleksleri için iki çift redoks piki gözlenmiştir. Bu piklerin Fe(II) Fe(II) $\longrightarrow$ Fe(II) Fe(III) ve Fe(II) Fe(III) $\longrightarrow$ Fe(III) Fe(III) reaksiyonlarına ait olduğu belirtilmiştir.

El-Hallag ve arkadaşlarının 2000 yılında yapmış olduğu bir çalışmada antipirinden türeyen Schiff bazlarının tamponlanmış etanol ortamındaki elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Asılı cıva elektrotta hacimce %30 etanol olan tampon çözeltilerinde pH 3,0-11,0 aralığında çeşitli elektrokimyasal teknikler kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, çalışılan bileşiklerin $2e^-$ aktarımını içeren bir elektrokimyasal reaksiyon üzerinden indirgendiğini göstermiştir. Bileşiklerin indirgenme reaksiyon mekanizmaları, ortamın etkisi ve elektrot reaksiyon parametrelerinin hesaplanmasıyla ilgili sonuçlar tartışılmıştır. Doğru akım polarografisi ile yapılan çalışmalarda, pH < 3,0 ortamında, incelenen maddelerin indirgenme pikine rastlanmamıştır. Ancak 3,0 $\leq$ pH $\leq$ 4,0 çözeltilerinde tek bir indirgenme piki, pH > 4,0 olduğunda da daha az belirgin olan

ikinci bir pik gözlenmiştir. pH 7,0'a doğru arttıkça, ikinci pikin belirginliğinin arttığı ve yüksekliğinin ilk pikle aynı olup, birbiriyle birleştikten sonra tek bir pike dönüştüğü görülmüştür. *i*-pH eğrilerinde iki basamaklı ayrışma eğrisinin olması asit-baz dengesinin varlığını göstermiştir. pH arttıkça polarografik dalgaların negatife kaydığı ve böylece indirgenme reaksiyonunda hidrojen iyonlarının yer aldığı söylenmiştir. $E_{1/2}$-pH eğrilerinde, pH 4,5-5,5'taki kırılmanın -CH=N- merkezinin protonlanmasına ait ve pH 8,0-9,0 aralığındaki kırılmanın, reaktiflerin -OH grubunun iyonlaşmasına ait olduğu belirtilmiştir. Dönüşümlü voltametri çalışmalarında ise, belirgin katodik pike rastlanmıştır. Herhangi bir indirgenme piki gözlenmediği için indirgenme reaksiyonunun tersinmez olduğu söylenmiştir. Schiff bazlarının difüzyon kontrollü olarak indirgendiği i_p-$v^{1/2}$ eğrilerinin doğrusal olmasıyla desteklenmiş ve difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Aynı zamanda dönüşümlü voltametri verilerinden yararlanılarak çizilen E_p- log v eğrilerinden heterojen hız sabiti hesaplanmıştır. Hesaplanan elektrokimyasal parametreler dijital simulasyonla doğrulanmıştır.

2004 yılında, Uçar ve arkadaşları tarafından yapılan bir elektrokimyasal çalışmada, 1-{[(4-halofenil)imino]metil}-2-naftollerin aprotik ortamda grafit elektrottaki elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Dönüşümlü voltametri, kronoamperometri, sabit potansiyelli kulometri ve preparatif sabit potansiyelli elektroliz tekniklerinden yararlanılarak elde edilen veriler, grafit elektrottaki indirgenmenin tersinmez olduğunu göstermiştir. Bileşiklerin voltamogramlarında bir tane katodik pik gözlenirken indirgenmenin difüzyon kontrollü olduğu söylenmiştir. Elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayıları (n = 1) ve difüzyon katsayıları UME tekniğiyle dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri deneylerinden elde edilen verilerle Cottrell eşitliğine göre hesaplanmıştır. Aktarılan elektron sayıları aynı zamanda bulk elektrolizle de hesaplanmış ve elektroliz ürünleri saflaştırılarak spektroskopik yöntemlerle belirlenmiştir. Bütün bu bulgulara dayanarak elektrokimyasal indirgenmenin EC mekanizması üzerinden yürüdüğü önerilmiştir.

Uçar ve arkadaşları tarafından 2004 yılında yapılan bir başka çalışmada, 1-{[(3-halofenil)imino]metil}-2-naftol Schiff bazlarının grafit elektrot üzerindeki elektrokimyasal davranışları, 0,10 M $NaClO_4$'lü hacimce 1:4 oranındaki THF ve

metanol ortamında incelenmiştir. Dönüşümlü voltametri, kronoamperometri, sabit potansiyelli kulometri ve preparatif sabit potansiyelli elektroliz teknikleri kullanılmıştır. Bu çalışmada da, dönüşümlü voltametri verilerinden indirgenmenin tersinmez olduğu ve bir EC mekanizması üzerinden yürüdüğü belirtilmiştir. Elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayıları ve difüzyon katsayıları UME tekniğiyle dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri deneylerinden elde edilen verilerle Cottrell eşitliğine göre hesaplanmıştır. Aktarılan elektron sayıları aynı zamanda bulk elektrolizle de hesaplanmış ve elektroliz ürünleri saflaştırılarak spektroskopik yöntemlerle belirlenmiştir. Voltamogramlarda $1e^-$'lu tek bir indirgenme pikine rastlanmış ve indirgenmenin difüzyon kontrollü olduğu söylenmiştir.

2004 yılında, Baymak ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, damlayan cıva elektrottaki indirgenmelerde, hidrazonların ve oksimlerin diprotonlanmış türlerinin reaksiyon ara ürünü olarak oluştuğu kanıtlanmıştır. pH arttıkça yarı-dalga potansiyelinin negatife kaymasının, elektrot reaksiyonunun tersinmez olduğunu desteklediği söylenmiştir. Asidik pH'larda, indirgenme reaksiyonundan önce bir protonlanma reaksiyonunun olduğunu gösteren bir mekanizma önerilmiştir. Bazı hidrazonların ve oksimlerin sınır akımlarının pH ile değişimini veren eğrilerin şeklinin, $E_{1/2}$-pH eğrilerinin eğimlerinin ve elektron çekici grup içeren bazı oksimlerin indirgenmesinde iki veya üç ayrı pikin gözlenmesinin bunu desteklediği belirtilmiştir. Reaksiyon ara ürünlerinin, elektrot yüzeyinde, ilk elektronun alınmasıyla oluşan bir denge reaksiyonuna ait olduğu söylenmiştir.

Baymak ve arkadaşları tarafından 2005 yılında yapılan bir çalışmada, asetonitril- su ortamında, damlayan cıva elektrotta, hidrazonların indirgenmesinde iminlerin oluştuğunu destekleyen deneysel veriler anlatılmıştır. Genel olarak hidrazonlarda indirgenmenin, ilk önce -N-N- bağının indirgenerek kopmasının ardından -C=N- grubunun indirgenmesiyle gerçekleştiği belirtilmektedir. Bu çalışmada, florenon ve benzofenon hidrazonları için indirgenmenin bu sırayla meydana geldiği kanıtlanırken florenon ve benzofenon hidrazonyum iyonlarının indirgenmesinin ilgili iminlerle karşılaştırılmasından yararlanılmıştır. Ara ürün olarak iminlerin oluştuğunu destekleyen diğer bulgunun, pH< 2,0'da florenon ve benzofenon hidrazonlarının ve hidrazonyum

iyonlarının $4e^-$'lu indirgenme piklerinin iki pike bölünmesi olduğu söylenmiştir. Bunun, bir taraftan protonlanmış hidrazin türevlerinin diğer taraftan da ilgili iminlerin, $dE_{1/2}/dpH$ eğrilerinin eğimleri ve pK_a değerlerindeki farklılıklardan kaynaklanmış olabileceği düşünülmüştür. Bu pH aralığında, benzofenon hidrazonunun ve asetofenon hidrazonyum iyonunun indirgenmesi sırasında oluşan iminlerin tek bir $2e^-$'lu, florenon hidrazonyum iyonu ve florenon hidrazonunun indirgenmesi sırasında oluşanlarınsa iki tane tek elektronlu indirgenme piki verdiği görülmüştür. Florenon iminin kararlı olmasının, pH 6,0-11,0 aralığında, zamana bağlı olmayan akım-potansiyel eğrilerinin elde edilmesini sağladığı ve bu iminin iki tane tek elektronlu bir indirgenmeye uğradığı belirlenmiştir. Benzofenon iminin pH 4,6-12,0 aralığında kararlı olduğu ve bu iminin pH 4,6-8,0 aralığında tek bir $2e^-$'lu, pH 8,0-12,0 aralığında iki tane tek elektronlu bir indirgenmeye uğradığı belirlenmiştir. İlk önce -N-N- bağının indirgenerek koptuğunun deneysel olarak desteklenmesi için, hidrazonların indirgenmeleri nitronların indirgenmeleriyle karşılaştırılmıştır.

Çakır ve arkadaşlarının 2005 yılında yaptığı bir çalışmada, yeni sentezlenen 4-fenildiazenil)-2-{[tris(hidroksimetil)metil]aminometilen-siklohekza-3,5-dien-1(2H)-on maddesinin özellikleri, elementel analiz, FT-IR, NMR, elektronik spektra ve voltametri teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. ^{1}H-NMR spektroskopisi kullanılarak maddenin $DMSO_d$ ortamındaki tautomerik dengelerinin varlığı desteklenmiştir. Elektrokimyasal çalışmalar ise, BR tamponunda (pH 2,0-9,0), asılı cıva elektrotta yapılmıştır. Kare dalga voltametrisi, adsorptif sıyırma kare dalga voltametrisi ve dönüşümlü voltametri teknikleri kullanılarak bileşik için akım yoğunluğunun pik potansiyeli, tarama hızı, pH ile değişimine ait parametreleri belirlenmiştir. pH arttıkça, indirgenme pik potansiyelinin negatife kaymasının ve anodik pikin olmayışının, indirgenme reaksiyonunun tersinmez olduğunu gösterdiği söylenmiştir. Elde edilen i_p^k-v grafiklerinde doğrusal bir ilişkinin gözlenmesi elektrot reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir. Yapıda bulunan imin grubunun, $2e^-/ 2H^+$'lu, tersinmez bir indirgenmeye uğradığı belirtilmiştir.

Baymak ve arkadaşlarının 2006 yılında yapmış olduğu bir çalışmada, pH 2,0-8,0 aralığında, aromatik aldehit ve ketonlardan türetilen hidrazonların $4e^-$'lu bir

indirgenmeye uğradığı ve bu sırada indirgenen türlerin komşu azot atomları üzerinde iki pozitif yük taşıdığı belirtilmiştir. N,N,N-trialkilhidrazonyum iyonlarının yarı-dalga potansiyellerinin pH'a bağlılıklarının bunu desteklediği ve bu durumun aynı zamanda, ilk elektron transferinden sonra azometin grubundaki azot atomunun protonlandığını gösterdiği ifade edilmiştir. Komşu iki pozitif yük bulunduran benzer türlerin, elektrot yüzeyinde adsorplanan diprotonlanmış hidrazonlardan meydana geldiği, elektrot yüzeyindeki bu tip ara bileşiklerin varlığının bazı durumlarda, i_{max}/i_d oranının pH'la keskin bir şekilde değiştiği gözlenen eğrilere dayanarak doğrulandığı söylenmiştir.

El-Maghraby ve arkadaşları tarafından 2006 yılında yapılan bir çalışmada, bazı sübstitüe tiyadiazol türevlerinin Pt mikroelektrottaki redoks özellikleri, 0,10 M tetrabutilamonyum perklorat içeren 1,2-dikloroetan, diklorometan, asetonitril, tetrahidrofuran ve dimetilsülfoksit ortamlarında incelenmiştir. Elektrokimyasal davranışı incelenen bileşiklerin, potansiyel kontrollü elektroliz sonrası elde edilen çözeltilerinden, yükseltgenme ve indirgenme ürünleri ayrılmış ve belirlenmiştir. Bütün bileşiklerin, tek elektronlu, tersinmez iki yükseltgenme pikine sahip olduğu ve EC mekanizmasının gerçekleştiği önerilmiş ve desteklenmiştir. Diğer taraftan, bileşiklerin sübstitüentlerine göre, $2e^-$'lu tek bir indirgenme piki veya ard arda tek elektronlu iki indirgenme pikine sahip olup, indirgenme mekanizmalarının EEC olacağı belirtilmiş ve desteklenmiştir. İndirgenmenin tersinirliğiyle ilgili bilgiler çözücülere göre farklılık göstermiştir. 1,2-dikloroetan, diklorometan ve asetonitrildeki yükseltgenme ve indirgenmenin benzer olduğu; bileşiklerin, iki tersinmez tek elektron aktarımıyla diradikal katyona yükseltgendikleri ve bunu halka kapanması reaksiyonunun izlediği, indirgenmelerinin ise, sübstitüente bağlı olarak tek veya iki elektron aktarımıyla kararlı bir anyon radikaline dönüşmesini veya C=O grubunun tamamen doymasını sağlayacak şekilde gerçekleştiği belirtilmiştir. Bu çözücülerdeki indirgenmelerinin tersinir veya yarı-tersinir olduğu söylenmiştir. THF ve DMSO'da, indirgenme ve yükseltgenmede bir tane $2e^-$'lu pikin gözlendiği, ilk elektron aktarımında veya kazanımında kararsız radikal veya anyon radikalinin oluştuğu, ardından hızlıca ikinci elektronun aktarıldığı açıklanmıştır. 1,2-dikloroetandan DMSO'ya gidildikçe artan donor sayısının (0,1-29,8), solvasyon etkisiyle, tiyadiazollerin hem indirgenmesini hem de yükseltgenmesini kolaylaştırdığı söylenmiştir. Sübstitüentlerin, moleküllerdeki yükseltgenme

merkezlerinden yeterince uzak olmasının elektrokimyasal yükseltgenmeyi etkilemediği; ancak, indirgenme merkezlerine yakın olduklarından, önemli rezonans etkileşimlerine sebep olup indirgenmeyi etkiledikleri belirtilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Elektrokimyasal Ölçme Sistemi

Hidrazon türevlerinin elektrokimyasal davranışlarının incelendiği bu çalışmada, dönüşümlü voltametri (CV), doğrusal taramalı voltametri (LSV), diferansiyel puls voltametrisi (DPV), kare dalga voltametrisi (SWV), kronokulometri (CC), kronoamperometri (CA), sabit potansiyelli kulometri (bulk elektroliz, BE) gibi tekniklerden yararlanmak amacı ile Bioanalytical Systems (BAS) Electrochemical Analyzer BAS 100B ve CH Instruments Electrochemical Workstation CHI760B markalı elektrokimyasal sistemler kullanıldı. BAS 100B ana ünitesine BAS C3 elektrot hücre standı (Şekil 3.1) ve CH Instruments Electrochemical Workstation 760B ana ünitesine BAS CGME (Controlled Growth Mercury Electrode) hücre standı (Şekil 3.2) bağlanarak tüm deneyler bu hücrelerde gerçekleştirildi. Uygulanan teknikleri otomatik olarak gerçekleştirmek ve bilgisayar kontrollü olan bu elektrokimyasal ölçme sistemlerinden elde edilen verileri değerlendirmek için ana üniteye bağlı bilgisayar sistemindeki BAS 100B ve CHi yazılımlarından yararlanıldı.



Şekil 3.1 Çalışmanın yapıldığı elektrokimyasal sistem: Bioanalytical Systems (BAS) Electrochemical Analyzer BAS 100B cihazı ve BAS C3 elektrot hücre standı



Şekil 3.2 Çalışmanın yapıldığı elektrokimyasal sistem: CH Instruments Electrochemical Workstation CHI760B ve BAS CGME hücre standı

Bu sistemlerde, deneye başlamadan önce hazırlanan çözeltilerden gaz geçirilmesi ve çözeltilerin karıştırılması otomatik olarak yapılabilmektedir. Uygun deney parametreleri girilip onaylandıktan sonra deney tamamlandığında deney verileri, grafik olarak elde edilebilmekte ve grafikler, daha önce elde edilenlerle üst üste çakıştırılarak karşılaştırılabilmektedir. Ayrıca, kullanılan yazılımlar, gerektiğinde deney verilerinin kopyalanarak başka bilgisayarlara aktarılıp Microsoft Excel, PowerPoint, Paint gibi programlardan yararlanma olanağı sağlamaktadır.

3.2 Kullanılan Elektrotlar

Deneylerde, çalışma elektrodu olarak Pt mikroelektrot (BAS MF- 2013), camsı karbon mikroelektrot (GC; BAS MF-2012), altın mikroelektrot (Au; BAS MF-2014), 100 μm-ultramikro Pt elektrot (Pt-UME; BAS MF-2150), CGME hücre standında yer alan cıva kılcalındaki (BAS MF-2092, 100 μm) asılı cıva elektrot ve sabit potansiyelli kulometri çalışmalarında BAS MF-1056 bulk elektroliz hücresine (Şekil 3.3) ait kafes görünümlü gözenekli karbon elektrot (BAS MF-2077) ile geniş yüzey alanı sağlayan cıva havuzu kullanıldı. Karşıt elektrot olarak 0,5 mm çapında Pt tel (BAS MW-1032) ve sabit potansiyelli kulometrik çalışmalarda da helezon şeklinde sarılmış 23 cm uzunluğunda, 0,5 mm çapında Pt telden (BAS MW-1033) yararlanıldı. Sulu ortamda gerçekleştirilen

elektrokimyasal çalışmalarda, Ag/AgCl referans elektrodu (BAS MF-2052 RE-5B), susuz ortam çalışmalarında ise 0,10 M tetrabutilamonyum tetrafloroborat içeren N,N-dimetilformamitteki 0,01 M $AgNO_3$ çözeltisiyle temasta olan Ag tel (Ag/Ag^+) referans elektrodu hazırlandı ve kullanıldı.

Çalışmada kullanılan sulu ortam Ag/AgCl referans elektrodu, kullanılmadığı zaman 3,0 M NaCl çözeltisinde, susuz ortam Ag/Ag^+ referans elektrodu ise, içine doldurulan 0,01 M $AgNO_3$ çözeltisinde saklandı.



Şekil 3.3 Bioanalytical Systems (BAS) Electrochemical Analyzer BAS 100B cihazına ait sabit potansiyelli kulometri çalışmaları için bulk elektroliz hücresi

3.3 Çalışma Elektrotlarının Temizlenmesi

Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan çalışma elektrotlarının yüzeylerinin son derece temiz olması gerekmektedir. Bu nedenle, her bir maddeyle ilgili yeni bir elektrokimyasal çalışmaya başlamadan önce kullanılacak elektrotlar, Bölüm 3.4'te belirtilen temizleme kitinden yararlanılarak temizlendi. Bu temizleme kitlerinde 1, 3 ve 15 μm boyutlarındaki alüminadan hazırlanmış yüzey temizleme süspansiyonları ve üzerinde dairesel hareketler çizilerek temizleme yapılmasını sağlayan yüzey temizleme petleri bulunmaktadır. Elektrotları temizlemeye başlamadan önce, uygun temizleme pedi seçilerek, kullanılacak kısmı az miktarda saf suyla ıslatıldı. Üzerine önce büyük boyutta alüminadan hazırlanan

yüzey temizleme süspansiyonundan birkaç damla damlatılarak dairesel hareketlerle elektrot yüzeyi temizlendi. Daha sonra aynı işlemler, daha küçük boyutlardaki alüminadan hazırlanan yüzey temizleme süspansiyonlarıyla da tekrarlandı. Yüzeyi temizlenen elektrot son olarak önce asetona sonra destek elektrolit çözeltisine daldırılarak ultrasonik banyoda 5'er dakika tutuldu ve böylece kullanıma hazır hale getirildi.

3.4 Kullanılan Diğer Cihaz ve Malzemeler

Ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak amacıyla yüksek saflıktaki argon veya azot gazı kullanıldı.

Kullanılan elektrotların yüzeylerini temizlemek amacıyla elektrot temizleme kitinden (BAS MF-2060) ve Ultrasonic LC30H marka Ultrasonik banyodan yararlanıldı.

Sulu ortam çalışmalarında, ortamın pH'sını ölçmek için Orion kombine cam pH elektrodu (912600) ve onun bağlı bulunduğu Thermo Orion Model 720A pH-iyon metre kullanıldı. pH-iyonmetre, potasyum hidrojen ftalattan ve sodyum bikarbonattan hazırlanan ve pH'ları sırasıyla 4,13 ve 8,20 olan tampon çözeltilerle 25 °C'ta kalibre edildi. Çözeltileri karıştırmak için Chiltern MS21S Model magnetik karıştırıcı kullanıldı. Sulu çözeltiler, GFL 2104 marka saf su cihazından elde edilen bidestile su ile hazırlandı ve tartımlar GEC AVERY marka, 0,1 mg duyarlılıkla tartım yapan elektronik terazi ile yapıldı.

Sabit potansiyelli kulometri çalışmaları sonucu elde edilen çözeltilerde ürün analizi yapmak amacıyla Mattson 1000 FTIR Spektrofotometresinden yararlanıldı. Ayrıca, bulk elektroliz sonrası oluşan ürünü ayırmak ve belirlemek için ayırma hunisi, döner buharlaştırıcı, silika jel kolonu ve ince tabaka kromatografisi için silika jel 60 F_{254} TLC alüminyum tabakaları (Merck) kullanıldı.

3.5 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri belirtilerek, Çizelge 3.1'de alfabetik sırayla verildi.

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri

Kullanılan Kimyasal Maddeler	**Temin Edildiği Firma**	**Saflık**
Argon gazı	Oksan Koll.ŞTİ.	% 99,99
Asetik asit	Merck	% 99,5
Aseton	Riedel de Haën	% 99,8
Asetonitril (AN)	Riedel de Haën	% 99,9
Azot gazı	Oksan Koll.ŞTİ.	% 99,99
Borik asit	Merck	% 99,5
Cıva	Analar BDH Chemicals	Yüksek saflıkta
Dietil eter	Merck	% 99,5
Dimetilsülfoksit (DMSO)	Fluka	> % 99,5
Dötorokloroform	Merck	Spektroskopik saflıkta
Etanol	Riedel de Haën	% 99,8
Etilasetat	Riedel de Haën	% 99,5
Ferrosen	Fluka	≥ % 98
Floroborik asit (metanoldeki % 51-57'lik çözeltisi) (FBA)	Fluka	
Fosforik asit	Pancreac	% 85
Gümüş nitrat	Fluka	≥ % 99,5
Hidroklorik asit	Pancreac	% 37
Kloroform	Fluka	≥ % 99,8
Kobaltesen	Aldrich	% 98
Magnezyum sülfat (susuz)	Fluka	% 98

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri (devamı)

Metanol	Merck	> % 99,5
N,N-Dimetilformamit (DMF)	Fluka	> % 99,8
Petrol eteri	Merck	% 99
Potasyum hidrojen ftalat	Merck	% 99,9
Potasyum klorür	Merck	% 99,9
Sodyum bikarbonat	Merck	% 99,9
Sodyum hidroksit	Merck	Yüksek saflıkta
Tetrabutil amonyum hidroksit (metanoldeki % 25'lik çözeltisi) (TBAH)	Fluka	
Tetrabutilamonyum tetrafloroborat (TBATFB)	Fluka, Aldrich	% 99
Toluen	Merck	% 99
Trietilamin	Merck	% 99

3.6 İncelenen Maddelerin Sentezi

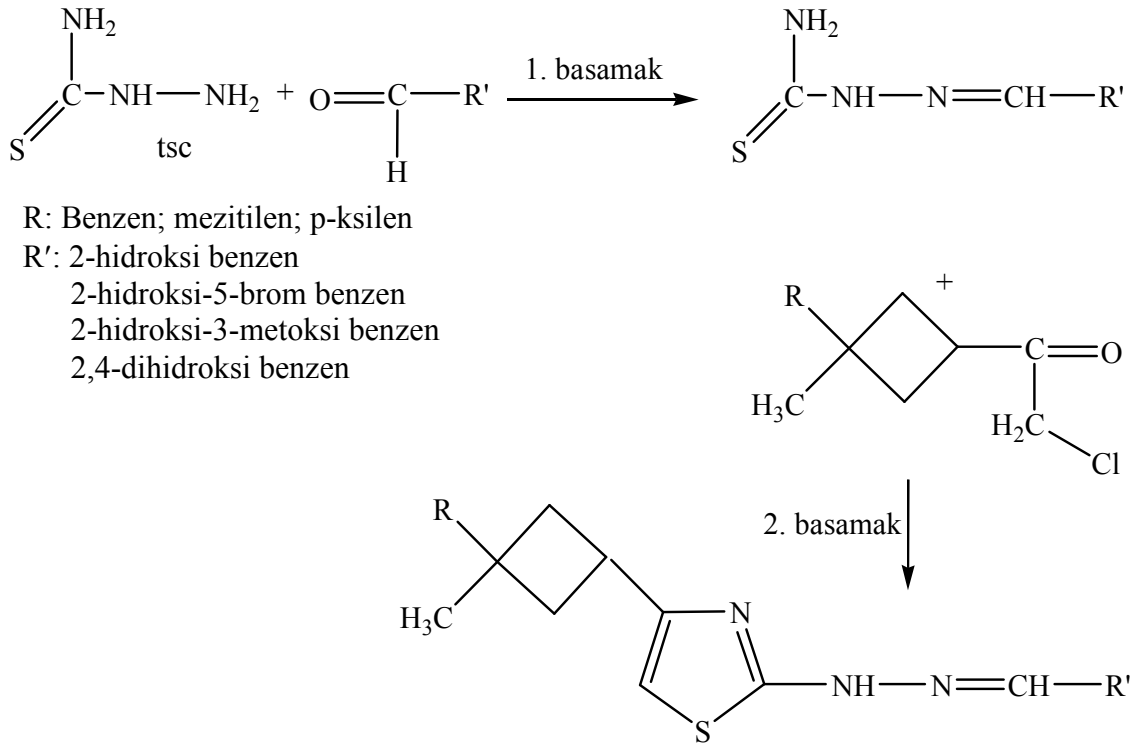
Bu çalışmada elektrokimyasal davranışı incelenen hidrazon türevleri Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı'nda yapılan bir doktora tezi çalışmasında sentezlendi (Yılmaz 2000, Çukurovalı and Yılmaz 2000, Çukurovalı *et al.* 2001, Çukurovalı and Yılmaz 2001, Yılmaz and Çukurovalı 2003, Yılmaz and Çukurovalı 2003). Sentezlerin nasıl yapıldığı aşağıda kısaca belirtilmektedir. İki basamakta yapılan sentezin (Şekil 3.4) birinci basamağında tiyosemikarbazit (tsc) ile aromatik aldehitlerin reaksiyonu sonucu tiyosemikarbazon bileşiği, ikinci basamağında ise tiyosemikarbazon bileşiği ile klor-ketonun reaksiyonu sonucu tiyazol halkalı hidrazon türevleri; 4-(1-fenil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2-hidroksibenzilidenhidrazino)tiyazol (L^3), 4-(1-p-ksilil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2-hidroksibenzilidenhidrazino)tiyazol (L^4), 4-(1-mezitil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2-hidroksibenzilidenhidrazino)tiyazol (L^5), 4-(1-fenil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2-hidroksi-5-brombenzilidenhidrazino)tiyazol (L^6), 4-(1-fenil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2-hidroksi-3-metoksibenzilidenhidrazino)tiyazol (L^9), 4-(1-fenil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2,4-dihidroksibenzilidenhidrazino)tiyazol (L^{12}) aşağıdaki reaksiyonlara göre oluşturuldu. Bileşiklerin yapıları, IR, ^{1}H NMR, tek kristal X-ışını,

elementel analiz, termogravimetrik analiz ve manyetik süsseptibilite gibi enstrümental analiz yöntemleriyle aydınlatıldı.

3.7 Kullanılan Çözeltiler

3.7.1 Destek elektrolit stok çözeltilerinin hazırlanması

Susuz ortam çalışmalarında destek elektrolit olarak 0,10 M tetrabutilamonyum tetrafloroborat (TBATFB) çözeltisi kullanıldı. Bu amaçla, tetrabutilamonyum tetrafloroborattan gerekli miktarda tartım alınarak çözelti hacmi 500,0 mL olacak şekilde çözücü ilave edildi. Çözücü olarak N,N-dimetilformamit ve asetonitril kullanıldı.



Şekil 3.4 Elektrokimyasal davranışı incelenen hidrazon türevlerinin sentezine ait reaksiyonlar

Sulu ortam çalışmalarında ise, pH 1,81 - 11,98 arasında kullanılabilen Britton-Robinson (BR) tamponu destek elektrolit ortamı olarak kullanıldı. Bu tampon hazırlanırken 2,29 mL asetik asit, 2,69 mL % 85'lik fosforik asit ve 2,472 g borik asit karıştırılıp su ile hacmi litreye tamamlandı. Hazırlanan BR tamponuna uygun hacimlerde 0,20 M NaOH ilave edilerek istenilen pH'a sahip çözeltiler elde edildi (Otto 1951). İncelenen maddeler suda çözünmediği için hacimce % 70 etanol - % 30 su ortamında çalışıldı.

3.7.2 İncelenen hidrazonların çözeltilerinin hazırlanması

Susuz ortam deneylerinde kullanılmak amacıyla, her bir maddeden uygun miktarda tartımlar alındı ve 0,10 M tetrabutilamonyum tetrafloroboratın destek elektrolit çözeltisinde çözülerek 25,0 mL $5,0 \times 10^{-3}$ M'lık çözeltiler hazırlandı.

Sulu ortam çalışmalarında kullanılmak üzere incelenen hidrazon türevlerinin (L^3, L^4, L^5) çözeltileri, hacimce % 70 etanol- % 30 su içerecek şekilde BR tamponu ortamında 25,0 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M olarak hazırlandı. Bu amaçla, maddelerden gerekli tartımlar alınarak önce bir miktar etanolde çözünmeleri sağlandı ve hacimce % 70 etanol olacak şekilde etanol ilave edildi. Daha sonra hacmi BR tamponu ile 25,0 mL'ye tamamlandı.

Dönüşümlü voltametri, doğrusal taramalı voltametri, diferansiyel puls voltametrisi, kare dalga voltametrisi, kronokulometri, kronoamperometri ve ultramikro elektrot tekniği ile dönüşümlü voltametri deneyleri maddelerin, çalışılan ortama bağlı olarak Bölüm 3.7.1'de belirtilen destek elektrolitlerde hazırlanmış stok çözeltilerinden alınan 5,0 mL'lik çözeltilerinde yapıldı.

Susuz ve sulu ortamlarda, incelenen maddelerin nicel analizinin yapılıp yapılamayacağını incelemek amacıyla, incelenen hidrazonların stok çözeltilerinden gerekli hacimler alınarak ilgili destek elektrolit çözeltisi ile 25,0 mL'ye seyreltilip 1,0

$\times 10^{-5}$ - 5,0 $\times 10^{-3}$ M derişim aralığında bir seri çözelti hazırlandı ve dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametrisi ve kare dalga voltametri çalışmaları yapıldı.

3.7.3 Standart referans ferrosen, kobaltesen ve ferrisiyanür çözeltilerinin hazırlanması

Susuz ortam çalışmalarında, standart referans madde olarak, belli bir indirgenme potansiyeline sahip ferrosen ve kobaltesenin 0,10 M tetrabutilamonyum tetrafloroborat/N,N-dimetilformamit ortamında hazırlanan 25,0 mL 5,0 $\times 10^{-3}$ M'lık stok çözeltileri hazırlandı. Ferrosen çözeltileri Pt mikroelektrotla, kobaltesen çözeltileri asılı cıva elektrotla yapılan çalışmalarda standart referans çözeltisi olarak kullanıldı.

Ayrıca, 5,0 $\times 10^{-3}$ M ferrosen çözeltisi, Pt mikroelektrotta yapılan çalışmalara ait difüzyon katsayısı ve aktarılan elektron sayılarının hesaplanması için de kullanıldı.

Sulu ortam çalışmalarında, standart referans madde olarak, belli bir indirgenme potansiyeline sahip ferrisiyanürün, 0,10 M KNO_3 ortamında hazırlanan 25,0 mL 5,0 $\times 10^{-3}$ M'lık stok çözeltileri hazırlandı.

3.7.4 Floroborik asit, asetik asit, tetrabutilamonyum hidroksit ve BR tamponu içeren çözeltilerin hazırlanması

Susuz ortamda, hidrazonların elektrokimyasal davranışına ortamın hidronyum iyonu derişiminin etkisini incelemek amacıyla floroborik asit (FBA) ve tetrabutilamonyum hidroksit (TBAH) çözeltilerinden gerekli miktarlarda alınarak 50,0 mL 0,10 M metanollü stok çözeltileri ile 50,0 mL 0,10 M asetik asit hazırlandı. Derişimi 1,0 $\times 10^{-3}$ M olacak şekilde hem 0,10 M tetrabutilamonyum tetrafloroborat/DMF hem de 0,10 M tetrabutilamonyum tetrafloroborat/AN ortamlarında deney çözeltileri hazırlandı. Bir mikropipet kullanılarak hidrazon çözeltilerine, asit veya bazın mol sayısının hidrazonun mol sayısına oranı 1: 4; 1: 2; 1: 1 ve 2: 1 olacak şekilde asit veya baz çözeltileri ilave edilerek elektrokimyasal çalışmalar yapıldı.

Sulu ortam çalışmalarında ise, hacimce % 70 etanol - % 30 su ortamında BR tamponundan yararlanılarak, çözeltilerin pH'ları 0,20 M NaOH çözeltisi ilave edilerek 3,5- 8,3 aralığında değişecek şekilde bir seri çözelti hazırlandı.

3.7.5 Sabit potansiyelli kulometri (BE) çalışmalarında kullanılan çözeltilerin hazırlanması

Hem susuz ortam hem de sulu ortam bulk elektroliz deneylerinde kullanmak üzere her bir hidrazon için çeşitli uygun tartımlar (yaklaşık 0,01- 0,5 g aralığında) alınarak 0,10 M tetrabutilamonyum tetrafloroborat/DMF ve hacimce % 70 etanol- % 30 su (BR tamponu) ortamında çözüldü ve bulk elektroliz yapıldı.

3.8 Dönüşümlü Voltametri Deneylerinin Yapılışı

İncelenen maddelerin sulu ve susuz ortamlarda gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri deneyleri için Bölüm 3.1'de belirtilen elektrokimyasal hücrelere, deneyde kullanılacak çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrot yerleştirilerek üçlü elektrot sistemi oluşturuldu. Hem sulu hem de susuz ortam dönüşümlü voltametri deneylerinde, çalışmada kullanılan destek elektrolit-çözücü sistemi için potansiyel penceresini belirlemek amacıyla, hücreye destek elektrolit çözeltileri kondu. Çözeltiden 10 dakika argon veya azot gazı geçirilerek ortamdan oksijenin uzaklaşması sağlandıktan sonra farklı potansiyel aralıklarında dönüşümlü voltamogramları alındı. Akımın pratik olarak çok düşük olduğu ve değişmediği potansiyel aralığı, potansiyel penceresi olarak belirlendi.

Daha sonra, sulu ve susuz ortamlar için çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrot, incelenen hidrazon türevlerinin, Bölüm 3.7.2'de anlatılan çözeltilerine daldırılarak sistemden 10 dakika argon veya azot gazı geçirildi. Ardından, belirlenen potansiyel aralıklarında dönüşümlü voltamogramları alındı ve sulu ve susuz ortamda maddelerin indirgenme ve yükseltgenme piklerinin incelenmesi için en uygun potansiyel aralığı seçildi.

Maddelerin voltamogramlarına tarama hızının etkisini incelemek amacıyla, deney çözeltilerinin, farklı tarama hızlarında ve her tarama hızı çalışmasından önce çözeltiden belirli bir süre argon veya azot gazı geçirilerek voltamogramları alındı. Ayrıca, aynı çözeltiler kullanılarak çoklu voltamogramları da elde edildi.

3.9 Kronoamperometri Deneylerinin Yapılışı

İncelenen maddeler için sulu ortam ve susuz ortam kronoamperometri çalışmaları, Bölüm 3.7.2'de belirtilen hidrazon çözeltileri kullanılarak dönüşümlü voltametri deneylerinde belirlenen pik potansiyellerine dayanarak yapıldı. Sabit bir potansiyelde akımın zamanla değişimi incelendi. Her madde için dönüşümlü voltametri deneylerinden elde edilen pik potansiyellerinden daha pozitifte yani artık akım bölgesindeki çeşitli potansiyeller uygun başlangıç potansiyeli olarak seçilirken, indirgenmenin tamamlandığı bölgelerdeki potansiyeller değiştirilerek, uygulama potansiyeli olarak belirlendi. Uygun elektrotlar yerleştirildikten ve sistemden oksijen uzaklaştırıldıktan sonra gerekli parametreler girildi. Bu deneyler sonucunda her madde için elde edilen i-$t^{-1/2}$ grafiklerinin eğimleri ve korelasyon katsayıları kaydedildi. Elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayılarının ve difüzyon katsayılarının hesaplanmasında sınır akımı bölgesindeki kronoamperometri deneylerinden elde edilen Cottrell eğimlerinin ortalaması kullanıldı. Aynı deneyler, standart referans madde olan ferrosen için de yapılarak difüzyon katsayısı ve aktarılan elektron sayılarının bulunması için kullanılan Baranski yönteminde yer alan standart maddenin Cottrell eğimine (S_s) ulaşıldı.

3.10 Kronokulometri Deneylerinin Yapılışı

Bölüm 3.9'da anlatıldığı şekilde belirlenen potansiyeller yardımıyla, hem hidrazon türevleri hem de destek elektrolit çözeltisi için kronokulometri deneyleri gerçekleştirildi. Bu deneyler sonucunda her madde için elde edilen Q-$t^{1/2}$ grafiklerinin eğimleri, korelasyon katsayıları ve elektrot yüzeyinde adsorplanan madde miktarının (Γ) hesaplanmasında kullanmak üzere, hem maddelerin hem de destek elektrolit

çözeltisinin aynı potansiyel aralığında elde edilen Q-$t^{1/2}$ grafiklerinin kesim noktası olan $Q_{t=0}$ değerleri kaydedildi. Kronokulometri çalışmalarından elde edilen kesim noktaları aşağıdaki eşitlikte yerine konarak elektrot yüzeyinde adsorplanan madde miktarı hesaplandı (Eşitlik 3.1).

$$\left|Q_{dl} - Q_{t=0}\right| = nFA\Gamma \tag{3.1}$$

Burada Q_{dl}, maddelerin Anson grafiklerinin (Q-$t^{1/2}$ grafiklerinin) kesim noktası; $Q_{t=0}$, destek elektrolit çözeltisinin Q-$t^{1/2}$ grafiğinin kesim noktası; n, aktarılan elektron sayısı; F, faraday sabiti; A, elektrot yüzeyinin alanı (Pt mikroelektrot: 0,08 cm^2, asılı cıva damla elektrot: 0,01 cm^2); Γ, elektrot yüzeyinde adsorplanan madde miktarıdır.

3.11 Bulk Elektroliz Deneylerinin Yapılışı

Sulu ve susuz ortamda her madde için yapılan dönüşümlü voltametri çalışmalarından elde edilen indirgenme potansiyelleri dikkate alınarak bulk elektroliz deneyleri gerçekleştirildi. Bu amaçla, maddenin indirgenmesinin tamamlandığı potansiyelden mümkün olduğu kadar daha negatif bir potansiyel, çalışma potansiyeli olarak seçildi ve her madde için ilgili ortama ait Bölüm 3.7.5'te belirtilen çözeltiler hazırlanarak, Bölüm 3.2'de belirtilen düzenekler kullanıldı. Önce, her maddeye ait çözeltinin elektroliz öncesi dönüşümlü voltamogramı alındı. Elde edilen voltamograma göre belirlenen potansiyel değeri parametrelere girildi ve deneye başlamadan önce sistemden 10 dakika argon veya azot gazı geçirildi. Akım oranı 1/1000 oluncaya kadar bulk elektroliz yapıldı. Elektroliz süresince çözelti manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırıldı. Maddenin renginin değiştiği ve sabit kaldığı anlar kaydedildi. Gerektiğinde bu anlara karşılık gelen yük miktarından yararlanarak $Q = nFN$ formülüne göre n hesaplandı. İncelenen maddelerin her bir indirgenme piki için en az üç tane bulk elektroliz yapılarak buradan hesaplanan n'lerin ortalaması alındı.

3.12 Difüzyon Katsayısının (*D*) Hesaplanması

İncelenen maddelerin Pt mikroelektrottaki susuz ortam çalışmalarına ait difüzyon katsayılarının hesaplanması için her maddenin, Bölüm 3.7.2'de belirtilen çözeltilerinde çalışıldı. Maddelerin ultramikro Pt elektrot yardımıyla dönüşümlü voltametri tekniğinden elde edilen sınır akımı değerleri ile kronoamperometri deneylerinden elde edilen Cottrell eğimleri kullanılarak Baranski yönteminden (Baranski *et al.* 1985) difüzyon katsayıları hesaplandı (Eşitlik 3.2). Standart referans madde ferrosen için de Bölüm 3.7.3'teki çözeltilerinde aynı deneyler yapılarak bu denklemde yer alan standartla ilgili S_s, Cottrell eğimi ve i_s, sınır akımı değerleri elde edildi.

İncelenen maddelerin asılı cıva elektrottaki susuz ortam çalışmalarına ait difüzyon katsayıları ise, Bölüm 3.7.2'de belirtilen çözeltilerinde gerçekleştirilen kronoamperometri deneylerinden elde edilen i-$t^{-1/2}$ grafiklerine ait kısa zaman aralığındaki doğru denkleminin eğiminden Cottrell eşitliğine (Eşitlik 3.3) göre hesaplandı.

$$D = \frac{D_s S_s^{\,2} i^2}{S^2 i_s^{\,2}} \tag{3.2}$$

$$i_d = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \tag{3.3}$$

Eşitlik 3.2'de yer alan D, maddenin; D_s, standart referans madde ferrosenin difüzyon katsayısı; S, maddenin; S_s, standart referans madde ferrosenin Cottrell eğimleri; i, maddenin; i_s, standart referans madde ferrosenin sınır akımı değerleridir.

3.13 Elektrot Reaksiyonunda Aktarılan Elektron Sayısının (n) Hesaplanması

İncelenen maddelerin sulu ve susuz ortamlarda aktarılan elektron sayısının bulk elektrolizle hesaplanmasında, Bölüm 3.7.5'te belirtilen çözeltiler, kronoamperometri ve ultramikroelektrotla dönüşümlü voltametri tekniğinden yararlanılarak Baranski yöntemine göre hesaplanmasında ise, Bölüm 3.7.2'de belirtilen çözeltiler kullanıldı.

Maddelerin susuz ortamda Pt mikroelektrot yüzeyindeki indirgenme reaksiyonlarına ait aktarılan elektron sayıları hem bulk elektroliz deneylerinden elde edilen yük miktarından $Q = nFN$ formülüne göre hem de kronoamperometri ve ultramikro Pt elektrotla dönüşümlü voltametri deneylerinden elde edilen Cottrell eğimleri ve sınır akımı değerleri kullanılarak Baranski ve arkadaşlarının (Baranski et al, 1985) geliştirmiş olduğu yönteme göre hesaplandı. Bu deneyler, maddelerle aynı derişimde olacak şekilde hazırlanan ferrosen çözeltilerinde de yapılarak hem maddeler hem de ferrosen için elde edilen Cottrell eğimi ve sınır akımı değerleri aşağıdaki eşitlikte (Eşitlik 3.4) yerine konarak elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayıları (n) hesaplandı.

$$n = \frac{n_s S^2 i_s C_s}{S_s{}^2 i C} \tag{3.4}$$

Bu eşitlikte n, maddenin; n_s, standart referans madde ferrosenin aktarılan elektron sayısı; S, maddenin; S_s, standart referans madde ferrosenin Cottrell eğimi; C, maddenin; C_s, standart referans madde ferrosenin derişimi; i, maddenin; i_s, standart referans madde ferrosenin sınır akımı değeridir.

Maddelerin sulu ve susuz ortamda asılı cıva elektrot yüzeyindeki indirgenme reaksiyonlarına ait aktarılan elektron sayıları 55,4 cm^2'lik bir alana sahip cıva havuzu kullanılarak bulk elektroliz deneylerinden elde edilen yük miktarından $Q = nFN$ formülüne göre hesaplandı.

3.14 Standart Heterojen Hız Sabitinin (k_s) Hesaplanması

Elektrot reaksiyonlarının heterojen hız sabitlerinin hesaplanması için maddelerin sulu ve susuz ortamlara ait Bölüm 3.7.2'de belirtilen çözeltileri kullanılarak farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları alındı. Elektrot reaksiyonunun heterojen hız sabiti, yani maddenin indirgenme reaksiyonunun standart hız sabiti Klingler-Kochi tekniği ile bulundu (Eşitlik 3.5). Farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlardan, aşağıda verilen eşitlik için gerekli olan katodik pik potansiyelleri ile pik genişliği ($E_p^k - E_{p/2}^k$) elde edildi.

$$k_s = 2{,}18\left(\frac{D\beta nFv}{RT}\right)^{1/2} \qquad \beta = 1{,}857\frac{RT}{nF(E_p^{\,k} - E_{p/2}^k)} \qquad (3.5)$$

Her bir tarama hızı için elde edilen k_s değerleri $v^{1/2}$'ye karşı grafiğe geçirilerek, grafiğin yüksek tarama hızlarında elde edilen plato bölgesinden bulunan k_s değerlerinin ortalaması alınarak elektrot reaksiyonunun heterojen hız sabiti hesaplandı.

3.15 Diferansiyel Puls Voltametri Deneylerinin Yapılışı

Her madde için sulu ve susuz ortamda gerçekleştirilen diferansiyel puls voltametri çalışmaları, Bölüm 3.7.2'de belirtilen çözeltilerde gerçekleştirildi. DPV kullanılarak yapılan derişim çalışmaları için, dönüşümlü voltametri çalışmalarında kullanılan aynı elektrokimyasal hücrede, daha önceden belirlenen potansiyel aralığında, 20 mV/s'lik tarama hızında ve 50 mV'luk puls genliği değerinde voltamogramlar alındı. Elde edilen voltamogramlardaki pik akımı ve pik potansiyelleri kaydedildi. Pik akımının derişimle ilişkisini belirlemek amacıyla, Bölüm 3.7.2'de belirtildiği şekilde hazırlanan farklı derişimlerdeki hidrazon çözeltileri için elde edilen pik akımları derişime karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrileri çizildi.

3.16 Kare Dalga Voltametri Deneylerinin Yapılışı

Maddelerin sulu ve susuz ortamdaki kare dalga voltametri çalışmaları, Bölüm 3.7.2'de belirtilen çözeltilerinde gerçekleştirildi. Dönüşümlü voltametri çalışmalarında kullanılan aynı elektrokimyasal hücrede, daha önceden belirlenen potansiyel aralığında, SWV tekniğinin en önemli parametresi olan frekansı 15 Hz değerinde, kare dalga genliğini 25 mV değerinde ve basamaklı adım yüksekliğini 4 mV değerinde sabit tutarak voltamogramlar alındı. Elde edilen voltamogramlardaki pik akımı ve pik potansiyelleri kaydedildi. Pik akımının derişimle ilişkisini belirlemek amacıyla, Bölüm 3.7.2'de belirtildiği şekilde hazırlanan farklı derişimlerdeki hidrazon çözeltileri için elde edilen pik akımları derişime karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrileri çizildi.

3.17 Elektrokimyasal Reaksiyon Mekanizmasının Belirlenmesiyle İlgili Deneylerin Yapılışı

3.17.1 Bulk elektroliz sonrası ürün analizi

Elektrokimyasal davranışı incelenen maddelerin susuz ortamda Pt mikroelektrottaki çalışmaları için Bölüm 3.7.5.'te belirtilen çözeltilerinde, uygun potansiyellerde bulk elektroliz deneyleri gerçekleştirildikten sonra oluşan çözeltideki ürün/ürünlerin analizi yapıldı. Bu amaçla, Pt mikroelektrottaki indirgenme reaksiyon mekanizmasını aydınlatmak için, bulk elektroliz sonrasında elde edilen çözeltiye 200 mL saf su ilave edildi ve indirgenme ürünü, ayırma hunisi yardımıyla toluen ile ekstrakte edildi. Özütlenen çözeltideki suyu uzaklaştırmak için $MgSO_4(k)$ ilave edilerek özüt kurutuldu. Sonra döner buharlaştırıcı yardımıyla çözücü uzaklaştırıldı ve toluen/petrol eteri/etanol/trietilamin (1/ 0,5/ 0,05/ 0,05) karışımıyla çözülerek silikajel kolondan geçirildi ve aynı çözücü karışımı ile elue edildi. Her bir eluentin çözücüsü uzaklaştırıldı.

Çözücüsü uzaklaştırılan eluentler metanolde çözüldü ve kapiler yardımıyla alınan bir miktar çözelti ile maddenin elektroliz öncesine ait metanoldeki bir miktar çözeltisi, Bölüm 3.4'te belirtilen silika jel 60 F_{254} TLC alüminyum tabakalarına alttan 1 cm

boşluk kalacak şekilde damlatıldı. Alüminyum tabakalar metanol içeren bir geliştirme tankına dik şekilde yerleştirilerek ağzı kapatıldı ve tabakanın üstünde 1 cm boşluk kalıncaya kadar çözeltinin yürümesi sağlanarak ince tabaka kromatografisi uygulandı. İnce tabaka geliştirme tankından çıkarılıp UV lambası altında kaç ürün olduğu belirlendi.

Çözücüsü uzaklaştırılan eluentlerin KBr(*k*) ile homojen bir şekilde karıştırılmasıyla hazırlanan pelletler kullanılarak, Bölüm 3.4'te belirtilen FTIR cihazıyla IR spektrumu alındı ve kaydedildi.

Asılı cıva elektrot yüzeyinde, sulu ortamda gerçekleşen indirgenme reaksiyon mekanizmasının aydınlatılması için, cıva havuzunda yapılan bulk elektroliz sonrasında elde edilen çözeltiye önce % 10-20'lik Na_2CO_3 ilave edildi. Ürün, eter fazına alındı. $MgSO_4$(k) ilave edilerek ortamda bulunabilen su uzaklaştırıldı. Çözelti buharlaştırıldıktan sonra ürünün IR spektrumu alınarak kaydedildi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, Çizelge 4.1'de verilen 4-(1-fenil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2-hidroksibenzilidenhidrazino)tiyazol (L^3), 4-(1-p-ksilil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2-hidroksibenzilidenhidrazino)tiyazol (L^4), 4-(1-mezitil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2-hidroksibenzilidenhidrazino)tiyazol (L^5), 4-(1-fenil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2-hidroksi-5-brombenzilidenhidrazino)tiyazol (L^6), 4-(1-fenil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2-hidroksi-3-metoksibenzilidenhidrazino)tiyazol (L^9), 4-(1-fenil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2,4-dihidroksibenzilidenhidrazino)tiyazol (L^{12}) hidrazon türevlerinin elektrokimyasal davranışları incelendi. Bunlardan, L^3, L^4, L^5, L^6, L^9, L^{12}'nin Pt mikroelektrotta susuz ortamda, L^3, L^6, L^9, L^{12}'nin asılı cıva elektrotta susuz ortamda ve L^3, L^4, L^5'in asılı cıva elektrotta sulu ortamda elektrokimyasal davranışları araştırıldı. Susuz ortam çözücüsü olarak N,N-dimetilformamit, sulu ortam çözücüsü olarak ise, hacimce % 70 etanol- % 30 su içeren çözücüler kullanıldı. N,N-Dimetilformamit ortamında destek elektrolit olarak 0,10 M tetrabutilamonyum tetrafloroborat ve etanol-su ortamında ise, Britton-Robinson tamponu seçildi. Elektrokimyasal davranışını incelediğimiz L^3, L^4, L^5, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin N,N-dimetilformamit ortamındaki dönüşümlü voltametri çalışmaları, aynı zamanda Au ve GC mikroelektrotları kullanılarak da yapılmak istendi. Ancak, bu elektrotlarla TBATFB/DMF sisteminde alınan dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen pik akımları oldukça düşük olduğundan incelenemedi. Bu nedenle, Pt mikroelektrodun incelenen hidrazon türevleri için en uygun çalışma elektrodu olduğu düşünüldü. Bu çalışmalardan elde edilen bulgular ve yorumlar aşağıda ayrıntılı bir şekilde verildi.

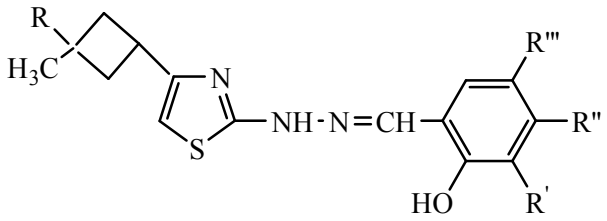
4.1 N,N-Dimetilformamit Ortamında Pt Mikroelektrotta Yapılan Elektrokimyasal Çalışmalar

4.1.1 Dönüşümlü voltametri çalışmaları

Çizelge 4.1'de verilen hidrazon türevlerinin elektrokimyasal davranışlarını incelemeden önce, TBATFB/ DMF ortamı için potansiyel penceresi belirlendi. Bu amaçla, 0,10 M

Çizelge 4.1 Elektrokimyasal davranışları incelenen hidrazon türevlerinin yapıları ve isimleri

Genel Formülleri:



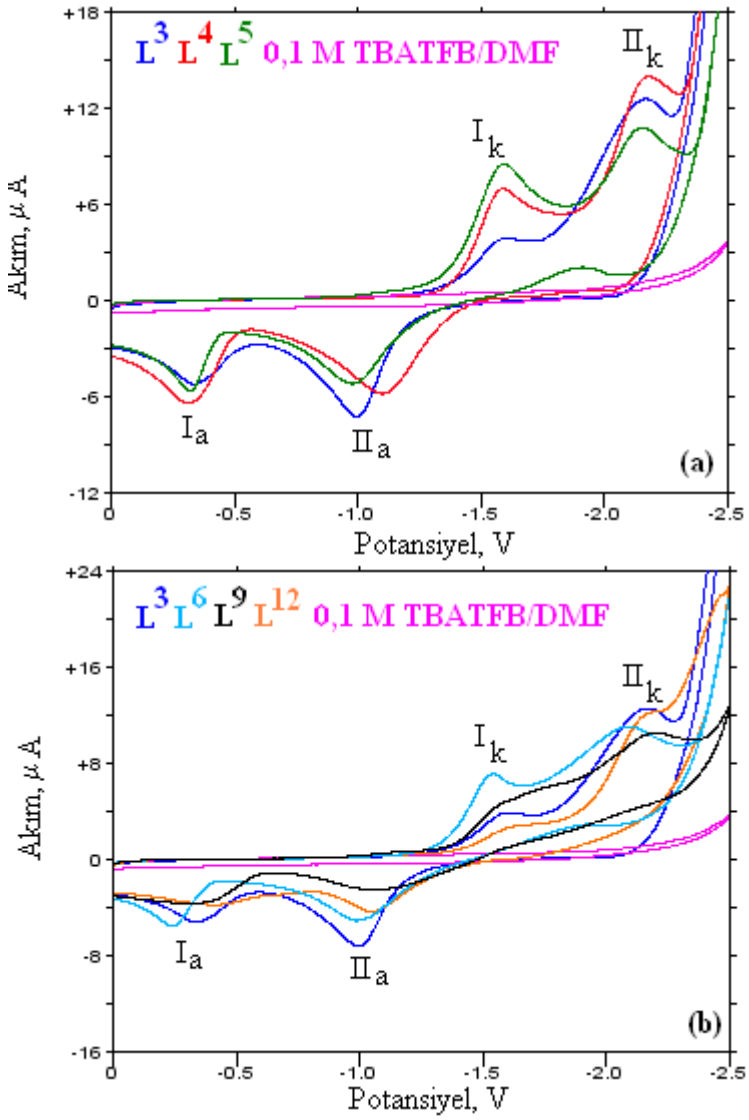
Kod	R	R'	R''	R'''	Bileşiğin Adı
L^3	benzen	H	H	H	4-(1-fenil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2-hidroksibenzilidenhidrazino)tiyazol
L^4	p-ksilen	H	H	H	4-(1-p-ksilil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2-hidroksibenzilidenhidrazino)tiyazol
L^5	mezitilen	H	H	H	4-(1-mezitil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2-hidroksibenzilidenhidrazino)tiyazol
L^6	benzen	H	H	Br	4-(1-fenil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2-hidroksi-5-brombenzilidenhidrazino)tiyazol
L^9	benzen	OCH_3	H	H	4-(1-fenil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2-hidroksi-3-metoksibenzilidenhidrazino)tiyazol
L^{12}	benzen	H	OH	H	4-(1-fenil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2,4-dihidroksibenzilidenhidrazino)tiyazol

TBATFB içeren DMF'nin dönüşümlü voltamogramı alındı ve Şekil 4.1'de verildi. Şekil 4.1'den de görüleceği gibi 0 ile -2,5 V aralığında çözücü sistemine ait herhangi bir indirgenme-yükseltgenme pikine rastlanmadı. Bu nedenle, çalışmaya uygun potansiyel penceresinin 0 - (-2,5) V olarak seçilmesine karar verildi. Farklı derişimlerde hazırlanan hidrazon çözeltilerinin voltamogramları, $5{,}0 \times 10^{-3}$ M'dan daha düşük derişimlerde incelemeye uygun piklerin elde edilemediğini gösterdi. Çizelge 4.1'deki hidrazon türevlerinin 0,10 M TBATFB/ DMF sistemindeki $5{,}0 \times 10^{-3}$ M'lık çözeltilerinin, 0,1 V/s tarama hızında, 0-(-2,5) V potansiyel aralığında, Pt mikroelektrot kullanılarak alınan dönüşümlü voltamogramları, Şekil 4.1'de çözücü sisteminin voltamogramı ile birlikte verilmektedir.

Şekil 4.1'de elektrokimyasal davranışı incelenen maddelere ait voltamogramların her birinde, iki katodik pik ve iki anodik pik görülmektedir. Ag/Ag^+ referans elektroduna karşı birinci ve ikinci katodik pik potansiyelleri sırasıyla, L^3 için -1,58 ve -2,14 V; L^4 için -1,59 ve -2,17 V; L^5 için -1,59 ve -2,16 V; L^6 için -1,53 ve -2,04 V; L^9 için -1,58 ve -2,15 V ve L^{12} için -1,64 ve -2,18 V'tur. Hidrazon türevlerinin katodik piklerine karşılık gelen geri taramadaki anodik pik potansiyelleri ise sırasıyla, L^3 için -0,33 ve -1,00 V; L^4 için -0,31 ve -1,11 V; L^5 için -0,32 ve -1,00 V; L^6 için -0,25 ve -1,03 V; L^9 için -0,31 ve -1,07 V ve L^{12} için -0,43 ve -1,11 V'tur. Çizelge 4.2'de her bir hidrazon türevi için elde edilen pik potansiyelleri verildi.

Şekilde ve çizelgede verilen anodik piklerin hangi katodik piklere ait olduğunu belirlemek amacıyla, birinci katodik pikten sonra geri tarama yapılarak dönüşümlü voltamogramları alındı; I_a'nın I_k ile ve II_a'nın da II_k ile ilişkili olduğu gözlendi.

Hidrazon türevlerinin yapısı ile indirgenme potansiyelleri arasında bir ilişki olup olmadığı, Şekil 4.1 ve Çizelge 4.2'deki veriler incelenerek araştırıldı. R grubunun benzen, *p*-ksilen ve mezitilen olduğu L^3, L^4, L^5 hidrazonlarının, katodik ve anodik pik potansiyellerinin birbirine çok yakın hatta aynı olduğu gözlendi. Bunun nedeni, bu grupların, elektrokimyasal indirgenmenin oluştuğu gruba (büyük olasılıkla bu grup -CH=N-NH-) oldukça uzak olmalarıdır.



Şekil 4.1.a. L^3, L^4, L^5, b. L^3, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin 0,10 M TBATFB/ DMF sisteminde alınan dönüşümlü voltamogramları: *C*: 5,0 × 10^{-3} M; *v*: 0,1 V/s; çalışma elektrodu: Pt mikroelektrot

R grubunun aynı yani benzen olduğu ancak R′, R″, R‴ gruplarının farklı olduğu L^3, L^6, L^9, L^{12} hidrazon türevlerinin indirgenme potansiyelleri arasında farklılıklar olduğu gözlendi. Çizelgeden de görüleceği gibi, L^3'te bu üç grup H iken, L^6'da R‴ = Br; L^9'da R′ = OCH_3 ve L^{12}'de R″ = OH'dır. Bu sübstitüentlerin indüktif ve rezonans etksiyle -CH=N-NH- grubunun elektron yoğunluğu üzerine etkisinin olacağı açıktır. Bu sübstitüentlerin -CH=N-NH- grubuna yaptıkları elektronik etkiler, Şekil 4.2- 4'te verilmektedir.

Çizelge 4.2 0,10 M TBATFB/DMF ortamında, Pt mikroelektrotta, 5,0 × 10^{-3} M L^3, L^4, L^5, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin tarama hızına göre değişimi

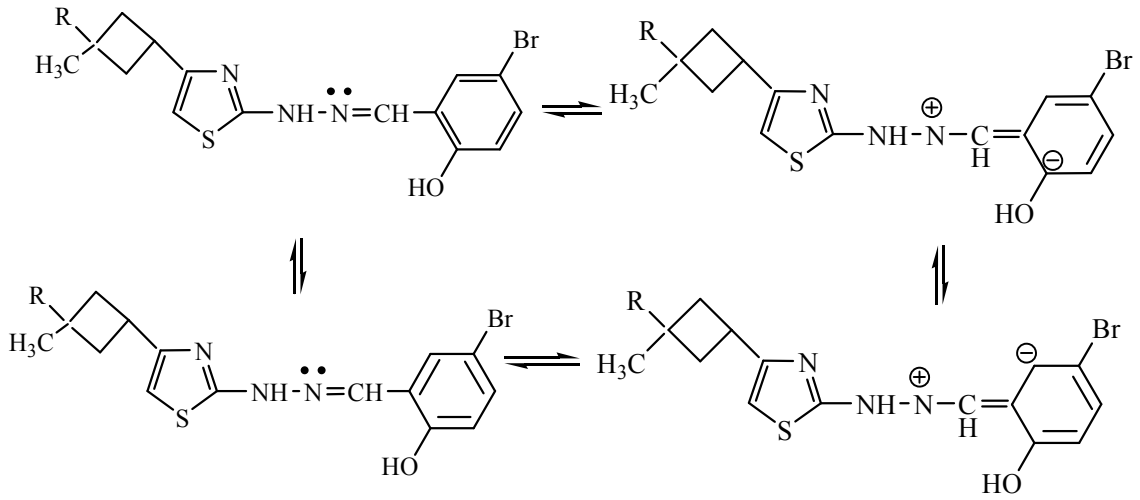
L^3				
***v*, V/s**	$E_{p_1}^{k}$, V	$E_{p_1}^{a}$, V	$E_{p_2}^{k}$, V	$E_{p_2}^{a}$, V
0,1	-1,59	-0,33	-2,17	-1,00
0,5	-1,64	-0,29	-2,26	-0,92
1,0	-1,68	-0,28	-2,37	-0,89
L^4				
***v*, V/s**	$E_{p_1}^{k}$, V	$E_{p_1}^{a}$, V	$E_{p_2}^{k}$, V	$E_{p_2}^{a}$, V
0,1	-1,59	-0,31	-2,17	-1,11
0,5	-1,64	-0,28	-2,34	-1,01
1,0	-1,67	-0,26	-2,45	-0,89
L^5				
***v*, V/s**	$E_{p_1}^{k}$, V	$E_{p_1}^{a}$, V	$E_{p_2}^{k}$, V	$E_{p_2}^{a}$, V
0,1	-1,59	-0,32	-2,16	-1,00
0,5	-1,71	-0,29	-2,26	-0,89
1,0	-1,73	-0,27	-2,35	-0,85
L^6				
***v*, V/s**	$E_{p_1}^{k}$, V	$E_{p_1}^{a}$, V	$E_{p_2}^{k}$, V	$E_{p_2}^{a}$, V
0,1	-1,53	-0,25	-2,04	-1,03
0,5	-1,69	-0,20	-2,20	-0,93
1,0	-1,72	-0,18	-2,25	-0,89
L^9				
***v*, V/s**	$E_{p_1}^{k}$, V	$E_{p_1}^{a}$, V	$E_{p_2}^{k}$, V	$E_{p_2}^{a}$, V
0,1	-1,58	-0,31	-2,15	-1,07
0,5	-1,71	-0,25	-2,35	-0,89
1,0	-1,73	-0,24	-2,39	-0,87
L^{12}				
***v*, V/s**	$E_{p_1}^{k}$, V	$E_{p_1}^{a}$, V	$E_{p_2}^{k}$, V	$E_{p_2}^{a}$, V
0,1	-1,64	-0,43	-2,18	-1,11
0,5	-1,66	-0,39	-2,25	-0,99
1,0	-1,68	-0,37	-2,28	-0,92

R′, R″, R‴'nün H ve R'nin benzen olduğu L^3 ile R′, R‴'nün H, R‴'nün -Br ve R'nin benzen olduğu L^6 ele alındığında, yapıya sübstitüent olarak bromun (-Br) girmesinin, indüktif etki yoluyla -CH=N-NH- grubunun elektronca fakirleşmesine sebep olduğu (Şekil 4.2), indirgenmenin kolaylaştığı ve bu nedenle L^6'nın L^3'e göre daha pozitif bir potansiyelde indirgendiği gözlendi.

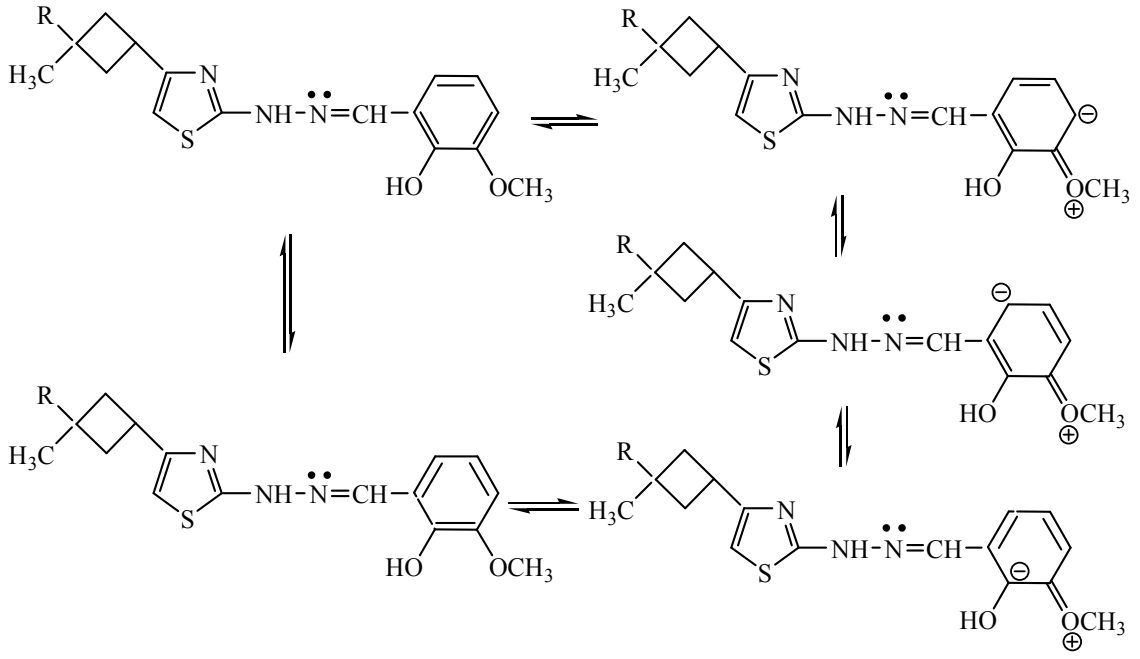
Aynı şekilde, R′, R″, R‴'nün H ve R'nin benzen olduğu L^3 ile R‴, R‴'nün H, R'nün $–OCH_3$ ve R'nin benzen olduğu L^9 karşılaştırıldığında, yapıya sübstitüent olarak metoksi ($-OCH_3$) grubunun girmesi, -CH=N-NH- grubunun elektron yoğunluğunu önemli ölçüde değiştirmediği görülmektedir (Şekil 4.3). Bu nedenle, L^9'a ait indirgenme potansiyelleri L^3'ün indirgenme potansiyelleri ile hemen hemen aynıdır. Ancak, çok az (± 0,01- 0,02 V) pozitife kaydığı yani indirgenmenin biraz da olsa kolaylaştığı görüldü.

R′, R″, R‴'nün H ve R'nin benzen olduğu L^3 ile R‴, R'nün H, R″'nün -OH ve R'nin benzen olduğu L^{12} karşılaştırıldığında ise, sübstitüent olarak para konumunda, hidroksil (-OH) grubunun yapıya girmesinin, rezonans etkisiyle -CH=N-NH- grubunun elektron yoğunluğunun artmasına (Şekil 4.4), indirgenmenin L^3, L^6, ve L^9'a göre daha da zorlaşmasına ve katodik pik potansiyelinin daha negatif olmasına neden olduğu sonucu çıkarıldı.

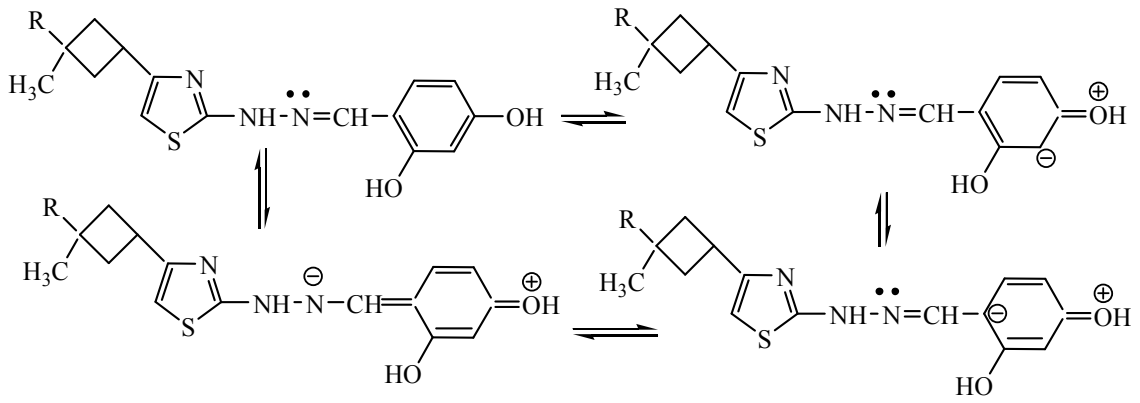
Şekil 4.1'deki voltamogramlar, incelenen altı adet hidrazon türevinin elektrokimyasal davranışlarının birbirinin aynısı olduğunu düşündürmektedir. Elektrokimyasal indirgenme reaksiyonlarının tersinir, yarı-tersinir veya tersinmez olduğuna karar vermek için de bu voltamogramlardan yararlanabiliriz. Bu amaçla, her bir hidrazon türevi için birinci ve ikinci indirgenme piklerinden sonra geri tarama yapıldı. Hidrazonların birinci indirgenme pikinden (I_k) sonra geri tarama yapıldığında voltamogramlarda I_a, ikinci indirgenme pikinden (II_k) sonra geri tarama yapıldığında ise, II_a pikleri elde edildi. Şekil 4.5'te L^3'e ait voltamogramlar örnek olarak verildi. Diğer hidrazon türevlerinin de benzer davranış gösterdiği belirlendi. Şekil 4.5'ten de görüldüğü gibi, bütün hidrazon türevlerinde gözlenen katodik ve anodik pik potansiyelleri arasındaki fark oldukça büyüktür (>1,00 V).



Şekil 4.2 L^6 maddesine sübstitüentin indüktif ve rezonans etkileri

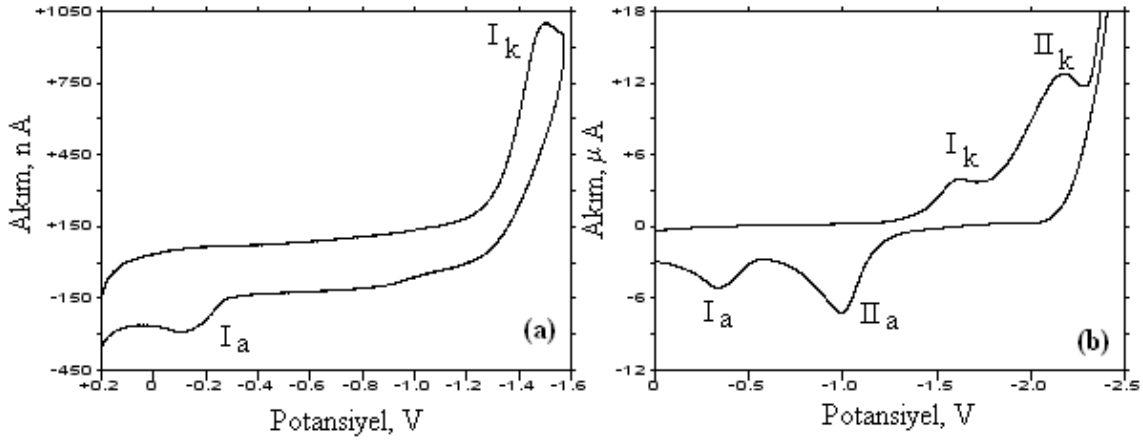


Şekil 4.3 L^9 maddesine sübstitüentin indüktif ve rezonans etkileri



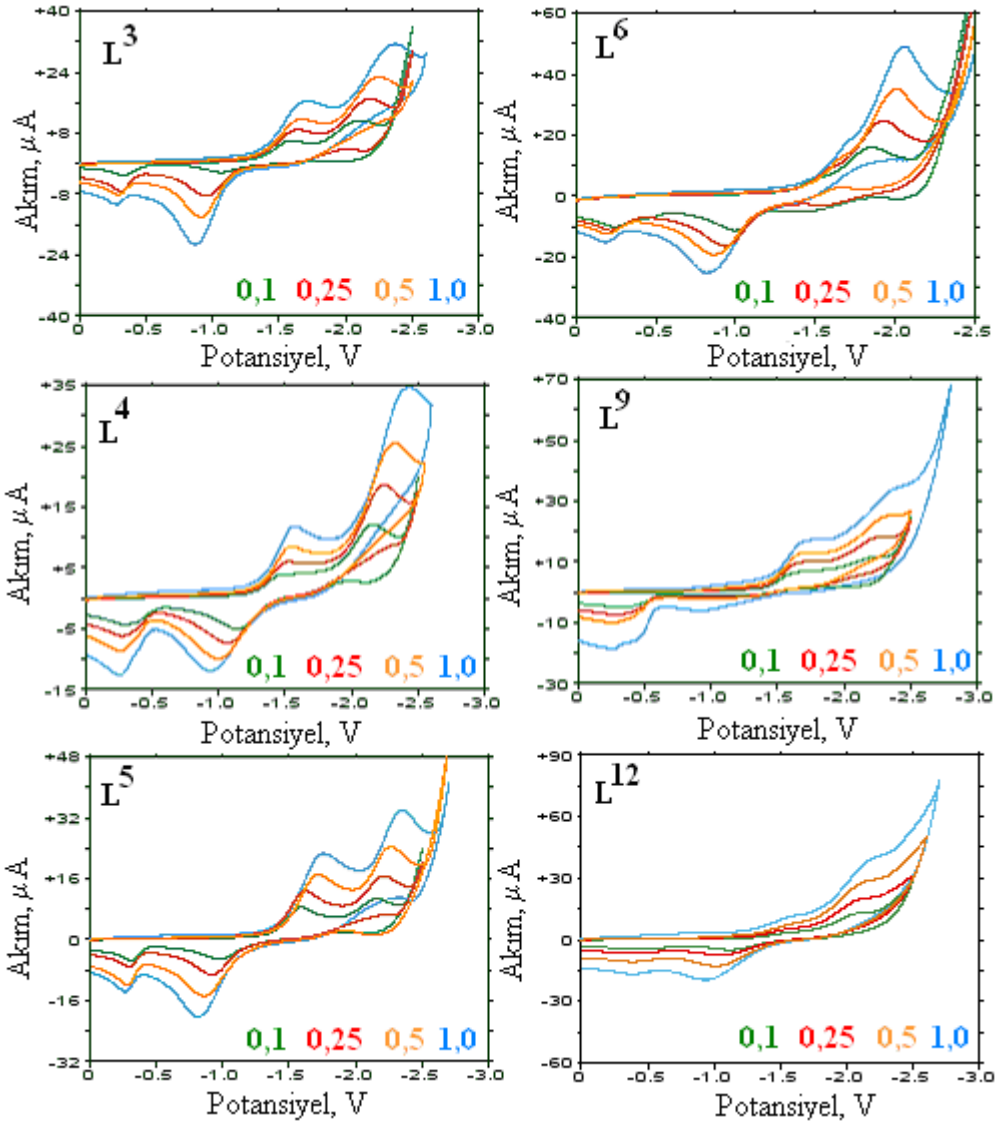
Şekil 4.4 L^{12} maddesine sübstitüentin indüktif ve rezonans etkileri

Voltamogramlardan görüldüğü gibi anodik piklerin katodik piklerden oldukça uzak olması bu piklerin maddenin kendisine ait olmadığını, gerçekleşen bir kimyasal olay sonrasında oluşan ürüne ait olabileceğini ve bu nedenle de, indirgenmenin tersinir olmadığını düşündürdü. Ayrıca, farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltametri deneylerinden elde edilen voltamogramlardan yararlanılarak da bu düşüncemiz doğrulandı (Şekil 4.6). Şekil 4.6 ve Çizelge 4. 2'den görüldüğü gibi, $5{,}0 \times 10^{-3}$ M L^3, L^4, L^5, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin, 0,10 M TBATFB/ DMF sisteminde, Pt mikroelektrotta, 0,01-50 V/s arasındaki farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarında, tarama hızı arttıkça pik potansiyellerinin daha negatife kaydığı gözlendi.

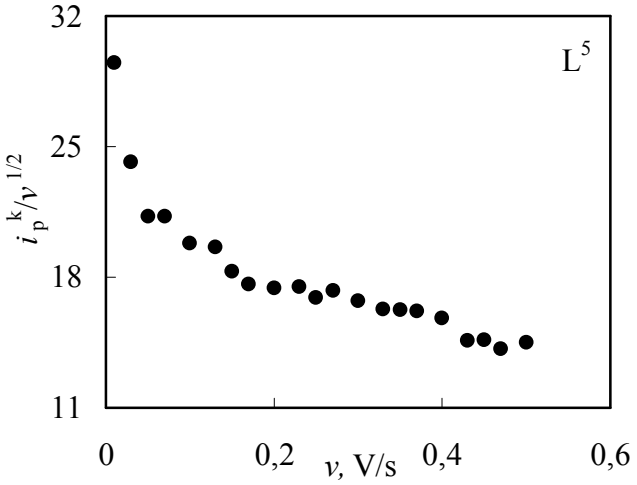


Şekil 4.5 L^3 maddesinin 0,10 M TBATFB/ DMF sisteminde 0,1 V/s tarama hızında: a. birinci indirgenme pikinden sonra geri taramada alınan dönüşümlü voltamogramı, b. 0-(2,5) V aralığındaki dönüşümlü voltamogramı: *C*: $5{,}0 \times 10^{-3}$ M; çalışma elektrodu: Pt mikroelektrot

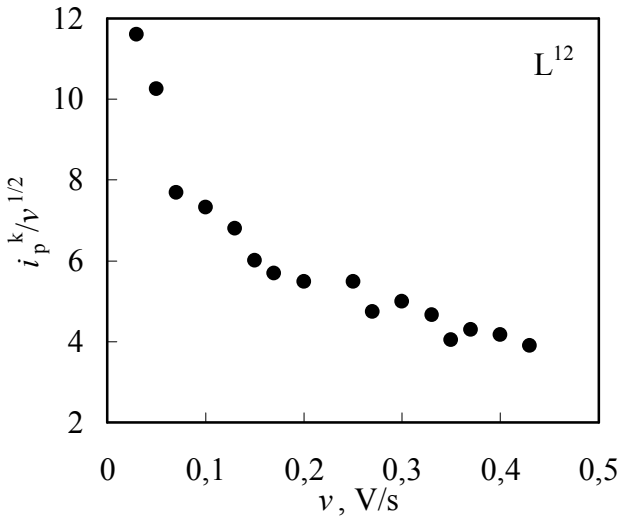
E_p^k'lerin yüksek tarama hızlarında negatife kayması (Çizelge 4.2) kriteri de sistemin tersinmezliğinin bir göstergesidir (Nicholson and Shain 1964, Greef *et al.* 1990, Bard and Faulkner 2001). İlave olarak, bu maddelere ait indirgenme reaksiyonlarının tersinir olmaması, $i_p^k/v^{1/2}$ akım fonksiyonunun tarama hızıyla (v) değişimi incelenerek de doğrulandı. L^5 ve L^{12} maddelerinin $i_p^k/v^{1/2}$ - v grafikleri örnek olarak verildi (Şekil 4.7-8). Şekilden görüldüğü gibi, akım fonksiyonunun tarama hızıyla azalma göstererek değişmesi sistemin tersinir olmadığının bir göstergesidir. Ayrıca, bu durum moleküle elektron aktarım basamağından sonra bir kimyasal olayın da oluştuğunu desteklemektedir.



Şekil 4.6 L^3, L^4, L^5, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin 0,10 M TBATFB/ DMF sisteminde 0,1; 0,25; 0,5; 1 V/s'lik tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları: C: $5{,}0 \times 10^{-3}$ M; çalışma elektrodu: Pt mikroelektrot



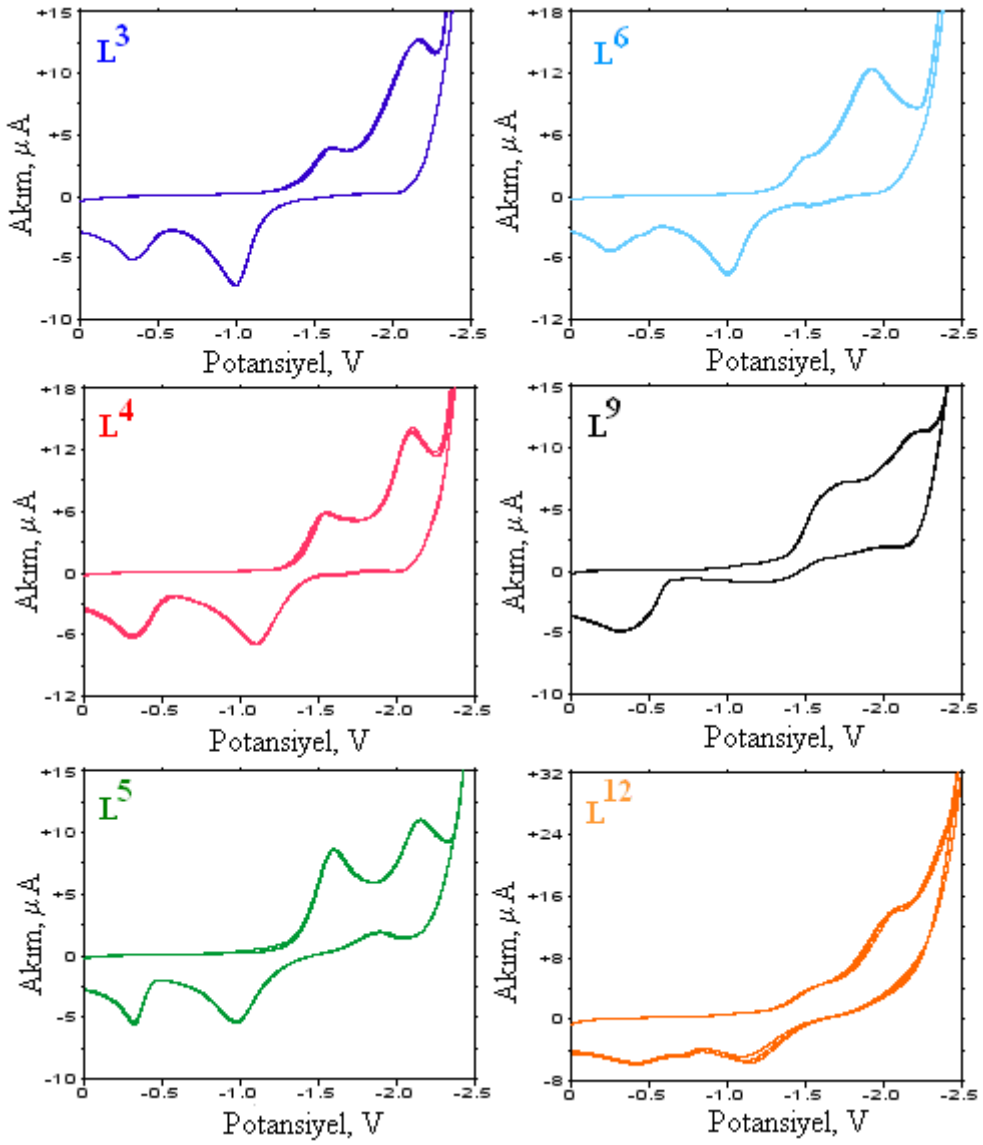
Şekil 4.7 L^5 maddesinin $i_p^k/v^{1/2}$ akım fonksiyonunun tarama hızıyla (v) değişimi



Şekil 4.8 L^{12} maddesinin $i_p^k/v^{1/2}$ akım fonksiyonunun tarama hızıyla (v) değişimi

4.1.1.1 Piklerin tekrarlanabilirliğinin incelenmesi

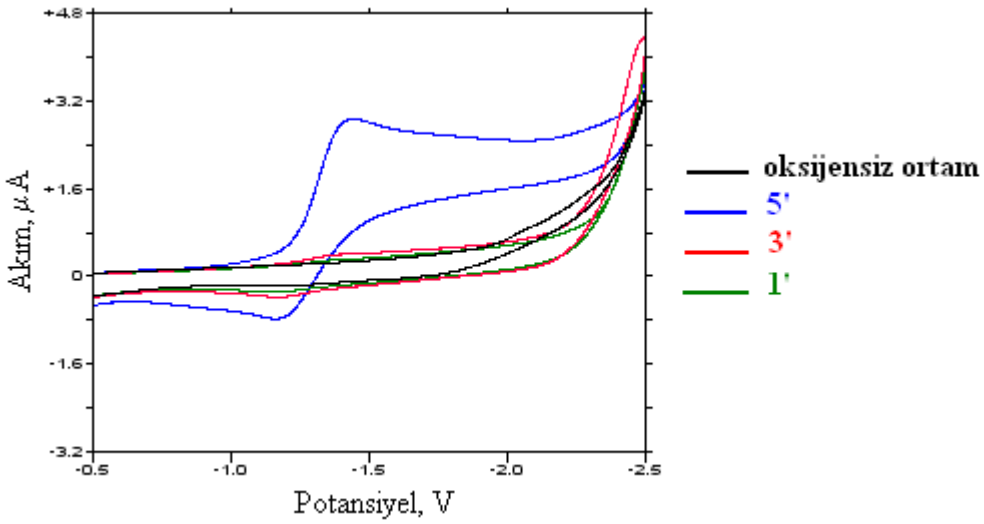
İncelenen hidrazon türevlerinin dönüşümlü voltamogramlarının tekrarlanabilir olup olmadığının anlaşılması, aynı çözeltide ard arda alınan voltamogramların çakıştırılmasıyla belirlendi. Bu amaçla, L^3, L^4, L^5, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin 0,10 M TBATFB/ DMF sisteminde her bir taramadan önce 10 dakika argon gazı geçirilerek dönüşümlü voltamogramları alındı (Şekil 4.9). Her taramadan önce 10 dakika argon gazı geçirildiği takdirde piklerin tekrarlanabildiği, argon gazı geçirilmezse tekrarlanabilir piklerin elde edilemediği gözlendi.



Şekil 4.9 L^3, L^4, L^5, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin 0,10 M TBATFB/ DMF sisteminde her taramadan önce 10 dakika argon gazı geçirilerek alınan üç dönüşümlü voltamogramı: *C*: 5,0 × 10^{-3} M; *v*: 0,1 V/s; çalışma elektrodu: Pt mikroelektrot

Yapılan ilave çalışmalarla, ard arda alınan voltamogramlarda farklılıkların meydana gelmesinin ve birinci indirgenme pikinin kaybolmasının nedenleri araştırıldı. Bu durumun sisteme havadan az da olsa oksijenin girmesinden mi yoksa indirgenmiş olan maddenin elektrot yüzeyini kapatmasından mı kaynaklandığı incelendi. Bu amaçla, elektrokimyasal hücreye bir manyetik karıştırıcı eklendi ve 10 dakika argon gazı geçirildikten sonra hem çözücü sisteminin hem de hidrazonların (voltamogram 1) voltamogramları kaydedildi. Aynı hidrazon çözeltilerinin voltamogramları

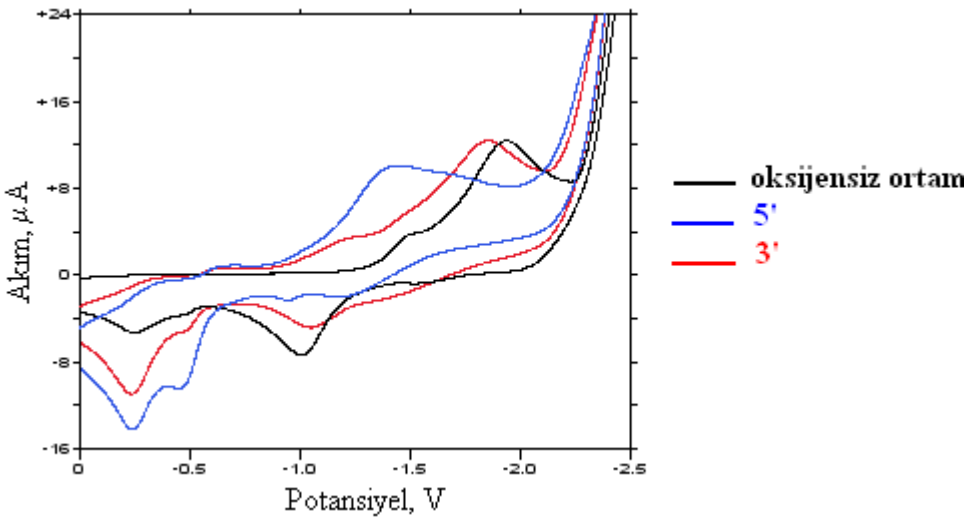
(voltamogram 2) tekrar alındığında, zaten akımı çok düşük olan birinci indirgenme pikinin belirginliğinin azaldığı gözlendi. Elektrot yüzeyinde indirgenmiş maddenin çözeltiye difüzyonunu kolaylaştırmak için manyetik karıştırıcı ile çözeltiler bir süre karıştırıldı ve tekrar voltamogramları (voltamogram 3) alındı. Bu voltamogramların da voltamogram 2 ile aynı olduğu görüldü. Bu durum bize voltamogramlardaki bu değişmenin ortama giren oksijenden kaynaklanmış olabileceğini düşündürdü. Bunu kanıtlayabilmek için, incelenen çözücü sisteminde oksijenin indirgenme pikini belirlemek amacıyla destek elektrolit ortamından oksijen geçirilerek voltamogram kaydedildi (Şekil 4.10).



Şekil 4.10 TBATFB/ DMF sistemine 1, 3 ve 5 dakika oksijen girmesine izin verilerek alınan dönüşümlü voltamogramlarda oksijenin etkisi

Şekilden de görüldüğü gibi, oksijenin indirgenme pikinin hidrazon türevlerinin birinci indirgenme pikleriyle hemen hemen aynı potansiyel bölgesinde olduğu belirlendi ve birinci pikin kaybolma nedeninin, ortama giren oksijenin indirgenme pikinin, akımı düşük olan hidrazon türevlerine ait birinci indirgenme pikini kapattığı yorumu yapıldı. Bunu desteklemek için elektrokimyasal hücreye belirli zaman aralıklarıyla oksijen girmesine izin verildi ve oksijene ait olan indirgenme pikinin zamanla belirgin hale geldiği görüldü. L^6 maddesi için oksijenin etkisini gösteren voltamogramlar Şekil 4.11'de verildi. Bu nedenle, hidrazon türevlerinin veya oksijenin indirgenme piki civarında düşük akımlı indirgenme piki veren maddelerin de voltamogramları ard arda

alınırken bile, taramalar arasında ortamdan belli bir süre inert bir gaz geçirilmesi gerektiği sonucuna varıldı.

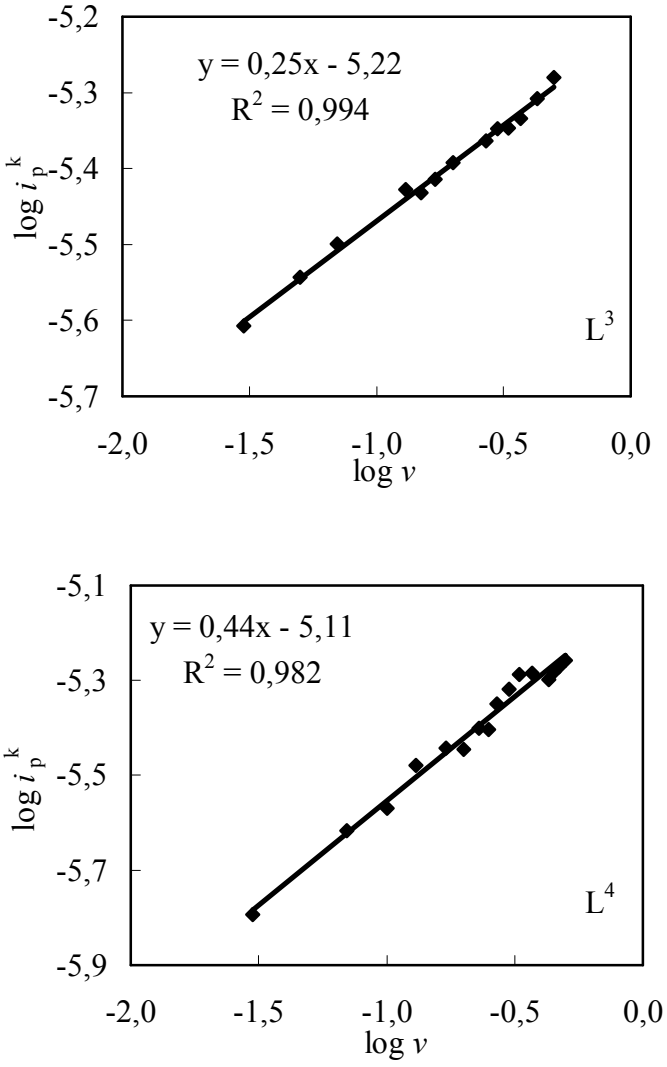


Şekil 4.11 L^6 maddesinin, sisteme 3 ve 5 dakika oksijen girmesine izin verilerek alınan dönüşümlü voltamogramlarına oksijenin etkisi: C: 5,0 × 10^{-3} M; v: 0,1 V/s; çalışma elektrodu: Pt mikroelektrot

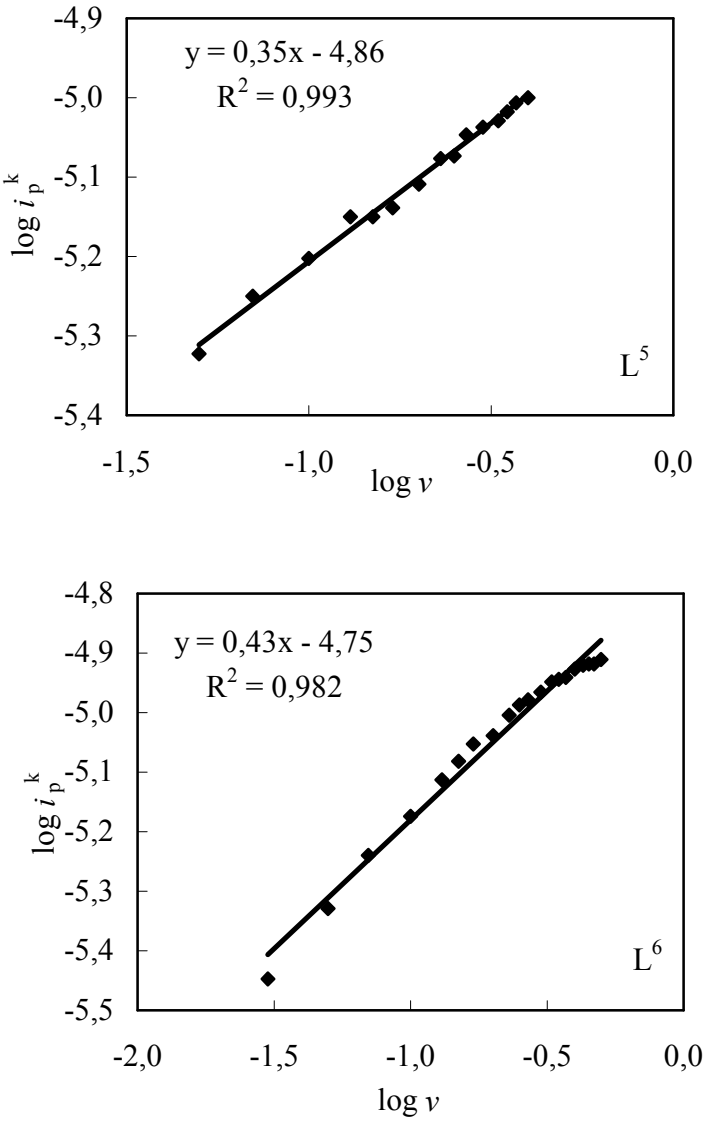
4.1.1.2 Maddelerin adsorpsiyon özellikleri

Büyük moleküllü organik maddelerin önemli bir kısmı, elektrot yüzeyine adsorbe olur ve bu moleküllerin elektrot yüzeyine adsorbe olması elektrot reaksiyonlarını önemli ölçüde etkilemektedir. Çeşitli voltametrik teknikler için geliştirilmiş olan difüzyon eşitlikleri ise, adsorpsiyon olayı söz konusu olduğunda geçerli olmaz. Bu nedenle, maddelerin, elektrot yüzeyine adsorplanıp adsorplanmadığının belirlenmesi gerekir. Bu amaçla kullanılan en önemli elektrokimyasal yöntemlerden biri, dönüşümlü voltametridir. İncelenen hidrazon türevlerinin elektrot yüzeyine kuvvetli adsorplandığını anlamanın en kolay yolu, indirgenme pikinden daha negatif veya daha pozitif potansiyellerde farklı bir pikin gözlenmesidir. İncelenen hidrazon türevlerinin hiçbirinin dönüşümlü voltamogramlarında bir ön pik veya arka pike rastlanmaması elektrot reaksiyonunda kuvvetli adsorpsiyon olayının önemli olmadığını gösterdi. Ayrıca, adsorpsiyonun olup olmadığı, incelenen maddelerin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları alınarak pik akımlarının tarama hızıyla değişiminden yararlanılarak da incelendi. Bu amaçla, log i_p^k- log v grafikleri çizildi. Bilindiği gibi, difüzyon dikkate

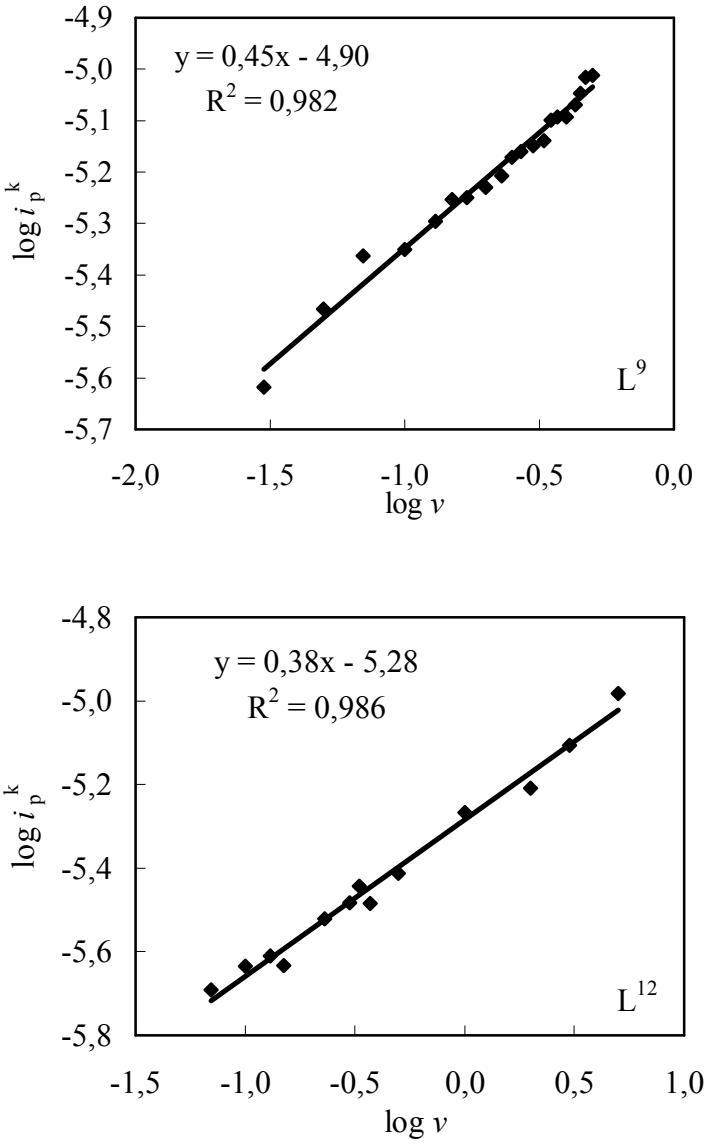
alınarak türetilen ve dönüşümlü voltamogramdaki pik akımını veren Randless-Sevcik eşitliğinden, log i_p^k ve log v arasında, eğimi 0,5 olan bir doğru elde edilir. Maddenin elektrot yüzeyinde adsorpsiyonu söz konusu ise, bu bağıntıdan ve dolayısıyla 0,5'den sapmalar meydana gelir ve genellikle bu durumda grafiklerin eğimi 0,5'den büyük olur (Bard and Faulkner 2001). İncelenen hidrazon türevleri için elde edilen log i_p^k- log v grafiklerinin eğimlerinin 0,5'den büyük olmaması da maddelerin elektrot yüzeyine zayıf da olsa adsorbe olmadıklarını gösterdi (Şekil 4.12- 4.14).



Şekil 4.12 L^3, L^4 maddelerinin Pt mikroelektrotta farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogamlarından elde edilen log i_p^k- log v grafiği (C: 5,0 × 10^{-3} M)



Şekil 4.13 L^5, L^6 maddelerinin Pt mikroelektrotta farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogamlarından elde edilen log i_p^k- log v grafiği (C: 5,0 × 10^{-3} M)



Şekil 4.14 L^9, L^{12} maddelerinin Pt mikroelektrotta farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogamlarından elde edilen log i_p^k- log v grafiği (C: 5,0 × 10^{-3} M)

Ayrıca, adsorpsiyonun hem nicel hem de nitel olarak incelenmesini sağlayan bir başka elektrokimyasal yöntem de kronokulometridir (Anson 1966). Bu amaçla, maddelerin indirgenme pik potansiyelleri için belirlenen aralıklarda destek elektrolit çözeltisine de kronokulometri uygulandı. Hem maddeler hem de destek elektrolit çözeltisi için Anson grafikleri (Q-$t^{1/2}$) elde edildi. Bu grafiklerin kesim noktalarından elde edilen Q

değerlerinin aynı mertebede olması ve bunlardan yararlanılarak Eşitlik 3.1'e göre hesaplanan adsorplanan madde miktarı (Γ) değerlerinin çok küçük olması, nicel olarak da hidrazonların Pt elektrot yüzeyine adsorplanmadıklarının bir göstergesidir. Çizelge 4.3'te her bir madde için dört farklı deneyden elde edilen Q-$t^{1/2}$ grafiklerinin kesim noktaları ve hesaplanan Γ değerleri görülmektedir.

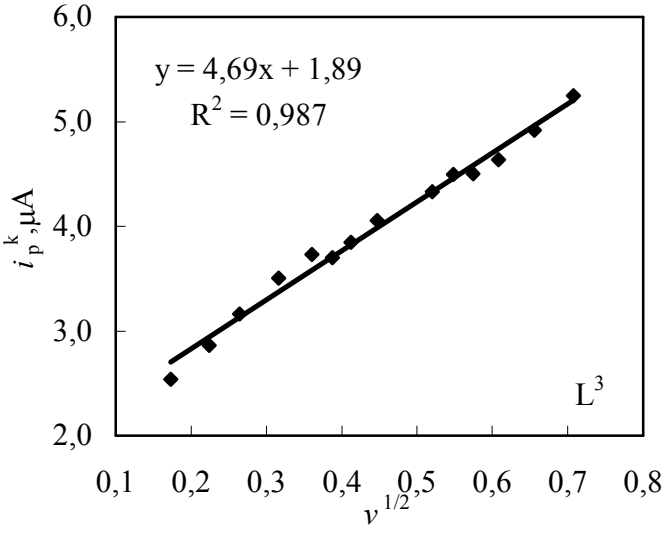
Çizelge 4.3 $5{,}0 \times 10^{-3}$ M hidrazon türevlerinin Pt mikroelektrotta CC tekniği kullanılarak elde edilen adsorpsiyon parametreleri[b]

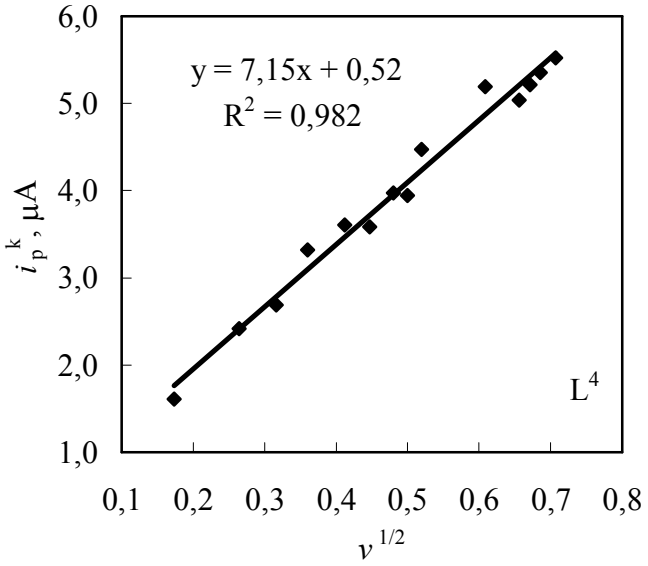
Madde	$Q_{t=0}$ **(C)**	Q_{dl} **(C)**	Q_{Ads} **(C)**	**Γ(mol/cm^2)**
L^3	$3{,}79 \times 10^{-6}$	$6{,}14 \times 10^{-7}$	$3{,}18 \times 10^{-6}$	$1{,}41 \times 10^{-10}$
	$\pm\ 0{,}26 \times 10^{-6}$	$\pm\ 0{,}46 \times 10^{-7}$	$\pm\ 0{,}28 \times 10^{-6}$	$\pm\ 0{,}07 \times 10^{-10}$
L^4	$3{,}10 \times 10^{-6}$	$2{,}88 \times 10^{-7}$	$2{,}82 \times 10^{-6}$	$1{,}21 \times 10^{-10}$
	$\pm\ 0{,}04 \times 10^{-6}$	$\pm\ 0{,}12 \times 10^{-7}$	$\pm\ 0{,}15 \times 10^{-6}$	$\pm\ 0{,}07 \times 10^{-10}$
L^5	$3{,}35 \times 10^{-6}$	$4{,}03 \times 10^{-7}$	$2{,}95 \times 10^{-6}$	$1{,}27 \times 10^{-10}$
	$\pm\ 0{,}23 \times 10^{-6}$	$\pm\ 0{,}72 \times 10^{-7}$	$\pm\ 0{,}29 \times 10^{-6}$	$\pm\ 0{,}13 \times 10^{-10}$
L^6	$2{,}88 \times 10^{-6}$	$4{,}50 \times 10^{-7}$	$2{,}44 \times 10^{-6}$	$1{,}05 \times 10^{-10}$
	$\pm\ 0{,}05 \times 10^{-6}$	$\pm\ 0{,}41 \times 10^{-7}$	$\pm\ 0{,}01 \times 10^{-6}$	$\pm\ 0{,}01 \times 10^{-10}$
L^9	$1{,}57 \times 10^{-6}$	$1{,}54 \times 10^{-7}$	$1{,}41 \times 10^{-6}$	$1{,}82 \times 10^{-10}$
	$\pm\ 0{,}14 \times 10^{-6}$	$\pm\ 0{,}15 \times 10^{-7}$	$\pm\ 0{,}15 \times 10^{-6}$	$\pm\ 0{,}20 \times 10^{-10}$
L^{12}	$1{,}54 \times 10^{-6}$	$1{,}44 \times 10^{-7}$	$1{,}40 \times 10^{-6}$	$1{,}81 \times 10^{-10}$
	$\pm\ 0{,}09 \times 10^{-6}$	$\pm\ 0{,}62 \times 10^{-7}$	$\pm\ 0{,}13 \times 10^{-6}$	$\pm\ 0{,}16 \times 10^{-10}$

[b] Dört deney için hesaplanan standart sapma

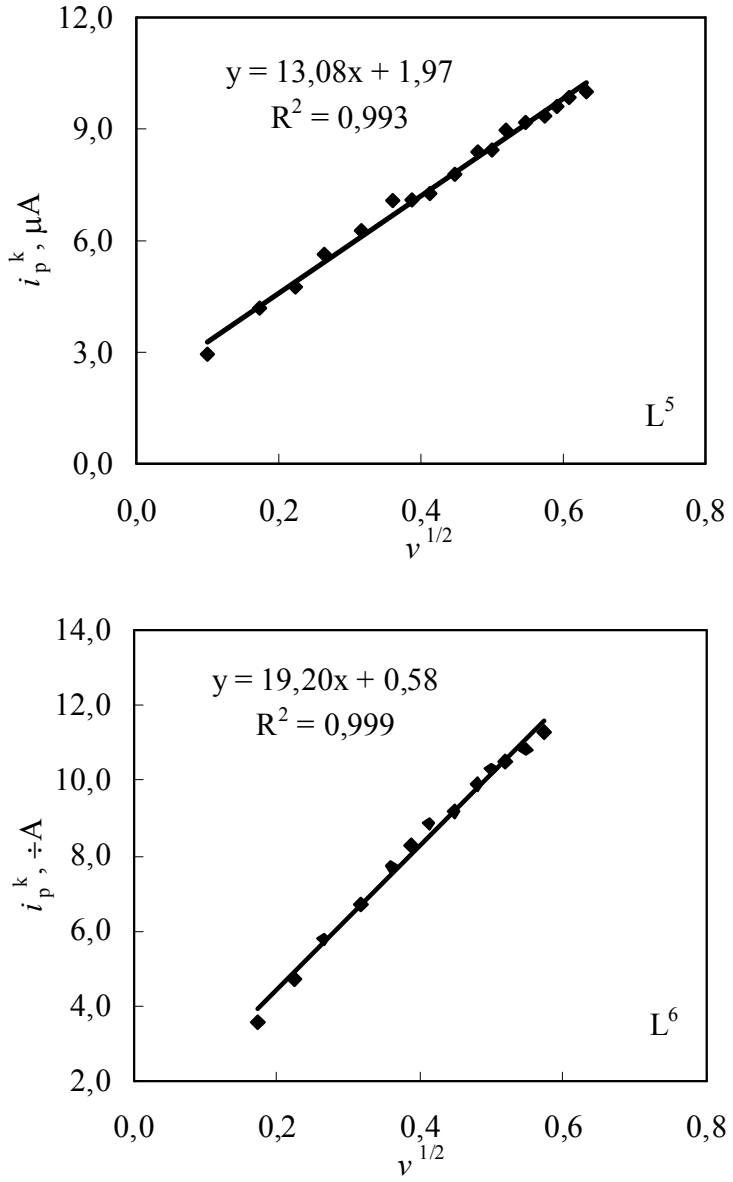
Bu nedenle, elektrot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonların adsorpsiyon kontrollü olmadığı söylenebilir. Ayrıca, incelenen hidrazon türevlerinin farklı tarama hızlarında

alınan dönüşümlü voltamogramlarından yararlanarak i_p^k- $v^{1/2}$ grafikleri çizildi. Grafiklerin doğrusal olması elektrot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonların difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Şekil 4.15- 4.17), (Wang 2000, Bard and Faulkner 2001, Lund 2001).

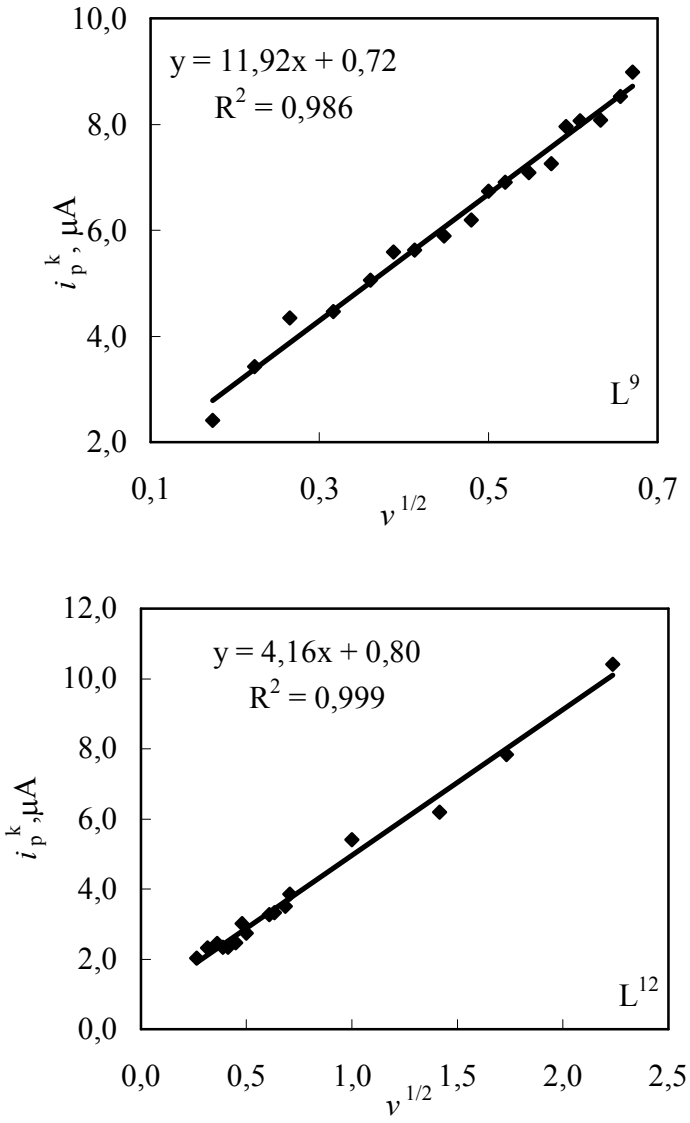




Şekil 4.15 L^3, L^4 maddelerinin Pt mikroelektrotta farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogamlarından elde edilen i_p^k- $v^{1/2}$ grafiği (C: $5{,}0 \times 10^{-3}$ M)



Şekil 4.16 L^5, L^6 maddelerinin Pt mikroelektrotta farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogamlarından elde edilen i_p^k- $v^{1/2}$ grafiği (C: 5,0 × 10^{-3} M)



Şekil 4.17 L^9, L^{12} maddelerinin Pt mikroelektrotta farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogamlarından elde edilen i_p^k- $v^{1/2}$ grafiği (C: 5,0 × 10^{-3} M)

4.1.2 Elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayıları (n), difüzyon katsayıları (D) ve elektrot reaksiyonlarının heterojen hız sabitleri (k_s)

İncelenen hidrazon türevlerinin elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayıları Bölüm 3.13'te, difüzyon katsayıları Bölüm 3.12'de, ve elektrot reaksiyonlarının heterojen hız sabitleri Bölüm 3.14'te anlatıldığı gibi hesaplandı. Elde edilen veriler Çizelge 4.4'te verildi.

4.1.2.1 Aktarılan elektron sayılarının (*n*) sabit potansiyelli kulometriyle (BE) bulunması

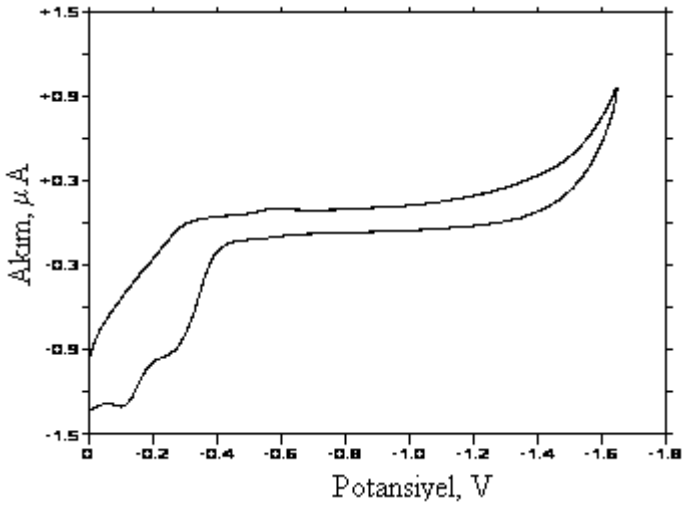
Bir maddenin elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal reaksiyon mekanizmasını belirlemede kullanılan en önemli deneysel veri, her bir indirgenme basamağında aktarılan elektron sayılarıdır. Bu amaçla kullanılan çeşitli elektrokimyasal yöntem mevcuttur. Bunlardan biri, sabit potansiyelli kulometri yöntemidir. Bu yöntemler kullanılarak incelenen bütün hidrazon türevlerine ait aktarılan elektron sayılarını bulmak için gerekli potansiyelleri belirlemek amacıyla, Şekil 4.1'de verilen voltamogramlardan yararlanıldı. Şekil 4.1'den de görüldüğü gibi, incelenen bütün hidrazon türevlerinin dönüşümlü voltamogramları birbirine çok benzemektedir. Bu da, maddelerin indirgenme reaksiyonlarının elektrokimyasal basamağında, mol başına aynı sayıda elektronun yer alabileceğini düşündürdü.

Bulk elektrolizin yapılacağı uygun potansiyel değeri, pikin tamamlandığı ve yeni bir pikin gözlenmediği bölgeden seçildi. Şekil 3.3'te belirtilen düzenek kullanılarak ve gerekli elektrotlar yerleştirilerek üçlü elektrot sistemi kuruldu. Her hidrazon için tartılan miktarlar kaydedilerek hazırlanan 75,0 mL'lik çözeltilere bir magnet kondu. Sistemden 10 dakika argon gazı geçirildikten sonra deney boyunca karıştırılan çözeltilerdeki renk değişimleri gözlendi. Hem her pik için uygun potansiyel değeri verilerek ayrı ayrı; hem de toplam elektron sayısını bulmak için en negatif potansiyel değeri kullanılarak bulk elektroliz yapıldı. Elektroliz, tüm maddeler için 1 saat 8 dakika içinde tamamlandı. Bu süre içerisinde renk değişiminin tamamlandığı andaki elektrik yükünden yararlanılarak, $Q = nFN$ eşitliğine göre aktarılan elektron sayıları hesaplandı ve bu değerler Çizelge 4.4'te verildi. L^3, L^4, L^5, L^6 için bulk elektroliz sırasında, başlangıçta sarı olan çözelti renklerinin sarıdan turuncuya değişerek zamanla koyulaşmaya devam edip en son kahverengi olduğu gözlendi. L^9 ve L^{12} için, başlangıçta turuncu olan çözelti renginin giderek koyulaşıp kahverengi olduğu gözlendi.

Çizelge 4.4 N,N-Dimetilformamitte 0,10 M TBATFB ortamında incelenen hidrazonların Pt mikroelektrot için hesaplanan difüzyon katsayıları, aktarılan elektron sayıları, heterojen hız sabiti ve bulk elektroliz sonuçları [a]

Madde	UME tekniği ile mol başına elektron sayısı (n)		BE ile hesaplanan elektron sayısı (n)		BE ile hesaplanan toplam elektron sayısı (n_T)	Difüzyon katsayısı (D), cm^2/s $D \pm ts/\sqrt{N}$	Standart hız sabiti (k_s), cm/s $k_s \pm ts/\sqrt{N}$
	1. pik	2. pik	1. pik	2. pik			
L^3	2,01 ± 0,07	0,93 ± 0,01	1,98 ± 0,03	1,00 ± 0,30	3,13 ± 0,17	$3,28 \times 10^{-6} \pm 0,02 \times 10^{-6}$	$1,35 \times 10^{-5} \pm 0,65 \times 10^{-5}$
L^4	-	1,29 ± 0,06	1,92 ± 0,10	1,10 ± 0,22	2,63 ± 0,11	$3,22 \times 10^{-6} \pm 0,76 \times 10^{-6}$	$1,18 \times 10^{-5} \pm 0,14 \times 10^{-5}$
L^5	2,04 ± 0,10	0,75 ± 0,17	2,06 ± 0,01	0,87 ± 0,03	3,10 ± 0,10	$3,07 \times 10^{-6} \pm 0,65 \times 10^{-6}$	$9,66 \times 10^{-6} \pm 0,18 \times 10^{-6}$
L^6	1,82 ± 0,04	0,95 ± 0,11	-	-	2,67 ± 0,24	$2,47 \times 10^{-6} \pm 0,23 \times 10^{-6}$	$3,64x10^{-6} \pm 0,20x10^{-6}$
L^9	-	0,46 ± 0,01	1,91 ± 0,20	-	2,71 ± 0,13	$3,19 \times 10^{-6} \pm 0,15 \times 10^{-6}$	$3,10 \times 10^{-6} \pm 0,23 \times 10^{-6}$
L^{12}	1,68 ± 0,20	-	-	-	3,09 ± 0,30	$3,23 \times 10^{-6} \pm 0,30 \times 10^{-6}$	$2,38 \times 10^{-6} \pm 0,13 \times 10^{-6}$

[a] En az üç deney için standart sapma



Şekil 4.18 L^3 maddesinin -1,60 V'a kadar yapılan bulk elektroliz sonrasında alınan dönüşümlü voltamogramı: $m_L{}^3$: 0,0091 gram; çalışma elektrodu: Pt mikroelektrot; *v*: 0,1 V/s

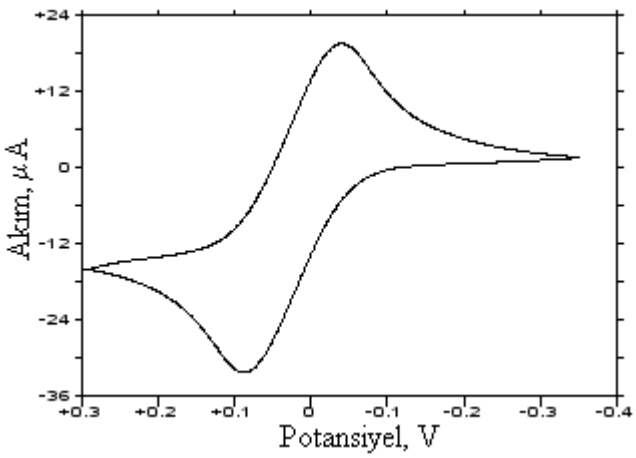
Elektrolizin tamamlanıp tamamlanmadığını belirlemek amacıyla, elektrolizden önce ve elektrolizden sonra voltamogramlar alındı. Şekil 4.18'de, L^3 maddesinin birinci indirgenme piki için elektroliz sonrası alınan dönüşümlü voltamogramı örnek olarak verildi. Elektroliz sonrası Şekil 4.1'de görülen piklerin kaybolması elektrolizin tamamlandığını gösterdi.

4.1.2.2 Aktarılan elektron sayılarının (*n*) ultramikro Pt elektrot kullanılarak bulunması

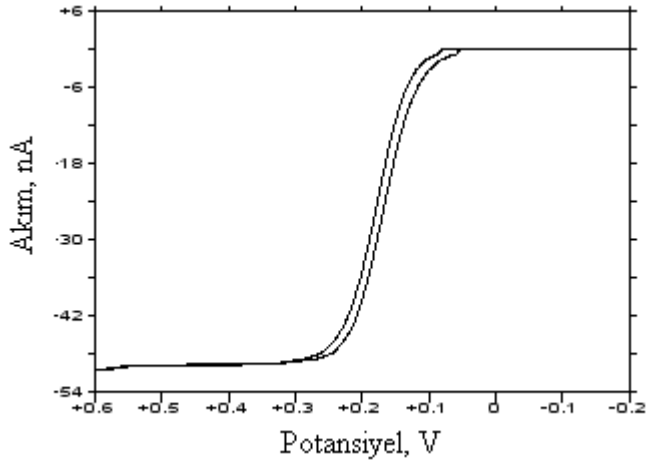
Bulk elekroliz ile bulunan değerleri desteklemek ve bazı hidrazonlar için bulk elektroliz ile hesaplayamadığımız elektron sayılarını bulabilmek için ultramikro Pt elektrot kullanılarak da aktarılan elektron sayıları belirlendi. Çünkü L^6 ve L^{12} hidrazonları için bulk elektroliz yöntemi ile ancak toplam aktarılan elektron sayıları bulunabildi. Birinci pike ait olan aktarılan elektron sayısının bulunamaması muhtemelen seçilen elektroliz potansiyelinin iyi belirlenememesinden veya belirlenmenin mümkün olmamasından kaynaklanabilir. Bu nedenle, bütün maddeler için her bir pike ait olan aktarılan elektron sayıları ultramikro Pt elektrot kullanılarak da belirlendi.

Elektrokimyasal olarak incelenen L^3, L^4, L^5, L^6, L^9, L^{12} hidrazon türevlerinin Pt mikroelektrot yüzeyindeki indirgenme reaksiyonlarında aktarılan elektron sayısının (*n*) Baranski yöntemine göre hesaplanmasında, maddelerin ve standart referans madde olarak kullanılan ferrosenin derişiminin $5{,}0 \times 10^{-3}$ M olduğu çözeltilerde çalışıldı. Hesaplamalarda kullanılmak üzere sınır akımı değerlerinin elde edilmesi için ultramikro Pt elektrotta dönüşümlü voltametri deneyleri Bölüm 3.13'te anlatıldığı şekilde gerçekleştirildi. Cottrell eğimleri de kronoamperometri deneylerinden elde edildi ve Eşitlik 3.4'te (Bölüm 3.13) yerine kondu. Bu deneylerde, sınır akımı değerlerini elde etmek için maddelerin ve ferrosenin indirgenme pik potansiyelleri kullanılarak, üç farklı tarama hızında hem dönüşümlü hem de doğrusal taramalı voltamogramları alındı. Standart referans madde olarak kullanılan ferrosenin, $5{,}0 \times 10^{-3}$ M'lık çözeltilerinin, ultramikro Pt elektrot ve Pt mikroelektrot yardımıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramı ve hidrazon türevlerinden örnek olarak L^4'ün ultramikro Pt elektrot yardımıyla elde edilen doğrusal taramalı voltamogramı aşağıda verildi (Şekil 4.19- 4.21).

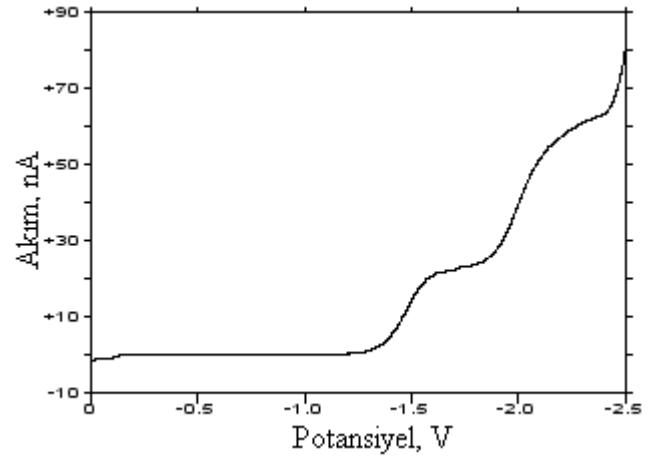
Ultramikro Pt elektrotla çalışılırken, tarama hızları 3 mV/s, 5 mV/s ve 10 mV/s olarak seçildi. Deneylerde, ya indirgenme piklerine ait ayrı ayrı voltamogramlar alındı ya da iki pikin de sınır akımının elde edilmesini sağlayan çalışma aralığında voltamogramları alındı. Bu voltamogramlardan elde edilen en az üç sınır akımının ortalaması alınarak hesaplamalarda kullanıldı.



Şekil 4.19 Standart referans madde ferrosenin, Pt mikroelektrotta alınan dönüşümlü voltamogramı: *C*: $5{,}0 \times 10^{-3}$ M, *v*: 0,1 V/s



Şekil 4.20 Standart referans madde ferrosenin, ultramikro Pt elektrot yardımıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramı: C: 5,0 × 10^{-3} M, v: 3 mV/s



Şekil 4.21 L^4 maddesinin, ultramikro Pt elektrot yardımıyla elde edilen doğrusal taramalı voltamogramı: C: 5,0 × 10^{-3} M, v: 3 mV/s

İncelenen hidrazon türevleri için, UME dönüşümlü voltametri tekniğiyle hesaplanan aktarılan elektron sayılarının, bulk elektroliz ile elde edilenlerle uyumlu olduğu görüldü (Çizelge 4.4).

Bütün maddeler için aktarılan toplam elektron sayısının 3 olduğu, bunlardan ilk 2 elektronun birinci indirgenme basamağında aktarıldığı yani Şekil 4.1'de görülen birinci indirgenme piklerine ait olduğu; kalan 1 elektronun ise ikinci indirgenme basamağında

aktarıldığı belirlendi. Buradan, bütün maddelerin aynı elektrokimyasal indirgenme mekanizmasına sahip olduğu düşünüldü.

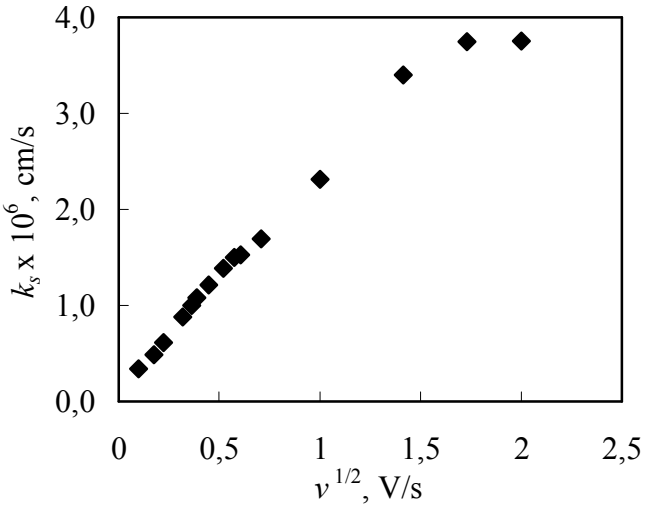
4.1.2.3 Maddelerin difüzyon katsayılarının (*D*) bulunması

İncelenen hidrazon türevleri için difüzyon katsayıları (*D*) hesaplanırken Bölüm 3.9'da da anlatıldığı gibi, kronoamperometri ve ultramikroelektrot yardımıyla dönüşümlü voltametri deneyleri yapıldı. Bu deneyler, standart referans madde olarak ferrosenin 5,0 $\times$ 10^{-3} M'lık çözeltilerine de uygulandı. Kronoamperometri deneylerinden, hem maddeler hem de ferrosen için elde edilen i-$t^{-1/2}$ grafiklerinin eğimleri ve korelasyon katsayıları kaydedildi. Ultramikro Pt elektrot yardımıyla dönüşümlü voltametri deneylerinden de hem maddeler hem de ferrosen için elde edilen sınır akımı değerleri kaydedildi. Bu veriler, Baranski ve arkadaşlarının geliştirmiş olduğu yöntemde (Eşitlik 2) yerine konarak difüzyon katsayıları hesaplandı. Hesaplamalarda, sınır akımı değerleri ve Cottrell eğimlerinin ortalaması kullanıldı. Çizelgelerden görüldüğü gibi, bütün hidrazon türevleri için elde edilen difüzyon katsayıları aynı mertebede olup organik moleküller için belirtilen değerlerde olduğu söylenebilir (Meites 1965). Bu bileşiklerin difüzyon katsayılarının birbirine yakın olması, molekül yapılarının birbirine çok benzer olması nedeniyle elektrot yüzeyine aynı şekilde difüzlendiklerinin bir göstergesi olabilir.

4.1.2.4 Standart heterojen hız sabitlerinin (k_s) bulunması

Literatürde standart heterojen hız sabiti değerlerine bakılarak elektrot reaksiyonlarının tersinir, yarı-tersinir veya tersinmez olduğuna karar vermek mümkündür. Tersinir reaksiyonlar için standart heterojen hız sabitinin 0,23 $v^{1/2}$cm/s'den büyük veya bu değere eşit, yarı-tersinir reaksiyonlar için 0,23 $v^{1/2} \geq k_s \geq$ 0,004 $v^{1/2}$cm/s aralığında bir değerde ve tersinmez reaksiyonlar için 0,004 $v^{1/2}$'den küçük olduğu belirtilmektedir (Lund 2001). Klingler-Kochi tekniğine göre hesaplanan k_s değerleri, tarama hızının karekköküne karşı grafiğe geçirildi ve yüksek tarama hızlarında k_s'in tarama hızından bağımsız olan değerlerinin ortalaması alınarak standart heterojen hız sabiti hesaplandı

(Çizelge 4.4). Şekil 4.22'de L^6 maddesi için elde edilen k_s- $v^{1/2}$ eğrisi örnek olarak verildi. Bütün hidrazonlar için çizelgedeki k_s değerlerinin, $2{,}0 \times 10^{-5}$'den küçük olması sistemin tersinmezliğinin bir göstergesidir (Lund 2001).



Şekil 4.22 L^6 maddesinin heterojen hız sabitinin (k_s) $v^{1/2}$ ile değişimi

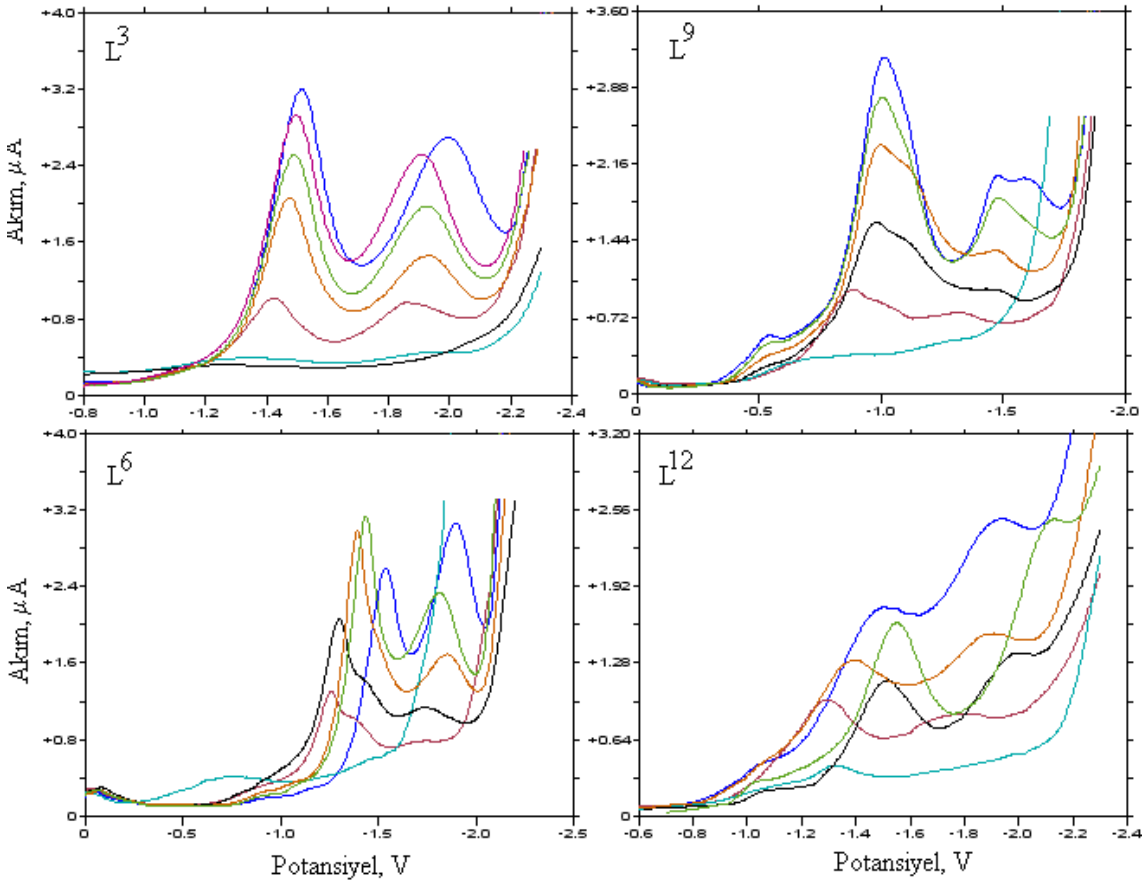
4.1.3 Derişim çalışması

İncelenen hidrazon türevlerinin analitik amaçlı kullanılıp kullanılamayacağını araştırmak amacıyla, L^3, L^6, L^9, L^{12} hidrazonlarının 0,10 M tetrabutilamonyum tetrafloroboratın destek elektrolit olarak kullanıldığı N,N-dimetilformamit ortamında hazırlanan $5{,}0 \times 10^{-3}$ M, $4{,}0 \times 10^{-3}$ M, $3{,}0 \times 10^{-3}$ M, $2{,}0 \times 10^{-3}$ M, $1{,}0 \times 10^{-3}$ M, $1{,}0 \times 10^{-4}$ M, $1{,}0 \times 10^{-5}$ M ve $1{,}0 \times 10^{-6}$ M çözeltileriyle derişim çalışması yapıldı. Bu amaçla, bu çözeltilerin kare dalga ve diferansiyel puls voltamogramlarından yararlanıldı. Şekil 4.23'te, bu maddeler için elde edilen ve seyrelmeyle akım şiddetinin azaldığı gözlenen kare dalga voltamogramları örnek olarak verildi.

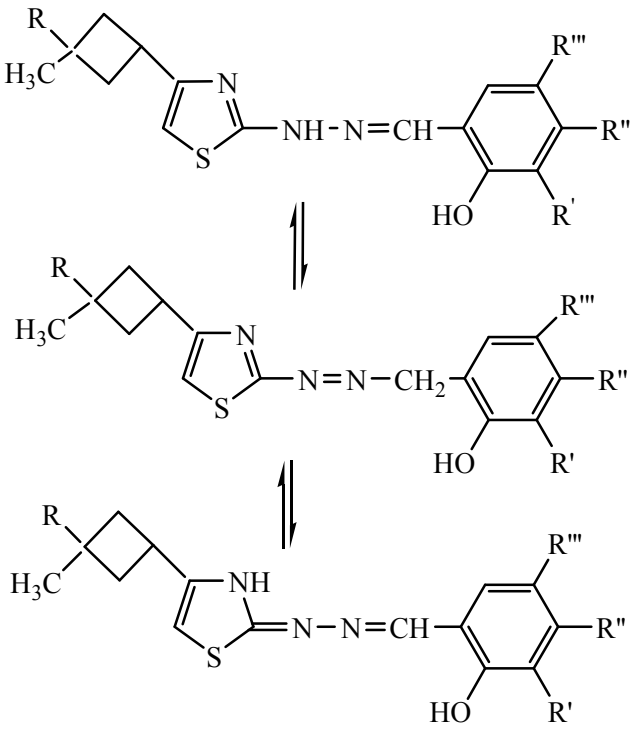
Derişim çalışmaları pek çok kez tekrarlandı. Ancak, Şekil 4.23'ten görüldüğü gibi, $1{,}0 \times 10^{-4}$ M' dan daha seyreltik çözeltilerde piklerin kaybolduğu gözlendi. Bu maddelerle yapılabilecek tayinlerde kullanmak üzere doğrusal çalışma aralığının bulunması için akımla derişim arasındaki ilişkiyi veren kalibrasyon eğrileri çizildi. Ancak, voltamogramlardan da görüldüğü gibi, akımla derişim arasında doğru orantılı bir ilişki

bulunamadı. Gözlemlerimiz, bu hidrazon türevlerinin, Pt mikroelektrot kullanılarak 0,10 M TBATFB/DMF sisteminde tayin edilemeyeceğini gösterdi.

Ayrıca, seyrelmeyle voltamogramlarda belirgin değişmeler olduğu gözlendi. Bu maddelerin çeşitli tautomerik formlarının bir arada bulunduğu literatürde belirtilmektedir (Şekil 4.24), (Metzler and Christen 1985, Sevilla *et al.* 1995, Yılmaz 2002). Muhtemelen voltamogramlardaki bu değişmeler, seyrelmeyle tautomerik formların birbirine dönüşmesinden kaynaklanabilir. Ancak, yapılan UV spektrofotometrik çalışmalar ve soğukta (-20°C) alınan dönüşümlü voltamogramlar sonucunda tarafımızdan, bu konuda kesin bir şey söylemek ve bunu kanıtlamak mümkün olmamıştır.



Şekil 4.23 L^3, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin TBATFB/ DMF sisteminde hazırlanan 5,0 × 10^{-3} M; 4,0 × 10^{-3} M; 3,0 × 10^{-3} M; 2,0 × 10^{-3} M; 1,0 × 10^{-3} M; 1,0 × 10^{-4} M çözeltilerinin ve bunlara ek olarak sadece L^3'ün, 1,0 × 10^{-5} M çözeltisinin Pt mikroelektrottaki derişim çalışmasına ait kare dalga voltamogramları



Şekil 4. 24 İncelenen hidrazon türevleri için tautomer formları

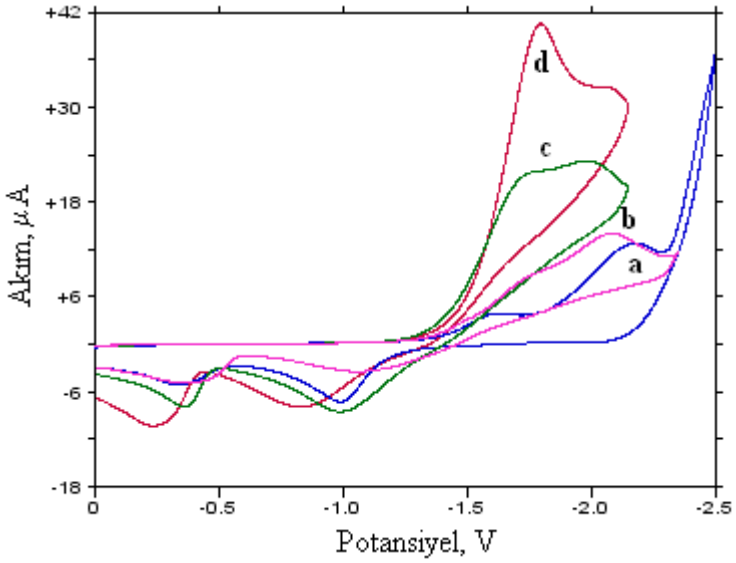
4.1.4 Pt mikroelektrotta susuz ortamdaki olası reaksiyon mekanizmasıyla ilgili çalışmalar

4.1.4.1 Maddelerin elektrokimyasal davranışına hidronyum iyonu derişiminin etkisi

İncelenen hidrazon türevlerinin elektrokimyasal davranışına ortamın hidronyum iyonu derişiminin etkisi araştırıldı. Destek elektrolit olarak, 0,10 M tetrabutilamonyum tetrafloroboratın kullanıldığı N,N-dimetilformamit ortamında incelenen ligandların 5,0 $\times$ 10^{-3} M'lık çözeltilerine Bölüm 3.7.4'te belirtildiği gibi hazırlanan 0,10 M floroborik asit ve 0,10 M tetrabutilamonyum hidroksit çözeltilerinden uygun ilaveler yapıldı. Bu amaçla, hazırlanan 0,10 M floroborik asit ve 0,10 M tetrabutilamonyum hidroksit çözeltilerinden $mol_{asit/baz}$ / mol_{madde} oranları sırasıyla; 1:4, 1:2, 1:1 ve 2:1 olacak şekilde yapılan ilavelerden sonra maddelerin, 0,10 M TBATFB/ DMF sisteminde, Pt mikroelektrotta, 0,1 V/s'lik tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlarında meydana gelen değişiklikler, maddelerin TBATFB/ DMF sistemindeki 5,0 $\times$ 10^{-3} M

çözeltilerine asit/baz ilavesi yapılmadan önce alınan dönüşümlü voltamogramlarıyla karşılaştırıldı.

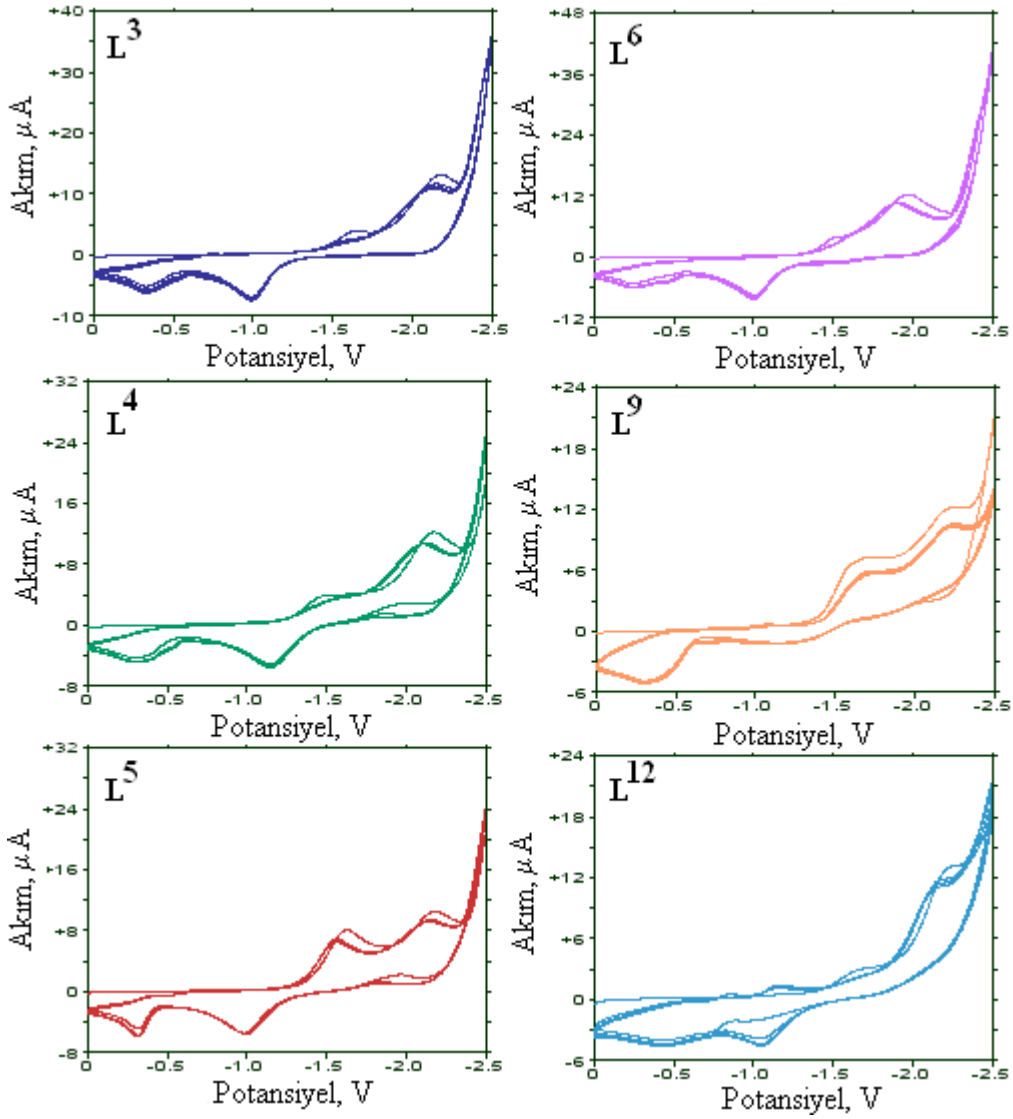
0,10 M TBATFB/ DMF sisteminde yapılan bu çalışmalarda, FBA ile çözücü arasındaki etkileşime ait piklerin yapılacak yorumlamaları etkilediği düşünüldü. Bu nedenle, çalışmalar, 0,10 M TBATFB/ AN ortamında da aynı mol oranlarıyla tekrarlandı. Ancak, pik akımı ve pik potansiyellerinde yorumlanabilir değişiklikler elde edilemedi. Son olarak, 0,10 M TBATFB/ DMF sistemine FBA yerine aynı derişimde hazırlanan asetik asit çözeltisinden, belirlenen mol oranlarında yapılan ilaveler sonucunda voltamogramlarda gözlenen farklılıklar yorumlanabildi (Şekil 4.25). Şekilden de görüldüğü gibi, L^3 maddesinin $5{,}0 \times 10^{-3}$ M'lık çözeltisine belirli oranlarda CH_3COOH ilavesinden sonra, birinci indirgenme pikinin akımında artma, ikinci indirgenme pikinin akımında ise azalma gözlendi. Bu durum, ikinci indirgenme pikinin, hidrazonun konjuge bazının indirgenmesine ait olduğunu düşündürdü (Isse *et al.* 1997, Isse *et al.* 1997)



Şekil 4.25 $5{,}0 \times 10^{-3}$ M L^3 maddesinin: a. hiç ilave yapılmadan önce, b. mol asit/ mol madde 1:4, c. mol asit/ mol madde 1:1, d. mol asit/ mol madde 2:1 olacak şekilde CH_3COOH ilavesinden sonra, 0,10 M TBATFB/ DMF sisteminde, Pt mikroelektrotta, v = 0,1 V/s'de alınan dönüşümlü voltamogramları

4.1.4.2 Maddelerin çoklu voltamogramları

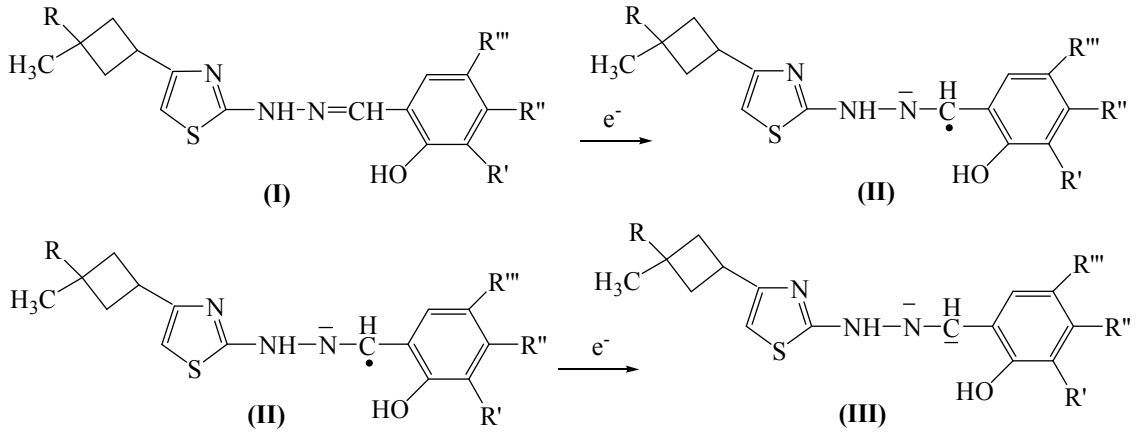
Elektrot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonların aydınlatılması amacıyla, 5,0 × 10^{-3} M L^3, L^4, L^5, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin TBATFB/ DMF sisteminde Pt mikroelektrotta, 0,1 V/s'lik tarama hızında çoklu dönüşümlü voltamogramları alındı (Şekil 4.26).



Şekil 4.26 L^3, L^4, L^5, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin 0,10 M TBATFB/ DMF sisteminde alınan çoklu dönüşümlü voltamogramları (döngü sayısı 5): *C*: 5,0 × 10^{-3} M; *v*: 0,1 V/s; çalışma elektrodu: Pt mikroelektrot

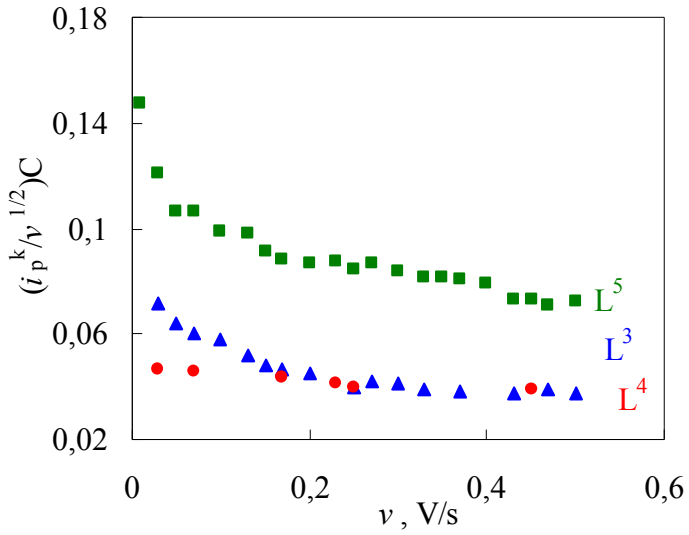
4.1.4.3 Pt mikroelektrot reaksiyon mekanizmasının önerilmesi

Bütün bu çalışmalar sonucunda, incelenen hidrazonlar için bir elektrot reaksiyon mekanizması önerilmeye çalışıldı. Bileşiklerin tümünde indirgenme merkezinin -CH=N-NH-; birinci pike ait 2e$^-$'luk indirgenmenin aşağıdaki gibi olduğu düşünüldü (Şekil 4.27):

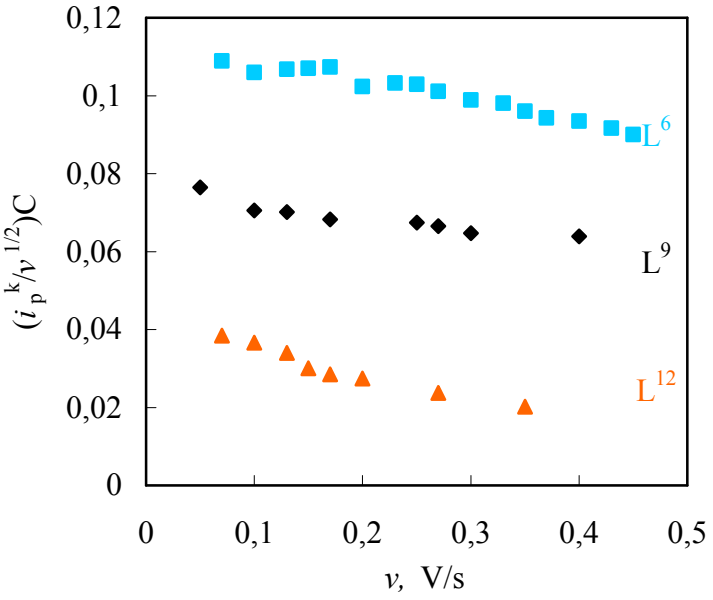


Şekil 4.27 L^3, L^4, L^5, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin 0,10 M TBATFB/DMF ortamında, Pt mikroelektrottaki indirgenme reaksiyonuna ait olası reaksiyon mekanizmasında, birinci pike ait elektron aktarım basamağı

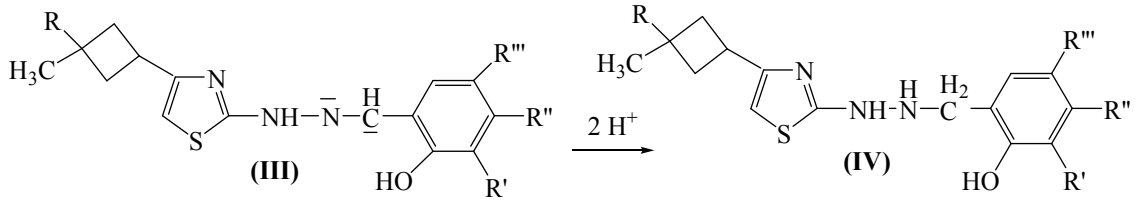
Yapılan incelemeler sonucunda, bu elektron aktarım basamağından sonra bir kimyasal basamağın yer alıp almadığına, akım fonksiyonu grafikleri çizilerek karar verildi. Şekil 4.28- 29'da, incelenen bütün maddeler için elde edilen ($i_p^k/v^{1/2}$)C- v grafikleri verildi. Grafiklerden görüldüğü gibi, akım fonksiyonu tarama hızıyla azalmaktadır. Bu azalma, bize elektron aktarım basamağından sonra bir kimyasal basamağın olduğunu ve birinci pike ait elektrot reaksiyon mekanizmasının EC olduğunu göstermektedir (Şekil 4.30), (Nicholson and Shain 1964).



Şekil 4.28 5,0 × 10^{-3} M L^3, L^4, L^5 maddelerinin 0,10 M TBATFB/DMF ortamında $(i_p^k/v^{1/2})C$- v grafikleri

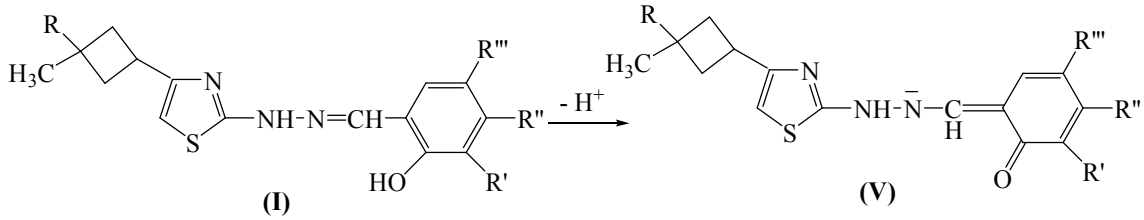


Şekil 4.29 5,0 × 10^{-3} M L^6, L^9, L^{12} maddelerinin 0,10 M TBATFB/DMF ortamında $(i_p^k/v^{1/2})C$- v grafikleri



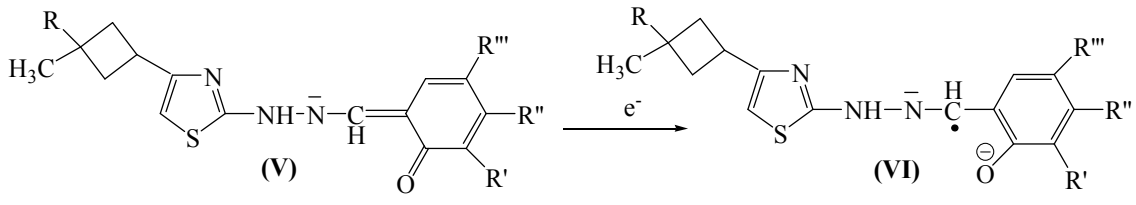
Şekil 4. 30 L^3, L^4, L^5, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin, 0,10 M TBATFB/DMF ortamında, Pt mikroelektrottaki indirgenme reaksiyonuna ait olası reaksiyon mekanizmasında, birinci indirgenme pikinden sonra meydana gelen kimyasal basamak

Bu kimyasal basamağın ise proton aktarım reaksiyonu şeklinde gerçekleştiği ve bu protonların, çözeltide yer alan indirgenmemiş moleküllerdeki -OH grubundan aktarıldığı kanaatine varıldı (Şekil 4.31).



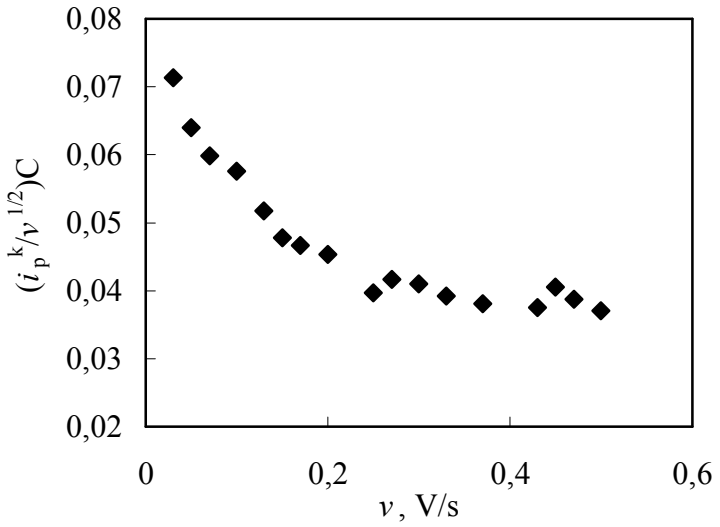
Şekil 4. 31 L^3, L^4, L^5, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin, 0,10 M TBATFB/DMF ortamında, Pt mikroelektrottaki indirgenme reaksiyonuna ait olası reaksiyon mekanizmasında, indirgenmemiş molekülden proton aktarımı

İkinci pike ait olan 1e$^-$'luk aktarımın ise, birinci indirgenmeden sonra gerçekleşen kimyasal basamak sonucunda oluşan (V) numaralı ürünün indirgenmesine ait olduğu düşünüldü (Şekil 4.32).

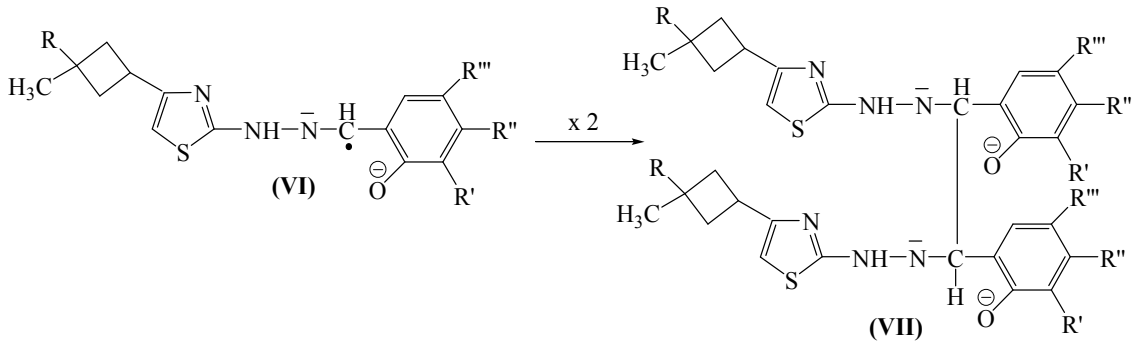


Şekil 4. 32 L^3, L^4, L^5, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin, 0,10 M TBATFB/DMF ortamında, Pt mikroelektrottaki indirgenme reaksiyonuna ait olası reaksiyon mekanizmasında, ikinci pikin elektron aktarım basamağı

Şekil 4.33'te, L^3'ün ikinci indirgenme pikine ait akım fonksiyonunun tarama hızıyla değişimi örnek olarak verilmektedir. Görüldüğü gibi, ikinci pike ait olan akım fonksiyonunun da azalması elektron aktarımından sonra bir kimyasal basamağın gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Buradaki kimyasal basamakta, elektron aktarımıyla oluşan radikallerin birleşerek dimer oluşturduğu varsayıldı (Şekil 4.34) ve literatürde benzer moleküller için önerilen mekanizmalarla uyuştuğu görüldü (Abou-Elenien *et al.* 1991,1992, Isse *et al.* 1997, Isse *et al.* 1997, Uçar *et al.* 2004, Uçar *et al.* 2004).



Şekil 4.33 $5{,}0 \times 10^{-3}$ M L^3 maddesinin 0,10 M TBATFB/DMF ortamında ikinci indirgenme pikine ait $(i_p^k/v^{1/2})C$- v grafiği

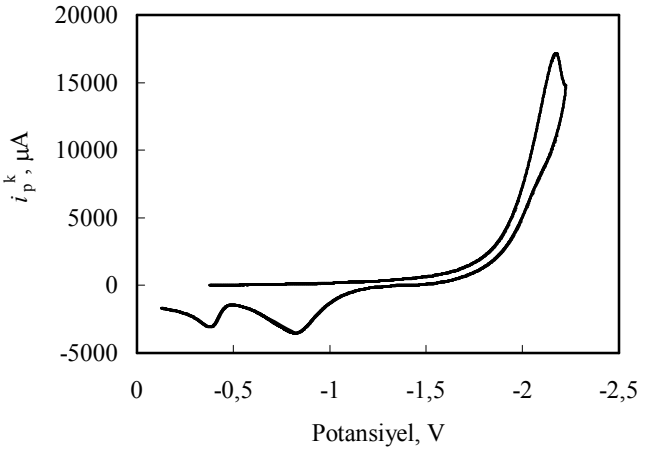


Şekil 4. 34 L^3, L^4, L^5, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin, 0,10 M TBATFB/DMF ortamında, Pt mikroelektrottaki indirgenme reaksiyonuna ait olası reaksiyon mekanizmasında, ikinci indirgenmeden sonra gerçekleşen kimyasal basamak

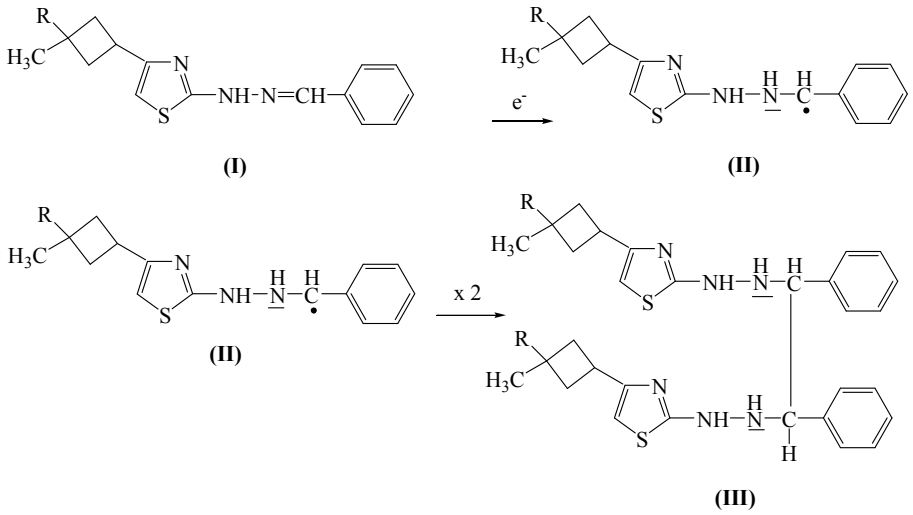
Yukarıda basamaklı olarak verdiğimiz mekanizmayı destekleyici bilgi elde etmek için hidroksil grubu içermeyen yeni bir hidrazon türevinden yararlanıldı. Dönüşümlü voltametriden yararlanılarak, indirgenme pikinin hangi potansiyelde olduğu ve aktarılan elektron sayısı belirlendi. Şekil 4.35'den de görüldüğü gibi, incelenen bütün hidrazon türevlerinde gözlenen ikinci indirgenme pikiyle hemen hemen aynı potansiyelde tek bir katodik pik verdiği gözlendi. Bu pik için, ultramikro Pt elektrot kullanılarak dönüşümlü voltametri tekniğiyle ve bulk elektrolizle hesaplanan elektron sayısı sırasıyla 0,75 ± 0,04 ve 1,06 ± 0,01 olduğu bulundu. Bu sonucun, Çizelge 4.4'te ikinci indirgenme pikleri için verilen aktarılan elektron sayılarıyla uyumlu olduğu görüldü. Dolayısıyla, çözeltide -OH grubu içeren molekül olmadığında, birinci $2e^-$'luk indirgenmeye ait pikin görülmemesi yukarıda verdiğimiz mekanizmayı destekleyen bir sonuçtur. Ayrıca, -OH grubu içermeyen bu moleküle ait olası indirgenme mekanizması aşağıda verildi (Şekil 4.36).

Sonuç olarak, bu bileşikler için toplam mekanizmanın ECEC olduğu söylenebilir. Her iki pik için, $E_p^k - E_{p/2}^k$ değerlerinin 45-120 mV arasında bulunması da bu sonucu desteklemektedir (Nicholson and Shain 1964).

Ayrıca, yukarıda önerilen olası mekanizmayı desteklemek için incelenen maddelerden L^3 için bulk elektroliz sonrası elde edilen çözeltide ürün analizi yapıldı. Bunun için, bulk elektroliz sonrası elde edilen çözeltiden ürünleri izole ederek analizi yapılmaya ve IR spektroskopisi ile, ürünün önerilen ürün olduğu desteklenmeye çalışıldı. Elde edilen IR spektrumunda, ana bileşik için karakteristik bazı bandların (C=N ν: 1625 cm^{-1}) kaybolduğu görüldü. Bunun da önerilen mekanizmayı destekleyebildiği kanaatine varıldı.



Şekil 4.35 Hidroksil grubu içermeyen hidrazonun 0,10 M TBATFB/ DMF sisteminde Pt mikroelektrotta alınan dönüşümlü voltamogramı: *C*: 5,0 × 10^{-3} M; *v*: 0,1 V/s



Şekil 4.36 Hidroksil grubu içermeyen hidrazonun 0,10 M TBATFB/ DMF sisteminde Pt mikroelektrotta elektrokimyasal indirgenmesine ait olası reaksiyon mekanizması

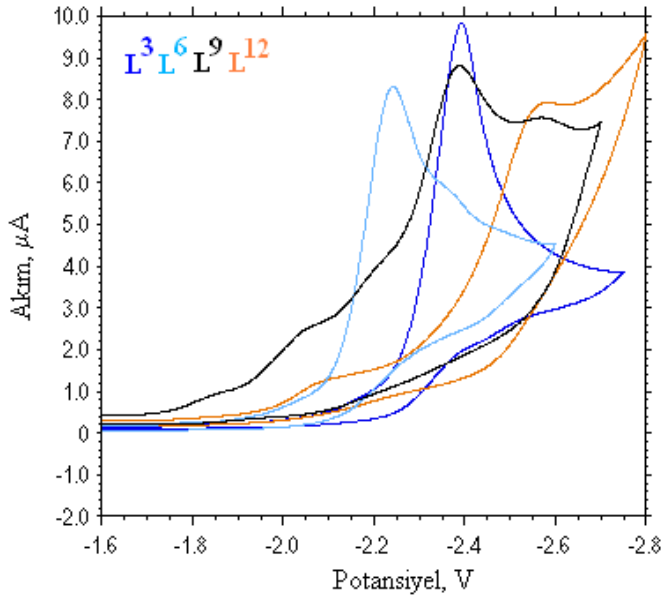
4.2 N,N-Dimetilformamit Ortamında Asılı Cıva Elektrotta Yapılan Elektrokimyasal Çalışmalar

Tez çalışmamızın bu bölümünde, L^3, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin, N,N-dimetilformamit ortamında, asılı cıva elektrottaki elektrokimyasal davranışları incelendi. Çalışmalar,

Şekil 3.2'de gösterilen elektrokimyasal ölçme sisteminde, 0,10 M TBATFB/DMF ortamında, çalışma elektrodu olarak asılı cıva elektrot, karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot olarak Ag/Ag^{+} kullanılarak gerçekleştirildi. Bu çalışmalardan elde edilen bulgular ve yorumlar aşağıda ayrıntılı bir şekilde verildi.

4. 2. 1 Dönüşümlü voltametri çalışmaları

Çizelge 4.1'de verilen hidrazon türevlerinin asılı cıva elektrottaki elektrokimyasal davranışlarını incelemeden önce, TBATFB/ DMF ortamı için potansiyel penceresi belirlendi. Bu amaçla, 0,10 M TBATFB içeren DMF'nin dönüşümlü voltamogramı alındı. -1,60 ile -2,80 V aralığının, çalışmaya uygun potansiyel penceresi olarak kullanılabileceğine karar verildi. Farklı derişimlerde hazırlanan hidrazon çözeltilerinin voltamogramları, $5,0 \times 10^{-3}$ M'dan daha düşük derişimlerde incelemeye uygun piklerin elde edilemediğini gösterdi. Çizelge 4.1'deki L^{3}, L^{6}, L^{9}, L^{12} hidrazonlarının 0,10 M TBATFB/ DMF sistemindeki $5,0 \times 10^{-3}$ M'lık çözeltilerinin, 0,1 V/s tarama hızında, belirlenen potansiyel aralığında, asılı cıva elektrot kullanılarak alınan dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.37'de verildi.



Şekil 4.37 L^{3}, L^{6}, L^{9}, L^{12} maddelerinin 0,10 M TBATFB/ DMF sisteminde asılı cıva elektrotta alınan dönüşümlü voltamogramları: *C*: $5,0 \times 10^{-3}$ M; *v*: 0,1 V/s

Şekil 4.37'den de görüldüğü gibi, elektrokimyasal davranışı incelenen maddelerin voltamogramlarında her bir hidrazona ait sadece bir katodik pik gözlendi ancak anodik pike rastlanmadı. Ag/Ag^{+} referans elektroduna karşı katodik pik potansiyelleri sırasıyla, L^3 için -2,42 V; L^6 için -2,27 V; L^9 için -2,42 V ve L^{12} için -2,57 V'tur (Çizelge 4.5).

Pt mikroelektrotta olduğu gibi, incelenen hidrazon türevlerinin yapısı ile indirgenme potansiyelleri arasında bir ilişki olup olmadığı, Şekil 4.36 ve Çizelge 4.5'deki veriler incelenerek araştırıldı. R grubunun aynı yani benzen olduğu ancak R′, R″, R‴ gruplarının farklı olduğu L^3, L^6, L^9, L^{12} hidrazon türevlerinin indirgenme potansiyelleri arasında farklılıklar olduğu gözlendi. Bu çizelgedeki veriler ve Pt mikroelektrot kullanarak elde ettiğimiz, Çizelge 4.2'deki verilerin, hidrazon türevlerinin yapısına göre değişimleri incelendiğinde, sübstitüentlerin asılı cıva elektrot kullanıldığında da indirgenme potansiyelleri üzerine aynı tarzda etki yaptığı görüldü. Yani, sübstitüentlerin indüktif ve rezonans etkisi nedeniyle en kolay indirgenenin L^6, daha sonra L^3 ve L^9 ve en zor indirgenenin ise L^{12} olduğu belirlendi.

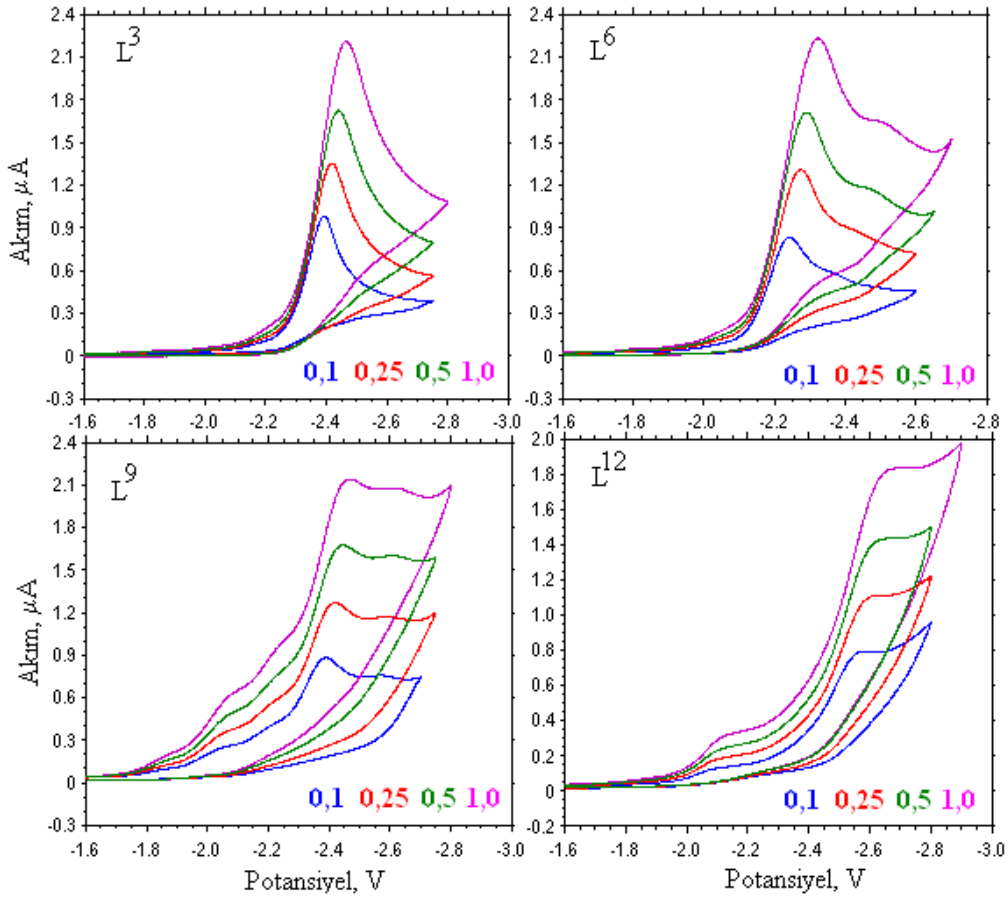
Şekil 4.37'deki voltamogramların, incelenen hidrazon türevlerinin yapısına bağlı olmaksızın, benzer görünüme sahip olması, bunların elektrokimyasal davranışlarının da benzer olduğunu düşündürmektedir. Bu maddelerin, elektrokimyasal indirgenme reaksiyonlarının tersinir, yarı-tersinir veya tersinmez olduğuna karar vermek için de bu voltamogramlardan yararlanabiliriz.

Voltamogramlarda bir anodik pikin gözlenmemesi, bu hidrazonların indirgenmesinin tersinmez olabileceğini düşündürdü. Ancak, anodik pike rastlanmaması mutlaka elektron aktarım basamağının tersinmez olduğunu göstermez. Çünkü, elektron aktarım basamağını takip eden hızlı bir kimyasal reaksiyon gerçekleşirse, anodik pik gözlenemeyebilir. Ayrıca, farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltametri deneylerinden elde edilen voltamogramlardan yararlanılarak da bu düşüncemiz doğrulandı (Şekil 4.38). $5{,}0 \times 10^{-3}$ M L^3, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin, TBATFB/ DMF sisteminde, asılı cıva elektrotta, 0,01-50 V/s arasındaki farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarında, tarama hızı arttıkça pik akımlarının arttığı ve pik

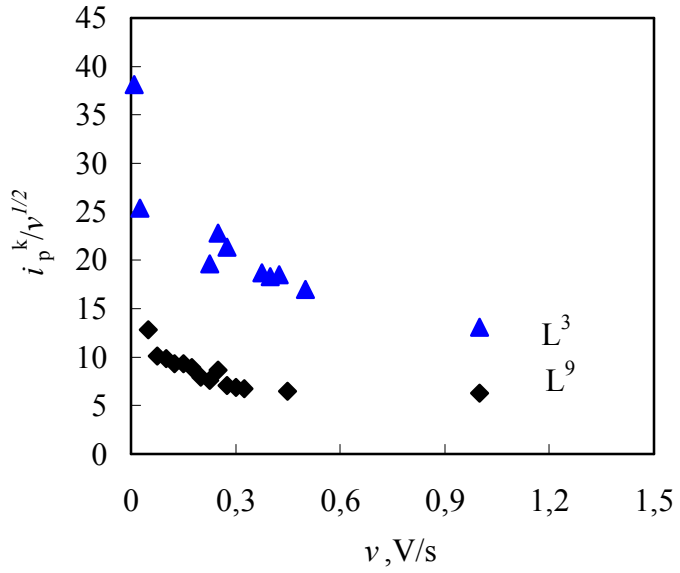
potansiyellerinin negatife kaydığı gözlendi (Şekil 4.38, Çizelge 4.5). E_p^k'lerin yüksek tarama hızlarında negatife kayması kriteri de, sistemin tersinmezliğinin bir göstergesidir (Nicholson and Shain 1964, Greef *et al.* 1990, Bard and Faulkner 2001). İlave olarak, bu maddelere ait indirgenme reaksiyonlarının tersinmez olduğu, $i_p^k/v^{1/2}$ akım fonksiyonunun tarama hızıyla (v) değişimi incelenerek de doğrulandı ve aşağıda L^3 ve L^9 maddeleri için elde edilen eğriler örnek olarak verildi (Şekil 4.39). Şekilden görüldüğü gibi, akım fonksiyonu tarama hızıyla azalarak değişmektedir. Bütün bu verilerden, hidrazonların, asılı cıva elektrotta, 0,10 M TBATFB/ DMF ortamında tersinmez olarak indirgendiğini söyleyebiliriz.

Çizelge 4.5 0,10 M TBATFB/DMF ortamında, asılı cıva elektrotta, $5{,}0 \times 10^{-3}$ M L^3, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin tarama hızına göre değişimi

L^3	**Tarama hızı, V/s**	**E_p^k, V**
	0,1	-2,42
	0,5	-2,49
	1,0	-2,52
L^6	**Tarama hızı, V/s**	**E_p^k, V**
	0,1	-2,27
	0,5	-2,32
	1,0	-2,34
L^9	**Tarama hızı, V/s**	**E_p^k, V**
	0,1	-2,42
	0,5	-2,47
	1,0	-2,50
L^{12}	**Tarama hızı, V/s**	**E_p^k, V**
	0,1	-2,57
	0,5	-2,64
	1,0	-2,70



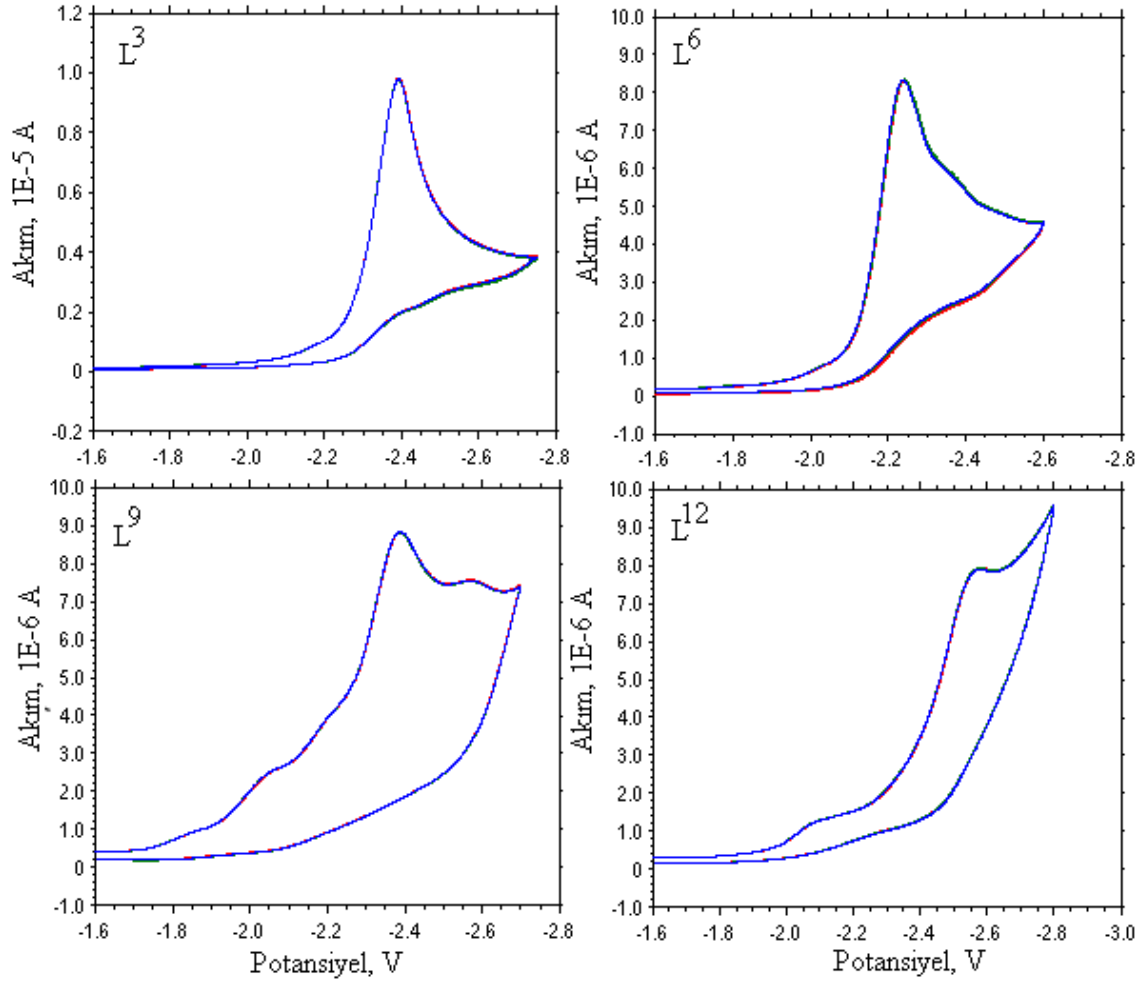
Şekil 4.38 L^3, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin asılı cıva elektrotta, TBATFB/ DMF sisteminde 0,1; 0,25; 0,5; 1 V/s'lik tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları: *C*: 5,0 × 10^{-3} M



Şekil 4.39 L^3 ve L^9 maddesi için $i_p^k/v^{1/2}$ akım fonksiyonunun tarama hızıyla (v) değişimi

4.2.1.1 Piklerin tekrarlanabilirliğinin incelenmesi

İncelenen L^3, L^6, L^9, L^{12} hidrazonlarının, 0,10 M TBATFB/DMF ortamında hazırlanan $5{,}0 \times 10^{-3}$ M çözeltilerinde, 0,1 V/s tarama hızında, asılı cıva elektrot kullanılarak alınan dönüşümlü voltamogramların tekrarlanabilir olup olmadığı, her taramadan önce 5 dakika argon gazı geçirildikten sonra elde edilen voltamogramların çakıştırılmasıyla belirlendi ve gözlenen piklerin tekrarlanabilir olduğu anlaşıldı (Şekil 4.40).



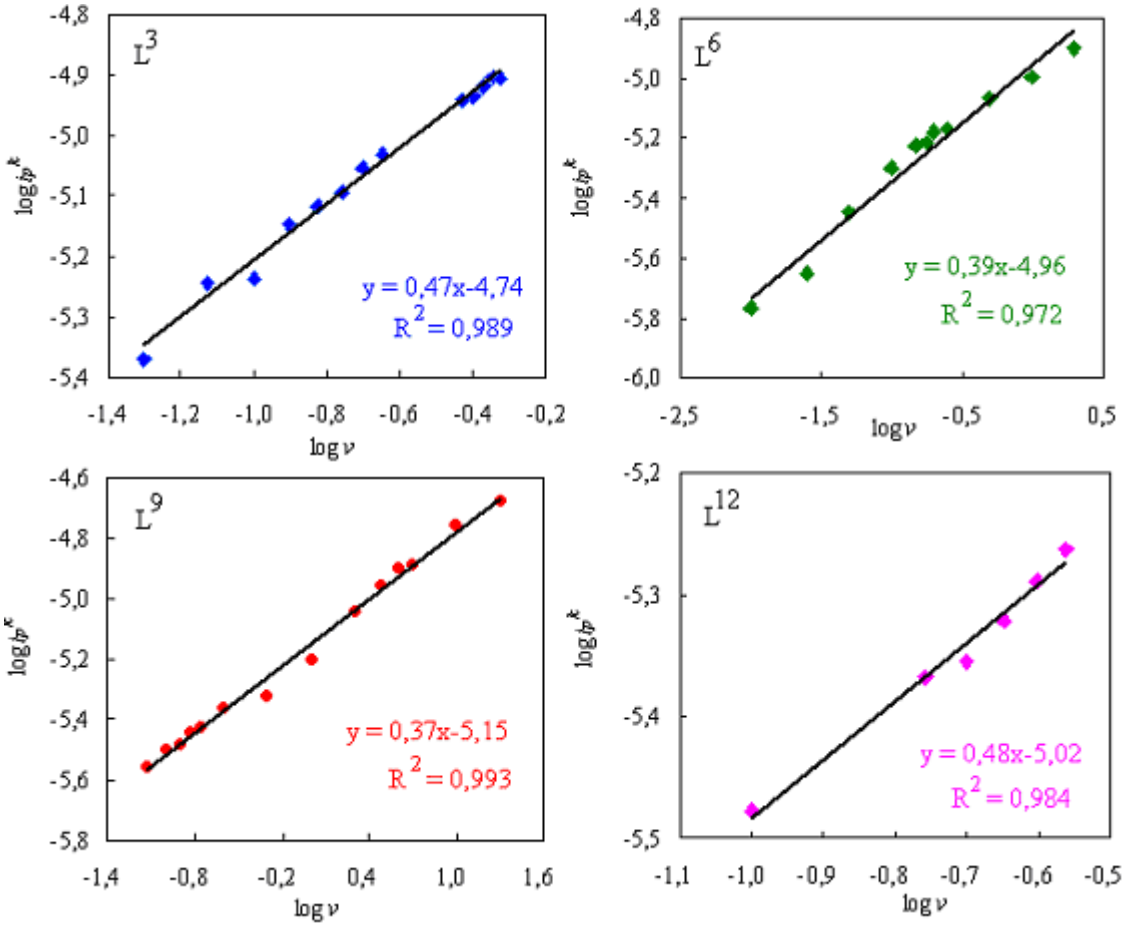
Şekil 4.40 L^3, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin asılı cıva elektrotta, her taramadan önce 5 dakika Ar(g) geçirildikten sonra alınan üç dönüşümlü voltamogramı: *C*: $5{,}0 \times 10^{-3}$ M; *v*: 0,1 V/s

4.2.1.2 Maddelerin adsorpsiyon özellikleri

İncelenen hidrazon türevlerinin, molekül yapılarında bulunan kükürt atomları, maddelerin cıva elektrot yüzeyine adsorplanabileceğini düşündürdü. Bu nedenle, elektrot yüzeyinde adsorpsiyon olup olmadığının belirlenmesi için dönüşümlü voltametri yönteminden başka kronoamperometri ve kronokulometri yöntemleri de kullanıldı. Pt mikroelektrottaki çalışmalar anlatılırken belirtildiği gibi, dönüşümlü voltametri çalışmalarında, indirgenme pikinden daha negatif veya daha pozitif potansiyellerde farklı bir ön pik veya arka pikin gözlenmemesi, incelenen hidrazon türevlerinin elektrot yüzeyine kuvvetli adsorplanmadığını gösterdi. Ayrıca, adsorpsiyonun olup olmadığı, incelenen maddelerin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları alınarak pik akımlarının tarama hızıyla değişiminden yararlanılarak da araştırıldı. Bu amaçla, log i_p^k- log v grafikleri çizildi. Asılı cıva elektrotta, incelenen hidrazon türevleri için elde edilen log i_p^k- log v grafiklerinin eğimlerinin 0,5'den büyük olmaması da maddelerin, cıva yüzeyine de, Pt mikroelektrotta olduğu gibi, adsorbe olmadıklarını gösterdi (Şekil 4.41).

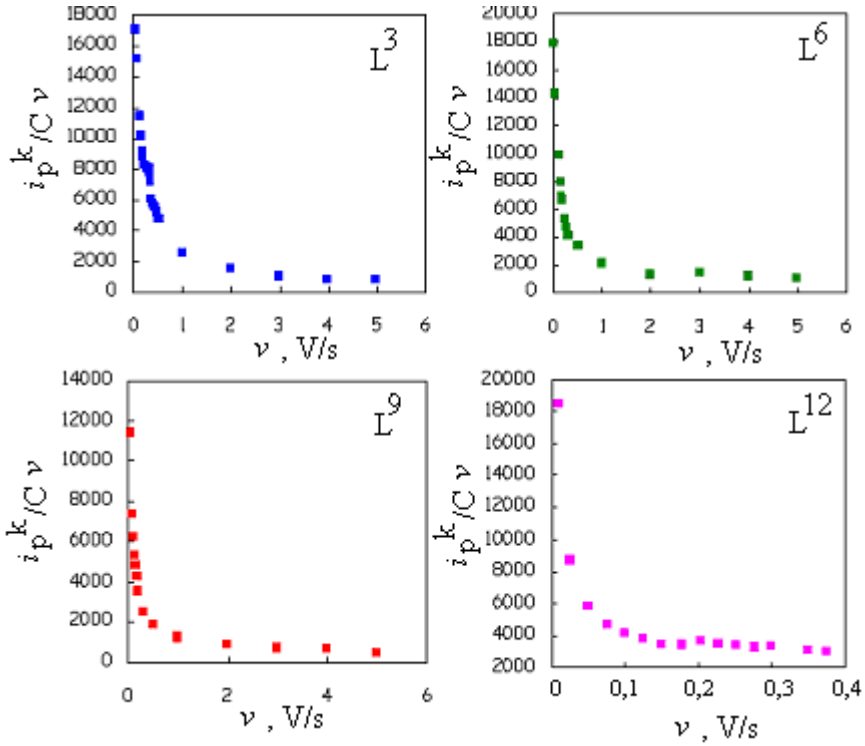
Ayrıca, L^3, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin dönüşümlü voltametri sonuçlarından yararlanarak maddelerin, literatürde verilen bazı kriterlere göre de adsorpsiyon özellikleri incelendi. Örneğin, i_p^k/Cv - v grafiğinin sabit veya giderek çok az azalma göstermesi (Wopschall and Shain 1967), i_p^k/C-C grafiğinde derişim azaldıkça i_p^k/C oranının artması (Wopschall and Shain 1967) maddelerin elektrot yüzeyine adsorbe olduğunu gösterir. Ancak, i_p^k/Cv akım fonksiyonunun tarama hızıyla Şekil 4.42'deki gibi değişmesi ve i_p^k/C oranının derişimle artması (Şekil 4.43) incelenen hidrazonların cıva elektrot yüzeyine zayıf da olsa adsorbe olmadıklarını gösterdi.

Bir başka kriter olarak, CA çalışmalarından elde edilen i-t eğrilerinde bir plato gözlenmesi de (Pıhlar *et al.* 1986) maddelerin elektrot yüzeyine adsorbe olduğunu göstermektedir. Ancak, incelenen hidrazon türevlerinin i-t eğrilerinde böyle bir plato gözlenmemesi (Şekil 4.44), incelenen hidrazonların cıva elektrot yüzeyine adsorbe olmadıklarının ayrı bir göstergesidir.

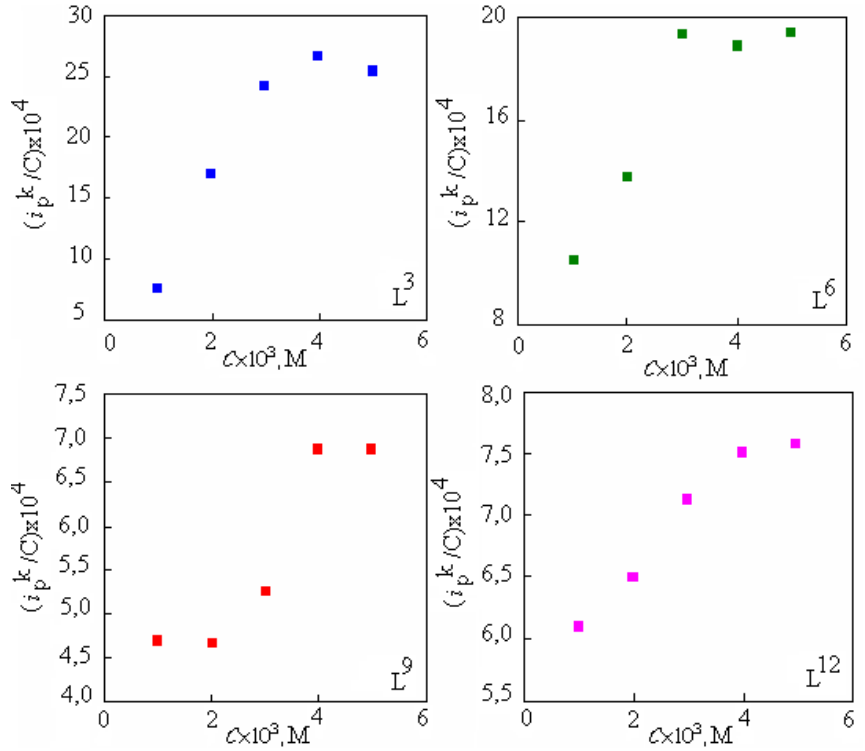


Şekil 4.41 L^3, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin asılı cıva elektrotta farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogamlarından elde edilen log i_p^k- log ν grafiği (C: 5,0 × 10^{-3} M)

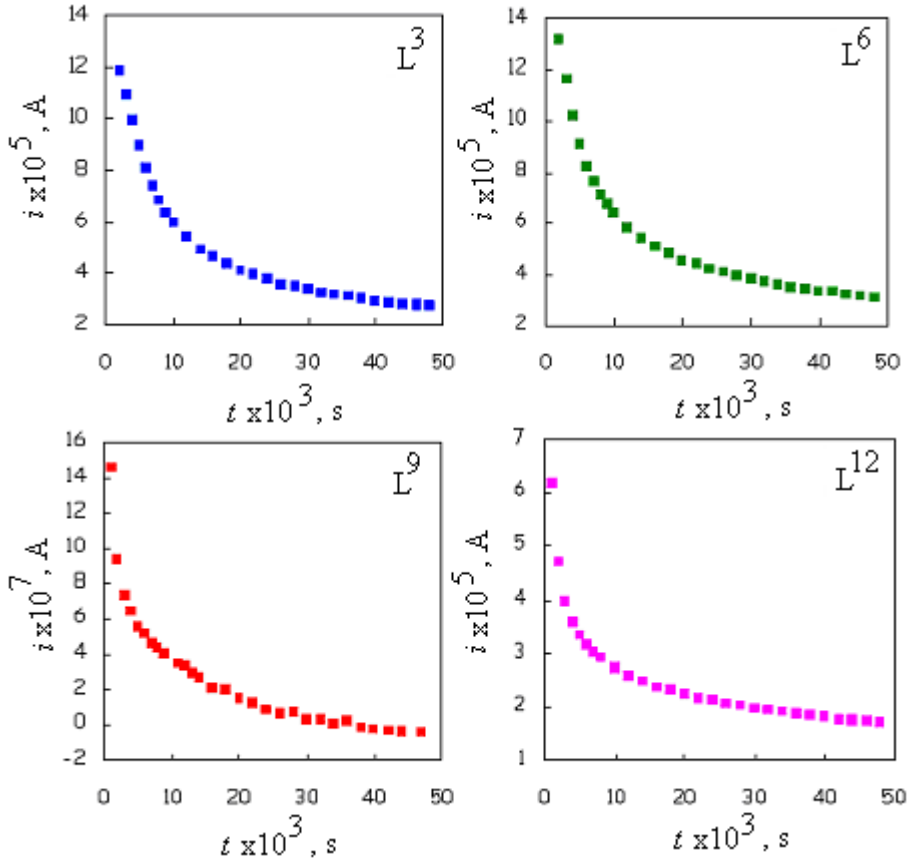
Ayrıca, asılı cıva elektrot yüzeyinde adsorplanan madde miktarının hesaplanmasında da adsorpsiyonun hem nicel hem de nitel olarak incelenmesini sağlayan kronokulometri kullanıldı (Anson 1966). Bu amaçla, L^3, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin indirgenme pik potansiyelleri için belirlenen aralıklarda destek elektrolit çözeltisine de kronokulometri uygulandı. Hem maddeler hem de destek elektrolit çözeltisi için Anson grafikleri (Q-$t^{1/2}$) elde edildi. Bu grafiklerin kesim noktalarından elde edilen Q değerlerinin aynı mertebede olması ve bunlardan Eşitlik 3.1'e göre hesaplanan adsorplanan madde miktarı (Γ) değerlerinin çok küçük olması, nicel olarak da hidrazonların cıva elektrot yüzeyine adsorbe olmadıklarını gösterdi. Çizelge 4.6'da her bir madde için dört farklı deneyden elde edilen Q-$t^{1/2}$ grafiklerinin kesim noktaları ve hesaplanan Γ değerleri görülmektedir.



Şekil 4.42 Maddelerin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki verilerinden elde edilen i_p^k/Cv – v eğrileri



Şekil 4.43 Maddelerin 0,1 V/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen i_p^k/C- C eğrileri (c : 5,0 × 10^{-3}; 4,0 × 10^{-3}; 3,0 × 10^{-3}; 2,0 × 10^{-3} ve 1,0 × 10^{-3} M)



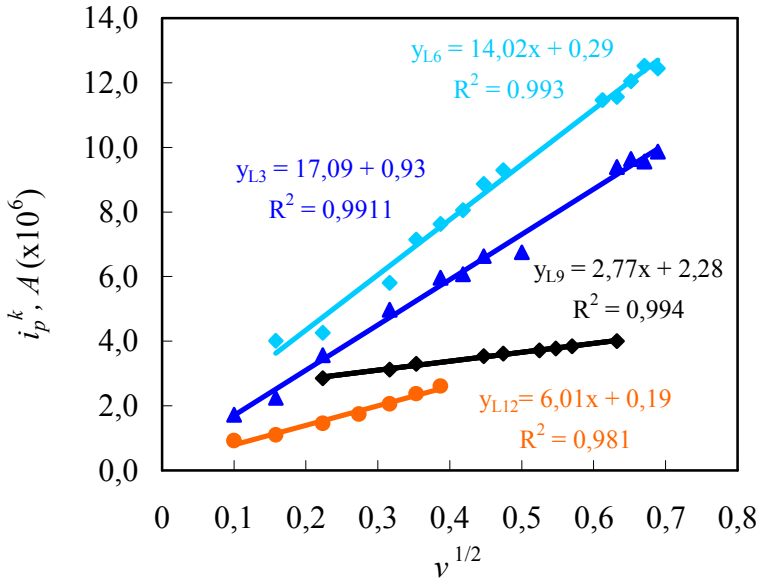
Şekil 4.44 Maddelerin CA verilerinden elde edilen *i-t* eğrileri

Çizelge 4.6 $5{,}0 \times 10^{-3}$ M hidrazon türevlerinin asılı cıva elektrotta CC tekniği kullanılarak elde edilen adsorpsiyon parametreleri[b]

Madde	$Q_{t=0}$ **(C)**	Q_{dl} **(C)**	Q_{Ads} **(C)**	**Γ(mol/cm²)**
L³	$5{,}15 \times 10^{-7}$ $\pm\ 0{,}10 \times 10^{-7}$	$1{,}76 \times 10^{-7}$ $\pm\ 0{,}69 \times 10^{-7}$	$3{,}37 \times 10^{-7}$ $\pm\ 0{,}63 \times 10^{-7}$	$1{,}21 \times 10^{-10}$ $\pm\ 0{,}22 \times 10^{-10}$
L⁶	$6{,}15 \times 10^{-7}$ $\pm\ 0{,}56 \times 10^{-7}$	$1{,}21 \times 10^{-7}$ $\pm\ 0{,}41 \times 10^{-7}$	$4{,}94 \times 10^{-7}$ $\pm\ 0{,}22 \times 10^{-7}$	$1{,}77 \times 10^{-10}$ $\pm\ 0{,}08 \times 10^{-10}$
L⁹	$3{,}61 \times 10^{-6}$ $\pm\ 0{,}45 \times 10^{-6}$	$1{,}75 \times 10^{-7}$ $\pm\ 0{,}34 \times 10^{-7}$	$3{,}43 \times 10^{-6}$ $\pm\ 0{,}48 \times 10^{-6}$	$1{,}24 \times 10^{-9}$ $\pm\ 0{,}18 \times 10^{-9}$
L¹²	$1{,}17 \times 10^{-6}$ $\pm\ 0{,}04 \times 10^{-6}$	$2{,}20 \times 10^{-7}$ $\pm\ 0{,}38 \times 10^{-7}$	$9{,}52 \times 10^{-7}$ $\pm\ 0{,}32 \times 10^{-7}$	$3{,}40 \times 10^{-10}$ $\pm\ 0{,}12 \times 10^{-10}$

[b] Dört deney için hesaplanan standart sapma

Bütün bu çalışmalar sonucunda, asılı cıva elektrot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonların da adsorpsiyon kontrollü olmadığı söylenebilir. Ayrıca, incelenen hidrazon türevlerinin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarından yararlanarak i_p^k- $v^{1/2}$ grafikleri çizildi. Grafiklerin doğrusal olması elektrot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonların difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Şekil 4.45), (Wang 2000, Bard and Faulkner 2001, Lund 2001).



Şekil 4.45 L^3, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin 0,10 M TBATFB/ DMF sisteminde asılı cıva elektrotta farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogamlarından elde edilen i_p^k- $v^{1/2}$ grafiği (C: 5,0 × 10^{-3} M)

4.2.2 Elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayıları (n), difüzyon katsayıları (D) ve elektrot reaksiyonlarının heterojen hız sabitleri (k_s)

4.2.2.1 Aktarılan elektron sayılarının (*n*) sabit potansiyelli kulometriyle (BE) bulunması

Asılı cıva elektrotta susuz ortamda elektrokimyasal davranışını incelediğimiz L^3, L^6, L^9, L^{12} hidrazonlarının, elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal indirgenme reaksiyon mekanizmasını belirlemede kullanacağımız, indirgenme basamağında aktarılan elektron sayılarının hesaplanabilmesi için Bölüm 3.2'de anlatılan cıva havuzunda çalışıldı.

Bu amaçla, Pt mikroelektrottaki çalışmalarda olduğu gibi, sabit potansiyelli kulometri yöntemi kullanıldı. İncelenen bütün hidrazon türevlerine ait aktarılan elektron sayılarını bulk elektroliz ile bulmak için gerekli potansiyelleri belirlemek amacıyla, Şekil 4.37'de verilen voltamogramlardan yararlanıldı. Şekil 4.37'den de görüldüğü gibi incelenen bütün hidrazon türevlerinin asılı cıva elektrottaki dönüşümlü voltamogramları birbirine çok benzemektedir. Bu da, maddelerin indirgenme reaksiyonlarının elektrokimyasal basamağında, mol başına aynı sayıda elektronun yer alabileceğini düşündürdü.

Maddelerin, bulk elektroliz için hazırlanan çözeltilerinin elektroliz öncesi dönüşümlü voltamogramları alındı. Bulk elektrolizin yapılacağı uygun potansiyel değeri, pikin tamamlandığı ve yeni bir pikin gözlenmediği bölgeden seçildi. Maddelerin her biri için en az üç bulk elektroliz yapılarak, aktarılan elektron sayısı standart sapmasıyla birlikte Çizelge 4.7'de verildi. Pt mikroelektrottaki susuz ortam çalışmalarında olduğu gibi, deney boyunca karıştırılan çözeltilerdeki renk değişimleri gözlenerek, rengin sabit kaldığı andaki Q değerlerinden $Q = nFN$ formülüne göre aktarılan elektron sayıları hesaplandı.

Çizelge 4.7 N,N-Dimetilformamitte 0,10 M TBATFB ortamında incelenen L^3, L^6, L^9, L^{12} hidrazonlarının, asılı cıva elektrot için hesaplanan difüzyon katsayıları, bulk elektrolizle hesaplanan aktarılan elektron sayıları, heterojen hız sabitleri [a]

Madde	Bulk elektrolizle hesaplanan elektron sayıları, n	Difüzyon katsayısı, D cm^2/s	Standart heterojen hız sabiti, k_s, cm/s
L^3	2,06 ± 0,20	$1,35 \times 10^{-6} \pm 0,11 \times 10^{-6}$	$7,05 \times 10^{-6} \pm 0,13 \times 10^{-6}$
L^6	1,89 ± 0,21	$1,52 \times 10^{-6} \pm 0,31 \times 10^{-6}$	$7,21 \times 10^{-6} \pm 0,23 \times 10^{-6}$
L^9	2,27 ± 0,12	$1,12 \times 10^{-6} \pm 0,11 \times 10^{-6}$	$7,37 \times 10^{-6} \pm 0,18 \times 10^{-6}$
L^{12}	1,20 ± 0,14	$1,16 \times 10^{-6} \pm 0,09 \times 10^{-6}$	$6,92 \times 10^{-6} \pm 0,21 \times 10^{-6}$

[a] En az üç deney için standart sapma

Elektrolizin tamamlanıp tamamlanmadığını belirlemek amacıyla, elektrolizden önce ve elektrolizden sonra voltamogramlar alındı. İncelenen dört hidrazona yapılan bulk elektroliz sonrası, Şekil 4.37'de görülen pikin kaybolması elektrolizin tamamlandığını gösterdi. Çizelgeden de görüldüğü gibi, maddelerden L^3, L^6, L^9'un $2e^-$'lu, L^{12}'nin ise, $1e^-$'lu bir tersinmez indirgenmeye sahip olduğu bulundu.

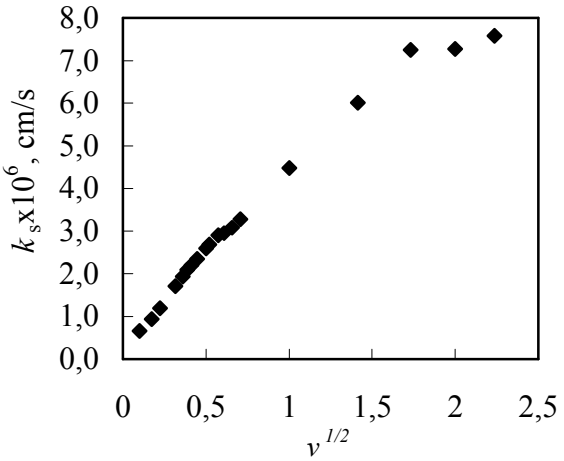
4.2.2.2 Maddelerin difüzyon katsayılarının (*D*) bulunması

İncelenen hidrazon türevleri için difüzyon katsayıları (*D*) hesaplanırken Bölüm 3.9'da da anlatıldığı gibi, kronoamperometri yönteminden yararlanıldı. Kronoamperometri deneylerinde dönüşümlü voltametri ile belirlenen pik potansiyelleri esas alınarak başlangıç ve uygulama potansiyelleri belirlendi. Bu deneyler sonucunda elde edilen i-$t^{-1/2}$ grafiklerinin eğimleri ve korelasyon katsayıları kaydedildi. i-$t^{-1/2}$ grafiklerinin Cottrell eğimlerinden, difüzyon katsayıları hesaplandı ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7'de verildi. Çizelgeden görüldüğü gibi, bütün hidrazon türevleri için elde edilen difüzyon katsayılarının aynı mertebede olup birbirine yakın olması, molekül yapılarının birbirine çok benzer olması nedeniyle asılı cıva elektrot yüzeyine de aynı şekilde difüzlendiğinin bir göstergesi olabilir.

4.2.2.3 Standart heterojen hız sabitlerinin (k_s) bulunması

Elektrot reaksiyonlarının standart heterojen hız sabitlerinin hesaplanması için farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltametri tekniğine ait voltamogramlardan yararlanıldı. Klingler-Kochi tekniğine göre anodik pik gözlenmediği zaman kullanılan formülden (Eşitlik 3.6) k_s değerleri hesaplandı (Çizelge 4.7). Bu değerler, tarama hızının karekköküne karşı grafiğe geçirildi ve Şekil 4.46'da, L^9 maddesi için elde edilen grafik örnek olarak verildi. Yüksek tarama hızlarında k_s'in tarama hızından bağımsız olan değerlerinin ortalaması alınarak elektrot reaksiyonlarının tersinir, yarı-tersinir veya tersinmez olduğuna karar vermek amacıyla standart heterojen hız sabitleri için Bölüm 4.1.2.4'te de verilen aralıklardan yararlanıldı. Buna göre, bütün hidrazonlar için

hesaplanan k_s değerlerinin, $0{,}004v^{1/2}$'den küçük olması sistemin tersinmezliğinin bir göstergesidir (Lund 2001).

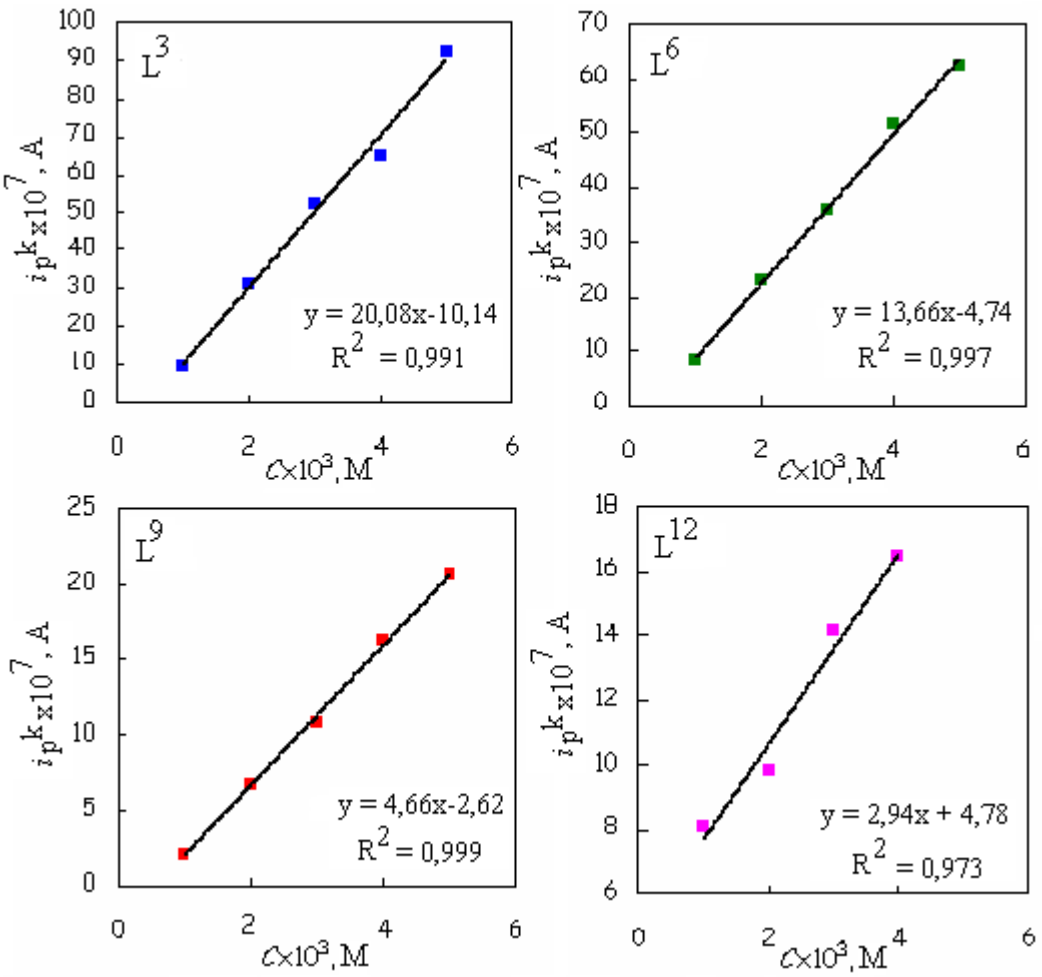


Şekil 4.46 L^9 maddesinin heterojen hız sabitinin (k_s) $v^{1/2}$ ile değişimi

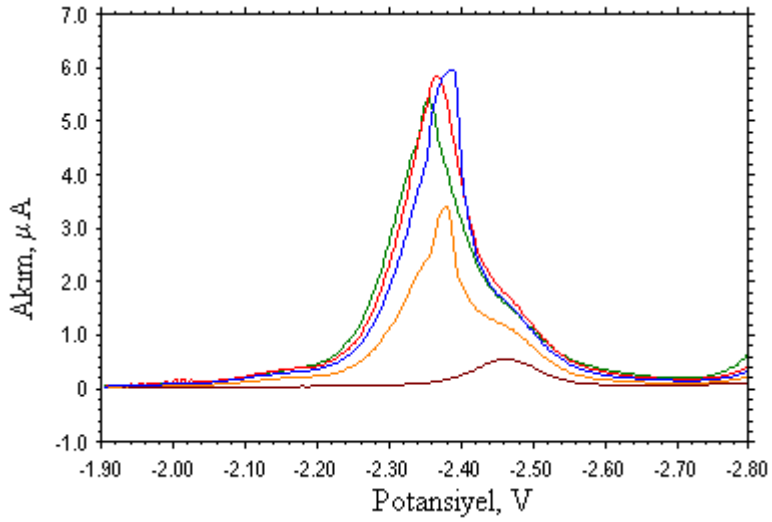
4.2.3 Derişim çalışması

Hidrazon türevleri herbisidal, antiinflamator, antimikrobiyal, antidepresant ve antibakteriyel aktiviteler gösterirler. Bu nedenle, çeşitli amaçlarla kullanılabilen türler olduklarından ve üzerinde çalıştığımız L^3, L^6, L^9, L^{12} hidrazonlarının da ileride bu amaçla kullanılabileceği düşünülerek, nicel tayinlerinin elektrokimyasal olarak yapılıp yapılamayacağı da incelendi. Bu amaçla, L^3, L^6, L^9, L^{12} hidrazonlarının 0,10 M TBATFB'ın destek elektrolit olarak kullanıldığı N,N-dimetilformamit ortamında $5{,}0 \times 10^{-3}$ M, $4{,}0 \times 10^{-3}$ M, $3{,}0 \times 10^{-3}$ M, $2{,}0 \times 10^{-3}$ M, $1{,}0 \times 10^{-3}$ M, $1{,}0 \times 10^{-4}$ M, $1{,}0 \times 10^{-5}$ M ve $1{,}0 \times 10^{-6}$ M çözeltileri hazırlandı ve kare dalga ve diferansiyel puls voltametrilerinden yararlanarak derişim ile akımın nasıl değiştiği araştırıldı. Elde edilen kalibrasyon eğrileri Şekil 4.47'de verildi. Voltamogramlardan (Şekil 4.48- 4.51) da görüldüğü gibi, $1{,}0 \times 10^{-3}$ - $5{,}0 \times 10^{-3}$ M derişim aralığında doğrusal bir ilişki bulundu. Bu da, dar olsa da, bu çalışma aralığında hidrazonların nicel olarak tayininin yapılabilmesi için bir yöntem geliştirilebileceğini düşündürdü. Bunlardan, L^3 ve L^6'nın, L^9 ve L^{12}'ye göre daha duyarlı olarak tayin edilebileceği görüldü. L^{12} hariç, diğer maddeler için kalibrasyon eğrilerinin regresyon katsayılarının 1,0'a yakın olması da, Pt mikroelektrotla elde edilemeyen iyi bir doğrusallığa sahip olduğunu gösterdi.

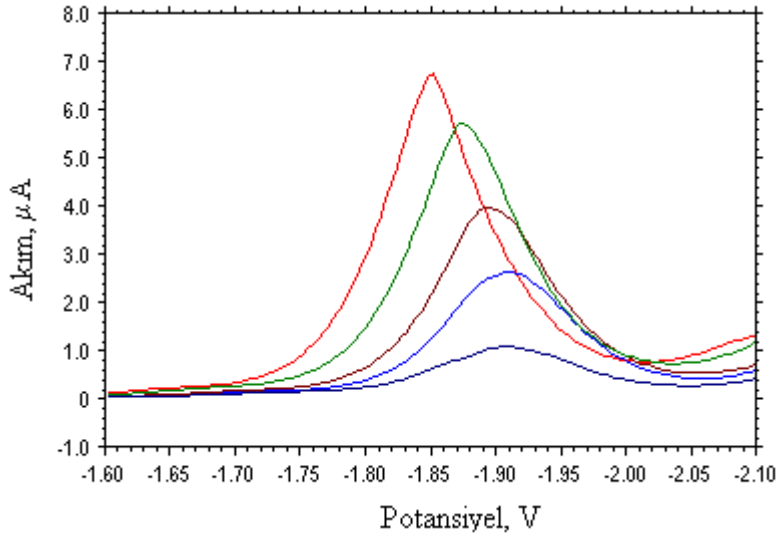
Ayrıca, Pt mikroelektrottaki derişim çalışmalarında olduğu gibi, asılı cıva elektrottaki derişim çalışmalarında da, 1,0 × 10^{-3} M'dan daha seyreltik çözeltilerin, voltamogramlarında belirgin değişmeler olduğu gözlendi. Bu değişmelerin tautomerik formların, çözelti ortamında birbirine dönüşmesinden kaynaklanabileceğini düşünsek de tarafımızdan, bu konuda kesin bir şey söylemek ve bunu kanıtlamak mümkün olmamıştır.



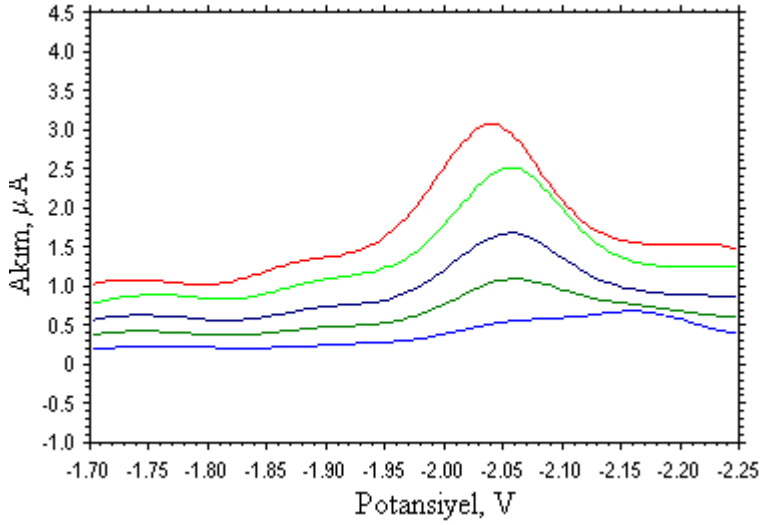
Şekil 4.47 Maddelerin kare dalga voltamogramlarından elde edilen i_p^k- C değişimine ait kalibrasyon eğrileri (c : 5,0 × 10^{-3} M; 4,0 × 10^{-3} M; 3,0 × 10^{-3} M; 2,0 × 10^{-3} M ve 1,0 × 10^{-3} M)



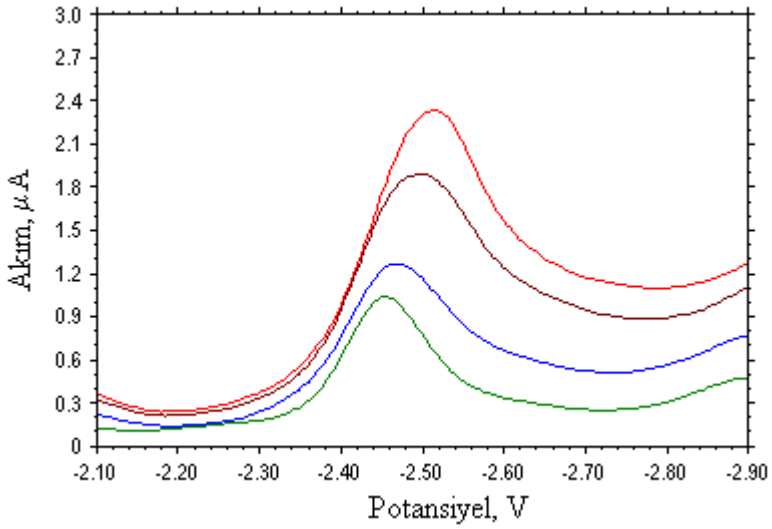
Şekil 4.48 L^3 maddesinin 0,10 M TBATFB/ DMF sisteminde hazırlanan $5,0 \times 10^{-3}$ M; $4,0 \times 10^{-3}$ M; $3,0 \times 10^{-3}$ M; $2,0 \times 10^{-3}$ M; $1,0 \times 10^{-3}$ M çözeltilerinin asılı cıva elektrottaki derişim çalışmasına ait kare dalga voltamogramları



Şekil 4.49 L^6 maddesinin 0,10 M TBATFB/ DMF sisteminde hazırlanan $5,0 \times 10^{-3}$ M; $4,0 \times 10^{-3}$ M; $3,0 \times 10^{-3}$ M; $2,0 \times 10^{-3}$ M; $1,0 \times 10^{-3}$ M çözeltilerinin asılı cıva elektrottaki derişim çalışmasına ait kare dalga voltamogramları



Şekil 4.50 L^9 maddesinin 0,10 M TBATFB/ DMF sisteminde hazırlanan $5,0 \times 10^{-3}$ M; $4,0 \times 10^{-3}$ M; $3,0 \times 10^{-3}$ M; $2,0 \times 10^{-3}$ M; $1,0 \times 10^{-3}$ M; $1,0 \times 10^{-4}$ M çözeltilerinin asılı cıva elektrottaki derişim çalışmasına ait kare dalga voltamogramları

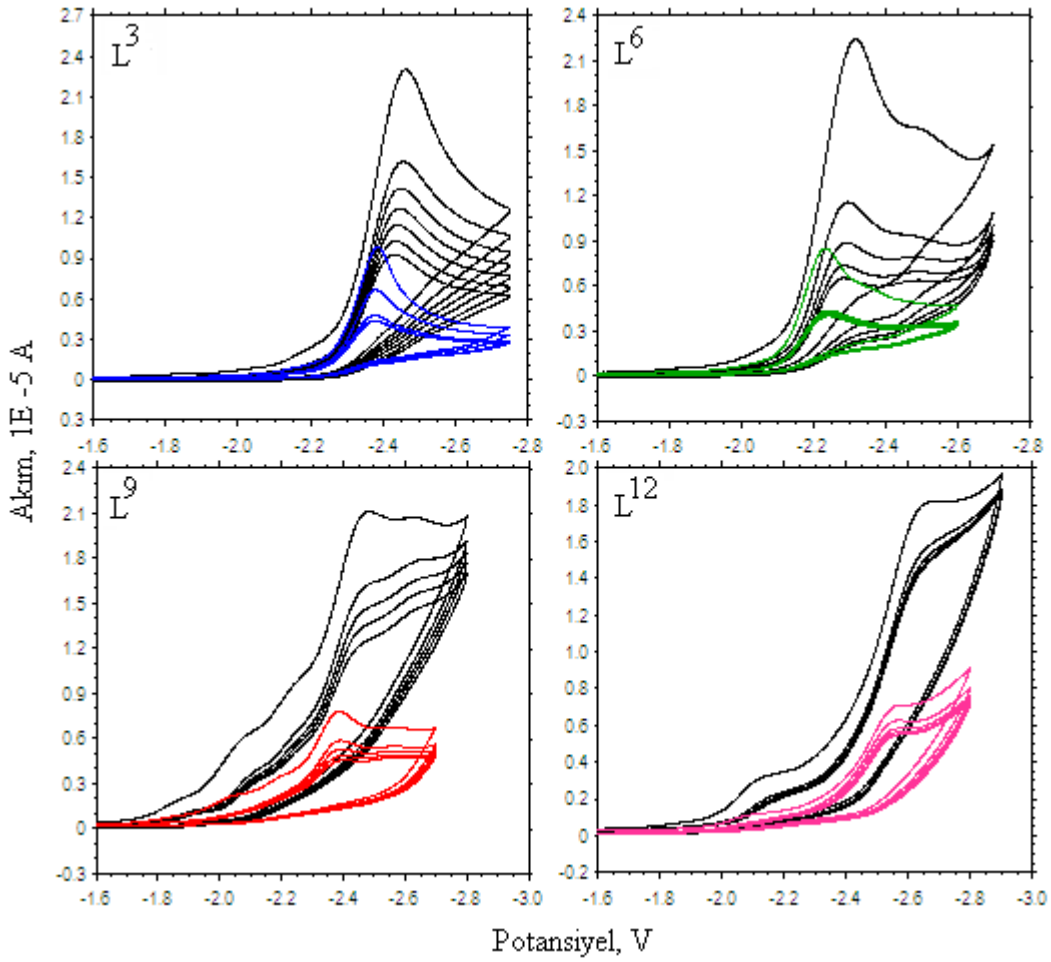


Şekil 4.51 L^{12} maddesinin TBATFB/ DMF sisteminde hazırlanan $5,0 \times 10^{-3}$ M; $4,0 \times 10^{-3}$ M; $3,0 \times 10^{-3}$ M; $2,0 \times 10^{-3}$ M; $1,0 \times 10^{-3}$ M; $1,0 \times 10^{-4}$ M çözeltilerinin asılı cıva elektrottaki derişim çalışmasına ait kare dalga voltamogramları

4.2.4 Asılı cıva elektrotta susuz ortamdaki olası reaksiyon mekanizmasıyla ilgili çalışmalar

4.2.4.1 Maddelerin çoklu voltamogramları

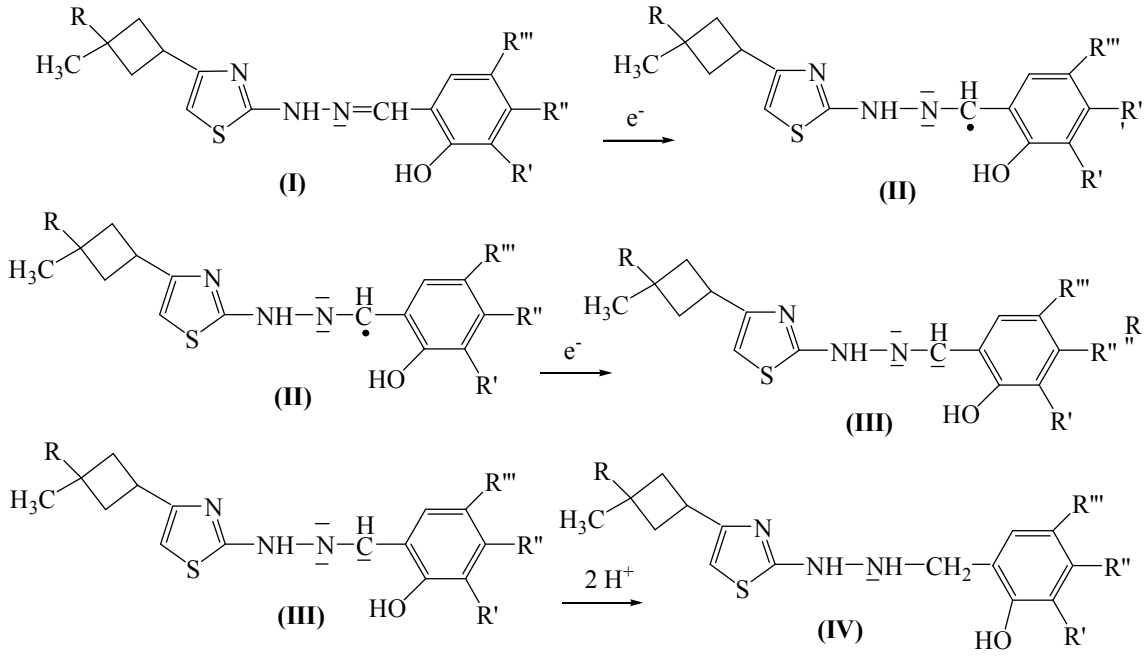
Elektrot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonların aydınlatılması amacıyla, $5{,}0 \times 10^{-3}$ M L^3, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin TBATFB/ DMF sisteminde asılı cıva elektrotta, 0,1 ve 1 V/s'lik tarama hızında çoklu dönüşümlü voltamogramları alındı (Şekil 4.52).



Şekil 4.52 L^3, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin 0,10 M TBATFB/ DMF sisteminde 0,1 ve 1 V/s tarama hızlarında alınan çoklu dönüşümlü voltamogramları (döngü sayısı 5): *C*: $5{,}0 \times 10^{-3}$ M; çalışma elektrodu: asılı cıva elektrot

4.2.4.2 Asılı cıva elektrot reaksiyon mekanizmasının önerilmesi

Bu zamana kadar elde edilen dönüşümlü voltametri ve bulk elektroliz sonuçlarına dayanarak asılı cıva elektrotta susuz ortamda, olası bir reaksiyon mekanizması önerildi. L^3, L^6, L^9 maddeleri için $2e^-$'lu; L^{12} maddesi için tek elektronlu bir indirgenmenin ardından kimyasal bir basamağın gerçekleştiği kanaatine varıldı. Şekil 4.53-54'te önerilen reaksiyon mekanizmasına ait şema verilmektedir.

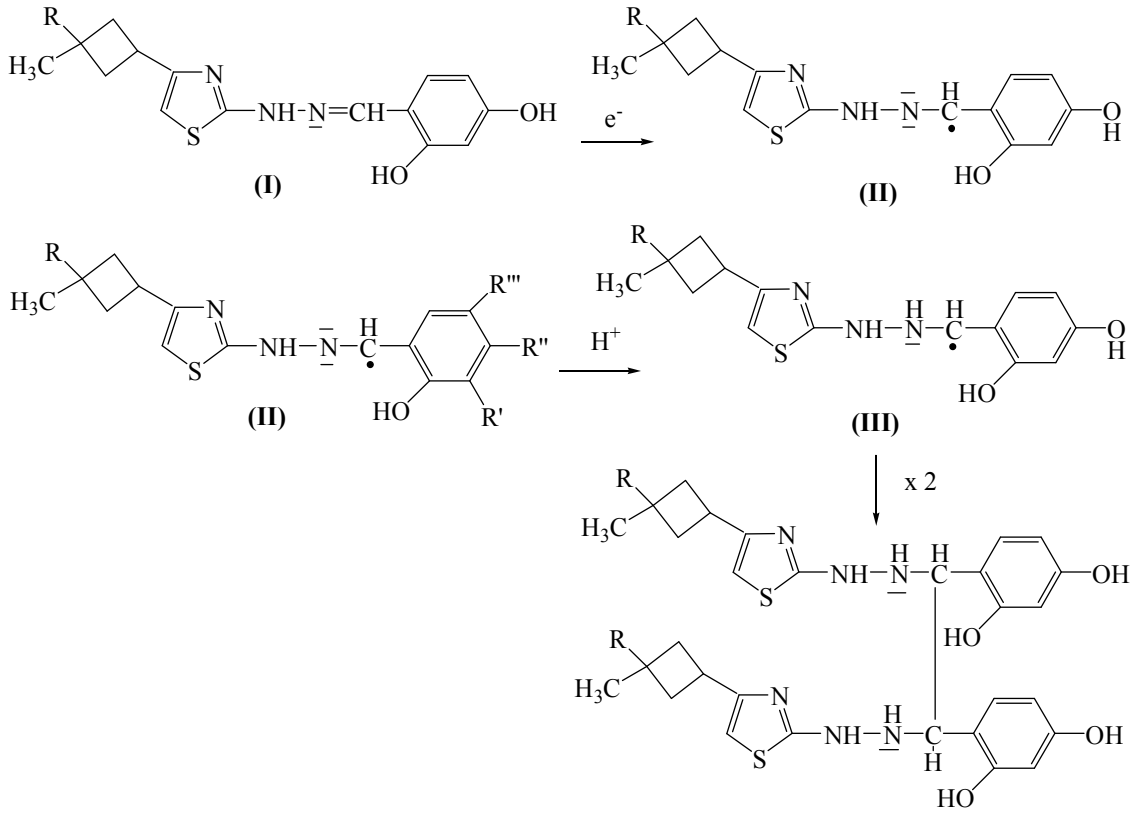


Şekil 4.53 L^3, L^6, L^9 maddeleri için 0,10 M TBATFB/DMF ortamında, asılı cıva elektrottaki indirgenme reaksiyonuna ait olası reaksiyon mekanizması

Şekil 4.37'deki voltamogramlarda, piklerin çok belirgin olmayacak şekilde yarılmış olması, Şekil 4.53'te verilen bu reaksiyon mekanizmasında, elektronların moleküle ard arda aktarılmış olabileceğini düşündürdü.

İncelenen hidrazonlar için önerilen bu mekanizma, Şekil 4.55'te verilen grafiklerle desteklendi. Bu durumda, elektrot yüzeyindeki olası indirgenme mekanizmasının tüm hidrazonlar için EC mekanizması olabileceğine karar verildi. Literatürde benzer moleküller için önerilen bu tip mekanizmalar mevcuttur (Abou-Elenien *et al.* 1991,

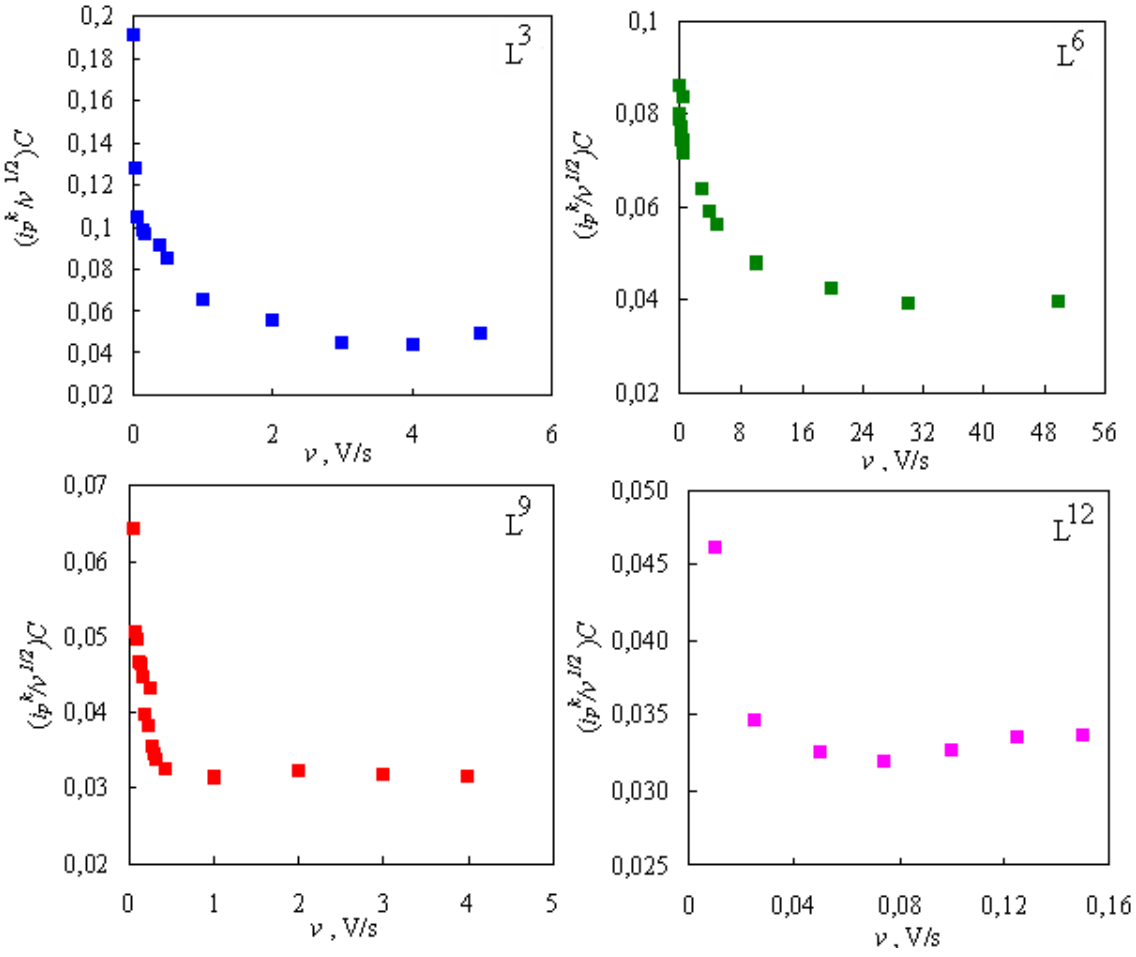
1992, Isse *et al.* 1997, Isse *et al.* 1997, Uçar *et al.* 2004, Uçar *et al.* 2004). Buradaki kimyasal basamak, indirgenme sonucunda oluşan türün protonlanması şeklinde düşünülebilir. Pt mikroelektrotta olduğu gibi, bu protonların, çözeltide bulunan hidrazonların fenol gruplarından sağlanabildiği varsayıldı. Pt mikroelektrot yüzeyinde proton vermiş olan ana molekül (Şekil 4.31'deki V nolu molekül) $1e^-$'luk bir indirgenmeye uğradığı halde, burada böyle bir pikin görülmemesinin nedeni, potansiyel penceresinin yeterli olmadığı şeklinde yorumlandı.



Şekil 4.54 L^{12} maddesi için 0,10 M TBATFB/DMF ortamında, asılı cıva elektrottaki indirgenme reaksiyonuna ait olası reaksiyon mekanizması

Bu bileşiklerden L^{12}'nin ise, diğerlerine göre en negatifte ve potansiyel penceresine en yakın bölgede $1e^-$'luk bir indirgenmeye uğradığı tespit edildi ve buna ait mekanizma Şekil 4.54'te verildi. Şekil 4.55'e bakıldığında, bunun da EC mekanizmasına uyduğu, $1e^-$ alarak oluşan radikallerin birleşerek kimyasal basamakta dimer oluşturduğu varsayıldı. Bu durum, literatürde bu tip moleküller için önerilen mekanizmalarla uyuşmaktadır (Abou-Elenien *et al.* 1991, 1992, Isse *et al.* 1997, Isse *et al.* 1997, Uçar *et*

al. 2004, Uçar *et al.* 2004). Burada, tek elektronluk bir aktarım sonucunda diğer üç moleküldeki gibi ikinci elektronu alamaması da, ilk indirgenmenin potansiyel penceresinin sınırına yakın bölgede olmasından kaynaklanabilir. Dolayısıyla bu durum, L^3, L^6, L^9 maddeleri için Şekil 4.53'te önerilen mekanizmadaki elektronların moleküle sırayla aktarıldığı düşüncemizi desteklemektedir.



Şekil 4.55 Maddelerin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarındaki verilerinden elde edilen $i_p{}^k C/v^{1/2} - v$ eğrileri

4.3 Etanol-Su ortamında Asılı Cıva Elektrotta Yapılan Elektrokimyasal Çalışmalar

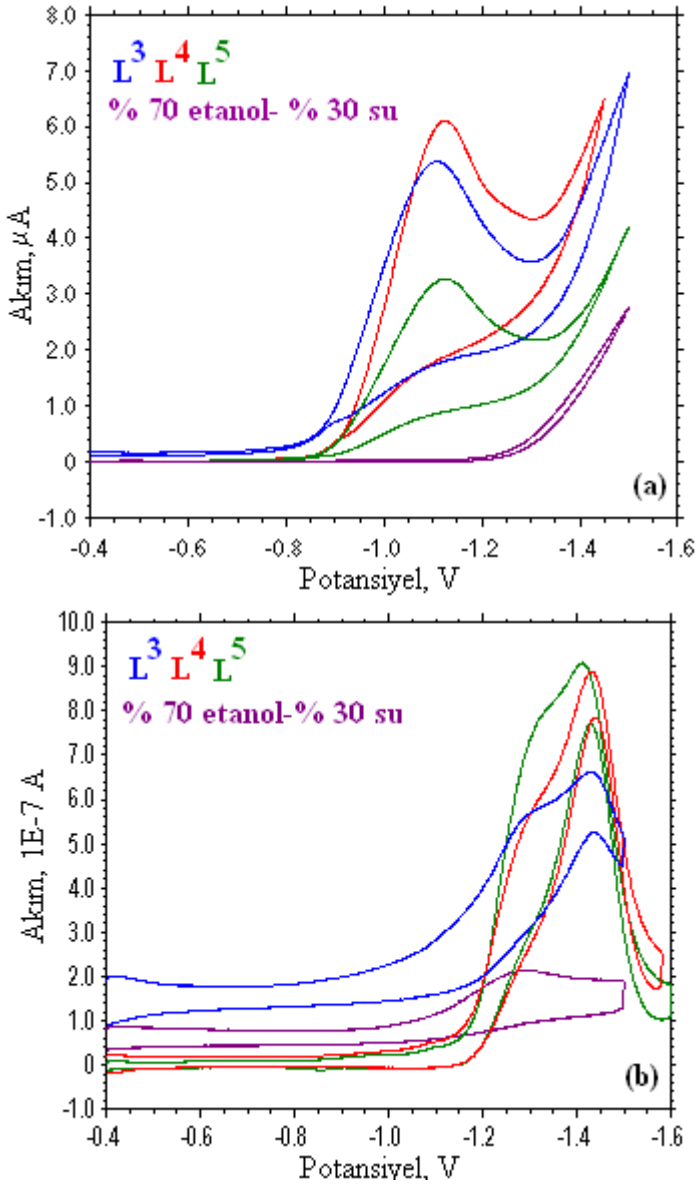
Tez çalışmasının bu bölümünde, elektrokimyasal davranışları incelenen hidrazon türevlerinden L^3, L^4 ve L^5'in, hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında, asılı cıva elektrot yüzeyinde yapılan elektrokimyasal çalışmalar anlatıldı. Bu hidrazonların asılı

cıva elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal davranışları, pH 3,5- 8,3 aralığında, karşıt elektrot olarak Pt tel ve referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrodun kullanıldığı üçlü elektrot sistemiyle incelendi. Bu çalışmalara ait deneysel sonuçlar ve yorumlar aşağıda ayrıntılı bir şekilde verildi.

4.3.1 Dönüşümlü voltametri çalışmaları

Hem Pt mikroelektrottaki hem de asılı cıva elektrottaki susuz ortam çalışmalarına başlamadan önce yapıldığı gibi, Çizelge 4.1'de yer alan hidrazon türevlerinden seçilen L^3, L^4 ve L^5 elektrokimyasal davranışlarını incelemeden önce, hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamı için potansiyel penceresi belirlendi. Bu amaçla, hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında BR tamponu kullanılarak pH'ı 3,5 - 8,3 aralığına ayarlanan çözeltilerin dönüşümlü voltamogramları alındı ve Şekil 4.56'da verildi. Şekil 4.56'dan da görüleceği gibi -0,4 ile -1,25 V aralığında çözücü sistemine ait herhangi bir indirgenme-yükseltgenme pikine rastlanmadı. Bu nedenle, çalışmaya uygun potansiyel penceresinin -0,4 ile -1,25 V olarak seçilmesine karar verildi. Bu potansiyel penceresinde, aynı pH aralığı kullanılarak L^3, L^4 ve L^5'in $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık çözeltilerinin, 0,1 V/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramları alındı ve pH yaklaşık 3,5'te alınan voltamogramlar örnek olarak Şekil 4.56'da, destek elektrolitinkiyle birlikte verildi.

Şekil 4.55'te elektrokimyasal davranışı incelenen maddelere ait, asidik bölgede elde edilen voltamogramların her birinde, bir katodik pik gözlenirken anodik pike rastlanmadı. Asidik ortamda (pH ≈ 3,5) elde edilen voltamogramların her birinde, Ag/AgCl referans elektroduna karşı katodik pik potansiyelleri sırasıyla, L^3 için -1,11 V; L^4 için -1,12 V; L^5 için -1,12 V'tur. Çizelge 4.8'de, pH 3,5'te, asılı cıva elektrotta elektrokimyasal davranışı incelenen hidrazon türevleri için elde edilen pik potansiyelleri verildi. Bazik ortamda (pH ≈ 7,5) elde edilen voltamogramlara bakıldığında, incelenen maddelerin indirgenme piklerinin daha negatif potansiyellere kayması nedeniyle, destek elektrolitin indirgenme pikleriyle karıştığı görüldü. Bu nedenle, maddelerin elektrokimyasal davranışları asidik bölgede incelendi.



Şekil 4.56.a. pH ≈ 3,5'ta, b. pH ≈ 7,5'ta; L^3, L^4, L^5 maddelerinin hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında her taramadan önce 10 dakika argon gazı geçirilerek asılı cıva elektrotta alınan dönüşümlü voltamogramları: *C*: 1,0 × 10^{-3} M; *v*: 0,1 V/s

Hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında elde edilen Şekil 4.56 ve Çizelge 4.8'deki veriler incelenerek de, bu hidrazon türevlerinin yapısı ile indirgenme potansiyelleri arasında bir ilişki olup olmadığı araştırıldı. R′, R″, R‴ grubunun aynı yani hidrojen olduğu ancak R grubunun sırasıyla benzen, *p*-ksilen ve mezitilen olduğu L^3, L^4, L^5 hidrazonlarının indirgenme potansiyellerinin birbirine çok yakın olduğu gözlendi.

Bunun nedeni, Pt mikroelektrottaki susuz ortam çalışmalarında bahsedildiği gibi, bu grupların, elektrokimyasal indirgenmenin oluştuğu gruba oldukça uzak olmalarıdır.

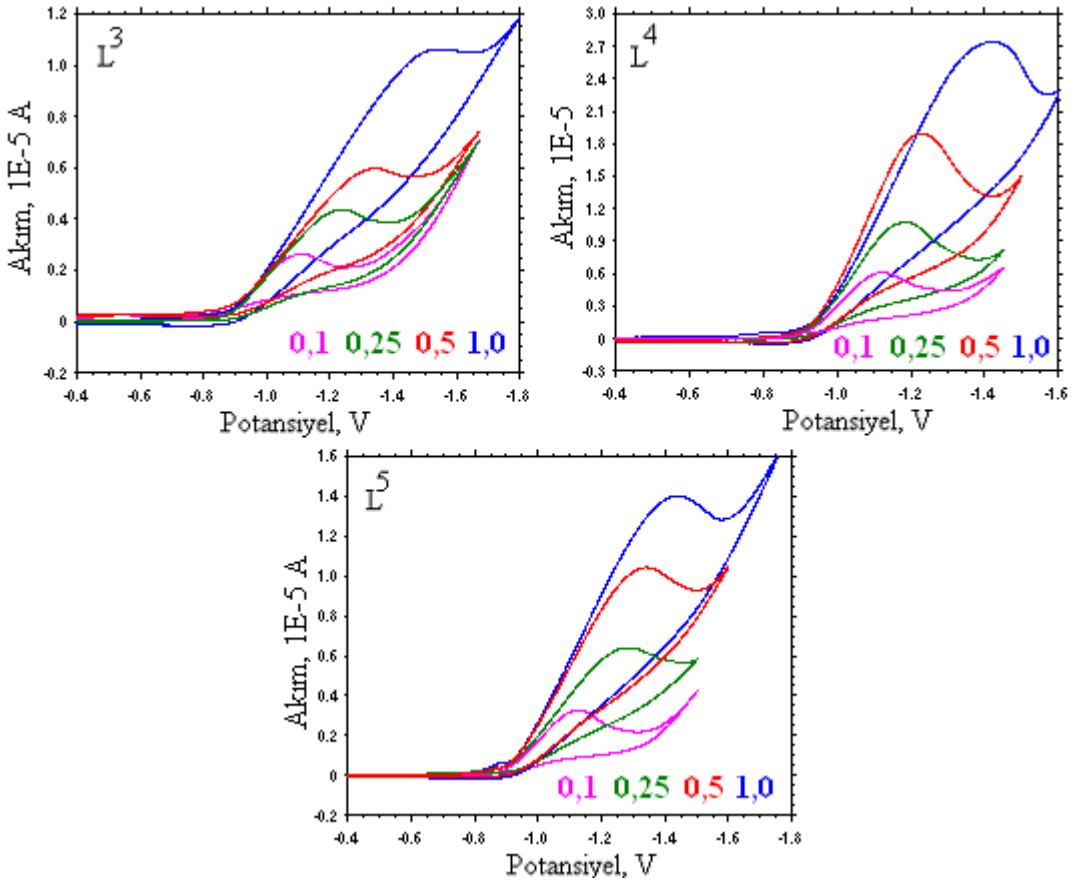
Çizelge 4.8 Hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında pH'ı yaklaşık 3,5'ta sabit tutulan $1,0 \times 10^{-3}$ M L^3, L^4, L^5 maddelerine ait dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen pik potansiyellerinin tarama hızına göre değişimi

L^3	**Tarama hızı, V/s**	**$E_p{}^k$, V**
	0,1	-1,11
	0,5	-1,34
	1,0	-1,52
L^4	**Tarama hızı, V/s**	**$E_p{}^k$, V**
	0,1	-1,12
	0,5	-1,23
	1,0	-1,41
L^5	**Tarama hızı, V/s**	**$E_p{}^k$, V**
	0,1	-1,12
	0,5	-1,34
	1,0	-1,43

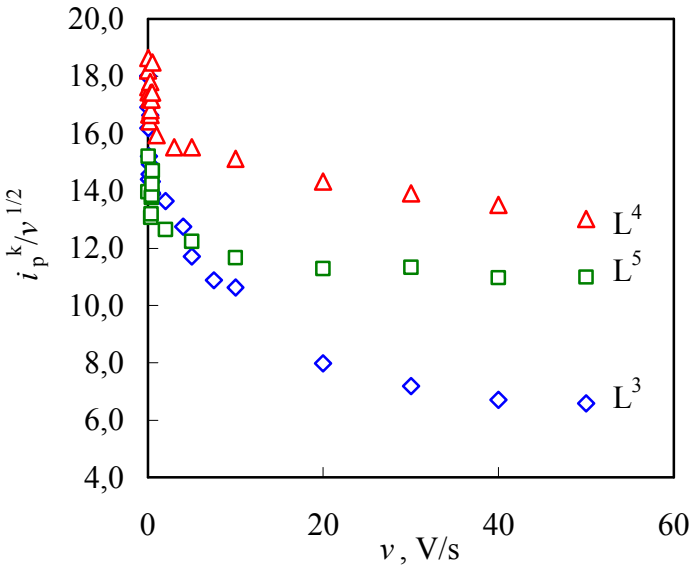
Şekil 4.56'daki voltamogramların, incelenen hidrazon türevlerinin yapısına bağlı olmaksızın, asılı cıva elektrottaki susuz ortam çalışmalarında elde edilen voltamogramlar gibi, benzer görünüme sahip olması, bunların elektrokimyasal davranışlarının bu ortamda da benzer olduğunu düşündürmektedir. Bu maddelerin, elektrokimyasal indirgenme reaksiyonlarının tersinir, yarı-tersinir veya tersinmez olduğuna karar vermek için de bu voltamogramlardan yararlanabiliriz.

L^3, L^4, L^5 maddelerinin, pH'ı BR tamponuyla yaklaşık 3,5'ta sabit tutulan % 70 etanol- % 30 su ortamında elde edilen voltamogramlarında bir anodik pikin gözlenmemesi, bu hidrazonların indirgenmesinin tersinmez olabileceğini düşündürdü. Ayrıca, farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltametri deneylerinden elde edilen voltamogramlardan yararlanılarak da bu düşüncemiz doğrulandı. $1,0 \times 10^{-3}$ M L^3, L^4, L^5 maddelerinin, pH'ı BR tamponuyla yaklaşık 3,5'ta sabit tutulan % 70 etanol- % 30 su ortamında asılı cıva elektrotta, 0,010-50 V/s arasındaki farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü

voltamogramlarında, tarama hızı arttıkça pik akımlarının arttığı ve pik potansiyellerinin negatife kaydığı gözlendi (Şekil 4.57). E_p^k'lerin yüksek tarama hızlarında negatife kayması kriteri de, sistemin tersinmezliğinin bir göstergesidir (Nicholson and Shain 1964, Greef *et al.* 1990, Bard and Faulkner 2001). İlave olarak, bu maddelere ait indirgenme reaksiyonlarının tersinmez olduğu, $i_p^k/v^{1/2}$ akım fonksiyonunun tarama hızıyla (v) değişimi incelenerek de doğrulandı (Şekil 4.58). Şekilden görüldüğü gibi, akım fonksiyonu tarama hızıyla azalarak değişmektedir. Bütün bu verilerden, hidrazonların, asılı cıva elektrotta, % 70 etanol- % 30 su ortamında da tersinmez olarak indirgendiğini söyleyebiliriz.



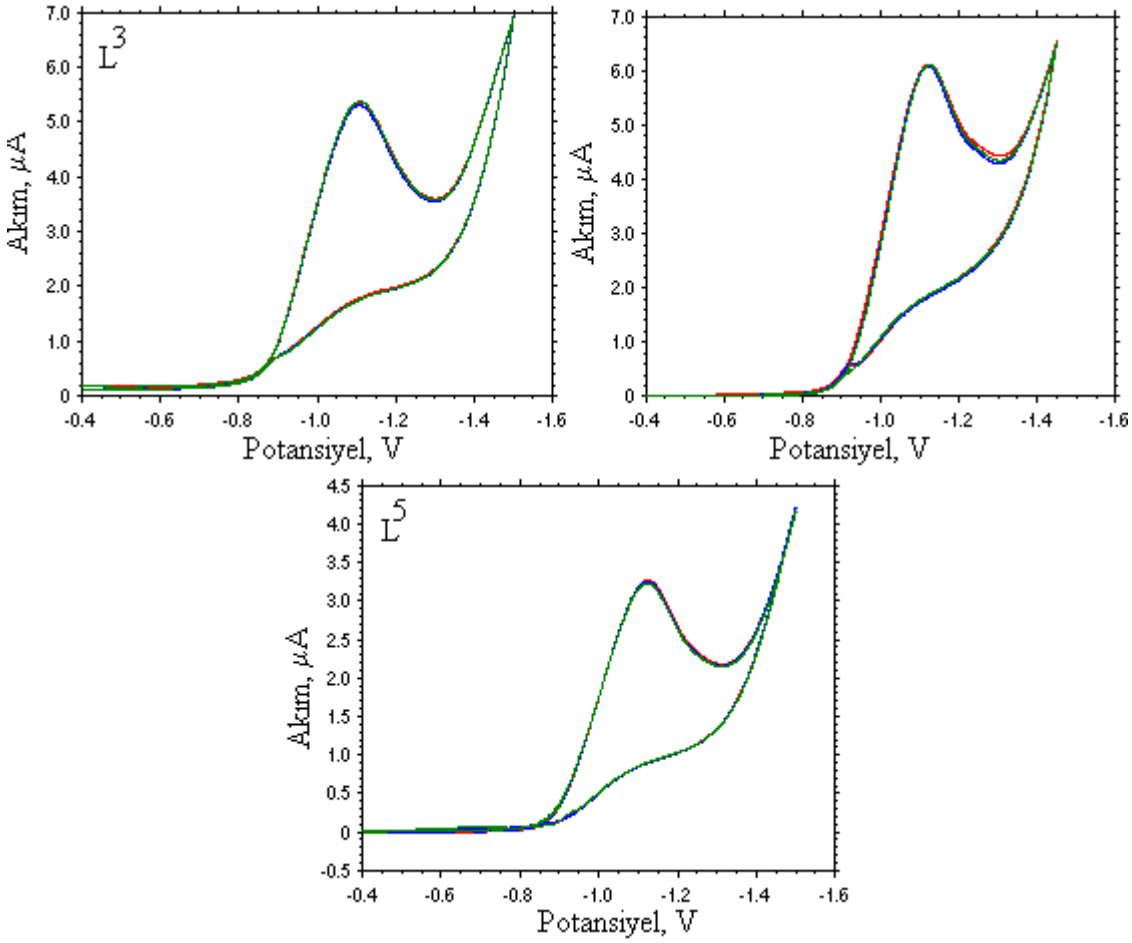
Şekil 4.57 L^3, L^4, L^5 maddelerinin hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında asılı cıva elektrot yüzeyinde 0,1; 0,25; 0,5; 1,0 V/s'lik tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları: C: $1,0 \times 10^{-3}$ M, pH ≈ 3,5



Şekil 4.58 $i_p^k/v^{1/2}$ akım fonksiyonunun tarama hızıyla (v) değişimi

4.3.1.1 Piklerin tekrarlanabilirliğinin incelenmesi

İncelenen hidrazon türevlerinin dönüşümlü voltamogramlarında elde edilen piklerinin, hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında da tekrarlanabilir olup olmadığını kontrol etmek amacıyla, pH'ı BR tamponuyla yaklaşık pH 3,5'ta sabit tutularak hazırlanan 1,0 × 10^{-3} M çözeltilerinde, 0,1 V/s tarama hızında, her taramadan önce 10 dakika argon gazı geçirilerek dönüşümlü voltamogramları alındı (Şekil 4.59). Aynı çözeltide ard arda alınan bu voltamogramların çakıştırılmasıyla piklerin tekrarlanabilir olduğu belirlendi. Ancak, pH 7,5'tan sonra tekrarlanabilir pikler elde edilemedi (Lund 1959, Kameswara-Rao *et al*. 1987). Ayrıca, pH ≥ 8,3'ten itibaren maddelerin çökmeye başladığı gözlendi.

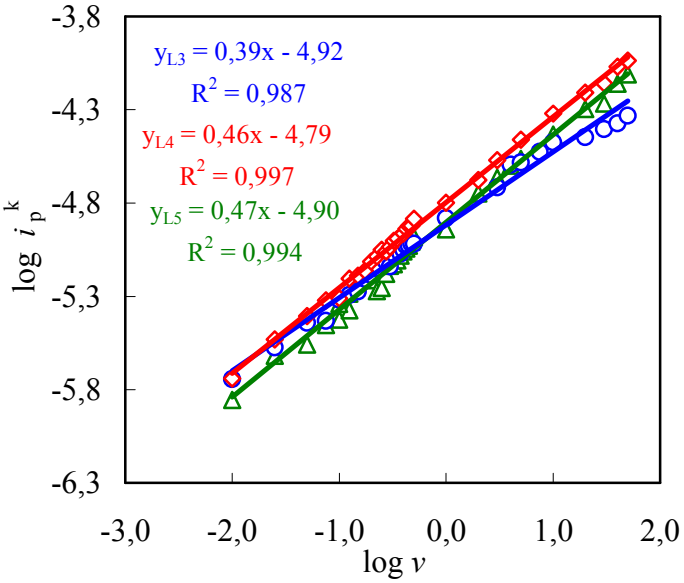


Şekil 4.59 L^3, L^4, L^5 maddelerinin hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında her taramadan önce 10 dak. argon geçirilerek asılı cıva elektrot yüzeyinde alınan üç dönüşümlü voltamogramı: *C*: 1,0 × 10^{-3} M; pH ≈: 3,5; *v*: 0,1 V/s

4.3.1.2 Maddelerin adsorpsiyon özellikleri

Önceki susuz ortam çalışmalarında belirtildiği gibi, hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamındaki dönüşümlü voltametri çalışmalarında, indirgenme pikinden daha negatif veya daha pozitif potansiyellerde farklı bir ön pik veya arka pikin gözlenmemesi, incelenen hidrazon türevlerinin hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında da cıva yüzeyine kuvvetli adsorplanmadığını gösterdi. Ayrıca, incelenen maddelerin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları alınarak pik akımlarının tarama hızıyla değişiminden yararlanılarak da adsorpsiyonun olup olmadığı incelendi. Bu amaçla, log i_p^k- log *v* grafikleri çizildi. Asılı cıva elektrotta, incelenen hidrazon türevleri için elde edilen log i_p^k- log *v* grafiklerinin eğimlerinin 0,5'den büyük olmaması da maddelerin,

cıva yüzeyine, hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında da adsorbe olmadıklarını gösterdi (Şekil 4.60).



Şekil 4.60 L^3, L^4, L^5 maddelerinin hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında, asılı cıva elektrotta farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogamlarından elde edilen log i_p^k- log v grafiği (C: 1,0 × 10^{-3} M, pH ≈ 3,5)

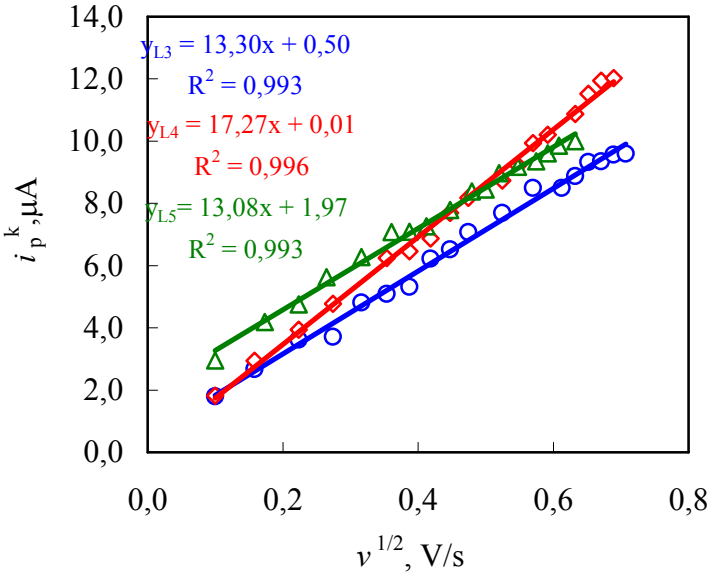
Ayrıca, hem asidik hem de nötral ortamlar için asılı cıva elektrot yüzeyinde adsorplanan madde miktarını hesaplayarak % 70 etanol- % 30 su ortamında da adsorpsiyonun nicel olarak incelenmesini sağlayan kronokulometri kullanıldı (Anson 1966). Bu amaçla, L^3, L^4, L^5 maddelerinin indirgenme pik potansiyelleri için belirlenen aralıklarda hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında pH ≈ 3,5 çözeltilerine de kronokulometri uygulandı. Hem maddeler hem de bu çözeltiler için elde edilen Anson grafiklerinin (Q-$t^{1/2}$) kesim noktalarından yararlanılarak bulunan Q değerlerinin, aynı mertebede olması ve bunlardan Eşitlik 3.1'e göre hesaplanan adsorplanan madde miktarı (Γ) değerlerinin çok küçük olması, nicel olarak da hidrazonların cıva elektrot yüzeyine adsorbe olmadıklarını gösterdi. Çizelge 4.9'da, dört farklı deneyden elde edilen Q-$t^{1/2}$ grafiklerinin kesim noktaları ve hesaplanan Γ değerleri görülmektedir. Bu nedenle, hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında da elektrot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonların adsorpsiyon kontrollü olmadığı söylenebilir. Ayrıca, incelenen hidrazon türevlerinin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarından

yararlanarak i_p^k- $v^{1/2}$ grafikleri çizildi. Grafiklerin doğrusal olması elektrot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonların bu ortamda da difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Şekil 4.61), (Wang 2000, Bard and Faulkner 2001, Lund 2001).

Çizelge 4.9 $1,0 \times 10^{-3}$ M hidrazon türevlerinin hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında asılı cıva elektrotta CC tekniği kullanılarak elde edilen adsorpsiyon parametreleri[b]

pH 3,5				
Madde	$Q_{t=0}$ **(C)**	Q_{dl} **(C)**	Q_{Ads} **(C)**	**Γ(mol/cm^2)**
L^3	$1,28 \times 10^{-6}$ $\pm 0,20 \times 10^{-6}$	$3,52 \times 10^{-7}$ $\pm 0,33 \times 10^{-7}$	$9,27 \times 10^{-7}$ $\pm 2,06 \times 10^{-7}$	$2,79 \times 10^{-10}$ $\pm 1,74 \times 10^{-10}$
L^4	$5,67 \times 10^{-7}$ $\pm 0,43 \times 10^{-7}$	$3,52 \times 10^{-7}$ $\pm 0,33 \times 10^{-7}$	$2,15 \times 10^{-7}$ $\pm 0,47 \times 10^{-7}$	$7,68 \times 10^{-11}$ $\pm 1,66 \times 10^{-11}$
L^5	$8,92 \times 10^{-7}$ $\pm 0,18 \times 10^{-7}$	$3,52 \times 10^{-7}$ $\pm 0,33 \times 10^{-7}$	$5,39 \times 10^{-7}$ $\pm 0,35 \times 10^{-7}$	$1,82 \times 10^{-10}$ $\pm 0,25 \times 10^{-10}$

[b] Dört deney için hesaplanan standart sapma



Şekil 4.61 L^3, L^4, L^5 maddelerinin hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında, asılı cıva elektrotta farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogamlarından elde edilen i_p^k- $v^{1/2}$ grafiği (C: $1,0 \times 10^{-3}$ M, pH ≈ 3,5)

4.3.2 Elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayıları (n), difüzyon katsayıları (D) ve elektrot reaksiyonlarının heterojen hız sabitleri (k_s)

İncelenen hidrazon türevlerinin hacimce % 70 etanol-% 30 su ortamında gerçekleşen elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayıları Bölüm 3.13'te, difüzyon katsayıları Bölüm 3.12'de ve elektrot reaksiyonlarının heterojen hız sabitleri Bölüm 3.14'te anlatıldığı gibi hesaplandı. Elde edilen veriler Çizelge 4.10'da verildi.

Çizelge 4.10 Hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında incelenen L^3, L^4, L^5 hidrazonlarının, asılı cıva elektrot için hesaplanan difüzyon katsayıları, bulk elektrolizle hesaplanan aktarılan elektron sayıları, heterojen hız sabitleri[a]

Madde	Bulk elektrolizle hesaplanan elektron sayıları, *n*	Difüzyon katsayısı, *D* cm^2/s	Standart heterojen hız sabiti, k_s, cm/s
L^3	4,06 ± 0,20	$4,35 \times 10^{-6} \pm 0,11 \times 10^{-6}$	$5,22 \times 10^{-6} \pm 0,33 \times 10^{-6}$
L^4	4,19 ± 0,21	$3,72 \times 10^{-6} \pm 0,20 \times 10^{-6}$	$5,04 \times 10^{-6} \pm 0,21 \times 10^{-6}$
L^5	3,87 ± 0,12	$3,54 \times 10^{-6} \pm 0,11 \times 10^{-6}$	$4,78 \times 10^{-6} \pm 0,11 \times 10^{-6}$

[a] En az üç deney için standart sapma

4.3.2.1 Aktarılan elektron sayılarının (*n*) sabit potansiyelli kulometriyle (BE) bulunması

Bir maddenin elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal reaksiyon mekanizmasını belirlemede kullanılan en önemli deneysel veri olan indirgenme basamağında aktarılan elektron sayıları, sulu ortam çalışmalarında sabit potansiyelli kulometri yöntemi ile bulundu. Bu yöntem kullanılarak L^3, L^4, L^5 hidrazon türevlerinin aktarılan elektron sayılarını bulmak için gerekli potansiyelleri belirlemek amacıyla Şekil 4.56'da verilen voltamogramlardan yararlanıldı. Şekil 4.56'dan da görüldüğü gibi, incelenen hidrazon türevlerinin dönüşümlü voltamogramları birbirine benzemekte olup tek bir indirgenme piki görülmektedir. Bu da, susuz ortam çalışmalarında olduğu gibi, maddelerin indirgenme reaksiyonlarının elektrokimyasal basamağında, mol başına aynı sayıda elektronun yer alabileceğini düşündürdü.

Hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamındaki bulk elektroliz deneylerinde, uygun potansiyel değeri, pikin tamamlandığı ve yeni bir pikin gözlenmediği bölgeden seçildi. Cıva havuzundan yararlanarak ve gerekli elektrotlar yerleştirilerek oluşturulan üçlü elektrot sisteminde, elektroliz süresi sona erdiğinde cihazdan okunan toplam elektrik yükünden elektron sayısı hesaplandı. Elektrolizin tamamlanıp tamamlanmadığını belirlemek amacıyla, elektrolizden önce ve elektrolizden sonra alınan voltamogramlar karşılaştırıldığında, elektroliz sonrası Şekil 4.56'da görülen indirgenme pikinin kaybolması elektrolizin tamamlandığını gösterdi. Maddelerin her biri için en az dört bulk elektroliz yapılarak, aktarılan elektron sayısı standart sapmasıyla birlikte Çizelge 4.10'da verildi.

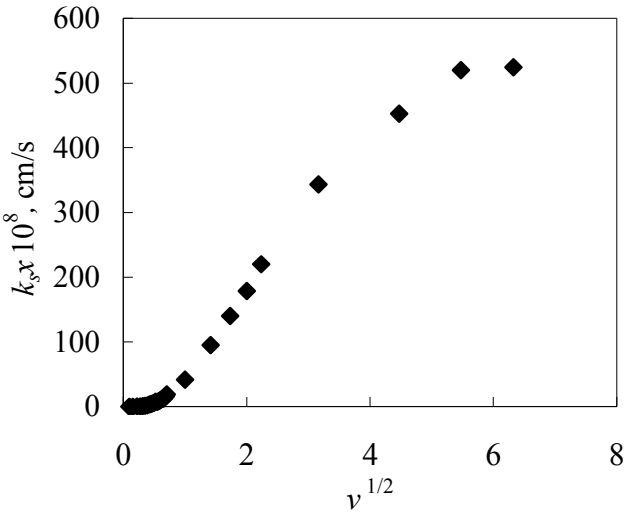
4.3.2.2 Maddelerin difüzyon katsayılarının (*D*) bulunması

İncelenen hidrazon türevleri için difüzyon katsayıları (*D*) hesaplanırken Bölüm 3.9'da da anlatıldığı gibi, kronoamperometri yönteminden yararlanıldı. Kronoamperometri deneylerinde dönüşümlü voltametri ile belirlenen pik potansiyelleri esas alınarak başlangıç ve uygulama potansiyelleri belirlendi. Bu deneyler sonucunda elde edilen i-$t^{-1/2}$ grafiklerinin eğimleri ve korelasyon katsayıları kaydedildi. i- $t^{-1/2}$ grafiklerinin Cottrell eğimlerinden, difüzyon katsayıları hesaplandı ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.10'da verildi. Çizelgeden görüldüğü gibi, bütün hidrazon türevleri için elde edilen difüzyon katsayılarının aynı mertebede olup birbirine yakın olması, molekül yapılarının birbirine çok benzer olması nedeniyle asılı cıva elektrot yüzeyine hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında da aynı şekilde difüzlendiğinin bir göstergesi olabilir.

4.3.2.3 Standart heterojen hız sabitlerinin (k_s) bulunması

Elektrot reaksiyonlarının standart heterojen hız sabitlerinin hesaplanması için farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltametri tekniğine ait voltamogramlardan yararlanıldı. Klingler-Kochi tekniğine göre anodik pikin gözlenmediği durumlarda kullanılan formülden (Eşitlik 3.6) k_s değerleri hesaplandı (Çizelge 4.10). Bu değerler, tarama hızının karekköküne karşı grafiğe geçirildi ve Şekil 4.62'de, L^3 maddesi için elde

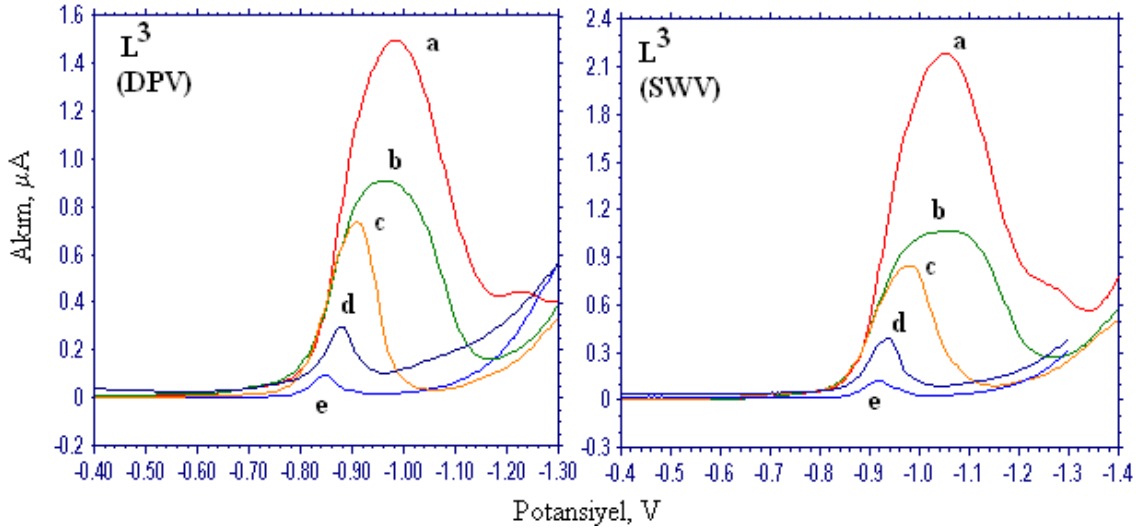
edilen grafik örnek olarak verildi. Yüksek tarama hızlarında k_s'in tarama hızından bağımsız olan değerlerinin ortalaması alınarak elektrot reaksiyonlarının tersinir, yarı-tersinir veya tersinmez olduğuna karar vermek için standart heterojen hız sabitleri için Bölüm 4.1.2.4'te de verilen aralıklardan yararlanıldı. Buna göre, bütün hidrazonlar için hesaplanan k_s değerlerinin, $0{,}004v^{1/2}$'den küçük olması sistemin tersinmezliğinin bir göstergesidir (Lund 2001).



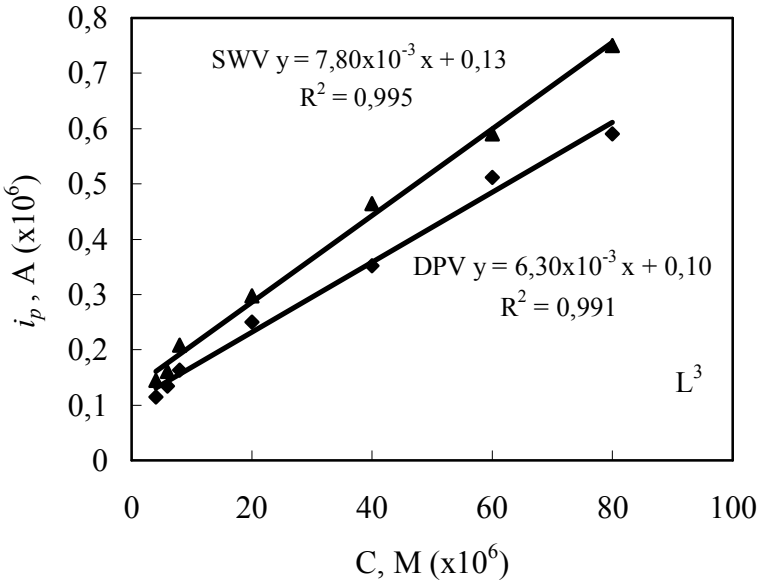
Şekil 4.62 L^3 maddesinin heterojen hız sabitinin (k_s) $v^{1/2}$ ile değişimi

4.3.3 Derişim çalışması

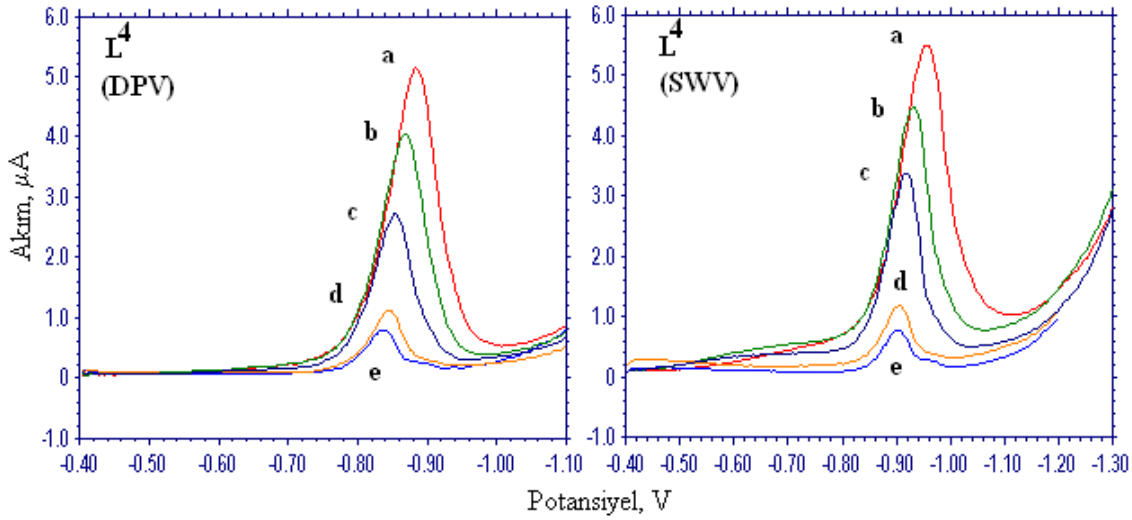
Hidrazon türevlerinin özellikle tıp alanında ilaç yapımında kullanılan maddeler olması ve bu ilaçlar vücuda alındıktan sonra etki mekanizmalarının elektrokimyasal olarak gerçekleştiğinin bilinmesi, bizi, L^3, L^4, L^5 maddelerinin sulu ortamda tayin edilip edilemeyeceğinin araştırılmasıyla ilgili çalışmalara yöneltti. Maddelerin bazik ortam çalışmalarında, indirgenme pikinde meydana gelen bozulma nedeniyle, sadece pH'ı yaklaşık 3,5'ta sabit tutulan hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında, farklı derişimlerde ($1{,}0 \times 10^{-3}$ - $1{,}0 \times 10^{-7}$) çözeltileri hazırlanarak derişim çalışmaları yapıldı. Bu çözeltilerin, asılı cıva elektrotta, diferansiyel puls ve kare dalga voltamogramlarından elde edilen pik akımlarına derişimin etkisi incelendi. Bu çözeltiler için elde edilen voltamogramlar ve i_p^k- C değişimleri Şekil 4.63- 4.68'de verildi.



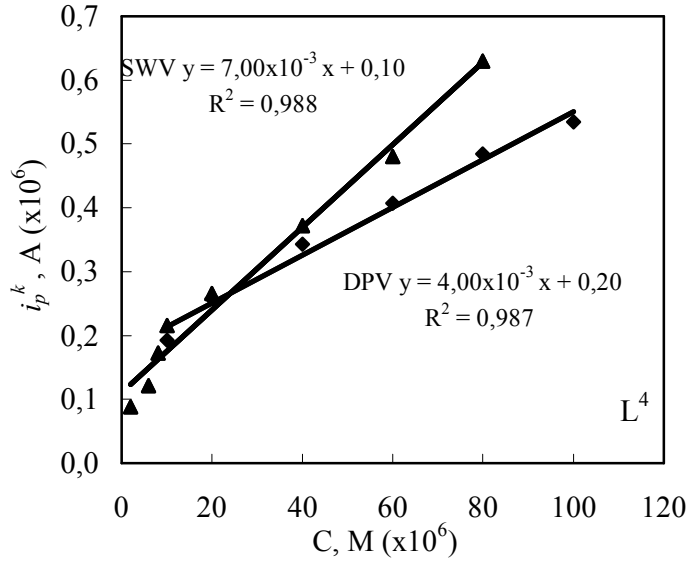
Şekil 4.63 L^3 maddesinin hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında asılı cıva elektrotta: a. $1,0 \times 10^{-3}$, b. $6,0 \times 10^{-4}$, c. $2,0 \times 10^{-4}$, d. $2,0 \times 10^{-5}$ ve e. $2,0 \times 10^{-6}$ M çözeltilerinde alınan diferansiyel puls ve kare dalga voltamogramları (pH ≈ 3,5)



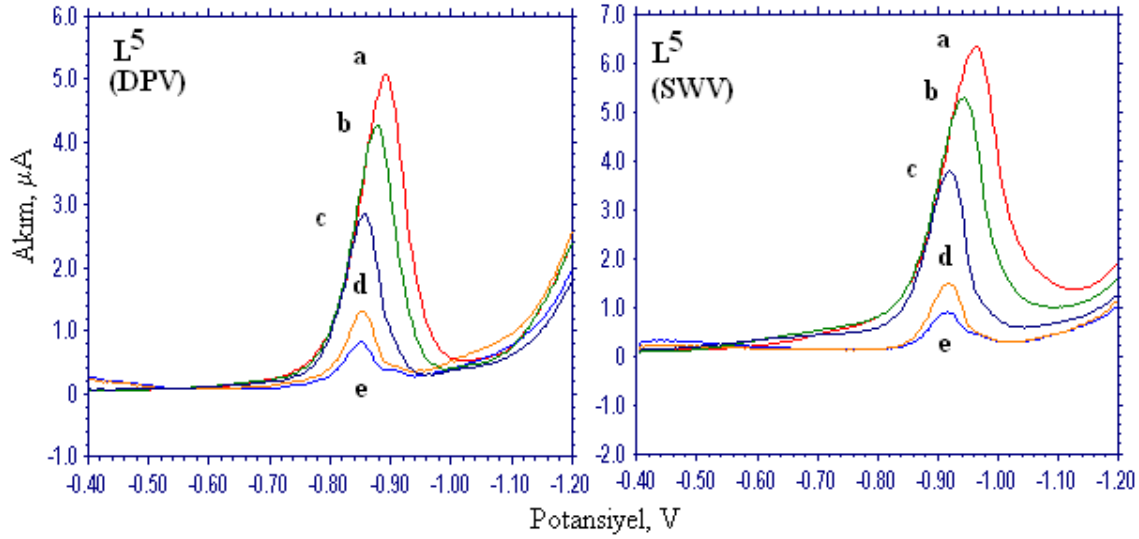
Şekil 4.64 L^3 maddesinin hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında asılı cıva elektrotta alınan diferansiyel puls ve kare dalga voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının derişim ile değişimi (pH ≈ 3,5)



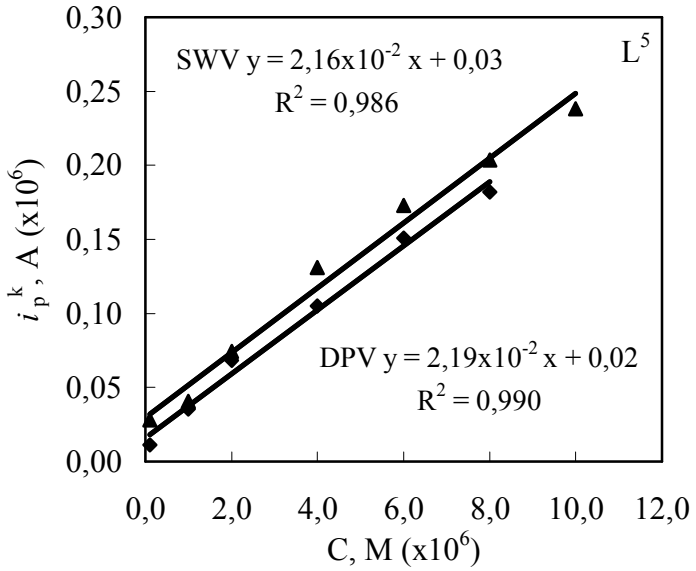
Şekil 4.65 L^4 maddesinin hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında asılı cıva elektrotta farklı derişimlerdeki çözeltilerinde alınan diferansiyel puls ve kare dalga voltamogramları (pH ≈ 3,5); DPV 'de: a. $1,0 \times 10^{-4}$, b. $6,0 \times 10^{-5}$, c. $2,0 \times 10^{-5}$, d. $4,0 \times 10^{-6}$, e. $2,0 \times 10^{-6}$ M ve SWV'de: a. $1,0 \times 10^{-4}$, b. $4,0 \times 10^{-5}$, c. $2,0 \times 10^{-5}$, d. $4,0 \times 10^{-6}$, e. $2,0 \times 10^{-6}$ M



Şekil 4.66 L^4 maddesinin hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında asılı cıva elektrotta alınan diferansiyel puls ve kare dalga voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının derişim ile değişimi (pH ≈ 3,5)



Şekil 4.67 L^5 maddesinin hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında asılı cıva elektrotta: a. $1,0 \times 10^{-4}$, b. $6,0 \times 10^{-5}$, c. $2,0 \times 10^{-5}$, d. $4,0 \times 10^{-6}$, e. $2,0 \times 10^{-6}$ M çözeltilerinde alınan diferansiyel puls ve kare dalga voltamogramları (pH ≈ 3,5)



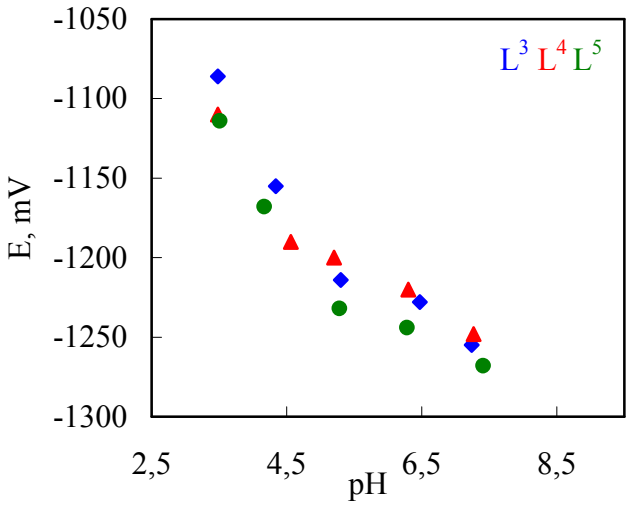
Şekil 4.68 L^5 maddesinin hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında asılı cıva elektrotta alınan diferansiyel puls ve kare dalga voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının derişim ile değişimi (pH ≈ 3,5)

Kare dalga voltametrisiyle elde edilen sonuçlar diferansiyel puls voltametrisiyle elde edilenlerle karşılaştırıldığında, kare dalga voltametrisiyle genellikle daha iyi duyarlılık

ve çalışma aralığı gözlendiğinden, kare dalga voltametrisi kullanılarak bu maddelerin tayini için bir yöntem geliştirilebileceği söylenebilir.

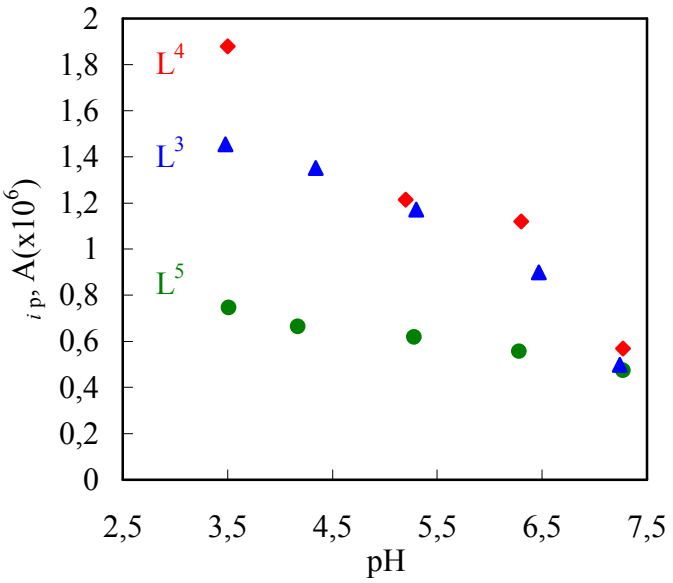
4.3.4 Pik akımı ve pik potansiyellerine pH'ın etkisi

İncelenen hidrazonların pik akımı ve pik potansiyellerine pH'ın etkisini incelemek amacıyla, kare dalga ve diferansiyel puls voltamogramlarından yararlanıldı. BR tamponu ve 0,20 M NaOH kullanılarak farklı pH'larda hazırlanan 5,0 mL'lik çözeltilerde çalışıldı. Elde edilen pik akımları ve pik potansiyellerinin pH ile değişimi grafiğe geçirildi. pH'nın artmasıyla pik potansiyellerinin negatife kaydığı ve pik akımlarının da giderek azaldığı görüldü. Bu da, elektrot reaksiyonunda hidrojen iyonunun (protonun) yer aldığını göstermektedir (Malik 1982, Kameswara-Rao *et al*. 1988, Ismail 1991, El-Hallag *et al*. 2000, Baymak *et al*. 2004, Çakır *et al*. 2005). Ayrıca, pik potansiyelinin pH ile değişiminde farklı eğimlerde doğrusal kısımların gözlenmesi de indirgenme olayında hidrojen iyonlarının rol aldığını göstermektedir (Ismail 1991). Bu çalışmalardan elde edilen veriler Şekil 4.69- 70'te; diferansiyel puls ve kare dalga voltamogramları ise Şekil 4.71- 4.73'te verildi.

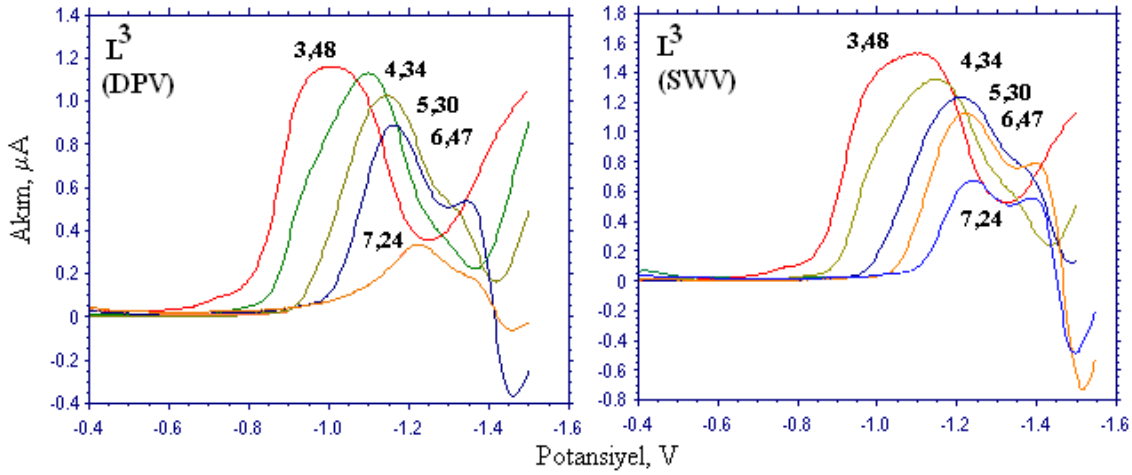


Şekil 4.69 L^3, L^4, L^5 maddelerinin hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında asılı cıva elektrotta alınan kare dalga voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (*C*: $1{,}0\times10^{-3}$ M)

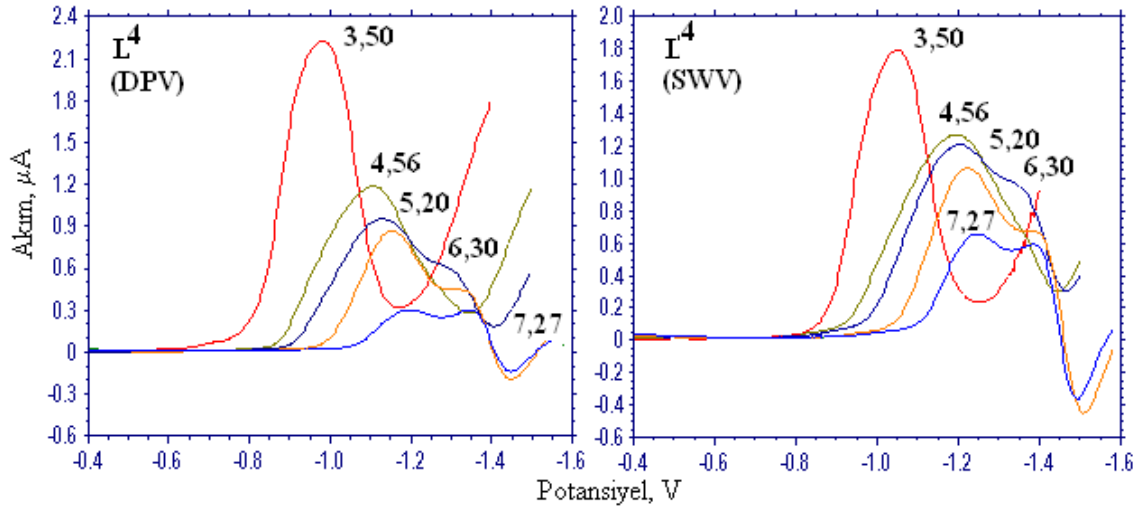
pH'nın artmasıyla pik potansiyellerinin negatife kaymasının da elektrot reaksiyonunun tersinmez olduğunu desteklediği söylenmiştir (Baymak 2004, Çakır *et al*. 2005).



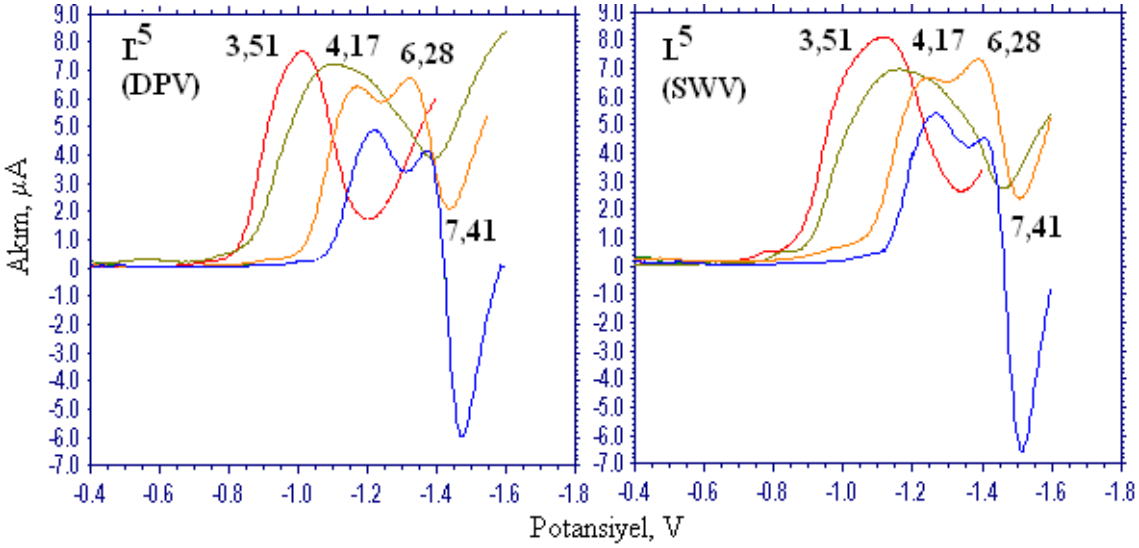
Şekil 4.70 L^3, L^4, L^5 maddelerinin hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında asılı cıva elektrotta alınan kare dalga voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (*C*: 1,0 × 10^{-3} M)



Şekil 4.71 L^3 maddesinin hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında asılı cıva elektrotta alınan diferansiyel puls ve kare dalga voltamogramlarında pik potansiyeli ve pik akımlarının pH ile değişimi



Şekil 4.72 L^4 maddesinin hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında asılı cıva elektrotta alınan diferansiyel puls ve kare dalga voltamogramlarında pik potansiyeli ve pik akımlarının pH ile değişimi

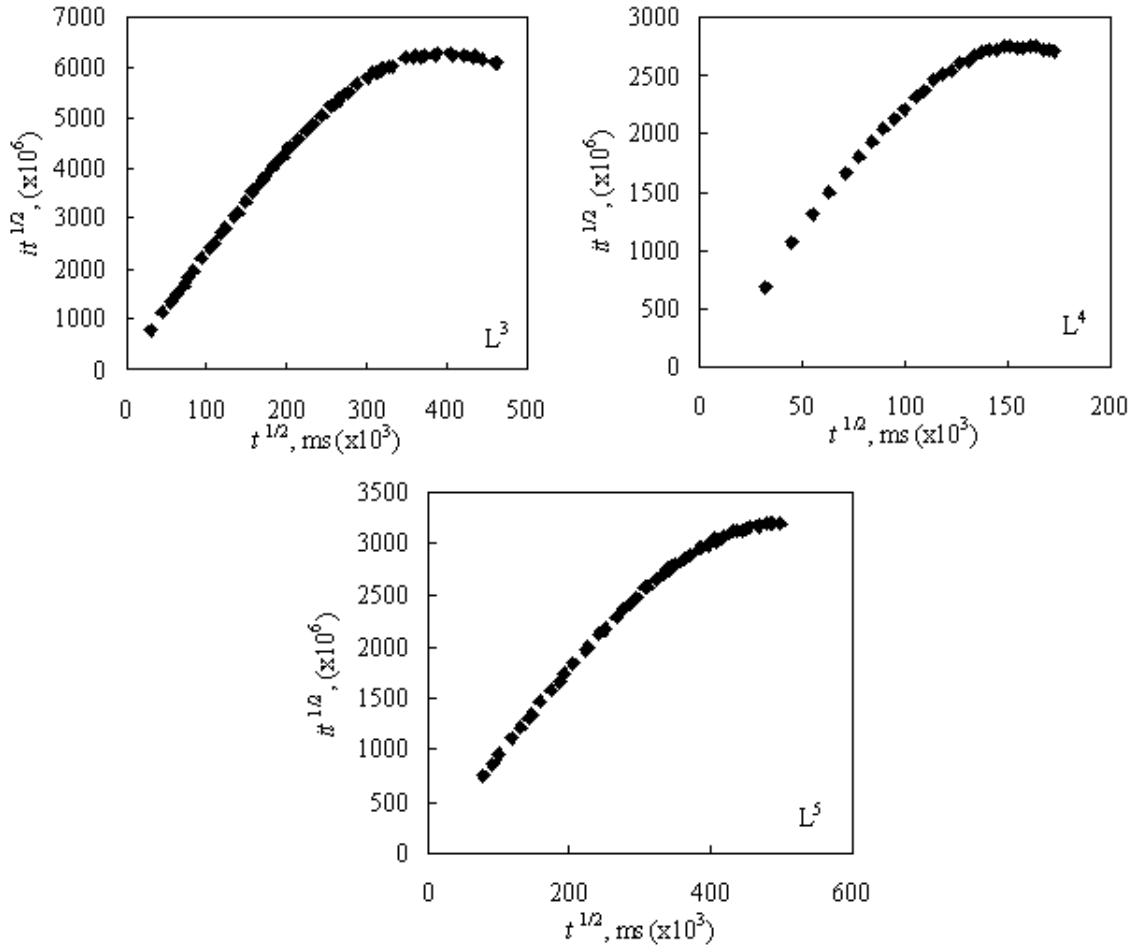


Şekil 4.73 L^5 maddesinin hacimce % 70 etanol- % 30 su ortamında asılı cıva elektrotta alınan diferansiyel puls ve kare dalga voltamogramlarında pik potansiyeli ve pik akımlarının pH ile değişimi

4.3.5 Asılı cıva elektrotta % 70 etanol- % 30 su ortamında olası reaksiyon mekanizmasıyla ilgili çalışmalar

Asılı cıva elektrot yüzeyindeki indirgenme mekanizmasının aydınlatılması için, kronoamperometri verilerinden yararlanıldı. Bunun için, indirgenmenin gerçekleştiği

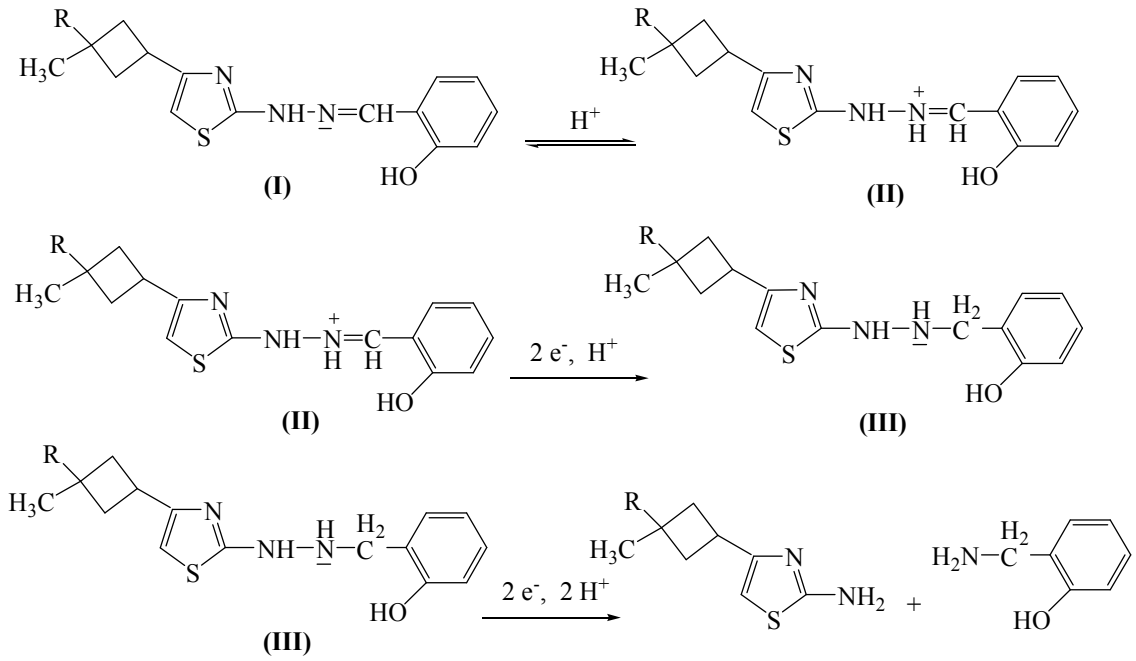
dar bir potansiyel aralığındaki çok kısa zaman aralıklarında elde edilen verilerle $it^{1/2}$-$t^{1/2}$ grafikleri çizildi (Şekil 4.74), (Delahay and Oka 1960). Buna göre, kısa t sürelerinde $it^{1/2}$ değerlerinin $t^{1/2}$'ye göre artıp sabit kalması, indirgenmenin CE mekanizmasına göre gerçekleştiğini göstermektedir. Şekil 4.74'e bakıldığında, bu ortamdaki indirgenmenin CE mekanizmasına göre gerçekleştiği ve literatürle uyumlu olduğu kanaatine varıldı (Lund 1959, Baymak 2004).



Şekil 4.74 L^3, L^4, L^5 maddelerinin asılı cıva elektrotta kronoamperometri verilerinden elde edilen $it^{1/2}$- $t^{1/2}$ grafiği (C: 1,0 × 10^{-3} M, pH ≈ 3,5)

4.3.5.1 Asılı cıva elektrotta % 70 etanol- % 30 su ortamındaki olası reaksiyon mekanizmasının önerilmesi

İncelenen üç hidrazon için CE mekanizmasına uygun olarak, aşağıdaki elektrot reaksiyon mekanizması önerildi (Şekil 4.75).



Şekil 4.75 L^3, L^4, L^5 maddeleri için % 70 etanol- % 30 su ortamında, asılı cıva elektrottaki indirgenme reaksiyonuna ait olası reaksiyon mekanizması

Ortam asidik olduğunda, önce molekülün protonlanması ile kimyasal basamağın oluştuğu ve sonra $4e^-$ aktarılarak, molekülün ilgili aminlere parçalanma yoluyla indirgendiği kanaatine varıldı. Molekülün indirgenme sonunda aminler oluşturmak üzere parçalandığı, bulk elektroliz sonrası elde edilen ürünün IR spektrumu alınarak da gösterildi. IR spektrumlarında $–NH_2$ piklerinin (ν: 2960 cm^{-1}) ortaya çıkması, indirgenme sonucunda aminlerin oluştuğunu destekledi. Bu durum, literatürde benzer moleküller için elde edilen sonuçlarla uyuşmaktadır (Lund 1959, Malik *et al.* 1977, Malik *et al.* 1982, Gomez Nieto *et al.* 1983, Goyal *et al.* 1984, Fahmy *et al.* 1985, Kameswara-Rao *et al.* 1987, Malik *et al.* 1987, Kameswara-Rao *et al.* 1988, Ismail *et al.* 1991, Goyal 1992, Patil *et al.* 1994, Fahmy *et al.* 1994, Sevilla *et al.* 1995, Baymak 2004, Baymak *et al.* 2006).

5. SONUÇLAR

4-(1-fenil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2-hidroksibenzilidenhidrazino)tiyazol (L^3), 4-(1-p-ksilil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2-hidroksibenzilidenhidrazino)tiyazol (L^4), 4-(1-mezitil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2-hidroksibenzilidenhidrazino)tiyazol (L^5), 4-(1-fenil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2-hidroksi-5-brombenzilidenhidrazino)tiyazol (L^6), 4-(1-fenil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2-hidroksi-3-metoksibenzilidenhidrazino)tiyazol (L^9), 4-(1-fenil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2,4-dihidroksibenzilidenhidrazino)tiyazol (L^{12})'den oluşan hidrazon türevlerinin elektrokimyasal davranışlarının incelendiği bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar aşağıda kısaca verilmektedir:

- L^3, L^4, L^5, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin, Pt mikroelektrotta, 0,10 M TBATFB/DMF ortamında elde edilen dönüşümlü voltamogramlarında, iki katodik pik ve iki anodik pik gözlendi. Katodik piklerden birinci pike ait $2e^-$'luk indirgenmenin ardından bir anyonun oluştuğu ve indirgenmemiş moleküldeki -OH grubundan protonun aktarıldığı bir kimyasal basamağın gerçekleştiği, buna göre birinci pike ait elektrot reaksiyon mekanizmasının EC olduğu kanaatine varıldı. Katodik piklerden ikinci pikin, birinci indirgenmeden sonra gerçekleşen kimyasal basamak sonucunda oluşan ürünün radikal oluşturmak üzere $1e^-$ alarak indirgenmesine ait olduğu, ardından oluşan radikallerin birleşerek dimer oluşturduğu varsayıldı. Bu nedenle, bu bileşikler için toplam mekanizmanın ECEC olduğu, $3e^-/ 2H^+$'lu tersinmez bir indirgenmenin gerçekleştiği söylenebilir.

  Ayrıca, bu ortamda yapılan derişim çalışmalarına göre, bu maddelerle Pt mikroelektrot kullanılarak nicel tayin yapılamayacağına karar verildi.

- L^3, L^6, L^9, L^{12} maddelerinin, asılı cıva elektrotta, 0,10 M TBATFB/DMF ortamında elde edilen dönüşümlü voltamogramlarında incelenebilir tek bir katodik pik olduğu görüldü. L^3, L^6, L^9 maddelerinin, $2e^-$'lu, tersinmez bir indirgenme sonucunda bir dianyonun oluştuğu ve ardından $2H^+$ alarak kimyasal

bir basamağın gerçekleştiği EC tipinde bir reaksiyon mekanizmasına sahip oldukları kanaatine varıldı. L^{12} maddesinin ise, tek elektronlu bir indirgenmenin ardından oluşan radikallerin birleşerek kimyasal basamakta dimer oluşturduğu varsayılarak indirgenme mekanizmasının EC olabileceği düşünüldü. Diğer moleküllerdeki gibi, tek elektronluk bir aktarım sonucunda ikinci elektronu alamamasının, ilk indirgenmenin, potansiyel penceresinin sınırına yakın bölgede olmasından kaynaklanabileceği düşünüldü.

Ayrıca, bu ortamda yapılan derişim çalışmalarına göre Pt mikroelektrotta elde edilemeyen doğrusallıkta kalibrasyon eğrilerinin gözlenmesiyle, asılı cıva elektrotta bu maddelerle, bu ortamda nicel tayin yapılabileceği kanaatine varıldı. Bu konuyla ilgili çalışmalar devam etmektedir.

- L^3, L^4, L^5 maddelerinin, asılı cıva elektrotta, % 70 etanol- %30 su ortamında elde edilen dönüşümlü voltamogramlarında tek bir katodik pik gözlendi. Asidik ortamda molekülün önce protonlanmasıyla bir kimyasal basamağın gerçekleştiği, ardından toplam $4e^-$/ $4H^+$'lu bir indirgenmeye uğrayarak moleküllerin ilgili aminlere parçalandığı düşünüldü. Bu nedenle, bu ortamdaki indirgenme mekanizmalarının CE mekanizmasına uygun olduğuna karar verildi.

  % 70 etanol- %30 su ortamında, pH yaklaşık 3,5'ta yapılan derişim çalışmalarından elde edilen kalibrasyon eğrileri de, bu maddelerle özellikle SWV yöntemi kullanılarak asidik ortamda nicel tayin yapılabileceğini gösterdi. Ancak, bu konuyla ilgili çalışmalar halen devam etmektedir.

KAYNAKLAR

Abou-Elenien, G.M., Ismail, N.A. and Hafez, T.S. 1991. Voltametric studies on some arylhydrazones of α–cyano ketones and α–cyano esters. Bull. Chem. Soc. Jpn., 64; 651-654.

Abou-Elenien, G.M., Ismail, N.A., Hassanin, M.M. and Fahmy, A.A. 1992. Electrochemical studies on arylhydrazonomesoxalonitriles in nonaqueous media. Can. J. Chem., 70; 2704-2708.

Agrawal, Y.K. 1973. Correction factors for the glass electrode in aqueous dioxane. Talanta, 20(12); 1354-1356.

Agrawal, Y.K. 1979. Hydroxamic acids and their metal complexes. Russ. Chem. Rev. (English Translation), 48(10); 948-963.

Anson F. 1966. Innovations in the study of adsorbed reactions by chronocoulometry. Analytical Sciences, 38(1); 54–57.

Baranski, A.S., Fawcett, W.R. and Gilbert, C.M. 1985. Use of microelectrodes for the rapid determination of the number of electrons involved in an electrode reaction. Anal. Chem., 57(1); 166-170.

Bard, A.J. and Faulkner, L.R. 2001. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. John Wiley and Sons. Inc. New York.

Barker, G.C. and Jenkin, I.L. 1952. Square wave polarography. Analyst, 77; 685-696.

Barrette, W.C. Jr, Johnson, H.W. Jr and Sawyer, D.T. 1984. Voltammetric evaluation of the effective acidities (pKa') for Bronsted acids in aprotic solvents. Anal.Chem. 56(11); 1890-1898.

Baymak, M.S., Celik, H., Ludvik, J., Lund, H. and Zuman, P. 2004. Diprotonated hydrazones and oximes as reactive intermediates in electrochemical reductions. Tetrahedron Letters, 45; 5113–5115.

Baymak, M.S., Celik, H., Lund, H. and Zuman, P. 2005. Experimental evidence of formation of imines in the course of reduction of hydrazones. J. Electroanal. Chem., 581; 284-293.

Baymak, M.S., Celik, H., Lund, H. and Zuman, P. 2006. Reduction of diprotonated form of aryl hydrazones. J. Electroanal. Chem., 589; 7-14.

Beyer, H. 1963. Organic chemistry, p. 609-610, Verlag Harry Deutsch, Frankfurt/ Main und Zurich.

Borman, S.A., Osteryoung, R.A., Osteryoung J.G. and O'Dea, J.J. 1982. Anal. Chem., Pulse Voltammetry - Today and Tomorrow, Pittsburgh Conference, 54; 698A.

Brown, K., Cater, D.P., Cavalla, J.F., Green, D., Newberry, R.A. and Wilson, A.B. 1974. Nonsteroidal antiinflammatory agents. 1.2,4-Diphenylthiazole-5-acetic acid and related compounds. J. Med. Chem., 17(11); 1177-1181.

Buu-Hoi, Ng.Ph., Xuong, Ng.D., Nam, Ng.N., Binon, F. and Royer, R. 1953. Tuberculostatic hydrazides and their derivatives. J.Chem. Soc., 1358-1364.

Çakır, S., Biçer, E., Odabaşoğlu, M. and Albayrak Ç. 2005. Electrochemical and Spectroscopic Study of 4- (Phenyldiazenyl)-2-{[tris- (hydroxymethyl) methyl] aminomethylene}cyclohexa-3,5-dien-1(2H)-one. Mechanism of the Azo and Imine Electroreduction. J. Braz. Chem. Soc., 16(4); 711-717.

Çukurovalı, A. and Yılmaz, İ. 2000. Synthesis and characterization of a new cyclobutane-substituted Schiff base ligand and its Cd(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes. Pol. J. Chem., 74(1); 147–151.

Çukurovalı, A. and Yılmaz, İ. 2001. A new cyclobutane substituted Schiff base ligand, synthesis of Its Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) and Zn(II) complexes and ınvestigation of their structure. Journal of Coordination Chemistry, 53(4); 329-337.

Çukurovalı, A., Yılmaz, İ. and Özmen, H. 2001. Antimicrobial activity studies of the metal complexes derived from cyclobutane-substituted Schiff base ligands. Transition Metal Chemistry, 26(6); 619–624.

Delahay, P., Oka, S. and Hiroaki, M. 1960. Application of the potentiostatic method to electrode processes with fast coupled chemical reaction. Kinetics of dissociation of monochloroacetic acid. J. American Chem. Soc., 82; 329-332.

Dey, K. 1974. Schiff bases and their uses. Journal of Sci. and Ind. Res., 33(2); 76-97.

Dhar, D.N. and Taploo, C.L. 1982. Schiff bases and their applications. J. Scient. Ind. Res., 41(8); 501-506.

El Maghraby, A.A., Abou-Elenien, G.M., Abdel-Reheem, N.A. and Abdel-Tawab, H.R. 2006. Electrochemical studies on some substituted thiadiazoles. J. Korean Chem. Soc., 50(4); 307-314.

El-Hallag, I.S., El-Hefnawy, G.B., Moharram, Y.I. and Ghoneim, E.M. 2000. Electrochemical studies of Schiff base compounds derived from antipyrine nucleus in ethanolic buffer solutions. Can. J. Chem., 78; 1170-1177.

Fahmy, H.M. 1985. The electroreduction of acyclic hydrazones in aqueous media. Annali di Chimica by Società Chimica Italiana, 75; 457–473.

Fahmy, H.M., Abdel-Aziz, M.A., Bardan, A.H. and Abdel-Azzem, M. 1981. Electroreduction of a series of arylazo thiohydantoin derivatives at the DME. J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem, 127(1-3); 103-112.

Fahmy, H.M., Elgemeie, G.E.H., Aboutabl, M.A., Barsoum, B.N. and El-Massry, Z.M. 1994. Electrochemical reduction of 2-(α–arylhydrazono)cyanomethyl-1,3-benzothiazoles at DME. Ind. J. Chem., 33B; 859-864.

Froerster, H., Hofer, W., Mues, V., Eue, L. and Schmidt, R.R. German Patent, 2, 1979, 822; 155.

Fry, A.J. and Reed, R.G. 1969. The electrochemical reduction of imines in dimethylformamide. J. American Chem. Soc., 91(23); 6448-6451.

Gomez Nieto, M.A., Luque de Castro, M.D. and Valcarcel, M. 1983. Study of electroreduction of 2-benzoyl-pyridine hydrazone and azine by direct current and differential pulse polarography. Electrochimica Acta, 28(12); 1725–1732.

Goyal, R.N. 1992. Electrochemistry of hydrazones: A review. J. Scientific and Industrial Research, 51; 948–963.

Goyal, R.N., Bhushan, R. and Agarwal, A. 1984. Electrochemical investigations of some antibacterial compounds obtained by the coupling of sulphadrugs with 1,3-dimethylbarbituric acid. J. Electroanal. Chem., 171; 281-291.

Greef, R., Peat, R., Peter, L.M., Pletcher, D. and Robinson, J. 1990. Instrumental methods in electrochemistry. Ellis Horwood Ltd., New York.

Islip, P.J., Closier, M.D. and Neville, M.C. 1974. Antiparasitic 5-nitrothiazoles and 5-nitro-4-thiazolines. 4. J. Med. Chem., 17(2); 207-209.

Ismail, M.I. 1991. Polarographic reduction mechanism and quantum chemical calculations of some α–arylhydrazononitriles. J. Chem. Tech. Biotechnol., 51; 155-169.

Isse, A.A., Abdurahman, A.M. and Vianello, E. 1997. Role of proton transfer in the electrochemical reduction mechanism of salicylideneaniline. J. Electroanal. Chem., 431; 249-255.

Isse, A.A., Gennaro, A. and Vianello, E 1997. Electrochemical reduction of Schiff base ligands H_2salen and H_2salophen. Electrochimica Acta, 42(13–14); 2065-2071.

Izutsu, K. 2002. Electrochemistry in nonaqueous solutions. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

Kameswara-Rao, V., Venkatachalam, C.S. and Kalidas, C. 1987. Electrochemical reduction of hydrazono compounds derived from Meldrum's acid in methanol-water mixtures. Indian Journal of Chemistry, 26A; 202–204.

Kitaev, Yu.P. and Budnikov, G.K. 1967. Structure and reactivity of nitrogen-containing derivatives of carbonyl compounds. XVI. Polarographic study of nicotinic acid hydrazide and some nicotinoylhydrazones. Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Ser. Khim., 1; 17-22.

Kitaev, Yu.P. and Budnikov, G.K. 1967. Structure and reactivity of nitrogen-containing derivatives of carbonyl compounds. XVIII. Polarographic investigation of some isonicotinoylhydrazones. Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Ser. Khim., 3; 554-361.

Kitaev, Yu.P. and Budnikov, G.K. 1967. Structure and reactivity of nitrogen-containing derivatives of carbonyl compounds. XIX. Polarographic investigation of aromatic aldehyde isonicotinoylhydrazones. Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Ser. Khim., 3; 562-567.

Kitaev, Yu.P. and Skrebkova, I.M. 1967. Structures and reactivity of nitrogen-containing derivatives of carbonyl compounds. XXII. Polarographic behavior of nitrophenylhydrazones. Zhurnal Obshchei Khimii, 37(6); 1204-1208.

Kitaev, Yu.P., Buzykin, B.I. and Troepol'skaya, T.V. 1970. The Structure of Hydrazones. Russ. Chem. Rev., 39(6); 441-456.

Kitaev, Yu.P., Skrebkova, I.M. and Maslova, L.I. 1970. Structure and reactivity of nitrogen-containing derivatives of carbonyl compounds. 31. Polarographic study of some secondary hydrazones of benzaldehydes. Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Ser. Khim., 10; 2194-2199.

Kitaev, Yu.P., Troepol'skaya, T.V., Ermolaeva, L.V. and Munin, E.N., 1985. Special features of the electrchemical reduction of aryl- and acylhydrazones of aromatic aldehydes in dimethylformamide. Russian Chemical Bulletin, 34(8); 1588–1591.

Klingler, R.J. and Kochi, J.K. 1981. Electron-transfer kinetics from cyclic voltammetry: Quantitative description of electrochemical reversibility. J. Phys. Chem., 85(12); 1731-1741.

Lund, H. 1959. Electroorganic Preparations: VI. Reduction of compounds containing the azomethine group. Acta Chem. Scand., 13(2); 249-267.

Lund, H. 1983. Electrochemical reduction of arylidene benzohydrazides. Electrochimica Acta, 28(3); 395–396.

Lund, H. and Hammerich O. 2001. Organic Electrochemistry, 4th edition. Marcel Dekker, Inc., 106 p., New York.

Ma, T.S. and Tien, T.M. 1953. Antibiot. Chemother. (Washington), 3; 491.

Malik, W.U., Agarwal, S. and Jain, R. 1982. Indian J. Chem. Soc., 510; 10162.

Malik, W.U., Goyal, R.N. and Dua, P.N. 1982. Polarographic reduction of aryl hydrazono alloxans. Electrochimica Acta, 27(1); 25–31.

Malik, W.U., Goyal, R.N. and Jain, R. 1977. Studies on the polarographic Reduction of the azomethine bond in the products of β-keto-esters coupled with aryldiazonium chlorides. Talanta, 24; 586–588.

Malik, W.U., Goyal, R.N. and Rajeshwari, M. 1987. Electrochemical behaviour of 5-(2-benzothiazolyl hydrazono)-1,3-dimethylbarbituric acid. Bulletin de la Société Chimique de France, 1; 78–82.

Malik, W.U., Jain, R. and Agarwal, S. 1982. Redox behavior of some 2-benzothiazolylhydrazones of ethyl 2-cyanoethanoate. Proc. Indian Natn. Sci. Acad., Part A: Physical Sciences 48(1); 85-91.

Meites, L. 1965. Polarographic techniques. Wiley Interscience, p. 144, New York.

Metzler, D.E. and Christen, P. 1985. Transaminases. John Wiley and Sons. Ltd., New York.

Monk, P.S.M. 2001. Fundamentals of Electroanalytical Chemistry. John Wiley and Sons. Ltd., New York.

Nicholson, R.S. and Shain, I. 1964. Theory of stationary electrode polarography: Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems. Anal. Chem., 36(4); 706-724.

Otto, H.M. 1951. The polarographic method of analysis. p.194.

Patil, C.J., Madhav, A.S., Ramachandriah, G. and Vyas, D.N. 1994. Electrometric studies on the reduction of the azomethine bond in Schiff bases and the effect of substituent on it. Ind. J. Chem., 33A; 1037-1041.

Peover, M.E. and White, B.S. 1966. Electrolytic reduction of oxygen in aprotic solvents: the superoxide ion. Electrochim. Acta, 11(8); 1061-1067.

Pıhlar, B., Valenta, P. and Nuernberg, H.W. 1986. Electrochemical reduction of nickel(II) on the hanging mercury drop electrode in the presence of dimethylglyoxime. J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem., 214(1-2); 157-77.

Polat, K., Uçar, M., Aksu, M.L. and Ünver, H. 2004. Electrochemical behaviour of 1-{[(3-halophenyl)imino]methyl}-2-naphtol Schiff bases on graphite electrodes. Can. J. Chem., 82; 1-7.

Rao, V.K., Venkatachalam, C.S. and Kalidas, C. 1988. Electroreduction of phenylhydrazones in methanol-water mixtures. Bull. Chem. Soc. Jpn., 61(2); 612-614.

Sawhney, S.N., Arora, S.K., Singh, J.V., Bansal, O.P. and Singh, S.P. 1978. Synthesis and antiinflammatory activity of 2-amino- and 2-alkylamino-6-benzothiazoleacetic acids, 4-(2'-benzothiazolylamino)-, 4-(4'-substituted-2-thiazolylamino)- and 4-(4'-substituted-3'-alkyl-4'-thiazoline-2'-imino)phenylacetic acids. Indian J. Chem., Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry, 16B(7); 605-609.

Sevilla, J.M., Cambron, Gregoria, Pineda, T. and Blázquez, M. 1995. Electroreduction of the Schiff base of pyridoxal-5´-phosphate and hexylamine in dimethylformamide and methanol. Effect of the self-protonation. J. Electroanal. Chem., 381; 179-183.

Singh, R.B. 1982. Hydrazones as analytical reagents: A review. Talanta, 29; 77–84.

Soucaze-Guillous, B. and Lund, H. 1997. Reduction of hydrazones of aromatic carbonyl compounds in aprotic media. J. Electroanal. Chem., 423; 109-114.

Suzuki, N., Tanaka, Y. and Dohmori, R. 1979. Synthesis of antimicrobial agents. I. Synthesis and antimicrobial activities of thiazoloquinoline derivatives. Chemical & pharmaceutical bulletin, 27(1);.1-11.

Triebe, F.M. and Hawley, M.D. 1981. The electrochemical reduction of fluorenone hydrazone, fluorenone fluorenylhydrazone, fluorenone azine and their benzophenone analogs in DMF. J. Electroanal. Chem., 125; 421-435.

Troepol'skaya, T.V., Munin, E.N. and Kitaev, Yu.P. 1979. Hydrazones: 61. Electrochemical reduction of the aryl- and acylhydrazones in nonaqueous solution. Russian chemical bulletin, 28(5); 919–925.

Uçar, M., Polat, K., Aksu, M.L. and Ünver, H. 2004. Electrochemical reduction of 1-{[(4-halophenyl)imino]methyl}-2-naphtols in aprotic media. Anal. Sci., 20; 1179-1183.

Wang, J. 2000. Analytical Electrochemistry. 2nd edition. John Wiley and Sons. Inc. New York.

Wopschall, R. H. and Shain, I. 1967. Adsorption effects in stationary electrode polarography with a chemical reaction following charge transfer. Anal. Chem., 39(13); 1535-1542.

Yao-feng, Y., Ling-yun, Z., Ai-guo, H., Ji-tao, W., Wan-yi, L. and Ting-zhen, D. 1999. Synthesis, characterization and electrochemical behaviour of 1´-formyl[(2,2-diferrocenyl)propane]isonicotinoyl hydrazone and its lanthanide complexes. Polyhedron, 18; 1247–1251.

Yılmaz, İ. 2002. Bazı Schiff bazları ile metal komplekslerinin sentezi, protonasyon ve kararlılık sabitlerinin potansiyometrik metotla tayini. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, 108 s., Elazığ.

Yılmaz, İ. and Çukurovalı, A. 2003. Cyclobutane and thiazole substituted Schiff Base ligands and their Cobalt(II), Copper(II), Nickel(II) and Zinc(II) complexes", Synt. and React. in Inorg. and Met.-Org. Chem., 33(4); 657-668.

Yılmaz, İ. and Çukurovalı, A. 2003. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of the Schiff Bases derived from 2,4-disubstituted thiazole and 3-methoxy salicylaldehyde and their Cobalt(II), Copper(II), Nickel(II) and Zinc(II) complexes. Transition Metal Chemistry, 28; 399- 404.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ayça DEMİREL ÖZEL

Doğum Yeri : Zonguldak

Doğum Tarihi : 30.06.1978

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl):

Lise : TED Zonguldak Koleji Vakfı Özel Lisesi (1996)

Lisans : Gazi Üniversitesi, Gazi Eğitim Fakültesi Ortaöğrenim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi, Kimya Öğretmenliği Bölümü (2000)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı (2002)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl:

2002- : Ankara Üniversitesi Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Analitik Kimya Anabilim Dalı, Araştırma Görevlisi

2003- 2007: Türk Standardları Enstitüsü Petrokimya İhtisas Grubu, Konu Raportörü

Yayınları (SCI ve diğer):

1. Demirel, A., Doğan, A., Canel, E., Memon, S., Yılmaz, M., Kılıç, E., A Hydrogene Ion-Selective Poly(vinyl chloride) Membrane Electrode Based on A p-tert-Butylcalix[4]arene-oxacrown-4, Talanta, 2004, 62, 123.
2. Erden, S., Demirel, A., Memon, S., Yılmaz, M., Canel, E., Kılıç, E., Using of Hydrogene Ion-Selective Poly(vinyl chloride) Membrane Electrode Based on calix[4]arene as thiocyanate ion-selective electrode, Sensors and Actuators B, 2006, 113, 290.
3. Demirel, A., Doğan, A., Akkuş, G., Yılmaz, M., Kılıç, E., Silver (I) -Selective PVC Membrane Potentiometric Sensor Based on a Recently Synthesized Calix[4]arene, Electroanalysis, 2006, 18(10), 1019.