

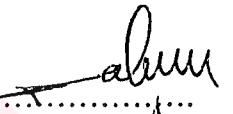
T.C.

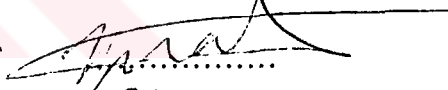
67105

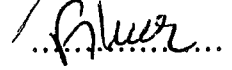
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI PRİMİDİN BİLEŞİKLERİNİN
ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMELERİNİN İNCELENMESİ

HAZIRLAYAN
HASAN KILIÇ

DANIŞMAN VE KOORDİNATÖR : Prof. Dr. Mustafa L. BERKEM

JURİ ÜYESİ : Prof. Dr. Yurdun FIRAT

JURİ ÜYESİ : Doç. Dr. Filiz İMER

KİMYA ANABİLİM DALI - FİZİKOKİMYA PROGRAMI

DOKTORA TEZİ

İSTANBUL- 1997

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmamın konusunu oluşturan primidin maddelerinin sentezlenebilmesi için; Erciyes Üniversitesi, Fen - Edebiyat Fakültesi, Organik Kimya laboratuvarında bana çalışma fırsatı veren, kıymetli hocam sayın Prof.Dr. Yunus Akçamur ve kıymetli çalışma arkadaşlarına çok teşekkür ederim.

Çalışmalarında çok yakından ilgi ve yardımlarını gördüğüm tez danışmanım, kıymetli hocam sayın Prof.Dr. Mustafa L. Berkem Bey'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

M.Ü. Fen - Edebiyat Fakültesi Araştırma Laboratuvarında çalışmalarımı kolaylaştıran Fakülte Dekanı sayın hocam Prof.Dr. Mustafa Çetin Varlık, Kimya Bölümü Bölüm Başkanı sayın Prof. Dr. Nurbay Gültekin hocama ve bölümün kıymetli personeline çok teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmalarımın yürütülmesinde her türlü ihtiyacım konusunda çok büyük yardımlarını gördüğüm başta M.Ü. Atatürk Eğitim Fakültesi Dekanı kıymetli hocam sayın Prof. Dr. Hikmet Savcı, Kimya Eğitimi Bölüm Başkanı sayın Prof. Dr. Musa Şahin hocama ve bölümün kıymetli personeline en içten teşekkürlerimi bir borç bilirim.

İlgi ve teşviklerinden dolayı M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsünün değerli personeline de ayrıca teşekkür ederim.

I

KISALTMALAR

MeOH	: Metil alkol
B.R.	: Britton-Robinson
v	: potansiyel tarama hızı
[C]	: konsantrasyon
M	: Molar
d.k.e	: doymuş kalomel elektrot

II

ÖZET

Bu çalışmada açık formülleri Şekil I-1 de verilen, yapısında kükürt ve oksijen içeren bazı heterosiklik primidin türevlerinin, dönüşümlü voltametri (Cyclic Voltammetry) ve kulometri (potansiyel kontrollü elektroliz) yöntemlerini kullanarak, elektrokimyasal indirgenmeleri incelenmiştir. Kulometrik çalışmalar sırasında spektrofotometrik tekniklerden ve ürün ile yapılan gözlemlerden yararlanılmıştır.

Dönüşümlü voltametrik ve kulometrik çalışmalar DT 2101 model bir potentiostat ve PP RI model bir dalga jeneratörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda 3 elektrotlu bir sistem kullanılmıştır. Referans elektrot olarak doymuş kalomel (d.k.e.) veya gümüş-gümüş klorür ($KCl=3M$) elektrodu ve yardımcı elektrot olarak da bir platin elektrot kullanılmıştır. Dönüşümlü voltametrik çalışmalarda çalışma elektrodu olarak, yüzey alanı 0.0445 cm^2 olan bir asılı cıva damla elektrodu kullanılmıştır. Kulometrik çalışmalarda katot olarak bir cıva havuz kullanılmıştır. Cıva havuzun hareketsiz yüzey alanı 12 cm^2 dir. Çalışmalarda kullanılan cıva, elektrokimyasal bir yöntemle temizlenmiştir. Dönüşümlü voltametri voltamogramları, YEW 3022 model bir A4 x-y yazıcısı ile ve kulometrik kayıtlar da, YEW 3021 model bir y-t yazıcısı ile kaydedilmişlerdir.

Saf heterosiklik primidin türevlerinin stok çözeltileri, destillenmiş metanol içinde hazırlanmıştır. Deneyler metil alkol - su karışımında ve %100 metil alkol ortamlarında gerçekleştirilmiştir. Alkol-su karışımı çalışma çözeltileri, üç destile su ve destile metanol kullanılarak hazırlanmıştır. Tüm çalışmalar oda sıcaklığında yapılmıştır.

Çalışma çözeltilerinin tamponlanması, $0.04 \text{ M CH}_3\text{COOH} + 0.04 \text{ M H}_3\text{PO}_4 + 0.04 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ den oluşmuş Britton-Robinson ve $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaOH}$ tampon sistemleri kullanılmıştır. Tampon çözeltilerin pH değerleri (2.00-12.30) katı NaOH ile ayarlanmıştır. %100 metil alkol ortamındaki çalışmalarda Na_3PO_4 çökmesi sebebiyle, Britton-Robinson tamponunun H_3PO_4 bileşeni kullanılmamıştır.

Çalışma çözeltisi içinde çözünmüş halde bulunan oksijeni uzaklaştırmak için, her voltamogram almadan önce ortamdan 10-20 dakika süreyle argon gazı geçirilmiştir. Gaz geçirme işleminden sonra çözelti, 0-(-2000) mV potansiyel değerleri arasında önce katodik ve sonra da anodik bir şekilde taranmıştır. Potansiyel tarama hızları 30-400 mV/s şeklindedir.

Bu verilen şartlar altında Şekil I-1 de açık formülleri verilen II., III. ve IV. maddelerle yapılan voltametrik çalışmalarda, katodik taramalarda pek çok pik elde edilirken, ters (anodik) yöndeki taramalarda önemli sayılabilecek hiçbir pik gözlenmemiştir. Elde edilen piklerle ilgili elektrot proseslerinin çoğunun birer protonlama reaksiyonu olduğu gözlenmiştir. 0-(-2000) mV potansiyelleri arasında bu primidin türevlerinin tamamen irreversibil bir reaksiyonla indirgendikleri ve bu elektrokimyasal indirgenme sırasında elektron transferine sık sık kimyasal reaksiyonların eşlik ettiği gözlenmiştir.

III

36 cm³ MeOH + 64 cm³ H₂O çözücü ortamında, II. maddenin 1. pikinin ve IV. maddenin 2. pikinin pik potansiyelinde yapılan kulometrik çalışmalarda, bu maddelerin yapılarındaki N-NH₂ bağının (IV-2) ve (IV-5) de verilen şekilde bir elektrokimyasal reaksiyonla indirgendikleri ve reaksiyonda NH₃ açığa çıktığı saptanmıştır. İndirgenme reaksiyonunun her bir madde için iki elektrona karşılık geldiği bulunmuştur. Bu indirgenme sonucunda elde edilen ürünlerin her birinin birer voltametrik pK_a değerine sahip olduğu görülmüştür. Bu değer; II. maddenin ürünü için 4.80, IV. maddenin ürünü için ise 5.50 şeklinde hesaplanmıştır.

Elektrokimyasal parametrelerden elde edilen bilgiler doğrultusunda; III. ve IV. maddelerin yapılarındaki =S bölgelerinin, (IV-3) de verilen şekilde bir elektrokimyasal reaksiyonla indirgendikleri saptanmıştır. Ayrıca bu iki maddenin her birinin bu =S bölgesi ile ilgili olarak birer voltametrik pK_a değerine sahip olduğu bulunmuştur. Bu pK_a değerleri; III. madde için %100 MeOH ortamında 11.0 - 11.5 civarında, IV. madde için 36 cm³ MeOH + 64 cm³ H₂O ortamında 9.80 şeklinde hesaplanmıştır.

Kükürtlü bileşiklerle ilgili çalışmalarda bu bileşiklerin elektrot yüzeyinde reaksiyona girmemiş moleküllerinin, elektrot yüzeyindeki cıva ile Hg(RS)₂ şeklinde cıva tuzları oluşturdukları görülmüştür.

Çalışılan maddelerin her birinin katalitik hidrojen akımları verdikleri gözlenmiştir. Gözlenen bu akımların büyüklüğünün maddelere göre değişimi; hidroliz olmuş kükürtlü, (Şekil I-1, IV. madde) > hidroliz olmuş oksijenli, (Şekil I-1, II. madde) > hidroliz olmamış kükürtlü, (Şekil I-1, III. madde), şeklindedir. II. maddenin verdiği katalitik hidrojen akımının konsantrasyonla doğrusal bir şekilde değiştiği gözlenirken, IV. maddenin verdiği katalitik hidrojen akımının konsantrasyondan bağımsız olduğu bulunmuştur.

IV

SUMMARY

In this study the electrochemical reduction of some heterocyclic pyrimidine derivatives, containing sulphur and oxygen in the same molecule, given in Scheme I-1, were investigated by using cyclic voltammetry and macroscale electrolysis including controlled potential electrolysis, (coulometry), spectrophotometry and product treatment techniques.

The cyclic voltammetric and coulometric experiments were recorded using a DT 2101 Model Potentiostat and a PP RI Model Wave Generator in conjunction with a 3-electrode cell system having a saturated calomel electrode (SCE) or a silver-silver chloride electrode (KCl,3M) as the reference and platinum as the counter electrode. In the cyclic voltammetric experiments, the hanging mercury drop electrode which was used as the working electrode had a surface area of 0.012 cm^2 . In the coulometric experiments a mercury pool electrode was used as a working electrode, whose quiescent area was 0.0445 cm^2 . The mercury was purified electrochemically. The cyclic voltammograms were recorded on a YEW 3022 Model A4 x-y recorder and the coulometric recordings were done using a YEW 3021 Model y-t recorder.

Stock solutions of pure heterocyclic pyrimidine derivatives were prepared by dissolving the compound in distilled methanol. The experiments were carried out in a methyl alcohol - water solvent mixture and in a 100 % methyl alcohol solvent medium. The water-containing solutions were prepared with triply distilled water and distilled methanol. All measurements were performed at room temperature.

Britton-Robinson solutions (made up from acetic acid, orthophosphoric acid, and boric acid, 0.04 M in each) and (boric acid + sodium hydroxide) solutions were used for buffering the working solutions. pH values of the buffer solutions which varied (2.00-12.30) were adjusted by using solid NaOH. In the 100 % methyl alcohol medium, orthophosphoric acid was left out of the Britton-Robinson buffer in those cases in which Na_3PO_4 precipitates.

To remove dissolved oxygen the working solution was purged for 10-20 minutes with argon prior to recording the cyclic voltammogram. The solution was then scanned between 0-(-2000) mV first in a cathodic direction and then in a reversed (anodic) direction using scan rates of 30-400 mV/s.

Under conditions used for compounds II , III , and IV given in Scheme I-1, many reduction peaks were obtained during cathodic stripping, however, no oxidation peaks which might be considered important were obtained during anodic stripping. It was observed that most of the electrode processes related to the voltammetric peaks which were observed involved proton addition reactions. It was also observed that these pyrimidine compounds were totally reduced in an irreversible reaction between potentials from 0 mV to -2000 mV and, during this electrochemical reduction reaction, often times electron transfer accompanied the chemical reactions.

Coulometric studies were done at the 1st peak potential of compound II and at the 2nd peak potential of compound IV in a mixed solvent mixture (MeOH-H₂O, 36:64 by volume). In these studies it was observed that the N-NH₂ bond, which is in the structure of the given compounds, was reduced electrochemically as shown in (IV-2) and (IV-5) and NH₃ was detected in the working medium. Electrochemical reduction reactions were found to be two electron reductions for each compound. Each reduction product was found to have a voltammetric pK_a value. The voltammetric pK_a value which was calculated for compound II is 4.80, and for compound IV it is 5.50.

Using the information obtained from the electrochemical properties, it was concluded that an electrochemical reaction as shown in (IV-3) reduces the =S regions in the structures of the compounds labelled III and IV. In addition, it was found that each of these two compounds has a voltammetric pK_a value associated with the =S region. This pK_a value is about of 11.0 - 11.5 in 100 % MeOH for compound III and 9.80 in a mixed solvent mixture (MeOH:H₂O, 36:64 by volume) for compound IV.

In the studies with sulphur-containing compounds, the unreacted molecules of those compounds on the electrode surface formed mercury salts such as Hg(RS)₂ with the mercury on the surface of the electrode.

It was observed that every compound under study showed catalytic hydrogen currents. The magnitudes of these currents varied with the compounds in the order: sulfur-containing hydrolyzed compound (Scheme I-1, compound IV) > oxygen-containing hydrolyzed compound (Scheme I-1, compound II) > sulfur-containing unhydrolyzed compound (Scheme I-1, compound III). While it was observed that the catalytic hydrogen current obtained with compound IV varied directly with the concentration of compound II, the catalytic hydrogen current obtained with compound IV was found to be independent of the concentration of this compound.

İÇİNDEKİLER

BÖLÜM 1

1. GİRİŞ	1
1.1. Araştırmanın Amacı ve Konusu	1
1.2. Tez Konusu Heterosiklik Primidin Bileşiklerinin Sentez Çalışmaları:.....	2
1.3. Voltametrik Çalışmalarda Karşılaşılan Akım Türleri	8
1.3.1. Difüzyon Akımları ve Teorisi	8
1.3.2. Doğrusal Difüzyon ve Doğrusal Difüzyon Akımları	11
1.3.3. Tamamen Reversibil Bir Sistemde Difüzyon Akımı	12
1.3.4. Tamamen İrreversibil Bir Sistemde Difüzyon Akımı	13
1.3.5. Sanki Reversibil Bir Sistemde Difüzyon Akımı	14
1.4. Kinetik Akımlar (12).....	15
1.5. Adsorpsiyon Akımları	16
1.6. Katalitik Akımlar	17
1.7. Diğer Akım Çeşitleri	19
1.8. Dönüşümlü Voltametri (Cyclic Voltammetry) Yöntemi	19
1.8.1. Tamamen Reversibil Sistemlerde Dönüşümlü Voltametri	23
1.8.2 Tamamen İrreversibil Sistemlerde Dönüşümlü Voltametri.....	26
1.8.2 Tamamen İrreversibil Sistemlerde Dönüşümlü Voltametri.....	26
1.8.3. Sanki Reversibil Sistemlerde Dönüşümlü Voltametri.....	28
1.9. Voltametrik Çalışmalarda pH	29
1.10 Tarihçe	32

BÖLÜM II

ARAÇ, GEREÇ VE DENEY TEKNİĞİ	36
II-1 Aletler.....	36
II-2 Elektroliz kabı	36
II-3 Cam Enjektör	36
II-4 Elektrotlar	38
II-5 Elektronik montaj	39
II-6 Cam malzemelerin temizliği ve kimyasal maddeler	39
II-7 Cıvanın saflaştırılması	39

VII

II-8 Çözeltilerin Hazırlanması:.....	40
II-9 Çalışma Elektrodunun Hazırlanması:	40
II-10 Deney Tekniği :	40

BÖLÜM III

DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLAR	43
III-1 Çalışma Ortamının Seçimi İle İlgili Ön Denemeler	43
III. 2. Hidroliz Olmuş Oksijenli, (Şekil I-1, II. Madde) ile ilgili Voltametrik Çalışmalar:.....	44
III. 2-1 1. pik ile ilgili voltametrik sonuçlar.....	51
III. 2-2 2. Pik ile ilgili voltametrik sonuçlar	57
III. 2-3 3. Pik ile ilgili voltametrik sonuçlar	60
III. 2-4 4. Pik ile ilgili voltametrik sonuçlar	62
III. 2-5 5. Pik ile ilgili voltametrik sonuçlar.....	62
III. 2-6 6. Pik ile ilgili voltametrik sonuçlar.....	65
III. 3 Hidroliz Olmuş Kükürtlü, (Şekil I-1, IV. Madde) ile İlgili Voltametrik Çalışmalar:.....	69
III.3-1 A Piki ile ilgili voltametrik sonuçlar	69
III. 3-2 1. Pik ile ilgili voltametrik sonuçlar	73
III- 3-3 2. Pik ile ilgili voltametrik sonuçlar	76
III- 3-4 3. Pik ile ilgili voltametrik sonuçlar	82
III. 3-5 4. Pik ile ilgili voltametrik sonuçlar	83
III- 3-6 5. Pik ile ilgili voltametrik sonuçlar	85
III. 3-7 6. Pik (En negatif pik) ile ilgili voltametrik sonuçlar	87
III.4. Hidroliz Olmamış Kükürtlü, (Şekil I-1, III. Madde) ile İlgili Voltametrik Çalışmalar	95
III.4-1 A. Piki ile ilgili voltametrik sonuçlar	100
III. 4-2 1. Pik ile ilgili voltametrik sonuçlar	101
III. 4-3 2. Pik ile ilgili voltametrik sonuçlar	104
III. 4-4 3. Pik ile ilgili voltametrik sonuçlar	110
III. 4-5 4. Pik ile ilgili voltametrik sonuçlar	112
III. 4-6 5. Pik ile ilgili voltametrik sonuçlar	114
III. 4-7 6. Pik ile ilgili voltametrik sonuçlar	117

BÖLÜM IV

DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE YORUMLAR	121
IV. 1 Hidroliz Olmuş Oksijenli (Şekil I-1, II. Madde)	121
IV. 1-1 Hidroliz olmuş oksijenli - 1. pik	122
IV. 1-2 Hidroliz olmuş oksijenli - 2. pik	123
IV. 1-3 Hidroliz olmuş oksijenli - 3. pik	125
IV. 1-4 Hidroliz olmuş oksijenli - 4. pik	125
IV. 1-5 Hidroliz olmuş oksijenli - 5. pik	125
IV. 1-6 Hidroliz olmuş oksijenli - 6. pik	126
IV. 2 Hidroliz Olmuş Kükürtlü (Şekil I-1, IV. Madde)	127
IV. 2-1 Hidroliz olmuş kükürtlü - A piki	127
IV. 2-2 Hidroliz olmuş kükürtlü - 1. pik	127
IV. 2-3 Hidroliz olmuş kükürtlü - 2. pik	129
IV. 2-4 Hidroliz olmuş kükürtlü - 3. pik	130
IV. 2-5 Hidroliz olmuş kükürtlü - 4. pik	132
IV. 2-6 Hidroliz olmuş kükürtlü - 5. pik	132
IV. 2-7 Hidroliz olmuş kükürtlü - 6. pik	133
IV. 3 Hidroliz Olmamış Kükürtlü (Şekil I-1, III. Madde)	134
IV. 3-1 Hidroliz olmamış kükürtlü - A piki	134
IV. 3-2 Hidroliz olmamış kükürtlü - 1. pik	136
IV. 3-3 Hidroliz olmamış kükürtlü - 2. pik	136
IV. 3-4 Hidroliz olmamış kükürtlü - 3. pik	137
IV. 3-5 Hidroliz olmamış kükürtlü - 4. pik	138
IV. 3-6 Hidroliz olmamış kükürtlü - 5. pik	139
IV. 3-7 Hidroliz olmamış kükürtlü - 6. pik	140

BÖLÜM V

SONUÇ	141
KAYNAKLAR	143

BÖLÜM 1

1. GİRİŞ

1.1. Araştırmanın Amacı ve Konusu

Primidinler biyolojik yönden aktif maddelerdir. Bu nedenle tıpta ilaç yapımında kullanılmaktadırlar. Primidinlerin önemi biyolojik açıdan nükleik asitlere kadar uzanmaktadır (1). Yine bu maddelerden olup da anti-metabolitik özelliklere sahip purin ve primidin türevleri kanser kemoterapisinde klinik ilgiye sahiptirler. Bu yüzden bunların kimyasal yapısı ve kimyasal davranışları yaygın bir şekilde incelenmektedir. Özellikle kü-kürtlü primidinlerin (2) değişik analogları; bakteriel olmayan, mantarsal, virütik özellikler göstermeyen haşerelere karşı öldürücü etkilere sahiptirler (3). Bundan dolayı pirimidin nükleositleri (nükleik asit bazı + şeker), nükleotidleri (nükleosit + fosfor) ve polinükleotidlerinin elektrokimyasal davranışları ile ilgili çalışmalar giderek hız kazanmıştır (4).

Değişik primidin türevleri hem emen ve hem de ısıran böcekler için etkilidirler (5). Bu türevlerin yatıştırıcı ve sakinleştirici özellikler göstermesi, tedavi edici bir ilaç olarak bunlara karşı büyük bir ilginin doğmasına yol açmıştır (6). Bu maddeler organizma tarafından hızla adsorbe olmaktadır. Klinik noktadan bakıldığında bunlar, fizyolojik ve somatik hastalıklar için kullanılan önemli ilaçlar olup, adale dinlenmesini sağlarlar, medullar refleksleri bastırırlar ve yüksek dozlarda kan basıncını düşürürler (7).

Primidinlerle ilgili olarak, çeşitli biyolojik ortamlarda yapılan farmokolojik ve toksikolojik çalışmalar bunların, hızlı ve hassas analitik tekniklerle tetkiklerinin gerekliliğini göstermiştir (7).

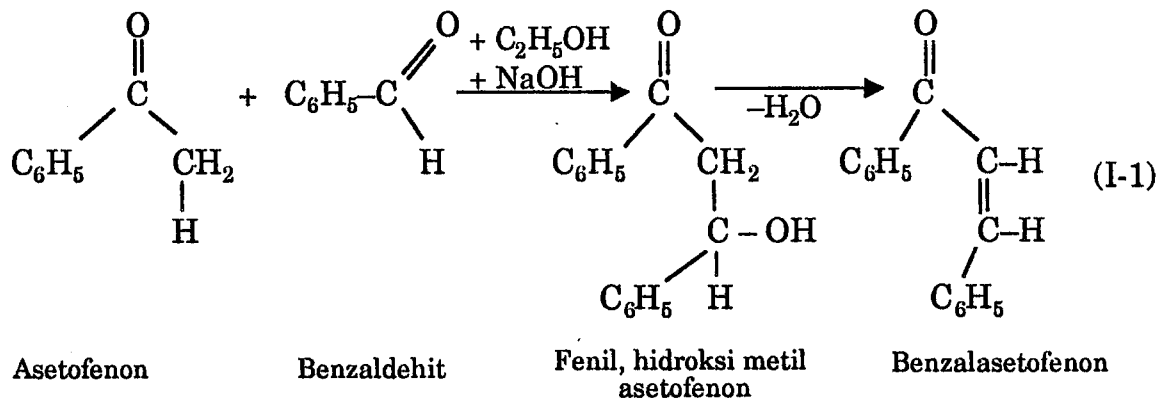
Bu çalışmanın amacı, voltametrik yöntemler içinde çok önemli bir yeri olan dönüşümlü voltametri (cyclic voltammetry) yöntemini kullanarak, yeni sentezlenmiş üç primidin bileşiğinin hassas ve güvenilir bir şekilde elektrokimyasal davranışlarını ortaya koymaktır.

Bir asılı civa damla elektrot (a.c.d.e.) kullanarak, bahsi geçen primidin türevlerinin elektrokimyasal davranışları incelenecektir. Optimum indirgenme şartları, hangi grupların indirgendiği ve indirgenme ürünlerinin neler olabileceğini ortaya koymak bu çalışmanın konusunu oluşturmaktadır.

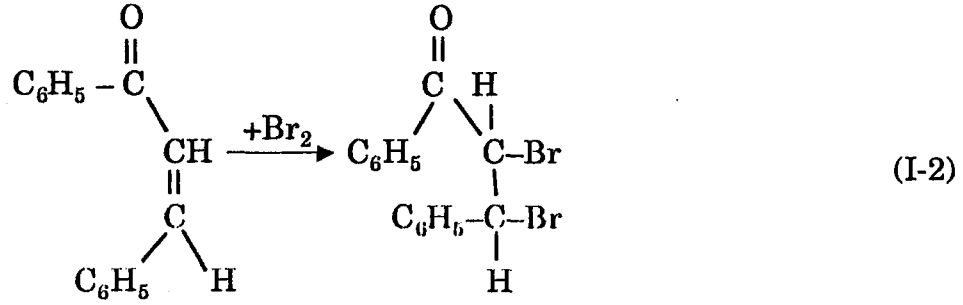
I.2. Tez Konusu Heterosiklik Primidin Bileşiklerinin Sentez Çalışmaları:

Tezin konusu olan primidin bileşiklerinin sentez çalışmaları öz bir şekilde, Şekil I-1'deki gibi gösterilebilir. Tezin konusu olan maddeler bu şemadaki I, II, III ve IV numaralı maddelerdir. Ancak I maddesinin kolayca hidroliz olarak II. maddeye dönüşmesi sebebiyle, bu madde saf bir şekilde elde edilememiş ve dolayısıyla bu madde ile ilgili herhangi bir elektrokimyasal çalışma yapılamamıştır.

Şekilden de görüldüğü gibi çalışma maddelerinin sentezlenmesinde furandion temel maddedir. Ancak bu maddenin sentezlenebilmesi için, daha önceden ardarda üç reaksiyonun gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Bu reaksiyonlar, Şekil I-1'de verilmemiştir. Bu reaksiyonlardan birincisinde ürün benzalasetofenon olup, asetofenon ile benzaldehit arasındaki I-1 reaksiyonu ile elde edilir. Ürün, açık sarı, yuvarlak kristaller şeklindedir ve erime noktası (e.n.) 58-59 °C'dir.

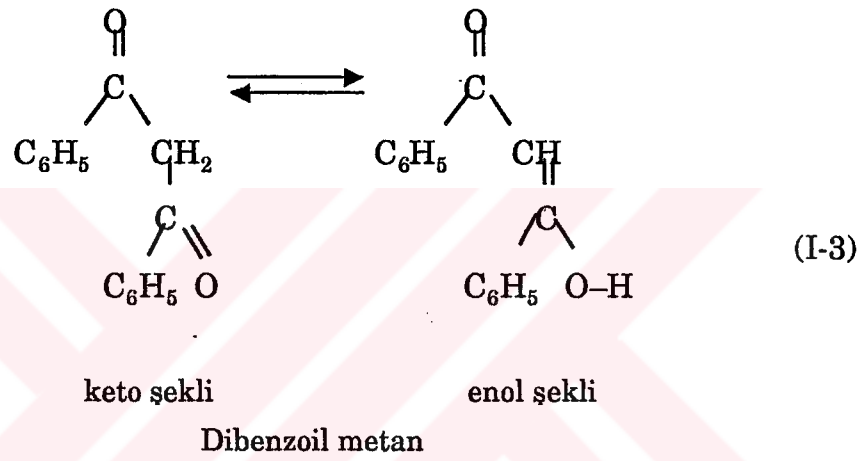
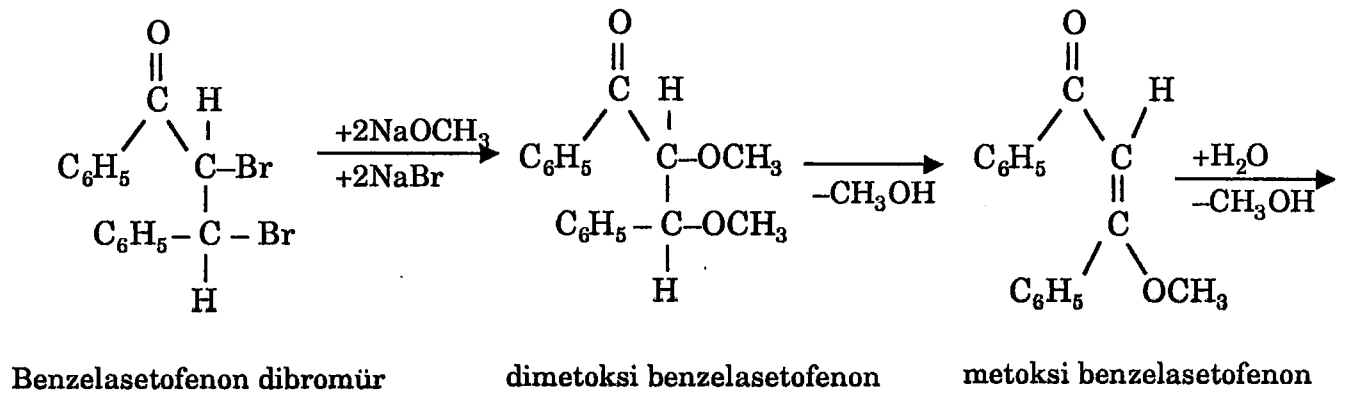


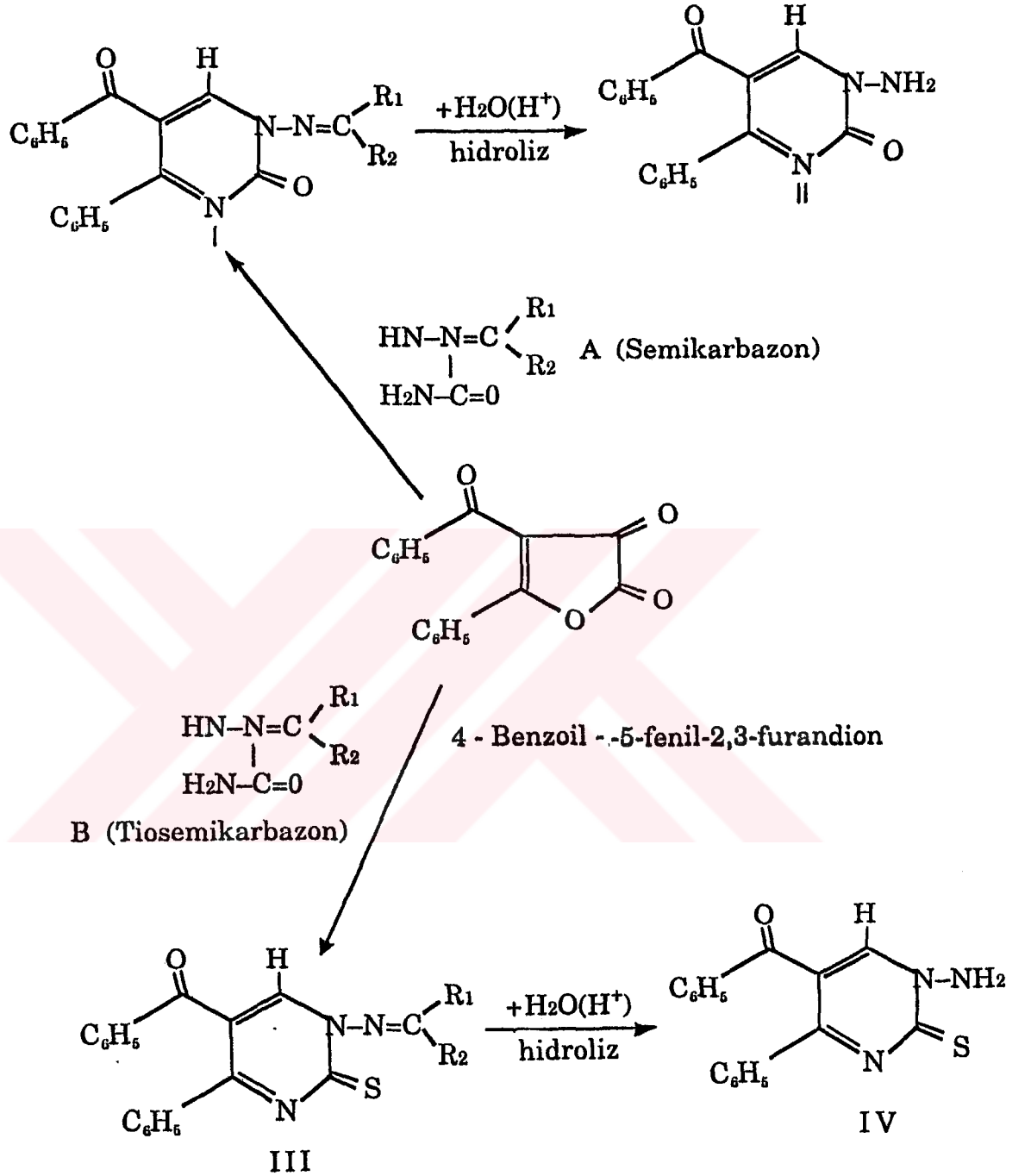
Benzalasetofenon, I-2 reaksiyonu ile bromlandırılarak, ikinci ürün benzalasetofenon dibromür elde edilir. Bu ürünün rengi beyazdır, erime noktası 150-157 °C dır.



Benzalasetofenon Benzalasetofenon dibromür

Sentezlenmesi gereken üçüncü ürünün adı dibenzoil metandır. Bunun sentezi için yeter miktar ikinci ürün üç boyunlu bir balona alınır ve balona bir de karıştırıcı motor yerleştirilir. Bir başka şilifli erlende, metalik sodyum ve metanolden sodyum metilat (NaOCH_3) hazırlanır. Hazırlanan bu çözelti bir damlatma hunisine alınır ve bu da üç boyunlu balondaki yerine yerleştirilir. Üç boyunlu balon içine yeter miktar metanol konulur, içindeki ikinci ürün motorun da yardımıyla çözülür. Çözme işlemi başladığında, damla damla NaOCH_3 ilavesi de başlatılır. NaOCH_3 sıcak olmamalıdır. Sistemin sıcaklığı 60 °C ın üzerine çıkmamalıdır. NaOCH_3 ilavesi bitince bir saat süreyle aynı sıcaklıkta karıştırmaya devam edilir. Balon soğutulur. Balondaki maddeye pH=1 oluncaya kadar derişik HCl ilave edilir. pH=1 olunca 8 cm³ daha asit ilave edilir ve beş dakika karıştırılır. Balonun ağızları kapatılır ve buzluğa konulur. Burada bir saat veya bir gün bekletilebilir. Nuçeden süzülür, %50 lik metanol ile iyice yıkanır, sonra da destile su ile yıkanır, metanolde kristallendirilir. Madde soluk kırmızı renkli olup, erime noktası 77-78 °C, molekül ağırlığı 224.2586 g/mol dır. Reaksiyon denklemi (I-3) de gösterilmiştir.





R₁: CH₃ ve R₂: C₆H₅ olmak üzere;

I : C₂₅H₁₉N₃O₂ : 5-Benzoil-1- (metilfenilmetilenamino)-4-fenil-1H-primidin-2-on (Hidroliz Olmamış Oksijenli)

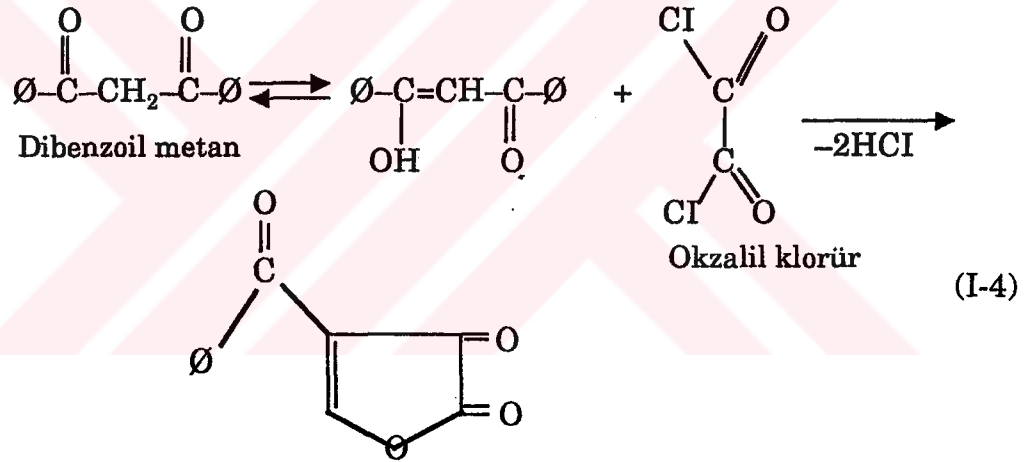
II : C₁₇H₁₃N₃O₂ : 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-primidin-2-on (Hidroliz Olmuş Oksijenli)

III : C₂₅H₁₉N₃OS : 5-Benzoil-1-(Metilfenilmetilenamino)-4-fenil-1H-primidin-2-tion (Hidroliz Olmamış Kükürtlü)

IV : C₁₇H₁₃N₃OS : 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-primidin-2-tion (Hidroliz Olmuş Kükürtlü)

Şekil 1-1: Tezin konusunu oluşturan I, II, III ve IV primidin maddelerinin sentezlerinin genel görünüşü

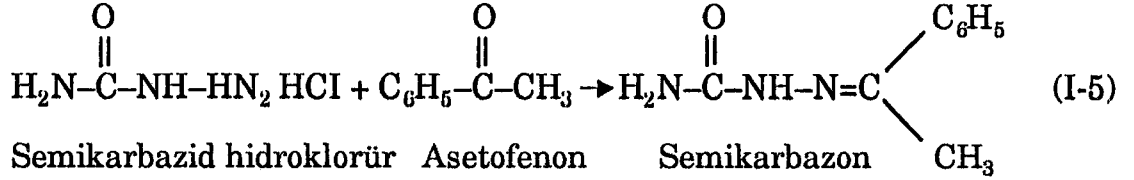
Dibenzoil metan sentezlendikten sonra, artık furandion sentezlenebilir. Furandion sentezi öncesi dibenzoil metan çok iyi kurutulmalıdır. Furandion sentezi için 300 cm³'lük bir şilifli erlene, 10 gram dibenzoil metan alınır, 100 cm³ susuz eterde çözülür. Herhangi bir safsızlık ihtimaline karşın, süzülür. Üzerine 4.1 cm³ okzalil klorür ilave edilir, erlene CaCl₂ başlığı takılır ve iki-üç gün buzdolabında bekletilir. Sarı renkli iğne şeklindeki kristaller furandiondur (e.n. 120 °C). Okzalil klorürün ilave edildiği ortamda kesinlikle su olmamalıdır. Eğer eterde su varsa, bu kesinlikle kullanılmamalı, su uzaklaştırılmalıdır. Furandion çok kararsız bir maddedir, bu nedenle gerektiğinde hazırlanmalıdır, fazla sıcakta bozunur. Reaksiyon denklemi (I-4) deki gibidir. Ø: C₆H₅ olmak üzere;



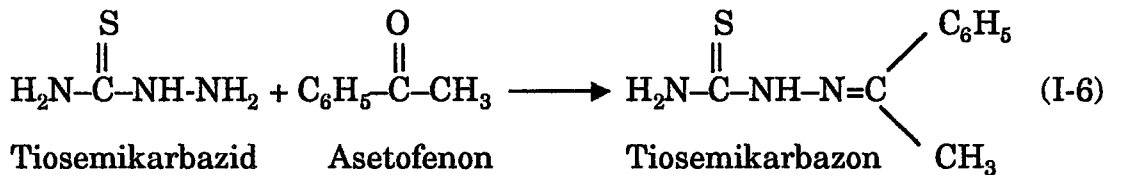
4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion

Semikarbazon (A) nun Sentezi: 1:1 mol oranında semikarbazid hidroklorür ve asetofenon kullanılır. Semikarbazid, önce destile suda çözülür. Mümkün mertebe az su kullanılır. Bu nedenle çözme işlemi, çözünme tamamlanıncaya kadar azar azar su ilavesiyle yapılır, ısıtma yapılmaz. Bir başka balon içinde de asetofenon, mümkün mertebe susuz etil alkol içinde geri soğutucu altında çözülür, ısıtma yapılmaz. Asetofenon çözününce, diğer balondaki semikarbazidin içine dökülür, geri soğutucu altında karışım berrak oluncaya kadar ısıtılır, ortama kaynamadan kaynamaya alkol ilave edilir. Karışım berrak olunca, bir miktar katı sodyum asetat (6 gram semikarbazid hidroklorür için, 4.41 gram sodyum asetat) eklenir ve bu tamamen çözülür. Çözme sırasında gerekirse, ısıtma ve alkol ilavesi ya-

pılabilir. Çözme işlemi tamamlandıncı kap soğutulur, nuçeden süzölür, etil alkolde kristallendirilir. Ürün semikarbazon olup, beyaz renklidir, görünüşü naftaleni andırır. Reaksiyon denklemleri (I-5) de ki gibidir.



Tiosemikarbazon (B)'un sentezi : Eşit mol oranında tiosemikarbazid ve asetofenon alınır. Tiosemikarbazid, düşük sıcaklıktaki bir su banyosunda, az bir miktar destile suda çözülebildiği kadar çözölür. Çözelti ne kadar berrak olursa o kadar iyi olur. Diğer taraftan asetofenon, bir başka balonda etil alkol ortamında refluks altında çözölür. Asetofenon tamamen çözölünce, diğer balondaki tiosemikarbazidin içine dökölür. Bu anda balonda bir bulanıklık meydana gelir. Bulanıklık kayboluncuya kadar ısıtılır, gerekirse azar azar alkol ilavesi yapılır. Sıcaklığı artırarak magnet yardımıyla tiosemikarbazid tamamen çözölür. Reaksiyon ortamı berraklaştınca, 1-2 damla asetik asit ilave edilir ve toplam kaynama süresi bir saat oluncuya kadar ısıtmaya devam edilir. Sonra soğutulur, kristallerin çökmesi için bekletilir. Çöken kristaller asetik asitte kristallendirilir. Kristaller hafif sarımsı, daha çok beyaza çalan bir görünüşe sahiptirler. Reaksiyon denklemleri (I-6) da ki gibidir.



Bu çalışmalardan sonra tezin konusunu oluşturan maddelerin sentezleri, literatürde (3,8) belirtildiği şekilde yapılmış ve I. madde dışında diğer üç madde (Şekil I-1) elde edilmişlerdir. I. maddenin etil alkol içinde bulunan az miktardaki su sebebiyle hidroliz olarak II. maddeye dönüşmesi, bu bileşiğin tam saf bir şekilde elde edilememesine sebep olmuştur. Diğer

maddelerin voltametrik düzeyde saf oldukları ve literatürde verilen bilgilerle aynı oldukları gözlenmiştir.

Literatürde (3,8); I. madde için : e.n. 195 °C, Ir: 1695s, 1650 s (CO); 1610 s, 1480 m cm⁻¹. ¹Hnmr (DMSO): δ= 2.3 (s, 3H). 7.2-8.1 (m, 15H), 8.5 (s, 1H at C-6)

II. madde için: e.n. 204 °C (n-butanol). Ir: 3300, 3190 (NH₂), 1680s, 1650 s (CO), 1600 m, 1480 s cm⁻¹; ¹Hmr (DMSO): 6.5 (s, 2H). 7.2-8.08 (m, 10 H), 8.5 (s, 1H at C-6).

III. madde için: e.n. 226-281 °C (asetik asit içinde), Ir (KBr): 1650 (C=O) cm⁻¹; ¹H-nmr (döterokloroform): δ 2.4 (s, 3H), 7.2-8.0 (m, 15H), 8.1 (s, 1H) ppm.

IV. madde için: e.n. 195 °C. Ir (KBr): 1660 (C=O), 1610 cm⁻¹ değerleri verilmiştir.

I.3. Voltametrik Çalışmalarda Karşılaşılan Akım Türleri

Bu bölümde bahsedilecek olan akım türleri hemen hemen tüm voltametrik yöntemler için geçerlidir. Fakat bununla birlikte bazı yöntemlerde, yönteme özel akım çeşitleri de vardır. Polarografik yöntemde karşılaşılan maksimum akımı, bu konuda bir örnektir. Bizim çalışma yöntemimiz dönüşümlü voltametri (cyclic voltammetry) olduğu için, bu bölümde bu yöntem içinde karşılaşılan akım türlerinden bahsedilecektir. Dönüşümlü voltametrik çalışmalarda karşılaşılan akım çeşitleri başlıca beş çeşittir.

I.3.1. Difüzyon Akımları ve Teorisi

Elektrokimyasal olarak indirgenebilen veya yükseltgenebilen maddelere kısaca elektroaktif maddeler denilir. Elektroaktif madde veya maddeleri içeren bir çözeltide bir cıva damla elektrot veya diğer herhangi bir katı elektrot kullanarak yapılan bir çalışmada, elektrokimyasal olay başlatıldığında, ortamda bulunan elektroaktif maddeler elektrot yüzeyinde reaksi-

yonu girerler. Bu durumda elektroaktif maddelerin konsantrasyonu elektrot yüzeyi bölgesinde azalır. Dolayısıyla elektrot yüzeyi bölgesi ile çözelti içinde herhangi bir bölge arasında, bir konsantrasyon polarizasyonu doğar ve bu da bir akıma sebep olur. Buna difüzyon akımı denir. Elektrokimyasal bir sistemde limit akım değerine ulaşıldığında, elektrot yüzeyine ulaşan indirgenebilir veya yükseltgenebilir madde hemen indirgenir veya yükseltgenir. Dolayısıyla maddenin elektrot yüzeyindeki derişimi sabit kalır ve bu derişim maddenin çözelti içindeki derişimi ile kıyaslandığında ihmal edilebilecek kadar küçük olur. Yani limit akım bölgesinde, elektrot yüzeyinde madde derişimi sıfırdır (9). Potansiyeli daha fazla arttırmak reaksiyon hızında başka bir değişiklik yapmaz, çünkü akım bu potansiyel aralığında artık difüzyon kontrollü olmuştur ve sabit bir değere ulaşmıştır (10).

Genel olarak elektroaktif maddeler, konsantrasyonun düşük olduğu elektrot yüzeyi bölgesine iki ayrı kuvvetin etkisi ile ulaşırlar: 1) Difüzyon kuvveti olup bu, elektrot yüzeyindeki konsantrasyon gradienti ile orantılıdır, 2) elektriksel kuvvettir. Bu, elektrot yüzeyi ile çözelti arasındaki elektriksel potansiyel farklılığı ile orantılıdır. Bu yüzden elektroaktif maddeler, elektrot yüzeyine kısmen difüzyonla ve kısmen de elektriksel göç ile ulaşırlar. Bu durumda limit akım, difüzyon akımı ve göç akımının bir toplamı olarak düşünülür (9).

Bir çözeltide akım, çözeltide mevcut bütün iyonlar tarafından taşınır. Elektrotlarda reaksiyona girenler ise en az deşarj potansiyeline sahip olanlardır. Bir iyon türü tarafından taşınan akım; o iyonun mevcut öteki iyonlara göre konsantrasyonuna, elektrik yüküne ve mobilitisine bağlıdır. O halde çözeltide, denemenin yapıldığı potansiyelde ne oksitlenen ve ne de indirgenen bir inert ya da taşıyıcı yahutta ilgisiz elektrolit denilen bir elektrolitten (örneğin KCl, KNO_3 , $KClO_4$...) fazla miktarda ilave edilirse, aşağı yukarı bütün migrasyon akımı, konsantrasyonu fazla olan bu inert elektrolitin iyonları tarafından taşınır ve deşarjı incelenen iyonun bundaki payı ihmal edilebilir. Bu koşullarda elde edilen limit akım sadece difüzyon

akımıdır (11).

Bir çözelti ortamındaki iyonik türlerin konsantrasyonu çok düşük olsa bile, indirgenebilir ve yükseltgenebilir maddeler yüksüz iseler, limit akımda difüzyon akımının katkısı daha fazladır. Çünkü yüksüz moleküllerde elektriksel göç söz konusu değildir. Bununla birlikte çözelti ortamında yüksüz dipolar moleküllerin bulunması durumunda, çözeltinin iyonik konsantrasyonu düşük bile olsa belli bir miktar elektriksel göç vardır. Çünkü bu maddelerin kalıcı bir elektriksel momentı vardır veya bunlar bir indüklenmiş elektriksel momente sahip olabilirler. Bir elektrodta elektriksel alan şiddeti homojen değildir, yani elektriksel alan şiddeti elektrot yüzeyinden itibaren uzaklığın doğrusal bir fonksiyonu değildir. Ancak elektriksel alan şiddeti elektroda yaklaştıkça hızla artar. Böyle bir alanda dipolar yüksüz moleküller sadece yönlenmiş olmayıp, aynı zamanda elektriksel alan şiddetine bağlı olarak elektrodta doğru harekete zorlanırlar. Fakat ortamda aşırı miktarda taşıyıcı bir elektrolitin bulunması halinde, elektrot yakınındaki elektriksel alan şiddeti küçük bir değere düşürülür. Yani dipolar moleküllerin yönlenmesi ve elektrodta doğru hareketi yok edilir. Böylece aynen indirgenebilir iyonlar durumunda olduğu gibi, burada da bir yüksüz maddenin limit akımı sadece bir difüzyon akımı olur (9).

Analitik çalışmalar için, limit difüzyon akımının çok büyük önemi olup difüzyon akımı ile elektroaktif maddenin derişimi arasında doğrusal bir ilişki vardır. Ayrıca limit difüzyon akımı, elektroaktif maddenin difüzyon katsayısı (D) ile de orantılıdır: Bu katsayı difüzlenen partiküllerin biçimine, büyüklüğüne ve ayrıca çözeltinin vizkozitesine bağlıdır (12).

Bir akımın difüzyon akımı olup olmadığını anlamak için şu noktalar incelenmelidir (13).

a) Voltametrik pikin pik yüksekliği konsantrasyonla orantılıdır. Elektroaktif türün konsantrasyonu arttıkça difüzyon akımı artar.

b) Ortamın sıcaklığındaki 1°C lik bir artış, difüzyon kaynaklı pikin boyunda %1-8 lik bir artış meydana getirir.

c) Difüzyon akımı, inorganik maddeler için genellikle pH den bağımsızdır. Fakat çoğu organik maddeler ve kompleksler için pH bağımlıdır.

Elektrokimyasal olaylarda maddenin elektrot yüzeyine taşınmasında difüzyonun çok büyük önemi vardır. Bu nedenle difüzyon akımı teorisinin ayrıntılı bir şekilde bilinmesi gerekir. Kolaylık olsun diye teorisinin matematiksel modelinin incelenmesine en basit halden başlanır. Sonra bu basit model geliştirilerek daha karmaşık yapılar için uygulanır hale getirilir.

I.3.2. Doğrusal Difüzyon ve Doğrusal Difüzyon Akımları

En basit difüzyon işlemi, sadece bir yönde vuku bulan işlemdir ve bu doğrusal difüzyon olarak ifade edilir. Bu konudaki ilk teorik düşünce Fick tarafından ileri sürülmüş ve iki kanun halinde ifade edilmiştir. I. Kanun madde akışının konsantrasyon gradienti ile orantılı olduğunu ifade eder, Matematiksel ifadesi

$$-J_0(x,t) = D \frac{dC(x,t)}{dx} \quad (I-7)$$

şeklindedir (14). II. Kanun ise, 0 maddesinin konsantrasyonunun zamanla değişimini ifade eder. Matematiksel ifadesi;

$$\frac{dC(x,t)}{dt} = D \left(\frac{d^2C(x,t)}{dx^2} \right) \quad (I-8)$$

şeklinde yazılır. Bu ifadelerdeki J_0 = madde akış miktarı (mol/s.cm^2), D = difüzyon katsayısı (cm^2/s), C = elektroaktif türlerin elektrot yüzeyinden x kadar uzaklıktaki konsantrasyonu (mol/cm^3) ve t = konsantrasyon gradientinin oluşması için geçen süre (saniye) dir.

Bu denklemler doğrusal difüzyon için temel diferansiyel denklemlerdir. Bu iki diferansiyel denklem, elektrokimyasal problemlerdeki çeşitli sınır koşullarına (başlangıç koşullarına, elektrot yüzeyinin biçimine ve difüzyon yolunun uzaklığına) göre çözülerek i akımı bulunabilir.

Biz bu çalışmamızda yöntem olarak dönüşümlü (cyclic) voltametri ve çalışma elektrodu olarak da asılı cıva damla elektrodu kullandığımız için, burada difüzyon akımı ifadeleri bu şartlara göre incelenmiştir. Bu incelemede difüzyon akımı değerlerinin, tamamen reversibil tamamen irreversibil ve sanki reversibil sistemlerde nasıl hesaplanacağı gösterilecektir.

I.3.3. Tamamen Reversibil Bir Sistemde Difüzyon Akımı

Elektrokimyasal bir sistemde vuku bulan bir indirgenme işlemi reversibil olduğu zaman pik akımı, 25 °C de olmak üzere (15),

$$i_p = 0.4463 nFA (Da)^{1/2} C \quad (I-9)$$

ifadesi ile verilir ve burada

$$a = \frac{nFv}{RT} = \frac{nv}{0.026} \quad (25^\circ C) \quad (I-10)$$

dır. Bu iki ifade birleştirilir ve sıcaklıkta 25 °C olarak alınırsa, pik akımı için

$$i_p = 2.67 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (I-11)$$

ifadesi elde edilir. Burada A = elektrot yüzeyinin alanı (cm²), D=difüzyon katsayısı (cm²/s), C= konsantrasyon (mol/cm³), v = potansiyel tarama hızı (volt/s), F= Faraday sabiti, n= alınan verilen elektron sayısı, T= Kelvin cinsinden sıcaklık ve i_p= pik akımı (amper) dir.

Bu denklemden de görüldüğü gibi pik akımı; konsantrasyon, C, ve potansiyel tarama hızının, v, karekökü ile orantılıdır (15). I-11 denkleminde verilen i_p ifadesi, düzlemsel bir elektrodun kullanıldığı doğrusal tarama voltametrisi ve dönüşümlü voltametri yöntemleri için geçerlidir. Yarıçapı r₀ olan bir asılı cıva damla elektrodunun kullanılması durumunda I-11 ifadesinde küresellik düzeltmesi yapılmalıdır. Bu durumda sonuç olarak akım, (14)

$$i = i(\text{düzlemsel}) + \frac{nFADC \varnothing(\sigma t)}{r_o} \quad (\text{I-12})$$

olur. Burada $\varnothing(\sigma t)$, tablolaştırılmış bir fonksiyon olup literatür (14,16) dan temin edilebilir. Pik akımı amper cinsinden olmak üzere,

$$i = i_p(\text{düzlemsel}) + (0.725 \times 10^5) \frac{nFADC}{r_o} \quad (\text{I-13})$$

ifadesiyle verilir. Burada r_o cıva damlasının yarıçapı (cm) olup, diğer terimler aynen I-11 denklemindeki gibidirler. Yüksek tarama hızlarında I-13 ifadesindeki i_p (düzlemsellik) terimi, küresellik düzeltmesinden çok daha büyük olur ve bu durumda da elektrodun düzlemsel olduğu farzedilir.

Reversibil bir sistemde reaksiyon ürünü kararlıysa, katodik tarama biter bitmez anodik potansiyel taraması başlatıldığı zaman, potansiyel tarama hızı ve difüzyon katsayısı ne olursa olsun, anodik pik akımının katodik pik akımına oranı 1 dir, yani; $I_p/I_{p_k}=1$. Bu oranın 1 değerinden saptması elektrot işleminde kinetik veya diğer başka karışıklıkların varlığına işarettir.

I.3.4. Tamamen İrreversibil Bir Sistemde Difüzyon Akımı

Tamamen irreversible sistemlerde pik akımı 25 °C de olmak üzere,

$$i_p = (2.99 \times 10^5) n (\alpha n_a)^{1/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (\text{I-14})$$

ifadesiyle verilir. Burada n_a =hızı kontrol eden basamaktaki elektronların sayısı ve α =transfer katsayısıdır. (α normalde, 0.3-0.7 arasındaki değerleri alır). Diğer terimlerin birimleri (I-11) deki gibidir. I-14 deki n_a değeri, pik potansiyeli ile yarım pik potansiyeli arasındaki farktan faydalananarak hesaplanabilir (14),

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{1.857RT}{\alpha n_a F} = \frac{47.7}{\alpha n_a} \quad (\text{I-15})$$

mV olup, $t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ dir. Burada E_p = pik potansiyeli (Volt), $E_{p/2}$ pik boyunun yarısının karşılık geldiği potansiyel (Volt) dir. R =gaz sabiti (J/mol.K) dir. Diğer terimler, l-11 ve l-14 de olduğu gibidir. n_a değerinin hesaplanmasında alternatif bir yöntem ise, iki farklı tarama hızında iki ayrı voltamogram alınır ve aşağıdaki ifadeden faydalanarak α ve n_a elde edilebilir (15).

$$(E_p)_2 - (E_p)_1 = \left(\frac{-RT}{\alpha n_a} \right) \ln \frac{v_1}{v_2} \quad (\text{I-16})$$

Burada, v_1 = birinci potansiyel taramasındaki hız (Volt/s), v_2 = ikinci potansiyel taramasındaki hız (Volt/s) dir. $(E_p)_1$ ve $(E_p)_2$ sırasıyla I. ve II. potansiyel taramalarında elde edilen piklerin pik potansiyelleri (Volt) dir. R , T ve F aynen I-11 ve I-15 denkleminde olduğu gibidir.

I-14 Denkleminde verilen pik akımı ifadesi düzlemsel bir elektrot için olup, küresel elektrotlar için de aynı düşünceler önerilmiştir. Küresellik düzeltmesi şu şekildedir (14):

$$i = i(\text{düzlemsel}) + \frac{nFADC\phi(bt)}{r_0} \quad (\text{I-17})$$

Burada $\phi(bt)$, küresellik düzeltme faktörü olup, buna ait bilgiler literatür (14,16) da verilmiştir. Diğer terimler l-11 ve l-13 denklemlerindeki gibidir.

I.3.5. Sanki Reversibil Bir Sistemde Difüzyon Akımı

Böyle bir sistemin ilk tanımı Matsuda ve Ayabe tarafından yapılmıştır. Bu araştırmacılar, elektron transferinde kinetik sınırlamalar gösteren reaksiyonlar için, sanki reversibil (quasi reversible) terimini kullanmışlardır (14).

Nicholson ve Shain, bu çeşit sistemlere ait kinetik terimlerin kantitatif olarak hesaplanabilmeleriyle ilgili olarak, (14,15) de yöntem ileri sürmüşlerdir.

Sanki reversibil sistemlerde pik akımı için uygun ifade (14),

$$i_p = \dot{I}_p \text{ (rev.) } K (\wedge, \alpha) \quad (\text{I-18})$$

denklemini ile verilmiştir.

Burada i_p (rev.), reversibil pik akımı olup, 25 °C için 1-11 denklemine eşittir (14,15). K ise, α ve $\wedge$ parametrelerinin bir fonksiyonudur.

α = Transfer katsayısı olup, $\wedge$ ise

$$\wedge = \frac{k^\circ}{[D_o^{1-\alpha} D_R^\alpha (nF/RT) v]^{1/2}} \quad (\text{I-19})$$

denkleminde verilmiştir (14). Bu denklemde D_o ve D_R sırasıyla, oksitlenen ve indirgenen türlere ait difüzyon katsayısı (cm^2/s), k° = heterojen hız sabiti (cm/s) dir. Diğer terimler aynen, 1-16 daki gibidir.

Sanki reversibil bir reaksiyon için pik akımı, i_p , potansiyel tarama hızının karekökü ile orantılı değildir (14).

I.4. Kinetik Akımlar (12)

Elektrot yüzeyi civarında kimyasal bir reaksiyon sonucu indirgenen türler meydana geldiği zaman kinetik akımlar gözlenir. Bu kimyasal reaksiyonun hızı, voltametrik akımı belirler.

Bu şekilde çeşitli reaksiyon türleri vardır. Bunlardan birisi de; verilen bir potansiyelde, söz konusu reaksiyon sebebiyle, elektroaktif olmayan bir türden elektroaktif bir türün meydana gelmesidir. En belirgin olay, indirgenemiyen bir kompleks türün indirgenebilir bir türe dönüşmesidir. Bunlara örnek olarak; indirgenemiyen türden dehidrasyon yoluyla indirgenebilir karbonil bileşiklerinin oluşumu, indirgenemiyen bir tautomer türün verilen potansiyelde indirgenebilir bir başka tautomer türe dönüşümü ve halka açılması sebebiyle açık zincirli elektroaktif bir türün meydana gelmesi gösterilebilir. Bu çeşit bir reaksiyon proton transferini de içerebilir, ki bu durum daha çok asit-baz karakterli maddelerde görülür. Bu madde-

lerin voltametrik eğrilerinde, maddenin yapısının kısmen asidik olması şartıyla, belli pH aralıklarında iki veya daha az voltametrik pikler görülür. Buradaki daha pozitif pik, protonlanmış türün indirgenmesine ve daha negatif pik de, konjuge bazın indirgenmesine karşılıktır. Elektrokimyasal indirgenme sırasında, elektrot yüzeyi civarındaki bölgede asidik türün konsantrasyonu azalır. Dengeyi yeniden kurmak için bazik tür, bir proton verici ile (bu, ortamdaki bir tampon olabilir) reaksiyona girerek serbest asit meydana getirmeye çalışır. Bazın proton verici ile olan bu reaksiyonuna tekrar birleşme (rekombinasyon) denir. Rekombinasyon hızı, daha pozitif pikin pik yüksekliğini etkiler Çünkü rekombinasyon hızı, karşılık gelen elektrot işleminden, çözeltinin pH sine bağlı olarak, daha önce gelir. Böylece de kinetik akımlar pH bağımlı olurlar.

Kinetik akımlar çoğunlukla, ortamdaki elektroaktif türün konsantrasyonu ile orantılıdır ve çoğu zaman sıcaklığın artmasıyla artarlar.

Özetle (13), kinetik akımlar çoğunlukla elektroaktif türün konsantrasyonu ile orantılıdır. Sıcaklığa karşı duyarlı olup ortamın sıcaklığındaki 1 °C artış, akımda %10-20 arasında bir değişikliğe sebep olur. Genellikle pH bağımlıdır ancak bu durum her zaman gözlenmeyebilir. Genellikle kinetik akımlar, karşılık gelen difüzyon akımlarından daha küçüktür.

I.5. Adsorpsiyon Akımları

Elektrokimyasal bir sistemde, elektrodun yüzeyi bizzat elektrolizi yapan orijinal madde moleküllerince örtülebileceği gibi, elektroliz ürünleri veya bir ara ürün tarafından da örtülebilir. Böyle bir sistemin akım-voltaj eğrilerinde görülen akıma, adsorpsiyon akımı denir. Elektrot yüzeyinin bu şekilde örtülmesi, o anki elektrot reaksiyonunu daha ileri götürebileceği gibi, durdurabilir veya yüzeyi bloke ederek, adsorpsiyon tabakasında tamamen farklı bir elektrokimyasal indirgenme veya yükseltgenmeye de yol açabilir (17).

Bir adsorpsiyon pikinin pik potansiyeli, aynı ortam içindeki adsorbe olmamış bir bileşiğin pikinin pik potansiyelinden, belirgin bir şekilde daha pozitif veya daha negatif olur. Bu durumda ön pik ve son pik olmak üzere iki çeşit adsorpsiyon piki olur (13). Eğer elektroaktif maddenin yükseltgenmiş türü indirgenmiş türüne göre elektrot yüzeyinde daha kuvvetli bir şekilde adsorbe olursa, bu durumda bir son pik gözlenir (9).

Adsorpsiyon akımları, yüksek molekül ağırlıklı organik maddelerde ve civa ile bileşik oluşturan organik maddelerde sık sık görülür (9).

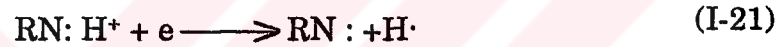
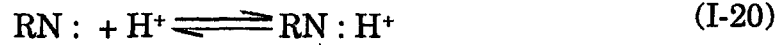
Elektrot yüzeyinin adsorpsiyonla tamamen kaplandığı konsantrasyon durumlarında, adsorpsiyon akımları pratikçe konsantrasyondan bağımsız olurlar ve konsantrasyonu daha fazla artırmakla artmazlar (17). Adsorpsiyon pikinin pik yüksekliği çoğunlukla pH den bağımsızdır. Adsorpsiyon akımlarının bazıları sıcaklıkla değişmez, bazıları artar ve bazıları da azalır. Sadece bu son akım türü, adsorpsiyon akımlarına bir delil olarak kullanılır (17).

Deneyssel çalışmalar göstermiştir ki; akım-voltaj eğrilerindeki adsorpsiyon-dezorsiyon piklerine Ag veya Sb gibi bazı katı elektrotlarda, civa elektrotlara nazaran daha az rastlanmaktadır. Bunun sebebi, bu katı elektrotların yüzeylerindeki heterojenliktir (18).

I.6. Katalitik Akımlar

Elektroaktif tür yada türlerin bulunduğu bir çözelti ortamına, katalizör gibi davranan bir madde ilave edildiği zaman bu, elektroaktif türün indirgenme reaksiyonunun daha pozitif potansiyellere ve yükseltgenme reaksiyonunun da daha negatif potansiyellere kaymasına sebep olur. Böyle bir sistemde elde edilen akıma katalitik akım denir. Bu çeşit bir katalitik işlemde, katalizör gibi davranan madde sık sık yenilenir. Bu yüzden katalizörün çok düşük konsantrasyonlarında bile, yüksek limit akımlar gözlenir (12). Katalitik akımların büyüklüğü, ortamda nötral tuzların bulunmasıyla azalır. Bu azalma, katyonun yükünün artmasıyla, daha da artar (9).

Bu akımların en belirginini katalitik hidrojen akımlarıdır. Bu akımların sebebi, hidrojenin katalitik olarak yükünü boşaltmasına bağlanır ve gözlenen pik, şartlara bağlı olarak büyük değişiklikler gösterir (9). Bir çok organik bileşik özellikle heterosiklik halkada azot içeren organik bileşikler katalitik hidrojen akımı verirler (4). Hidrojen iyonunun indirgenmesi, heterosiklik halkada azot ve kükürt atomlarının bulunmasıyla daha da kolaylaşır (1). Bunun nedeni; protonlanmış bir bazın indirgenmesinin, tek başına bir protonun indirgenmesinden daha kolay vuku bulmasıdır. Bu işlem şematik olarak şöyle gösterilebilir: RN: bir azot bazını gösterebilir



I-21 denkleminde serbest kalan baz hemen, tekrar yeni bir protonla reaksiyona girer (4). Bu reaksiyonlara göre RN: için, bir çeşit katalizör gibi davranıyor denilebilir. Yapılarında -SH gibi bir tiol grup içeren diğer bileşiklerde katalitik akımlar verirler. Bir katalitik pikin pik akımı veya pik biçimi üzerinde şu faktörler etkilidir (9,12,13):

a) Çözeltinin pH'ı önemlidir, bu yüzden sık sık tamponlanmış çözeltiler arasında piklerde farklılıklar gözlenir.

b) Verilen bir tamponun pH'ı sabit kalmak şartıyla, bileşiminin değiştirilmesi, pikin biçimini tamamen değiştirebilir. Tamponun pH'ı yükseldikçe, pik akımları keskin bir şekilde azalır.

c) Maddenin konsantrasyonunun artırılmasıyla pik, daha negatif potansiyellere kayar.

d) Katalitik pikler, bir difüzyon akımına karşılık alınmış piklerden farklıdır ve bunların pik akımları, diğerlerine nazaran çok daha büyüktür.

I.7. Diğer Akım Çeşitleri

A) Kondenser veya Kapasite Akımı

Yukarıda bahsedilen akımların tersine, çözelti ortamında indirgenebilir veya yükseltgenebilir madde konsantrasyonu çok düşük olduğu zaman, hatta hiç olmadığı zaman bile, kapasite akımları gözlenir. Sisteme bir voltaj uygulandığında çift tabaka yüklenir ve bu anda kapasite akımı üretilir. Kondenser akımı çift tabakanın kapasitesine bağlıdır ve dolayısıyla potansiyel, yani potansiyelin değişme hızına bağlıdır. Akım çözelti içinden geçiyorken, potansiyelde zamanla bir değişme olmuyorsa, kapasite akımı yoktur. Bu şu demektir; doğru akım başka bir mekanizma ile geçmelidir. Potansiyel değişimi çok hızlı olduğu zaman, akımın çoğu kapasite akımı olacaktır (10). Kapasite akımı, çift tabakanın kapasitesine bağlı olduğu için, dolayısıyla taşıyıcı elektrolitin bileşimine ve eğer elektrot yüzeyinde adsorpsiyon olayı oluyorsa, yüzeydeki değişikliklere de bağlıdır (12).

B) Göç Akımı

Çalışılan bir çözelti ortamında eğer yeter miktarda taşıyıcı elektrolit olmazsa, elde edilen toplam akımın bir de göç bileşeni vardır. Toplam akım içindeki bu göç bileşeninin kaynağı, sistemdeki elektrodlar arasındaki elektriksel alanda, iyonların kendi yük cinslerine göre elektrodlara doğru göç etmeleridir. Bu çeşit akımların analitik bir kıymeti yoktur. Çalışma ortamı içine, elektroaktif madde konsantrasyonunun 10-100 katı arasında tarafsız bir madde ilavesiyle, göç akımı bileşeni minimuma indirilir (12).

I.8. Dönüşümlü Voltametri (Cyclic Voltammetry) Yöntemi

Elektrokimyasal bir sistemin davranışını tam olarak anlayabilmek için, akım-zaman eğrilerinden faydalanılır. Sadece akım-zaman eğrilerini kullanarak ortamda bulunan bir yabancı türü farkedebilmek kolay değildir. Aynı şekilde pik potansiyeli değerleri 1 mV kadar farklı türleri de birbirinden ayırt etmek kolay değildir. Böyle durumlarda dönüşümlü volta-

metri yöntemiyle sadece bir tek deneme yaparak pek çok bilgi elde edilebilir (14).

Lineer tarama voltametrik yönteminde, iki voltaj sınırı arası sabit bir potansiyel tarama hızı ile taranır. Bu iki voltaj sınırına anodik ve katodik sınırlar da denilebilir. Bu sınırlar, çalışılan çözelti ortamına göre voltametrik şartlar altında belirlenir. İki sınır arasında yapılan potansiyel taramasında akım, çalışma elektrodunun potansiyelinin bir fonksiyonu olarak kaydedilir (19). Bu tarama, bu iki sınır arasında sadece bir gidiş taraması olduğu gibi, bir gidiş ve bir dönüş şeklinde de olabilir. Birinci yöntem tek yönlü tarama voltametrisi (single sweep voltammetry) veya çoğu zaman lineer tarama voltametrisi (Linear Sweep Voltammetry, LSV), ikinci yöntemde dönüşümlü voltametri (Cyclic Voltammetry, CV) denir (20).

İndirgenme işleminin yapılacağı tipik bir lineer potansiyel tarama işlemi şöyle yapılır: İleri yöndeki (katodik) potansiyel tarama işlemi sırasında,



reaksiyonunun vuku bulduğunu varsayalım. Eğer potansiyel tarama işlemi sistemin reversibil potansiyel değerinden E° , daha pozitif bir potansiyelden başlatılırsa, bir süre sadece faradik olmayan akım geçer. Elektrot potansiyeli, reversibil potansiyele, E° , yaklaşıncaya indirgenme işlemi başlar ve akımda artış gözlenir. Potansiyel gittikçe daha negatif yapılırsa ortamda bulunan elektroaktif türün elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu azalır. Böylece yüzeye madde akışı artar ve dolayısıyla akımdaki artış artmaya devam eder. Uygulanan potansiyel reversibil elektrot potansiyeli, E° , 'ni geçince, yani bundan daha negatif bir değere ulaşıncaya, elektroaktif türün elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu sıfıra düşer. Elektroaktif türün yüzeye doğru olan kütle transferi maksimum bir hıza ulaşır ve sonra elektrot yüzeyi civarında madde konsantrasyonu azalır ve akım azalmaya başlar. Sonuçta akımın potansiyele göre değişimini gösteren bir pik elde edilir (14). Potansiyel tarama hızı arttırıldıkça İ-E eğrisi üzerinde görülen pikin boyu büyür. Katodik yöndeki bu potansiyel taraması bittikten sonra potansiyel tarama işlemi aniden geri (anodik) yöne döner. Tam bu noktada

elektrot yüzeyi civarında, elektroaktif türün oksitlenebilir anyon radikallerinin derişimi çok yüksektir.

Eğer (1-22) reaksiyonu reversibil ise, potansiyel tarama işlemi anodik yönde devam edip potansiyel, reversibil eletrot potansiyeli, E° , a yaklaşıncaya anyon radikallerinin yani indirgenen türün yükseltgenen türe dönüşümü başlar ve katodik pike benzer bir anodik pik oluşur. Eğer olay irreversibil ise, bu potansiyel tarama aralığında reversibil elektrot potansiyeli, E° dan farklı bir yerde, anodik bir pik gözlenebilir veya hiç gözlenmeyebilir.

Bu yöntem bir elektrokimyasal işlem hakkında kalitatif veya kantitatif açıdan ilk bilgileri elde etmek için sık sık kullanılır. Çizilen voltamogramlardan, elektrot sisteminin reversibil veya irreversibil olup olmadığı, olayda birden fazla basamakların varlığı veya yokluğu, faradik veya faradik olmayan adsorpsiyon-dezorpsiyon olaylarının olup olmadığı veya olayda elektroaktif ara ürünlerin olup olmadığı gibi konularda bilgiler öğrenilebilir (20).

Birçok araştırmacı reaksiyona girenler, reaksiyon ürünleri ve ara ürünlerin elektrot yüzeyindeki adsorpsiyonu hakkında çeşitli görüşler ileri sürmüştür. Taranan voltaj aralığında adsorpsiyon-dezorpsiyon olayları varsa, elektrot olayları çok karmaşık olur. Fakat buna rağmen adsorpsiyon ve dezorpsiyonun vuku bulduğu potansiyeller ve adsorbe olan türlerin miktarı gibi çok önemli bilgiler elde edilir (20).

Dönüşümlü voltametri yöntemi, optik absorpsiyon spektroskopisi (21) ile veya elektron spin rezonans, e.s.r., spektroskopisi (22) ile beraber kullanılırsa, özellikle, kararsız ara ürünlerinin oluştuğu karmaşık organik elektrot reaksiyonlarını aydınlatmada güçlü bir yöntem olur (20).

Dönüşümlü voltametri yönteminde çalışma elektrodu olarak cıva damla elektrodlar kullanıldığı gibi katı elektrodlar da kullanılabilir. Çalışma elektrodu olarak eğer voltametrik pik, cıvanın yükseltgenme potansiyelinden daha negatif bir potansiyelde ise, en uygun elektrot cıva damla elektrodudur. Eğer böyle değilse en uygun elektrot, silindirik mikro platin elektrotdur (19).

Geçmişe nazaran günümüzde, voltametrik çalışmalarda kullanılan ölçüm tekniklerinde büyük gelişmeler olmuştur. Klasik polarografide dakikada yaklaşık 100 mV luk bir hızla tarama yapılabilirken, bugün bu değer saniyede 100 000 mV gibi oldukça yüksek bir düzeye ulaşmıştır. Böyle yüksek tarama hızlarında difüzyon tabakasının kalınlığının sabit kalması şartıyla, bir civa damla elektrot veya bir katı elektrodun kullanılmasında bir sakınca olmayıp, esas olan tarama süresince elektrot yüzeyinin değişmemesidir (15).

Potansiyel taramalı çalışmaların hepsinde bütün kantitatif ölçümler yeni hazırlanmış temiz yüzeyli bir elektrot kullanarak yapılan ilk taramanın sonucuna göre hesaplanmalıdır. Aynı bir civa damlası ile yapılan n inci bir taramadan elde edilen eğri, birinci taramadakine göre önemli şekilde değişir. Bu değişikliklerden, sistem hakkında diğer bazı ilave bilgiler elde edilebilir (19,23).

Dönüşümlü voltametrik çalışmalarda kullanılan kaplar, genellikle polarografi ve voltametrideki kaplar gibi olup, çalışmalar çoğu zaman 25 °C sıcaklıkta yapılır. Polarografik ve voltametrik yöntemlerde olduğu gibi bu yöntemde de; ortamın çözücüsü ve taşıyıcı elektrolitin türünün, ortamda bulunan elektroaktif türlerin konsantrasyonunun ve potansiyel tarama aralıklarının seçiminin yanısıra ayrıca ortamda çözünmüş olarak bulunan oksijenin uzaklaştırılması ve ohmik düşmeden kaynaklanan potansiyel düzeltilmesi gibi durumların büyük önemi vardır (19).

Lineer tarama voltametrisinde gözlenen akım, faradik ve faradik olmayan akımın bir toplamıdır. Çift tabakanın kapasitansı potansiyele bağlıdır ve bu yüzden faradik olmayan bileşen sabit değildir. Düşük tarama hızlarında, yani tarama hızının $<1\text{V/saniye}$ olduğu durumlarda bile, faradik olmayan akım bileşeni faradik akım bileşenine göre çoğunlukla küçüktür. Daha yüksek tarama hızlarında faradik olmayan bileşen oldukça büyüktür ve voltametrik pikin bileşimini kuvvetle etkilerler. Faradik akımlar, çok basamaklı elektrot işlemlerinin vuku bulduğu reversibilve irreversibil sistemlerde; düzlemsel elektrodalarda (24), küresel elektrodalarda

(24,25) ve silindirik elektrotlarda (26), difüzyon akımları olarak değerlendirilmektedirler (20).

Dönüşümlü voltametri, elektrot reaksiyonunun stokiyometrisinin hızlı tayini için özellikle çok kullanışlıdır. Potansiyel kontrollü metodlar kullanılarak elektrokimyasal sistemin, elektron transfer reaksiyonunun kinetiklerinin ve mekanizmalarının çalışılması çok yaygındır. Ayrıca elektron transfer reaksiyonu öncesi veya sonrası elektron transfer basamağı ile eşleşebilen kimyasal reaksiyonlar bu yöntemle kolayca çalışılabilirler (15). Elektrokimyasal basamak öncesi veya sonrası bir kimyasal reaksiyonun olup olmadığı, taranan potansiyel aralığını ve potansiyel tarama hızını değiştirmekle gözlenebilir (23).

Dönüşümlü voltametri yöntemi ile ilgili bu bilgilerden sonra yöntem, aşağıda reversibil, irreversibil ve sanki reversibil sistemlere göre incelenmiştir. Bir elektrokimyacının reversibil ve irreversibil terimlerinden çıkardığı anlam, diğer kimyacıların bu terimlerden çıkardıkları anlamla aynı değildir (23).

I.8.I. Tamamen Reversibil Sistemlerde Dönüşümlü Voltametri

Polarografik yöntemde revresibil bir indirgenme-yükseltgenme dalgasına ait akım-voltaj eğrisinin teorik çizimi zor değildir. Fakat tek yönlü bir potansiyel tarama voltamogramının teorik biçimi için çok karmaşık matematik gereklidir. Bununla birlikte reversibil sistemler için bu gibi teorik akım-voltaj eğrileri değişik elektrotlar için hesaplanmıştır. Bunlar; düzlemsel bir elektroda lineer bir difüzyon için (27) ve asılı cıva damla yüzeyine küresel bir difüzyon içindir (28,19).

Eğer elektron transfer hızı elektrot yüzeyinde Nernst dengesini devam ettirebilecek derecede yüksek ise, yani sistem reversibil ise, bu durumda katodik bir potansiyel taraması için pik akımı ifadesi, düzlemsel ve küresel elektrotlar için I-11 ve I-13 ifadelerindeki gibidirler. Silindirik ve küresel yüzeylerdeki pik akımı değerleri; n , A , D ve C deki değişmeler nedeniyle, düzlemsel yüzeydeki pik akımı değerlerine göre biraz daha fazladır. Çünkü verilen bir zaman dilimi içinde belli bir alana yaklaşan elektro-

aktif türlerin miktarı daha fazladır (19).

Bir asılı cıva damla elektrodu (a,c,d,e) veya bir mikro platin elektrot kullanarak yapılan reversibil bir çalışmada, pik potansiyeli potansiyel tarama hızından bağımsızdır (19).

Reversibil bir sistem için indirgenme reaksiyonuna ait pikin pik potansiyeli, karşılık gelen $E_{1/2}$ değerinden $28.5/n$ mV daha negatiftir ve bir yükseltgenme reaksiyonuna ait pikin pik potansiyeli de, karşılık gelen $E_{1/2}$ değerinden $28.5/n$ mV daha pozitiftir. Bu yüzden reversibil bir çift için pik potansiyelleri arasındaki fark $57/n$ mV a eşittir. Eğer elektron transfer reaksiyonu reversibil değilse, pikler arasındaki mesafe artar (19).

Reversibilite konusunda diğer bir kriter de; çözelti ortamında bulunan O türünün indirgenme reaksiyonuna ait pikin $E_{1/2}$ değeri ile, R türünün yükseltgenme reaksiyonuna ait pikin $E_{1/2}$ değerinin karşılaştırılmasıdır. Her bir türe ait $E_{1/2}$ değerlerinin aynı olması, O/R çiftinin reversibil olmasına kesin delildir ve yine kesinlikle, elektron transfer reaksiyonu öncesi ve sonrası yavaş bir kimyasal reaksiyonun da olmamasına bir delildir (19).

Reversibil bir reaksiyon için anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki farktan faydalanarak, elektrokimyasal bir reaksiyonda yer alan elektronların sayısı, çok hızlı bir şekilde hesaplanabilir. Bu yeni bir terim olup buna, pik ayırımı denilir ve ΔE_p ile gösterilir. Reversibil bir sistemde bu fark $0.0595/n$ olup, potansiyel tarama hızından bağımsızdır. 25 °C sıcaklıktaki bir sistem için ΔE_p ; mV olarak

$$\Delta E_p = (E_p)_{\text{anodik}} - (E_p)_{\text{katodik}} = 0.0595 / n \quad (\text{I-23})$$

(mV) ifadesiyle hesaplanabilir (14,15,23).

Çalışma elektrodunun potansiyelinin anodik ve katodik iki sınırı arasındaki tarama; birinci, ikinci, üçüncü, dördüncü vb. gibi tekrarlanarak karşılık gelen pikler elde edilir. Reversibil bir sistem için ileri yöndeki taramalarda; birinci, üçüncü, beşinci taramalarda elde edilen piklerin pik

potansiyelleri aynıdır. Aynı şekilde geri yöndeki taramada da; ikinci, döndüncü, altıncı taramalarda elde edilen piklerin pik potansiyelleri aynıdır. Bir sistemin reversibil olup olmadığını anlamak için sadece iki tarama, bir ileri bir geri olmak üzere, yeterlidir (19).

İleri yöndeki bir taramada çözelti içindeki türlerin indirgenmesi ve geri yöndeki bir taramada da indirgenen türlerin yükseltgenerek yeni bir pik vermesi, kimyacılar için birinci dereceden önemlidir. Hızlı elektron transferine yavaş bir kimyasal reaksiyonun eşlik etmediği sistemler için katodik ve anodik piklerin boyları yaklaşık eşittir (19).

Reversibil sistemlerin birçoğunda eğer n değeri biliniyorsa, bir dönüşümlü voltamogramdan gerekli tüm bilgi elde edilebilir. Eğer çalışılan ortam içinde iki elektroaktif tür bulunuyorsa veya elektroaktif madde, iki basamakta indirgeniyor veya yükseltgeniyorsa, indirgenme veya yükseltgenmeye ait tarama bölgesinde iki pik görülür. Böyle bir sistem eğer reversibil ise, herbir elektron transfer basamağındaki n değerleri aynı ise, pik akımları eşit yükseklikte olur (19).

Dönüşümlü voltametri, voltametrik veya polarografik dalga reversibil olduğu zaman, fakat sanki reversibil olduğu zaman değil, özellikle çok kullanışlıdır. Normal polarografik veya voltametrik sonuçları kullanarak, hızlı bir elektron transferinden sonra nisbeten yavaş reversibil veya reversibil olmayan bir kimyasal reaksiyonun varlığını fark etmek mümkün değildir. Dönüşümlü bir voltamogram, böyle eşleşmiş bir kimyasal reaksiyonun varlığını ilk bakışta gösterir. Çünkü eğer böyle bir durum varsa ve başlangıç maddesi de elektroaktif çiftin yükseltgenmiş türü ise, anodik pikin yüksekliği ya katodik pikin yüksekliğinden önemli bir miktar daha azdır veya anodik pik tamamen yoktur (15). Aynı şekilde, başlangıç maddesi indirgenmiş tür ise, katodik pikin yüksekliği ya anodik pikin yüksekliğinden önemli bir miktar daha az olacak veya katodik pik tamamen olmayacaktır. Yine aynı şekilde bir dönüşümlü voltamogramdan, hızlı bir elektron transfer reaksiyonundan önce vuku bulan nisbeten yavaş bir kimyasal reaksiyonun varlığı da farkedilebilir (15,19).

Dönüşümlü voltametrizde alınan bazı voltamogramlarda, bazen geniş pikler elde edilir. Dolayısıyla pik potansiyelinin tesbiti zor olabilir. Bu yüzden potansiyeli bazen, yarım pik akımı, $1/2 i_p$ değerine karşılık gelen yarım pik potansiyeli, $E_{p/2}$ şeklinde ifade etmek daha uygun olur (14).

Reversibil bir pik için pik potansiyeli, E_p potansiyel tarama hızından bağımsızdır ve pik akımı, i_p , tarama hızının karekökü ile orantılıdır (14). Dönüşümlü voltametrizde, pik akımının ve pik potansiyelinin tarama hızına bağlılığı hakkındaki bilgi, basit bir yük transferi mi oluyor yoksa yük transferi ile eşleşmiş homojen bir kimyasal reaksiyon mu oluyor konusunda teşhis amacıyla kullanılabilir (20).

Genel olarak potansiyel tarama hızı arttıkça akım-voltaj eğrileri, heterojen yük transfer basamaklarının reversibillikten sapmalarına karşı, giderek hassaslaşırlar. Yine tarama hızı arttıkça akım-voltaj eğrileri, herhangi bir eşleşmiş homojen kimyasal reaksiyonun veya difüzyonun kinetiklerine karşı daha az duyarlı olurlar (20).

I.8.2 Tamamen İrreversibil Sistemlerde Dönüşümlü Voltametri

Cıva damla elektrodu üzerinde indirgenen organik maddelerin çoğu, maalesef reversibil bir davranış göstermemektedirler (15). Dönüşümlü voltametri bugün, irreversible elektron transferlerinin vuku bulduğu sistemleri incelemek için, elektron transferi öncesi veya sonrası eşlik eden nisbeten yavaş kimyasal reaksiyonların olduğu sistemleri incelemek için güçlü bir tekniktir. Bu amaçla bu yöntem Rupp ve çalışma grubu tarafından UV, IR ve esr spektrofotometreleriyle birlikte kullanılmıştır (19,29,30).

Tamamen irreversible bir sistemde ters yöndeki (anodik) reaksiyon önemli değildir ve ters yöndeki reaksiyon için kinetik değerler esas olarak sıfıra eşittir (15). Elektrokimyasal bir sistemde, eğer elektrokimyasal reaksiyonunun vuku bulma hızı potansiyel tarama hızına göre yeter derecede düşükse, sistemdeki O ve R türlerinin elektrot yüzeyindeki derişimleri artık, Nernst denkleminde uymaz. Yani sistem reversibil olmaz, dolayısıyla sistemin pik karakteristikleri değişir (23). Böyle sistemlerde pik akımı ifa-

desinin düzlemsel ve küresel elektrodlar için nasıl hesaplanacağı l-14 ve l-17 denklemleriyle verilmiştir. Bu sistemlerde pik potansiyeli, E_p , ifadesi

$$E_p = E^\circ - \frac{RT}{\alpha n_a F} \cdot [0.780 + \ln \left(\frac{D^{1/2}}{k^\circ} \right) + \ln \left(\frac{\alpha n_a F v}{RT} \right)^{1/2}] \quad (I-24)$$

şeklinde verilmiştir (14,23). Burada E = formal elektrot potansiyeli (volt), k° = heterojen hız sabiti (cm/s) ve n_a = hızı tayin eden basamaktaki elektronların sayısıdır. Diğer terimler, aynen l-19 denklemindeki gibidir.

l-24 denklemine göre α , n_a ve k° değerleri; pik akımının, pik biçiminin ve potansiyel tarama hızının bir fonksiyonu olarak pik pozisyonunun analiz edilmesiyle, hesaplanabilirler (23). Verilen ifadeler incelenirse, irreversibil bir sistemde bir pike ait pik akımının ip, elektroaktif türün konsantrasyonu ile ve potansiyel tarama hızının karekökü, $v^{1/2}$ ile orantılı olduğu görülür. Ayrıca, pik potansiyeli de potansiyel tarama hızının bir fonksiyonudur. 25 °C sıcaklıktaki bir deney ortamında vuku bulan bir indirgenme işleminde, potansiyel tarama hızının her on kat artırılmasında pik potansiyeli, E_p ; $1.15RT/\alpha n_a$ kadar veya $30/\alpha n_a$ kadar negatif yöne doğru kayar (14). Doğru bir αn_a değeri elde edebilmek için öyle bir tarama hızı seçilmelidir ki, $n_a \Delta E_p$ deki değişiklik yaklaşık 100 mV olsun (23). αn_a değerinin hesaplanmasında diğer bir alternatif yöntem l-16 denklemi ile verilmiştir.

İrreversibil sistemlerde pik akımı ifadesi l-14 ve l-17 denklemlerinde verilen ifadelerden farklı bir ifade ile, heterojen hız sabiti cinsinden de hesaplanabilir. Bu durumda;

$$i_p = 0.227 n F A C k^\circ \exp \left[- \left(\frac{\alpha n_a F}{RT} \right) (E_p - E^\circ) \right] \quad (I-25)$$

ifadesi kullanılır. Burada k° = heterojen hız sabiti, E_p = pik potansiyeli, E° = elektrodun formal potansiyelidir. Diğer terimler aynen I-14 denkleminde olduğu gibidir. $(E_p - E^\circ) - \ln (i_p)$ arasında farklı potansiyel tarama

hızlarında bir grafik çizilirse, doğrunun eğimi α 'yı ve doğrunun volt eksenini kestiği nokta da k° 'ı verir (14).

İrreversibil bir indirgenmede pik akımındaki yükselme daha az diktir ve pik potansiyeli, reversibil bir indirgenme için beklenenden daha negatiftir. Ayrıca, eğer elektron transfer reaksiyonu reversibil değilse, anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki mesafe de artar (19).

I.8.3. Sanki Reversibil Sistemlerde Dönüşümlü Voltametri

Hızlı bir elektron transfer reaksiyonundan önce veya sonra, nisbeten yavaş bir kimyasal reaksiyonun eşlik ettiği sistemlere sanki reversibil sistemler denir (19). Reversibil bölümde de bahsedildiği gibi, eğer elektrokimyasal olayda, yukarıda belirtildiği şekilde eşleşmiş bir kimyasal reaksiyon varsa, bu dönüşümlü voltamogramdan hemen anlaşılır (15). Çünkü voltamogramdaki anodik pik/katodik pik oranı, önemli bilgiler verir. Eğer ters (anodik) yöndeki tarama başlamadan, reaksiyon ortamında elektron transferinden sonra bir kimyasal reaksiyon olurda reaksiyon ürününü parçalarsa, katodik pik akımının anodik pik akımına oranı birden büyük olur (15).

Sanki reversibil voltametrik pikler, organometalik bileşiklerin çoğunun indirgenme reaksiyonlarında çok yaygındır. Burada, indirgenen türler çözelti içinde hızla bozunurlar (19). Sanki reversibil sistemler için pik akımı ifadesi, I-18 denklemi ile verilmiştir.

Dönüşümlü voltametri yöntemini reversibil, irreversibil ve sanki reversibil sistemlere göre bu şekilde inceledikten sonra, özetle ve sonuç olarak aşağıdaki tablo verilebilir (23).

Elektrokimyasal sistem			
Yöntem	Difüzyon kontrollü ise	Kinetik kontrollü ise	Karışık kontrollü ise
Doğrusal tarama Voltametrisi (LSV) veya dönüşümlü Voltametri (CV)	$I_p - v^{1/2}$ arasında çizilecek bir grafikten, orijinden geçen bir doğru elde edilir .	I_p, v den bağımsızdır.	I_p, v' a bağlıdır, $I_p - v^{1/2}$ arasında çizilen grafikten elde edilen, bir doğru değildir.

I.9. Voltametrik Çalışmalarda pH

Organik bileşiklerin, hidrojene karşı yüksek aşırı gerilim gösteren elektrodlar üzerindeki elektrokimyasal reaksiyonları sırasında, elektron transfer reaksiyonuna sık sık, hızlı kimyasal reaksiyonlar eşlik eder. Bu tür proseslerin en yaygın olanları, protonlama reaksiyonları içerenlerdir (31).

Organik bileşiklerin çoğu, özellikle farklı atomlar içeren organik bileşikler, çözelti içinde birbiriyle denge durumunda olan asidik, RH^+ , ve bazik, R , türleri şeklinde bulunurlar. Elektroaktif bir tür olan R 'nin indirgenme reaksiyonu



şeklinde yazılır. Buradaki H^+ ; çözeltinin asit bileşeni, p ; protonlama yönündeki ve q ; deprotonlama yönündeki (ters) reaksiyona ait, hız sabitleridir (31). 1-26 reaksiyonunun Nernst ifadesi (9),

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[R][H^+]^m}{[RH]} \quad (I-27)$$

şeklinde yazılır. Buradan da görüldüğü gibi hidrojen iyonu konsantrasyonu, elektroaktif maddenin konsantrasyonu ile birlikte, Nernst denkleminin bir parçasını oluşturur. 1-27 denklemini elektrokimyasal reaksiyonun potansiyelinin, dolayısıyla yarımdalga potansiyeli, $E_{1/2}$, nin, çözeltinin pH'sı ile ilgili olduğunu gösterir (9).

1-26 da verilen reaksiyonun $E_{1/2}$ potansiyeli $25^\circ C$ için;

$$E_{1/2} = E_o + \frac{RT}{nF} \ln[H^+]^m = E_o - \frac{mRT}{nF} pH = E_o - 0.059 \frac{m}{n} pH \quad (I-28)$$

(volt) ifadesiyle verilir (31). Burada; m = elektrokimyasal reaksiyonda yer alan hidrojen iyonlarının sayısı, n = elektrokimyasal reaksiyonda alınan-verilen elektron sayısıdır. E_o =standart elektrot potansiyeli olup, $pH = 0$ olan bir ortamda alınan pikin $E_{1/2}$ değerine eşittir (32).

I-28 ifadesi, reversibil elektrokimyasal sistemler için geçerlidir. Bu sistemlerde $E_{1/2}$ -pH arasındaki ilişki bir doğrudur ve bu doğrunun eğimi $=-(mRT/nF)$ değerini verir, yani eğim; n ve m 'in bir fonksiyonudur (13).

İrreversibil sistemler durumunda $E_{1/2}$ -pH arasındaki ilişki; 25°C için,

$$E_{1/2} = E_0 - \frac{mRT}{\alpha n_a F} \times 2.303 \text{ pH} = E_0 - 0.059 \frac{m}{\alpha n_a} \text{ pH} \quad (\text{volt}) \quad (\text{I-29})$$

şeklinde yazılır. Burada α ; 0-1 arasındaki değerleri alır. Buradan; çözeltide bulunan elektroaktif türlerin indirgenme yada yükseltgenmeleri için $E_{1/2}$ değerinin, pH birimi başına sabit bir hızla kaydığı anlaşılır. Özellikle organik maddelerin indirgenme reaksiyonları için $E_{1/2}$ değeri, pH nin artışı ile daha negatif potansiyellere kayar. Yani proton içeren indirgenme reaksiyonunun oluşması, ortamda proton azaldıkça daha da zorlaşır (13,17,52).

I-26 da verilen şekilde bir reaksiyonla çalıştığımızı ve örneğin; çözeltinin pH sinin RH^+ asit türünün pK_a değerinden daha yüksek olduğunu farzedelim. Çözeltinin pH si azaltıldığı veya proton verebilme gücü arttırıldığı zaman, pikin $E_{1/2}$ değerinin bundan etkilendiği görülür. Eğer $pK_a < \text{pH}$ ise, protonlama reaksiyonunun bundan hala etkilendiği ve $E_{1/2}$ değerinin çözeltinin pH sinin bir fonksiyonu olarak değiştiği görülür (31).

Çözeltinin pH si indirgenen türün pK_a değerine yaklaştıkça, çözelti içinde indirgenen türün protonlanmış kısmının protonlanmamış kısmına oranı artar ve $E_{1/2}$ nin pH ile değişimi azalır. Sonuçta; $\text{pH} < pK_a$ olduğu zaman, bir başka deyişle I-26 daki denge sağa kaydığı zaman, pratik olarak indirgenen türün tamamı protonlanmış türe dönüşmüş olacağından, artık $E_{1/2}$ değeri çözeltinin pH sinden bağımsız olacaktır (31). Bu yüzden I-28 ve I-29 ifadeleri, $(pK_a - 1) < \text{pH} < (pK_a + 1)$ pH aralığı için genel olarak;

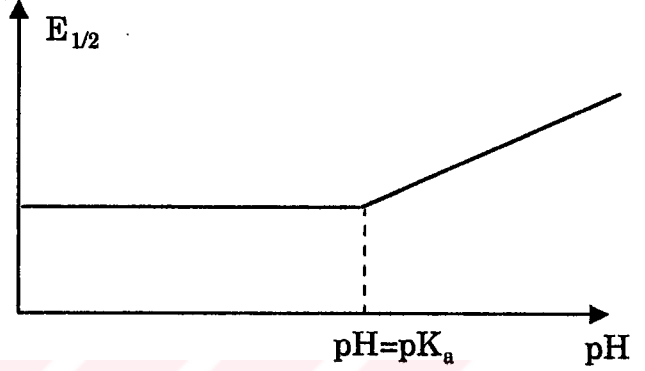
$$E_{1/2} = \text{Sabit} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} \quad (\text{I-30})$$

(13,32) ve

$$E_{1/2} = \text{Sabit} + \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln \frac{[H^+]}{K + [H^+]} \quad (\text{I-31})$$

şeklinde de yazılabilir (17,31).

1-30 ve 1-31 denklemlerine göre çeşitli pH değerlerini absise, karşılık gelen $E_{1/2}$ değerlerini de ordinata alarak bir grafik çizilirse, doğruların kesiştiği noktadaki pH, çalışılan madde-nin pK_a değerini verir (13,32).



Grafikten elde edilen doğrunun eğiminin değeri; reversibil durum için: 0.059 m/n ve irreversibil durum için: 0.059 m/ αn_a dır (13).

İrreversibil bir pike ait $E_{1/2}$ değeri, elektron transferi hız sabitini, k° , karakterize eder. Eğer elektrokimyasal basamak irreversibil ise, bu basamağı takip eden protonlama reaksiyonunun kinetikleri, elektrokimyasal işlemin hızını tamamen etkilemez. Sonuç olarak, indirgenme potansiyeli veya $E_{1/2}$ bile, pH den bağımsız olur. Bu durum, halojenli organik bileşiklerin çoğunda görülür (31).

Polarografi veya dönüşümlü voltametri yöntemleri, gerçekte birer pK_a tayin yöntemi değildirler. Elektrokimyasal yöntemler içinde pK_a değerinin tayininde en gerçekçi yöntem, potansiyometrik titrasyon yöntemidir. Ancak bu yöntemin birçok zorlukları vardır. Polarografik yöntemde bulunan pK_a değerlerinin, potansiyometrik yöntemle bulunan pK_a değerlerine çok yakın olması, polarografik yöntemi uygulamada daha cazip hale getirmiştir. Dönüşümlü voltametri yöntemiyle yapılan reversibil bir çalışmada, indirgenme reaksiyonuna karşılık olarak alınan bir pikin pik potansiyeli, E_p , ile, polarografik $E_{1/2}$ değeri arasında

$$E_p = E_{1/2} - \frac{0.0285}{n} \quad (\text{Volt}) \quad (\text{I-32})$$

bağıntısı vardır (14,15,20,23). Bu ifadeden; n'nin sabit olması şartıyla, $E_p - E_{1/2}$ arasında daima sabit bir oran olduğu görülmektedir. Bu durum; $E_{1/2} - pH$ grafiklerinden bulunan pK_a değerleri ile, $E_p - pH$ grafiklerinden bulunan pK_a değerleri arasında fark olmayacağını gösterir.

I.10 Tarihçe

Bölüm I.8 de temel prensipleri verilen dönüşümlü voltametri yöntemi ile, katı elektrotlar veya cıva damla elektrotlar kullanarak, organik ve inorganik elektrokimya alanlarında sayısız başarılı çalışmalar yapılmıştır ve halihazırda da yapılmaktadır. Bu çalışmalarda, çalışma konusu olan maddelerin hangi ortamlarda indirgenip yükseltgendikleri, indirgenme-yükseltgenme ürünlerinin neler olduğu gibi sorulara cevap bulunmakta ve ayrıca kinetik konularda birçok önemli bilgiler elde edilmektedir. Değişik türde elektrotlar kullanarak bu yöntemle, birçok organik madde çalışılmış olmasına rağmen maalesef, heterosiklik bileşiklerle, özellikle yapısında azot, kükürt ve oksijen gibi farklı atomları aynı anda bulunduran primidinlerle ilgili olarak, hemen hemen herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu alanda yapılmış çalışmalar incelendiğinde; çalışılan maddelerin ya basit bir halka içerdiği veya karmaşık bir halkaya sahip olsa bile, bu hal-kanında indirgenebilir veya yükseltgenebilir sadece bir tür veya bir grup içerdiği görülmüştür. Dönüşümlü voltametri yöntemini kullanarak, yukarıda bahsedilen türden çalışmalardan bizim bu çalışmamızla ilgili olanlar, aşağıda özet bir şekilde verilmiştir.

Cytosine, primidin, 2-hidroksi primidin, 2-amino-4-metil primidin, 4-amino- 2,6- dimetil primidin ve 2-amino primidin gibi primidin türevlerinin sulu ortam içinde, değişik tampon ve taşıyıcı elektrolit ortamlarında polarografik yöntemle indirgenmeleri gerçekleştirilerek, indirgenme üzerine süstitientlerin etkisi incelenmiştir (33).

Bir cıva damla elektrot kullanarak purin, primidin ve imidazolün elektrokimyasal indirgenmesi gerçekleştirilerek, olayın mekanizması aydınlatılmıştır. Bu çalışma, dönüşümlü voltametri yöntemi ile hem doğru akım ve hem de alternatif akım teknikleri kullanılarak ayrı ayrı yapılmıştır. Çalışmalar sulu ortamda, 0.5 M sabit iyonik şiddete eşdeğer KCl ortamında, pH = 0.3-9.0 değerleri arasında yapılmıştır (4).

Etil alkol ortamında bir cıva damla elektrot kullanarak, 2-amino-4-kloro primidin, 2-amino-4-kloro-6-metilprimidin ve 2-aminoprimidin'in polarografik yöntemle indirgenmeleri gerçekleştirilmiştir. Aynı maddelerin kurşun ve cıva katotlarda ayrıca elektrolitik indirgenmeleri gerçekleştirilmiş ve indirgenme ürünleri elde edilmiştir. Çalışmalar pH= 4.7-10.3 değerleri arasında, değişik tampon ortamlarında yapılmıştır (34).

Bir cıva damla elektrot ile; doğru akım (DC), normal puls polarografi-

si (NPP) ve diferansiyel puls polarografisi (DPP) gibi polarografik yöntemlerini kullanarak ve bir asılı cıva damla elektrodu ile de doğrusal taramalı katodik tarama voltametrisi (LSCSV) yöntemini kullanarak, yapısında kükürt içeren heterosiklik bileşiklerden tioüre, fenil tioüre ve benzil (izo) tioüre nin tayini ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. LSCSV yönteminde 25-100 mV/s arasındaki potansiyel tarama hızları kullanılmıştır. Çalışmalar sulu ortam içinde ve Britton-Robinson tamponu yanında yapılmıştır (2).

Böcek zehiri olarak bilinen heterosiklik yapıli cytolane, cyolane, klor-dimeform ve drazoxolon'ın yapılarında halka dışında (exocyclic) bulunan azometin ($\text{>C} = \text{N}^-$) gruplarının, sulu ortamda tayinleri yapılmıştır. Çalışmalarda puls polarografisi ve dönüşümlü voltametri yöntemleri kullanılmıştır. Polarografik yöntemde bir cıva damla elektrodu, diğerinde ise bir asılı cıva damla elektrodu kullanılmıştır. Dönüşümlü voltametrinde 50-200 mV/s arasında değişen potansiyel tarama hızları kullanılmıştır. Maddelerin stok çözeltileri metanolde hazırlanmıştır. Taşıyıcı elektrolit olarak Britton-Robinson tampon ortamından yararlanılmış ve çalışmalar pH= 2-12 değerleri arasında yapılmıştır (5).

Yüzey alanı 0.44 mm² olan bir asılı cıva damla elektrot kullanarak, yapılarında azometin ($\text{>C} = \text{N}^-$) grubu içeren ve heterosiklik bir bileşik olan cemazepam (7-kloro-2.3-dihidro-1-metil-2-oxo-5-fenil-1H-1.4-benzodiazepin-3-yl dimetil karbomat) ve bromazepam (7-bromo-1.3.-dihidro-5-(2-pridil)-2H-benzodiazepin-2-on) ın adsorptive potansiyel tarama voltametrisi (AdSV) ve diferansiyel puls voltametrisi (DPV) yöntemleri ile, insan serumu içindeki tayinleri gerçekleştirilmiştir. Maddelerin stok çözeltileri metanol içinde hazırlanmış ancak çalışmalar su ortamında yapılmıştır. Taşıyıcı elektrolit olarak farklı iyonik şiddetlerde Britton-Robinson, fosfat ve asetat tamponları kullanılmıştır (7). Bu tayinler, polarografik (35) ve voltametrik (36) yöntemlerle de ayrıca yapılmıştır.

0.60 mm² 'lik yüzeye sahip bir asılı cıva damla elektrot ile, AdSV yöntemini kullanarak, fizikokimyasal olarak aktif olan bazı hapların, idrar içindeki çok düşük miktarları tayin edilmiştir. Yapılarında, azometin ($\text{>C} = \text{N}^-$) grubu içeren ve heterosiklik bir yapıya sahip olan bu haplar pinazepam, camazepam, bromazepam ve bromo thienodiazepine (BrTDO) dır. Bu maddelerin stok çözeltileri metanol içinde hazırlanmış fakat çalışmalar su ortamında yapılmıştır. Çalışmalarda, her bir maddenin elektrot yüzeyinde toplanmaları için uygun süreler ve tayin edilebileceği minimum değerler tesbit edilmiştir. Tüm tayinler nano molar mertebesinde gerçek-

leştirilmiştir. Çalışmalarda farklı iyonik şiddetlerde Britton-Robinson, asetat ve fosfat tamponları kullanılmıştır (6).

Sabit bir iyonik şiddet ($I = 0.45M$) ortamında polarografik ve kulometrik teknikleri kullanarak, altı adet fenil ketonun elektrokimyasal olarak indirgenmesi gerçekleştirilmiştir. Bu ketonlar; asetofenon, n-butyrophenone, isobutyrophenone, benzofenon, propiophenone ve pivolophenone'dır. Bu çalışmada adı geçen maddelerdeki karbonil gruplarının ($>C = O$), serbest radikal oluşturma mekanizmaları karşılaştırılmıştır. Bu maddelere ait stok çözeltiler %95 etil alkol içinde hazırlanmış, ancak çalışmalar su ortamında yapılmıştır. Taşıyıcı elektrolit olarak değişik tampon türleri kullanılmış ve çalışmalar $pH=3.8-12.5$ değerleri arasında yapılmıştır (37).

Elektroaktif organik bileşiklerden diazepam, nitrazepam, papaverine ve bazı aromatik nitro bileşiklerinin AdSV yöntemi ile tayini çalışmaları yapılmıştır. Çalışma elektrodu olarak, bir statik cıva damla elektrot kullanılmış ve potansiyel taramaları; diferansiyel puls voltametrisi (DPV) ile 20 mV/s lik bir hızla yapılmıştır. Çalışmalarda taşıyıcı elektrolit olarak; asetat tamponu, potasyum florür, sodyum hidroksit ve Britton-Robinson gibi değişik ortamlar kullanılmıştır. Çalışmalar sonucunda, söz konusu maddelerin, elektrot yüzeyinde toplanabilecekleri en iyi potansiyel değerleri tesbit edilmiştir. Ayrıca bu maddelerin, elektrot yüzeyindeki adsorpsiyonlarına taşıyıcı elektrolitlerin etkileri incelenmiştir (38). Bu çalışmada çalışılan maddeler şunlardır: Diazepam (7-kloro-2,3-dihidro-1-metil-5-fenil-1H-1,4-benzodiazepin-2-on), nitrazepam (1,3-dihidro-7-nitro-5-fenil-2H-1,4-benzodiazepin-2-on), papaverine, nitrobenzen, 1,8-dinitronaftalen, 4,8-dinitro naftalen ve 2,4-dinitro-1-naftol dır.

Ortak tarafları, yapılarında elektroaktif azometin ($>C = N-$) grupları içeren birçok organik maddenin, polarografik yöntemle indirgenmeleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda, karbon-azot çifte bağının indirgenmesi sırasında vuku bulan elektrot olayları incelenmiş, bazı çalışmalarda potansiyel kontrollü elektroliz çalışmaları da yapılarak elde edilen ürünler aydınlatılmıştır. Çalışmalarda değişik tamponlar ve değişik taşıyıcı elektrolitler kullanılmış olup, bütün çalışmalar %40-%70 oranlarında değişen alkol ortamlarında gerçekleştirilmiştir (39). Bu çalışmalarda çalışılan maddeler genel olarak şu şekilde sınıflandırılabilirler: Ketiminler, aniller, oximler, azinler, fenil hidrazonlar ve semikarbazonlar dır.

Çeşitli amin türlerinin bulunduğu değişik ortamlarda, karbonil ($>C=O$) bileşiklerinin bu aminlerle oluşturduğu azometin ($>C=N-$) türev-

lerinin oluşumu, polarografik bir yöntemle incelenmiştir. Yine aynı yöntemle doğal ve endüstriyel sularda karbonil bileşiklerinin tayinleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar su içinde değişik tamponlar yanında yapılmış, tampon bileşimlerinin reaksiyonlar üzerine etkileri incelenmiştir. Sonuç olarak, karbonil bileşiklerinin büyük çoğunluğunun aminlerle, azometin grubu oluşturdıkları ve karbonil bileşiklerinin hızlı tayinlerinin en iyi bir şekilde, pH =4.0-6.0 değerleri arasında 0.1 M LiOH + 0.01 M LiCl ortamında yapılabileceği belirtilmiştir (40).

Karbonil bileşiklerinin susuz asetonitril ortamında, değişik taşıyıcı elektrolitler yanında indirgenme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Yöntem olarak dönüşümlü voltametri ve alternatif akım polarografisi kullanılmıştır. Her iki yöntemde de cıva elektrodlar kullanılmıştır. Sonuç olarak; karbonil bileşiklerinin susuz asetonitril içindeki indirgenmelerinin, taşıyıcı elektrolit olarak ortamda sadece tetraalkilamonyum iyonlarının olması durumunda, mümkün olabileceği anlaşılmıştır. Aynı araştırmacılar, aynı çalışmayı daha önce de su ortamında (41) yapmışlardır. Her iki çalışmanın sonucunun karşılaştırılmasından, çözücü ortamının protik karekterden aprotik karektere değişmesiyle indirgenme ürünlerinin de tamamen alkol yerine daha çok pinakole dönüştüğünü ileri sürmüşlerdir (42).

Elektrokimyasal yöntemlerle, bir cıva damla elektrodta indirgenebilen; C-C, C=C, C-halojen, C=O, C-N, C=N, N-N, N=N, N=O, C=S bu bağların, değişik fonksiyonel gruplar yanındaki indirgenme mekanizmalarına ait özet bilgiler bir tablo halinde (43) de verilmiştir.

Kükürt içeren organik bileşik türevlerinin, cıva elektrodlar yüzeyinde, çözünmeyen adsorbe olmuş cıva kompleksleri oluşturdıkları gözlenmiştir (44).

Voltametrik yöntemlerle, halka içinde, (endocyclic) karbon-azot çift bağı içeren terbutrin (terbutryne), ametrin (ametryne) ve atrazin (atrazine)'nin göl ve kanal sularında tayini ile ilgili çalışmalar yapılmıştır (45).

Mantar ilacı olarak bilinen ve mantarları öldürmekde kullanılan tetrametil tiüran disülfid (tetramethylthiuran disulphide, "thiram")ın, katodik tarama voltametrisi yöntemi ile, su ortamında tayin şartları incelenmiştir. Elektrot olarak, cıva kaplanmış bir platin elektrot ve taşıyıcı elektrolit olarak da askorbik asitin kullanılması durumunda, en iyi sonuçların elde edildiği gözlenmiştir (46).

BÖLÜM II

II. ARAÇ, GEREÇ VE DENEY TEKNİĞİ

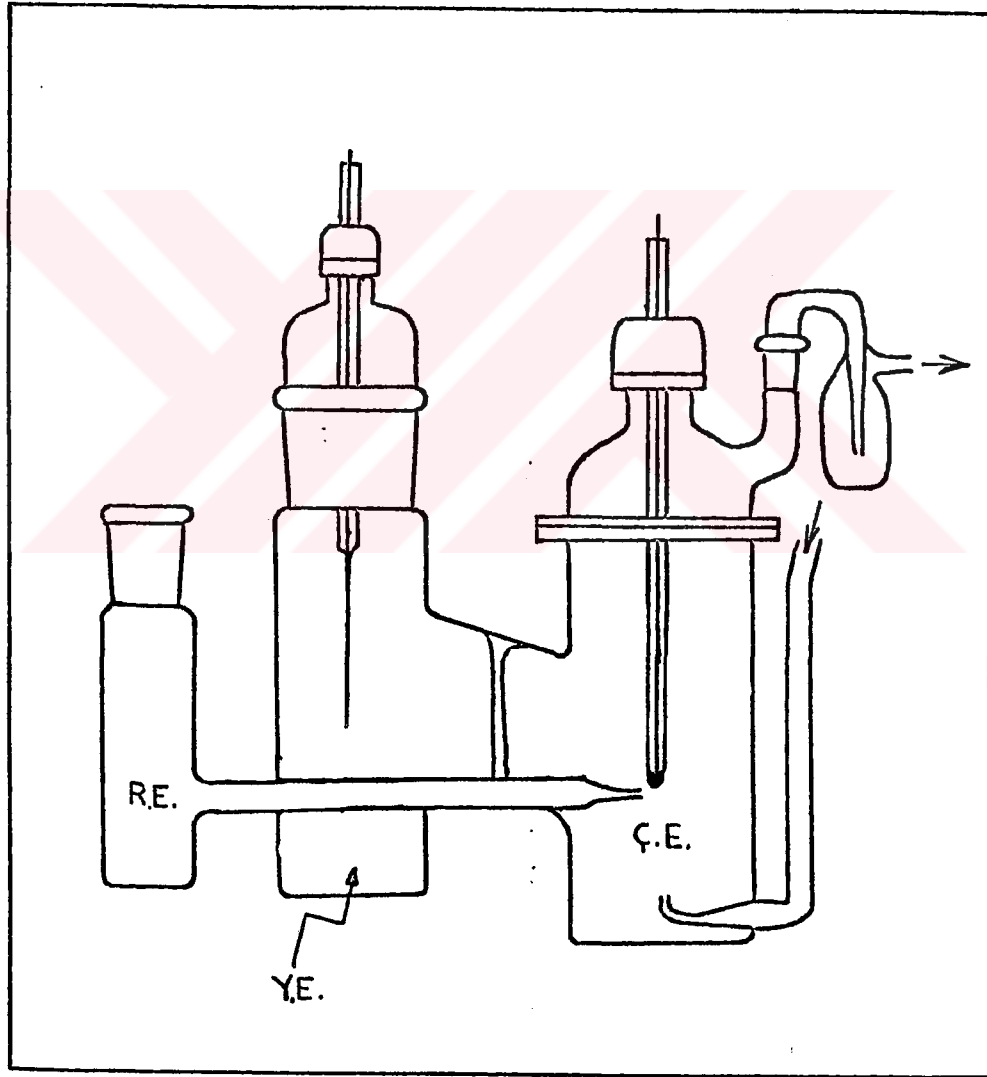
Deneysel çalışmaların tamamı, üç elektrotlu bir sistem ortamında, dönüşümlü voltametri (Cyclic Voltammetry) yöntemini kullanarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan araç ve gereçler şunlardır:

II-1 Aletler: Çalışmalarda, High-Tech. Instruments firmasının DT 2101 tipli potentiostatı (47) ve PP RI tipli dalga jeneratörü (48) kullanılmıştır. Alınan voltamogramlar; Yogokawa Hokushin Electric firması yapımı, YEW 3022 model A4 X-Y yazıcısı ile kaydedilmişlerdir. Potansiyel kontrollü elektroliz çalışmalarında akım-zaman değişimi, yine aynı firmaya ait YEW model 3201 Y/t yazıcısı ile yapılmıştır. pH ölçümleri ve ayarlamaları HANNA marka HI 8314 model bir dijital pHmetre ile yapılmıştır. Tartım işlemleri A 200S model $\pm 1.10^{-4}$ doğruluk derecesine sahip Sartorius marka dijital bir terazi ile yapılmıştır.

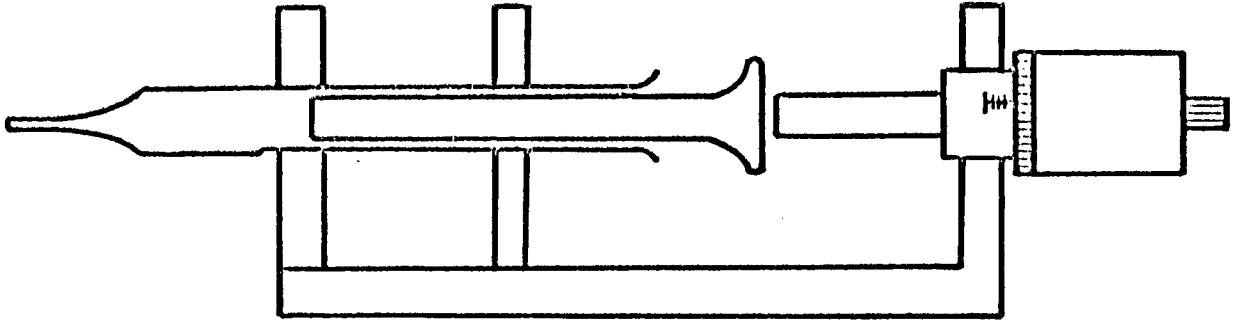
II-2 Elektroliz kabı: Elektrokimyasal çalışmaların tamamı, Şekil II-1 de gösterilen, üç bölmeli kap kullanılarak yapılmıştır. Kapta, çalışma elektrodu bölmesi ile yardımcı elektrot bölmesi yarı geçirgen bir yüzey ile birbirlerinden ayrılmışlardır. Referans elektrot bölmesinin çalışma elektrodu bölmesine teması, luggin kapileri vasıtasıyla sağlanmıştır. Çalışma elektrodu bölmesinin hacmi 28 cm^3 ve kulometrik çalışmalardaki yüzey alanı 12 cm^2 dir. Çalışma ortamında çözünmüş halde bulunan oksijeni uzaklaştırmak için kapta, çalışma elektrodu bölmesinde bir inert gaz girişi mevcuttur. Ayrıca ortamın inert bir atmosferde tutulmasını sağlamak amacıyla, gaz çıkışında da bir tuzak mevcuttur. Çalışma çözeltisinin karıştırılması işleminde, inert gaz geçişinden faydalanılmış ayrıca bir karıştırıcı kullanılmamıştır.

II-3 Cam Enjektör: Eşit büyüklükte cıva damlaları elde etmek için pyrex camdan yapılmış çok ince kapilerli bir enjektör kullanılmıştır. Hacmi 2 cm^3 olan bu enjektör, Şekil II-2 de gösterilmiştir. Enjektörün içi cıva ile

doldurultuktan sonra vida eşit adımlarla çevrildiğinde, eşit büyüklükte civa damlaları elde edilmektedir. Fakat enjektörün doluluk oranı ve oda sıcaklığı gibi sebeplerden dolayı civa damlalarının her zaman eşit büyüklüklerde olmadığı gözlenmiştir.



Şekil II-1. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan kap
RE:Referans elektrot bölmesi, YE: Yardımcı elektrot bölmesi ve
ÇE:Çalışma elektrodu bölmesidir.



Şekil II- 2 Eşit büyüklükte cıva damlaları elde etmek için kullanılan enjektör

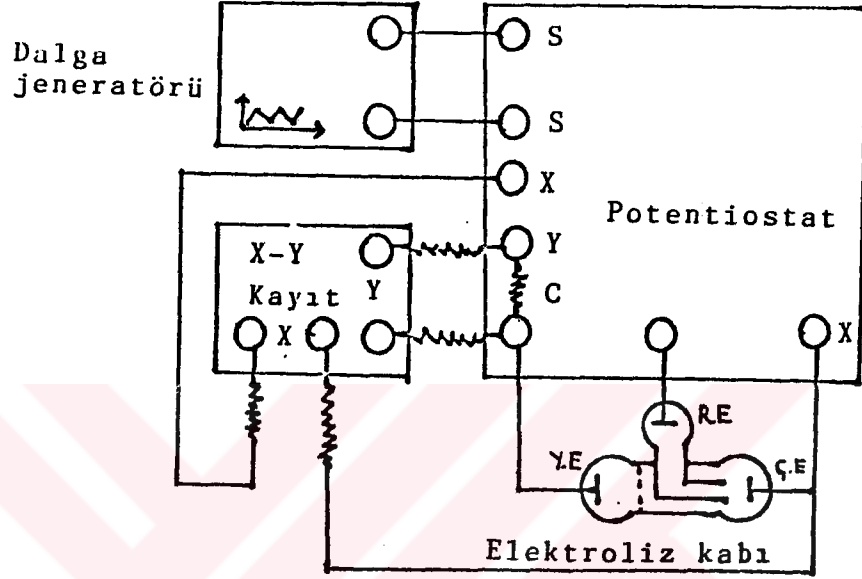
II-4. Elektrotlar:

a) **Referans Elektrot:** Referans elektrot olarak, bazı çalışmalarda Russel marka doymuş kalomel elektrot ve bazı çalışmalarda da Ag/AgCl elektrodu kullanılmıştır. 25 °C de, doymuş kalomel elektrodu ve Ag/AgCl elektrodunun normal hidrojen elektroduna göre gerilimleri sırasıyla 0.2425 Volt ve 0.2223 Volt tur.

b) **Yardımcı Elektrot:** Yardımcı elektrot olarak, temas alanı 10mm x 0.5 mm olan bir platin tel kullanılmıştır.

c) **Çalışma Elektrodu:** Deneysel çalışmalarda çalışma elektrodu olarak, asılı cıva damla elektrodu kullanılmıştır. Bunun için yüzey alanı 0.4 mm çapındaki bir platin elektrodan faydalanılmıştır. Bu platin elektrodun yüzeyine, cıva film kaplama işlemi yapılmıştır. Bu işlem literatürde (19) belirtildiği şekilde, cıva (II) nitratın 1 M HNO₃ içindeki doymuş çözeltisi ortamında gerçekleştirilmiştir. İşlem süresi beş dakika olup, hücreye 1,5 volt gücünde bir gerilim uygulanmıştır. Yüzeyi bu şekilde cıva-film tabakası ile kaplanan bu elektroda, cıva film elektrodu (c.f.e.) denilir. Cıva film elektrodunun yüzeyine bir cıva damlası asılmak suretiyle, cıva damla elektrodu elde edilmiş olur. Kullanılan cıva damlalarının yüzey alanı 0.0445 cm² dir. Cıva damlalarının cıva film yüzeyine asılması işlemi, bölüm II-9 da izah edilmiştir. Yüzeye cıva film kaplama işleminde taze hazırlanmış kaplama çözeltisi kullanılırsa, elde edilen film yüzeyinin daha uzun ömürlü olduğu ve bu yüzeye cıva damlalarının daha iyi yapıştığı görülmüştür.

II-5 Elektronik montaj: Çalışmaların gerçekleştirildiği elektrokimyasal sisteme ait elektronik devre, Şekil II-3 te gösterilmiştir.



Şekil II-3. Elektrokimyasal çalışmaların gerçekleştirilmesinde kullanılan sistemin elektronik montajı . RE:Referans elektrot, YE: Yardımcı elektrot ve ÇE: Çalışma elektrodudur.

II-6 Cam malzemelerin temizliği ve kimyasal maddeler: Cam malzemelerin temizliğinde başlıca, kromik asit çözeltisi ve %10 luk HNO_3 çözeltisi kullanılmıştır. Cam eşyalar her gece kromik asit çözeltisi içinde bekletilmişlerdir. Yıkama işlemleri çeşme suyundan sonra, bir destile su, üç destile su ve son olarak da metanol ile yapılmıştır. Çalışmalarda analitik saflıktaki Fluka marka kimyasal maddeler kullanılmıştır.

II-7 Cıvanın saflaştırılması: Cıva yüzeyli çalışma elektrodları kullanarak yapılan voltametrik çalışmalarda, cıvanın saflığı ve dolayısıyla da saflık testleri son derece önemlidir. Bu nedenle bu çalışmada, cıvanın saflığı konusunda çok büyük titizlik gösterilmiştir. Bu tez çalışmasında kullanılan cıvanın saflaştırılması, elektrokimyasal bir yöntemle (49) gerçekleştirilerek, elektrokimyasal saflıkta cıva elde edilmiştir. Elde edilen bu cıvaya literatür (15) de belirtilen saflık testleri uygulanmış ve çok olumlu sonuç alınmıştır.

II-8 Çözeltilerin Hazırlanması: Deneysel çalışmalarda kullanılan çözeltiler, destillenmiş metanol ve üç destile su kullanılarak hazırlanmıştır. Üç destile su, şu şekilde elde edilmiştir: Bir destile su önce sodyum hidrok-sitli KMnO_4 çözeltisi üzerinden destillenerek ikinci destile su elde edilmiş, sonra bu da fosforik asitli Na_2CrO_4 çözeltisi üzerinden destillenerek üç des-tile su elde edilmiştir. Çözelti hazırlamalarında taze destillenmiş su kulla-nılmış ve destile sular pyrex cam kaplarda depo edilmiştir.

Tezin konusunu oluşturan II, III ve IV maddeleri (Şekil I-1) suda çö-zünmemektedirler. Ayrıca III. madde, sulu ortamda hidroliz olmaktadır. Bu nedenle çalışmalar, III. madde için %100 metanol ortamında, II. ve IV. maddeler için de metanol-su ortamında gerçekleştirilmiştir. Metanol: su ora-nının seçimi ile ilgili olarak yapılan çalışmalardan, bizim çalışmalarımıza en uygun oranın 36 cm^3 metanol + 64 cm^3 su, şeklinde olduğu bulunmuştur. I. madde (Şekil I-1), saf bir şekilde elde edilemediğinden, bu madde ile ilgili herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Diğer maddelerin stok çözeltileri, yeni destillenmiş metanol kullanılarak hazırlanmıştır. Bu stok çözeltilerin kon-santrasyonu 1.10^{-3} M dır.

II-9 Çalışma Elektrodunun Hazırlanması: Bir asılı cıva damla elektrodunun yüzeyinin hazırlanması işlemi şu şekilde yapılmıştır: Cıva damlaları önce içinde üç destile su bulunan bir petri kabına alınmışlardır. Daha sonra cıva film elektrodunun yüzeyi, uygun büyüklükteki bir cıva damlasına 45° lik bir açıyla yaklaştırılarak, cıva damlasının yüzeye yapış-ması gerçekleştirilmiştir. Elektrodun yüzeyi cıva damlasına yaklaşırken, cı-va damlası belli bir mesafeden sonra, elektrostatik bir kuvvetle elektrot yü-zeyine çekilir. Bu şekilde hazırlanan bir asılı cıva damla elektrodu, bekletil-medeyen kaptaki bölmeye takılmıştır. Deneysel çalışmalarımız sırasında alı-nan voltamogramların tamamı, taze hazırlanmış bir asılı cıva damla elekt-rodu kullanılarak alınmıştır.

II-10 Deney Tekniği : Bütün deneyler oda sıcaklığında yapılmıştır. Denemelerde 0-(-2000) mV arası, değişik potansiyel tarama hızlarında önce

katodik ve sonra da anodik yönde taranarak ilgili voltamogramlar alınmıştır. Bir voltamogram almak için yapılan işlemler şöyle özetlenebilir:

Çalışma çözeltisi elektroliz kabına konulmadan önce, pH ayarlanmıştır. Çözelti kaba konulunca, çalışma elektrodu (ÇE) hariç diğer elektrotlar yerlerine konulmuş ve gaz geçişi başlatılmıştır.

İnert gaz olarak argon gazı kullanılmıştır. Gaz, çalışma ortamından geçmeden önce sırasıyla bazik piragallol çözeltisinden, sülfürik asitten, üç destile sudan ve son olarak da çalışma çözeltisinin çözücü ortamının aynısı bir ortamdan geçirilerek, saflaştırılmıştır. Literatürde (15,50) lityum tuzlarının bulunduğu ortamlarda, çözelti içinde çözünmüş halde bulunan oksijenin uzaklaştırılmasında, azot gazının kullanılmaması tavsiye edilerek, azot gazı ile lityum tuzları arasında komplekslerin oluştuğu belirtilmiştir. Gaz geçişi, %100 MeOH ortamında 20 dakika ve metanol su ortamında ise 10 dakika şeklinde uygulanmıştır. Gaz geçişi sırasında taranacak voltaj aralığı ve tarama hızı, aletten ayarlanmıştır. Gaz geçiş süresinin bitmesine bir dakikalık bir zaman kaldığında, çalışma elektrodunun yüzeyi hazırlanmış ve elektrot bekletilmeden kaptaki bölmeye yerleştirilmiştir. Bundan sonra gaz geçişi durdurulmuş ve otuz saniye içinde potansiyel tarama işlemi başlatılmıştır.

Potansiyel tarama işlemi önce katodik ve sonra da anodik yönde olacak şekilde yapılmıştır. Potansiyel tarama işlemi bitince, ÇE bölmeden çıkarılmış ve elektrodun yüzeyinde asılı bulunan cıva damlası tartılarak ağırlığı (m) bulunmuştur.

Bölüm II-3 de belirtildiği gibi oda sıcaklığına ve enjektörün doluluk oranına bağlı olarak, enjektörden alınan cıva damlalarının her zaman aynı büyüklükte olmadıkları görülmüştür. Bu yüzden, cıva damlaları her çalışmadan sonra tartılmışlardır. Tartımdan elde edilen m değerini, $d=m/V$ de yerine koyarak, cıva damlanın hacmi bulunmuştur. $v = 4/3 \pi r^3$ bağıntısından da, cıva küresinin yarıçapı (r) bulunmuş ve bunu da $S= \pi r^2$ ifadesinde yerine koymak suretiyle cıva damlasının yüzeyi cm^2 olarak hesaplanmıştır. Bu şekilde birçok cıva damlasının yüzey alanı hesaplanmıştır. Bu hesaplama

malardan çıkan sonuca göre, cıva damlasının yüzeyi ile kütlesi arasında

$$S= 0.8486 m^{2/3} \pm 1.10^{-4}$$

şeklinde bir ilişki bulunmuştur. Burada; S= elektrodun yüzey alanı (cm²) ve m= cıva damlasının ağırlığı (gram) dır.

Bir voltamogram almak için yapılan bu işlem, her voltamogram alma işleminden önce aynı şekilde tekrarlanmıştır. Elektrot yüzeyine daima taze cıva damlaları asılmıştır, petri kabında beklemiş cıva damlaları kullanılmamıştır.



BÖLÜM III

DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLAR

III-1 Çalışma Ortamının Seçimi İle İlgili Ön Denemeler

Bu tez çalışmasının konusunu oluşturan ve açık formülleri Şekil I-1 de verilen maddelerin hepsi alkolde çözünmekte, suda çözünmemektedirler. Ayrıca bu maddelerden I. (hidroliz olmamış oksijenli) ve III. (hidroliz olmamış kükürtlü) maddenin sulu ortamda hidroliz olarak, kendilerine karşılık gelen II. (hidroliz olmuş oksijenli) ve IV. (hidroliz olmuş kükürtlü) maddelere, dönüştüğü bilinmektedir. Bu nedenle I. madde saf bir şekilde elde edilememiştir ve bu madde ile ilgili herhangi bir deneysel çalışma yapılamamıştır. Bu yüzden, çalışmalarda literatür (31,54) doğrultusunda çözücü olarak metil alkol (MeOH) kullanılmıştır. III. Madde (Hidroliz olmamış kükürtlü, Tablo I.1) ile ilgili çalışmalar, %100 metanol ortamında yapılmıştır. Diğer II. (Hidroliz olmuş oksijenli) ve IV. (Hidroliz olmuş kükürtlü), maddelerle ilgili çalışmalarda ise en uygun çözücü ortamının, 36 cm³ MeOH+64 cm³ H₂O ortamı olduğu saptanmıştır. Bütün çalışmalarda, destillenmiş MeOH kullanılmıştır.

Çalışma ortamında kullanılacak taşıyıcı elektrolit madde olarak, LiCl ve tetra etil amonyum perklorat, (TEAP), ortamları incelenmiş, LiCl maddenin bizim çalışmalarımıza daha uygun olduğu ve en uygun LiCl konsantrasyonunun da 0.1 M olduğu saptanmıştır.

Çalışma ortamında kullanılacak tampon sisteminin seçimi ile ilgili olarak sitrat ve Britton-Robinson, (B.R.) tampon ortamları incelenmiştir. Bileşenleri; 0.04 M H₃PO₄ + 0.04 M CH₃COOH + 0.04 M H₃BO₃ olan B.R. tampon ortamının, bizim çalışma maddelerimize daha uygun olduğu görülmüştür. Fakat bu tamponla %100 MeOH ortamındaki çalışmalarda, NaOH ile pH ayarlanması sebebiyle Na₃PO₄ çökmesi gözlenmiştir. Bu nedenle bu ortamdaki çalışmalarda, tamponun H₃PO₄ bileşeni kullanılmamıştır.

Yapılan çalışmalarda her bir maddenin katodik bölgede birçok pik verirken, anodik bölgede ise maddelerden hiçbiri önemli sayılabilecek herhangi bir pik vermemiştir. Elde edilen piklerin voltametrik davranışları ayrı ayrı incelenmiştir. Bu piklerin birçoğunda, pikin potansiyeline karşılık gelen sabit bir potansiyelde kulometrik (potansiyel kontrollü elektroliz) çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar, yine aynı kap (Şekil II-1) içinde gerçekleştirilmiştir.

Kulometrik çalışmalar sırasında her elektroliz işleminden sonra elektroliz bölmesinden bir miktar çözelti alınmış bunun üzerine uygun bir reaktif damlatılarak ürün hakkında bilgi sağlanmıştır. Elektroliz ürününe daha sonra, ince tabaka kromatografisi (TLC) işlemi uygulanmıştır. Bu işlemten sonra ürünün katı IR spektrumu çekilmiştir. Çalışma maddelerimizin, (II, III. ve IV, Şekil I-1), orijinal yapılarına ait IR spektrumları daha önceden çekilmiştir.

II., III. ve IV. maddeler (Şekil I-1) ile ilgili çeşitli pH değerlerinde yapılan potansiyel tarama işlemleri, primidin halkasından gelebilecek pik veya pikleri belirlemek amacıyla tamamen aynı deneysel şartlar altında, hiçbir fonksiyonel grupıçermeyen saf primidin maddesi ile de tekrarlanmıştır. Alınan voltamogramların karşılaştırılmasından şu sonuç bulunmuştur: Saf primidin maddesine ait olarak elde edilen piklerle, II., III. ve IV. maddelerle yapılan çalışmalardan elde edilen pikler arasında benzerlik görülmemiştir. Piklerin Ep değerleri farklı bulunmuştur.

II., III. ve IV. (Şekil I-1) maddelerle yapılan potansiyel tarama ve elektroliz çalışmaları, yine tamamen aynı deneysel şartlar altında birçok defa tekrarlanmış ve alınan voltamogramların hemen hemen hepsinin aynı biçimlerde oldukları görülmüştür. Bu şekilde deneysel çalışmalardan elde edilen bilgiler, elektrokimyasal parametrelerdeki değişikliklerden faydalanılarak kalitatif bir şekilde (bazı çalışmalarda kantitatif) değerlendirilmiştir. Bu değerlendirme sonuçları aşağıda her bir madde için ayrı ayrı verilmiştir. Deneysel sonuçların değerlendirilmeleri ve çizilen bütün grafikler, RR graph adlı bir paket program kullanılarak yapılmıştır.

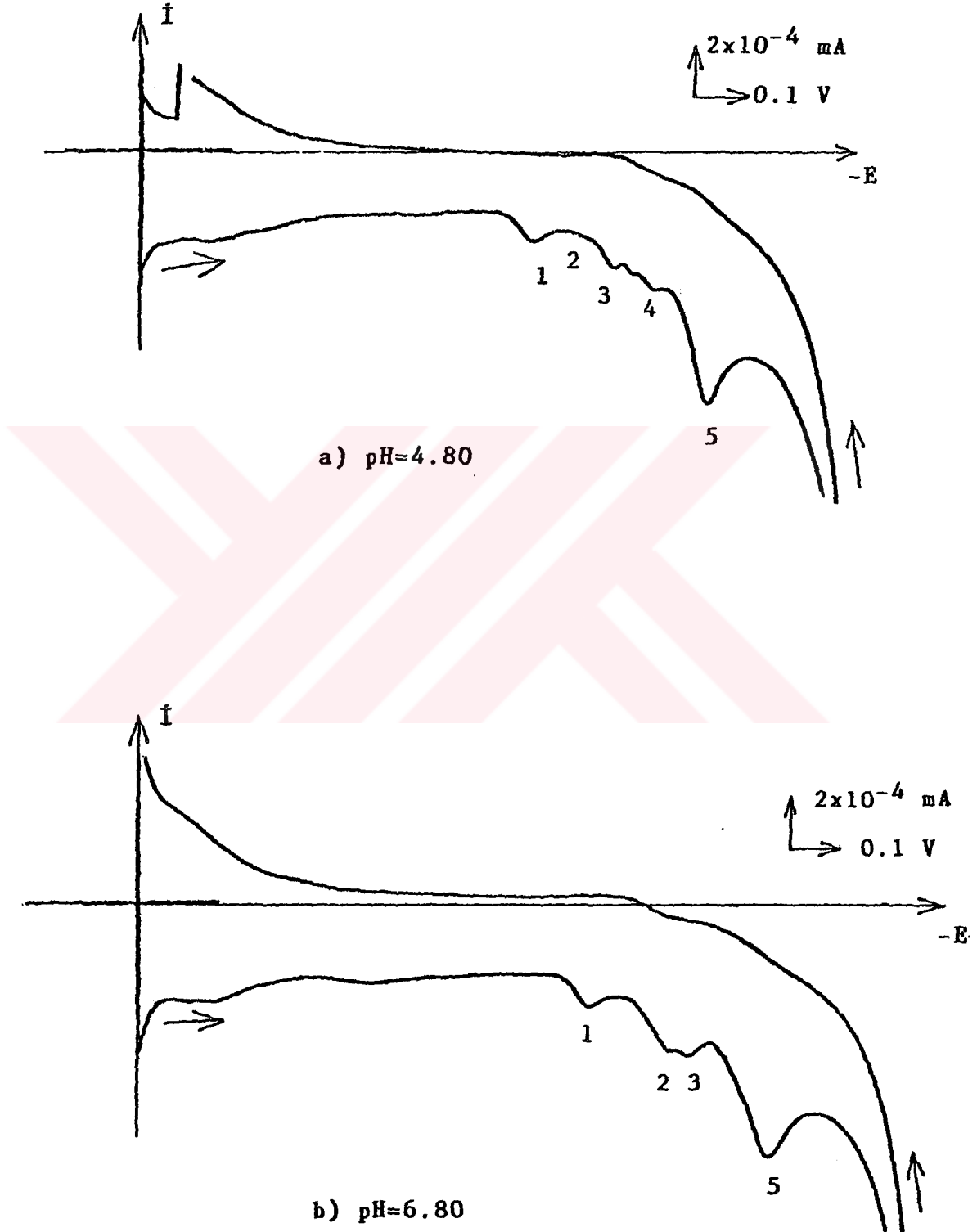
III. 2. Hidroliz Olmuş Oksijenli, (Şekil I-1, II. Madde) ile ilgili Voltametrik Çalışmalar: Çalışmalarda O-(-2000) mV potansiyelleri arası önce katodik ve sonra da anodik olarak taranmıştır. Potansiyel tarama hızları; 30 mV/s veya 40 mV/s, 80 mV/s, 150 mV/s ve 300 mV/s şeklindedir. Potansiyel tarama işlemleri pH=1.80-12.30 değerleri arasında yapılmıştır. Çalışmalarda C1,C1',C2 ve C3 olmak üzere dört farklı konsantrasyon, B.R. tampon ortamında incelenmiştir. Bu ortamlardan sadece C1 ortamında HCl

asit konsantrasyonu diğer üç ortama göre biraz daha yüksek tutulmuştur. C1 ortamındaki çalışmalar ayrıca 0.04 M H_3BO_3 +NaOH tampon ortamında da tekrarlanmıştır. H_3BO_3 +NaOH ortamı, HCl asit konsantrasyonu en düşük olan ortam (0.1 M LiCl ortamı) dır. Bu ortamın dışındaki diğer ortamlarda deneyler, aynı şartlarda yapılarak, aynı bir iyonik şiddet ortamı sağlanmıştır. Bu II. madde ile ilgili diğer deneysel bilgiler, Tablo III-1 de verilmiştir.

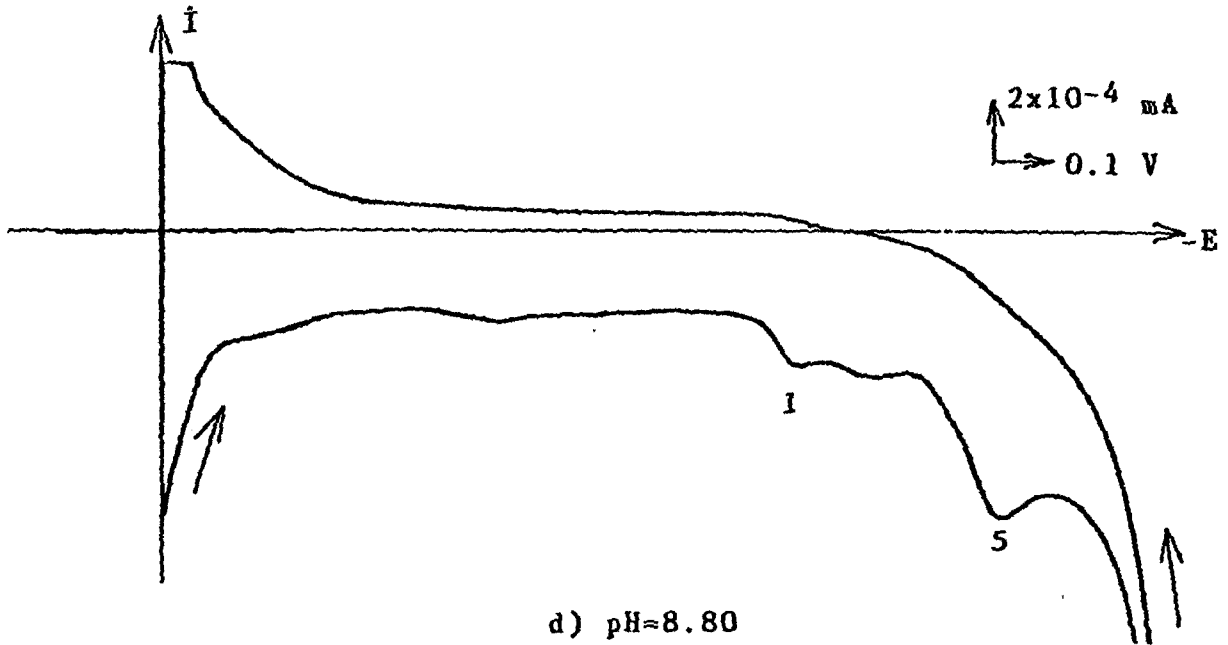
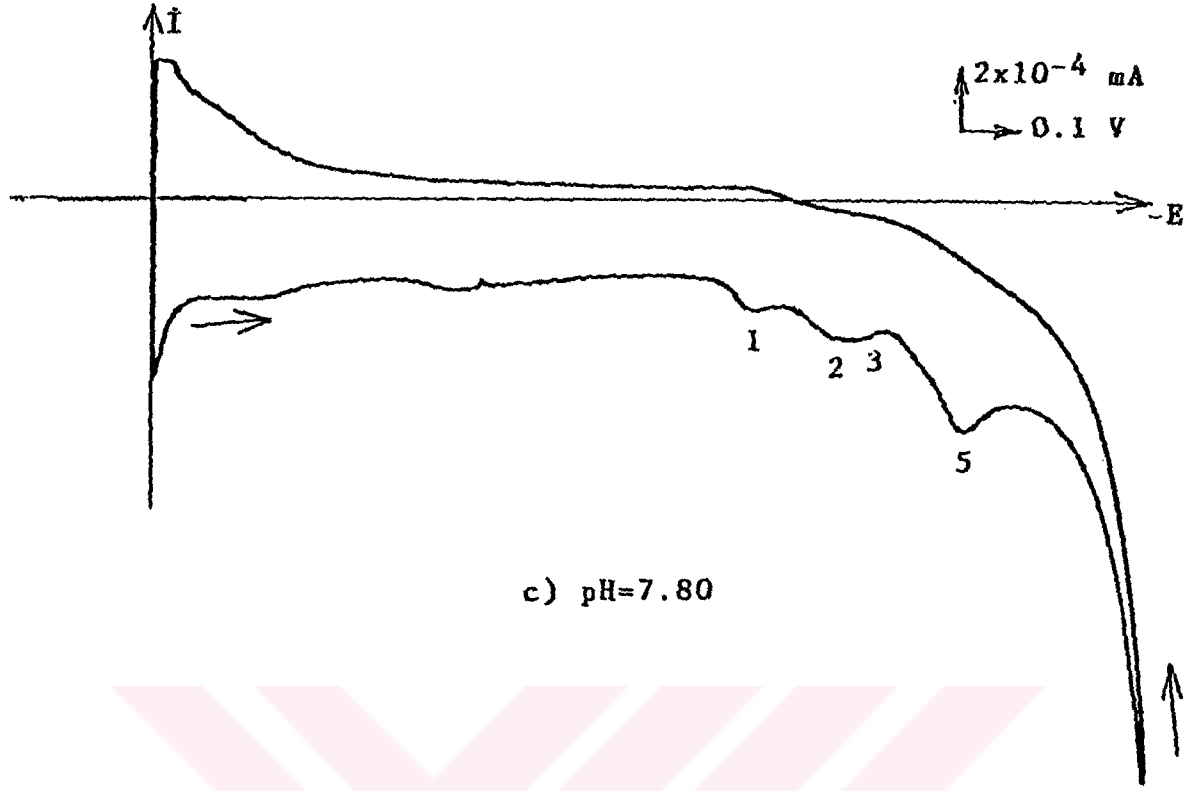
Tablo III-1. Hidroliz olmuş oksijenli ile yapılan çalışmalarda kullanılan uygulama değerleri

Çalışma Ortamı	[C] mol/L	Çalışılan pH aralığı	Potansiyel Tarama Hızları (mV/s)	Taranan Potansiyel Aralığı (mV)	Referans Elektrot
36cm ³ MeOH + 64cm ³ H ₂ O +0.1 M LiCl	C1:3.556x10 ⁻⁵	0.80 – 8.80	40-80-150-300	(0)-(- 2000)	Kalomel
36cm ³ MeOH + 64cm ³ H ₂ O +0.1 M LiCl+B.R.	C1:3.556x10 ⁻⁵	1.80 – 8.80	40-80-150-300	(0)-(- 2000)	Kalomel
	C2:5.08x10 ⁻⁵	1.80 – 11.80	30-80-150-300	(0)-(- 2000)	Kalomel
	C3:7.112x10 ⁻⁵	1.80 – 12.30	30-80-150-300	(0)-(- 2000)	Kalomel
	C1':3.776x10 ⁻⁵	1.80 – 11.30	10-30-80-150-300	(0)-(- 2000)	Ag/AgCl
36cm ³ MeOH + 64cm ³ H ₂ O +0.1 M LiCl +0.04 M H ₃ BO ₃ +NaOH	C1:3.556x10 ⁻⁵	7.80 – 12.30	40-80-150-300	(0)-(- 2000)	Kalomel

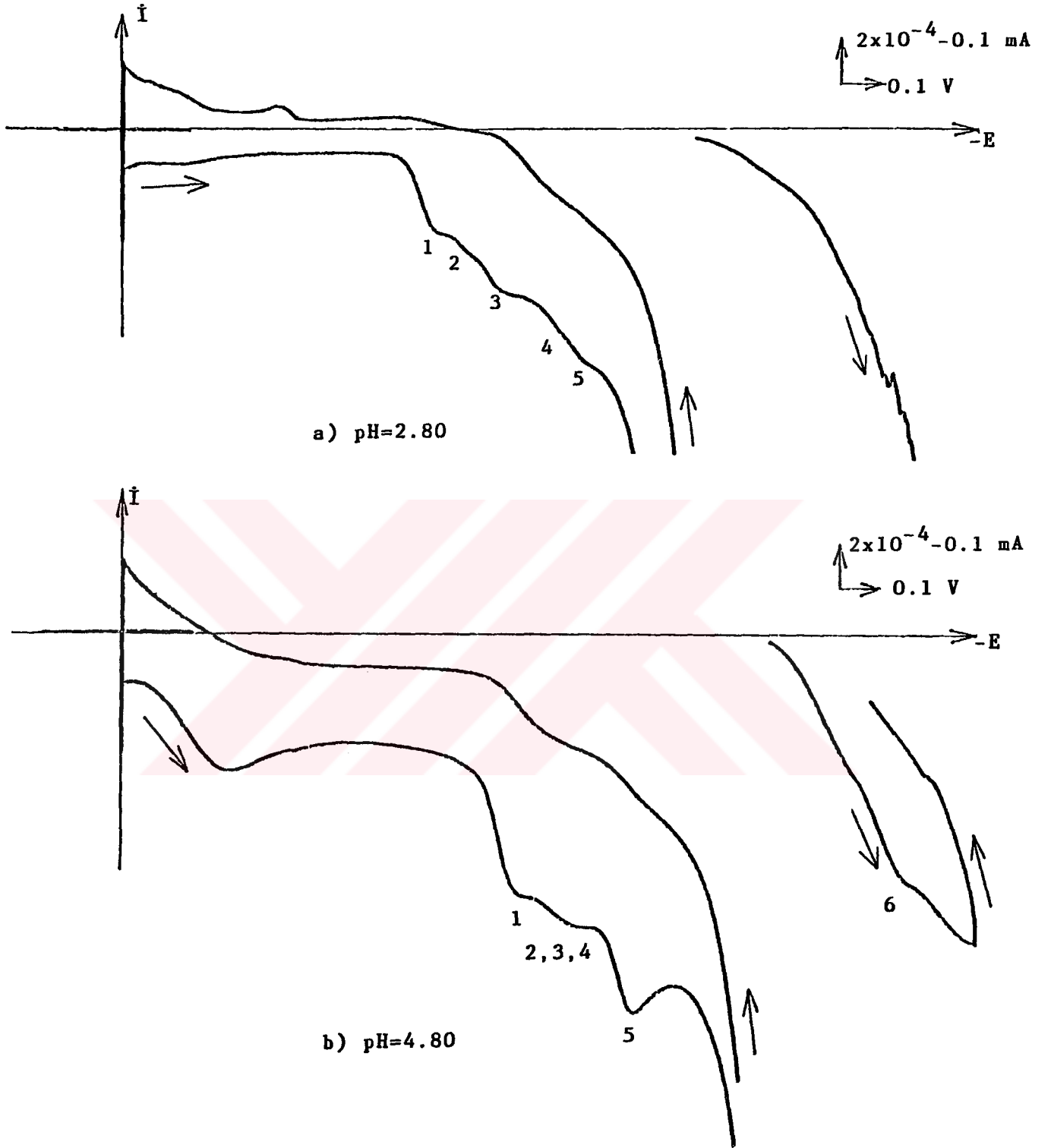
Hidroliz olmuş oksijenli (II. madde) ile ilgili çalışmalardan elde edilen voltamogramlarda katodik bölgede 6 tane pik gözlenirken, anodik bölgede pike rastlanmamıştır. Genel olarak düşük konsantrasyonlarda bu piklerden 2., 3. ve 4. piklerin, diğer piklere oranla daha düşük akımlar verdikleri görülmüştür (Şekil III-1). Konsantrasyon arttıkça bu 2., 3. ve 4. piklerin verdikleri akımların daha da azaldığı bulunmuştur. Bazı pH değerlerinde bu piklerin birleşerek ortaya çıktıkları, bazı pH değerlerinde ise tamamen kayboldukları görülmüştür (Şekil III-2). H_3BO_3 +NaOH tampon ortamında alınan voltamogramlardaki pik biçimlerinin, Şekil III-1 ve Şekil III-2 de verilen voltamogramlardaki pik biçimleri ile aynı oldukları görülmüştür. 6. pikin ise düşük pH lerde çok yüksek akımlar verdiği, pH yükseldikçe bu akımların azaldığı görülmüştür. Voltamogramlarda gözlenen bu piklerle ilgili voltametrik sonuçlar, pik sırasına göre aşağıda verilmiştir. Bu madde ile ilgili olarak çizilen grafiklere ait sayısal değerler 6. pikten sonra tablolar halinde verilmiştir.



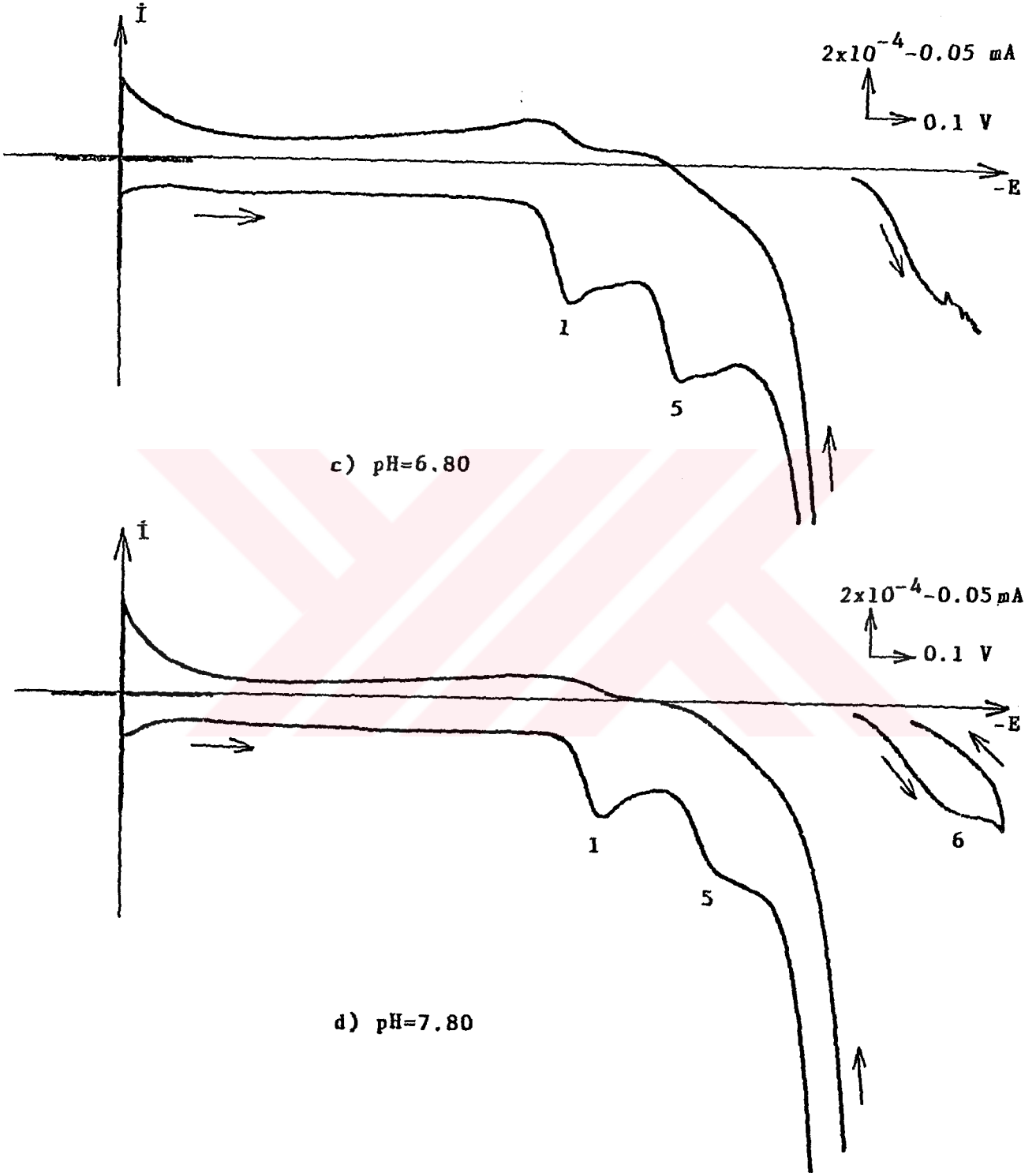
Şekil III-1. Hidroliz olmuş oksijenli maddenin değişik pH değerlerinde alınmış voltamogramları. Ortam: $36 \text{ cm}^3 \text{ MeOH} + 64 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$, [C] : Cl, Tampon : B.R. v:50 mV/s, Ref. e :d.k.e.



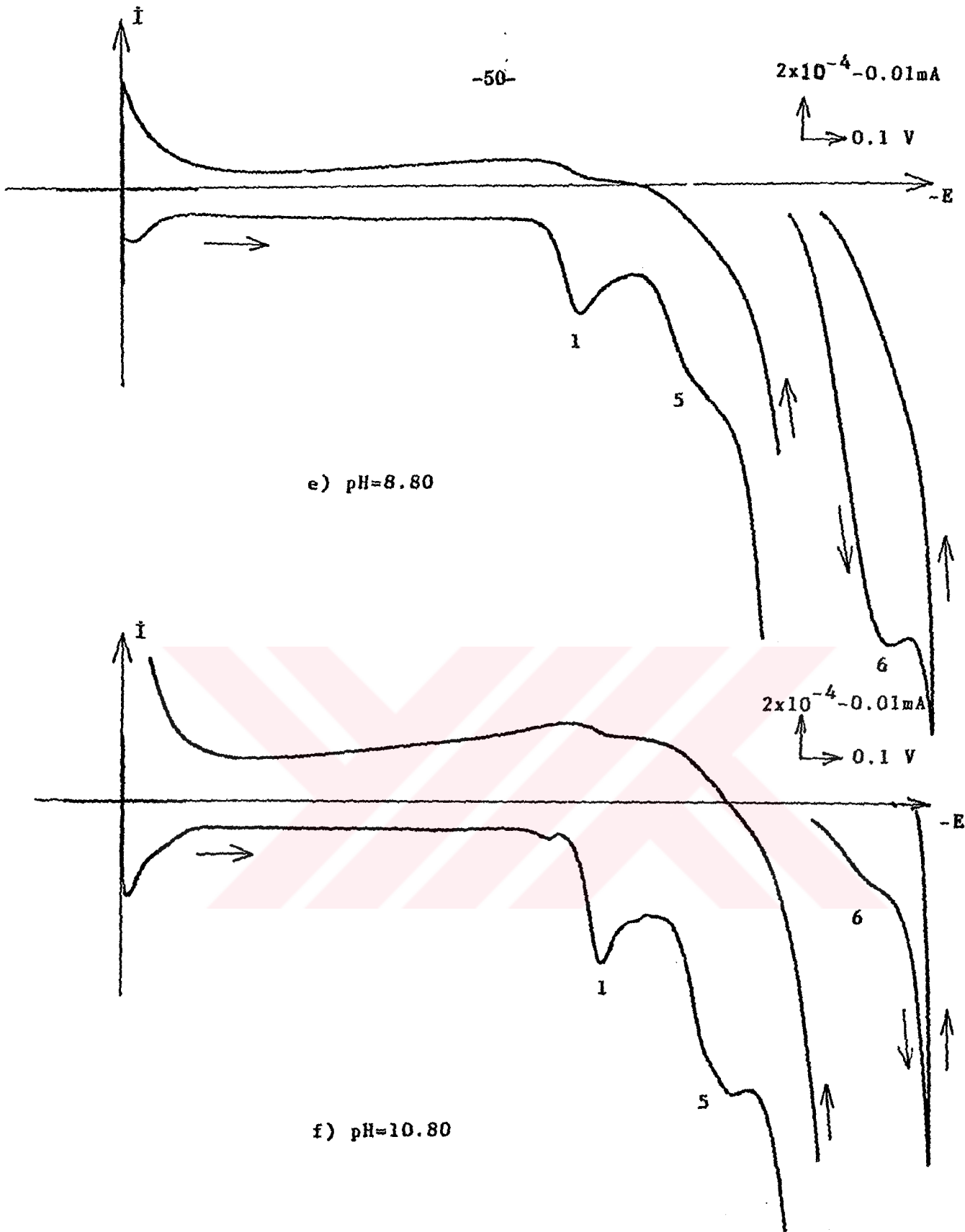
Şekil III-1. Hidroliz olmuş oksijenli maddenin değişik pH değerlerinde alınmış voltamogramları. Ortam: $36 \text{ cm}^3 \text{ MeOH} + 64 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$, [C]: Cl, Tampon : B.R. v:80 mV/s, Ref. e :d.k.e.



Şekil III-2. Hidroliz olmuş oksijenli maddenin değişik pH değerlerinde alınmış voltamogramları. Ortam: $36 \text{ cm}^3 \text{ MeOH} + 64 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$, [C]: C3, Tampon : B.R. v:30 mV/s, Ref. e :d.k.e.



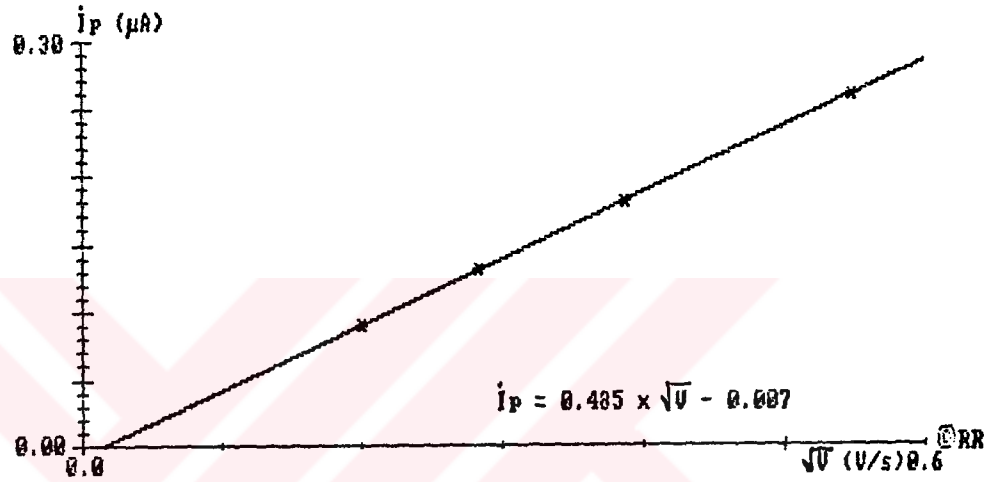
Şekil III-2. Hidroliz olmuş oksijenli maddenin değişik pH değerlerinde alınmış voltamogramları. Ortam: 36 cm³ MeOH + 64 cm³ H₂O, [C] : C3, Tampon : B.R. v:30 mV/s, Ref. e :d.k.e.



Şekil III-2. Hidroliz olmuş oksijenli maddenin değişik pH değerlerinde alınmış voltamogramları. Ortam: $36 \text{ cm}^3 \text{ MeOH} + 64 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$, [C]: C3, Tampon : B.R. v:30 mV/s, Ref. e :d.k.e.

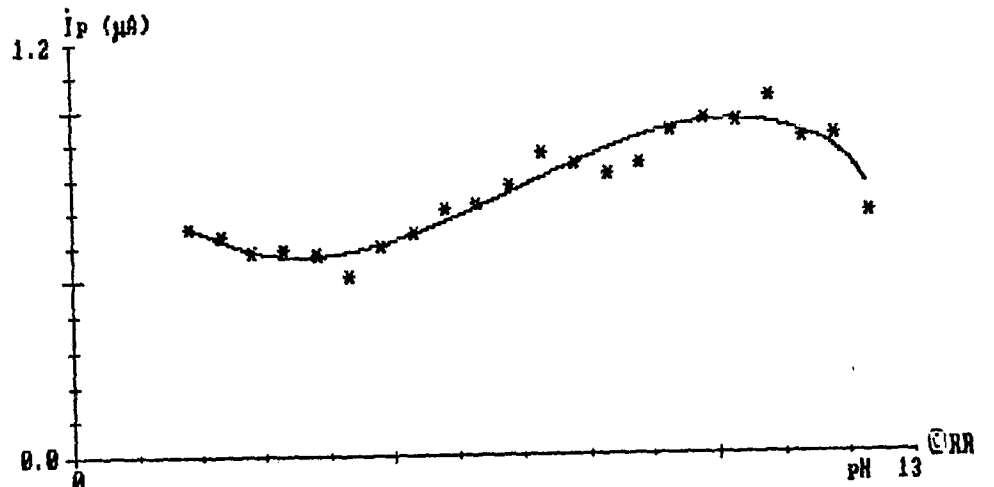
III. 2-1 1. pik ile ilgili sonuçlar

a) Voltametrik sonuçlar: Bu pikin pik akımının, konsantrasyonla orantılı bir şekilde değiştiği görülmüştür. Pik akımı (i_p)nın, potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi Şekil III-3 de verilmiştir.



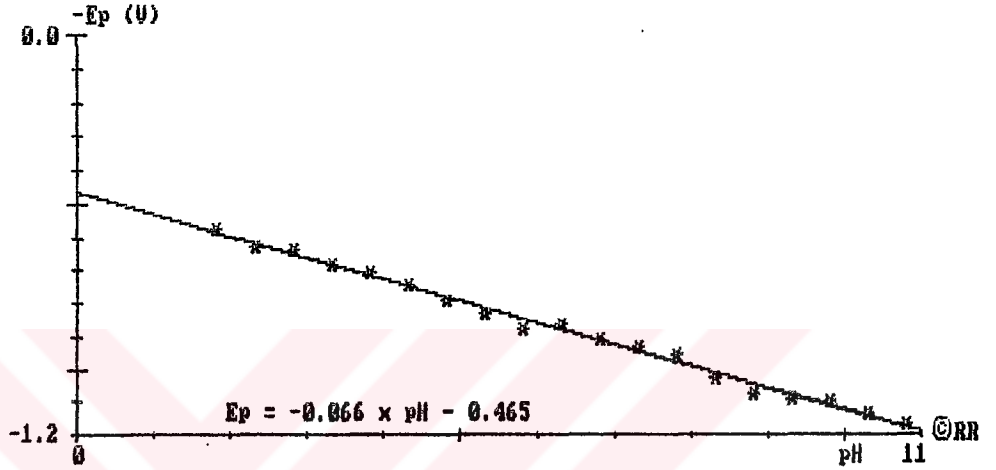
Şekil III-3. Hidroliz olmuş oksijenli madde -1. pikin pik akımının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi. Ortam: 36 cm³ MeOH+ 64 cm³ H₂O, [C]=C1, Tampon: B.R., pH:7.30

Şekilden de görüldüğü gibi bu değişim doğrusaldır. Potansiyel tarama hızı arttıkça akım fonksiyonu ($i_p/v^{1/2}$) nun sabit kaldığı bulunmuştur. Pik akımının pH ile değişimi, Şekil III-4 te gösterilmiştir.



Şekil III-4. Hidroliz olmuş oksijenli madde -1. pikin pik akımının pH ile değişimi. Ortam: 36 cm³ MeOH+ 64 cm³ H₂O, [C]=C3 Tampon: B.R., v : 80 mV/s

Şekilden de görüldüğü gibi bu değişimde pik akımı, tüm pH lerde pH ile değişmektedir. Pikin pik akımı, pH yükseldikçe artmaktadır. Pikin pik potansiyelinin pH ile değişimi, Şekil III-5 te verilmiştir.



Şekil III-5. Hidroliz olmuş oksijenli madde -1. pikin pik potansiyelinin pH ile değişimi. Ortam: 36 cm³ MeOH+ 64 cm³ H₂O, [C]=C1' Tampon: B.R., v:150 mV/s, Ref. e: Ag/AgCl.

Şekilden de görüldüğü gibi bu değişim doğrusal olup, doğrunun eğimi -0.066 dır. H₃BO₃+NaOH ortamında ise bu eğimin -0.070 ile -0.080 arasında değiştiği görülmüştür. HCl asit konsantrasyonu yüksek C1 ortamında bu pikin pik potansiyelinin, diğer ortamlara göre 10-20 mV daha negatif potansiyellere kaydığı gözlenmiştir. Bu pikin pik biçiminin, B.R. ve H₃BO₃+NaOH tampon sistemleri ortamlarında aynı şekilde olduğu gözlenmiştir.

I-24 Denklemden faydalananarak, pikin pik potansiyeli (E_p) ile potansiyel tarama hızı (v) nın logaritması arasında $E_p - \ln v$ grafikleri çizilmiştir. Grafiklerden bulunan eğim değerlerinden faydalananarak transfer katsayısı, α_n , değerleri hesaplanmıştır. Transfer katsayısı değerleri ayrıca, I-15 ve I-16 denklemleri ile de hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlar Tablo III-2 de verilmiştir.

Tablo III-2: Hidroliz olmuş oksijenli - 1. pike ait değişik pH değerlerinde hesaplanan transfer katsayısı, αn_a , değerleri

pH	[C]	Tampon ortamı	Ep-InV grafiğinin eğiminden bulunan αn_a değerleri	I-15 Denkleminde bulunan αn_a değerleri	I-16 Denkleminde bulunan αn_a değerleri
2.30	Cl	B.R.	1.350	1.342	1.363
3.80	Cl	B.R.	1.266	1.363	1.350
5.80	Cl	B.R.	1.313	1.363	1.350
6.80	C2	B.R.	1.200	1.193	1.188
8.30	Cl	H ₃ BO ₃ +NaOH	1.331	1.363	1.291
8.80	C3	B.R.	1.209	1.192	1.188
9.80	C2	B.R.	1.485	1.363	1.485
11.80	C3	B.R.	1.150	1.363	1.188

Potansiyel tarama hızı arttıkça pikin pik potansiyelinin daha negatif potansiyellere kaydığı gözlenmiştir. Bu kayma miktarının, tarama hızının on kat artmasına karşılık $30/\alpha n_a$ kadar olduğu hesaplanmıştır. Hesaplama işlemi şu şekilde yapılmıştır: Potansiyel tarama hızları arasında on kat fark olan iki ayrı çalışmadan bulunan E_p değerleri I-16 denkleminde yerine konularak, 25 °C de ki αn_a değeri, bulunmuştur. $30/\alpha n_a$ denkleminde de faydalanarak, tarama hızındaki on kat artışa karşılık pik potansiyelindeki teorik kayma hesaplanmıştır. Teorik değerler deneysel sonuçlarla uyum içindedir. Aşağıda bir hesaplama örneği verilmiştir.

$$\text{pH : 3.80} \quad v_1 = 30 \text{ mV/s} , E_{p1} = -0.733 \text{ V} \quad \Delta E_p = 0.022 \text{ V (Teorik değer)}$$

$$[C] : \text{Cl} \quad v_2 = 300 \text{ mV/s} , E_{p2} = -0.755 \text{ V}$$

$$(-0.755) - (-0.733) = \frac{0.0258}{\alpha n_a} \ln \sqrt{\frac{0.03}{0.3}}$$

$$\alpha n_a = 1.350$$

$$\Delta E_p = \frac{30}{\alpha n_a} = \frac{30}{1.350} = 0.0222 \text{ V (Pratik değer)}$$

Bu sonuç, pikin kesinlikle tamamen irreversiböl bir olaydan kaynaklandığını gösterir (14).

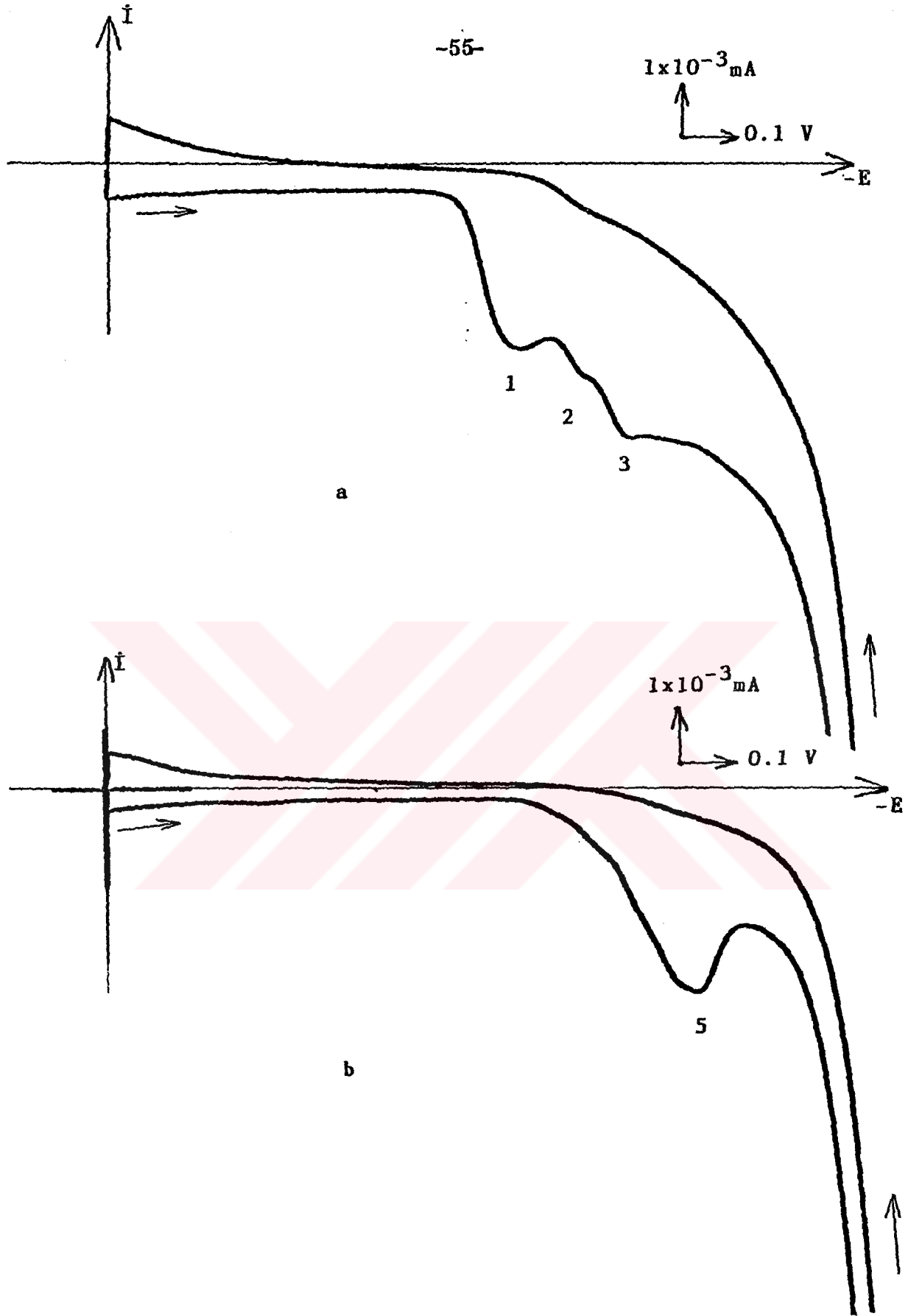
Bu pikin maddedeki yerini belirlemek amacıyla pikin pik potansiyeline karşılık gelen bir potansiyelde, kulometrik analiz çalışması yapılmıştır. Literatür (13,56) e göre elektrolizin yapılacağı uygun pH değeri Şekil III-4 den, pH=3.50 şeklinde seçilmiştir. Elektroliz, birinci pikin pik potansiyeline tekabül eden -742 mV değerinde gerçekleştirilmiştir. Referans elektrot olarak Ag/AgCl referans elektrodu kullanılmıştır. Elektroliz çözeltisinin hacmi 28 cm³ olup, çözeltinin konsantrasyonu 3.742x10⁻⁴ M dır Toplam 4.5 saatlik bir elektroliz yapılmıştır. Elektroliz süresince pikin pik potansiyeli giderek daha negatif potansiyellere kaymıştır. Elektroliz işleminden önce ve sonra alınan birer voltamogram Şekil III-6 da verilmiştir. Voltamogramlardan da görüldüğü gibi 1. pik, elektrolizden sonra büyük ölçüde kaybolmuştur. Bu pikten daha negatif potansiyellerdeki diğer iki pik ise, elektrolizden sonra daha negatif potansiyelde birleşmişlerdir. Elektroliz çalışması sırasında sistemden geçen yük miktarı, Q= 1.433 Kulomb bulunmuştur. Bu değer aşağıdaki denklemde yerine konularak, denklemden n değeri,

$$m = \frac{A}{n} \times \frac{Q}{F}$$
$$3.052 \times 10^{-3} = \frac{291.310}{n} \times \frac{1.4333}{96485}$$
$$n = 1.418$$

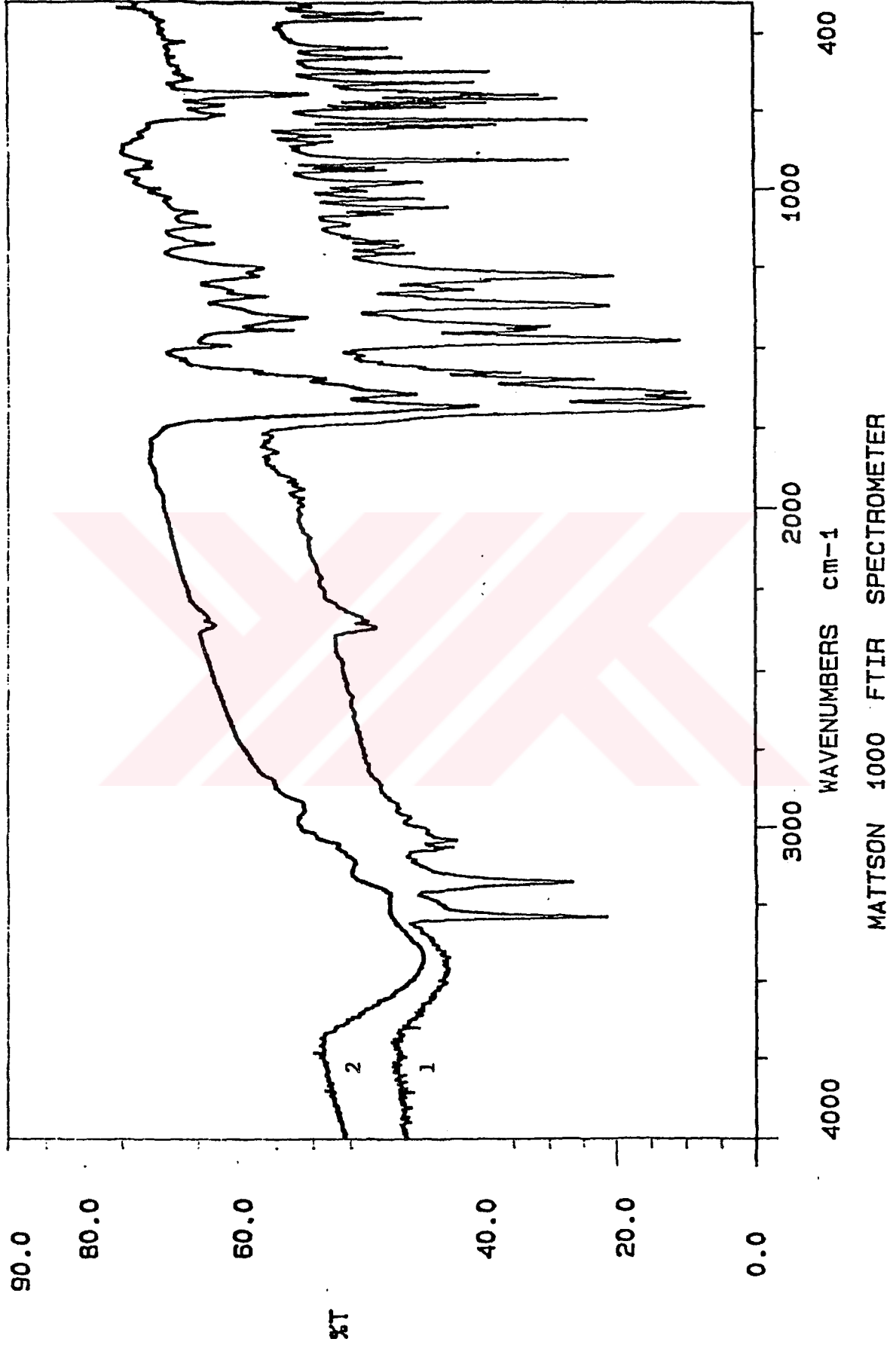
bulunmuştur. Burada m= elektrolizi yapılan maddenin, 28 cm³ elektroliz çözeltisi içindeki gram miktarı, A= maddenin mol tartısı ve F=Faraday sabitidir. n= elektroliz işleminde alınan verilen elektronların sayısıdır. n değerinin 2.0 civarında olması gerektiği düşünülmektedir.

Elektroliz işlemi bittikten sonra, elektroliz çözeltisinden bir miktar alınarak üzerine Nessler reaktifi damlatılmıştır. Tüpte derhal sarı bir çökme olmuştur. Bu işlem, elektroliz giriş maddesi ve şahit (blank) çözeltisi için de tekrarlanmış, ancak bunlarda bir değişiklik görülmemiştir. Elektroliz ürünün Nessler reaktifi ile sarı bir çökme vermesi, reaksiyonda amonyak açığa çıktığını gösterir (33,52).

Elektroliz ürünü madde ile ince tabaka kromotografisi (TLC) işlemi yapılmıştır. Bu işlem, kloroform: metanol oranı 9:1 olan bir ortam içinde gerçekleştirilmiştir. Buradan, tek bir ürün meydana geldiği anlaşılmıştır. Daha sonra elektroliz ürününün katı IR spektrumu çekilmiştir. Bu spektrum elektroliz giriş maddesine (Şekil I-1, II. madde) ait orijinal IR spektrumu ile birlikte, Şekil III-7 de verilmiştir.



Şekil III-6. Hidroliz olmuş oksijenli madde -1. pikin pik potansiyelinde (-742 mV) yapılan kulometrik çalışmada a) Elektroliz öncesi, b) Elektroliz sonrası voltamogramlar. Ortam: $36 \text{ cm}^3 \text{ MeOH} + 64 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$, $[C] = 4.463 \times 10^{-4} \text{ M}$ Tampon: B.R., $v: 80 \text{ mV/s}$, pH:350, Ref. e: Ag/AgCl.



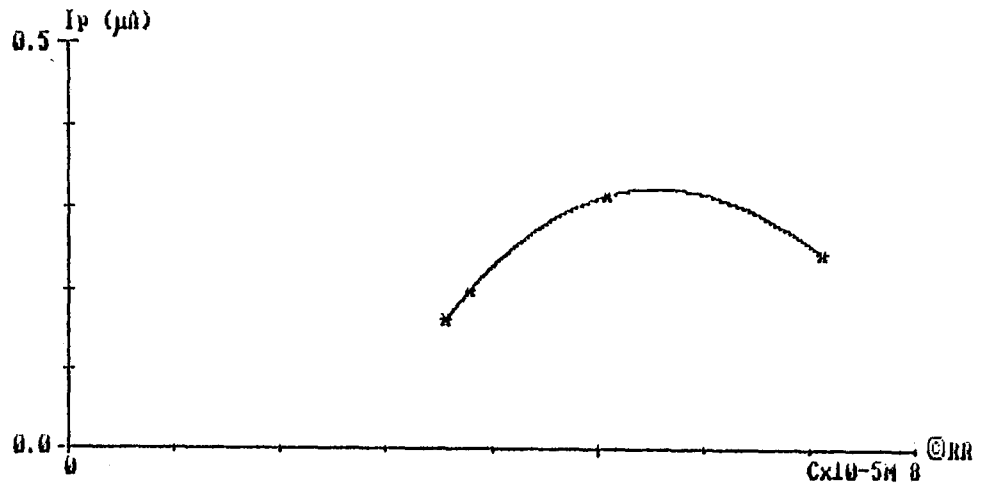
Şekil III-7. Hidroliz olmuş oksijenli madde -1. pikin pik potansiyelinde (-742 mV) yapılan kulometrik çalışmada 1) Elektroliz öncesi, 2) Elektroliz sonrasında ait IR spektrumları

Şekil III-7 incelendiğinde spektrumlarda göze çarpan en belirgin fark; elektroliz öncesi 3306 ve 3175 cm^{-1} deki iki pikin elektrolizden sonra kaybolmuş olmasıdır.

Elektrokimyasal bir reaksiyon sonunda IR spektrumundaki bu iki pikin bu şekilde kaybolduğunun görülmesinden sonra, aynı olayın bir de kimyasal reaksiyonla gerçekleşip gerçekleşmeyeceği incelenmiştir. Bu nedenle pH=3.50 de; bu pikin pik potansiyeli (-742 mV)'nde yapılan potansiyel kontrollü elektroliz çalışmasında kullanılan elektroliz çözeltisiyle, tamamen eşit koşullarda bir elektroliz çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözelti ile hiçbir elektroliz işlemi yapılmamış ve çözelti bu haliyle üç gün bekletilmiştir. Bu süre sonunda çözeltinin çözücüsü çekilip, diğer saflaştırma işlemlerinden sonra maddenin katı IR spektrumu çekilmiştir. Alınan spektrumun orijinal spektrumla aynı olduğu görülmüştür.

III. 2-2 2. Pik ile ilgili voltametrik sonuçlar

Bu pikin C1 konsantrasyon ortamında çeşitli pH değerlerinde verdiği akımlar Şekil III-1a,b,c,d de, C3 konsantrasyon ortamında değişik pH değerlerinde verdiği akımlar ise Şekil III-2 a,b de gösterilmiştir. Bu pikin pik akımının şekillerden de görüldüğü gibi, konsantrasyon arttıkça önce arttığı ve belli bir değerden sonra azaldığı görülmüştür. Pik akımının konsantrasyonla değişimi Şekil III-8 de verilmiştir.

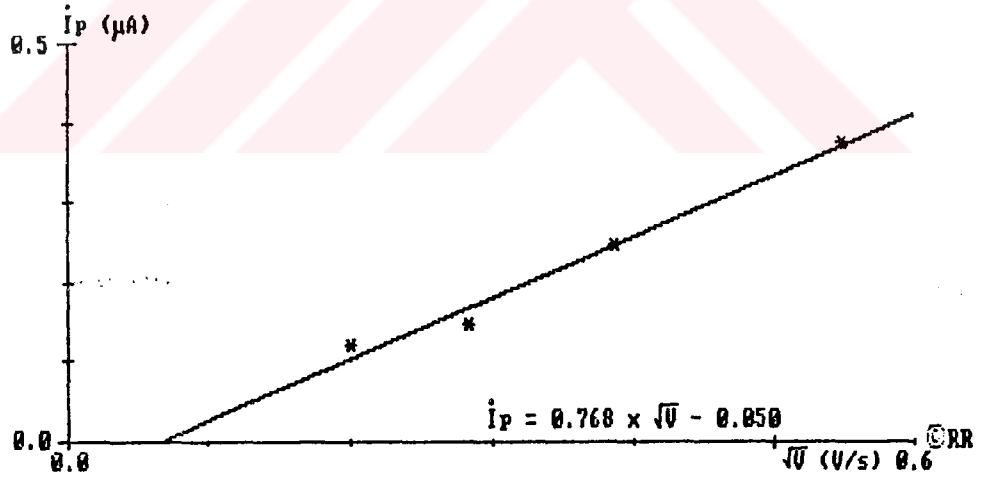


Şekil III-8. Hidroliz olmuş oksijenli madde -2. pikin pik akımının konsantrasyonla değişimi. Ortam: 36 cm^3 MeOH+ 64 cm^3 H_2O , Tampon : B.R., v : 80mV/s, pH:4.30

Tablo III-3 Hidroliz olmuş oksijenli - 2. pikin pik akımının konsantrasyonla değişimi. Ortam : 36 cm³ MeOH + 64cm³ H₂O, tampon ; B.R., v : 80 mv/s, pH: 4.30

[C] M	Pik akımı, i_p
3.556×10^{-5}	0.163 μ A
3.776×10^{-5}	0.198 μ A
5.080×10^{-5}	0.316 μ A
7.1126×10^{-5}	0.245 μ A

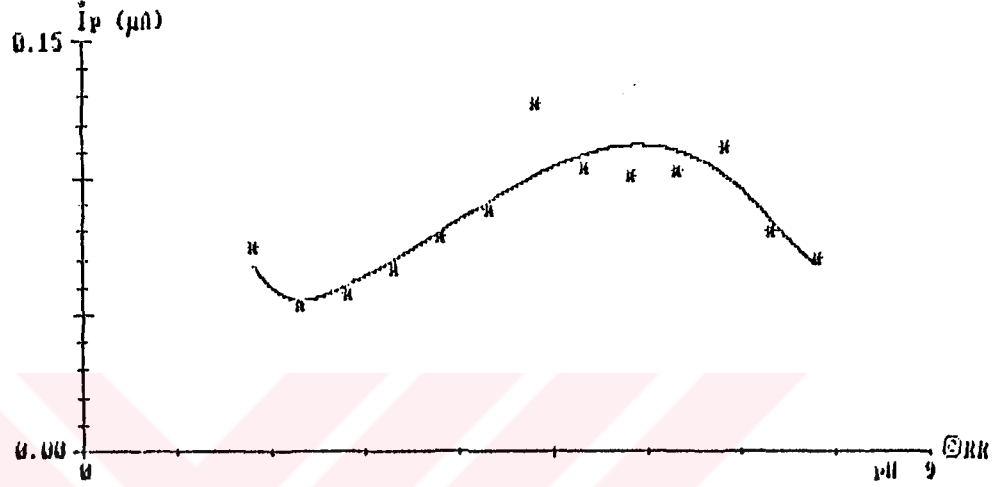
Pik akımının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi Şekil III-9 da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi bu değişim doğrusaldır. Potansiyel tarama hızı arttıkça akım fonksiyonu ($i_p/v^{1/2}$) nun sabit kaldığı bulunmuştur.



Şekil III-9. Hidroliz olmuş oksijenli madde - 2. pikin pik akımının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi. Ortam: 36 cm³ MeOH+ 64 cm³ H₂O, [C]=C1 Tampon : B.R., pH:3.80

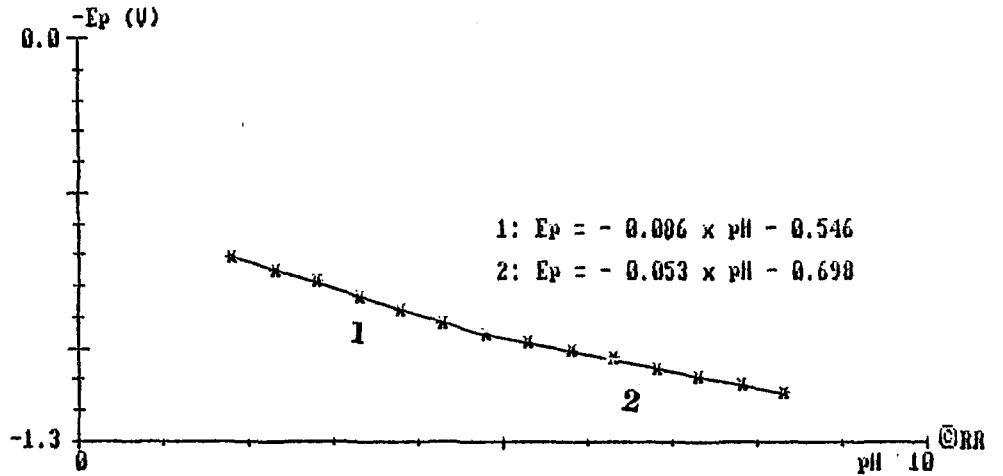
Pik akımının pH ile değişimini gösterir grafik, Şekil III-10 da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi pik akımı, tüm pH değerlerinde pH'nin bir fonksiyonudur. Bu pikin pik potansiyelinin pH ile değişimi, Şekil III-11 de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi bu değişimde farklı eğimlerde iki doğru vardır. Bu durum, pH= 1.80 - 4.80 arasında birinci doğru ve pH= 4.80- 8.30 arasında ise ikinci doğru şeklindedir. Birinci doğrunun eğimi -0.087,

ikinci doğrunun eğimi ise -0.053 dır. Bu pikin, $\text{pH}=8.80$ den itibaren ortaya çıkmadığı gözlenmiştir. (Şekil III-1 a, b,c,d).



Şekil III-10. Hidroliz olmuş oksijenli madde - 2. pikin pik akımının pH ile değişimi. Ortam: $36 \text{ cm}^3 \text{ MeOH} + 64 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$, $[C]=C1'$ Tampon : B.R., $v : 30 \text{ mV/s}$

I-15 Denkeminden faydalanarak bu pikle ilgili olarak transfer katsayısı, α_{n_d} , değerleri hesaplanmıştır. Hesaplamalar C1 ortamı için $\text{pH}=2.80 - 8.30$ değerleri arasında yapılmıştır. Bulunan değerler; $\text{pH}=2.80, 3.30, 4.80$ için 1.908 ve $\text{pH}=8.30$ için 1.730 şeklindedir.



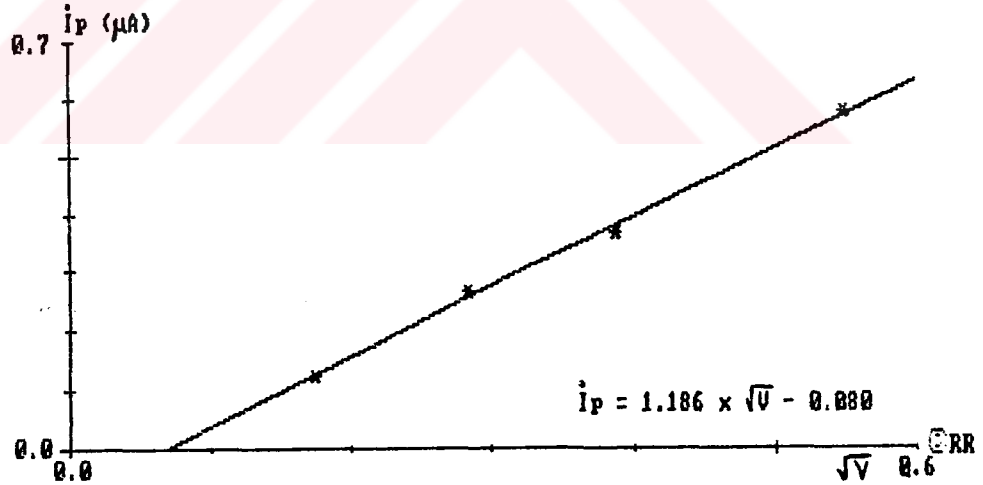
Şekil III-11. Hidroliz olmuş oksijenli madde - 2. pikin pik akımının pH ile değişimi. Ortam: $36 \text{ cm}^3 \text{ MeOH} + 64 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$, $[C]=C1$, Tampon : B.R., $v : 300 \text{ mV/s}$, Ref. e: d.k.e.

1. pikin pik potansiyelinde (-742 mV) yapılan potansiyel kontrollü elektroliz çalışmasından sonra, bu 2. pikin pik potansiyelinin daha negatif potansiyellere kaydığı bulunmuştur. Bu kayma sonunda 2.pikin, 3. ve 4. piklerle birlikte 5. pikin içinde yer aldığı görülmüştür (Şekil III-6b).

III. 2-3 3. Pik ile ilgili voltametrik sonuçlar

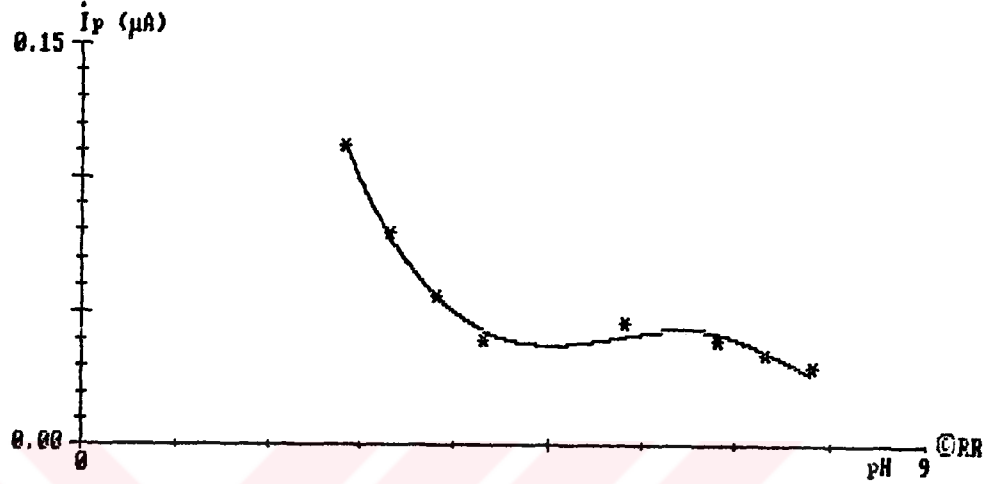
Bu pikin pik akımının konsantrasyonla orantılı bir şekilde değiştiği görülmüştür. Düşük konsantrasyonlu çalışmalarda daha belirgin görülen bu pike, pH=7.80 den sonraki çalışmalarda rastlanmamıştır (Şekil III- 1a, b, c, d). Yüksek konsantrasyonlu ortamlarda ise bu pikin 2. ve 4. piklerle birleştiği ve bu birleşik pikin birkaç pH de görüldüğü, diğer pH lerde ise kaybolduğu bulunmuştur (Şekil III-2 a,b,c,d,e,f).

Bu pikin pik akımı (i_p) nın potansiyel tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) ile değişimi, Şekil III-12 de gösterilmiştir.



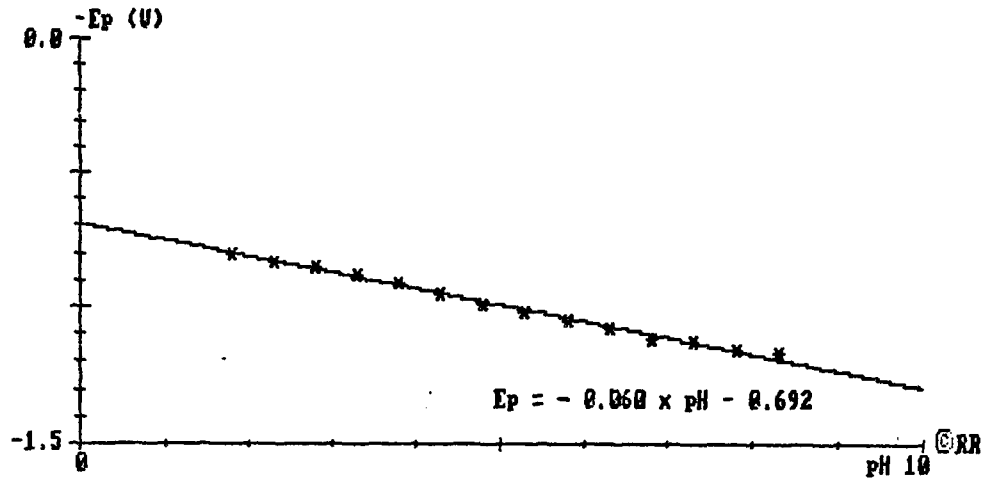
Şekil III-12. Hidroliz olmuş oksijenli madde - 3. pikin pik akımının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi. Ortam: 36 cm³ MeOH+ 64 cm³ H₂O, [C]=C1' Tampon: B.R. pH:1.80

Şekilden de görüldüğü gibi bu değişim doğrusaldır. Potansiyel tarama hızı arttıkça akım fonksiyonu ($i_p/v^{1/2}$) nun sabit kaldığı görülmüştür. Pik akımının pH ile değişimini gösterir grafik Şekil III-13 de verilmiştir.



Şekil III-13. Hidroliz olmuş oksijenli madde - 3. pikin pik akımının pH ile değişimi. Ortam: 36 cm³ MeOH+ 64 cm³ H₂O, [C]=C1 Tampon: B.R., v : 80mV/s

Şekilden de görüldüğü gibi pik akımı pH=4.80-6.80 değerleri arasında muhtemelen pH den bağımsız, bu pH lerin dışındaki pH lerde ise pH bağımlıdır. Pik potansiyelinin pH ile değişimi Şekil III-14 de gösterilmiştir.



Şekil III-14. Hidroliz olmuş oksijenli madde - 2. pikin pik potansiyelinin pH ile değişimi. Ortam: 36 cm³ MeOH+ 64 cm³ H₂O, [C]=C1' Tampon:B.R., v: 300 mV/s, Ref. e: d.k.e.

Şekilden de görüldüğü gibi bu değişimde tek bir doğru elde edilmiştir. Bu doğrunun eğimi -0.060 bulunmuştur. Bu pikin pik potansiyelinin potansiyel tarama hızı arttıkça daha negatif potansiyellere kaydığı görülmüştür. Potansiyel tarama hızındaki on kat artışa karşılık bu kaymanın $30/\alpha_n$ kadar olduğu tesbit edilmiştir. Bu sonuç, bu pikin tamamen irreversibil bir olaydan kaynaklandığını gösterir (14).

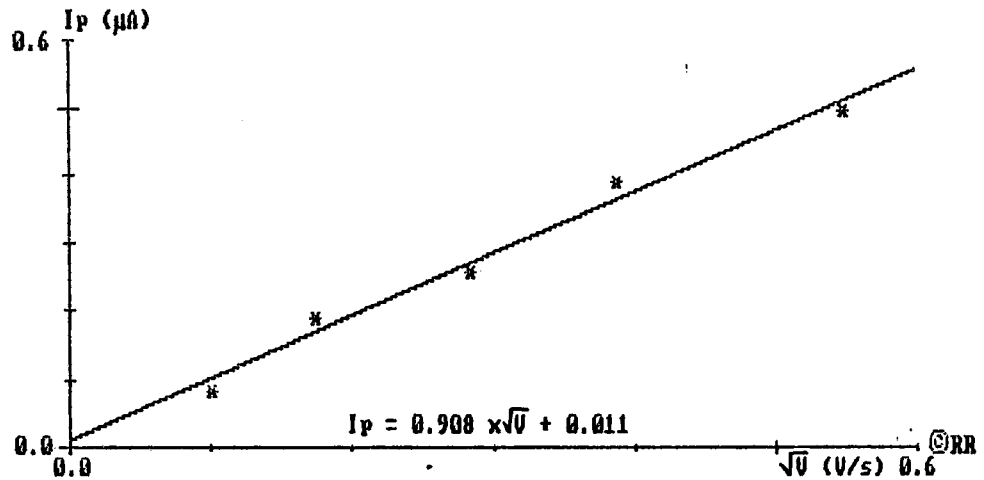
1. Pikin pik potansiyeli, ($E_p = -742$ mV), de yapılan kulometrik çalışmadan sonra, 2. pikte olduğu gibi bu pikin pik potansiyelinin de daha negatif değerlere kaydığı gözlenmiştir. 1. Pikteki elektroliz işleminden sonra 2. pikte olduğu gibi bu pikinde, daha negatifteki 5. pik içinde yer aldığı görülmüştür (Şekil III-6b).

III. 2-4 4. Pik ile ilgili voltametrik sonuçlar

Bu pik sadece düşük konsantrasyonlu çalışmalarda $pH=4.80$ e kadar bir iz şeklinde ortaya çıkmıştır. Bu pH den sonra görülmemiştir (Şekil II-1 a,b,c,d).

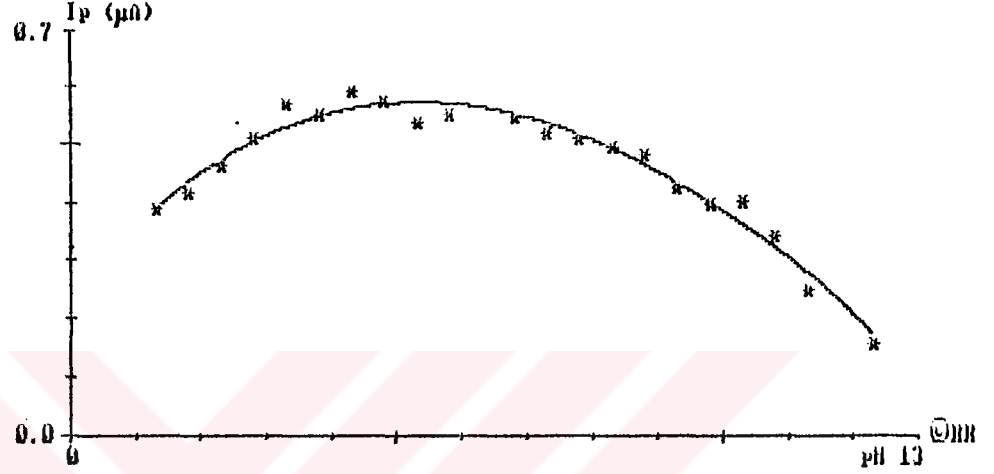
III. 2-5 5. Pik ile ilgili sonuçlar

a) Voltametrik Sonuçlar: Bu pikin pik akımının konsantrasyonla orantılı bir şekilde değiştiği bulunmuştur. Pik akımı (i_p) nın potansiyel tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) ile değişimi, Şekil III-15 de verilmiştir.



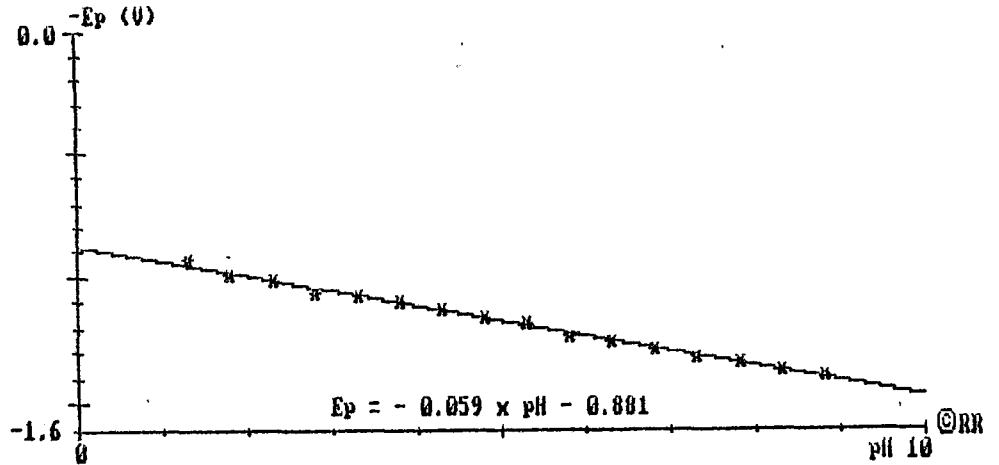
Şekil III-15. Hidroliz olmuş oksijenli madde - 5. pikin pik akımının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi. Ortam: $36 \text{ cm}^3 \text{ MeOH} + 64 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$, $[C]=C1'$ Tampon: B.R., $pH:3.30$

Grafikten bu değişiminin, doğrusal olduğu anlaşılmaktadır. Potansiyel tarama hızı arttıkça pikin akım fonksiyonu ($i_p/v^{1/2}$) nun sabit kaldığı görülmüştür. Pikin pik akımının pH ile değişimi Şekil III-16 da gösterilmiştir.



Şekil III-16. Hidroliz olmuş oksijenli madde - 5. pikin pik akımının pH ile değişimi. Ortam: 36 cm³ MeOH+ 64 cm³ H₂O, [C]=C1 Tampon : B.R., v : 80mV/s

Bu pikin verdiği akımların pH lere göre değişiminden, şekildeki gibi bir eğri elde edilmiştir. Bu pikin HCl asit konsantrasyonu yüksek C1 ortamında, diğer ortamlara göre iki üç kat daha fazla akım verdiği saptanmıştır. Pikin pik potansiyelinin pH ile değişimi, Şekil III-17 de gösterilmiştir.



Şekil III-17. Hidroliz olmuş oksijenli madde - 5. pikin pik potansiyelinin pH ile değişimi. Ortam: 36 cm³ MeOH+ 64 cm³ H₂O, [C]=C1 Tampon : B.R., v : 40mV/s, Ref. e:d.k.e.

Grafikten de görüldüğü gibi bu değişim doğrusal bir değişim olup, doğrunun eğimi -0.059 dir.

I-24 Denkleminde faydalanarak, pikin pik potansiyeli (E_p) ile potansiyel tarama hızı (v) nın logaritması arasında E_p - $\ln v$ grafikleri çizilmiştir. Buradan bulunan eğim değerlerini kullanarak transfer katsayısı, αn_a , değerleri hesaplanmıştır. αn_a değerleri ayrıca I-16 denklemi ile de hesaplanmıştır. Elde edilen transfer katsayısı değerleri, Tablo III-4 de verilmiştir.

Tablo III-4 Hidroliz olmuş oksijenli - 5. pike ait değişik pH değerlerinde hesaplanan transfer katsayısı, αn_a , değerleri

pH	3.80	5.30	5.80	6.30	7.30	7.80			8.30	
[C]	C3	C3	C1'	C3	C3	C1	C1	C2	C1	C3
Tampon	B.R.	B.R.	B.R.	B.R.	B.R.	B.R.	H ₃ BO ₃ +NaOH	B.R.	H ₃ BO ₃ +NaOH	B.R.
Grafiklerden bulunan αn_a	2.164	1.552	1.138	0.596	0.656	1.210	1.734	0.919	1.210	0.728
I-16 denkleminde bulunan αn_a	1.363	1.320	1.272	0.954	0.872	0.913	1.734	1.060	1.590	0.867

Pikin pik potansiyelinin, tarama hızı arttıkça daha negatif potansiyellere kaydığı görülmüştür. Bu kayma miktarının tarama hızı on kat artırıldığında, $30/\alpha n_a$ değerine tam eşit olduğu bulunmuştur. Bu sonuç; bu pikin tamamen irreversibil bir elektrot reaksiyonundan kaynaklandığını gösterir (14).

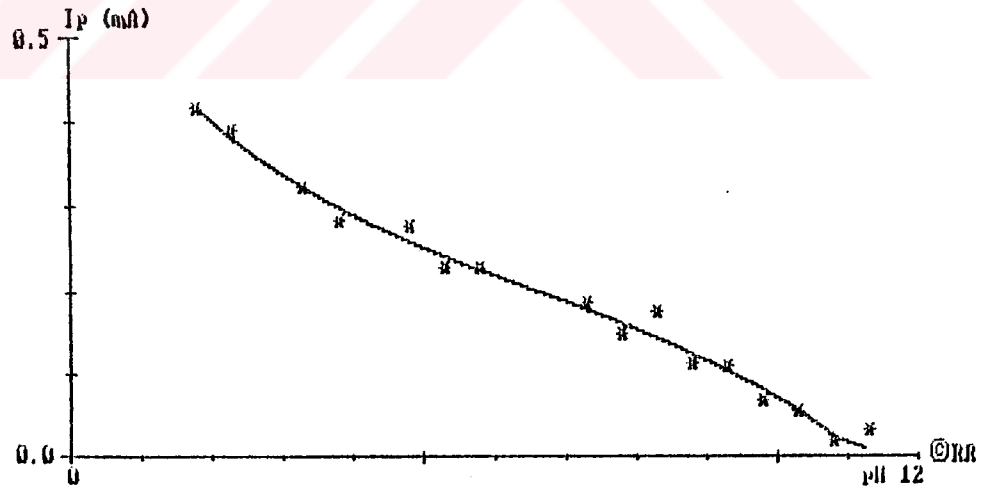
Bu pikin maddedeki yerini belirlemek amacıyla pikin pik potansiyeline karşılık gelen potansiyelde, ($E_p = -1120$ mV), potansiyel kontrollü elektroliz çalışması yapılmıştır. Bu çalışma pH=6.00 da yapılmıştır. Elektroliz giriş maddesi olarak, 1. pikte yapılan elektroliz çalışmasından elde edilen ürün kullanılmıştır. Referans elektrot olarak, Ag/AgCl referans elektrodu kullanılmıştır. Elektroliz işlemi sırasında pH'nin sabit kaldığı görülmüştür. Elektroliz işleminin sonunda pikin pik potansiyelinin -1100 mV olduğu sap-

tanmıştır. Elektroliz giriş maddesinin mol tartısının tam olarak bilinmemesi sebebiyle, bu elektroliz işlemine ait alınan-verilen elektron sayısı, n , hesabı yapılamamıştır.

b) Spektrofotometrik sonuçlar: 5. pikin pik potansiyelinde, ($E_p = -1120$ mV), yapılan kulometrik çalışma öncesinde ve sonrasında, elektroliz çözeltisinin UV spektrumu alınmıştır. Elektroliz sonunda alınan spektrumda, herhangi yeni bir pike rastlanmamıştır. Bu durum elektroliz ürününün absorpsiyon maksimumuna sahip olmadığını, kararsız olduğunu gösterir (33).

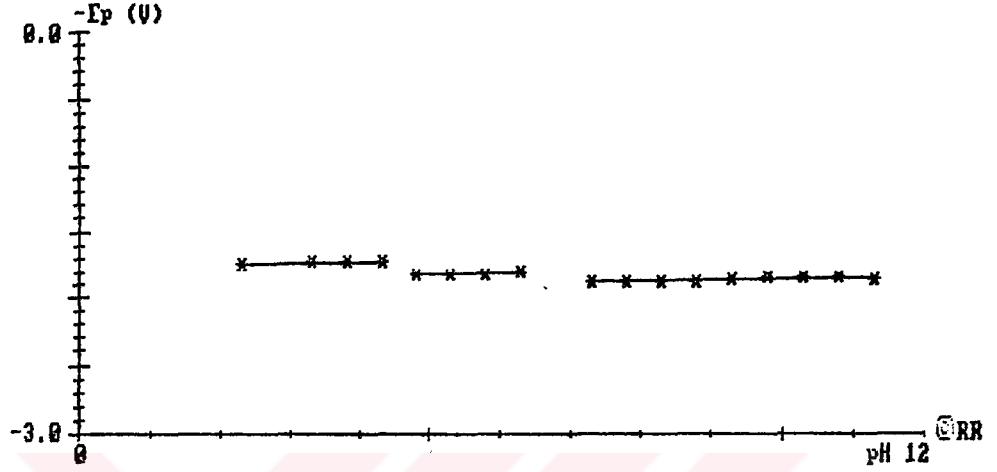
III. 2-6 6. pik ile ilgili voltametrik sonuçlar

Bu pikin pik akımı (i_p) nin, potansiyel tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) ile değişiminin doğrusal olduğu bulunmuştur. Potansiyel tarama hızı arttıkça akım fonksiyonu ($i_p/v^{1/2}$) nun sabit kaldığı görülmüştür. Pik akımının pH ile değişimi, Şekil III-18 de gösterilmiştir.



Şekil III-18. Hidroliz olmuş oksijenli madde - 6. pikin pik akımının pH ile değişimi. Ortam: $36 \text{ cm}^3 \text{ MeOH} + 64 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$, $[C]=C3$ Tampon: B.R., $v : 30 \text{ mV/s}$

Şekilden de görüldüğü gibi pik akımı tüm pH değerlerinde pH bağımlıdır. Bu pikin verdiği akım miktarının, diğer piklerin verdikleri akım miktarlarına oranla 10-15 kat daha fazla olduğu gözlenmiştir. Bu pikin verdiği akım miktarının, çalışılan maddenin konsantrasyonu arttırıldıkça arttığı gözlenmiştir. Pik potansiyelinin pH ile değişimi, Şekil III-19 da verilmiştir.



Şekil III-19. Hidroliz olmuş oksijenli madde - 6. pikin pik potansiyelinin pH ile değişimi.
Ortam: 36 cm³ MeOH+ 64 cm³ H₂O, [C]=C3 Tampon : B.R., v : 30mV/s, Ref.e.:d.k.e.

Şekilden de görüldüğü bu değişimde, pik potansiyeli değerleri pH den bağımsızdır.

Tablo III-5. Hidroliz olmuş oksijenli madde ile ilgili $I_p - v^{1/2}$ grafiklerine ait sayısal değerler

Şekil No	[C]	pH	Potansiyel Tarama Hızı $\sqrt{v}$ (V/s)					
			0.1	0.173	0.2	0.283	0.387	0.548
III-3	Cl	7.30	—	—	0.090 μ A	0.131 μ A	0.181 μ A	0.2259 μ A
III-9	Cl	3.80	—	—	0.120 μ A	0.146 μ A	0.248 μ A	0.376 μ A
III-12	Cl'	1.80	—	0.125 μ A	—	0.266 μ A	0.365 μ A	0.575 μ A
III-15	Cl'	3.30	0.083 μ A	0.190 μ A	—	0.256 μ A	0.388 μ A	0.495 μ A

Tablo III-5. Hidroliz olmuş oksijenli madde ile ilgili İp - pH grafiklerine ait sayısal değerler

pH	Şekil No: III-4 v : 0.080 (V/s) [C] : C3	Şekil No: III-10 v : 0.030 (V/s) [C] : Cl'	Şekil No: III -13 v : 0.080 (V/s) [C] : Cl	Şekil No: III-16 v : 0.080 (V/s) [C] : Cl	Şekil No: III-18 v : 0.030 (V/s) [C] : C3
1.30	–	–	–	0.388 µA	–
1.80	0.653 µA	0.075 µA	–	0.416 µA	0.414 mA
2.30	0.624 µA	0.054 µA	–	0.464 µA	0.388 mA
2.80	0.578 µA	0.058 µA	0.112 µA	0.508 µA	–
3.30	0.586 µA	0.067 µA	0.079 µA	0.567 µA	0.323 mA
3.80	0.570 µA	0.078 µA	0.056 µA	0.550 µA	0.284 mA
4.30	0.507 µA	0.088 µA	0.040 µA	0.590 µA	–
4.80	0.598 µA	0.127 µA	–	0.570 µA	–
5.30	0.632 µA	0.104 µA	–	0.537 µA	0.323 mA
5.80	0.704 µA	0.101 µA	0.046 µA	0.549 µA	0.228 mA
6.30	0.723 µA	0.103 µA	–	–	–
6.80	0.778 µA	0.112 µA	0.040 µA	0.546 uA	–
7.30	0.873 µA	0.080 µA	0.035 µA	0.519 µA	0.186 mA
7.80	0.842 µA	0.071 µA	0.030 µA	0.510 µA	0.149 mA
8.30	0.810 µA	–	–	0.494 µA	0.176 mA
8.80	0.836 µA	–	–	0.479 µA	0.115 mA
9.30	0.935 µA	–	–	0.426 µA	0.110 mA
9.80	0.964 µA	–	–	0.396 µA	0.068 mA
10.30	0.956 µA	–	–	0.404 µA	0.056 mA
10.80	1.024 µA	–	–	0.345 µA	0.019 mA
11.30	0.913 µA	–	–	0.252 µA	0.032 mA
11.80	0.916 µA	–	–	–	–
12.30	0.690 µA	–	–	0.161 µA	–

Tablo III-7. Hidroliz olmuş oksijenli madde ile ilgili E_p - pH grafiklerine ait sayısal değerler

pH	Şekil No: III-5 $v : 0.150$ (V/s) [C] : Cl'	Şekil No: III-11 $v : 0.300$ (V/s) [C] : Cl	Şekil No: III-14 $v : 0.300$ (V/s) [C] : Cl'	Şekil No: III-17 $v : 0.040$ (V/s) [C] : Cl	Şekil No: III-19 $v : 0.030$ (V/s) [C] : C3
1.30	–	–	–	– 0.935 Volt	–
1.80	– 0.570 Volt	– 0.705 Volt	– 0.800 Volt	– 0.995 Volt	–
2.30	– 0.630 Volt	– 0.745 Volt	– 0.830 Volt	– 1.015 Volt	– 1.750 Volt
2.80	– 0.635 Volt	– 0.785 Volt	– 0.850 Volt	– 1.065 Volt	–
3.30	– 0.680 Volt	– 0.835 Volt	– 0.885 Volt	– 1.080 Volt	– 1.725 Volt
3.80	– 0.705 Volt	– 0.875 Volt	– 0.910 Volt	– 1.100 Volt	– 1.725 Volt
4.30	– 0.745 Volt	– 0.920 Volt	– 0.955 Volt	– 1.125 Volt	– 1.735 Volt
4.80	– 0.795 Volt	– 0.955 Volt	– 0.990 Volt	– 1.165 Volt	– 1.820 Volt
5.30	– 0.830 Volt	– 0.975 Volt	– 1.020 Volt	– 1.185 Volt	– 1.815 Volt
5.80	– 0.880 Volt	– 1.005 Volt	– 1.050 Volt	– 1.230 Volt	– 1.820 Volt
6.30	– 0.865 Volt	– 1.030 Volt	– 1.075 Volt	– 1.255 Volt	– 1.810 Volt
6.80	– 0.910 Volt	– 1.065 Volt	– 1.120 Volt	– 1.290 Volt	–
7.30	– 0.935 Volt	– 1.090 Volt	– 1.130 Volt	– 1.320 Volt	– 1.885 Volt
7.80	– 0.960 Volt	– 1.110 Volt	– 1.155 Volt	– 1.335 Volt	– 1.875 Volt
8.30	– 1.025 Volt	– 1.140 Volt	– 1.170 Volt	– 1.365 Volt	– 1.880 Volt
8.80	– 1.075 Volt	–	–	– 1.390 Volt	– 1.890 Volt
9.30	– 1.090 Volt	–	–	–	– 1.855 Volt
9.80	– 1.100 Volt	–	–	–	– 1.840 Volt
10.30	– 1.135 Volt	–	–	–	– 1.850 Volt
10.80	– 1.165 Volt	–	–	–	– 1.845 Volt
11.30	–	–	–	–	– 1.865 Volt

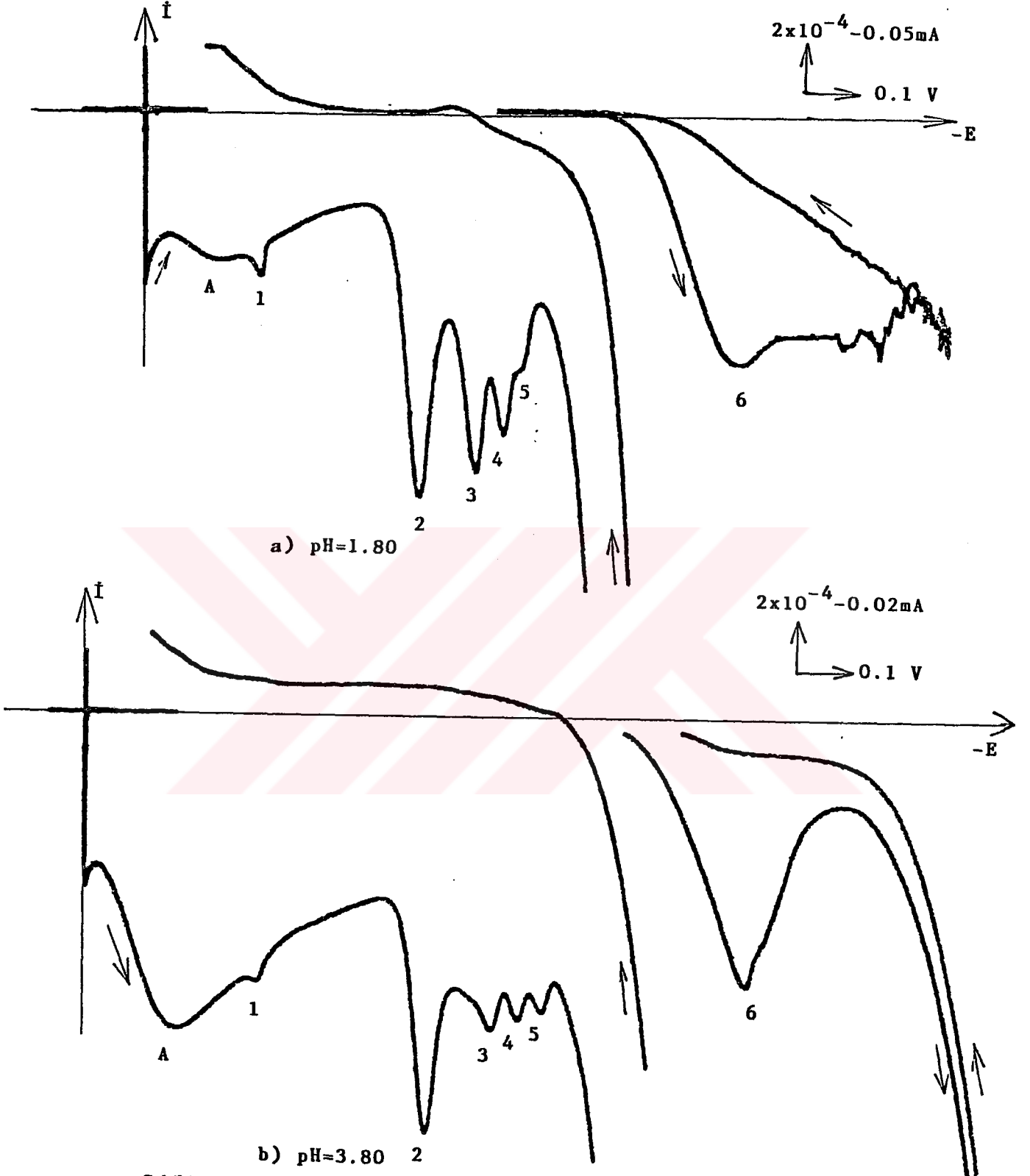
III. 3 Hidroliz Olmuş Kükürtlü, (Şekil I-1, IV. Madde) ile İlgili Voltametrik Çalışmalar:

Çalışmalarda 0-(-2000) mV potansiyelleri arası önce katodik ve sonra da anodik olacak şekilde taranmıştır. Potansiyel tarama hızları; 30 mV/s veya 40 mV/s, 80 mV/s, 150mV/s ve 300 mV/s şeklinde gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar üç farklı konsantrasyonda, (C1: 4.568×10^{-5} M, C2 : 5.488×10^{-5} M, C3: 9.76×10^{-5} M), Britton-Robinson (B.R.) tampon ortamında yapılmıştır. C1 ortamındaki bazı çalışmalar, 0.04 M $H_3BO_3 + NaOH$ tampon ortamında ayrıca tekrarlanmıştır. $H_3BO_3 + NaOH$ tamponu ile pH= 7.80-12.30 değerleri arası çalışılmıştır. B.R. tamponu ile de C1 ve C2 ortamlarında pH=1.80-8.80 değerleri arası, C3 ortamında ise pH = 1.80 - 11.80 değerleri arası çalışılmıştır. C1 ve C2 ortamlarındaki çalışmalarda referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrodu (d.k.e.), C3 ortamındaki çalışmalarda ise Ag/AgCl referans elektrodu kullanılmıştır. Deneylerin tamamı eşit şartlar altında gerçekleştirilmiştir.

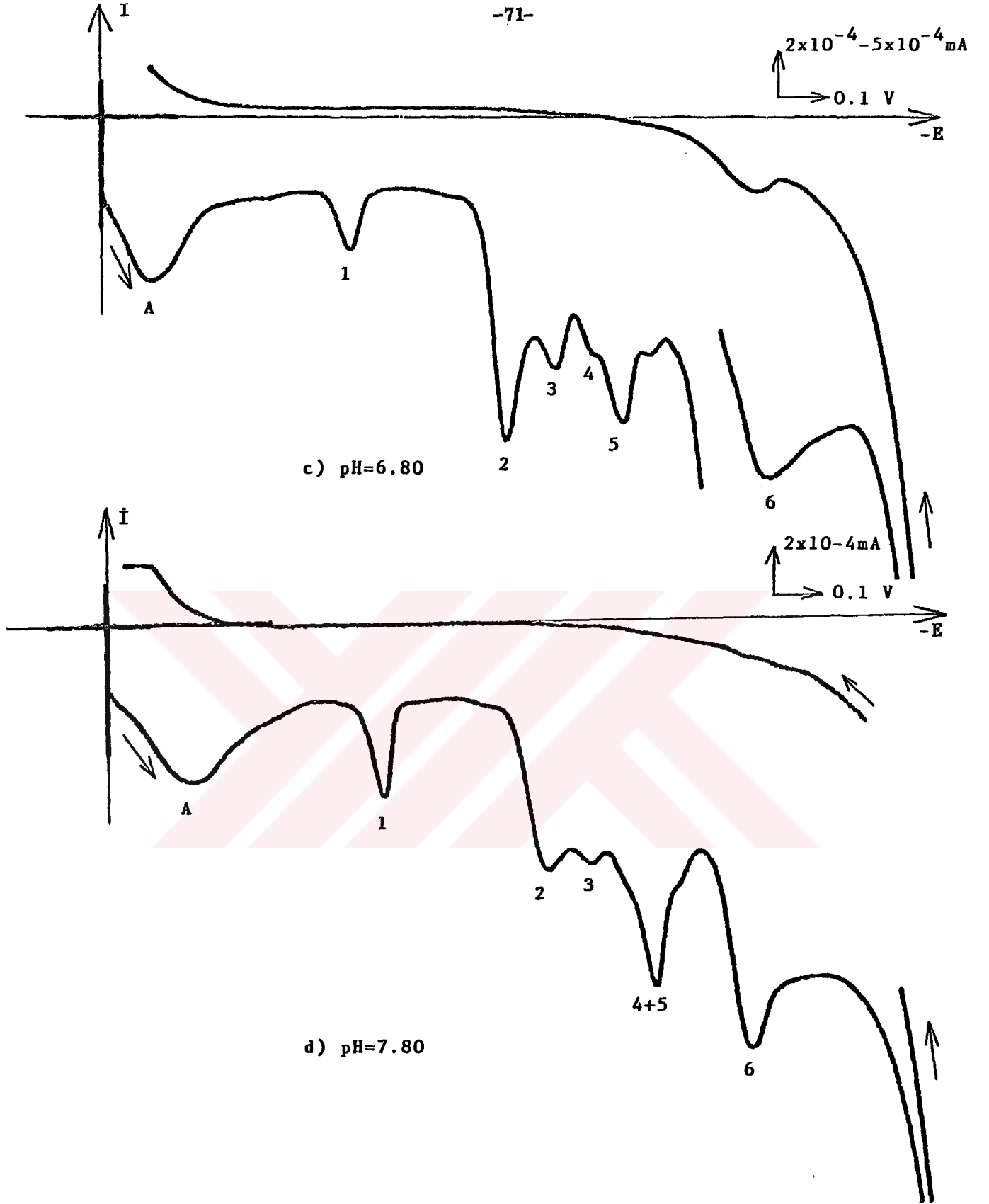
Bu madde ile ilgili olarak yapılan çalışmalardan alınan voltamogramlarda, katodik bölgede değişik büyüklüklerde 6 tane pik görülmüş, anodik bölgede ise pike rastlanmamıştır. Bu piklerin görüldüğü voltamogramlardan birkaç tanesi, Şekil III-20 de verilmiştir. B.R. ve $H_3BO_3 + NaOH$ tampon sistemleri ortamlarında alınan voltamogramların biçimlerinin aynı oldukları görülmüştür. Voltamogram üzerinde ortaya çıkan farklı büyüklüklerdeki piklerle ilgili gözlemler, aşağıda verilmiştir. Bu madde ile ilgili olarak çizilen grafiklere ait sayısal değerler 6. pikten sonra tablolar halinde verilmiştir.

III. 3-1 A Piki ile ilgili voltametrik sonuçlar

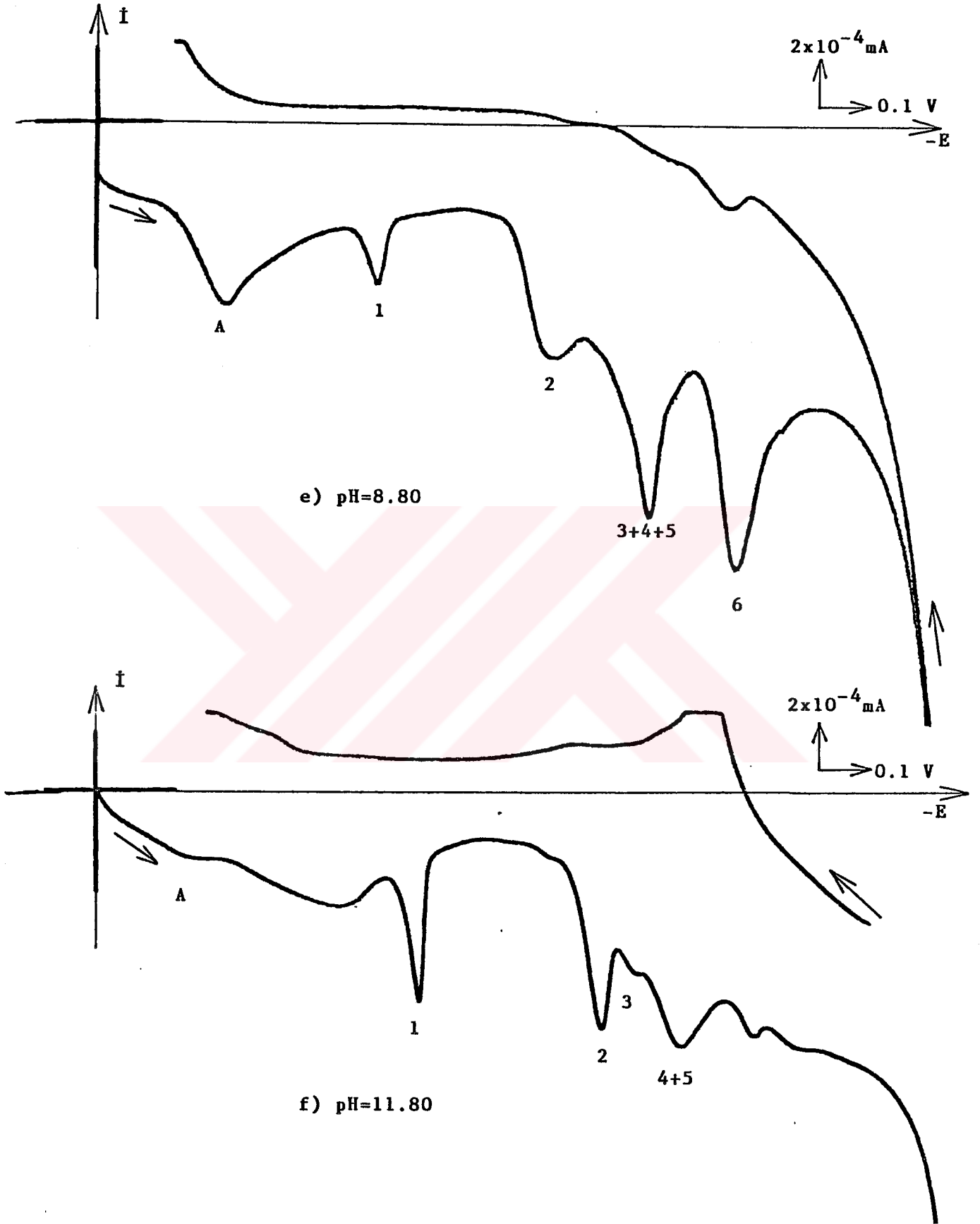
Şekil III-20 a,b,c,d,e,f de verilen voltamogramlarda görülen A pikinin pik akımının, pH yükseldikçe arttığı ve pH= 10.80 de maksimum bir düzeye çıktığı görülmüştür. Bu pH den sonra pH yükseldikçe akımın gittikçe azaldığı ve pH=12.00 civarında yaklaşık sıfır düzeyine düştüğü görülmüştür. Bu madde ile ilgili voltamogramların alınması çalışmalarında, A piki ile ilgili şöyle bir durum gözlenmiştir: Potansiyel tarama işlemi, cıva damla elektrodu kaptaki yerine konulduktan birkaç dakika sonra başlatılırsa, bu A pikinin pik akımının arttığı gözlenmiştir. Bu pik ile ilgili elektrokimyasal parametreler arasında herhangi bir grafik çizilmemiştir.



Şekil III-20: Hidroliz olmuş kükürtlü maddenin değişik pH değerlerinde alınmış voltamogramları. Ortam: $36 \text{ cm}^3 \text{ MeOH} + 64 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$, [C]: C3, Tampon: B.R., v : 80 mV/s , Ref.e.: Ag/AgCl



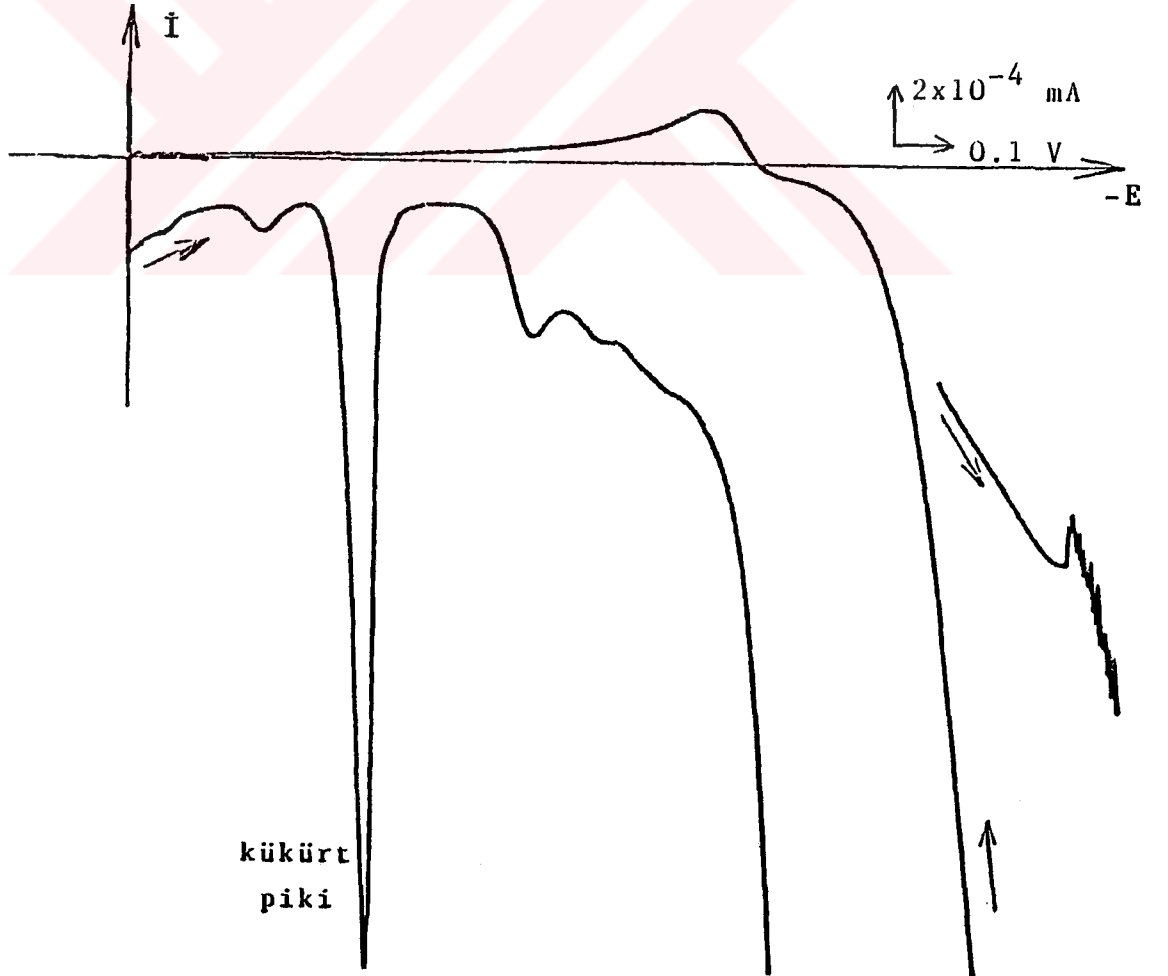
Şekil III-20: Hidroliz olmuş kükürtlü maddenin değişik pH değerlerinde alınmış voltamogramları. Ortam: 36 cm³ MeOH + 64 cm³ H₂O, [C]: C3, Tampon:B.R., V:80 mV/s, Ref.e.: Ag/AgCl



Şekil III-20: Hidroliz olmuş kükürtlü maddenin değişik pH değerlerinde alınmış voltamogramları. Ortam: $36 \text{ cm}^3 \text{ MeOH} + 64 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$, [C]: C3, Tampon:B.R., v : 80 mV/s , Ref.e.: Ag/AgCl

III. 3-2 1. Pik ile ilgili voltametrik sonuçlar

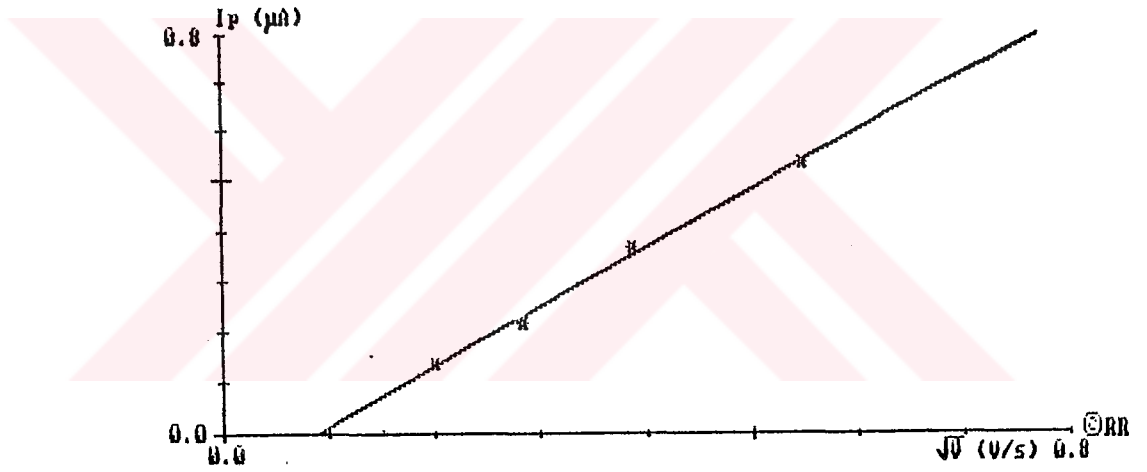
Bu pikin pik akımının ve pik potansiyelinin piklere göre değişimi Şekil III-20 de görülmektedir. Düşük pH değerlerinde pik akımı çok küçük iken, pH=3.80 den sonra pH yükseldikçe pik akımının giderek büyüdüğü ve pH=11.80 de maksimum bir değere ulaştığı gözlenmiştir. Bu madde ile yapılan çalışmalar sırasında bu pikin, ortam şartlarından dolayı çok kararsızlık gösterdiği tesbit edilmiştir. Kullanılan civa damla elektrodunun bulunduğu ortamın değiştirilmesiyle bu pikin ortaya çıktığı potansiyel civarında akımda çok dengesiz değişikliklerin olduğu gözlenmiştir. Örneğin; voltamogramın alındığı ortamda bir kükürt bileşiği olan merkaptanla yapılan çalışmalardan, civa damla elektrodunun etkilendiği saptanmıştır. Akımdaki bu dengesiz ve kararsız değişikliklere, ortamda çalışılan bir kükürt bileşiği olan merkaptanın sebep olduğu bulunmuştur. Bununla ilgili bir voltamogram Şekil III-21 de verilmiştir.



Şekil III-21: Kükürt pikinin tesbiti ile ilgili çalışmalardan alınan bir voltamogram. Hidroliz olmuş kükürtlü madde. Ortam: 36 cm³ MeOH+64 cm³ H₂O , Tampon: B.R. , pH: 2.80, Ref.e.: d.k.e.

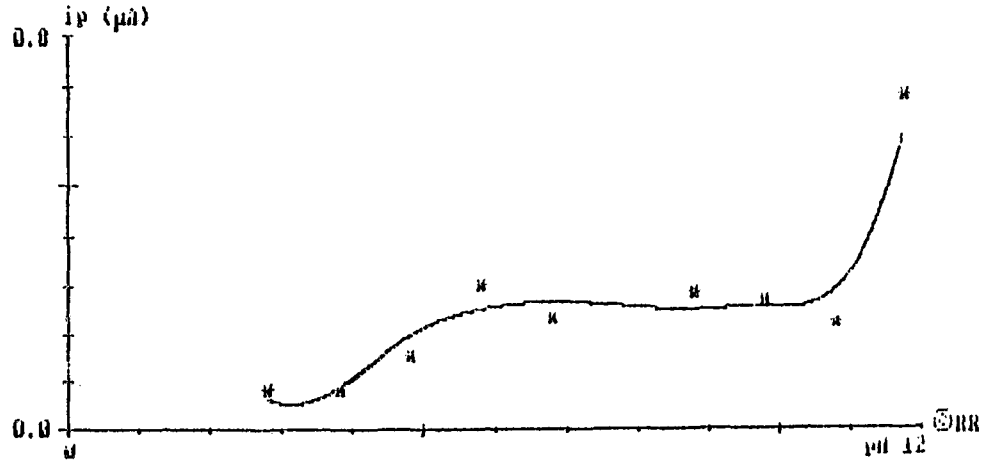
Daha sonra bu sonucu doğrulayan literatür bilgilerine (9) rastlanmıştır. Bu durum tesbit edildikten sonra, çalışma ortamı ile ilgili sıkı tedbirler alınarak, bu maddeye ait voltamogramlar alınmıştır. Bu pikin maddenin yapısındaki, (Şekil I-1, IV. madde), kükürt (=S) e ait olduğu sonucu çıkarılmıştır.

Bu pikin pik akımı değerinin potansiyel tarama hızının karekökü ile ($v^{1/2}$) değişimi doğrusal olup, Şekil III-22 de verilmiştir.



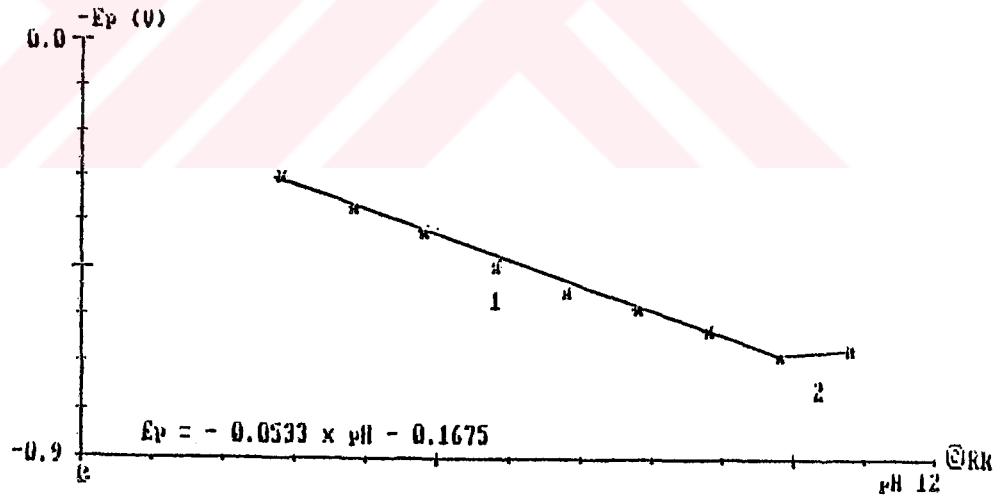
Şekil III-22. Hidroliz olmuş kükürtlü madde- 1. pikin pik akımının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi. Ortam: 36 cm³ MeOH+ 64 cm³ H₂O, [C]=C2, Tampon : B.R., pH:7.50.

Potansiyel tarama hızı arttıkça akım fonksiyonu ($i_p/v^{1/2}$) nun sabit kaldığı gözlenmiştir. Aynı pikin pik akımının pH ile değişimi Şekil III-23 de gösterilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi pH=2.80-10.80 arasında en yüksek akım, pH= 5.80 de elde edilmiştir. Şekilde verilen grafiğe göre akım için; pH=5.80-9.80 arasında pH den bağımsızdır denilebilir.



Şekil III-23. Hidroliz olmuş kükürtlü madde - 1. pikin pik akımının pH ile değişimi. Ortam: 36 cm³ MeOH+ 64 cm³ H₂O, [C]=C3, Tampon : B.R., v : 80mV/s

Pikin pik potansiyeli, E_p , nin pH ile değişimi Şekil III-24 de verilmiştir. Bu değişimin pH=9.80 de keşisen iki doğru şeklinde olduğu görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi 1. doğru pH=2.80-9.80 arasında olup, eğimi -0.053 dir. İkinci doğru ise pH=9.80-10.80 arasında olup, eğimsizdir.

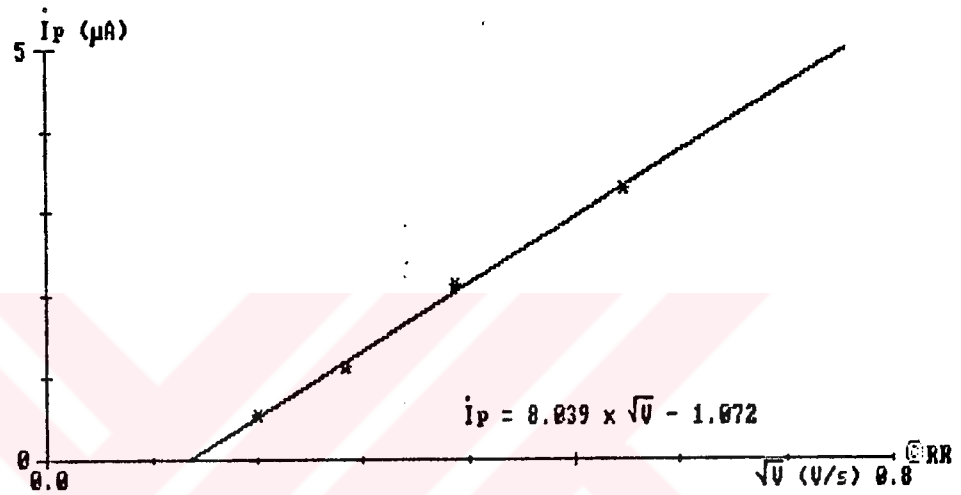


Şekil III-24. Hidroliz olmuş kükürtlü madde - 1. pikin pik potansiyelinin pH ile değişimi. Ortam: 36 cm³ MeOH+ 64 cm³ H₂O, [C]=C3, Tampon : B.R., v : 300mV/s

I-15 Denklemden faydalananarak, bu pikle ilgili olarak transfer katsayısı, α_a , değerleri hesaplanmıştır. Hesaplamalar C3 ortamında, 300 mV/s tarama hızındaki çalışmalar kullanılarak yapılmıştır. Bulunan değerlerin pH'lere göre değişimi; pH=2.80 için 1.485, pH=3.80, 5.80, 6.80, 7.80, 9.80 ve 10.80 için 1.59, pH=8.80 için 1.908 şeklindedir. Bu veriler, α_a değerlerinin çalışılan pH aralığı içinde sabit kaldığını gösterir.

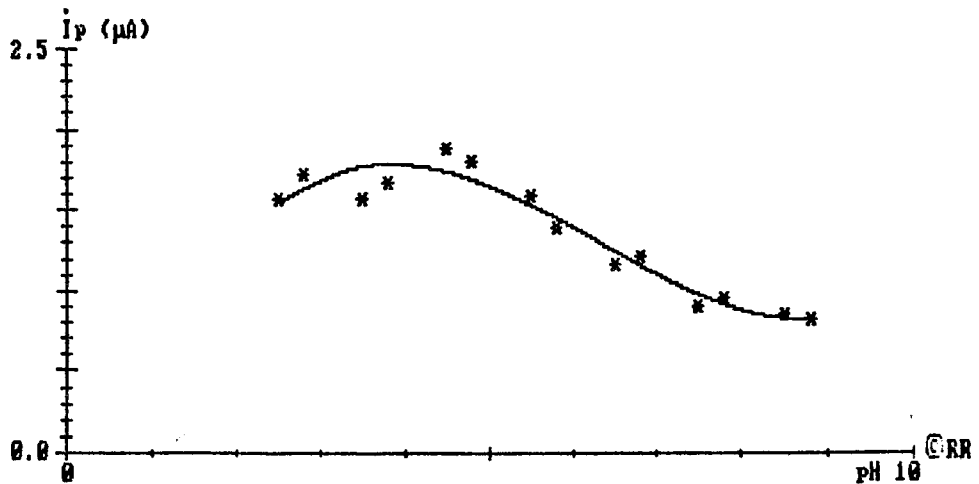
III- 3-3 2. Pik ile ilgili sonuçlar

a) Voltametrik sonuçlar: 2. Pikin pik akımının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi, Şekil III-25 te verilmiştir.



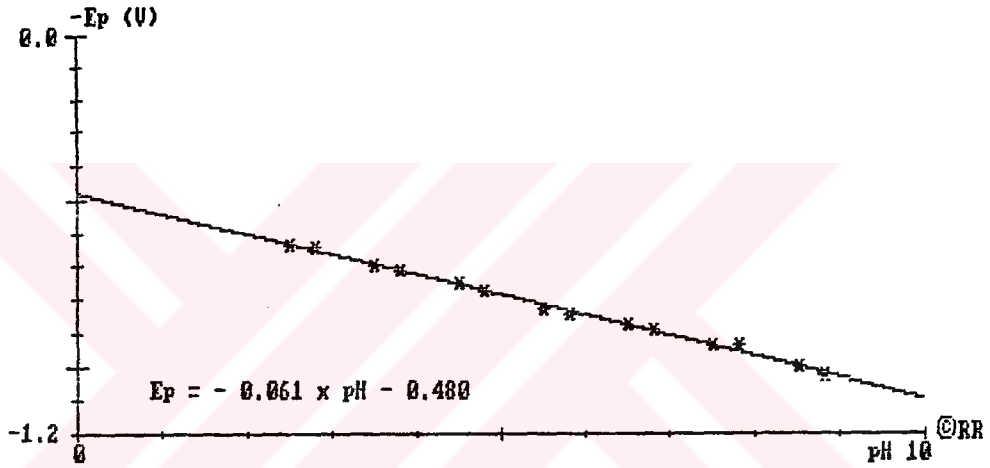
Şekil III-25. Hidroliz olmuş kükürtlü madde- 2. pikin pik akımının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi. Ortam: 36 cm³ MeOH+ 64 cm³ H₂O, [C]=C2 Tampon: B.R., pH:6.80.

Şekilden de görüldüğü gibi bu değişim doğrusaldır. Potansiyel tarama hızı arttıkça, akım fonksiyonu ($i_p/v^{1/2}$) nun sabit kaldığı görülmüştür. 2. pike ait pik akımının pH ile değişimi, Şekil III-26 da gösterilmiştir.



Şekil III-26. Hidroliz olmuş kükürtlü madde - 2. pikin pik akımının pH ile değişimi. Ortam: 36 cm³ MeOH+ 64 cm³ H₂O, [C]=C2 Tampon : B.R., v : 80mV/s

Şekilden bu değişimin, pH bağımlı olduğu görülmektedir. 2. pikin pik potansiyelinin pH ile değişimi, Şekil III-27 de verilmiştir. Şekilden bu değişimin doğrusal olduğu anlaşılmaktadır. Grafikte elde edilen doğrunun eğimi -0.061 bulunmuştur. $H_3BO_3 + NaOH$ tampon ortamındaki çalışmalarda eğim -0.040 bulunmuştur.



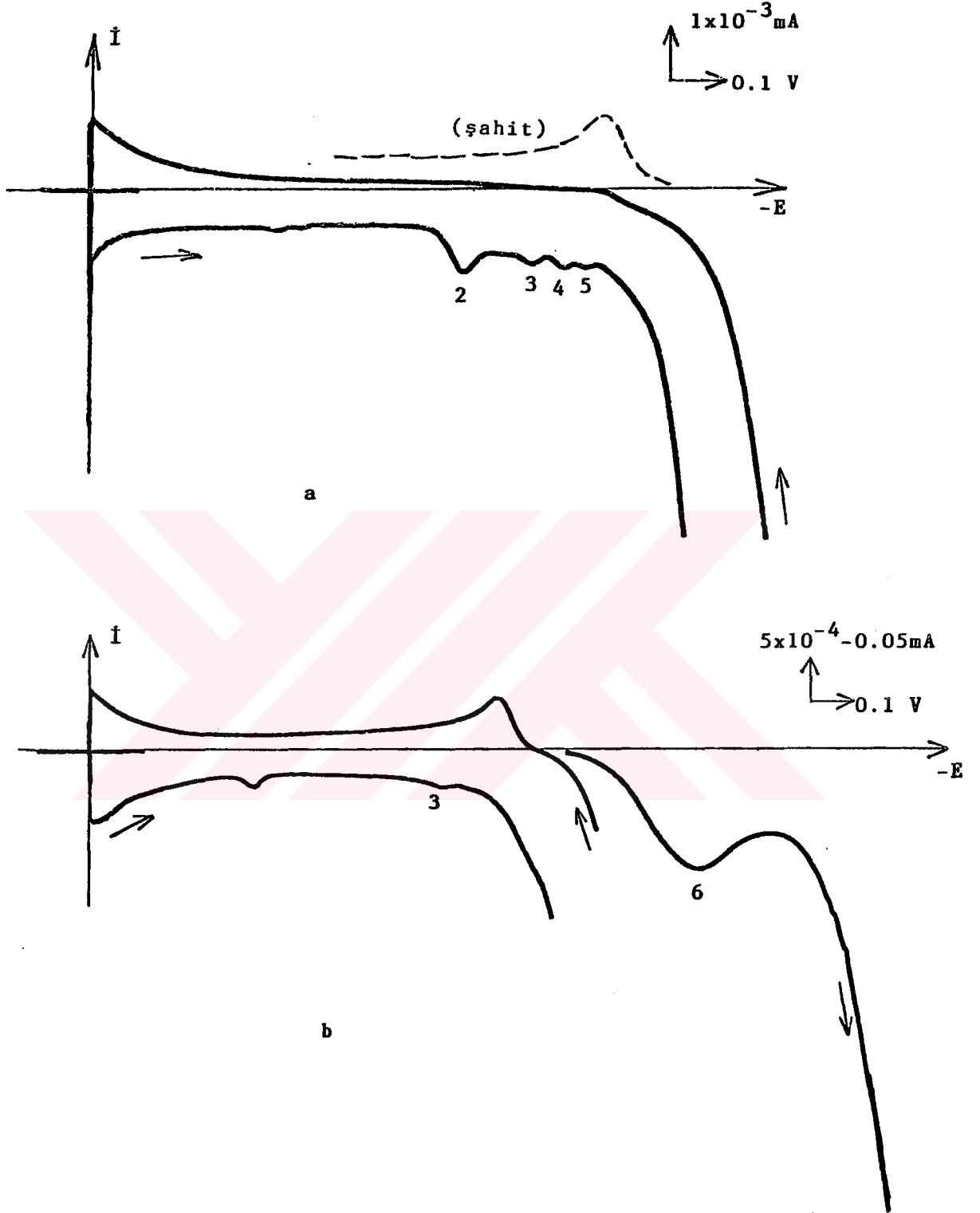
Şekil III-27. Hidroliz olmuş kükürtlü madde - 2. pikin pik potansiyelinin pH ile değişimi. Ortam: $36 \text{ cm}^3 \text{ MeOH} + 64 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$, $[C]=C1$, Tampon: B.R., $v : 80 \text{ mV/s}$, Ref.e: d.k.e.

I-24 Denklemine göre, pik potansiyeli (E_p) ile potansiyel tarama hızı (v)nın logaritması arasında, çeşitli pH değerlerinde E_p -ln v grafikleri çizilmiştir. Buradan bulunan eğim değerlerinden transfer katsayısı, αn_a , değerleri hesaplanmıştır. Transfer katsayısı değerleri ayrıca I-16 denklemi ile de hesaplanmış, bulunan değerler Tablo III-8 de karşılaştırmalı bir şekilde verilmiştir. Pik potansiyelinin potansiyel tarama hızı arttıkça daha negatif potansiyellere kaydığı görülmüştür. Bu kayma miktarının tarama hızı on kat arttırıldığında, $30/\alpha n_a$ kadar olduğu bulunmuştur.

Tablo III-8. Hidroliz olmuş kükürtlü madde - 2. pike ait çeşitli pH değerlerinde hesaplanan transfer katsayısı, α_{n_a} , değerleri. (1) Grafikten bulunan değerler , (2) I-16 denkleminde bulunan değerler.

pH	2.5	3.50	4.50	6.50	7.50	8.50		11.50	11.80
Tampon	B.R.	B.R.	B.R.	B.R.	B.R.	B.R.	H ₃ BO ₃ +NaOH	B.R.	H ₃ BO ₃ +NaOH
α_{n_a} (1)	0.774	0.742	0.749	0.713	0.830	0.888	0.854	0.742	0.724
α_{n_a} (2)	0.675	0.675	0.691	0.691	0.803	0.849	0.990	1.224	1.238

Bu pikin maddedeki yerini belirlemek amacıyla pikin pik potansiyelinde (-690 mV), pH=3.80 de potansiyel kontrollü elektroliz yapılmıştır. Elektroliz bölgesine 27 cm³ elektroliz çözeltisi konulmuş olup, konsantrasyonu 9.76×10^{-5} M dir. Referans elektrot olarak Ag/AgCl referans elektrodu kullanılmıştır. Elektroliz işlemi argon gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Toplam elektroliz süresi iki saattir. Şekil III-28 de, elektroliz öncesi ve elektroliz sonrası alınmış voltamogramlardan birer tane verilmiştir.



Şekil III-28. Hidroliz olmuş kükürtlü madde - 2. pikin pik potansiyeli ($E_p = -690 \text{ mV}$) değerinde yapılan kulometrik çalışmada, a) elektroliz öncesi b) elektroliz sonrası alınan voltamogramlar. Ortam: $36 \text{ cm}^3 \text{ MeOH} + 64 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$, $[C] = 9.76 \times 10^{-5} \text{ M}$, Tampon: B.R., $v: 80 \text{ mV/s}$, Ref.e: Ag/AgCl, pH: 3.80.

Şekil III-28'den de görüldüğü gibi elektroliz sonunda 2. pik tamamen kaybolurken, 4. ve 5. piklerinde kaybolduğu, 3. ve 6. piklerin ise aynen kaldıkları görülmüştür. Elektroliz işleminde sarfedilen yük miktarı, $Q=0.527$ Kulomb olarak hesaplanmıştır. Bu miktar aşağıdaki denklemde yerine konularak, elektroliz işleminde alınan-verilen elektron sayısı, n , hesaplanmıştır.

$$m = \frac{A}{n} \times \frac{Q}{F}$$

$$8.099 \times 10^{-4} = \frac{307.377}{n} \times \frac{0.527}{96485}$$

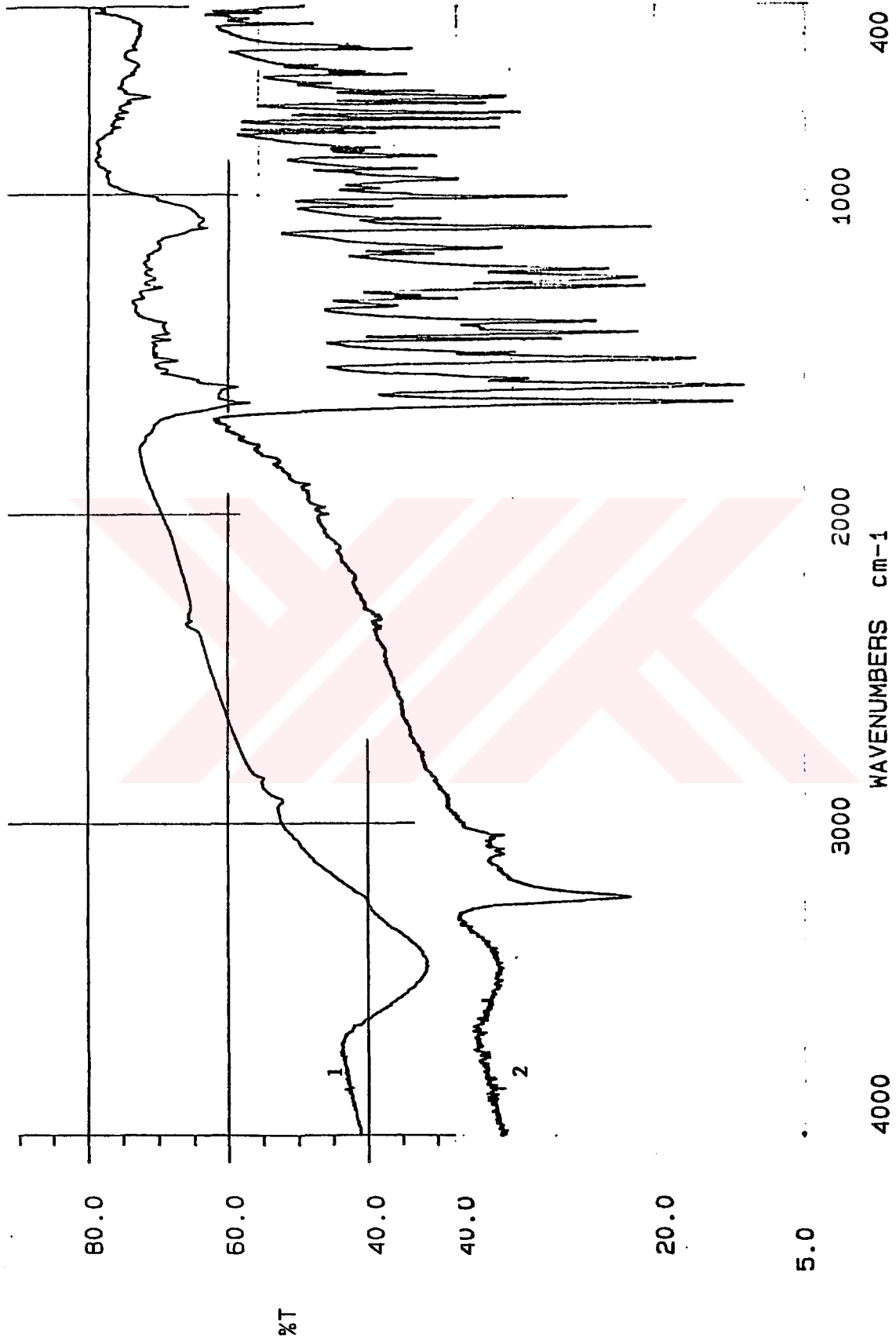
$$n = 2.073$$

Burada m = maddenin, 27 cm^3 elektroliz çözeltisi içindeki gram miktarı, A = maddenin mol tartısı, F = Faraday sabiti dir.

Elektroliz işleminden hemen sonra elektroliz çözeltisinden bir miktar alınarak, üzerine Nessler reaktifi damlatılmıştır. Derhal sarı bir çökme gözlenmiştir. Aynı deneme elektroliz giriş çözeltisi ve şahit (blank) çözeltisi için de tekrarlanmış, ancak herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Ayrıca elektroliz bölmelerinden alınan ikinci bir miktar çözelti, sıcak su banyosunda ısıtılmıştır. Isıtma sırasında tüpün ağzı, kurşun nitrat emdirilmiş bir süzgeç kağıdıyla kapatılmıştır. Süzgeç kağıdında herhangi bir karar olmamıştır. Bu sonuç; bu pikin kükürt piki olmadığını gösterir.

Elektroliz ürünü ile, ince tabaka kromatografisi (TLC) işlemi yapılmış, ürünün tek bir madde olduğu görülmüştür.

b) Spektrofotometrik sonuçlar: Elektroliz ürününün katı IR spektrumu çekilmiştir. Bu spektrum, maddenin orijinal durumuna ait orijinal spektrumla birlikte, Şekil III-29 da karşılaştırmalı bir şekilde gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi spektrumlar arasındaki en belirgin fark; orijinal spektrum da 3242 cm^{-1} deki NH_2 pikinin, elektroliz sonunda kaybolmuş olmasıdır.

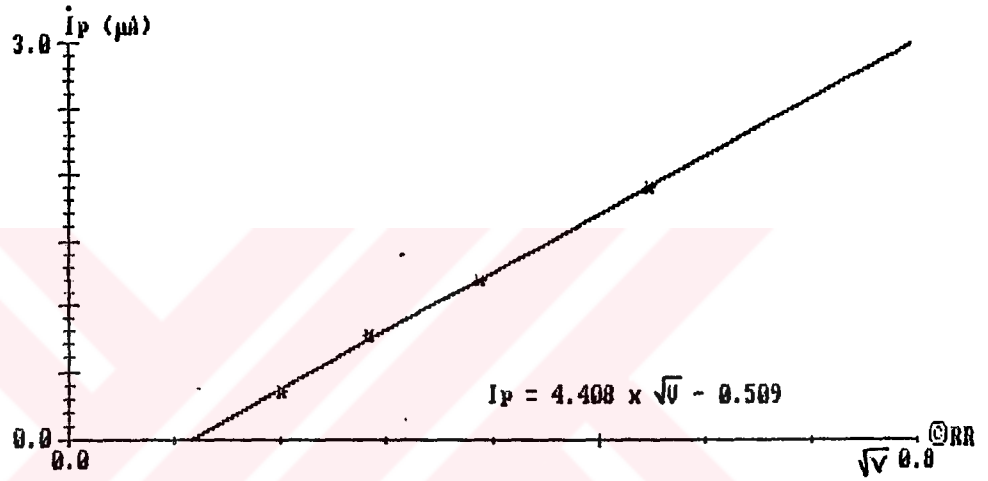


MATTSON 1000 FTIR SPECTROMETER

Şekil III-29. Hidroliz olmuş kükürtlü madde - 2. pikin pik potansiyeli ($E_p = -690$ mV) değerinde yapılan kulometrik çalışmada, 1) el-
de edilen ürüne ait 2) elektroliz giriş maddesi, orjinal maddeye ait IR spektrumlarının karşılaştırılması

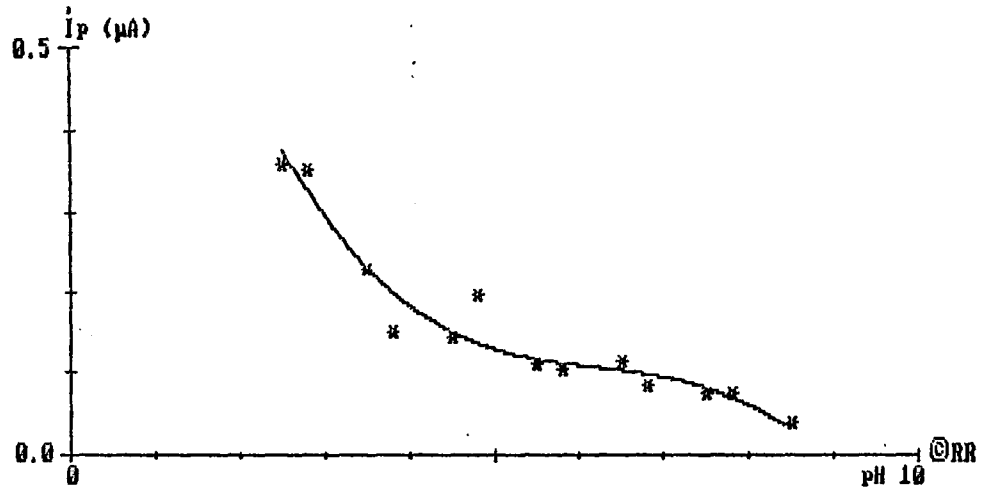
III- 3-4 3. Pik ile ilgili voltametrik sonuçlar

Pik akımı (i_p)nın potansiyel tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) ile değişimi, bütün pH ve konsantrasyonlar için tek tek incelenmiş, bu değişimlerin doğrusal olduğu görülmüştür. Potansiyel tarama hızı arttıkça akım fonksiyonu ($i_p/v^{1/2}$)nun sabit kaldığı görülmüştür (Şekil III-30). Bunlardan biri örnek olarak, Şekil III-30 da verilmiştir.



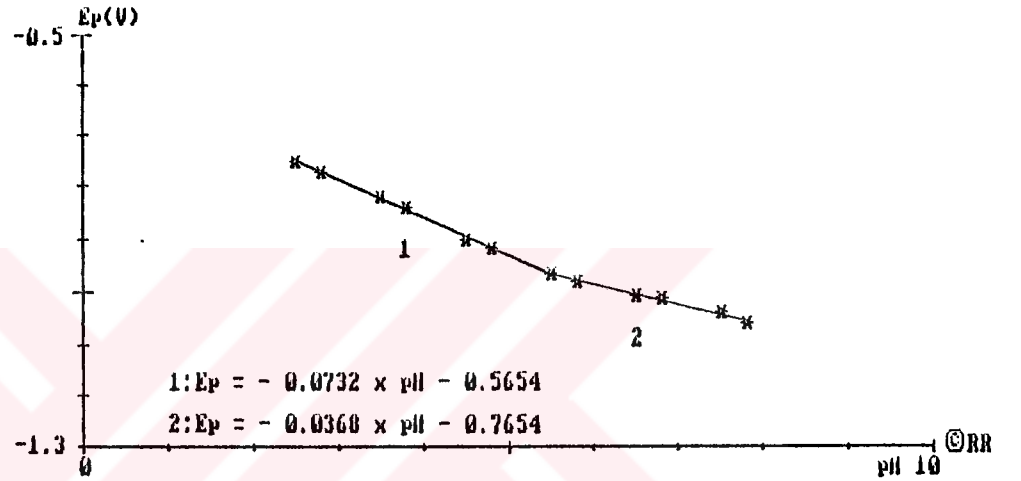
Şekil III-30. Hidroliz olmuş kükürtlü madde - 3. pikin pik akımının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi. Ortam: 36 cm³ MeOH+ 64 cm³ H₂O, [C]=C1, Tampon : B.R., pH:2.80.

Ayrıca pik akımının konsantrasyonla orantılı bir şekilde değiştiği bulunmuştur. Pik akımının pH ile değişimini gösterir grafik, Şekil III-31 de verilmiştir.



Şekil III-31. Hidroliz olmuş kükürtlü madde - 3. pikin pik akımının pH ile değişimi. Ortam: 36 cm³ MeOH+ 64 cm³ H₂O, [C]=C1, Tampon : B.R., v: 40mV/s.

Şekilden de görüldüğü gibi pik akımı; pH=2.50 - 5.50 arasında pH ile değişmekte, pH=5.50 - 6.50 arasında pH den bağımsız ve pH=6.50 den itibaren tekrar pH ile değişmektedir. Pikin pik potansiyelinin pH ile değişiminde, Şekil III-32 den de görüldüğü gibi farklı eğimlerde iki doğru elde edilmiştir. 1. Doğru pH=2.50 - 5.50 arasında olup, eğimi -0.073 ve 2. doğru ise pH=5.50 - 7.80 arasında olup, eğimi -0.037 dir.



Şekil III-32. Hidroliz olmuş kükürtlü madde - 3. pikin pik potansiyelinin pH ile değişimi. Ortam: 36 cm³ MeOH+64 cm³ H₂O, [C]=C1,Tampon: B.R., v: 80mV/s, Ref. e: d.k.e.

I-15 Denklemden faydalanarak, bu pike ait transfer katsayısı, α_n , değerleri hesaplanmıştır. Hesaplamalar C1 ortamında v=80 mV/s lik çalışmalar kullanılarak yapılmıştır. Bulunan değerler; pH=2.50 , 2.80 , 3.50, 4.50 , 4.80 ,5.80 ve 6.50 için 1.908, pH=3.80 için 1.590, pH=5.50 ve 6.80 için 2.300 civarındadır. Bu verilere göre, α_n değerlerinin çalışılan pH aralığı içinde sabit kaldığı söylenebilir.

pH= 8.80 den sonra 3. pikin pik potansiyeli daha negatif bir değere kayarak 4. ve 5. piklerle çakışmaktadır (Şekil III-20 a,b,c,d). Bu yüzden bu pikle ilgili pH=7.80 den sonraki çalışmalar incelenememiştir. Pik potansiyelinin, pH yükseldikçe ve potansiyel tarama hızı arttıkça daha negatif potansiyellere kaydığı görülmüştür.

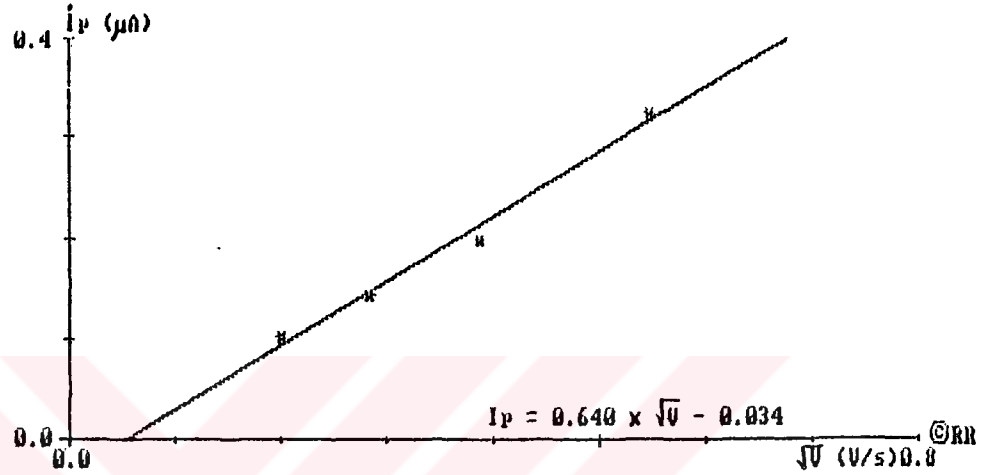
2. pikin pik potansiyelinde yapılan kulometrik çalışmadan sonra, bu 3.pikin de önemli bir şekilde azaldığı görülmüştür.

III. 3-5 4. Pik ile ilgili voltametrik sonuçlar

Bu pik pH=7.80'e kadar alınan tüm voltamogramlarda ortaya çıkmaktadır. Bu pH den sonra pikin, 5. pikle birleştiği ve bu iki pikin tek bir

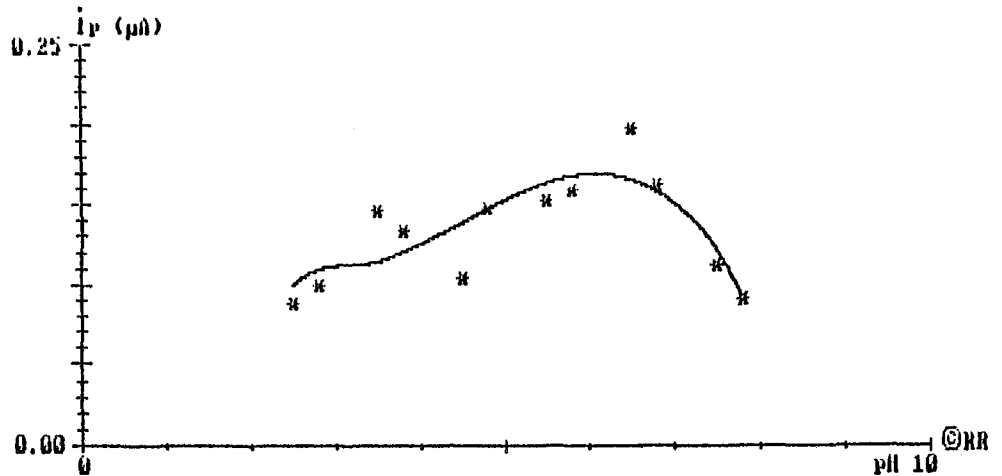
pik şeklinde ortaya çıktığı gözlenmiştir (Şekil III- 20 a,b,c,d).

Pik akımı (i_p) nın potansiyel tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) ile değişimi Şekil III-33 de verilmiştir.



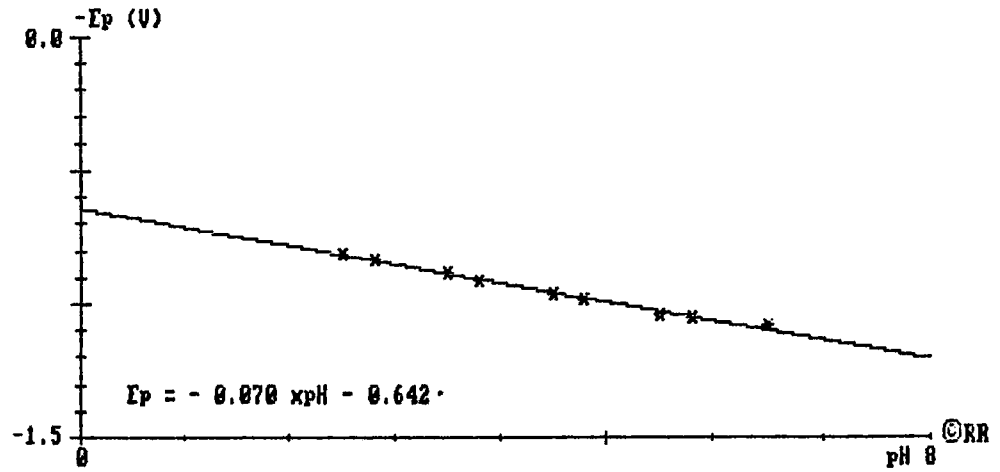
Şekil III-33. Hidroliz olmuş kükürtlü madde - 4. pikin pik akımının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi. Ortam: 36 cm³ MeOH+ 64 cm³ H₂O, [C]=C1, Tampon : B.R., pH:3.50.

Potansiyel tarama hızı arttıkça akım fonksiyonu ($i_p/v^{1/2}$) nun sabit kaldığı gözlenmiştir. Bu pikin pik akımının konsantrasyonla orantılı bir şekilde değiştiği bulunmuştur. Pik akımının pH ile değişimi Şekil III-34 de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi bu değişim, pH bağımlıdır.



Şekil III-34. Hidroliz olmuş kükürtlü madde - 4. pikin pik akımının pH ile değişimi. Ortam: 36 cm³ MeOH+ 64 cm³ H₂O, [C]=C1, Tampon : B.R., v: 80mV/s

Pikin pik potansiyelinin pH ile değişimi, Şekil III-35 te gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi bu değişimde, tek bir doğru elde edilmiştir. Doğrunun eğimi -0.070 dir.

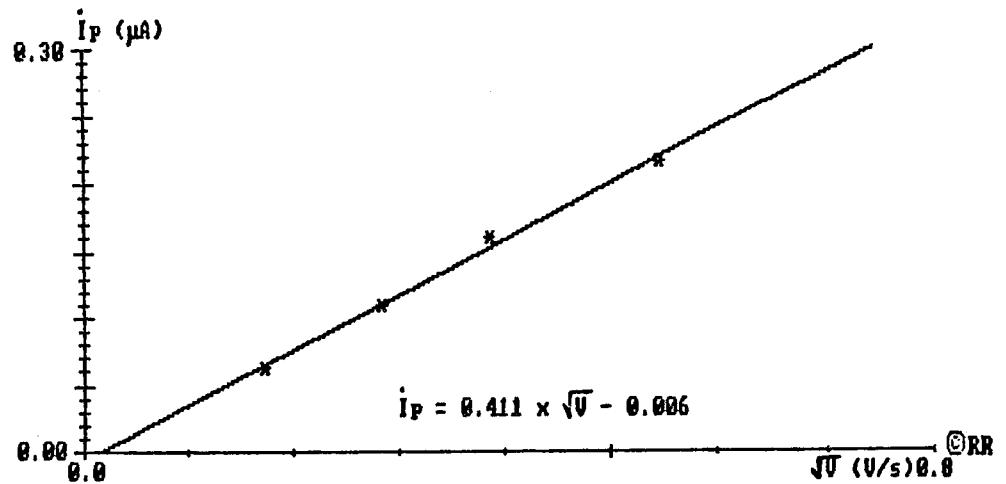


Şekil III-35. Hidroliz olmuş kükürtlü madde - 4. pikin pik potansiyelinin pH ile değişimi. Ortam: 36 cm³ MeOH+ 64 cm³ H₂O, [C]=C1, Tampon: B.R.,v: 150 mV/s, Ref.e.d.k.e.

Bu pikin 3. ve 5. piklerle birleşmesiyle ortaya çıkan birleşik pikin (Şekil III-20c,d,e) akım fonksiyonu ($i_p/v^{1/2}$) nun, potansiyel tarama hızı arttıkça daha da arttığı görülmüştür.

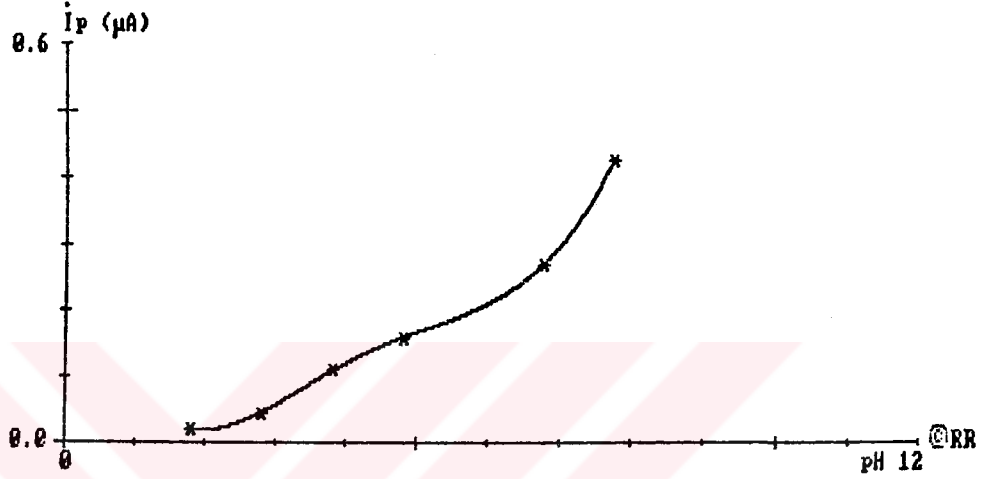
III- 3-6 5. Pik ile ilgili voltametrik sonuçlar

Pik akımı (i_p) nın potansiyel tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) ile değişimi Şekil III-36 da verilmiştir.



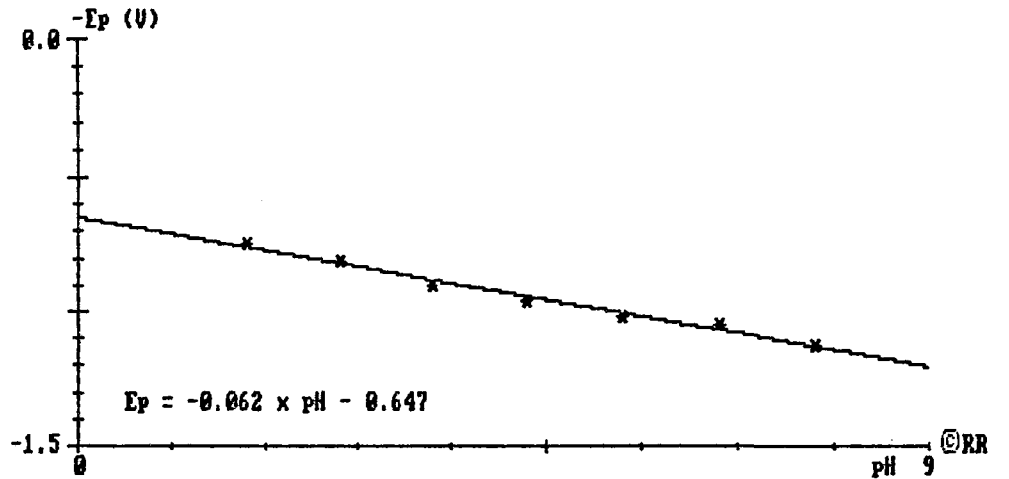
Şekil III-36. Hidroliz olmuş kükürtlü madde - 5. pikin pik akımının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi. Ortam: 36 cm³ MeOH+ 64 cm³ H₂O, [C]=C3, Tampon : B.R., pH:3.80.

Şekilden görüldüğü gibi bu değişim doğrusaldır. Potansiyel tarama hızı arttıkça akım fonksiyonu ($i_p/v^{1/2}$) nun sabit kaldığı bulunmuştur. Ayrıca pik akımının konsantrasyonla orantılı bir şekilde değiştiği görülmüştür. Pik akımının pH ile değişimi, Şekil III-37 de gösterilmiştir.



Şekil III-37. Hidroliz olmuş kükürtlü madde - 5. pikin pik akımının pH ile değişimi. Ortam: 36 cm³ MeOH+ 64 cm³ H₂O, [C]=C3, Tampon : B.R., v: 80mV/s

Şekilden de görüldüğü gibi bu değişim, tüm pH değerlerinde pH nin bir fonksiyonudur. Pikin pik potansiyelinin pH ile değişimi, Şekil III-38 de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi bu değişim doğrusaldır. Doğrunun eğiminin - 0.062 olduğu bulunmuştur.



Şekil III-38. Hidroliz olmuş kükürtlü madde - 5. pikin pik potansiyelinin pH ile değişimi. Ortam: 36 cm³ MeOH+ 64 cm³ H₂O, [C]=C3 Tampon : B.R., v: 30mV/s, Ref.e: Ag/AgCl.

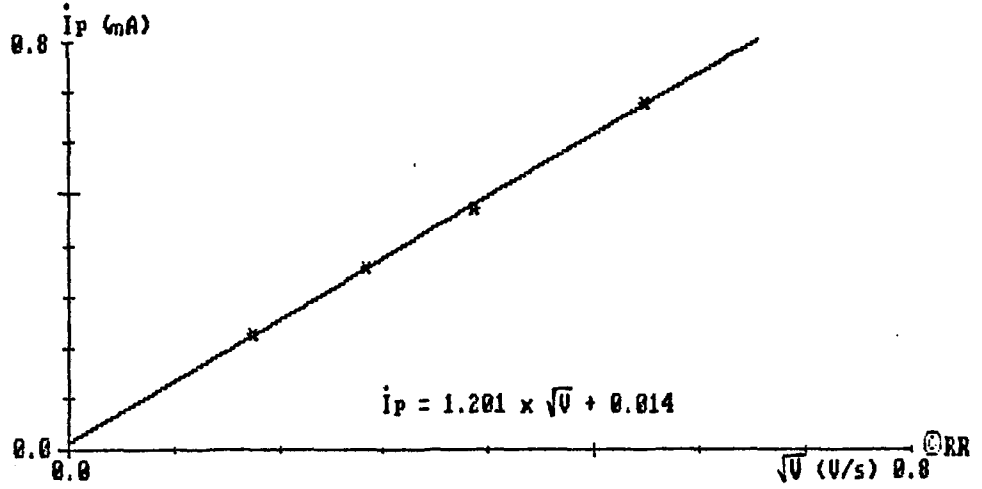
5. Pik, pH=6.80 e kadar tüm voltamogramlarda net bir şekilde gözlenirken pH=7.80 de bu pikin 4. pikle birleştiği ve pH=8.80 de ise 3. pik ile de birleşerek, 3+4+5 şeklinde tek bir pik olarak ortaya çıktığı görülmüştür. pH= 8.80 den itibaren bu 3+4+5 pikinin birleşik şeklinin, değişmediği görülmüştür (Şekil III-20 a,b,c,d,e,f). Bu 3+4+5 şeklindeki birleşmenin, potansiyel tarama hızı yüksek çalışmalarda daha çok meydana geldiği anlaşılmıştır.

3+4+5 şeklindeki birleşik pikin pik akımı (i_p) nın potansiyel tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) ile değişiminin doğrusal olduğu bulunmuştur. Potansiyel tarama hızı arttıkça akım fonksiyonu, ($i_p/v^{1/2}$) nun arttığı görülmüştür. Bu 3+4+5 birleşik pikinin pik potansiyelinin, pH ve potansiyel tarama hızı arttıkça daha negatif değerlere kaydığı bulunmuştur. Birleşik pikin pik potansiyelindeki bu kayma miktarının, pH birimi başına ($\Delta E_p/\Delta pH$) değişimi, -0.020 dir.

pH= 4.80-6.80 değerleri arasında alınan voltamogramlarda 5. pikten sonra çok küçük bir pik belirmektedir (Şekil III-20 c). Potansiyel tarama hızı arttıkça bu pikin pik potansiyelinin, daha negatif değerlere kaydığı görülmüştür.

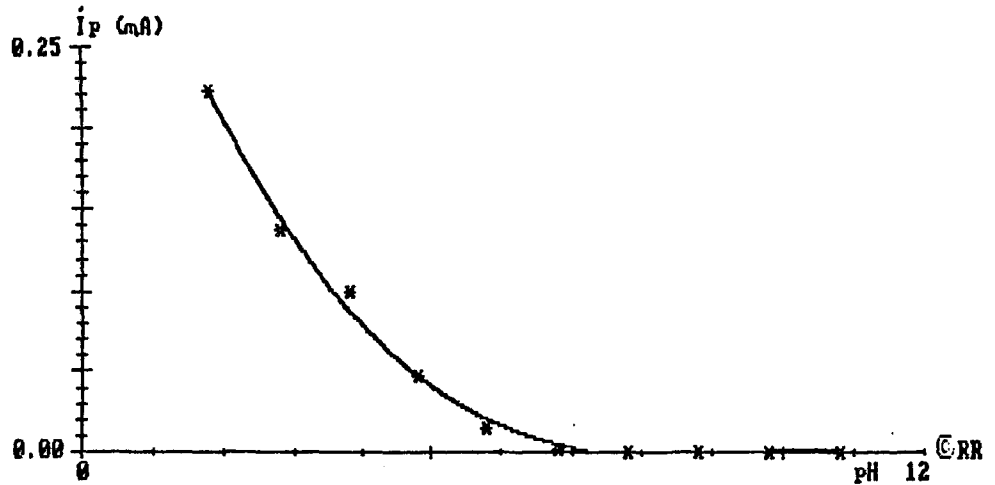
III. 3-7 6. Pik (En negatif pik) ile ilgili sonuçlar

a) Voltametrik sonuçlar: Hidroliz olmuş kükürtlü (Şekil I-1, IV. madde) ile yapılan çalışmalarda elde edilen en büyük pik, bu piktir. Özellikle düşük pH değerlerinde bu pikin verdiği akımın, diğer piklerin verdiği akımlara oranla 10-15 kat daha fazla olduğu bulunmuştur. Pikin verdiği akım miktarının, çalışılan maddenin konsantrasyonu ile orantılı bir şekilde değişmediği gözlenmiştir. Bu pikin pik akımı (i_p) nın, potansiyel tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) ile değişimi Şekil III-39 da verilmiştir.



Şekil III-39. Hidroliz olmuş kükürtlü madde - 6. pikin pik akımının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi. Ortam: 36 cm³ MeOH+ 64 cm³ H₂O, [C]=C3, Tampon : B.R., pH:1.80.

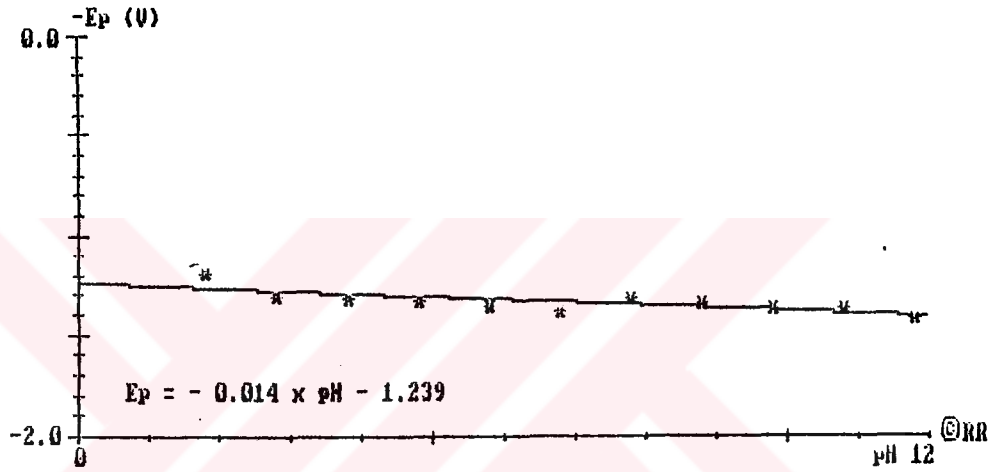
Şekilden de görüldüğü gibi bu değişim doğrusaldır. Potansiyel tarama hızı arttıkça akım fonksiyonu ($i_p/v^{1/2}$) nun sabit kaldığı görülmüştür. Pik akımının pH ile değişimi Şekil III-40 da gösterilmiştir.



Şekil III-40. Hidroliz olmuş kükürtlü madde - 6. pikin pik akımının pH ile değişimi. Ortam: 36 cm³ MeOH+ 64 cm³ H₂O, [C]=C3, Tampon : B.R., v: 30mV/s

Şekilden de görüldüğü gibi akım pH bağımlıdır. pH yükseldikçe akım

düşmekte ve yaklaşık olarak pH=7 den sonra sıfır olmaktadır. Bu pikin pik potansiyelinin pH ile değişimi, Şekil III-41 de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi bu değişimde eğim çok küçüktür. Eğer grafik ilk nokta alınmadan çizilirse, eğimin değeri daha da küçülecektir. Bu nedenle pik potansiyeli için, pH den bağımsızdır denilebilir.



Şekil III-41. Hidroliz olmuş kükürtlü madde - 6. pikin pik potansiyelinin pH ile değişimi. Ortam: 36 cm³ MeOH+ 64 cm³ H₂O, [C]=C3, Tampon : B.R., v: 80mV/s, Ref.e:Ag/AgCl.

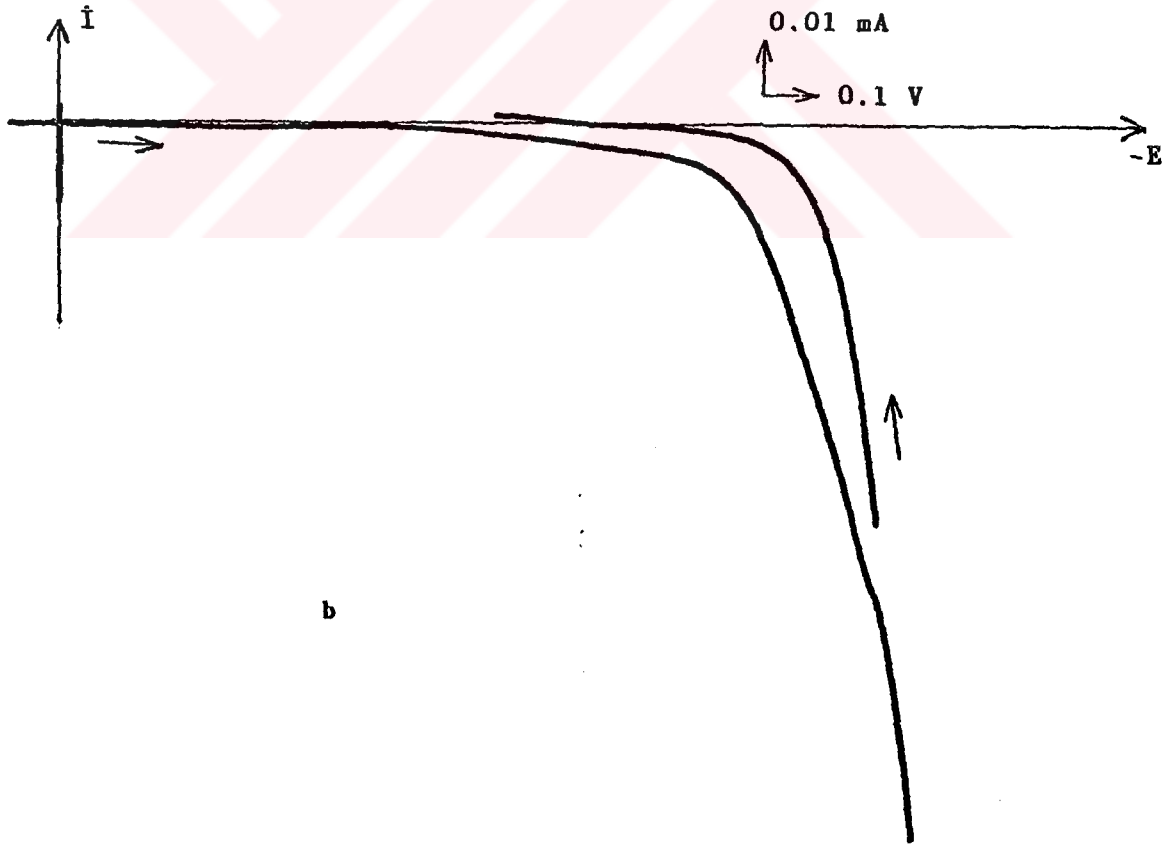
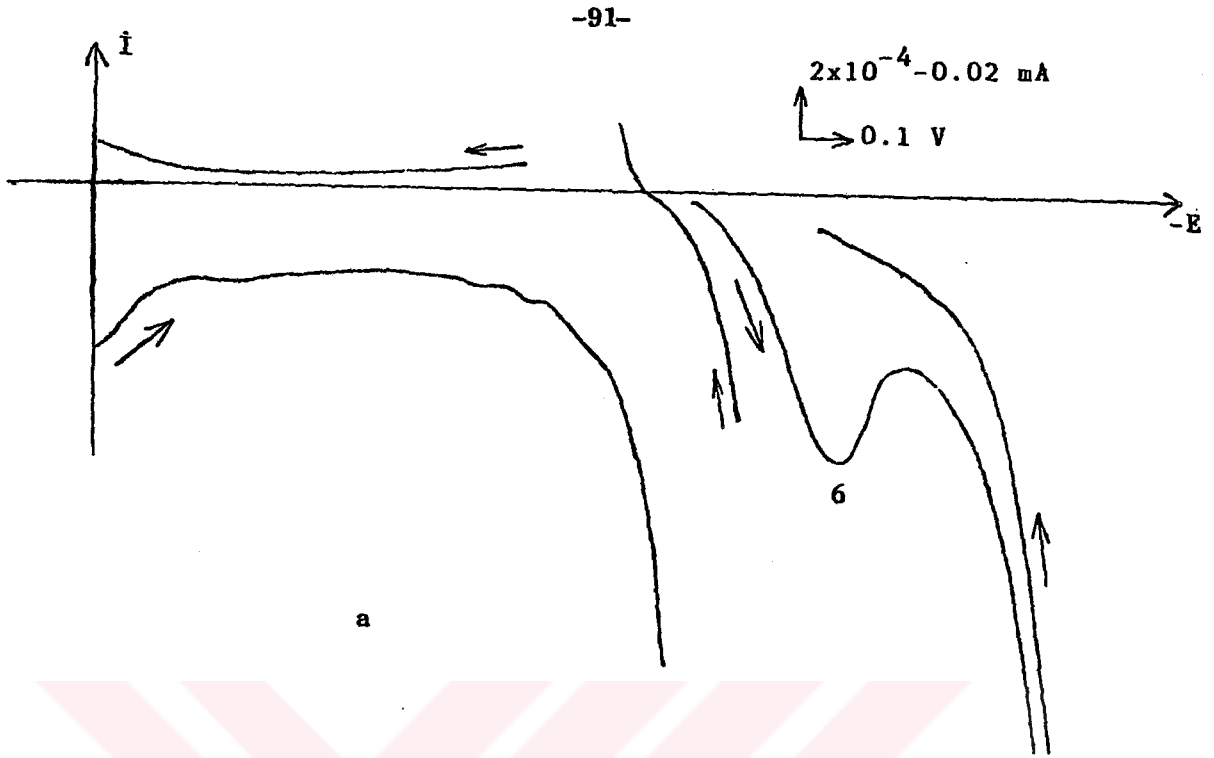
I-15 denklemini kullanarak çeşitli pH değerlerinde bu pike ait transfer katsayısı, α_n değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda Tablo III-9 da verilmiştir.

Tablo III-9. Hidroliz olmuş kükürtlü madde - 6. (en negatif) pike ait değişik pH değerlerinde hesaplanan transfer katsayısı, α_n değerleri.

pH	3.50	3.80	4.50	4.80	5.50	5.80	6.50	6.80	7.50	7.80	8.50	8.80
α_n	0.329	0.324	0.378	0.391	0.530	0.523	0.623	0.636	1.193	1.193	1.368	1.368

Potansiyel tarama hızı arttıkça 6. pikin pik potansiyelinin daha negatif değerlere kaydığı görülmüştür. Bu kayma miktarının tarama hızı on kat arttırıldığında, $30/\alpha n_a$ kadar olduğu bulunmuştur.

Bu pikin maddedeki yerini belirlemek amacıyla pikin pik potansiyeline karşılık gelen potansiyelde, ($E_p = -1380$ mV), pH=3.80 de potansiyel kontrollü elektroliz çalışması yapılmıştır. Elektroliz çözeltisinin konsantrasyonu 9.76×10^{-5} M olup, ortam voltamogramların çizildiği ortamlarla aynıdır. Elektroliz çözeltisinin hacmi 27 cm^3 dür. Referans elektrot olarak Ag/AgCl referans elektrodu kullanılmıştır. Elektroliz işlemi toplam 9 saat sürmüştür. Elektroliz ilerledikçe, pikin pik potansiyeli daha da negatif değerlere kaymış ve elektroliz sonunda $E_p = -1480$ mV olmuştur. Elektroliz işleminin hemen öncesinde ve sonrasında, elektroliz çözeltisine ait voltamogramlar alınmıştır. Şekil III-42 de, bu voltamogramlardan birer tane verilmiştir.



Şekil III-42. Hidroliz olmuş kükürtlü madde - 6. pikin pik potansiyeli ($E_p = -1380$ mV) değeri-
 rinde yapılan kulometrik çalışmada, a) Elektroliz öncesi b) Elektroliz sonrasına ait volta-
 mogramlar. Ortam: $36 \text{ cm}^3 \text{ MeOH} + 64 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$, $[C]: 9.76 \times 10^{-5} \text{ M}$, Tampon: B.R., $v: 80$
 mV/s, pH: 3.80, Ref. e: Ag/AgCl.

Elektroliz sırasında devreden geçen yük miktarı ölçülerek, $Q = 2,568$ Kulomb hesaplanmıştır. Bu değer aşağıdaki denklemde yerine konularak, n

$$m = \frac{A}{n} \times \frac{Q}{F}$$

$$8.099 \times 10^{-4} = \frac{307.377}{n} \times \frac{0.2.568}{96485}$$

$$n = 10.101$$

bulunmuştur. Burada m = elektroliz edilen maddenin 27 cm^3 içindeki gram miktarı, A = maddenin mol tartısı, F =Faraday sabiti'dir.

Elektroliz işleminden hemen sonra, elektroliz çözeltisinden bir miktar alarak bunun üzerine Nessler reaktifi damlatılmıştır. Ancak herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir.

Tablo III-10. Hidroliz olmuş kükürtlü madde ile ilgili, $i_p - v^{1/2}$ grafiklerine ait sayısal değerler

Şekil No	[C]	pH	Potansiyel tarama hızı $\sqrt{v}$ (V/s)				
			0.173	0.200	0.283	0.387	0.548
III-22	C2	7.50	–	0.138 μA	0.212 μA	0.365 μA	0.535 μA
III-25	C2	6.80	–	0.540 μA	1.136 μA	2.140 μA	3.295 μA
III-30	C1	2.80	–	0.354 μA	0.762 μA	1.200 μA	1.900 μA
III-33	C1	3.50	–	0.103 μA	0.144 μA	0.200 μA	0.325 μA
III-36	C3	3.80	0.062 μA	–	0.110 μA	0.160 μA	0.215 μA
III-39	C3	1.80	0.225 mA	–	0.354 mA	0.473 mA	0.676 mA

Tablo III-11: Hidroliz olmuş kükürtlü madde ile ilgili, İp-pH grafiklerine ait sayısal değerler

pH	Şekil No: III - 23 v : 0.080 [C] : C3	Şekil No: III- 26 v : 0.080 [C] : C2	Şekil No: III-31 v : 0.040 [C] : C1	Şekil No: III-34 v : 0.080 [C] : C1	Şekil No: III-37 v : 0.080 [C] : C3	Şekil No: III-40 v : 0.030 [C] : C3
1.30	—	—	—	—	—	—
1.80	—	—	—	—	0.020 x μ A	0.222 mA
2.50	—	1.576 μ A	0.361 μ A	0.088 μ A	—	—
2.80	0.084 μ A	1.717 μ A	0.354 μ A	0.100 μ A	0.042 μ A	0.138 mA
3.50	—	1.575 μ A	0.228 μ A	0.147 μ A	—	—
3.80	0.084 μ A	1.673 μ A	0.150 μ A	0.134 μ A	0.110 μ A	0.099 mA
4.50	—	1.876 μ A	0.143 μ A	0.105 μ A	—	—
4.80	0.158 μ A	1.791 μ A	0.197 μ A	0.148 μ A	0.158 μ A	0.048 mA
5.50	—	1.583 μ A	0.110 μ A	0.154 μ A	—	—
5.80	0.304 μ A	1.393 μ A	0.103 μ A	0.160 μ A	—	0.014 mA
6.50	—	1.167 μ A	0.113 μ A	0.197 μ A	—	—
6.80	0.234 μ A	1.203 μ A	0.084 μ A	0.164 μ A	0.270 μ A	0.0228 mA
7.50	—	0.900 μ A	0.075 μ A	0.112 μ A	—	—
7.80	—	0.953 μ A	0.074 μ A	0.092 μ A	0.425 μ A	0.554 μ A
8.50	—	0.842 μ A	0.038 μ A	—	—	—
8.80	0.286 μ A	0.820 μ A	—	—	—	0.441 μ A
9.50	—	—	—	—	—	—
9.80	0.270 μ A	—	—	—	—	0.320 μ A
10.50	—	—	—	—	—	—
10.80	0.226 μ A	—	—	—	—	0.257 μ A
11.50	—	—	—	—	—	—
11.80	—	—	—	—	—	—
12.50	—	—	—	—	—	—

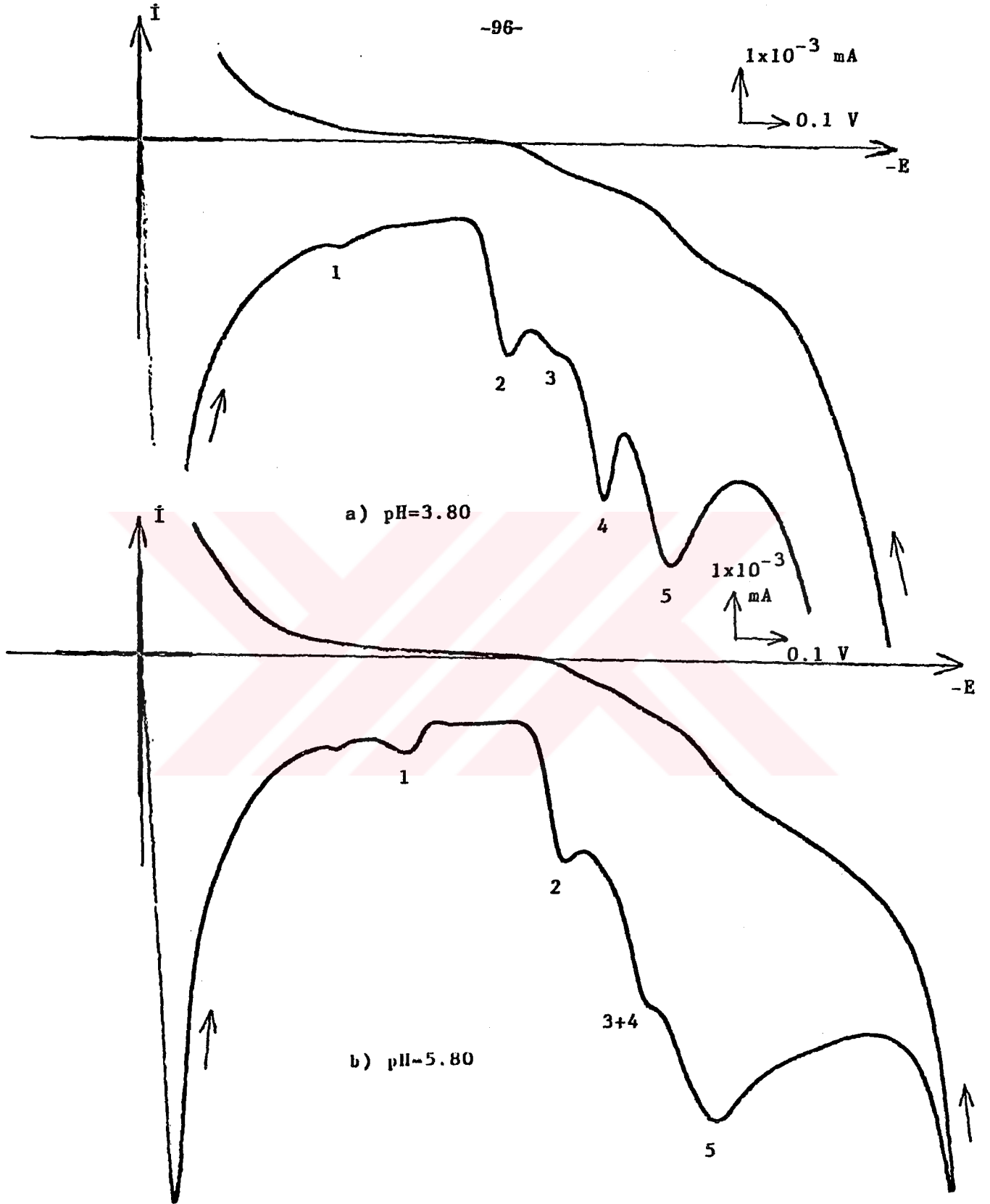
Tablo III-12: Hidroliz olmuş kükürtlü madde ile ilgili, **Ep-pH** grafiklerine ait sayısal değerler

pH	Şekil No: III-24 $v : 0.300 \text{ (V/s)}$ [C] : C3	Şekil No: III-27 $v : 0.080 \text{ (V/s)}$ [C] : C1	Şekil No: III-32 $v : 0.080 \text{ (V/s)}$ [C] : C1	Şekil No: III-35 $v : 0.150 \text{ (V/s)}$ [C] : C1	Şekil No: III-38 $v : 0.030 \text{ (V/s)}$ [C] : C3	Şekil No: III-41 $v : 0.080 \text{ (V/s)}$ [C] : C3
1.30	-	-	-	-	-	-
1.80	-	-	-	-	- 0.745 volt	- 1.185 volt
2.50	-	- 0.635 volt	- 0.750 volt	- 0.815 volt	-	-
2.80	- 0.300 volt	- 0.645 volt	- 0.770 volt	- 0.830 volt	- 0.810 volt	- 1.305 volt
3.50	-	- 0.695 volt	- 0.820 volt	- 0.885 volt	-	-
3.80	- 0.370 volt	- 0.710 volt	- 0.840 volt	- 0.910 volt	- 0.900 volt	- 1.315 volt
4.50	-	- 0.755 volt	- 0.900 volt	- 0.965 volt	-	-
4.80	- 0.425 volt	- 0.775 volt	- 0.920 volt	- 0.980 volt	- 0.965 volt	- 1.330 volt
5.50	-	- 0.835 volt	- 0.965 volt	- 1.040 volt	-	-
5.80	- 0.495 volt	- 0.845 volt	- 0.980 volt	- 1.050 volt	- 1.015 volt	- 1.365 volt
6.50	-	- 0.880 volt	- 1.005 volt	- 1.080 volt	-	-
6.80	- 0.545 volt	- 0.895 volt	- 1.015 volt	-	- 1.050	- 1.380 volt
7.50	-	- 0.940 volt	- 1.040 volt	-	-	-
7.80	- 0.580 volt	- 0.945 volt	- 1.060 volt	-	- 1.125	- 1.315 volt
8.50	-	- 1.000 volt	-	-	-	-
8.80	- 0.630 volt	- 1.025 volt	-	-	-	- 1.340 volt
9.50	-	-	-	-	-	-
9.80	- 0.680 volt	-	-	-	-	- 1.370 volt
10.50	-	-	-	-	-	-
10.80	- 0.670 volt	-	-	-	-	- 1.375 volt
11.50	-	-	-	-	-	-
11.80	-	-	-	-	-	- 1.420 volt
12.50	-	-	-	-	-	-

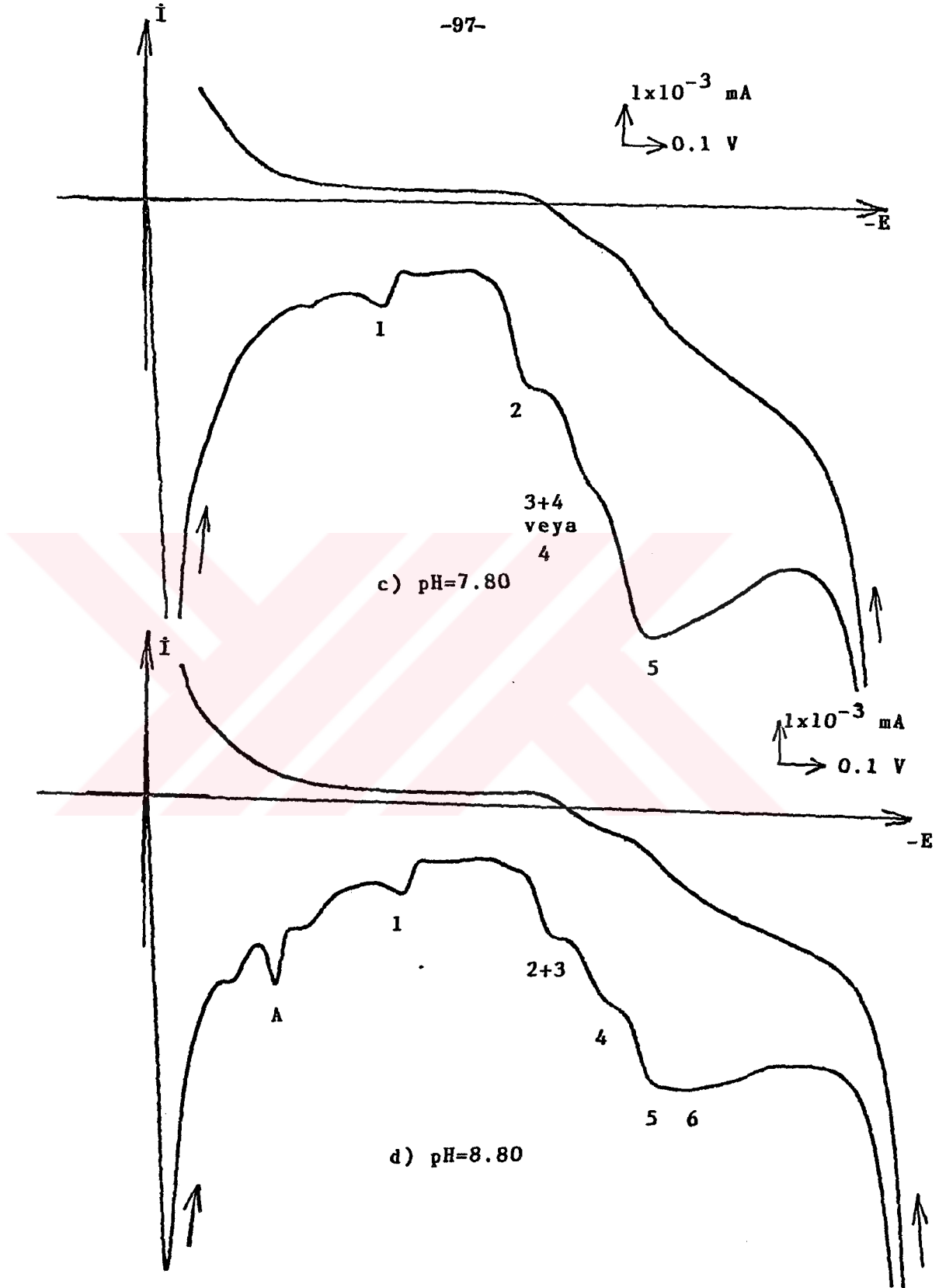
III.4. Hidroliz Olmamış Kükürtlü, (Şekil I-1, III. Madde) ile İlgili Voltametrik Çalışmalar

Çalışmalar 0-(-2000) mV potansiyel değerleri arasında yapılmış olup bu bölgede önce katodik ve sonra da anodik bir şekilde potansiyel taraması yapılmıştır. Potansiyel tarama çalışmalarında doymuş kalomel elektrodu (d.k.e.), kulometrik çalışmalarda ise Ag/AgCl referans elektrodu kullanılmıştır. Potansiyel tarama hızları; 30 mV/s, 80 mV/s, 150 mV/s, 300 mV/s ve 400 mV/s şeklindedir. Bu maddenin sulu ortamda hidroliz olması sebebiyle çalışmalar, %100 metanol (MeOH) çözücü ortamında gerçekleştirilmiştir. Tampon sistemi olarak, 0.04 M CH_3COOH + 0.04 M H_3BO_3 den oluşmuş, Britton-Robinson tamponu kullanılmıştır. %100 metanol ortamında yapılan bu çalışmalarda, pH ayarlaması sırasında kullanılan NaOH sebebiyle Na_3PO_4 çökmesi gözlenmiştir. Bu nedenle B.R. tamponunun, sadece bu madde ile ilgili çalışmalarda, H_3PO_4 bileşeni kullanılmamıştır. Bu yüzden bu ortamdaki çalışmalarda, alınan her voltamogramdan sonra, çözeltinin pH si ölçülerek bir değişiklik olup olmadığı kontrol edilmiştir. Bu kontrollerde herhangi bir değişiklikle karşılaşılmamıştır. Bu madde ile ilgili çalışmalar üç farklı konsantrasyon içinde gerçekleştirilmiştir. Bunlar; C1: 3.179×10^{-5} M, C2: 4.769×10^{-5} M, C3: 1.0597×10^{-4} M şeklindedir.

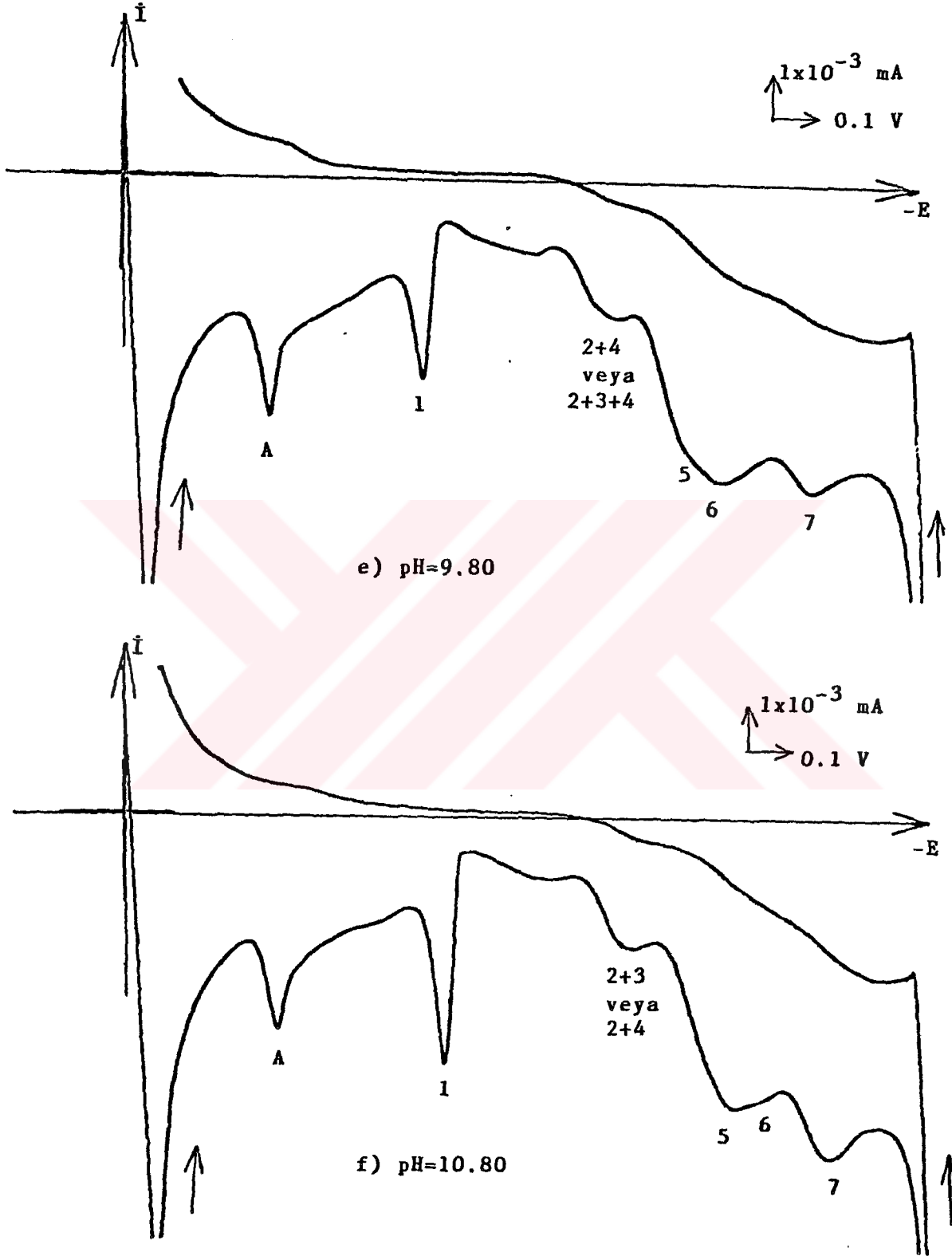
Bu madde ile ilgili olarak yapılan çalışmalardan alınan voltamogramlarda, katodik bölgede farklı büyüklüklerde 7 tane pik görülürken anodik bölgede pike rastlanmamıştır. Bu piklerin görüldüğü voltamogramlardan bazıları, Şekil III-43 de gösterilmiştir. Voltamogram üzerinde ortaya çıkan çeşitli büyüklüklerdeki bu piklerle ilgili gözlemler, aşağıda pik sırasına göre verilmiştir. Bu madde ile ilgili olarak çizilen grafiklere ait sayısal değerler, 6. pikten sonra tablolar halinde verilmiştir. pH=9.80 den itibaren gözlenen 7. pikle ilgili olarak, herhangi bir hesaplama yapılmamıştır.



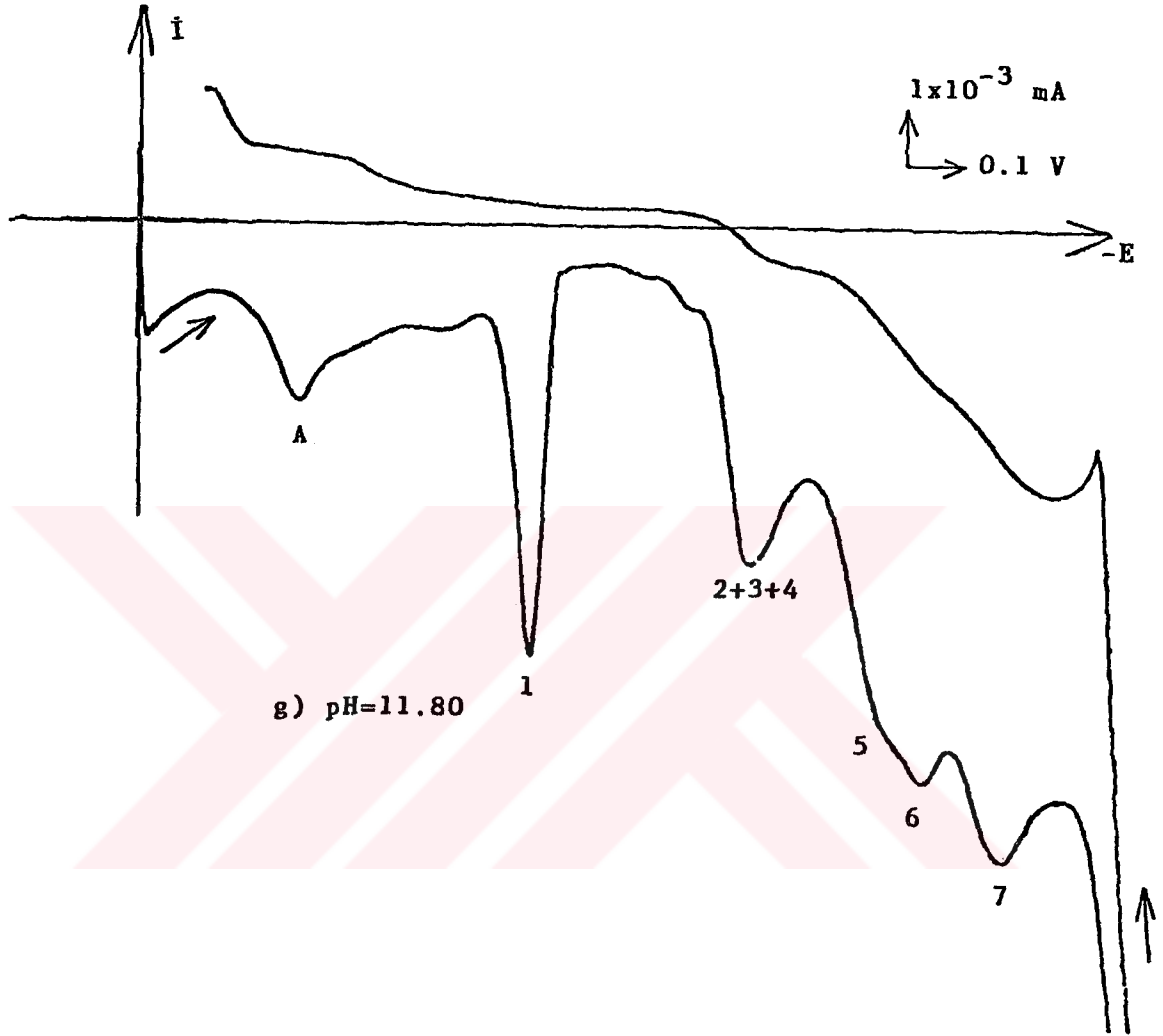
Şekil III-43. Hidroliz olmamış kükürtlü madde ile ilgili değişik pH değerlerinde alınan voltamogramlar Ortam: %100 MeOH+ 64 cm³ H₂O, [C]: C3, Tampon: B.R., v: 80 mV/s, Ref. e: d.k.e.



Şekil III-43. Hidroliz olmamış kükürtlü madde ile ilgili değişik pH değerlerinde alınan volta-
mogramlar Ortam: %100 MeOH+ 64 cm³ H₂O, [C]: C3, Tampon: B.R., v: 80 mV/s,
Ref. e: d.k.e.



Şekil III-43. Hidroliz olmamış kükürtlü madde ile ilgili değişik pH değerlerinde alınan voltamogramlar. Ortam: %100 MeOH+ 64 cm³ H₂O, [C]: C3, Tampon: B.R., v: 80 mV/s, Ref. e:d.k.e.

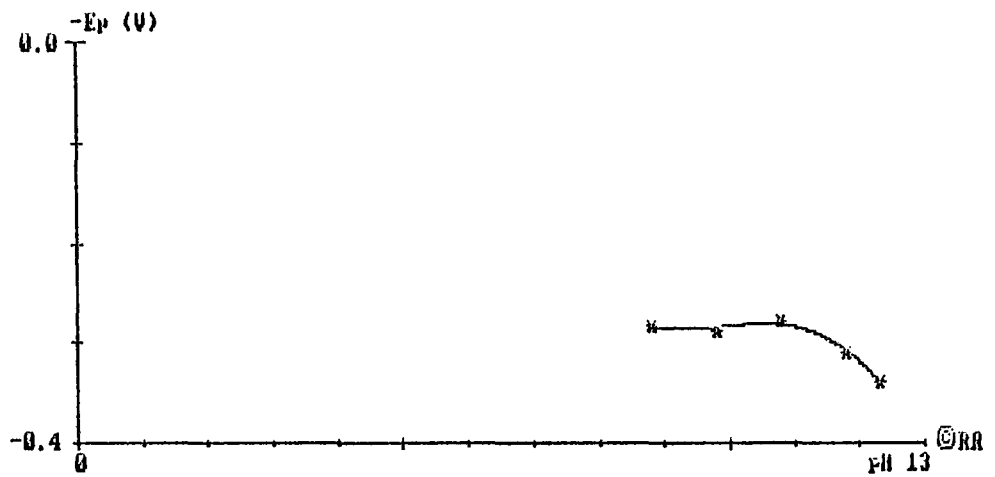


Şekil III-43. Hidroliz olmamış kükürtlü madde ile ilgili değişik pH değerlerinde alınan voltamogramlar. Ortam: %100 MeOH+ 64 cm³ H₂O, [C]: C3, Tampon: B.R., v: 80 mV/s, Ref. e: d.k.e.

III. 4-1 A piki ile ilgili voltametrik sonuçlar

pH= 8.80 den itibaren 1. pikin daha pozitifinde yeni bir pik belirlemektedir (Şekil III-43 d,e,f,g). Bu pik düşük konsantrasyonlu çalışmalarda pH=6.80 den itibaren, sadece potansiyel tarama hızı yüksek çalışmalarda gözlenmiştir. Buradan itibaren bu pik A piki şeklinde adlandırılmıştır. Şekilde verilen voltamogramlardan da görüldüğü gibi, A piki 1. pike eşlik etmektedir ve pH=9.80 de A pikinin pik yüksekliği ile 1. pikin pik yüksekliği eşit olmaktadır. A pikinin pik yüksekliği pH=8.80 den itibaren pH yükseldikçe yükselerek, pH= 10.80 de maksimum bir düzeye çıkmaktadır. Bu pH den itibaren pH yükseldikçe düşmekte ve pH=12.30 da hemen hemen sıfıra inmektedir. Bu pikin pik akımının konsantrasyonla doğrusal bir şekilde değiştiği gözlenmiştir.

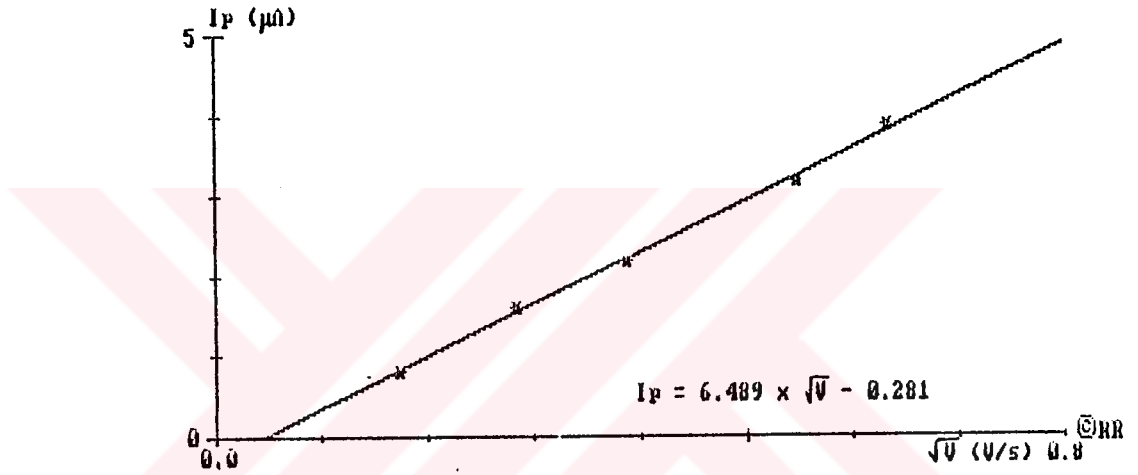
Bu A pikinin pik potansiyelinin pH ile değişimi Şekil III-44 de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi A pikinin pik potansiyeli pH=8.80 - 10.80 değerleri arasında pH den bağımsız, bundan sonraki pH değerlerinde ise pH ile değişmektedir. Bu pikin pik potansiyelinin, potansiyel tarama hızı arttıkça daha negatif potansiyellere kaydığı gözlenmiştir.



Şekil III-44. Hidroliz olmamış kükürtlü madde - A. pikinin pik potansiyelinin pH ile değişimi. Ortam: %100 MeOH [C]=C3, Tampon : B.R., v: 80mV/s, Ref. e.: d.k.e.

III.4-2 1. Pik ile ilgili voltametrik sonuçlar

Şekil III-43 de verilen voltamogramlardan da görüldüğü gibi, bu pik düşük pH değerlerinde bir iz şeklinde iken, pH yükseldikçe daha da belirginleşmektedir. Bu pikin pik akımı (i_p)nın, potansiyel tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) ile değişimi, Şekil III-45 de verilmiştir.



Şekil III-45. Hidroliz olmamış kükürtlü madde - 1. pikin pik akımının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi. Ortam: %100 MeOH [C]₁=C₂ Tampon : B.R., pH:9.80.

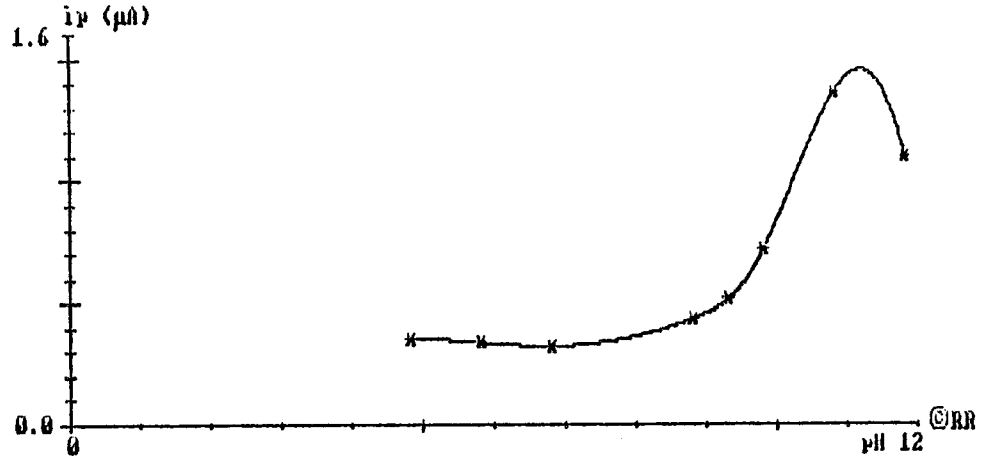
Şekilden de görüldüğü gibi bu değişim doğrusal olup, potansiyel tarama hızı arttıkça akım fonksiyonu, ($i_p/v^{1/2}$) nun sabit kaldığı bulunmuştur. Pikin pik akımının konsantrasyonla değişimi, Şekil III-46 da ve pik akımının pH ile değişimi de Şekil III-47 de gösterilmiştir.



Şekil III-46. Hidroliz olmamış kükürtlü madde - 1. pikin pik akımının konsantrasyonla değişimi. Ortam: %100 MeOH , Tampon : B.R., v: 80mV/s, pH:11.80.

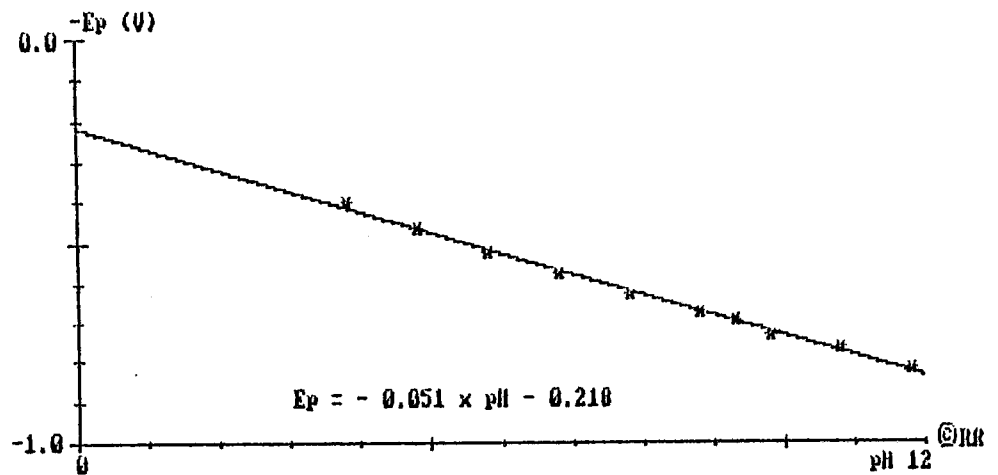
Tablo III-13. Hidroliz olmamış kükürtlü madde - 1. pikin pik akımının konsantrasyonla değişimi. Ortam: %100 MeOH , Tampon : B.R., v: 80mV/s, pH:11.80.

	[C] M	Pik Akımı
1	0.3179×10^{-4}	0.665 μA
2	0.4769×10^{-4}	1.360 μA
3	1.0597×10^{-4}	1.475 μA



Şekil III-47 Hidroliz olmamış kükürtlü madde - 1. pikin pik akımının pH ile değişimi. Ortam: %100 MeOH $[C]=C_1$, Tampon : B.R., v : 80mV/s

Şekil III-47 den de görüldüğü gibi akım $pH=4.80-6.80$ değerleri arasında pH den bağımsız, diğer pH değerlerinde ise pH ile değişmektedir. Pikin pik potansiyelinin pH ile değişimi Şekil III-48 de gösterilmiştir. Pik potansiyeli değerlerinin, pH ve potansiyel tarama hızı arttıkça daha negatif potansiyellere kaydıkları görülmüştür.



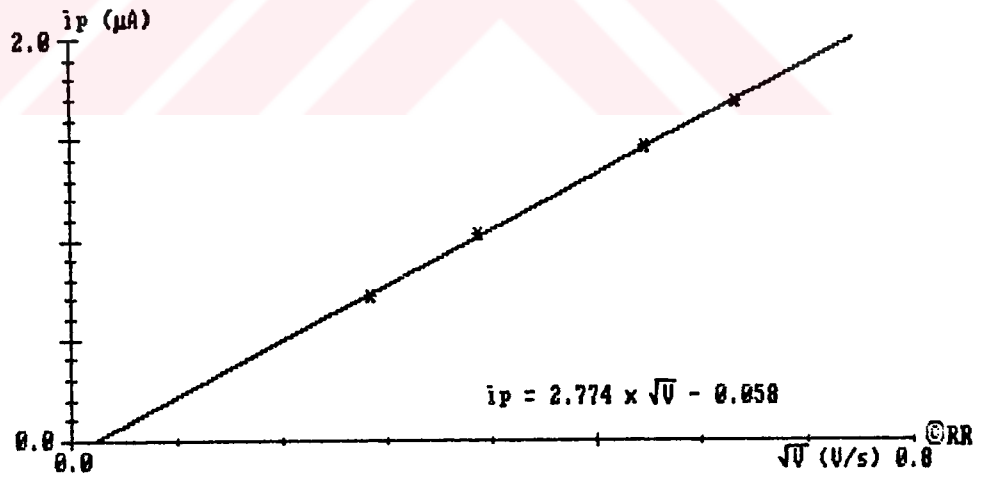
Şekil III-48. Hidroliz olmamış kükürtlü madde - 1. pikin pik potansiyelinin pH ile değişimi. Ortam: %100 MeOH, $[C]=C_1$, Tampon: B.R., v : 80 mV/s, Ref. e: d.k.e.

Şekilden de görüldüğü gibi pik potansiyelinin pH ile değişiminde bir doğru elde edilmiştir ve bu doğrunun eğimi - 0.051 bulunmuştur.

III. 4-3 2. Pik ile ilgili sonuçlar

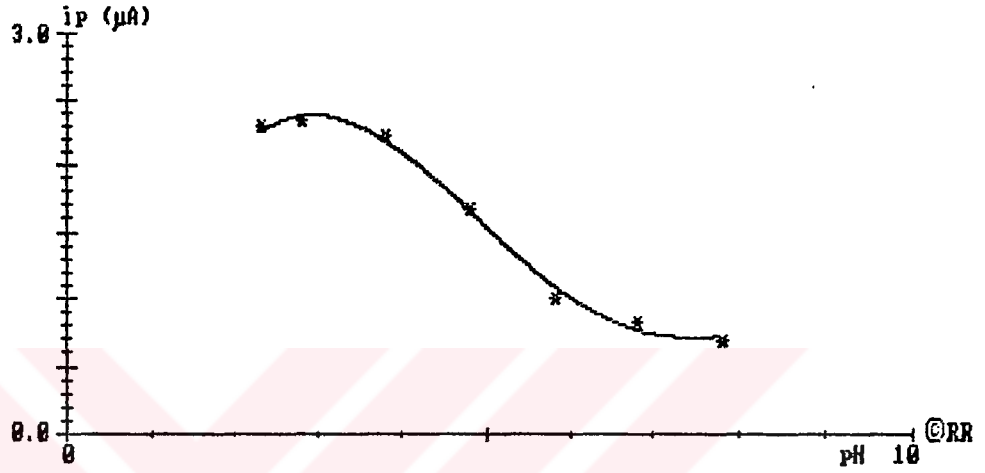
a) Voltametrik sonuçlar: Şekil III- 43 a.,b. de verilen voltamogramlardan da görüldüğü gibi bu pik, pH =9.80 e kadar ki voltamogramlarda net bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Bu pikin pik potansiyeli pH= 9.80-12.30 değerleri arasında 4. pikin pik potansiyeli ile çakışmaktadır (Şekil III-43 a,b,c,d,e,f,g). Dolayısıyla 2. pik pH=9.80-12,30 arasında 2+3+4 birleşik piki şeklinde ortaya çıkmaktadır. Bu birleşme olayına düşük konsantrasyon ortamlarında, potansiyel tarama hızı yüksek çalışmalarda rastlanmıştır.

2. Pikin pik akımı (i_p) nın, potansiyel tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) ile değişimi, Şekil III-49 da verilmiştir.



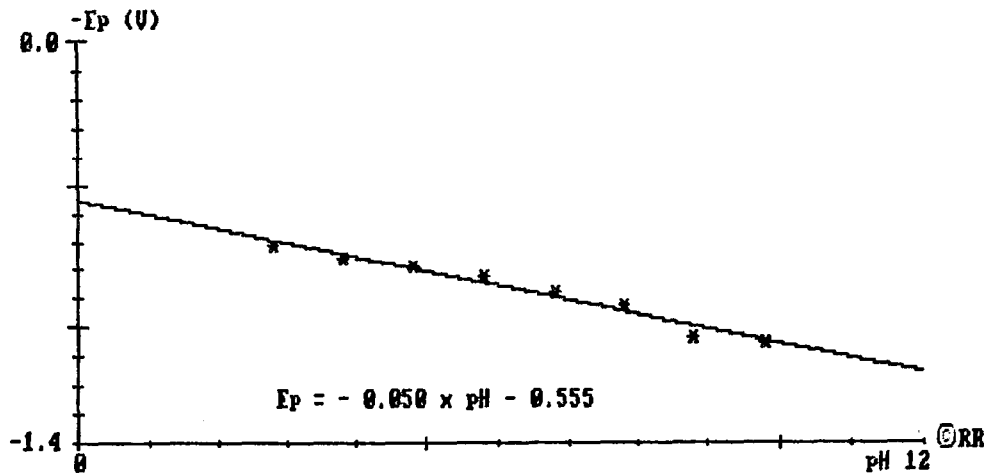
Şekil III-49. Hidroliz olmamış kükürtlü madde- 2. pikin pik akımının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi. Ortam: %100 MeOH, [C]=C2, Tampon : B.R., pH: 6.80.

Şekilden de görüldüğü gibi bu değişim doğrusaldır. Pik akımının pH ile değişimi, Şekil III-50 de gösterilmiştir.



Şekil III-50. Hidroliz olmamış kükürtlü madde - 2. pikin pik akımının pH ile değişimi.
Ortam: %100 MeOH [C]=C1, Tampon : B.R., v : 400 mV/s

Buradan da görüldüğü gibi akım pH'e bağlı olarak değişmektedir. Pik potansiyelinin pH ile değişimi, Şekil III-51 de verilmiştir.



Şekil III-51. Hidroliz olmamış kükürtlü madde- 2. pikin pik potansiyelinin pH ile değişimi.
Ortam: %100 MeOH [C]=C2, Tampon : B.R., v: 300 mV/s, Ref.e.: d.k.e.

Şekilden de görüldüğü gibi bu değişim, tek eğimli bir doğru şeklinde olup, eğim -0.050 dir.

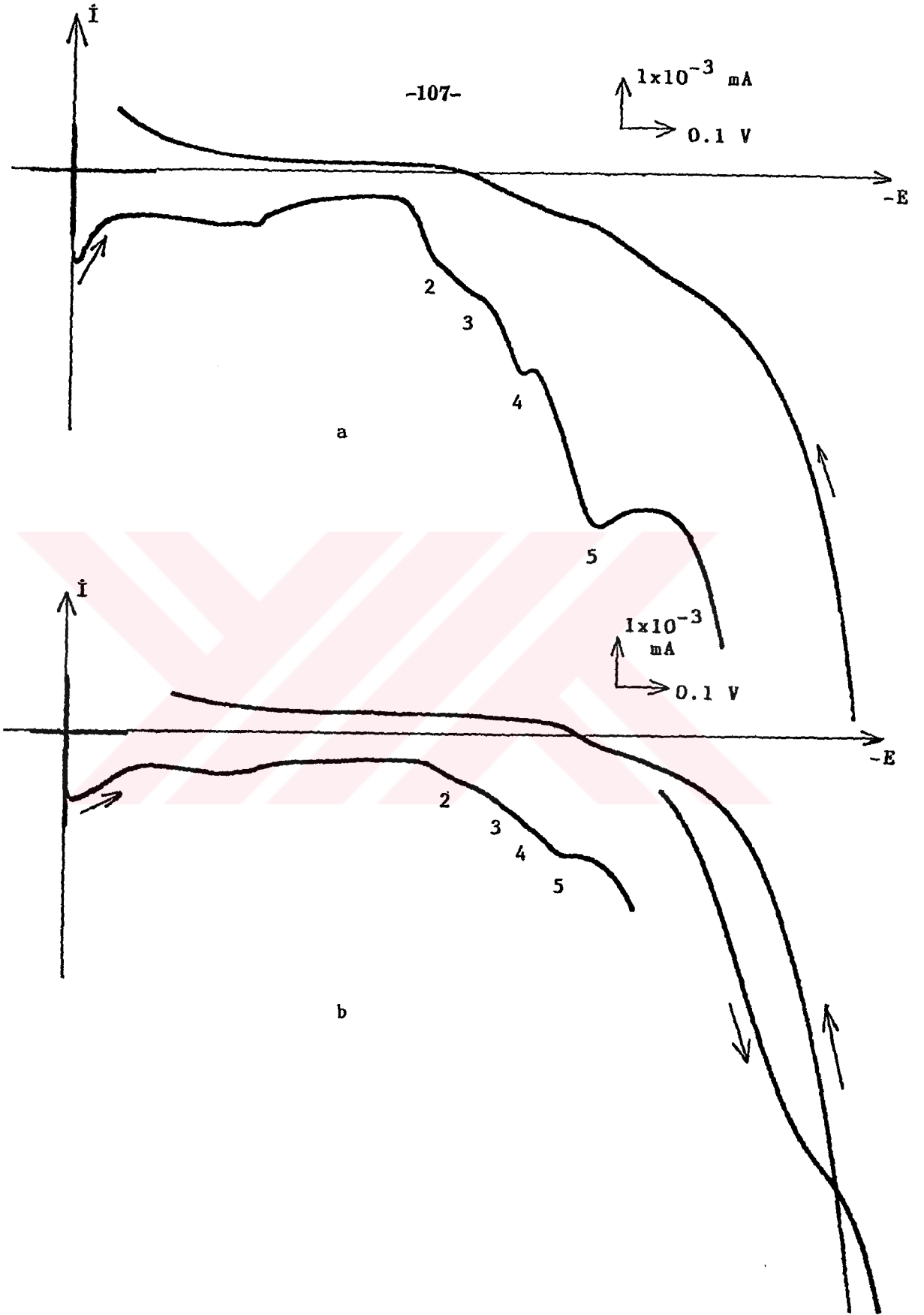
I-15 Denkleminde faydalanarak bu pik ile ilgili çeşitli pH değerlerinde transfer katsayısı, α_n , değerleri hesaplanmıştır. Bulunan değerler Tablo III-14 de verilmiştir.

Tablo III-14. Hidroliz olmamış kükürtlü madde - 2. pike ait değişik pH değerlerinde hesaplanan transfer katsayısı, α_n , değerleri

2. Pik	2. Pik	2. Pik	2. Pik	2. Pik	2.+3. Birleşik Pik	2.+3. Birleşik Pik	2.+3.+4. Birleşik Pik	2.+3.+4. Birleşik Pik
2.80	3.80	4.80	5.80	6.80	7.80	8.80	10.80	11.80
1.232	1.476	1.590	1.590	1.549	1.232	1.363	0.910	0.989

Potansiyel tarama hızı arttıkça 2. pikin pik potansiyelinin daha negatif değerlere kaydığı bulunmuştur. Bu kayma miktarının $30/\alpha_n$ kadar olduğu belirlenmiştir.

Bu 2. pikin maddedeki yerini belirlemek amacıyla pikin pik potansiyeline karşılık gelen potansiyelde, pH=3.80 de potansiyel kontrollü elektroliz yapılmıştır. Elektroliz, -705 mV da yapılmıştır. Referans elektrot, Ag/AgCl elektrodudur. Elektroliz çözeltisinin konsantrasyonu 1.255×10^{-4} M olup, hacmi 32.3 cm³ tür. Toplam elektroliz süresi 4 saat 5 dakikadır. Elektroliz süresince bu pikin potansiyelinin daha negatif potansiyellere kaydığı ve pH nin de sürekli yükseldiği gözlenmiştir. Elektroliz çözeltisinin, elektroliz öncesinde ve elektroliz sonunda voltamogramları alınmıştır. Bu voltamogramlardan birer tanesi Şekil III-52 de verilmiştir.



Şekil III-52. Hidroliz olmamış kükürtlü madde - 2. pikin pik potansiyeli (-705 mV) nde yapılan kulometrik çalışmada a) elektroliz öncesi b) elektroliz sonu alınan voltamogramlar. Ortam: %100 MeOH, [C]: Tampon: B.R., v: 80 mV/s, pH:3.80, Ref. e: Ag/AgCl

Elektroliz sonu voltamogramda bu 2. pik tamamen kaybolurken 3. ve 4. piklerinde kayboldukları görülmüştür. Elektroliz süresince 3. ve 4. pikin pik potansiyellerinin, daha negatif değerlere kaydığı bulunmuştur. Elektroliz sırasında devreden geçen elektrik yük miktarı, Q , ölçülmüş ve $Q=2.945$ Kulomb bulunmuştur. Bu değer aşağıdaki denklemde yerine konularak, indirgenme işleminde alınan- verilen elektron sayısı, n ,

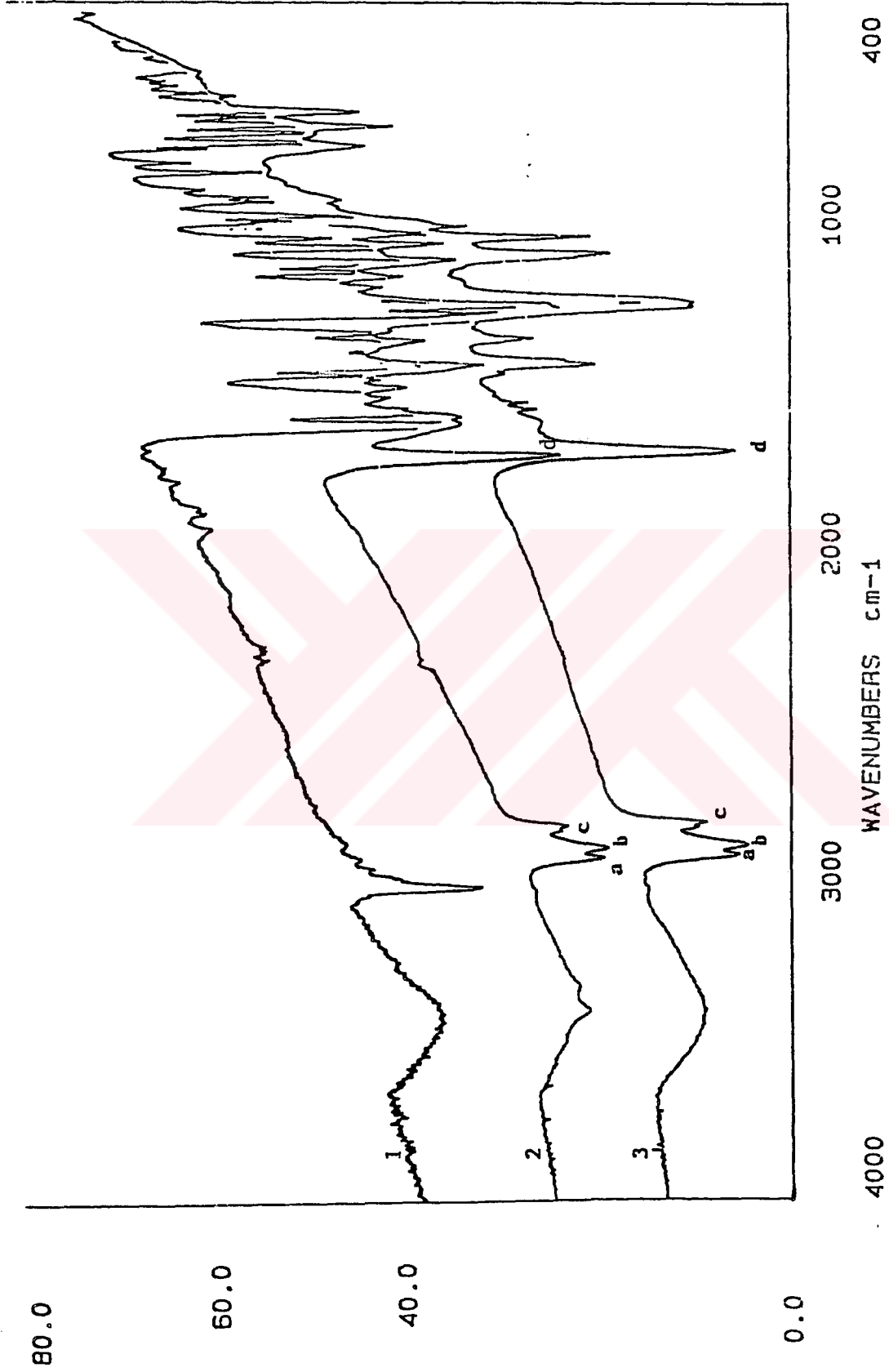
$$m = \frac{A}{n} \times \frac{Q}{F}$$
$$1.530 \times 10^{-3} = \frac{377.445}{n} \times \frac{2.945}{96485}$$
$$n = 7.530$$

şeklinde hesaplanmıştır. Potansiyel kontrollü elektroliz sonunda hesaplanan n değerinin büyüklüğü nedeniyle, birtakım yan reaksiyonların olduğu ve bu pik için kulometrik analizin yapılamıyacağı anlaşılmıştır.

Elektroliz işlemi bittikten hemen sonra elektroliz bölmesinden bir miktar alarak, üzerine Nessler reaktifi damlatılmıştır. Derhal sarı bir çökme görülmüştür. Aminler ve amonyak Nessler reaktifi ile sarı çökelek verirler (33). Bu işlem elektroliz giriş çözeltisi ve şahit çözeltisi için de ayrıca tekrarlanmış, ancak bu çözeltilerde herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir.

Elektroliz çözeltisi gerekli işlemlerden geçirilerek, elektroliz ürünü madde kuru bir şekilde elde edilmiştir. Elde edilen ürüne, elektroliz giriş maddesiyle birlikte ince tabaka kromatografisi (TLC) işlemi uygulanmıştır. Bu işlem 1:9 oranındaki metanol: kloroform ortamında yapılmıştır. Buradan; elektroliz giriş maddesinin tamamen ürüne dönüştüğü, ürünün tek bir madde olduğu ve ürünün elektroliz giriş maddesine göre daha polar olduğu bulunmuştur.

b) Spektrofotometrik sonuçlar: Elektroliz ürününün katı IR spektrumu çekilmiştir. Alınan spektrum Şekil III-53 de, elektroliz giriş maddesine ait orijinal spektrum ile karşılaştırmalı bir şekilde verilmiştir. Şekil III-53 den de görüldüğü gibi; orijinal spektrumda 3058 cm^{-1} deki pik, elektrolizden sonra kaybolmuştur. Buna karşılık, a: 2979, b: 2928, c: 2877 ve d: 1737 cm^{-1} deki pikler, elektrolizden sonra meydana gelmişlerdir.

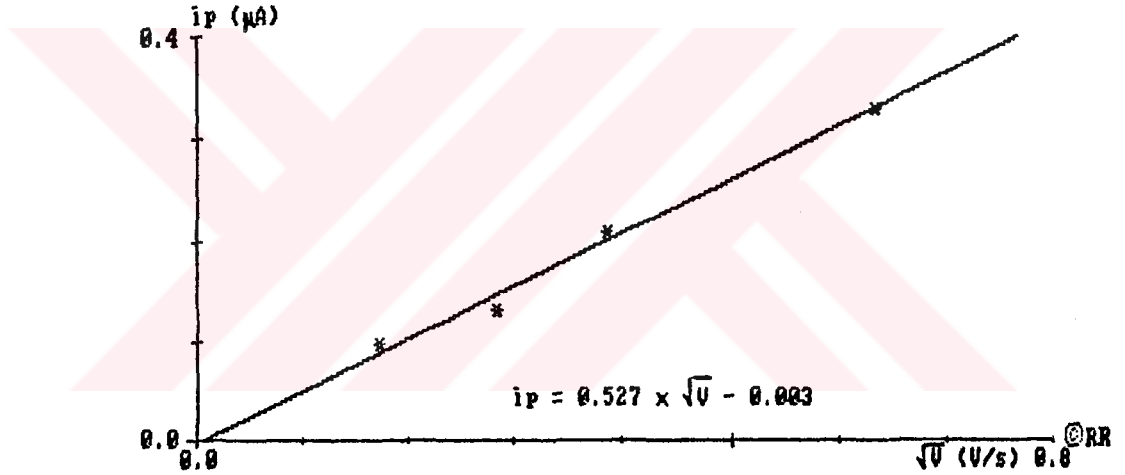


Şekil III-53. 1) Hidroliz olmamış kükürlü maddenin orijinal IR spektrumu. 2) 2. pikin pik potansiyeli (-705 mV) ve 3) 5. pikin pik potansiyeli (-1040 mV) değerlerinde yapılan kulometrik çalışmalardan elde edilen ürünlerin IR spektrumları.

III. 4-4 3. Pik ile ilgili voltametrik sonuçlar

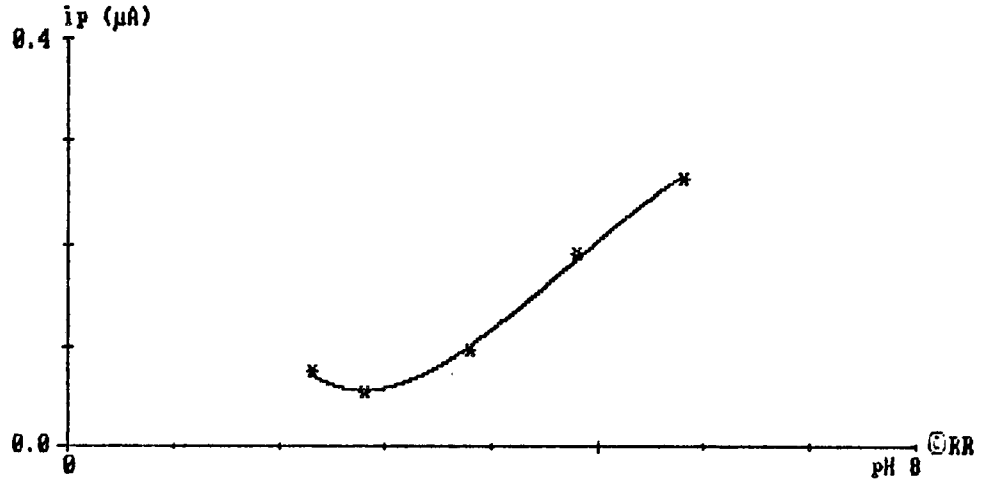
Şekil III-43 a,b,c de verilen voltamogramlardan da görüldüğü gibi bu pik, pH= 5.80 e kadar net bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Bu pH den itibaren muhtemelen kaybolmaktadır.

Bu pikin pik akımı (i_p) nın, potansiyel tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) ile değişimi, Şekil III-54'te verilmiştir.



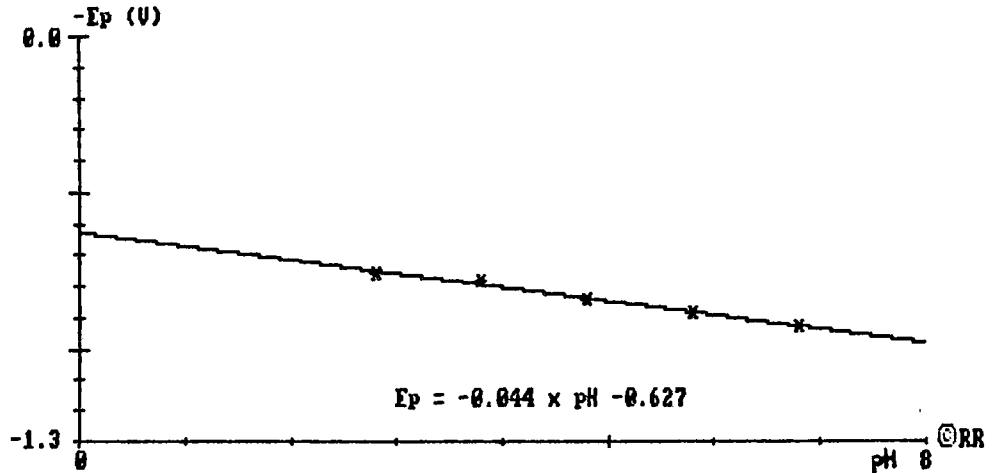
Şekil III-54. Hidroliz olmamış kükürtlü madde - 3. pikin pik akımının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi. Ortam: %100 MeOH, [C]: C2 Tampon : B.R., pH:3.80

Şekilden de görüldüğü gibi bu değişim orijinden geçen bir doğru şeklindedir. Potansiyel tarama hızı arttıkça akım fonksiyonu ($i_p/v^{1/2}$) nun sabit kaldığı bulunmuştur. Pik akımının konsantrasyonla orantılı bir şekilde değiştiği görülmüştür. Pikin pik akımının pH ile değişimi Şekil III-55 de gösterilmiştir.



Şekil III-55. Hidroliz olmamış kükürtlü madde - 3. pikin pik akımının pH ile değişimi. Ortam: %100 MeOH, [C]: C1, Tampon: B.R., v: 300 mV/s.

Şekilden de görüldüğü gibi bu değişim, pH bağımlıdır. Pik potansiyelinin pH ile değişimi, Şekil III-56 da verilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi bu değişim tek eğimli bir doğru şeklindedir. Elde edilen doğrunun eğimi -0.044 şeklinde bulunmuştur.



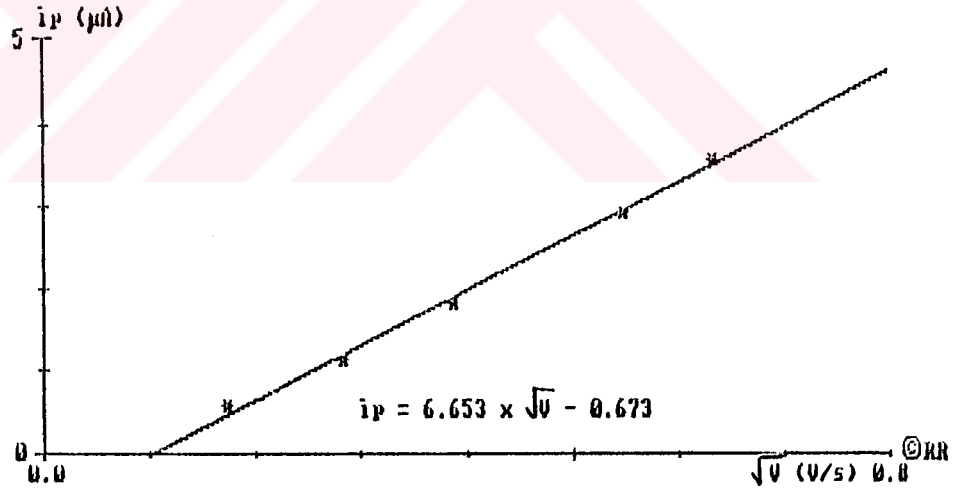
Şekil III-56. Hidroliz olmamış kükürtlü madde- 3. pikin pik potansiyelinin pH ile değişimi. Ortam: %100 MeOH [C]=C2, Tampon : B.R., v : 80mV/s, Ref.e.: d.k.e.

2. Pikin pik potansiyelinde yapılan potansiyel kontrollü elektrolizden sonra, bu 3. pikin pik akımında azalma ve pik potansiyelinde de negatif potansiyele doğru kayma görülmüştür.

III. 4-5 4. Pik ile ilgili voltametrik sonuçlar

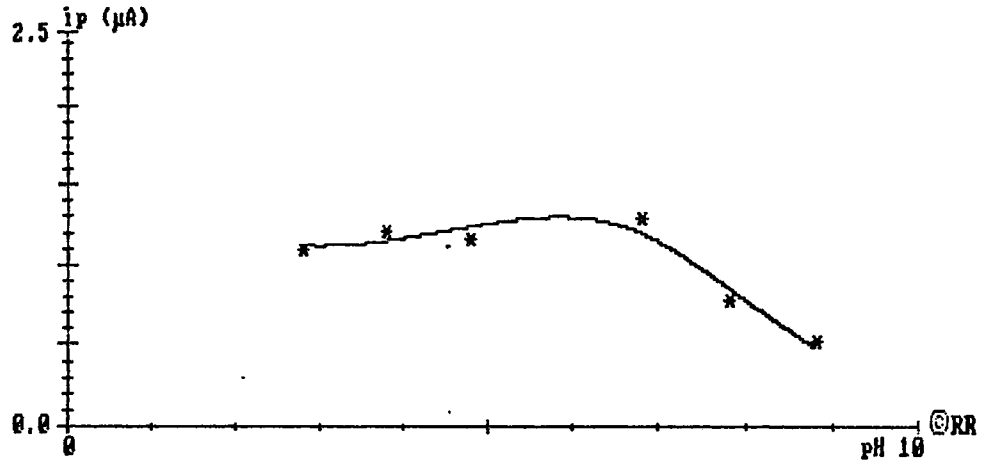
Bu pik, 2.30, 2.80, 3.80 ve 4.80 pH değerlerindeki çalışmalardan alınan voltamogramlardan net bir şekilde seçilebilmektedir. Bu pikin sadece pH=5.80 de 3. pikle birleştiği görülmektedir (Şekil III-43 a,b). Bundan sonraki pH değerlerinde 3. pik muhtemelen kaybolmaktadır. Bu durumda 4. pik voltamogramlarda, pH=9.80 e kadar net bir şekilde gözlenebilmektedir. Bu pH den sonra ise pikin, 2. pikle birleştiği görülmektedir (Şekil III-43 a,b,c,d,e,f,g).

4. Pikin pik akımı (i_p) nın, potansiyel tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) ile değişimi Şekil III-57 de gösterilmiştir.



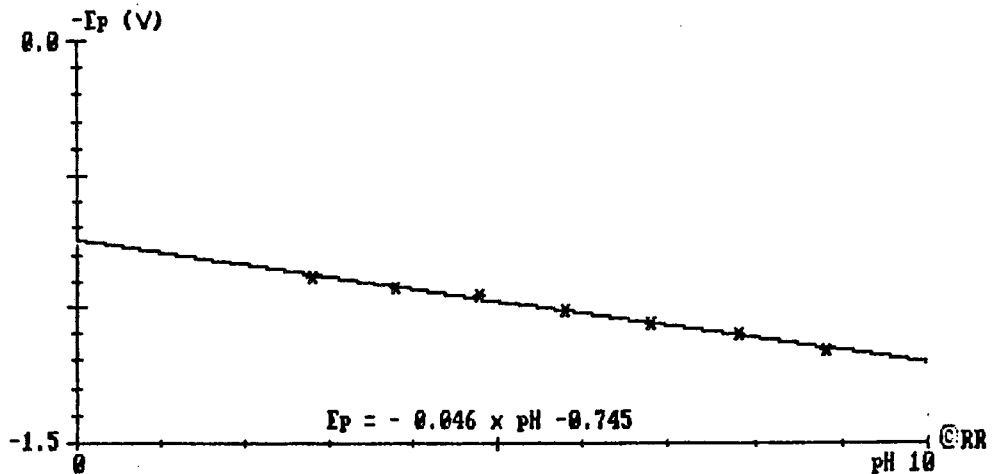
Şekil III-57. Hidroliz olmamış kükürtlü madde- 4. pikin pik akımının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi. Ortam: %100 MeOH [C]=C3, Tampon: B.R., Ref.e.: d.k.e., pH:3.80.

Şekilden de görüldüğü gibi bu değişim doğrusaldır. Potansiyel tarama hızı arttıkça akım fonksiyonu, ($i_p/v^{1/2}$) nun sabit kaldığı bulunmuştur. Pik akımının konsantrasyonla orantılı bir şekilde değiştiği görülmüştür. Pik akımının pH ile değişimi Şekil III-58 de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi pik akımı, pH= 2.80-6.80 değerleri arasında pH den bağımsız, pH=6.80-8.80 değerleri arasında ise, pH ile değişmektedir.



Şekil III-58. Hidroliz olmamış kükürtlü madde- 4. pikin pik akımının pH ile değişimi. Ortam: %100 MeOH [C]=C3, Tampon: B.R., v: 80mV/s.

Pikin pik potansiyelinin pH ile değişimi Şekil III-59 da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi bu değişim tek eğimli bir doğru vermektedir. Doğrunun eğimi -0.046 dır. Pik potansiyelinin, potansiyel tarama hızı arttıkça daha negatif değerlere kaydığı görülmüştür. Bu kayma miktarının, potansiyel tarama hızı on kat arttırıldığında, $30/\alpha n_a$ kadar olduğu bulunmuştur.



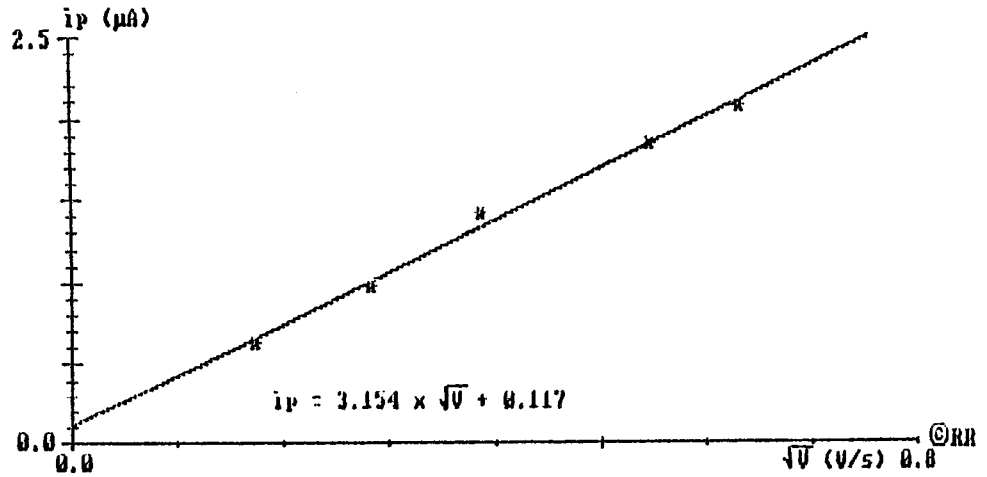
Şekil III-59. Hidroliz olmamış kükürtlü madde- 4. pikin pik potansiyelinin pH ile değişimi. Ortam: %100 MeOH, [C]=C1, Tampon : B.R., v : 400mV/s, Ref.e.: d.k.e.

2. Pikin pik potansiyelinde yapılan potansiyel kontrollü elektrolizden sonra, bu 4. pikin boyunda azalma olmuş ve pik potansiyeli daha negatif değerlere kaymıştır.

III. 4-6 5. Pik ile ilgili sonuçlar

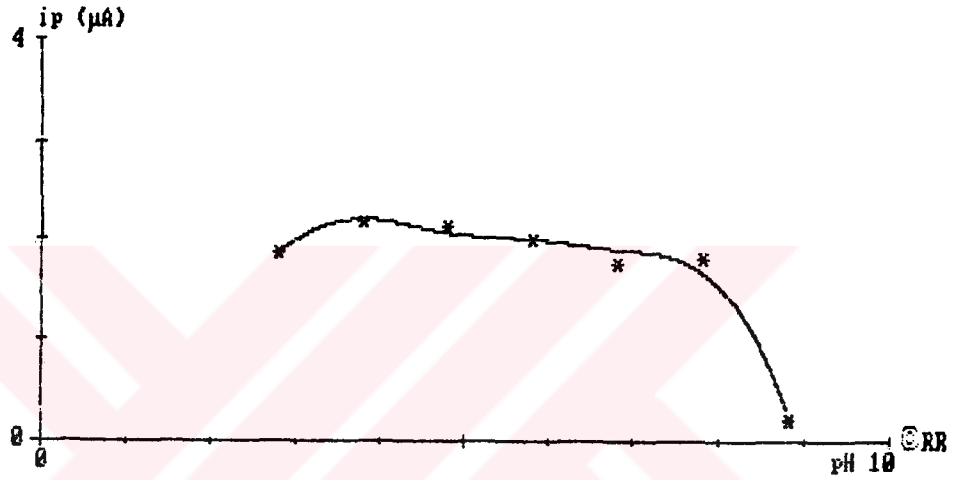
a) **Voltametrik sonuçlar:** Şekil III-43 a,b,c,d,e,f,g de verilen voltamogramlardan da görüldüğü gibi 5. pik, pH=7.80 e kadar net bir şekilde gözlenebilmektedir. pH= 5.80 den itibaren bu pikin daha negatifinde yeni bir pik belirmeye başlamaktadır. Bu pik buradan itibaren 6. pik olarak isimlendirilmiştir. pH= 8.80 den itibaren 5. pik ile 6. pik kaynaşmaya başlamıştır. Bu durum pH=11.80 e kadar tüm voltamogramlarda bu şekilde ortaya çıkmıştır. Bu kaynaşmanın çoğu zaman 6. pikin pik potansiyelinde meydana geldiği görülmüştür. Yine bu kaynaşma olayının, önce potansiyel tarama hızı düşük çalışmalarda ortaya çıktığı ve pH yükseldikçe yüksek tarama hızlı çalışmalara geçtiği bulunmuştur.

5. Pikin pik akımı (i_p) nın potansiyel tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) ile değişimi, Şekil III-60 da verilmiştir.



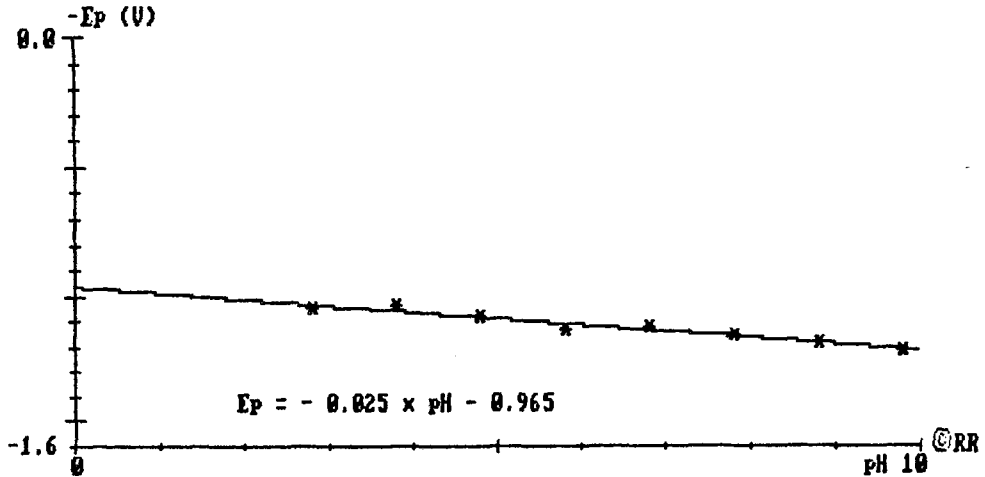
Şekil III-60. Hidroliz olmamış kükürtlü madde- 5. pikin pik akımının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi. Ortam: %100 MeOH, [C]=C2, Tampon : B.R., pH:3.80.

Şekilden de görüldüğü gibi bu değişim doğrusaldır. Potansiyel tarama hızı arttıkça akım fonksiyonu ($i_p/v^{1/2}$) nun sabit kaldığı bulunmuştur. Pik akımının konsantrasyonla orantılı bir şekilde değiştiği görülmüştür. Pikin pik akımının pH ile değişimi Şekil III-61 de gösterilmiştir.



Şekil III-61. Hidroliz olmamış kükürtlü madde - 5. pikin pik akımının pH ile değişimi. Ortam: %100 MeOH, [C]=C2, Tampon: B.R., v: 300 mV/s.

Şekilden de görüldüğü gibi pH yükseldikçe pik akımı azalmaktadır. Pik potansiyelinin pH ile değişimi, Şekil III-62 de verilmiştir.



Şekil III-62. Hidroliz olmamış kükürtlü madde- 5. pikin pik potansiyelinin pH ile değişimi. Ortam: %100 MeOH, [C]=C3, Tampon : B.R., v: 80 mV/s, Ref.e: d.k.e.

Şekilden de görüldüğü gibi bu değişim, tek eğimli bir doğru şeklindedir ve bu doğrunun eğimi - 0.025 bulunmuştur.

I-15 Denklemini kullanarak, 5. pikle ilgili çeşitli pH değerlerinde transfer katsayısı, α_n , değerleri hesaplanmıştır. Bulunan değerler Tablo III-15 de verilmiştir. Pik potansiyelinin, potansiyel tarama hızı arttıkça daha negatif değerlere kaydığı görülmüştür. Bu kayma miktarının potansiyel tarama hızı on kat arttırıldığında, $30 / \alpha_n$ kadar olduğu bulunmuştur.

Tablo III-15. Hidroliz olmamış kükürtlü - 5. pike ait değişik pH değerlerinde hesaplanan transfer katsayısı, α_n , değerleri. (1): C2 ortamında bulunan değerler , (2): C3 ortamında bulunan değerler

pH	2.80	3.80	4.80	5.80	6.80	7.80	8.80
α_n (1)	1.293	1.121	1.086	0.843	0.841	0.974	0.795
α_n (2)	1.157	1.148	0.979	0.694	0.709	0.853	—

Bu 5. pikin maddedeki yerini belirlemek amacıyla pikin pik potansiyeline karşılık gelen potansiyelde, potansiyel kontrollü elektroliz çalışması yapılmıştır. Bu elektrolizde giriş maddesi olarak, 2. pikde yapılan elektrolizden elde edilen ürün kullanılmıştır. Elde edilen ürün tayin edilemediği için bu elektroliz kalitatif amaçlı olarak yapılmıştır. Elektroliz pH=4.80 de, 5. pikin pik potansiyeli, $E_p = -1040$ mV da gerçekleştirilmiştir. Referans elektrot olarak Ag/AgCl referans elektrodu kullanılmıştır. Ortam %100 metanol olup, tampon olarak B.R. tamponu kullanılmıştır. Tampon, H_3PO_4 bileşensiz bir şekilde kullanılmıştır. Elektroliz süresince pH hiç değişmemiştir. Toplam 3 saatlik bir elektrolizden sonra 5. pik tamamen yok olmuştur.

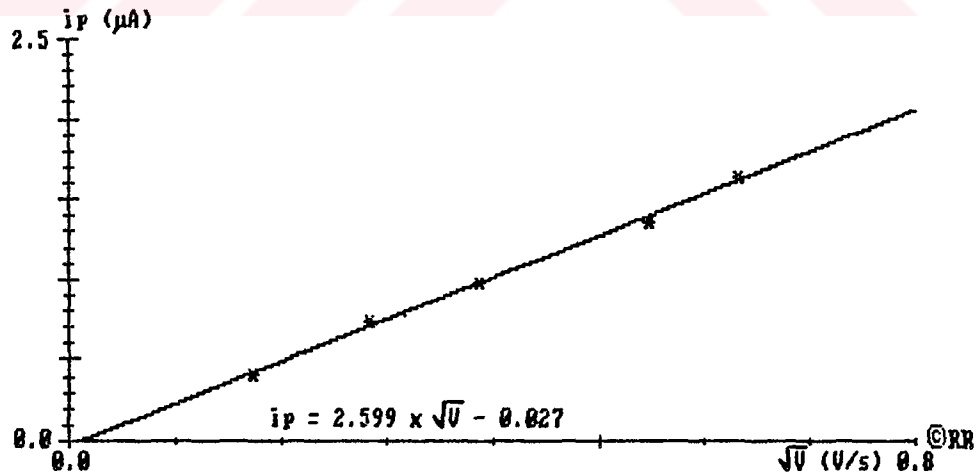
Elektroliz işlemi bittikten sonra elektroliz çözeltisinden bir miktar alınmış, üzerine Nessler reaktifi damlatılmıştır. Tüpte beyaz bir bulanma

b) Spektrofotometrik sonuçlar: Elektroliz çözeltisi gerekli işlemlerden geçirilerek elektroliz ürünü madde kuru bir şekilde elde edilmiştir. Bu maddenin katı IR spektrumu çekilmiştir. Bu spektrum, Şekil III-53 de 3 spektrumunda gösterilmiştir. Şekil III-53 de verilen bu 3 spektrumu ile 2 spektrumu arasında önemli bir farklılık görülmemiştir.

III. 4-7 6. Pik ile ilgili voltametrik sonuçlar

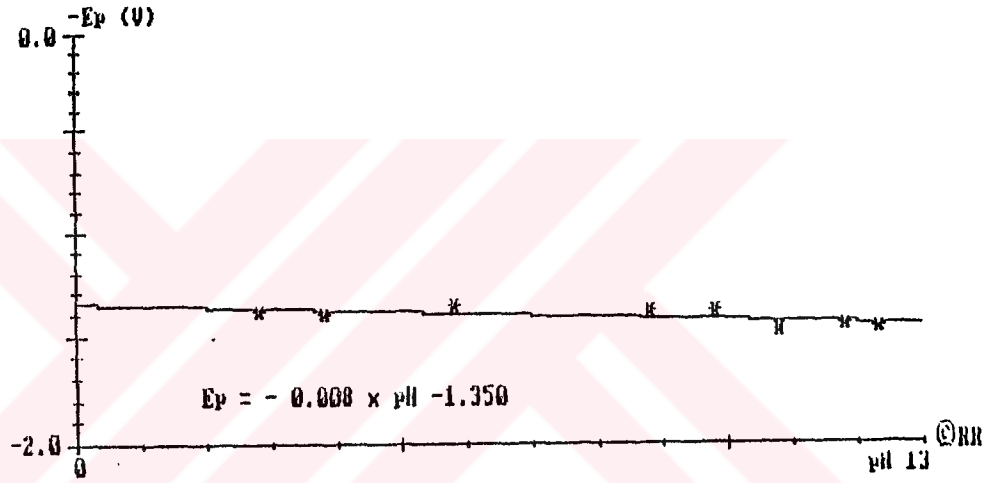
Bu pik 7.80 pH e bir kaç yerde sadece bir iz şeklinde ortaya çıkarken 7.80 pH den itibaren potansiyel tarama hızı yüksek çalışmalarda biraz daha belirginleşmektedir. Bu pik pH= 7.80 deki tüm çalışmalarda, tek başına ortaya çıkmıştır. Yani kendisinden önce veya sonra gelen piklerden herhangi biri ile birleşmemiştir. Bu pH den itibaren 12.30 pH e kadar bütün pH lerde 6. pik, 5. pik ile birleşmiş bir şekilde ortaya çıkmaktadır.

Bu pikin pik akımı (i_p) nın potansiyel tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) ile değişimi Şekil III-63 de verilmiştir.



Şekil III-63. Hidroliz olmamış kükürtlü madde- 6. pikin pik akımının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi. Ortam: %100 MeOH, [C]=C1, Tampon : B.R., pH:10.80.

Şekilden de görüldüğü gibi bu değişim, orijinden geçen bir doğrudur. Tarama hızı arttıkça akım fonksiyonu, ($i_p/v^{1/2}$) nun sabit kaldığı gözlenmiştir. 6. pikin pik potansiyelinin pH ile değişimi Şekil III-64 de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi bu değişimde eğimin değeri -0.008 olup, çok küçüktür. Bu nedenle pik potansiyeli değerleri için, hemen hemen pH den bağımsızdır denilebilir.



Şekil III-64. Hidroliz olmamış kükürtlü madde - 6. pikin pik potansiyelinin pH ile değişimi. Ortam: %100 MeOH [C]=C2, Tampon : B.R., v: 400 mV/s, Ref.e: d.k.e.

Tablo III - 16. Hidroliz olmamış kükürtlü madde ile ilgili, $I_p - v^{1/2}$ grafiklerine ait sayısal değerler

Şekil No	[C]	pH	Potansiyel tarama hızı $\sqrt{v}$ (V/s)				
			0.173	0.283	0.387	0.548	0.632
III-45	C2	9.80	0.825 μA	1.615 μA	2.200 μA	3.200 μA	3.880 μA
III-49	C2	6.80	-	0.713 μA	1.035 μA	1.460 μA	1.690 μA
III-54	C2	3.80	0.096 μA	0.130 μA	0.210 μA	-	0.330 μA
III-57	C3	3.80	0.578 μA	1.130 μA	1.835 μA	2.950 μA	3.600 μA
III-60	C2	3.80	0.638 μA	0.985 μA	1.415 μA	1.850 μA	2.075 μA
III-63	C1	10.80	0.406 μA	0.735 μA	0.985 μA	1.363 μA	1.635 μA

Tablo III-17. Hidroliz olmamış kükürtlü madde ile ilgili, i_p -pH grafiklerine ait sayısal değerler

pH	Şekil No: III-47 $v : 0.080$ (V/s) [C]: C1	Şekil No: III-50 $v : 0.400$ (V/s) [C]: C1	Şekil No: III-55 $v : 0.300$ (V/s) [C]: C1	Şekil No: III-58 $v : 0.080$ (V/s) [C]: C3	Şekil No: III-61 $v : 0.300$ (V/s) [C]: C2
1.30	—	—	—	—	—
1.80	—	—	—	—	—
2.30	—	2.285 μA	0.075 μA	—	—
2.80	—	2.325 μA	0.055 μA	1.095 μA	1.846 μA
3.30	—	—	—	—	—
3.80	—	2.212 μA	0.098 μA	1.210 μA	2.163 μA
4.30	—	—	—	—	—
4.80	0.357 μA	1.665 μA	0.190 μA	1.159 μA	2.116 μA
5.30	—	—	—	—	—
5.80	0.341 μA	1.000 μA	0.263 μA	—	1.998 μA
6.30	—	—	—	—	—
6.80	0.326 μA	0.830 μA	—	1.290 μA	1.750 μA
7.30	—	—	—	—	—
7.80	—	0.690 μA	—	0.779 μA	1.797 μA
8.30	—	—	—	—	—
8.80	0.438 μA	—	—	0.522 μA	0.200 μA
9.30	0.520 μA	—	—	—	—
9.80	0.725 μA	—	—	—	—
10.30	—	—	—	—	—
10.80	1.364 μA	—	—	—	—
11.30	—	—	—	—	—
11.80	1.095 μA	—	—	—	—
12.30	—	—	—	—	—

Tablo III - 18.Hidroliz olmamış kükürtlü madde ile ilgili, **Ep – pH** grafiklerine ait sayısal değerler

pH	Şekil No: III-44 v: 0.080(V/s) [C]: C3	Şekil No: III-48 v:0.080(V/s) C : Cl	Şekil No: III-51 v: 0.300(V/s) [C]: C2	Şekil No: III-56 v: 0.080(V/s) [C]: C2	Şekil No: III-59 v: 0.400(V/s) [C]: C1	Şekil No: III-62 v: 0.080(V/s) [C]: C3	Şekil No: III-64 v: 0.400(V/s) [C]: C2
1.30	–	–	–	–	–	–	–
1.80	–	–	–	–	–	–	–
2.30	–	–	–	–	–	–	–
2.80	–	–	– 0.710 Volt	– 0.755 Volt	– 0.885 Volt	– 1.050 Volt	– 1.390 Volt
3.30	–	–	–	–	–	–	–
3.80	–	– 0.400 Volt	– 0.760 Volt	– 0.785 Volt	– 0.920 Volt	– 1.040 Volt	– 1.400 Volt
4.30	–	–	–	–	–	–	–
4.80	–	– 0.465 Volt	– 0.785 Volt	– 0.840 Volt	– 0.950 Volt	– 1.075 Volt	–
5.30	–	–	–	–	–	–	–
5.80	–	– 0.525 Volt	– 0.825 Volt	– 0.885 Volt	– 1.005 Volt	– 1.130 Volt	– 1.365 Volt
6.30	–	–	–	–	–	–	–
6.80	–	– 0.575 Volt	– 0.875 Volt	– 0.925 Volt	– 1.055 Volt	– 1.120 Volt	–
7.30	–	–	–	–	–	–	–
7.80	–	– 0.625 Volt	– 0.925 Volt	–	– 1.095 Volt	– 1.155 Volt	–
8.30	–	–	–	–	–	–	–
8.80	– 0.285 Volt	– 0.675 Volt	– 1.030 Volt	–	– 1.160 Volt	– 1.185 Volt	– 1.390 Volt
9.30	–	– 0.695 Volt	–	–	–	–	–
9.80	– 0.290 Volt	– 0.730 Volt	1.050 Volt	–	–	– 1.210 Volt	– 1.390 Volt
10.30	–	–	–	–	–	–	–
10.80	– 0.280 Volt	– 0.765 Volt	–	–	–	–	– 1.475 Volt
11.30	–	–	–	–	–	–	–
11.80	– 0.310 Volt	– 0.820 Volt	–	–	–	–	– 1.445 Volt
12.30	– 0.340 Volt	–	–	–	–	–	– 1.465 Volt

BÖLÜM IV

DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE YORUMLAR

Bu bölümde, III. bölümde verilen deneysel sonuçların bir değerlendirilmesi yapılmıştır. Bu değerlendirmede, çalışılan her bir primidin bileşiği (Şekil I-1, II. III. ve IV. maddeler) ayrı ayrı ele alınmış ve her bir bileşiğin vermiş olduğu pikler sırasıyla tartışılmıştır.

Elde edilen piklerin yorumlanmasında; I.9 bölümünde ve literatür (6,7) de verilen bilgiler esas alınmıştır. Literatür (6) de aynı bir çalışma; tamamen aynı şartlar altında, bir doğrusal tarama voltametri (LSV) yöntemi ile ve birde diferansiyel puls polarografi (DPP) yöntemi ile yapılmış, elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Alınan piklere ait pik potansiyeli, E_p , değerlerinin, her iki yöntemde de aynı oldukları ve DPP yönteminde elde edilen akımların, diğer yöntemdekine göre beş kat daha fazla olduğu belirtilmiştir. Literatür (7) de ise aynı türden bir çalışma yine LSV yöntemi ile yapılmış, elde edilen sonuçların yorumlanmasındaki teorik düşüncelerin, DPP de ki düşüncelerle aynı olduğu görülmüştür.

Çalışılan primidin bileşiklerinin hiç birisinin, çalışılan potansiyel aralığında anodik bölgede pik vermemesi, literatür (33) ile uyum içindedir. Anodik bölgede hiç bir pik görülmemesi ilk bakışta, elektrot reaksiyonu ile eşleşmiş bir kimyasal reaksiyonun varlığına işaret eder. Bu yüzden ters yöndeki (anodik) reaksiyon önemli değildir ve anodik yöndeki reaksiyon için kinetik değerler, esas olarak sıfıra eşittir. Sistem reversibil değildir (15).

IV. 1 Hidroliz Olmuş Oksijenli (Şekil I-1, II. Madde)

Literatür (57) e göre bu madde sulu bir ortamda çözüldüğünde, maddenin yapısındaki $-NH_2$ bölgesi ile ortamdaki su arasında;



şeklinde bir denge reaksiyonu oluşmaktadır.

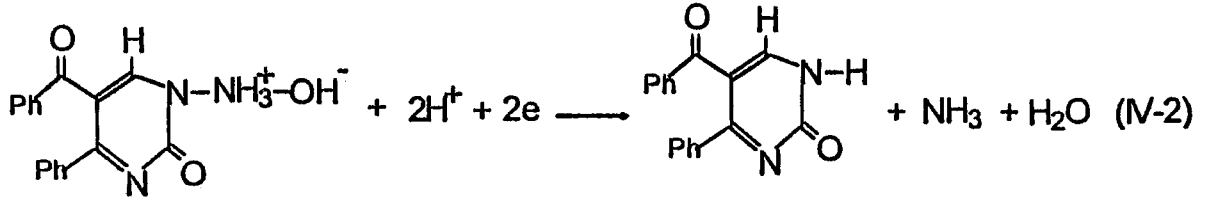
IV. 1-1 Hidroliz olmuş oksijenli -1. pik

Pikin pik akımının, potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi Şekil III-3 te, pH ile değişimi III-4 de verilmiştir. Bu pikin pik akımının konsantrasyonla orantılı bir şekilde değişmesi, gözlenen akımın difüzyon kontrollü olabileceği gibi kinetik kontrollü olabileceğini de gösterir. Çünkü kinetik akımların çoğu konsantrasyonla doğrusal bir şekilde değişirler (17). Pik akımının pH bağımlı olması, gözlenen akımın kinetik kontrollü olduğunu gösterse de, difüzyon akımlarının da pH bağımlı olduğu istisnai durumlar vardır (17). pH yükseldikçe pik akımının yükselmesi literatür (52) ile uyum içindedir. Bu literatürde; ortamda amonyum iyonunun bulunması halinde, elektrokimyasal reaksiyon hızının artacağı belirtilmiştir. Akım fonksiyonu, $(i_p/v^{1/2})$ nun potansiyel tarama hızı ile sabit kalması ise, elektrot reaksiyonunda difüzyonla sınırlı basit bir elektron transfer basamağının olabileceğini gösterir (23). Bu pikin pik biçiminin, B.R. ve H_3BO_3 +NaOH tampon ortamlarında da aynı olması, gözlenen akımın bir katalitik akım olmadığını (40), fakat difüzyon kontrollü bir akım olabileceğini gösterir (17).

Bu pikin pik potansiyelinin pH ile değişimi Şekil III-5 de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi bu değişimde tek eğimli bir doğru vardır. Bu durum; çalışılan pH aralığında elektrot reaksiyonunun proton katılması şeklinde olduğunu gösterir (7,9).

Potansiyel tarama hızı arttıkça pikin pik potansiyelinin daha negatif değerlere kayması, elektrot reaksiyonunun irreversibil olduğunu ve reaksiyonda yavaş bir elektron transfer basamağının varlığını gösterir. Pikin akım fonksiyonu, $(i_p/v^{1/2})$ nun tarama hızından bağımsız olması bu düşüncüyü doğrular (23).

Bu pikin pik potansiyelinde yapılan kulometrik çalışmada, alınan-ve-rilen elektron sayısı 1.5 civarında bulunmuştur. Bu pikin iki elektronluk bir elektrokimyasal reaksiyona karşılık olduğu anlaşılmaktadır. Bu sonuç literatür (52) ile uyum içindedir. Elektroliz ürününün Nessler reaktifi ile derhal sarı bir çökme vermesi, elektrot reaksiyonunda amonyak açığa çıktığını gösterir (33,52). Bu durum elektrotta,



şeklinde bir indirgenme reaksiyonunun olduğunu gösterir (31). Elektroliz sonunda çekilen IR spektrumunda, (Şekil III-7), 3306 ve 3175 cm⁻¹ deki -NH₂ pikinin görülmemesi, bu reaksiyonun varlığını güçlendirir.

Bu pikin pik potansiyelindeki elektrolizde kullanılan elektroliz çözeltisiyle, tamamen aynı şartlarda hazırlandığı halde hiç elektroliz yapmadan üç gün bekletilen ve bu süre sonunda çözeltideki maddeye ait olarak alınan katı IR spektrumunun, orijinal spektrumla tamamen aynı olması; bu pikle ilgili elektrot reaksiyonunun, elektrokimyasal bir reaksiyon olduğunu gösterir.

Bu 1. pikin pik potansiyelinde yapılan elektrolizden sonra 2. pikin de kaybolduğunun görülmesi, 2. pikin, 1. pikin bir ürünü olduğunu ve bunun da çok reaktif olduğunu gösterir (33).

IV. 1-2 Hidroliz olmuş oksijenli - 2. pik

Bu pikin pik akımının konsantrasyonla değişimi Şekil III-8 de gösterilmiştir. Pikin pik akımının, potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi Şekil III-9 da ve pH ile değişimi Şekil III-10 da gösterilmiştir. Potansiyel tarama hızı arttıkça akım fonksiyonu, (i_p/v^{1/2}) nun sabit kalması, elektrot reaksiyonunda difüzyonla sınırlı basit bir elektron transfer basamağının varlığını gösterir (23). Pik akımının konsantrasyonla bu şekilde değişmesine; ürünün elektrot yüzeyinde zayıf bir şekilde adsorpsiyonunun sebep olduğu söylenebilir (16). Pikin pik akımının çalışılan pH aralığında pH bağımlı olması, gözlenen akımın adsorpsiyon akımı olması ihtimalini güçlendirir. Pikin pik potansiyelinin pH ile değişiminde, Şekil III-11 den de görüldüğü gibi farklı eğimlerde iki doğru elde edilmiştir. Bu iki doğru pH=4.80 de keşismektedir. Bu durum; elektrokimyasal reaksiyonun pH=4.80 e kadar proton katılması şeklinde oluştuğunu (7) ve oluşan ürü-

nün pH=4.80 den sonra tekrar daha ileri bir protonlamaya maruz kaldığını (13), ayrıca pH=4.80 den sonraki protonlama reaksiyonunun, nisbeten daha yavaş oluştuğunu gösterir (55). Farklı eğimlerdeki bu iki doğrunun kesiştiği pH=4.80 de, pik akımı maksimum bir düzeye çıkmıştır. Bu durum; bu primidin bileşiğinin protonlanan bölgesinin çözünürlüğünün ve dissosiasyonunun, bu pH de maksimuma çıktığını gösterir .

E_p -pH grafiğinde, pH=4.80 de kesişen farklı eğimlerde iki doğrunun elde edilmesi; (IV-2) reaksiyonunda elde edilen ürünün N-H bölgesindeki protonun ayrılması sonucu meydana gelen mezomerik etkiden olabilir (13). Pikin transfer katsayısı, α_n , değerinin çalışılan pH aralığında sabit olması ve I.9 bölümünde verilen bilgiler doğrultusunda bu pH= 4.80 değeri, (IV-2) reaksiyonundan elde edilen ürünün voltametrik pK_a değerini verir. Literatür (33,51) de 2-amino ve 4-amino primidin bileşikleri için pK_a değerleri; 3.54 ve 5.71 şeklinde verilirken, 1-amino veya 3-amino primidin şeklinde bir bileşiğe rastlanmamıştır.

Bu pikin pik akımının tüm pH değerlerinde pH ile değişmesi ve elektrot reaksiyonunun bir protonlama reaksiyonu olması ayrıca E_p -pH değişiminde farklı eğimlerde iki doğrunun görülmesi; akımın bir kinetik akım olabileceğini gösterir (12). Kinetik akımların büyüklüğünün, indirgenen maddenin konsantrasyonu arttıkça artması ve karşılık geldikleri difüzyon akımlarından daha küçük olması (12), burada gözlenen akımın kinetik karakterli olması ihtimalini artırır.

Potansiyel tarama hızı arttıkça pik potansiyelinin değişmesi, elektrot reaksiyonunun irreversibil olduğunu (14) ve reaksiyonda yavaş bir elektron transfer basamağının bulunduğunu gösterir (23). Çünkü pikin akım fonksiyonu, $(i_p/v^{1/2})$ potansiyel tarama hızından bağımsızdır.

1. Pikin pik potansiyelinde yapılan kulometrik çalışmadan sonra bu 2. pikin de kaybolduğunun görülmesi, bu 2. pikin 1. pikin bir ürünü olduğunu ve bu ürünün çok reaktif olduğunu gösterir. Bu reaktif ürün, çözelti ortamındaki su ile veya diğer çözelti bileşenleri ile reaksiyon verebilir.

IV. 1-3 Hidroliz olmuş oksijenli - 3. pik

Bu pikin pik akımının, potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi Şekil III-12 de, pH ile değişimi Şekil III-13 de ve pik potansiyelinin pH ile değişimi Şekil III-14 de verilmiştir. Pik akımının konsantrasyonla orantılı bir şekilde değişmesi, akımın difüzyon karakterli olduğunu (52), potansiyel tarama hızı arttıkça akım fonksiyonu ($i_p/v^{1/2}$)'nun sabit kalması ise, elektrot reaksiyonunda difüzyonla sınırlı basit bir elektron transfer basamağının varlığını gösterir (23). Şekilden bu pikin pik akımının; pH yükseldikçe önce azaldığı, pH=5.80-7.30 değerleri arasında sabit kaldığı ve sonra tekrar pH yükseldikçe azaldığı görülmektedir. Pik akımının pH yükseldikçe azalması; maddedeki indirgenebilir bir türün veya bir bölgenin protonlandığını gösterir (52). Pik akımı – pH değişiminden; pH=5.80-7.30 değerleri arasında elektrot reaksiyonunun difüzyon kontrollü, diğer pH değerlerinde ise kinetik kontrollü olduğu görülse de (13), difüzyon akımlarının da pH bağımlı olduğu istisnai durumlar vardır (17). Bu pikin pik potansiyelinin pH ile değişiminde pH yükseldikçe pik potansiyelinin daha negatif değerlere kayması, elektrokimyasal reaksiyonun proton katılması şeklinde oluştuğunu gösterir (7,9).

Pikin pik potansiyelinin potansiyel tarama hızı arttıkça daha negatif değerlere kayması, elektrot reaksiyonun irreversibil olduğunu (14) ve elektrokimyasal reaksiyonda yavaş bir elektron transfer basamağının bulunduğunu gösterir. Çünkü pikin akım fonksiyonu, ($i_p/v^{1/2}$) potansiyel tarama hızından bağımsızdır (23).

IV. 1-4 Hidroliz olmuş oksijenli - 4. pik

Şekil III-1 a, b,c,d den de görüldüğü gibi bu pik, bir iz şeklinde olmak üzere pH=4.80 e kadar görülebilmektedir. Bu pikin düşük konsantrasyonlu çalışmalarda gözlenip, yüksek konsantrasyonlu çalışmalarda gözlenmemesi, bir adsorpsiyon piki olması ihtimalini güçlendirir (17).

IV. 1-5 Hidroliz olmuş oksijenli - 5. pik

Bu pikin pik akımının, potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi Şekil III-15 de, pH ile değişimi, Şekil III-16 da ve pik potansiyelinin pH ile değişimi, Şekil III-17 de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi pik akı-

mının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi, doğrusal bir değişimdir. Bu durum reversibil ve irreversibil elektrot olaylarında aynen bu şekilde gözlenir (14). Pik akımının konsantrasyonla orantılı olması, gözlenen akımın difüzyon karakterli olduğunu (52), ve potansiyel tarama hızı arttıkça akım fonksiyonu, ($i_p/v^{1/2}$) nun sabit kalması ise, elektrot reaksiyonunda difüzyonla sınırlı basit bir elektron transfer basamağının varlığını gösterir (17,23).

Pik akımının pH ile değişiminde akım pH=4.80'e kadar önce artmış, bu pH den sonraki pH değerlerinde ise giderek azalmıştır. pH yükseldikçe akımın azalması, reaksiyon hızının düştüğünü gösterir (52). Akımın pH ile değişmesi; söz konusu elektrot reaksiyonunun bütün pH değerlerinde kinetik kontrollü olduğunu gösterir (13). Ancak difüzyon akımlarının da pH bağımlı olduğu istisnai durumlar vardır (17).

Pikin pik potansiyelinin pH ile değişiminde, şekilden de görüldüğü gibi tek eğimli bir doğru elde edilmesi, elektrokimyasal reaksiyonun tüm pH değerlerinde proton katılması şeklinde oluştuğunu gösterir (7,9). Ortama HCl asit ilave edildiğinde bu pikin boyunun artması, proton katılması şeklinde bir elektrokimyasal reaksiyonun varlığını doğrular.

IV. 1-6 Hidroliz olmuş oksijenli - 6. pik

Potansiyel tarama hızı arttıkça pikin akım fonksiyonu, ($i_p/v^{1/2}$) nun sabit kalması, elektrot reaksiyonunda difüzyonla sınırlı basit bir elektron transfer basamağının varlığını gösterir (23). Bu pikin pik akımının pH ile değişimi Şekil III-18 de, pik potansiyelinin pH ile değişimi ise, Şekil III-19 da verilmiştir.

Pik potansiyelinin verilen şekilden de görüldüğü gibi pH den bağımsız olması, elektrot reaksiyonunda ne proton ve ne de OH⁻ iyonlarının yer almadığını (2) ve elektrot reaksiyonunda aktivasyon enerji kontrollü bir basamağın olduğunu gösterir (55). pH yükseldikçe pik akımının keskin bir şekilde azalması; akımın katalitik karakterli olduğunu ve aynı zamanda reaksiyon hızının da düştüğünü gösterir (52).

Bu pikin verdiği akım miktarının diğer piklerin verdikleri akım miktarlarına oranla daha fazla olması, gözlenen akımın katalitik akım oldu-

ğunu gösterir (12). Gözlenen akımın madde konsantrasyonu arttıkça artması, elektrot reaksiyonunun katalitik kontrollü olduğunu gösterir. Katalitik akımlar istisnai bir şekilde konsantrasyonla doğrusal bir şekilde değişirler (40). Gözlenen akımın diğer pik akımlarına oranla 10-15 kat daha fazla olması ise, bu pik akımının katalitik hidrojen akımı olduğunu gösterir (9). Katalitik hidrojen akımlarına ait kimyasal reaksiyonlar, I-20 ve I-21 denklemleri ile verilmiştir (4).

IV. 2 Hidroliz olmuş kükürtlü (Şekil I-1, IV. Madde)

Hidroliz olmuş oksijenli (Şekil II-1, II. madde) de olduğu gibi bu madde de, yapısındaki $-NH_2$ grubu nedeniyle sulu ortamda su ile (IV-1) de verilen şekilde bir denge reaksiyonu oluşturur.

IV. 2-1 Hidroliz olmuş kükürtlü - A piki

Bu maddenin çözeltisinin cıva damla elektrodu ile bir süre teması halinde, A pikinin pik akımında önemli bir artış görülmesi, cıvanın bu madde için tarafsız (inert) bir elektrot olmadığını gösterir. Burada gözlenen A piki, çalışılan primidin bileşiğinin elektrot yüzeyinde reaksiyona girmemiş moleküllerinin, cıva ile oluşturduğu bir cıva tuzuna karşılıktır (52). Literatür (9) den bu cıva tuzunun, $Hg(RS)_2$ şeklinde olduğu görülmüştür. Buradaki RS =hidroliz olmuş kükürtlü (Şekil I-1, IV. madde) dir. Bu A pikinin pik akımının $pH=10.80$ de maksimum olması, oluşan cıva tuzunun çözünürlüğünün ve dissosiasyonunun bu pH de, daha yüksek olduğunu gösterir. Bu sonuç literatür (9) ile uyum içindedir. $pH=10.80$ den itibaren akımın hızla düşmesi, maddenin bu pH den itibaren bozunduğu şeklinde yorumlanabilir (52).

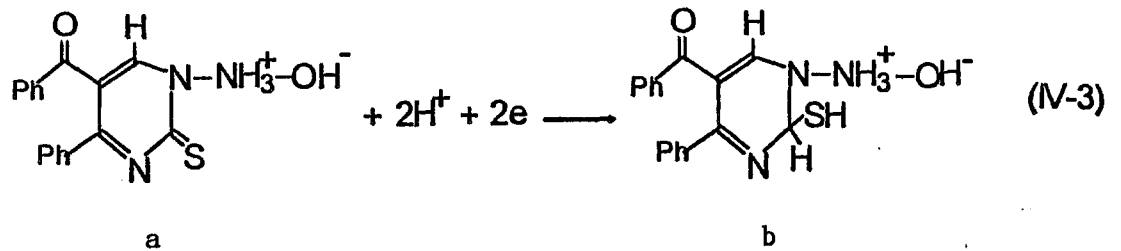
IV. 2-2 Hidroliz olmuş kükürtlü - 1. pik

Bu pikin pik akımının, potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi Şekil III-22 de, pH ile değişimi Şekil III-23 de ve pik potansiyelinin pH ile değişimi Şekil III-24 de verilmiştir. Potansiyel tarama hızı arttıkça akım fonksiyonu, $(i_p/v^{1/2})$ nun sabit kalması, elektrot reaksiyonunda difüzyonla sınırlı, basit bir elektron transfer basamağının varlığını gösterir (23).

Pikin pik akımının pH=5.80-9.80 arasında pH den bağımsız olması, akımın bu aralıkta difüzyon kontrollü ve diğer pH değerlerinde ise kinetik kontrollü olduğunu gösterir (13). Şekilden de görüldüğü gibi akım, pH=9.80 den sonra hızla yükselmiştir. Bu durum; reaksiyona giren maddenin çözünürlüğünün ve dissosiasyonunun bu pH den itibaren arttığını gösterir.

Bu pikin pik potansiyelinin pH=2.80-9.80 arasında pH bağımlı olduğu ve pH=9.80 den sonra hemen hemen pH den bağımsız olduğu görülmektedir. Bu durum; elektrot reaksiyonunun pH=2.80-9.80 arasında proton katılması şeklinde oluştuğunu (7,31), pH=9.80 den sonraki elektrot reaksiyonlarında ise ne proton ve ne de OH⁻ iyonlarının olayda yer almadığını (2) ve reaksiyonda aktivasyon enerji kontrollü bir basamağın varlığını gösterir. Yine bu durum; elektrot reaksiyonunda elektro aktif türleri içine alan hızlı bir asit-baz dengesinin varlığını gösterir (55). Bu sonuç ve pikin transfer katsayısı, $\alpha_{n,p}$, değerlerinin çalışılan pH aralığında sabit olması, ayrıca I.9 bölümünde verilen bilgiler doğrultusunda bu Ep-pH değişimindeki pH=9.80 değeri; indirgenme ürününün voltametrik pK_a değerini verir (13,32). Bu sonuç literatür (53) ile uyum içindedir.

pH yükseldikçe pik potansiyelinin daha negatif değerlere kayması, elektrokimyasal reaksiyonun proton katılması şeklinde oluştuğunu gösterir (9). Gerek III.3-2 bölümünde elde edilen bilgilerden ve gerekse literatür (9,31) lerden edinilen bilgiler doğrultusunda bu 1. pikin; çalışılan bu primidin bileşiğinin yapısındaki kükürt, (=S) ile ilgili olduğu öğrenilmiştir. Literatür (9,31) e göre burada;



şeklinde bir elektrokimyasal reaksiyon oluşmaktadır. pH yükseldikçe pik akımının azalması, böyle bir reaksiyonun varlığını güçlendirir (52). Mey-

dana gelen b ürünü R ile gösterilirse, bu ürün cıva ile;



şeklinde bir reaksiyon verebilir. Böyle bir reaksiyon, anodik bölgede gözlenecek bir pik ile kendisini belli eder (9). Bizim çalışmamızda bu anodik pikin görülmemesi, (IV-4) de verilen şekilde bir reaksiyonun oluşmadığını gösterir.

IV. 2-3 Hidroliz olmuş kükürtlü - 2. pik

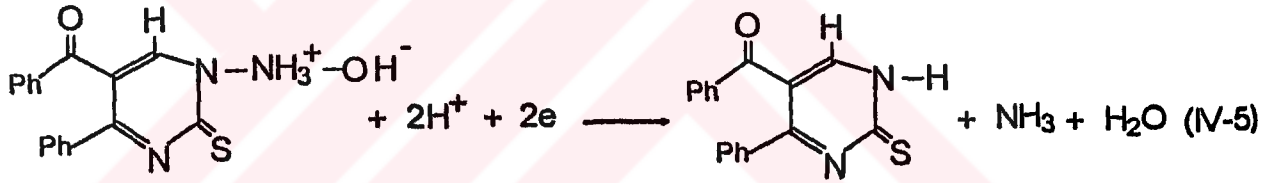
Bu pikin pik akımının, potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi Şekil III-25 de, pH ile değişimi Şekil III-26 da ve pik potansiyelinin pH ile değişimi Şekil III-27de verilmiştir. Potansiyel tarama hızı arttıkça akım fonksiyonu, ($i_p/v^{1/2}$) nun sabit kalması, elektrot reaksiyonunda difüzyonla sınırlı basit bir elektron transfer basamağının varlığını gösterir (23). pH=4.50 den itibaren pH yükseldikçe bu pikin pik akımının azalması, indirgenmeye uğrayan grup veya bölgenin bazik pH bölgesinde elektro aktif davranmadığını (13), dolayısıyla de reaksiyon hızının yavaşladığını gösterir. pH yükseldikçe pik akımının azalması, çalışılan bu maddenin indirgenbilir bir grubunun veya bir bölgesinin protonlandığını ve aynı zamanda reaksiyon hızının da yavaşladığını gösterir (52). Çalışılan pH sınırları içinde pik akımının pH bağımlı olması her ne kadar akımın kinetik kontrollü olduğunu gösterse de (13), difüzyon akımlarının da pH bağımlı olduğu istisnai durumlar vardır (17). Pikin pik akımının çalışılan pH sınırları içinde pH bağımlı olması, gözlenen akımın kinetik kontrollü olduğunu gösterir (13).

Pik potansiyelinin pH ile değişiminde tek eğimli bir doğrunun görülmesi, verilen pH aralığında proton katılması şeklinde bir elektrokimyasal reaksiyonun oluştuğunu gösterir (7,9). Ep-pH grafiğinde elde edilen doğrunun eğiminin B.R. ortamında -0.061, $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaOH}$ ortamında ise -0.040 olması; elektrot reaksiyonunun $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaOH}$ ortamında daha yavaş oluştuğunu gösterir (55).

Potansiyel tarama hızı arttıkça pik potansiyelinin daha negatif po-

tansiyellere kayması, elektrokimyasal reaksiyonun irreversibil olduğunu gösterir (14). Tarama hızı on kat arttırıldığında, pik potansiyelindeki negatif potansiyele kayma miktarının $30/\alpha n_u$ kadar olması, reaksiyonun irreversibil olduğuna kesin bir delildir (14).

Pikin pik potansiyeline karşılık gelen potansiyelde yapılan kulometrik çalışmada, bu pikin iki elektronluk bir pik olduğu bulunmuştur. Bu sonuç literatür (52) ile uyum içindedir. Elektroliz ürününün Nessler reaktifi ile muamelesinde görülen sarı çökme, ortamda bulunan amonyanın varlığına işaret eder (33,52). Ayrıca ürünle çekilen IR spektrumunda, (Şekil III-29), 3242 cm^{-1} deki $-\text{NH}_2$ pikinin görülmemesi, aşağıda verilen şekilde bir elektrokimyasal reaksiyonun varlığını destekler (31).



Bu 2. pikin pik potansiyelinde yapılan kulometrik çalışmadan sonra, 3. ve 4. piklerin de alınan voltamogramlarda görülmedikleri gözlenmiştir.

IV. 2-4 Hidroliz olmuş kükürtlü- 3. pik

Bu pikin pik akımının, potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi Şekil III-30 da, pH ile değişimi Şekil III-31 de ve pik potansiyelinin pH ile değişimi Şekil III-32 de verilmiştir. Pik akımının konsantrasyonla doğrusal değişmesi, gözlenen akımın difüzyon karakterli olduğunu (52) ve potansiyel tarama hızı arttıkça akım fonksiyonu, $(i_p/v^{1/2})$ nun sabit kalması ise, elektrot reaksiyonunda difüzyonla sınırlı basit bir elektron transfer basamağının varlığını gösterir (23).

pH yükseldikçe pik akımının azalması, maddede indirgenebilir bir grubun veya bir bölgenin protonlandığını ve ayrıca reaksiyon hızının da

yavaşladığını gösterir (52).

Şekil III-31 den de görüldüğü gibi; pH yükseldikçe pik akımının $\text{pH}=2.50 - 5.50$ arasında sabit kalması ve $\text{pH}=6.50$ den itibaren tekrar azalması, olayda muhtemel bir asit-baz dengesinin varlığını gösterir (52). Nitekim pik akımının $\text{pH}=5.50$ e kadar azalıp, $\text{pH}=5.50 - 6.50$ arasında sabit kalması, bu düşünceyi destekler. Çünkü reaksiyon; asidik tür bazik türden oluşur oluşmaz, pH den bağımsız olur ve pH nin daha fazla artmasıyla protonlama reaksiyonu yavaşlar, dolayısıyla pik akımı azalır (17). Buradan; asidik tür ile bazik tür arasındaki dengenin $\text{pH}=5.50$ civarında olduğu sonucu çıkarılabilir.

Bu pikin pik potansiyelinin pH yükseldikçe daha negatif değerlere kayması, elektrokimyasal reaksiyonun proton katılması şeklinde oluştuğunu gösterir (7,9). Bu pikin pik potansiyelinin pH ile değişiminde farklı eğimlerde iki doğrunun görülmesi; olayda muhtemel bir asit-baz dengesinin varlığına işaret eder (52).

Bu pikin ip-pH değişimi ile ilgili olarak verilen bilgiler, bu düşünceyi destekler. Şekil III-32 den de görüldüğü gibi farklı eğimlerdeki bu iki doğru, $\text{pH}=5.50$ de kesişmektedir. Literatür (13); bu durumun (IV-5) reaksiyonundan elde edilen ürünün, N-H bölgesindeki protonun ayrılması sonucu meydana gelen mezomerik etkiden kaynaklanabileceğini belirtmektedir. Bu pikin transfer katsayısı, α_n , değerlerinin çalışılan pH aralığında sabit olması ve I.9 bölümünde verilen bilgiler doğrultusunda bu $\text{pH}=5.50$ değeri; (V-5) reaksiyonundan elde edilen ürünün voltametrik pK_a değerini verir. Literatür (33,51) de 2-amino ve 4-amino primidin bileşikleri için pK_a değerleri sırasıyla 3.54 ve 5.71 şeklinde verilirken, bizim çalışma madde-miz 1-amino primidin bileşikleri için herhangi bir bilgi bulunamamıştır.

Potansiyel tarama hızı arttıkça pik potansiyelinin daha negatif değerlere kayması, elektrot reaksiyonunun irreversibil olduğuna ve reaksiyonda yavaş bir elektron transfer basamağının varlığına işaret eder (14).

2. pikin pik potansiyelinde yapılan kulometrik çalışmadan sonra, bu 3. pikin de önemli bir şekilde azaldığının görülmesi; bu pikin 2. pikin bir

ürünü olduğunu ve bu ürünün de çok reaktif olduğunu gösterir. Bu reaktif ürün çözelti ortamında, çözelti bileşenlerinden herhangi biri ile reaksiyon verebilir (33).

IV. 2-5 Hidroliz olmuş kükürtlü- 4. pik

Bu pikin pik akımının, potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi Şekil III-33 te, pH ile değişimi Şekil III-34 de ve pik potansiyelinin pH ile değişimi Şekil III-35 de verilmiştir. Bu pikin pik akımının konsantrasyonla orantılı bir şekilde değişmesi, gözlenen akımın bir difüzyon akımı veya bir kinetik akım olduğunu gösterir. Kinetik akımların çoğu konsantrasyonla orantılı bir şekilde değişirler (17). Potansiyel tarama hızı arttıkça akım fonksiyonu, $(i_p/v^{1/2})$ nun sabit kaldığının görülmesi, elektrot reaksiyonunda difüzyonla sınırlı basit bir elektron transfer basamağının varlığına işaret eder. Pik akımının çalışılan pH aralığında pH bağımlı olması her ne kadar akımın kinetik veya katalitik kontrollü olduğunu gösterse de, difüzyon akımlarının da pH bağımlı olduğu istisnai durumlar vardır (17). Pikin pik potansiyelinin pH yükseldikçe daha negatif değerlere kayması, elektrokimyasal reaksiyonunun proton katılması şeklinde oluştuğunu gösterir (7,9).

Bu pikin pH arttıkça 3. ve 5. piklerle birleşmesiyle ortaya çıkan pikin (Şekil III-20 c,d,e) akım fonksiyonu $(i_p/v^{1/2})$ nun, potansiyel tarama hızı arttıkça daha da arttığının görülmesi, elektrokimyasal reaksiyon ile eşleşmiş bir kimyasal reaksiyonun varlığını gösterir (23).

IV. 2-6 Hidroliz olmuş kükürtlü - 5. pik

Bu pikin pik akımının, potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi Şekil III-36 da, pH ile değişimi Şekil III-37 de ve pik potansiyelinin pH ile değişimi, Şekil III-38 de verilmiştir. Bu pikin pik akımının konsantrasyonla orantılı bir şekilde değişmesi, gözlenen akımın difüzyon akımı veya bir kinetik akım olduğunu gösterir. Çünkü kinetik akımların çoğu konsantrasyonla orantılı bir şekilde değişirler (17). Potansiyel tarama hızı arttıkça akım fonksiyonu, $(i_p/v^{1/2})$ nun sabit kalması, elektrot reaksiyonunun

da difüzyonla sınırlı basit bir elektron transfer basamağının varlığını gösterir (23).

Pikin pik akımının verilen pH değerlerinde pH bağımlı olması, gözlenen akımın kinetik veya katalitik kontrollü olduğunu gösterse de, difüzyon akımlarının da pH bağımlı olduğu istisnai durumlar vardır (17). Pikin pik potansiyelinin pH ile değişiminde tek bir doğru görülmesi, çalışılan pH aralığında proton katılması şeklinde bir elektrokimyasal reaksiyonun varlığını gösterir (7,9).

Bu 5. pikin, pH arttıkça 3. ve 4. piklerle birleşmesiyle ortaya çıkan 3+4+5 birleşik pikinin akım fonksiyonu ($i_p/v^{1/2}$) nun; potansiyel tarama hızı arttıkça artması, elektrokimyasal reaksiyon ile eşleşmiş kimyasal bir reaksiyonun varlığına işaret eder (23). Bu 3+4+5 birleşik pikinin pik potansiyelinin, potansiyel tarama hızı ile değişmesi elektrot reaksiyonunun irreversibil olduğunu gösterir (14). 3+4+5 birleşik pikinin pik potansiyelinin pH ile daha negatif değerlere kayması ise, elektrokimyasal reaksiyonun proton katılması şeklinde vuku bulduğunu gösterir (7,9).

IV.2-7 Hidroliz olmuş kükürtlü - 6. pik

Bu pikin pik akımının, potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi Şekil III-39 da, pH ile değişimi Şekil III-40 da ve pik potansiyelinin pH ile değişimi Şekil III-41 de verilmiştir. Potansiyel tarama hızı arttıkça pikin akım fonksiyonu, ($i_p/v^{1/2}$) nun sabit kalması, elektrot reaksiyonunda difüzyonla sınırlı basit bir elektron transfer basamağının varlığını gösterir (23). Pik akımının pH ile azalması, reaksiyon hızının düştüğünü gösterir (52). Pik akımının pH bağımlı olması, akımın kinetik veya katalitik kontrollü olduğunu gösterir (13,17). Ancak gözlenen akımın konsantrasyonla doğrusal bir şekilde değişmesi, akımın kuvvetle bir katalitik akım olduğuna işaret eder. Katalitik akımların çoğu, konsantrasyonla doğrusal bir şekilde değişmezler (40). Bu pikin verdiği akım miktarının diğer piklerin verdikleri akım miktarlarına oranla 10-15 kat daha fazla olması, bu akımın I-20 ve I-21 denklemlerine göre katalitik hidrojen akımı olduğunu gösterir (4,9). Pikin pik akımının pH yükseldikçe keskin bir şekilde azal-

ması, akımın katalitik karakterli olduğunu gösteren diğer bir delildir (52).

Şekil III-41den de görüldüğü gibi pik potansiyelinin pH den bağımsız olması; elektrot reaksiyonunda ne proton ve ne de OH⁻ iyonlarının yer almadığını (2) ve elektrot reaksiyonunda aktivasyon enerji kontrollü bir basamağın olduğunu gösterir (55).

Potansiyel tarama hızı arttıkça pikin akım fonksiyonu, ($i_p/v^{1/2}$) nun sabit kalması ve pik potansiyelinin potansiyel tarama hızı arttıkça daha negatif değerlere kayması, elektrot reaksiyonunda yavaş bir elektron transfer basamağının varlığını gösterir (23). Potansiyel tarama hızı on kat artırıldığında, pik potansiyelindeki negatife kayma miktarının $30/\alpha n_a$ kadar olması, elektrot reaksiyonunun kesinlikle irreversibil bir reaksiyon olduğunu gösterir (14).

Bu pikin pik potansiyelinde yapılan kulometrik çalışmada; elektroliz süresince pikin pik potansiyelinin daha negatif değerlere kayması, elektrot reaksiyonunda hidrojen tüketildiğini gösterir (33).

IV. 3 Hidroliz Olmamış Kükürtlü (Şekil I-1, III. Madde)

IV. 3-1 Hidroliz olmamış kükürtlü - A piki

Şekil III-20 a,b,c,d,e,f, ve Şekil III-43 d,e,f,g, de verilen voltamogramlar karşılaştırılırsa, bu A pikinin hidroliz olmuş kükürtlü maddedeki A piki ile aynı nitelikte olduğu görülür. Bu A pikinin kükürtlü bileşiklerle ilgili voltamogramlarda, (Şekil III-20 ve Şekil III-43) görülüp, oksijenli bileşiklerle ilgili voltamogramlar, (Şekil III-1 ve III-2) da görülmemesi, bunun bileşiğin halkasındaki kükürtle ilgili bir pik olduğunun kesin ispatıdır.

IV.2-1 bölümünde de belirtildiği gibi bu A piki, primidin bileşiğinin dissosie olmamış, dolayısıyla elektrot yüzeyinde reaksiyona girmemiş moleküllerinin cıva ile oluşturduğu bir tuza karşılıktır (52). Literatür (9) e göre bu tuz Hg(RS)₂ şeklinde olup, buradaki RS = dissosie olmamış primidin, (Şekil I-1,III. madde) molekülleridir. Bu pikin Ep-pH grafiğinde, (Şekil III-44), pH=8.80-10.80 değerleri arasında pik potansiyelinin pH den ba-

ğimsız olması; bu pH aralığında elektrot reaksiyonunda ne proton ve ne de OH^- iyonlarının yer almadığını (2), reaksiyonda aktivasyon enerji kontrollü bir basamağın olduğunu gösterir (55). Bu reaksiyon, bazik ortamın katalizlediği bir kimyasal reaksiyon olabilir (9,52). Bu sonuç, maddenin cıva ile reaksiyonu şeklinde yukarıda ileri sürülen düşünceyi destekler. Ep-pH grafiğinde, pH=10.80 den sonraki pH değerlerinde Ep nin pH ile değişmesi, elektrot reaksiyonunun proton katılması şeklinde oluştuğunu (7,9) ve olayda ayrıca bir asit-baz dengesinin varlığını gösterir (55).

A pikinin 1. pike eşlik etmesi, bu iki pikin birbiriyle ilgili olduğunu gösterir. Literatür (16) e göre burada; bir zayıf asitin iyonlaşmasına benzer bir denge durumu söz konusudur. Bu denge; dissosie olmamış =S molekülleri ile, elektrot yüzeyinde (IV-3) de verilen şekilde bir protonlama reaksiyonu sonucu oluşan -SH molekülleri arasındadır. Buradaki =S ve -SH sırasıyle; zayıf asitin denge reaksiyonundaki HA ve A^- dir. Her iki türe ait piklerin pik boylarının eşit olduğu, ($[\text{HA}]=[\text{A}]$), yerde pH;

$$\text{pH}=\text{pK}' + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (\text{IV-6})$$

ifadesine göre pK' ne eşit olur. Eğer olayda kinetik etkiler yoksa pK' değeri, asit-baz denge reaksiyonunun pK_a değerini verir ve bu voltametrik pK_a değeri olarak adlandırılır. Aynı literatür eğer olayda kinetik etkiler var ise, pK' değerinin biraz daha yüksek pH değerlerine kayacağını bildirmiştir.

Şekil III-43 de verilen voltamogramlardan da görüldüğü gibi pH=9.80 de, A ve 1. pikin pik boyları eşittir. Ancak A piki ile ilgili olarak (Şekil III-44) de verilen Ep-pH değişiminde gözlenen iki ayrı doğrunun pH=11.0 - 11.5 civarında kesişmesi, elektrot reaksiyonunda kinetik etkilerin varlığını gösterir. Buradan; A ve 1. pik arasındaki asit-baz dengesine ait reaksiyonun voltametrik pK_a değerinin, 11.0 - 11.5 civarında olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuç literatür (53) ile uyum içindedir.

Bu pikin pik akımının pH=10.80 den itibaren keskin bir şekilde azalması, maddenin bu pH den itibaren bozunduğu şeklinde yorumlanabilir (52).

IV. 3-2 Hidroliz olmamış kükürtlü - 1. pik

Bu pikin pik akımının, potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi Şekil III-45 de, konsantrasyonla değişimi Şekil III-46 da, pH ile değişimi Şekil III-47 de ve pik potansiyelinin pH ile değişimi Şekil III-48 de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi bu pikin pik akımı konsantrasyonla orantılı bir şekilde değişmemektedir. Ayrıca pik akımı pH=4.80 - 8.80 arasında yaklaşık bir şekilde pH den bağımsızdır. Akımın pH ve konsantrasyonla gösterdiği bu tür değişimler, akımın adsorpsiyon kaynaklı olabileceğini gösterir (17).

Yukarıda A pikinin; elektrot yüzeyinde reaksiyona girmemiş madde moleküllerinin cıva ile $Hg(RS)_2$ şeklinde oluşturduğu bir cıva tuzuna karşılık olduğu belirtilmişti. Kükürt (=S) moleküllerinin cıva ile bu şekildeki bir teması; takip eden elektrot reaksiyonunu daha ileri götürebileceği gibi, durdurabilir de veya yüzeyi bloke ederek, tamamen farklı bir elektrokimyasal indirgenme veya yükseltgenmeye de neden olabilir (17). Bu nedenle bu pikin karşılık geldiği olay, muhtemelen (IV-3) de verilen şekilde bir elektrokimyasal reaksiyona karşılıktır.

Potansiyel tarama hızı arttıkça akım fonksiyonu, $(i_p/v^{1/2})$ nun sabit kalması, elektrot reaksiyonunda difüzyonla sınırlı basit bir elektron transfer basamağının olabileceğini gösterir (23). Pik potansiyelinin pH yükseldikçe daha negatif değerlere kayması, elektrokimyasal reaksiyonun proton katılması şeklinde oluştuğunu gösterir (7,9).

IV. 3-3 Hidroliz olmamış kükürtlü - 2. pik

Bu pikin pik akımının, potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi Şekil III-49 da, pH ile değişimi Şekil III-50 de ve pik potansiyelinin pH ile değişimi Şekil III-51 de verilmiştir. Potansiyel tarama hızı arttıkça, akım fonksiyonu, $(i_p/v^{1/2})$ nun sabit kalması, elektrot reaksiyonunda difüzyonla sınırlı basit bir elektron transfer basamağının varlığını gösterir (23).

pH yükseldikçe pik akımının azalması, maddedeki indirgenebilir bir grubun veya bir bölgenin protonlandığını ve reaksiyon hızının da yavaşladığını gösterir (52). Pik akımının çalışılan pH sınırları içinde pH bağımlı olması, gözlenen akımın kinetik veya katalitik kontrollü olduğunu gösterse de (13,17), difüzyon kontrollü akımların da pH bağımlı olduğu istisnai durumlara rastlanmıştır (17).

Bu pikin pik potansiyelinin pH yükseldikçe daha negatif potansiyellere kayması, çalışılan pH aralığında proton katılması şeklinde bir elektrokimyasal reaksiyonun varlığını gösterir (7,9). Potansiyel tarama hızı arttıkça akım fonksiyonu ($i_p/v^{1/2}$)'nin sabit kalması ve pik potansiyelinin de daha negatif değerlere kayması, elektrot reaksiyonunda yavaş bir elektron transfer basamağının varlığını gösterir (23). Potansiyel tarama hızı on kat arttırıldığında, pik potansiyelindeki negatife kayma miktarının $30/\alpha n_a$ kadar olması, elektrot reaksiyonunun kesinlikle irreversibil olduğunu gösterir (14).

Bu pikin pik potansiyelinde yapılan kulometrik çalışmada, pik potansiyelinin elektroliz süresince daha negatif potansiyellere kayması ve pH'nin sürekli yükselmesi, elektrokimyasal olayda hidrojen tüketildiğini gösterir (33). Yapılan kulometrik çalışmada alınan- verilen elektron sayısı, $n=7.5$ civarında bulunmuştur. n değerinin bu şekilde büyük olması, elektrokimyasal işlem sırasında bir takım yan reaksiyonların varlığını gösterir.

IV.3-4 Hidroliz olmamış kükürtlü - 3. pik

Bu pikin pik akımının, potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi Şekil III-54 te, pH ile değişimi Şekil III-55 de ve pik potansiyelinin pH ile değişimi ise, Şekil III-56 da verilmiştir. Pik akımının konsantrasyonla orantılı bir şekilde değişmesi, gözlenen akımın difüzyon akımı veya bir kinetik akım olduğunu gösterir. Çünkü kinetik akımların çoğu konsantrasyonla orantılı bir şekilde değişirler (17). Potansiyel tarama hızı arttıkça

pikin akım fonksiyonu ($i_p/v^{1/2}$) nun sabit kalması, elektrokimyasal reaksiyonda difüzyon kontrollü basit bir elektron transfer basamağının varlığını gösterir (23). Pik akımının pH ile değişiminde akımın pH bağımlı olması, gözlenen akımın kinetik kontrollü olduğunu gösterse de difüzyon akımlarının da pH bağımlı olduğu istisnai durumlar vardır (17). Pigin pik potansiyelinin pH yükseldikçe daha negatif değerlere kayması, elektrot reaksiyonunun proton katılması şeklinde oluştuğunu gösterir (7,9).

2. pigin pik potansiyelinde yapılan kulometrik çalışmadan sonra, bu 3. pigin boyunun kısalması veya kabaca kaybolması, bu pigin 2. pigin bir ürünü olduğunu ve bu ürünün de çok reaktif olduğunu gösterir. Elektroliz süresince bu pigin pik potansiyelinin daha negatif değerlere kayması, elektrot reaksiyonunda hidrojen tüketildiğini gösterir (33).

IV. 3-5 Hidroliz olmamış kükürtlü - 4. pik

Bu pigin pik akımının, potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi Şekil III-57 de, pH ile değişimi Şekil III-58 de ve pik potansiyelinin pH ile değişimi Şekil III-59 da verilmiştir. Pik akımının konsantrasyonla orantılı bir şekilde değişmesi, gözlenen akımın difüzyon akımı veya bir kinetik akım olduğunu gösterir. Çünkü kinetik akımların çoğu konsantrasyonla orantılı bir şekilde değişmektedir (17). Potansiyel tarama hızı arttıkça pigin akım fonksiyonu ($i_p/v^{1/2}$)'nun sabit kalması, elektrokimyasal reaksiyonda difüzyonla sınırlı basit bir elektron transfer basamağının bulunduğunu gösterir (23).

Pik akımının pH ile değişiminde akımın pH= 2.80-6.80 arasında sabit kalmasından, akımın bu pH aralığında difüzyon kontrollü olduğu, bu pH sınırları dışındaki pH değerlerinde ise, kinetik kontrollü olduğu anlaşılır (13,17). pH=7.80 den itibaren pik akımının azalması, reaksiyon hızının yavaşladığını gösterir (52). Pik potansiyelinin pH yükseldikçe daha negatif değerlere kayması, elektrot reaksiyonunun proton katılması şeklinde olduğunu gösterir (7,9). Potansiyel tarama hızı arttıkça pik potansiyelinin daha negatif değerlere kayması ve pigin akım fonksiyonu ($i_p/v^{1/2}$)'nun da sabit

kalması, elektrot reaksiyonunda yavaş bir elektron transfer basamağının varlığını gösterir (23). Potansiyel tarama hızı on kat arttırıldığında, pik potansiyelindeki negatife kayma miktarının $30/\alpha n_a$ kadar olması, elektrot reaksiyonunun kesin irreversibil olduğunu gösterir (14).

2. Pikin pik potansiyelinde yapılan kulometrik çalışmadan sonra, bu 4. pikin pik akımında azalma görülmesi, bu pikin muhtemelen 2. pikin bir ürünü olduğunu gösterir (33).

IV. 3-6 Hidroliz olmamış kükürtlü - 5. pik

Bu pikin pik akımının, potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi Şekil III-60 da, pH ile değişimi Şekil III-61 de ve pik potansiyelinin pH ile değişimi de, Şekil III-62 de verilmiştir. Pik akımının konsantrasyonla orantılı bir şekilde değişmesi, gözlenen akımın difüzyon akımı veya bir kinetik akım olduğunu gösterir. Çünkü kinetik akımların çoğu konsantrasyonla orantılı bir şekilde değişmektedir (17).

Pikin akım fonksiyonu, $(i_p/v^{1/2})$ nun potansiyel tarama hızı arttıkça sabit kalması, elektrokimyasal reaksiyonda difüzyonla sınırlı basit bir elektron transfer basamağının varlığını gösterir. Pik akımının pH yükseldikçe azalması, çalışılan bu bileşikteki indirgenebilir bir grubun veya bir bölgenin protonlandığını ve ayrıca reaksiyon hızının da yavaşladığını gösterir (52). Pik akımının pH bağımlı olması, gözlenen akımın kinetik veya katalitik kontrollü olduğunu gösterse de, difüzyon akımlarının da pH bağımlı olduğu istisnai durumlar vardır (17). Bu pikin pik akımının pH=7.80 den itibaren hızla düşmesi, bu pikin oluşmasına neden olan grubun çözünürlüğünün ve dissosiasyonunun, bu pH de minimuma düştüğünü gösterir. Pikin pik potansiyelinin pH yükseldikçe daha negatif değerlere kayması, elektrot reaksiyonunun proton katılması şeklinde vuku bulduğunu gösterir (7,9).

Potansiyel tarama hızı arttıkça, pik potansiyelinin daha negatif değerlere kayması ve pikin akım fonksiyonu $(i_p/v^{1/2})$ 'nin sabit kalması, elektrot reaksiyonunda yavaş bir elektron transfer basamağının varlığını gösterir.

rir. Potansiyel tarama hızı on kat arttırıldığında, pik potansiyelindeki negatif kayma miktarının $30/\alpha_n$ kadar olması, elektrot reaksiyonunun kesin irreversibil olduğunu gösterir (14).

Bu pikin pik potansiyelinde, ($E_p = -1040$ mV), pH=4.80 de yapılan koulometrik çalışmada, elde edilen ürünün Nessler reaktifi ile muamelesinde herhangi bir değişiklik görülmemiştir.

IV. 3-7 Hidroliz olmamış kükürtlü - 6. pik

Bu pikin pik akımının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi Şekil III-63 de ve pik potansiyelinin pH ile değişimi Şekil III-64 de verilmiştir. Potansiyel tarama hızı arttıkça pikin akım fonksiyonu, ($i_p/v^{1/2}$) nun sabit kalması, elektrokimyasal reaksiyonda difüzyonla sınırlı basit bir elektron transfer basamağının varlığını gösterir (23).

Pik potansiyelinin çalışılan pH sınırları içinde pH den bağımsız olması, elektrot reaksiyonunda ne proton ve nede OH^- iyonlarının yer almadığını (2) ve elektrot reaksiyonunda aktivasyon enerji kontrollü bir basamağın varlığına işaret eder (55). Bu pikin bir katalitik hidrojen piki olduğu sonucuna varılmıştır.

BÖLÜM V

SONUÇ

Birçok organik bileşik gibi bu primidin bileşikleri (Tablo I-1, II., III. ve IV. maddeler) nin de, bu deneysel şartlarda cıva damla elektrodunda irreversibil bir şekilde indirgendikleri görülmüştür.

Bileşiklerin elektrokimyasal indirgenmeleri sırasında elektron transferine, sık sık kimyasal reaksiyonların eşlik ettiği gözlenmiştir. Gözlenen elektrot proseslerinin tamamının protonlama reaksiyonu olduğu bulunmuştur.

IV-2 ve IV-5 reaksiyonlarından elde edilen ürünlerin herbirinin birer voltametrik pK_a değerine sahip oldukları anlaşılmıştır. Bu voltametrik pK_a değerleri; II. maddenin ürünü için 4.80, IV. maddenin indirgenme ürünü için ise 5.50 şeklinde hesaplanmıştır.

IV. Maddenin yukarıda verilen pK_a değrine ilave olarak, yapısındaki =S ile ilgili olarak bir başka voltametrik pK_a değeri daha saptanmıştır. Bu voltametrik pK_a değeri, (IV-3) de verilen şekilde bir elektrokimyasal reaksiyon sonunda elde edilen ürüne ait olup, $36 \text{ cm}^3 \text{ MeOH} + 64 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ çözücü ortamında 9.80 şeklinde hesaplanmıştır. Yapısında =S bulunduran III. maddenin de yine aynen (IV-3) de verilen şekilde bir reaksiyona uğradığı ve elde edilen ürünün de bir voltametrik pK_a değerinin olduğu anlaşılmıştır. % 100 MeOH çözücü ortamında bu voltametrik pK_a değerinin 11.0 - 11.5 civarında olduğu hesaplanmıştır.

Kükürtlü bileşikler (Şekil I-1, III. ve IV. madde) le yapılan çalışmalarda bu bileşiklerden, elektrot yüzeyinde reaksiyona girmemiş moleküllerin, cıva ile Hg(RS)_2 şeklinde cıva tuzları oluşturdukları görülmüştür. Buradaki RS: elektrot yüzeyinde reaksiyona girmemiş madde molekülleridir. Buradaki RS: elektrot yüzeyinde reaksiyona girmemiş madde molekülleridir. Bu tuzun oluşumuna ait pik Şekil III-20 a,b,c,d,e,f ve Şekil III-43 d,e,f,g de A sembolü ile gösterilmiştir.

Ters yöndeki potansiyel taramasında (anodik bölgede) hiçbir pikin görülmemesi, kükürtlü bileşiklerden elektrot yüzeyinde reaksiyona girmiş moleküllerin cıva ile kimyasal bir reaksiyona girmediklerini göstermiştir.

Her üç maddenin de katalitik hidrojen akımları verdikleri gözlenmiştir. En yüksek katalitik hidrojen akımlarına $36 \text{ cm}^3 \text{ MeOH} + 64 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ ortamında hidroliz olmuş kükürtlü , (Şekil I-1, IV. madde) ile ilgili çalışmalarda ve en düşük katalitik hidrojen akımlarına ise, % 100 MeOH ortamındaki hidroliz olmamış kükürtlü, (Şekil I-1, III. madde) ile ilgili çalışmalarda rastlanmıştır. Hidroliz olmuş oksijenli, (Şekil I-1, II. madde) nin verdiği katalitik hidrojen akımının konsantrasyonla doğrusal bir şekilde değiştiği gözlenirken, hidroliz olmuş kükürtlü maddenin verdiği katalitik hidrojen akımının , konsantrasyondan bağımsız olduğu bulunmuştur.

KAYNAKLAR

1. BORIVOJ JANIK AND PHILIP J. ELVING, Polarographic Behavior of Nucleosides and Nucleotides of Purines, Pyrimidines, Pyridines, and Flavins, *Chem. Rev.* 68, 295, (1968).
2. Malcolm R. Smyth and Janet G. Osteryoung, Determination of some thiourea containing Pesticides by Pulse Voltammetric Methods of Analysis, *Anal. Chem.* 49, 2310, (1977).
3. Yunus Akçamur, Behzat Altural and Emin Sarıpınar, Gert Kollenz and Oliver Kappe, A Convenient Synthesis of Functionalized 1H-Pyrimidine-2-thiones, *J. Heterocyclic Chem.*, 25, 1419 (1988).
4. Philip J. Elving, Salvatore J. Pace and James E.O'Reilly, Electrochemical Reduction of Purine, Pyrimidine, and Imidazole in Aqueous Media. Kinetics and Mechanisms, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 647, (1973).
5. Malcolm R. Smyth and Janet G. Osteryoung, Polarographic Determination of some Azomethine-Containing Pesticides, *Analyt. Chem.*, 50, 1632, (1978).
6. Lucas Hernandez, Antonio Zapardiel, Jose Antonio Perez Lopez and Esperanza Bermejo, Measurement of Nanomolar Levels of Psychoactive Drugs in Urine By Adsorptive Stripping Voltammetry, *Talanta*, 35, No. 4, pp. 287-292, (1988).
7. Lucas Hernandez, Antonio Zapardiel, Jose' Antonio Pérez Lopez and Esperanza Bermejo, Determination of Camazepam and Bromazepam in Human serum by Adsorptive Stripping Voltammetry., *Analyst*, 112, 1149 , (1987).
8. Behzat Altural, Yunus Akçamur, Emin Sarıpınar, İsmail Yıldırım and Gert Kollenz, Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, Part 29 [1]: A Simple Synthesis of Functionalized 1H-Pyrimidines, *Monatshefte für Chemie* 120.1015-1020, (1989).
9. I, M. Kolthoff and James J. Lingane, *Polarography-Second Edition*, Volume I,II, Interscience Publishers, New York (1955).

10. Ilana Fried, The Chemistry of Electrode Processes, Academic Press London and New York, (1973).
11. A. Rıza Berkem, Elektrokimya Laboratuvar Uygulaması-İkinci baskı, İstanbul Üniv. Kimya Fak. Yayınları, 341, (1988).
12. J. Heyrovsky and P. Zuman, Practical Polarography, Academic Press London and New York, (1968).
13. Necati Menek, Bazı Azo Boyar Maddelerin Polarografik ve Voltametrik Davranışlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, (1994).
14. Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, New York, (1980).
15. Donald T. Sawyer, Julian L. Roberts, JR., Experimental Electrochemistry For Chemist, John Wiley, & Sons, New York, (1974).
16. Z. Galus, Fundamentals of Electrochemical Analysis, John Wiley & Sons, New York (1976).
17. P. Zuman, The Elucidation of Organic Electrode Processes, Academic Press, New York, London, (1969).
18. N.S. Hush, Reactions of Molecules at Electrodes, Wiley-Interscience, London, New York, Sydney, Toronto, (1971).
19. J.B. Headridge, Electrochemical Techniques For Inorganic Chemists, Academic Press (1969), London and New York.
20. Ernest Yeager and Alvin J. Salkind, Techniques of Electrochemistry Volume I, Wiley-Interscience, New York, (1972).
21. W.N. Hansen, R.A. Osteryoung, and T. Kuwana, J. Am. Chem. Soc., 88, 1062 (1966).
22. C. Corvaja, C. Farina, and E. Vianello, Electrochim. Acta, II, 919 (1966).
23. Dr. D. Pletcher, Advanced Instrumental Methods in Electrode Kinetics, The Dep. of Chem. The University of Southampton, (1975).
24. R.S. Nicholson and I. Shain, Anal. Chem. 36, 706 (1964).
25. W.H. Reinmuth, Anal. Chem., 33, 185 (1961).
26. M. H. Nicholson, J. Am. Chem. Soc., 76, 2539 (1954).

27. Randles, J.E.B. (1948). Trans. Faraday Soc. 44, 327.
28. Frankenthal, R.P. and Shain, I., J. Am. Chem. Soc. 78, 2969 (1956).
29. Rupp, E. B., Smith, D.E.. and Shriver, D.F., J. Am. Chem. Soc. 89, 5562 (1967).
30. Smith, D.E., Rupp, E. B. and Shriver D.F., J. Am. Chem. Soc. 89, 5568 (1967).
31. A.P. TOMILOV, S.G. MAIRANOVSKII, Electrochemistry of Organic Compounds, HALSTED PRESS, A Division of John Wiley & Sons Inc., New York (1972).
32. Musa Şahin, Elektrokimya ve Kimyasal Termodinamik, Marmara Üniv. Yayın No: 465, Atatürk Eğitim Fak. Yayın No: 8, 88 (1989).
33. David L. Smith and Philip J. Elving, Electrochemical Reduction of Pyrimidine, Cytosine and Related Compounds: Polarography and Macroscale Electrolysis, J. Am. Chem. Soc. 84, 2741 (1962).
34. Kiichiro Sugino, Kozo Shirai, Taro Sekine, and Keijino Odo, Electrolytic Reduction of 2- Amino-4-chloropyrimidine, and 2- Amino pyrimidine, J. Electrochem. Soc. 104, 667 (1957).
35. Smyth, M.R., Tan Beng, S., and Smyth, W.F., Anal. Chim. Acta, 92, 129 (1977).
36. Smyth, F., Scannel, R., Goggin, T.K. and Lucas-Hernandez, D., Anal. Chim. Acta, 1982, 141, 321, (1982).
37. Philip J. Elving and Josehp T. Leone, J. Am. Chem. Soc. 80, 1021-29, (1958).
38. Robert Kalvodo, Adsorptive Stripping Voltammetry of Electroactive Organic Compounds, Analytica Chimica Acta, 162, 197-205 (1984).
39. Henning Lund, Reduction of Compounds Containing the Azomethine Group, Acta Chemica Scandinavica 13, 249-267 (1959).
40. Badar, K. Afghan, Achut V. Kulkarni, and James F. Ryan, Determination of Nanogram Quantities of Carbonyl Compounds Using Twin Cell Potential Sweep Voltammetry, Anal. Chem. Vol. 47, No. 3, pp. 488-494 (1975).

41. W.J. M. van Tilborg, L.J.G. Dekker and C.J. Smit, The role of tetra-alkyl ammonium salts in the electro-reduction of ketones. Part I. Electro-reduction of carbonyl compounds in aqueous media, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 97, 321 (1978).
42. W.J.M. van Tilborg, C.J. Smith and R.A. van Santen, The role of tetra-alkyl ammonium salts in the electro-reduction of ketones. Part II. The reduction of acetophenone in an aprotic environment, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 98 (11), 526-531 (1979).
43. W. Franklin Smyth and Malcolm R. Smyth, *Electrochemical Analysis of Organic Pollutants*, *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 59, No.2, pp. 245-256, (1987).
44. I. E. Davidson and W.F. Smyth, Direct Determination of Thioamide Drugs in Biological Fluids by Cathodic Stripping Voltammetry, *Anal. Chem.*, 49, 1195-1198, (1977).
45. C.E. McKone, T.H. Byast and R.J. Hance, *Analyst*, 97, 653-656, (1972).
46. M.J.D. Brand and B. Fleet *Analyst*. 95, 1023-1026, (1970).
47. Armstrong, R.D.; Fleischman, M. Thirsk, H.R. *Electroanal. Chem.* 11, 208, (1966).
48. Bewick, A. Fleischman, M. *Electrochem. Acta*, 8, 89, (1963).
49. M. E. Hanke and M. Johnson, *Scientific Apparatus and Laboratory Methods. The Purification of Mercury by an electrolytic Method*, *Science*, 78, 44 (1933).
50. J. Chatt, *Pure Appl. Chem.*, 24, 425 (1970).
51. A. Albert, R. Goldacre, and J. Philips, The Strength of Heterocyclic Bases, *J. Chem. Soc.* 2240, (1948).
52. P. Zuman, *Topics in Organic Polarography*, Plenum Press, London. New York. 290, (1970).
53. David N. Hague, *Fast Reactions*, University of Kent, Wiley-Interscience, London, New York, (1971).
54. Robert Kalvado, *Techniques of Oscillographic Polarography*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York, (1965).

55. Brian E. Conway, J.O' M. Bockris, Ernest Yeager, S.U.M. Khan, Ralph E. White, "Comprehensive Treatise Of Electrochemistry, Kinetics and Mechanisms of Electrode Processes", Volume 7, 1983, Plenum Press, New York.
56. T. Riley and A. Watson, "Polarography and other Voltammetric Methods", John Wiley and Sons, London 1987.
57. Ralph J. Fessenden & Joon S. Fessenden, Organic Chemistry, Willard Grant Press, 1982.

