

**ANKARAÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAZI ALDİMİN VE KETİMİNLERİN ÇEŞİTLİ VOLTAMETRİK
TEKNİKLERLE ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ
İNCELENMESİ**

Gülşah PAÇAL

KİMYAANABİLİMDALİ

**ANKARA
2011**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI ALDİMİN VE KETİMİNLERİN ÇEŞİTLİ VOLTAMETRİK TEKNİKLERLE ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Gülşah PAÇAL

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Orhan ATAKOL

Bu çalışmada, çeşitli aldimin ve ketimin bileşikleri sentezlenmiş ve elektrokimyasal davranışları voltametrik yöntemlerle incelenmiştir. Voltametrik çalışmalar, camsı karbon ve döner disk camsı karbon elektrotları üzerinde ve 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu ve etki eden değişkenler; dönüşümlü voltametri, kronoamperometri, dönerdisk elektrot, ultramikro disk elektrot gibi yöntemler ile incelenmiş ve aktarılan elektron sayıları, difüzyon katsayısı ve indirgenme potansiyelleri bulunmuştur. Aynı zamanda çalışılan maddelerin derişimlerinin ve tarama hızının, indirgenme potansiyeline ve aktarılan elektron sayısına etkisi irdelenmiştir. Deneysel verilerden elde edilen sonuçlara göre incelenen maddeler için çalışılan ortamda bir reaksiyon yürüyüşü önerilmiştir.

Ekim 2011, 125 sayfa

Anahtar Kelimeler: Adlimin, ketimin, schiff bazı, camsı karbon elektrot, döner disk elektrot, dönüşümlü voltametri, kronoamperometri.

ABSTRACT

Master Thesis

THE INVESTIGATION OF THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF SOME ALDIMINES AND KETIMINES BY THE USE OF VOLTAMMETRIC TECHNIQUES

Gülşah PAÇAL

Ankara University

Graduate Scholl Applied and Science

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Orhan ATAKOL

In this study various aldimine and ketimines have been synthesized and the electrochemical behaviors were investigated by the use of voltammetric methods. The voltammetric studies were carried out with glassy carbon and rotating glassy carbon electrodes in 0,1 M TBATFB Supporting electrolyte in DMSO. The electrochemical reduction mechanism was elucidated by the use of cyclic voltammetry , rotating disk and ultra micro disc electrodes and the number of electrons transferred, diffusion coefficient and reduction potentials were determined. The effect of the concentration and the scan rate on reduction potentials and the number of electrons transferred was examined. There was a reaction mechanism proposed for the compounds based on the data obtained.

October 2011, 125 pages

Key Words: Aldimine, ketimine, schiff bases, glassy carbon electrode, cyclic voltammetry, chronoamperometry

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamın hazırlanması ve yürütülmesinde bana danışmanlık eden sayın Prof. Dr. Orhan ATAKOL'a (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü) teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarımın büyük bir bölümünü laboratuvarında yürüttüğüm, bana her türlü desteği sağlayan değerli hocam sayın Prof. Dr. M. Levent AKSU'ya (Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Bölümü) teşekkür ederim. Yüksek lisans tez çalışmamın hazırlanmasında değerli bilgileri ve önerileri ile beni yönlendirerek destek olan değerli hocam sayın Doç. Dr. Kamran POLAT'a (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü) teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında hiçbir yardımını esirgemeyen, sayın Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN'a (Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü) , Dr. Ayşe Elif SANLI (Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü) ve Yrd. Doç. Dr. Aylin AYTAÇ'a (Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü) teşekkür ederim.

Koşulsuz sevgi ve destekleriyle her zaman yanımda olarak bana güç veren aileme teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince beni maddi olarak destekleyen Tubitak'ın "Yurt içi yüksek lisans burs programı (2210)" kapsamında Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı'na (BİDEB) teşekkür ederim.

Gülşah PAÇAL

Ankara, Ekim 2011

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|-----|
| ÖZET..... | i |
| ABSTRACT..... | ii |
| TEŞEKKÜR..... | iii |
| SİMGELER DİZİNİ..... | vii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | ix |
| ÇİZELGELER DİZİNİ..... | ixx |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. KURAMSAL TEMELLER..... | 3 |
| 2.1 İncelenen Moleküller ve Özellikleri..... | 3 |
| 2.2 Elektrokimyasal Reaksiyonlara Etki Eden Faktörler..... | 8 |
| 2.3 Aminlerin Sentez Yöntemleri..... | 9 |
| 2.3.1 İndirgen aminasyon yöntemi..... | 9 |
| 2.4. Elektroanalitik Teknikler..... | 12 |
| 2.4.1 Doğrusal taramalı voltametri (LSV)..... | 15 |
| 2.4.2 Dönüşümlü voltametri (CV)..... | 15 |
| 2.4.3 CV ile elektrot reaksiyon mekanizmasının belirlenmesi..... | 19 |
| 2.4.4 Kronoamperometri..... | 24 |
| 2.4.5 Ultra mikro disk elektrodu (UME)..... | 25 |
| 2.4.6 Döner disk elektrot (DDE)..... | 26 |
| 2.5 Kaynak araştırması..... | 30 |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM | 40 |
| 3.1 Elektrokimyasal Ölçme Sistemi..... | 40 |
| 3.2 Elektrokimyasal Ölçümlerde Kullanılan Elektrotlar..... | 41 |
| 3.3 Kullanılan Kimyasal Maddeler..... | 41 |
| 3.4 Çalışma Elektrotuna Uygulanan Ön İşlemler..... | 42 |
| 3.5 Kullanılan Schiff Bazlarının Hazırlanması..... | 43 |
| 3.5.1 N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin..... | 43 |
| 3.5.2 N-[(1E/Z)-1-feniletilden]anilin..... | 43 |
| 3.5.3 N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenol..... | 44 |
| 3.5.4 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidol]fenol..... | 44 |

| | | |
|-------|--|----|
| 3.5.5 | 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanamin..... | 44 |
| 3.5.6 | 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletiliden]metanamin..... | 45 |
| 3.5.7 | 2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenol..... | 45 |
| 3.6 | Kullanılan Çözeltiler..... | 46 |
| 3.6.1 | Ferrosen çözeltisinin hazırlanması..... | 46 |
| 3.6.2 | Kullanılan Schiff bazlarının stok çözeltilerinin hazırlanması..... | 46 |
| 3.7 | Deneyin Yapılışı..... | 46 |
| 4. | ARAŞTIRMA BULGULARI..... | 48 |
| 4.1 | Dönüşümlü Voltametri Bulguları..... | 48 |
| 4.1.1 | N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin..... | 48 |
| 4.1.2 | N-[(1E/Z)-1-feniletiliden]anilin..... | 51 |
| 4.1.3 | N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenol..... | 53 |
| 4.1.4 | 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenol..... | 57 |
| 4.1.5 | 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanamin..... | 60 |
| 4.1.6 | 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletiliden]metanamin..... | 60 |
| 4.1.7 | 2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenol..... | 63 |
| 4.2 | Döner Disk Elektrot Bulguları..... | 66 |
| 4.2.1 | N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin..... | 66 |
| 4.2.2 | N-[(1E/Z)-1-feniletiliden]anilin..... | 68 |
| 4.2.3 | N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenol..... | 70 |
| 4.2.4 | 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenol..... | 72 |
| 4.2.5 | 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanamin..... | 74 |
| 4.2.6 | 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletiliden]metanamin..... | 76 |
| 4.2.7 | 2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenol..... | 78 |
| 4.2.8 | N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin, N-[(1E/Z)-1-feniletiliden]anilin, N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenol, 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenol, 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanamin, 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletiliden]metanamin, 2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenol..... | 80 |
| 4.3 | Kronoamperometri Bulguları..... | 81 |
| 4.3.1 | N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin..... | 81 |
| 4.3.2 | N-[(1E/Z)-1-feniletiliden]anilin..... | 83 |
| 4.3.3 | N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenol..... | 84 |

| | |
|--|-----|
| 4.3.4 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenol..... | 87 |
| 4.3.5 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanamin..... | 88 |
| 4.3.6 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletiliden]metanamin..... | 90 |
| 4.3.7 2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenol..... | 91 |
| 4.3.8 N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin, N-[(1E/Z)-1-feniletiliden]anilin, N-[(E/Z)- (feniliminometil)]fenol, 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenol, 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanamin, 1-fenil-N-[(1E/Z)- feniletiliden]metanamin, 2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenol | 93 |
| 4.4 Ferrosen Bulguları..... | 94 |
| 5. TARTIŞMA VE SONUÇ..... | 100 |
| 5.1 Dönüşümlü Voltametri Sonuçları..... | 100 |
| 5.1.1 N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin..... | 100 |
| 5.1.2 N-[(1E/Z)-1-feniletiliden]anilin..... | 100 |
| 5.1.3 N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenol..... | 101 |
| 5.1.4 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenol..... | 102 |
| 5.1.5 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanamin..... | 103 |
| 5.1.6 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletiliden]metanamin..... | 103 |
| 5.1.7 2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenol..... | 104 |
| 5.2 Döner Disk Elektrot Sonuçları..... | 105 |
| 5.2.1 N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin | 105 |
| 5.2.2 N-[(1E/Z)-1-feniletiliden]anilin..... | 105 |
| 5.2.3 N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenol..... | 106 |
| 5.2.4 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenol..... | 106 |
| 5.2.5 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanamin..... | 107 |
| 5.2.6 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletiliden]metanamin..... | 107 |
| 5.2.7 2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenol..... | 108 |
| 5.2.8 N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin, N-[(1E/Z)-1-feniletiliden]anilin, N-[(E/Z)- (feniliminometil)]fenol, 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenol, 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanamin, 1-fenil-N-[(1E/Z)- feniletiliden]metanamin, 2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenol..... | 108 |
| 5.3 Kronoamperometri Sonuçları..... | 109 |
| 5.3.1 N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin..... | 109 |

| | |
|---|-----|
| 5.3.2 N-[(1E/Z)-1-feniletilden]anilin..... | 109 |
| 5.3.3 N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenol..... | 109 |
| 5.3.4 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenol..... | 110 |
| 5.3.5 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanamin..... | 110 |
| 5.3.6 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletilden]metanamin..... | 110 |
| 5.3.7 2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenol..... | 110 |
| 5.3.8 N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin, N-[(1E/Z)-1-feniletilden]anilin, N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenol, 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenol, 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanamin, 1-fenil-N-[(1E/Z)- feniletilden]metanamin, 2-[(E/Z)(benzilimino)]fenol..... | 111 |
| 5.4 Ferrosen Sonuçları..... | 111 |
| 5.5 Genel Sonuçlar..... | 112 |
| KAYNAKLAR..... | 116 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 125 |

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

| | |
|-----------|--|
| I_L | Sınır akımı (A) |
| C | Analit derişimi, (mol cm ⁻³) |
| $E_{1/2}$ | Yarı dalga potansiyeli, (V) |
| E | Uygulanan potansiyel, (V) |
| E_i | Başlangıç potansiyeli, (V) |
| V | Tarama hızı, (mV s ⁻¹) |
| T | Zaman, (s) |
| E_{pc} | Katodik pik potansiyeli, (V) |
| E_{pa} | Anodik pik potansiyeli, (V) |
| i_{pc} | Katodik pik akımı, (A) |
| i_{pa} | Anodik pik akımı, (A) |
| A | Elektrotun yüzey alanı, (cm ²) |
| D_o | Difüzyon katsayısı, (cm ² s ⁻¹) |
| C_o | Ana çözeltideki elektroaktif madde derişimi, (mol cm ⁻³) |
| i_p | Pik akımı, (A) |
| E_p | Pik potansiyeli, (V) |
| $E_{p/2}$ | Yarı pik potansiyeli, (V) |
| R | İdeal gaz sabiti, (J K ⁻¹ mol ⁻¹) |
| T | Sıcaklık, (K) |
| F | Faraday sabiti, (C/eg) |
| n | Aktarılan elektron sayısı, (eg mol ⁻¹) |
| ω | Dönme hızı, (rpm) |
| α | Elektrot reaksiyonunun transfer katsayısı |
| π | Pi sayısı, (3,14) |
| E^o | Standart elektrot potansiyel, (V) |
| i_d | Difüzyon sınır akımı, (A) |

| | |
|----------|---|
| r_o | Elektrot apı |
| i_{ss} | Ultramikro disk elektrotla elde edilen sınır akımı, (A) |
| ν | Kinematik viskozite ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) |
| DTV | Doğrusal taramalı voltametri |
| DV | Dönüşümlü voltametri |
| CA | Kronoamperometri |
| UME | Ultramikro disk elektrot |
| DDE | Döner disk elektrot |
| DMSO | Dimetilsülfoksit |
| MeCN | Asetonitril |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Şekil 2.1 Schiff bazlarının sentezlenme mekanizması..... | 5 |
| Şekil 2.2 Kondenzasyon reaksiyonlarının pH'a bağılılığı..... | 6 |
| Şekil 2.3 İndirgen aminasyon reaksiyonunun gösterimi..... | 10 |
| Şekil 2.4 Elektrokimyasal indirgen aminasyon reaksiyonunun gösterimi..... | 12 |
| Şekil 2.5 Doğrusal taramalı voltametrik ölçümler yapmak için kullanılan bir cihazın bileşenleri..... | 13 |
| Şekil 2.6 Doğrusal taramalı voltametri ile elde edilen i-E eğrisi..... | 15 |
| Şekil 2.7 İkizkenar üçgen dalgası şeklinde uygulanan potansiyel..... | 16 |
| Şekil 2.8 Tam tersinir bir elektrokimyasal sistemde alınan dönüşümlü voltamogram için pik akımları ve pik potansiyelleri..... | 17 |
| Şekil 2.9 CE mekanizması..... | 20 |
| Şekil 2.10 EC mekanizması..... | 21 |
| Şekil 2.11 EC _{katalitik} mekanizması..... | 21 |
| Şekil 2.12 ECE mekanizması..... | 22 |
| Şekil 2.13 Çeşitli elektrokimyasal mekanizmalar için akım fonksiyonunun, $I/v^{1/2}$, tarama hızıyla, v , değişimi..... | 23 |
| Şekil 2.14 Kronotekniklerinde elektroda uygulanan potansiyel profilili Kronoamperometri de oluşan akımın zamanla değişimi..... | 24 |
| Şekil 2.15 Scott ve Jura'nın önerdiği mekanizma..... | 30 |
| Şekil 3.1 CHI 660C Elektrokimyasal ölçme sistemi..... | 40 |
| Şekil 3.2 Döner disk elektrot çalışmalarının yapıldığı deney düzeneği..... | 41 |
| Şekil 3.3 N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin' in sentezlenme mekanizması..... | 43 |
| Şekil 3.4 N-[(1E/Z)-1-feniletilden] anilin' in sentezlenme mekanizması..... | 43 |
| Şekil 3.5 N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenol'ün sentezlenme mekanizması..... | 44 |
| Şekil 3.6 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidol]fenol'ün sentezlenme mekanizması..... | 44 |
| Şekil 3.7 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanamin'in sentezlenme mekanizması..... | 45 |
| Şekil 3.8 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletilden]metanamin'in sentezlenme mekanizması..... | 45 |
| Şekil 3.9 2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenol'ün sentezlenme mekanizması..... | 46 |

| | |
|---|----|
| Şekil 4.1 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, Camısı karbon elektrot üzerinde $0,1 \text{ V s}^{-1}$ tarama hızında, farklı konsantrasyonlarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar | 49 |
| Şekil 4.2 1 mM N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilinin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, camısı karbon elektrot üzerinde farklı tarama hızlarında, elde edilen dönüşümlü voltamogramlar | 49 |
| Şekil 4.3 1 mM N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilinin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen $\log i_p$ - $\log v$ grafiği | 50 |
| Şekil 4.4 1 mM N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilinin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrotta DV deneylerinden elde edilen sonuçlar için, tarama hızı ile akım fonksiyonunun değişimi | 50 |
| Şekil 4.5 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, Camısı karbon elektrot üzerinde $0,1 \text{ V s}^{-1}$ tarama hızında, farklı konsantrasyonlarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar | 51 |
| Şekil 4.6 1 mM N-[(1E/Z)-1-feniletiliden]anilinin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, camısı karbon elektrot üzerinde farklı tarama hızlarında, elde edilen dönüşümlü voltamogramlar | 52 |
| Şekil 4.7 1 mM N-[(1E/Z)-1-feniletiliden]anilinin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen $\log i_p$ - $\log v$ grafiği | 52 |
| Şekil 4.8 1 mM N-[(1E/Z)-1-feniletiliden]anilinin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrotta DV deneylerinden elde edilen sonuçlar için, tarama hızı ile akım fonksiyonunun değişimi | 53 |
| Şekil 4.9 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, camısı karbon elektrot üzerinde $0,1 \text{ V s}^{-1}$ tarama hızında, farklı konsantrasyonlarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar | 54 |
| Şekil 4.10 1 mM N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, camısı karbon elektrot üzerinde farklı tarama hızlarında, elde edilen dönüşümlü voltamogramlar | 54 |

| | |
|--|----|
| Şekil 4.11 1 mM N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltilisinde ve GC elektrot üzerinde, birinci piki için elde edilen sonuçlara göre çizilen $\log i_p$ - $\log v$ grafiği..... | 55 |
| Şekil 4.12 1 mM N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltilisinde ve GC elektrotta, birinci piki için DV deneylerinden elde edilen sonuçlar için, tarama hızı ile akım fonksiyonunun değişimi..... | 55 |
| Şekil 4.13 1 mM N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenolün ikinci piki için, 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltilisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen $\log i_p$ - $\log v$ grafiği..... | 56 |
| Şekil 4.14 1 mM N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenolün ikinci piki için, 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltilisinde ve GC elektrotta DV deneylerinden elde edilen sonuçlar için, tarama hızı ile akım fonksiyonunun değişimi..... | 56 |
| Şekil 4.15 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, Camısı karbon elektrot üzerinde $0,1 \text{ V s}^{-1}$ tarama hızında, farklı konsantrasyonlarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar..... | 58 |
| Şekil 4.16 1 mM 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, camısı karbon elektrot üzerinde farklı tarama hızlarında, elde edilen dönüşümlü voltamogramlar..... | 58 |
| Şekil 4.17 1 mM 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltilisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen $\log i_p$ - $\log v$ grafiği..... | 59 |
| Şekil 4.18 1 mM N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltilisinde ve GC elektrotta DV deneylerinden elde edilen sonuçlar için, tarama hızı ile akım fonksiyonunun değişimi..... | 59 |
| Şekil 4.19 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, Camısı karbon elektrot üzerinde $0,1 \text{ V s}^{-1}$ tarama hızında, farklı konsantrasyonlarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar..... | 60 |
| Şekil 4.20 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, Camısı karbon elektrot üzerinde $0,1 \text{ V s}^{-1}$ tarama hızında, farklı konsantrasyonlarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar..... | 61 |

| | |
|--|----|
| Şekil 4.21 1 mM 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletiliden]metanaminin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, camısı karbon elektrot üzerinde farklı tarama hızlarında, elde edilen dönüşümlü voltamogramlar..... | 62 |
| Şekil 4.22 1 mM 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletiliden]metanaminin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen $\log i_p$ - $\log v$ grafiği..... | 62 |
| Şekil 4.23 1 mM 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletiliden]metanaminin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrotta DV deneylerinden elde edilen sonuçlar için, tarama hızı ile akım fonksiyonunun değişimi..... | 63 |
| Şekil 4.24 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, Camısı karbon elektrot üzerinde $0,1 \text{ V s}^{-1}$ tarama hızında, farklı konsantrasyonlarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar..... | 64 |
| Şekil 4.25 1 mM 2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, camısı karbon elektrot üzerinde farklı tarama hızlarında, elde edilen dönüşümlü voltamogramlar..... | 65 |
| Şekil 4.26 1 mM 2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen $\log i_p$ - $\log v$ grafiği..... | 65 |
| Şekil 4.27 1 mM 2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrotta DV deneylerinden elde edilen sonuçlar için, tarama hızı ile akım fonksiyonunun değişimi..... | 66 |
| Şekil 4.28 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, camısı karbon elektrot üzerinde 1mM N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin farklı dönme hızlarında elde edilen döner disk elektrot voltamogramları..... | 67 |
| Şekil 4.29 1 mM N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve döner disk GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen $i - \omega^{1/2}$ grafiği..... | 67 |
| Şekil 4.30 1 mM N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve döner disk GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen $i / \omega^{1/2}$ 'ye karşı ω grafiği..... | 68 |

| | |
|---|----|
| Şekil 4.31 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, camısı karbon elektrot üzerinde 1mM N-[(1E/Z)-1-feniletilden]anilinin farklı dönme hızlarında elde edilen döner disk elektrot voltamogramları..... | 69 |
| Şekil 4.32 1 mM N-[(1E/Z)-1-feniletilden]anilinin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve döner disk GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen $i - \omega^{1/2}$ grafiği..... | 69 |
| Şekil 4.33 1 mM N-[(1E/Z)-1-feniletilden]anilinin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve döner disk GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen $i / \omega^{1/2}$ 'ye karşı ω grafiği..... | 70 |
| Şekil 4.34 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, camısı karbon elektrot üzerinde 1mM N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenolün farklı dönme hızlarında elde edilen döner disk elektrot voltamogramları..... | 71 |
| Şekil 4.35 1 mM N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve döner disk GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen $i - \omega^{1/2}$ grafiği..... | 71 |
| Şekil 4.36 1 mM N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve döner disk GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen $i / \omega^{1/2}$ 'ye karşı ω grafiği..... | 72 |
| Şekil 4.37 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, camısı karbon elektrot üzerinde 1mM 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenolün farklı dönme hızlarında elde edilen döner disk elektrot voltamogramları..... | 73 |
| Şekil 4.38 1 mM 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve döner disk GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen $i - \omega^{1/2}$ grafiği..... | 73 |
| Şekil 4.39 1 mM 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve döner disk GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen $i / \omega^{1/2}$ 'ye karşı ω grafiği..... | 74 |
| Şekil 4.40 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, camısı karbon elektrot üzerinde 1mM 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanaminin farklı dönme hızlarında elde edilen döner disk elektrot voltamogramları..... | 75 |

| | |
|--|----|
| Şekil 4.41 1 mM 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanaminin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve döner disk GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen $i - \omega^{1/2}$ grafiği..... | 75 |
| Şekil 4.42 1 mM 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanaminin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve döner disk GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen $i / \omega^{1/2}$ 'ye karşı ω grafiği..... | 76 |
| Şekil 4.43 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, camısı karbon elektrot üzerinde 1mM 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletilden]metanaminin farklı dönme hızlarında elde edilen döner disk elektrot voltamogramları..... | 77 |
| Şekil 4.44 1 mM 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletilden]metanaminin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve döner disk GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen $i - \omega^{1/2}$ grafiği..... | 77 |
| Şekil 4.45 1 mM 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletilden]metanaminin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve döner disk GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen $i / \omega^{1/2}$ 'ye karşı ω grafiği..... | 78 |
| Şekil 4.46 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, camısı karbon elektrot üzerinde 1mM 2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenolün farklı dönme hızlarında elde edilen döner disk elektrot voltamogramları..... | 79 |
| Şekil 4.47 1 mM 2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve döner disk GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen $i - \omega^{1/2}$ grafiği..... | 79 |
| Şekil 4.48 1 mM 2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve döner disk GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen $i / \omega^{1/2}$ 'ye karşı ω grafiği..... | 80 |
| Şekil 4.49 [1], [2], [3], [4], [5], [6] ve [7] nin 1mM çözeltilerinin, 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde döner disk GC elektrot ile 1000 rpm dönme hızında döner disk voltamogramları..... | 81 |
| Şekil 4.50 1 mM N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilinin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen kronoamperometri voltamogramıdır..... | 82 |

| | |
|---|----|
| Şekil 4.51 1 mM N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilinin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen kronoamperometri voltamogramı ile i' 'nin $t^{-1/2}$ ye karşı grafiği..... | 82 |
| Şekil 4.52 1 mM N-[(1E/Z)-1-feniletilden]anilinin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen kronoamperometri voltamogramıdır..... | 83 |
| Şekil 4.53 1 mM N-[(1E/Z)-1-feniletilden]anilinin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen kronoamperometri voltamogramı ile i' 'nin $t^{-1/2}$ ye karşı grafiği..... | 84 |
| Şekil 4.54 1 mM N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenolün 1. piki için 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen kronoamperometri voltamogramıdır..... | 85 |
| Şekil 4.55 1 mM N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenolün 1. piki için 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen kronoamperometri voltamogramı ile i' 'nin $t^{-1/2}$ ye karşı grafiği..... | 85 |
| Şekil 4.56 1 mM N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenolün 2. piki için 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen kronoamperometri voltamogramıdır..... | 86 |
| Şekil 4.57 1 mM N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenolün 2. piki için 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen kronoamperometri voltamogramı ile i' 'nin $t^{-1/2}$ ye karşı grafiği..... | 86 |
| Şekil 4.58 1 mM 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidol]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen kronoamperometri voltamogramıdır..... | 87 |
| Şekil 4.59 1 mM 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidol]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen kronoamperometri voltamogramı ile i' 'nin $t^{-1/2}$ ye karşı grafiği..... | 88 |
| Şekil 4.60 1 mM 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanaminin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen kronoamperometri voltamogramıdır..... | 89 |

| | |
|---|----|
| Şekil 4.61 1 mM 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanaminin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen kronoamperometri voltamogramı ile i 'nin $t^{-1/2}$ ye karşı grafiği..... | 89 |
| Şekil 4.62 1 mM 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletiliden]metanamin için 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen kronoamperometri voltamogramı..... | 90 |
| Şekil 4.63 1 mM 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletiliden]metanamin için 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen kronoamperometri voltamogramı ile i 'nin $t^{-1/2}$ ye karşı grafiği..... | 91 |
| Şekil 4.64 1 mM 2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen kronoamperometri voltamogramıdır..... | 92 |
| Şekil 4.65 1 mM 2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen kronoamperometri voltamogramı ile i 'nin $t^{-1/2}$ ye karşı grafiği..... | 92 |
| Şekil 4.66 [1], [2], [3], [4], [5], [6] ve [7]'nin 1 mM çözeltilerinin, 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde GC elektrot ile kronoamperometri voltamogramları ile i 'nin $t^{-1/2}$ ye karşı grafiği..... | 93 |
| Şekil 4.67 1 mM ferrosenin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve çalışma elektrotu olarak GC üzerinden alınan CV'si..... | 94 |
| Şekil 4.68 1 mM ferrosenin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve çalışma elektrotu olarak Pt micro elektrot üzerinden alınan UME'si..... | 95 |
| Şekil 4.69 1 mM ferrosenin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve çalışma elektrotu olarak GC elektrot üzerinden alınan CA'si..... | 95 |
| Şekil 4.70 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, camsı karbon elektrot üzerinde 1 mM ferrosenin farklı dönme hızlarında elde edilen döner disk elektrot voltamogramları..... | 96 |
| Şekil 4.71 1 mM ferrosenin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve döner disk GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen $i - \omega^{1/2}$ grafiği..... | 96 |

| | |
|--|-----|
| Şekil 4.72 1 mM ferrosenin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve döner disk GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen $i / \omega^{1/2}$ 'ye karşı ω grafiği..... | 97 |
| Şekil 5.1 [3]'ün indirgenme mekanizması..... | 114 |
| Şekil 5.2 Dimerleşme mekanizması..... | 115 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Çizelge 2.1 İncelenen moleküller ve özellikleri..... | 4 |
| Çizelge 2.2 Nicholsan-Shain tarafında belirlenen olası elektrokimyasal mekanizmalar..... | 23 |
| Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri..... | 42 |
| Çizelge 4.1 Voltametik çalışmalar sonucu elde edilen değerler..... | 97 |
| Çizelge 4.2 Çalışılan maddelerin elektrokimyasal çalışma esnasında transfer ettikleri elektron sayıları..... | 98 |
| Çizelge 4.3 1 mM N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin DDE’de farklı tarama hızlarında tranfer edilen elektron sayıları..... | 99 |

1.GİRİŞ

Bu tez kapsamında salisilaldehit, benzaldehit, asetofenon, 2-hidroksiasetofenon gibi aromatik karbonil bileşiklerinin anilin ve benzilamin gibi aromatik aminlerle oluşturduğu aldimin ve ketimin (imin) bileşikleri sentezlenmiş ve bu maddelerin elektrokimyasal davranışları çeşitli elektroanalitik yöntemler kullanılarak incelenmiştir. Çalıştığımız moleküller sırasıyla N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin [1], N-[(1E/Z)-1-feniletilden] anilin [2], N-[(E/Z)-(feniliminometil)] fenol [3], 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidol] fenol [4], 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanamin [5], 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletilden] metanamin [6] ve 2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenol [7]dür.

İminler pek çok biyokimyasal reaksiyonda da önemlidirler, çünkü pek çok enzim, imin bağıını oluşturmak üzere aldehit ve keton ile aminoasidin amino gurubunu kullanır (Solomons T.W.G. 1990). Bununla birlikte sentezlenen aldimin ve ketiminlerin indirgenmesiyle çeşitli amin bileşikleri elde edilir. Aminler endüstride oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptirler. En yaygın kullanım alanları; plastik, deterjan, tekstil, çözücü, reçine, dezenfektan, lastik stabilizörü, korozyon inhibitörü, boya ve ilaç sanayisidir. Ayrıca adrenalin, amfetamin, 2-feniletilamin, dopamin, meskalin, morfin gibi tıbbi ve biyolojik önemi olan bileşiklerin çoğu amindir. Bunun dışında organik sentezlerde çıkış maddesi, ara ürün ve baz olarak kullanılmaktadırlar. Özellikle kimyasal ve biyolojik sistemlerde kullanılmak üzere aldehit ve ketonların çeşitli aminlerle verdiği ara ürünlerin (aldimin ve ketimin) doğrudan aminlere indirgenmesi önemlidir. Bu önemlerinden dolayı sentezleri için pek çok farklı yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden en yaygını nitro, siyano, azotür ve karboksamit türevleri gibi azot içeren fonksiyonlu grupların indirgenmesini içermektedir. Diğer bir genel yöntem amonyak, primer veya sekonder aminlerin alkillenmesidir. Bu tür reaksiyonlarda amonyak ve alkil halojenür eşleşmelerinde aşırı alkillenme gibi istenmeyen yan reaksiyonlar olabilmektedir. Özellikle kimyasal ve biyolojik sistemlerde kullanmak amacıyla aldehit ve ketonların amonyak, primer ve sekonder aminlerle bir indirgen reaktif ortamındaki reaksiyonları sırasıyla primer, sekonder ve tersiyer aminleri verir. İndirgen aminasyon veya indirgen alkilasyon olarak bilinen bu yöntem, farklı türdeki aminlerin sentezinde de önemli yöntemlerden biridir. Bu yöntemin hem etkin hem de

diğer indirgenme yöntemlerine göre daha avantajlı ve basit olması daha çok tercih edilmesine sebep olmaktadır (Daldal 2010).

Schiff bazları karbonil bileşiklerinin primer aminlerle verdiği kondenzasyon ürünleridir ve ilk defa 1869 yılında Alman kimyacı H.Schiff tarafından sentezlenmiştir (Schiff 1869). Pfeiffer, Schiff bazlarını ilk kez ligand olarak kullanmıştır (Pfeiffer 1937). Schiff bazları çok zayıf bazik özellik gösterirler.

Schiff bazları ilk olarak 1932 yılında koordinasyon kimyası alanına girmiştir. Schiff bazlarının elektrokimyasal olarak ne türde reaksiyonlar verdiğine dair çalışmalar 1932-1970 yılları arasında hemen hemen literatürde bulunmamaktadır. İlk izlere 1976-1980 yılları arasında rastlanır. Bu yıllarda yapılan çalışmalarda amfiprotik çözücüler kullanıldığından bu çalışmalardaki reaksiyonların amin ve aldehit ile sonuçlandığı ortaya atılmış ve üzerinde durulmamıştır. Schiff bazlarının aprotik çözücülerdeki reaksiyonlarıyla ilgili ilk elektrokimyasal araştırmalara 1995'ten sonra rastlanır (Kale 2004).

Schiff bazları bir karbon azot çift bağ gurubu ($-C=N-$) içerdiği zaman sürtünmeyi önleyici gress olarak kullanılırlar. Ayrıca gress yağının performansı Schiff bazlarının aromatik halkasındaki sibtitüenttende etkilenir.

Schiff bazların antikanser ve antitüberküler aktiviteleri vardır. F.D.Poop potansiyel anti kanser ajanı olarak Schiff bazlarının sentezini rapor etmiştir.

Schiff bazları metal komplekslerinin oldukça geniş bir kullanım alanı vardır. Schiff bazları, bazı ilaçların hazırlanmasında, boya üretiminde, elektronik endüstrisinde, plastik sanayide, kozmetik, analitik kimyada ve sıvı kristal teknolojisi gibi çeşitli dallarda gittikçe artan öneme sahip maddelerdir. Schiff bazları biyolojik ve yapısal önemleri yüzünden üzerinde çok çalışılan maddelerdir (Birbiçer 1998).

Daha önceki yıllarda yapılan çalışmalarla sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek birçok Schiff bazı bulunmuştur (Huili 1990, Huili 1991). Elektron çekici grup içeren

ligandların metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu, bütün bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği, özellikle hidroksi süstitüe Schiff bazı ve komplekslerinin daha fazla aktivite gösterdiği bulunmuştur (Reddy 1994). Ayrıca bazı Schiff bazlarının platin komplekslerinin antitümoral aktivite göstermesi (Kuduk 1994), kobalt komplekslerinin oksijen ayrılması, taşınması reaksiyonları için oksijen taşıyıcı model olarak kullanılması (Chen 1989), Mn ve Ru komplekslerinin suyun fotolizini katalizlemesi (Salman 1990) ve demir komplekslerinin katodik oksijen indirgenmesinde katalizör olarak kullanılması (Gaber 1989), Cu ve Cd komplekslerinin pozitron-emisyon tomografisi ve görüntüleme de kullanılması (Blower 1998, 1999) gibi çok geniş uygulama alanlarının bulunması, bu moleküllere ilgiyi giderek artırmaktadır.

Ayrıca Schiff bazıları fungusid ve böcek öldürücü ilaçların içerisinde de bulunabilmektedir (Yazıcı ve Karabağ 1988)

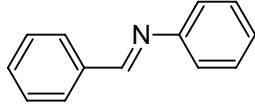
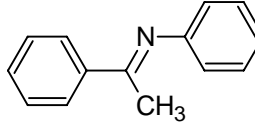
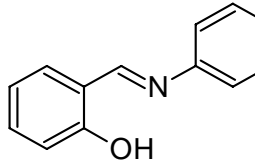
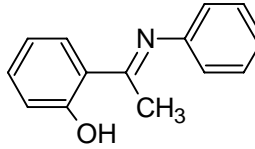
Söz konusu moleküllerin farklı tarama hızlarında ve farklı konsantrasyonlarda indirgenmesi incelenmiştir. Değerlendirilebilir ve kararlı sonuçlar elde edilen camsı karbon (GC) elektrot ve susuz DMSO ortamında moleküllerin elektrokimyasal özellikleri belirlenmiştir. Elektrot reaksiyonu karakterize edilmiş ve aktarılan elektron sayısı ile difüzyon katsayıları ultra mikro ve mikro elektrotlar kullanılarak kronoamperometri ve dönüşümlü voltametri teknikleriyle hesaplanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 İncelenen Moleküller ve Özellikleri

Bu tez kapsamında elektrokimyasal davranışları incelenen aldimin ve ketiminlerin açık formülleri, tam adları ve belirlenen numaraları ile bazı özellikleri aşağıda verilmiştir.

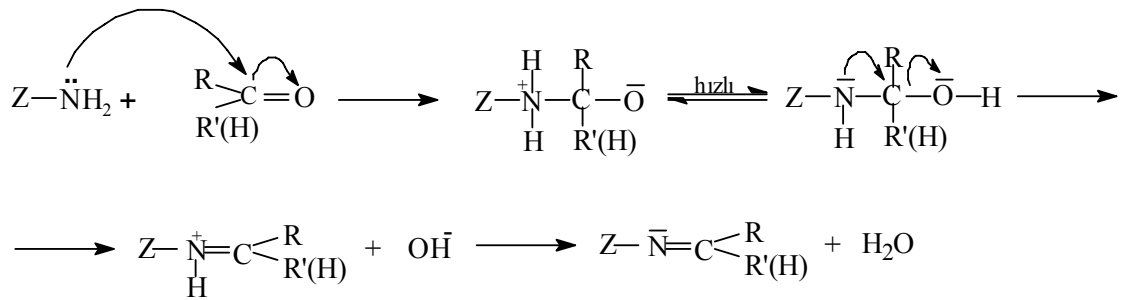
Çizelge 2.1 İncelenen moleküller ve özellikleri

| Bileşiklerinin Adları | Açık Formülleri | Molekül Kütleleri |
|---|--|---|
| N-[(1E/Z)-1-feniletilden]anilin [1] |  | $C_{13}NH_{11}$ $M_A=181,23$ g/mol %C:86,15, %N:7,73, %H: 6.11 |
| N-[(1E/Z)-1-feniletilden]anilin [2] |  | $C_{14}NH_{13}$ $M_A=195,26$ g/mol %C:86,12, %N:7,17, %H: 6.71 |
| N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenol [3] |  | $C_{13}NOH_{11}$ $M_A=197.23$ g/mol %C:79.17, %N:7.1, %O:8.11, %H: 6.11 |
| 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenol [4] |  | $C_{14}NOH_{13}$ $M_A=211.26$ g/mol %C:79.59, %N:6,65, %O:7,57, %H: 6.11 |

Çizelge 2.1 İncelenen moleküller ve özellikleri (devam)

| | | |
|---|--|---|
| 1-fenilN[(1E/Z)fenilmetilen]metanamin[5] | | C ₁₄ NH ₁₃ M _A =195,26 g/mol %C:86,12, %N:7,17, %H:6,71 |
| 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletilden]metanamin[6] | | C ₁₅ NH ₁₅ M _A =209,29 g/mol %C:86,08, %N:6,69, %H:7,22 |
| 2-[(E/Z)-(benzilimino)metil]fenol[7] | | C ₁₄ NOH ₁₃ M _A =211,26 g/mol %C:79,59, %N:6,65, %O:7,57, %H:6,11 |

Görüldüğü gibi bu çalışmada ele alınan moleküllerin tümü, yapısında imin veya azometin grubu bulunduran Schiff bazlarıdır. Schiff bazları ilk defa Schiff tarafından 1869 yılında sentezlenmiştir (Schiff 1869).



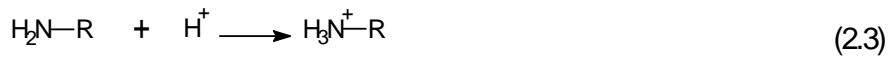
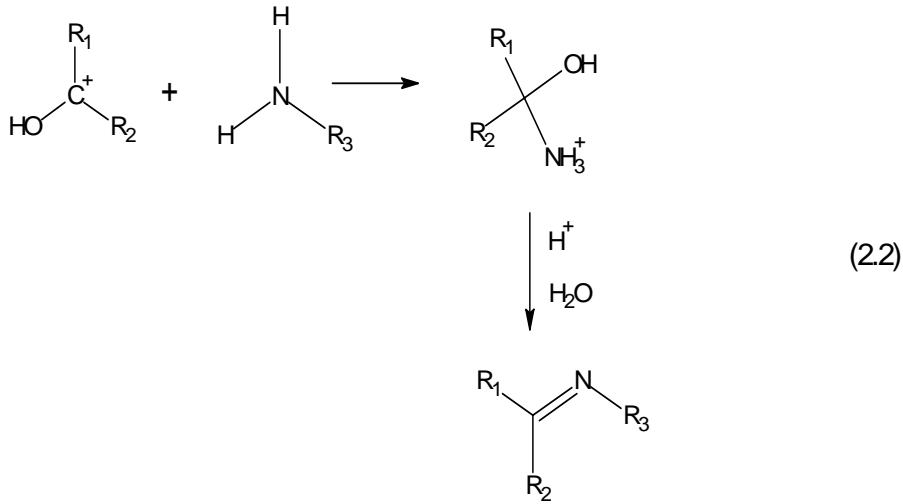
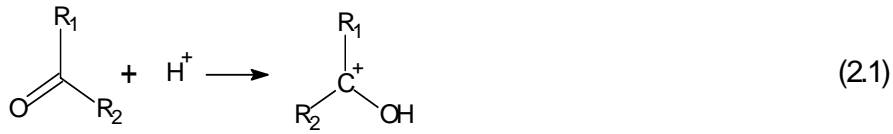
Şekil 2.1 Schiff bazlarının sentezlenme mekanizması

Karbonil bileşikleri (aldehit ve keton) amin bileşikleri (birincil ve ikincil) ile kondenzasyon reaksiyonları verir, oluşan ara üründen su ayrılması ile karbon azot çift bağı (-C=N-) oluşur. Bu tür bileşikler, imin veya azometin bileşikleri olarak adlandırılır. Oluşan bileşik, karbonil kısmı aldehit olduğunda “aldimin”, keton

olduğunda ise genellikle “ketimin” şeklinde adlandırılır (Brown 1995, Beyer 1980, Atakol 1986).

Şekil 2.2’de R₁, R₂, R₃ gruplarının elektron alıcı, verici ve aromatik veya alifatik olması azometin bileşiğinin kararlılığını etkiler. Bu gruplardan en az bir tanesi aromatik olduğu zaman bileşiğin kararlılığı artar. Azot atomu üzerinde alkil grubu yerine aril grubu bulunduran azometinler daha da kararlıdır (Oskay 1990)

Kondenzasyon reaksiyonlarının mekanizması katılma-ayrılma reaksiyonu üzerinden yürüdüğünden azometin bileşiklerinin meydana gelmesi ortamın pH’si ile yakından ilgilidir. Reaksiyonun pH’ye bağımlılığını gösteren mekanizma aşağıdaki gibi verilmiştir;



Şekil 2.2 Kondenzasyon reaksiyonlarının pH’a bağılılığı

Görülüyor ki bu reaksiyonlarda H^+ önemli bir rol oynamaktadır ancak aşırısından da çekilmek gerektiğini (2.3) numaralı reaksiyondan görülmektedir. Çünkü nükleofile proton katılmasıyla etkin olmayan bir amonyum iyonu oluşur. Bunun sonucunda azot üzerindeki ortaklaşmamış elektron çiftini kaybeder. Sonuç olarak azot karbonil grubuna bağlanamaz ve nükleofil özelliğini kaybeder. İyi sonuç alabilmek için zayıf asidik ortam gereklidir. Zayıf asitlerle oluşan reaksiyonlarda karbokatyon oluşur ve oluşan karbonil grubunun elektrofil gücü artar. Azometin bileşiklerinin meydana gelmesinde rezonansında önemli rol oynadığı belirtilmiştir.

Şekil 2.1'de görüldüğü gibi, reaksiyon sonucu bir mol su oluşmaktadır. Kondenzasyon reaksiyonlarında ortamında su bulunması reaksiyonu sola kaydırır. Bu nedenle, susuz (veya suyu kolaylıkla tutabilen) bir ortam olması gerekmektedir.

Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılır ve merkez atomuna yapısında bulunan donör atomları ile bağlanır. Yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranabilir. Özellikle son yıllarda dört dişli Schiff bazlarının metal komplekslerine olan ilgi bu komplekslerin değişik uygulama alanları bulmalarından dolayı artmıştır. Elektron çekici grup içeren ligandların metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu, bütün bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği, özellikle hidroksi süstitüe Schiff bazı ve komplekslerinin daha fazla etkinlik gösterdiği bulunmuştur (Reddy 1994). Ayrıca bir takım Schiff bazı kompleksleri değişik uygulama alanları bulmaktadır. Örneğin, platin komplekslerinin anti-tümör özelliği gösterdiği (Kuduk 1994), kobalt komplekslerinin oksijen ayrılması-taşınması reaksiyonları için, oksijen taşıyıcı model olarak kullanıldığı (Chen 1989), Mn ve Ru komplekslerinin suyun fotolizini katalizlediği (Salman 1991), demir komplekslerinin oksijenin elektrokimyasal indirgenmesinde katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir (Gaber 1989).

Orto yerinde hidroksil grubu içeren aldehytlerden elde edilen Schiff bazlarında fenolimin ve keto-amin olmak üzere iki tip tautomerik yapı oluşur: (O-H – – – N veya O – – – H-N). Hidrojen bağının özelliği kullanılan aldehytin türü ile değişir. Ayrıca molekülün stereokimyasına ve azot atomuna bağlı olan bu durum, süstitüe gruba

bağlıdır.

2.2 Elektrokimyasal Reaksiyonlara Etki Eden Faktörler

Elektrokimyasal bir sentezin başarıyla yürütülmesi için; çözücü, pH, substrat ve reaktifin cinsi, derişimleri, sıcaklık, basınç ve reaksiyon süresi gibi kimyasal reaksiyonlardaki değişkenlere ek olarak aşağıdaki değişkenlerinde göz önüne alınması gerekmektedir. (Weinberg 1974)

- Elektrot potansiyelinin önemi, elektron aktarımı basamağı üzerindeki doğrudan etkisinden, ayrıca substratın, ara ürünlerin ve son ürünün adsorpsiyon özellikleri ile kullanılan elektrodun yüzey özelliklerini değiştirmesinden ileri gelir. Elektrot yüzeyinde elektron aktarımı için gerekli enerjiyi sağlayan etken elektrot potansiyelidir ($\Delta G = -nFE^0$).
- Akım yoğunluğu ya da elektrodun birim alanından geçen akım, elektrokimyasal reaksiyon hızının bir ölçüsüdür ve elektrot potansiyeline bağlı olarak değişir. Bu nedenle akım yoğunluğunun yüksek bir düzeyde olması istenir.
- Farklı elektrot yüzeylerinde hidrojen ve oksijen aşırı gerilimleri farklı olduğundan, verimli olarak çalışılabilecek anodik ve katodik potansiyelin alt ve üst sınırları da farklı olmaktadır (Ebersson ve Nyberg 1976). Elektrotun cinsi, çözeltilerdeki substrat, ara ürün (iyon veya radikal) ve son ürün gibi türlerin elektrot yüzeyindeki adsorpsiyonunu belirlediğinden, farklı elektrot yüzeylerinde aynı koşullarda reaksiyon ürünleri farklı olmaktadır. (Fleischmann ve Pletcher 1973)
- Çözelti iletkenliği, elektrokimya çalışmalarında önemli değişkenlerden biridir çünkü çözelti iletkenliği, gerilimin ne kadar duyarlılıkla denetlenebileceğini belirler. Bu amaçla çeşitli organik ve anorganik tuzların destek elektroliti olarak yararlanılmaktadır.
- Hücre tasarımı yapılırken ortamın sıcaklığı, pH'si, çalışılan maddelerin fiziksel özellikleri, uygulanan potansiyeller ve elektrot malzemeleri gibi değişkenler göz önüne alınarak yapılmalıdır.

2.3 Aminlerin Sentez Yöntemleri

- Amonyagın alkillenmesi
- Gabriel amin sentezi
- Nitrillerin indirgenmesi
- Oksimlerin indirgenmesi
- Amitlerin indirgenmesi
- Hoffman çevrilmesi
- Hoffman eliminasyonu
- Nitro bileşiklerinin indirgenmesi
- Hidro aminasyon
- İndirgen aminasyon

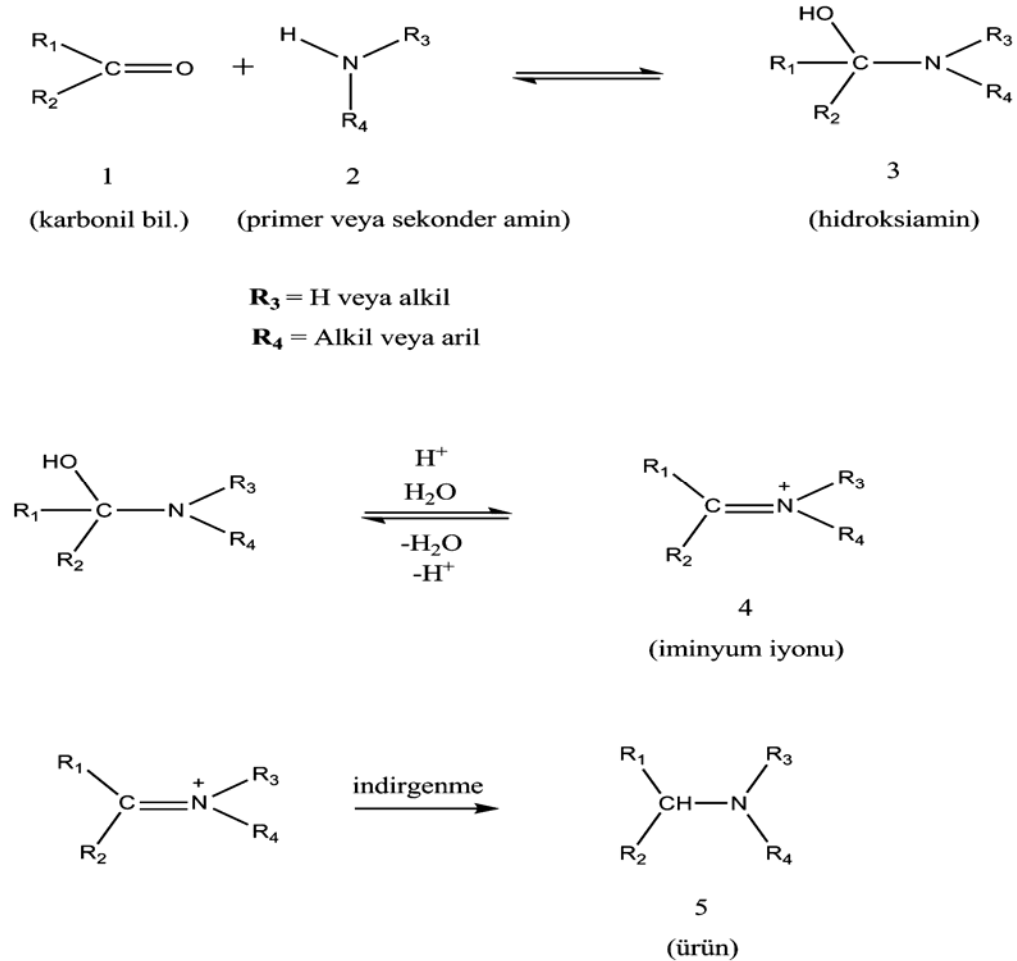
Daha öncede belirtildiği gibi tez konusunu oluşturan bu çalışmalar elektrokimyasal indirek aminasyon yöntemi kapsamında düşünülebilir.

2.3.1 İndirgen aminasyon yöntemi

Aldehitlerin veya ketonların amanyok, primer veya sekonder aminlerle bir indirgen reaktif ortamındaki reaksiyonları, sırasıyla primer, sekonder ve tersiyer aminleri verir. İndirgen aminasyon veya indirgen alkilasyon olarak bilinen bu yöntem, farklı türdeki aminlerin sentezinde de önemli yöntemlerden biridir. Kimyasal indirgenme yöntemlerinde genellikle, NaBH_3CN , $\text{Na}[\text{BH}(\text{OAc})_3]$ başta olmak üzere $\text{Ti}(\text{OiPr})_4/\text{NaBH}_3\text{CN}$, $\text{Zn}(\text{BH}_4)/\text{ZnCl}_2$, Zn/AcOH , $\text{NaBH}_4/ \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ gibi indirgen reaktifler kullanılmaktadır. Bunlardan NaBH_3CN 'ün oldukça zehirli olması ve indirgenme reaksiyonunun gerçekleştirilmesi için 5 M HCl gibi oldukça asitli ortam ve uzun reaksiyon süreleri gerektirmesi gibi olumsuzlukları vardır. Ayrıca aldehitler ve elektron çekici gruplar içeren anilinlerle çok yavaş reaksiyon vermektedir. $\text{Na}[\text{BH}(\text{OAc})_3]$ ise oldukça koroziftir ve ürün verimi orta derecede ve reaksiyon süreleri orta derecede uzundur.

İndirgen olarak hidrojen kullanıldığı katalitik hidrojenleme yöntemi, genellikle yüksek sıcaklık ve basınç gibi oldukça zor koşullar ve özel reaksiyon düzenekleri gerektirdiğinden laboratuarda uygulanması uygun değildir. Ayrıca yapıda bulunan doymamış bağların (alken, aromatik yapı) hidrojenlenmesiyle yan ürünlerin oluşabilmesi ve kükürt içeren substrat ortamında pek çok katalizörün zehirlenmesi diğer bir arzu edilmeyen durumdur.

İndirgen aminasyon reaksiyonunda ilk basamak, aldehit ve keton türevlerinin çeşitli aminlerle verdiği katılma ürününü (3), ikinci basamak ise bu katılma ürününden su ayrılması ile son basamakta amine (5) indirgenecek olan iminyum iyonlarını (4) (veya tuzlarını) içerir.



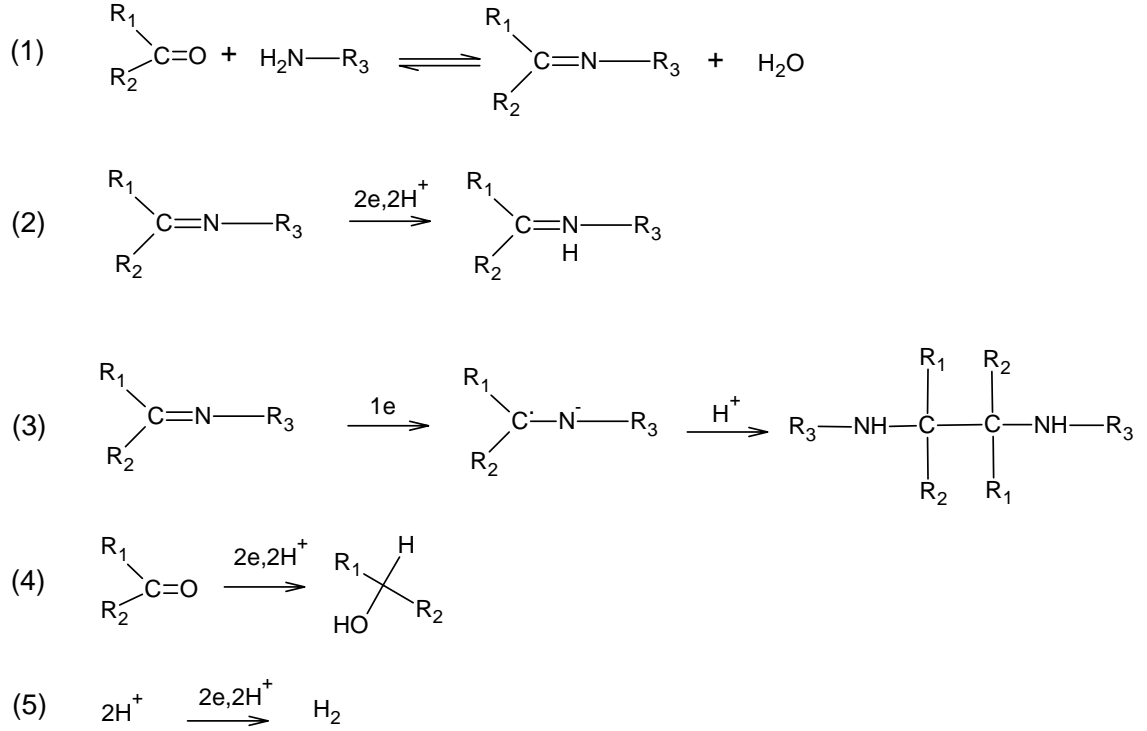
Şekil 2.3 İndirgen aminasyon reaksiyonunun gösterimi

İndirgen aminasyon reaksiyonları, karbonil ve amin bileşiğinin uygun bir indirgenme reaktifi ile karıştırılmasında ara ürün imin veya iminyum tuzunun (4) oluşup oluşmamasına göre iki farklı şekilde tanımlanmaktadır. İminyum iyonu oluşturmadan yürüyen indirgenme reaksiyonları “direkt (doğrudan) reaksiyon” ve ara ürün oluşumunu takiben, bu ara ürünün başka bir basamakta indirgenmesini içeren reaksiyonlar “indirekt (dolaylı) reaksiyon” olarak tanımlanmaktadır. Bunlardan daha çok kullanılan doğrudan indirgen aminasyon yöntemi de kullanılan indirgenin doğası ve yönteme bağlı olarak kendi içinde farklıdır. Bunlardan ilki Pt, Pd veya Ni gibi katalizörler kullanılarak yapılan katalitik hidrojenasyon yöntemidir. Bu yöntem etkin ve ekonomik bir yöntem olmasına karşın, reaksiyon sonunda karışık ürünlerin oluşması, reaktiflerin molar oranlarına ve yapılarına bağlı olarak ürün verimlerinin düşük olması, nitro, siyano ve doymamış bağları içeren fonksiyonlu grupların indirgenmesi ve kükürt içeren bileşiklerin hidrojenasyon katalizörlerini inhibe etmesi istenmeyen özellikleridir.

İkinci yöntem, indirgen reaktif olarak hidrürlerin ve özellikle de sodyum siyanoborhidrürün (NaBH_3CN) kullanıldığı yöntemlerdir. Bu yöntemde de aminlerin beş kat fazla kullanılması, aromatik ketonlarla ve zayıf bazik aminlerle yavaş reaksiyon vermesi, reaksiyon ürününün siyanür (reaksiyon sırasında açığa çıkan HCN ve NaCN gibi zehirli yan ürünler) ile kirlenmesi gibi kısıtlamalar olabilmektedir. Bundan dolayı son yıllarda hidrür reaktifi olarak sodyum triasetoksiborhidrür ($\text{Na}[\text{BH}(\text{OAc})_3]$) kullanılmaya başlanmıştır. Bu reaktifin daha ılımlı ve seçici (ketonlara göre aldehiti) olduğu belirtilmektedir. Bu açıklamalardan, indirgen aminasyon reaksiyonunda indirgenme maddesi olarak kullanılacak reaktifin, ürün ve reaksiyon yürüyüşünü etkileyen en önemli etken olduğu anlaşılmaktadır. Seçilen indirgen, reaksiyon koşullarında aldehit veya ketonu değil seçimli olarak iminleri (veya iminyum iyonlarını) indirgemelidir.

Üçüncü yöntem olarak elektrokimyasal yöntemlere de yer verilmektedir ancak kimyasal yöntemlere göre bu alanda sınırlı çalışma yapıldığı görülmüştür.

Elektrolitik indirgen aminasyon reaksiyonları temel olarak birbirini takip eden iki basamaktan oluşur (1) ve (2) veya (3), ancak bu iki reaksiyona ek olarak, elektroliz süresince ketonun sekonder alkole indirgenmesi (4) ve sulu ortamda elektrot yüzeyinden hidrojen çıkış reaksiyonu (5) da yürüyebilir.



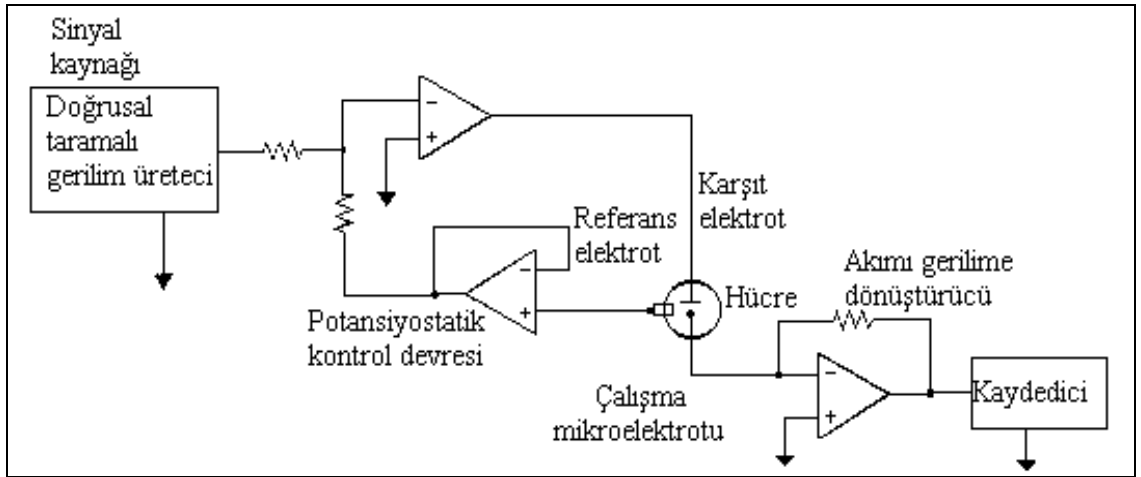
Şekil 2.4 Elektrokimyasal indirgen aminasyon reaksiyonunun gösterimi

2.4. Elektroanalitik Teknikler

Elektroanalitik yöntemlerin birinci derecede ayrıcalığı hızlı oluşları ve tekrar edilebilirliklerinin yüksekliğidir. Bütün elektrokimyasal tekniklerde, elektrot-çözelti sistemine bir elektriksel etki yapılarak sistemin verdiği cevap ölçülür. Alınan cevap incelenen sistemin özellikleriyle ilgili bilgi verir.

Voltametri, bir indikatör veya çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanarak, analit hakkında bilgi edinilen, elektrot potansiyelinin değiştirilmesi ile elektrolitik hücreden geçen akımın değişmesine dayanan elektroanalitik metotların genel adıdır.

Voltametri, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme-indirgenme olaylarının, yüzeylerdeki adsorpsiyon olaylarının ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarının temel çalışmalarını kapsayan ve çok başvurulan duyarlı ve güvenilir bir yöntem durumuna gelmiştir. Voltametrde, bir mikroelektrot ya da çalışma elektrodu içeren elektrokimyasal hücreye değiştirilebilir bir potansiyel uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali yöntemin dayandığı karakteristik bir akım cevabı oluşturur. Klasik voltametrik uyarma sinyali, hücreye uygulanan doğru akım potansiyelinin zamanın bir fonksiyonu türünden doğrusal olarak arttığı lineer bir taramadır. Şekil 2.5’de doğrusal taramalı voltametrik ölçümler yapmak için kullanılan bir cihazın bileşenleri şematik olarak görülmektedir (Skoog 1997).



Şekil 2.5 Doğrusal taramalı voltametrik ölçümler yapmak için kullanılan bir cihazın bileşenleri

Voltametrde akım, çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucunda oluşur. İndirgenmeden dolayı oluşan akıma “katodik akım”, yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma ise “anodik akım” adı verilir. Geleneksel olarak, katodik akımlar daima pozitif, anodik akımlar ise negatif işaretlerle gösterilir. Belli bir potansiyelden sonra akımın sabit kaldığı bir plato bölgesine ulaşılır. Bu akıma “sınır akımı”, i_1 adı verilir.

Elektrot üzerinde henüz reaksiyon olmadığı zaman küçük de olsa bir akım gözlenir. Bu akıma “artık akım” denir. Sınır akımı ile artık akım arasındaki yükseklik dalga yüksekliğidir. Dalga yüksekliği, elektroaktif maddenin derişimi ile doğrusal olarak artar.

Sınır akımı, analitin kütle aktarım işlemiyle elektrot yüzeyine taşınma hızındaki sınırlamadan kaynaklanır. Sınır akımları genellikle analitin derişimi ile doğru orantılıdır.

Şekil 2.5’de görünen hücre, analit ve destek elektrolit adı verilen reaktif olmayan elektrolitin aşırısını da içeren bir çözeltiye daldırılmış üç elektrottan yapılmıştır. Üç elektrottan biri, zamanla potansiyeli doğrusal olarak değişen mikroelektrot veya çalışma elektrodudur.

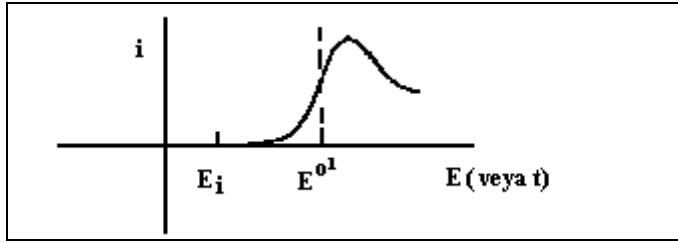
Çalışma elektrodu istenilen reaksiyonun gerçekleştiği elektrottur. Bu elektrodun yüzey alanı analiz süresince aynı kalmalıdır ve kolayca polarize edilebilmeli yani istenilen değerde gerilimi ayarlanabilmelidir. Çok çeşitli tür ve şekilde çalışma elektrot kullanılır (Pt, Hg, Ag, Camsı karbon). Referans elektrodu, potansiyeli deney süresince sabit kalan bir elektrottur. Analiz süresince polarize olmaz. Bu sayede çalışma elektroduna istenilen potansiyelin uygulanmasını sağlar. Referans elektrot olarak SCE (doymuş civa elektrodu), Ag/AgCl ve Ag/Ag⁺ elektrodu gibi elektrotlar kullanılabilir. Karşıt elektrot, elektriğin sinyal kaynağından çözeltinin içinden geçerek çalışma elektroduna aktarılmasını sağlar, hücre direncinden gelen hataları azaltmak için kullanılır. En çok tercih edilenler ise genellikle helezon şeklinde bir platin tel veya bir civa havuzudur.

Bir voltametik çalışmada analit bir elektrot yüzeyine üç şekilde taşınır; göç, karıştırma ve elektrot yüzeyindeki sıvı filmi ile ana çözelti arasındaki derişim farkından kaynaklanan difüzyon. Göç voltametricde elde edilen sonuçların açıklanmasını güçleştirir, bu nedenle onun etkisini ihmal edilecek ölçüde küçültülmeğe çalışılır. Bunun için elektroliz çözeltisi içine destek elektrolit adı verilen elektrot reaksiyonlarına girmeyen ve onları engellemeyen elektrolitten aşırı miktarda eklenir. Ortamın iletkenliği ve elektroaktif maddenin elektrot yüzeyine sadece difüzyonla aktarımını

sağlamak için çoğu kez, yükseltgenme veya indirgenmesi güç olan alkali metal tuzları veya $(Et_4N)^+$ $(BF_4)^-$, $(n-Bu)_4N^+BF_4^-$, $(n-Bu_4N)^+PF_6^-$ gibi anyonu ve katyonu kararlı iyonik bileşikler ya da KCl, NaCl, KNO_3 , $NaNO_3$ gibi anorganik tuzlar, asitler veya bazlar destek elektroliti olarak kullanılır. Çözeltide bulunan bütün iyonlar elektriği taşıdıkları için, destek elektrolitine oranla indirgenen veya yükseltgenen iyonun katkısı ihmal edilir ve reaksiyon veren iyonun göçü ihmal edilmiş olur.

2.4.1 Doğrusal Taramalı Voltametri (DTV)

Bu yöntemde, potansiyelin zamana göre doğrusal değişimi ve $i-E$ eğrisi şeklinde kaydedilir. Bu yöntem için doğrusal potansiyel tarama kronoamperometrisi denirse de genellikle doğrusal tarama voltametri (DTV) olarak adlandırılmaktadır.

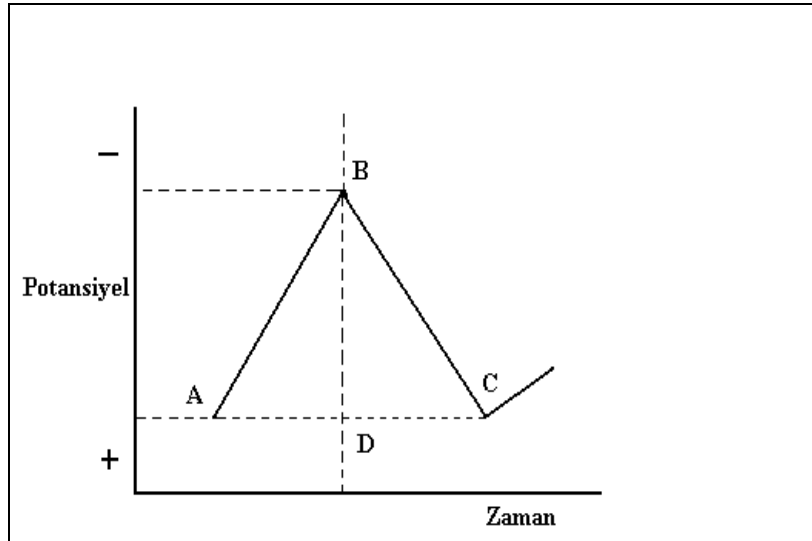


Şekil 2.6 Doğrusal taramalı voltametri ile elde edilen $i-E$ eğrisi

Şekil 2.6'da tipik bir DTV eğrisi gösterilmiştir (Bard 2001). Elektrot potansiyeli E^0 'dan itibaren indirgenme başlar ve akım sürekli geçer. Potansiyel daha negatife gittikçe indirgenen maddenin yüzey derişimi düşer, akım artar. Potansiyel E^0 potansiyelini geçince yüzey derişimi yaklaşık sıfır olur, indirgenen maddenin yüzeye olan kütle transferi maksimuma çıkar. Daha sonra azalma etkileri ortaya çıkmaya başlayınca bu hız tekrar inmeye başlar. Bunun sonucunda da şekil 2.8'de gösterildiği gibi pik oluşur.

2.4.2 Dönüşümlü voltametri (DV)

Dönüşümlü voltametri (DV), karıştırılmayan bir çözeltideki, küçük bir durgun elektrodun akım cevabının, Şekil 2.7’de gösterildiği gibi üçgen dalga şekilli potansiyel ile uyarılarak ölçülmesi esasına dayanır. Dönüşümlü voltametri sonuçlarının geçerliliği, geniş bir potansiyel aralığında indirgenme-yükseltgenme olaylarının hızlı bir şekilde gözlenebilmesine dayanır. Potansiyelin zamanla değişme hızına “tarama hızı”adı verilir. Potansiyel değeri E_1 ve E_2 ’ye ulaşıktan sonra, aynı tarama hızıyla, ilk tarama yönüne göre ters yönde tarama yapılarak başlangıç potansiyeline dönülür. Ters taramada potansiyel E_1 ’de sonuçlanabileceği gibi, farklı bir E_3 potansiyeline de götürülebilir. İleri tarama esnasında oluşan ürün, ters taramada ilk haline dönüştürülebilir. İleri taramada indirgenme olmuşsa, ters taramada yükseltgenme meydana gelir.



Şekil 2.7 İki kenar üçgen dalgası şeklinde uygulanan potansiyel

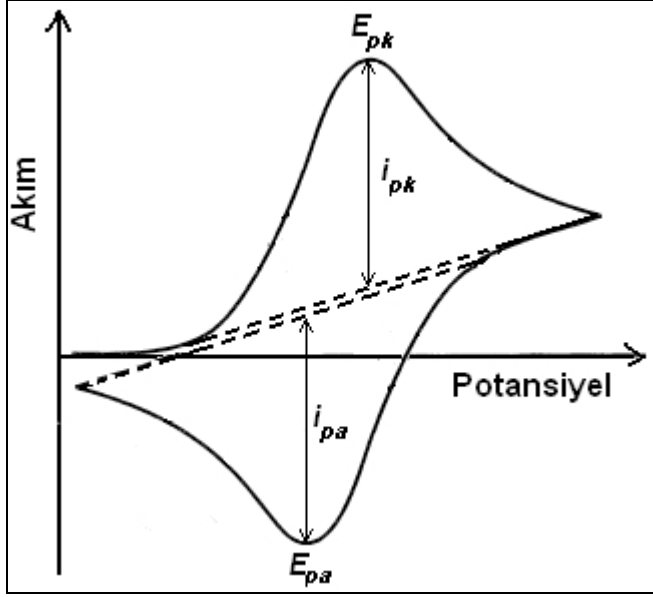
$$E_K = E_A$$

$$E = E_i + vt$$

$E \rightarrow$ potansiyel (t zamanında)

$E_i \rightarrow$ başlangıç potansiyeli

$v \rightarrow$ potansiyel tarama hızı



Şekil 2.8 Tam tersinir bir elektrokimyasal sistemde alınan dönüşümlü voltamogram için pik akımları ve pik potansiyelleri (Bard, 2001)

Elektrokimyasal sistemde, kütle aktarımının yalnızca difüzyonla gerçekleştiği düşünülürse (olayın difüzyon kontrollü olması, DV tekniğinde en çok tercih edilen durumdur), “O” ve “R” türleri için, Fick yasaları geçerlidir. Böyle koşullarda, pik akımı (I_p), Randles-Sevcik eşitliği ile verilir.

$$I_p = 0.4463 nF (nFRT)^{1/2} C_o^\infty D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.4)$$

Bu eşitlik, 25 °C için aşağıdaki şekle dönüşür:

$$I_p = -(2,69 \times 10^5)^{3/2} n^3 A C_o D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.5)$$

Bu eşitlikte “A” elektrodun yüzey alanı (cm^2), “n” aktarılan elektron sayısı, C_o elektroaktif türün başlangıçtaki derişimi (mol cm^{-3}) ve v , tarama hızıdır (V s^{-1}).

Fick yasalarından türetilen Randles-Sevcik eşitliğinin en önemli göstergelerinden biri, pik akımının, tarama hızının kareköküyle doğru orantılı olarak değişmesidir.

Tersinir reaksiyonlar

Başlangıçta aşağıda gösterildiği gibi ortamda yalnızca O maddesinin bulunduğu bir



indirgenme reaksiyonunda, tarama hızı arttıkça i-E grafiği pik şeklinde gözlenir. Potansiyel negatife doğru gittikçe, elektrot yüzeyinde reaktif derişimi azalır. Elektrot yüzeyinde reaktifin derişimi sıfır olduğunda akım sabitlenir. Yüzeyde O derişimi sıfır olunca derişim azalır ve buna bağlı olarak da akımın azalması sonucunda i-E grafiği pik şeklinde olur. Tarama hızı artırıldıkça pik yüksekliği artar. Geriye doğru tarama yapıldığında, hızlı taramada elektrot yüzeyinde yeterince bulunan R molekülleri yükseltgenmeye başlar ve bir akım oluşur. E^0 değerine kadar O molekülleri R'ye indirgenir. Ters taramada pozitif potansiyellere gidildikçe R'nin DV verileri ile bir reaksiyon için tersinirlik testi yapılabilir. $I_p - v^{1/2}$ grafiği doğrusal ve merkezden geçiyor ise sistem tersinirdir. Ayrıca sistemin aşağıda verilen özellikleri de sağlaması gerekir. Bunlardan bir ya da birkaçını sağlamazsa sistem tersinir değildir.

- $\Delta E_p = E_p^a - E_p^k = 59/n \text{ mV}$
- $|E_p^a - E_p^{p/2}| = 59/n \text{ mV}$
- $|I_p^a / I_p^k| = 1$
- $I_p \propto v^{1/2}$
- E_p , v den bağımsızdır.
- E_p 'den daha negatif veya daha pozitif potansiyellerde $I_p^2 \propto t$ 'dir.

Tersinmez reaksiyonlar

Tersinmez bir reaksiyonda, tarama hızı düşük iken elektron aktarım hızı yüksek olduğunda sistem tersinir gibi görünebilir. Tarama hızı arttıkça anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşmasıyla, ΔE_p değerinin büyümesi tersinmez sistemin bir göstergesi olarak düşünülebilir. Tamamen tersinmez bir sistemde anodik pik gözlenmez. Elektron aktarım basamağını takip eden çok hızlı bir kimyasal reaksiyon varlığında aynı durum söz konusudur. Oluşan ürün, hızlı bir şekilde başka bir maddeye dönüştüğünde geri taramada anodik pik gözlenmez.

DV verilerinden yararlanılarak elektrokimyasal bir sistemin aşağıdaki tespitlere göre tersinmez olduğu sonucu çıkarılabilir.

- Voltamogramda anodik pik gözlenmez
- $I_p^k \propto \nu^{1/2}$
- Tarama hızında 10 katlık artışa karşılık E_p^k kayması $30/\alpha_c n$ dir.
- Tarama hızı 10 kat artarsa $|E_p - E_{p/2}| = 48/(\alpha_c n)$ mV'dur.

Yarı tersinir reaksiyonlar

Bir sistemde akım, hem elektron aktarımı hem de kütle transferinin katkısıyla oluşuyorsa sistem yarı tersinirdir.

Yarı tersinir bir elektrokimyasal sistem için ölçütler:

- $I_p, \nu^{1/2}$ ile artar ancak doğrusal değildir,
- $I_p^a / I_p^k = 1$ dir. (Eğer $\alpha_c = \alpha_a = 0,5$ ise)
- $\Delta E_p > 59/n$ mV ve $\Delta E_p, \nu$ ile artar.

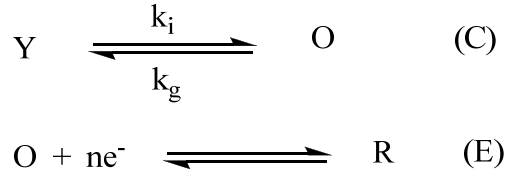
E_p^k, ν 'nin artması ile daha negatif değerlere kayar.

2.4.3 DV ile elektrot reaksiyon mekanizmasının belirlenmesi

Dönüşümlü voltametri ile elektrot reaksiyonuna eşlik eden kimyasal reaksiyonların varlığı ve mekanizma araştırmaları yapılır.

CE mekanizması

Bir elektrot reaksiyonunda önce elektroaktif maddenin oluşması ve bunu takiben elektron aktarım basamağının meydana gelmesi CE mekanizması olarak bilinir. Aşağıdaki örnekte görüldüğü gibi her iki prosesin de tersinir olduğu bir durum için:



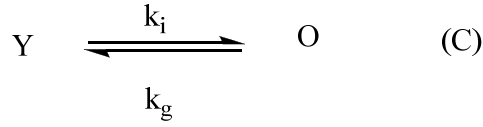
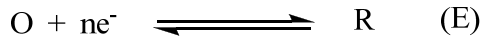
Şekil 2.9 CE mekanizması

C basamağı çok yavaş ve E basamağı tersinir ise akım kinetik kontrollüdür ve DV’de pik gözlenmez. Elektrot reaksiyonu CE’ye göre ilerliyor ise aşağıdaki ölçütleri sağlar.

- Tarama hızı arttıkça $I_p^k / \nu^{1/2}$ azalır.
- I_p^a / I_p^k oranı ν ile artar ve bu oran ≥ 1 dir.

EC mekanizması

Bir elektrot reaksiyonu, sırasıyla elektron aktarım basamağı ve kimyasal basamaktan oluşuyor ise EC mekanizması geçerlidir.



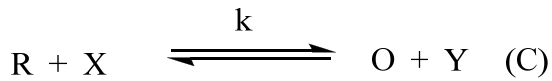
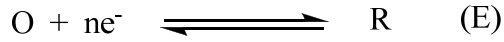
Şekil 2.10 EC mekaziması

EC mekanizmasının ölçütleri aşağıdaki gibidir.

- $|I_p^a / I_p^k| < 1$ dir. Ancak v arttıkça 1'e yaklaşır.
- $I_p^k / v^{1/2}$ oranı v arttıkça çok az da olsa azalır.
- E_p^k , tersinir durumdakinden daha pozitifdir.
- Artan v ile E_p^k negatif bölgeye kayar ve saf kinetik bölge için v 'deki 10 kat artış (reaksiyon birinci dereceden ise) $30/n$ mV kaymaya neden olur.
- Reaksiyon ikinci dereceden ise kayma $19/n$ mV'dur.

EC_{katalitik} mekanizması

EC mekanizmasının özel bir hali olan katalitik mekanizmada elektroaktif tür elektrokimyasal değişikliğe uğradıktan sonra bir kimyasal reaksiyonla tekrar oluşur.



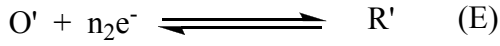
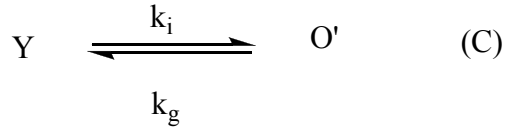
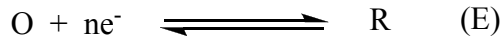
Şekil 2.11 EC_{katalitik} mekaziması

$I_p^k / v^{1/2}$ oranı $v^{1/2}$ 'nin azalmasıyla artar. Bu durum sadece EC_{katalitik} mekanizmasında görülür ve ölçütleri aşağıdaki gibidir:

- $|I_p^k / v^{1/2}|$ oranı v arttıkça azalır.
- I_p^k , düşük tarama hızlarında sınır değere ulaşabilir.
- I_p^k değeri Randles-Sevcik eşitliğinden beklenenden daha büyüktür.
- $|I_p^a / I_p^k| < 1$ 'dir.

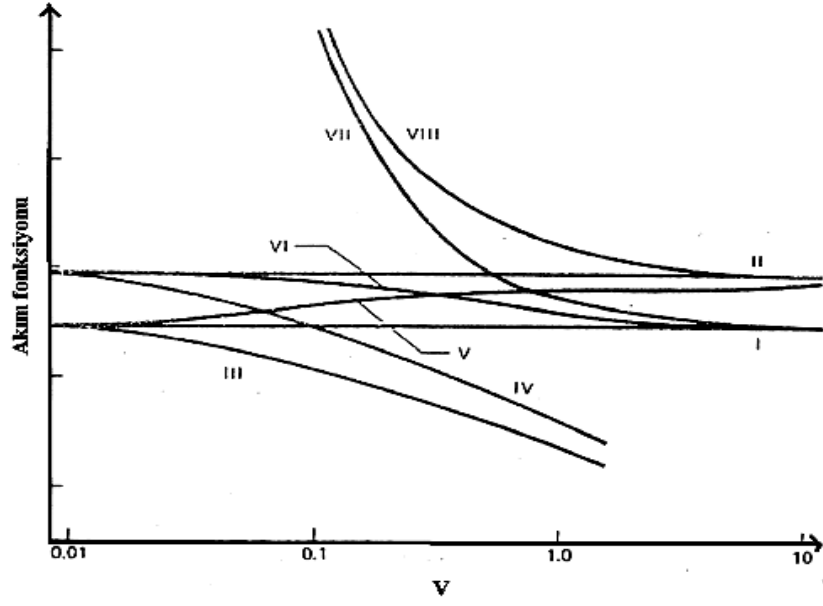
ECE mekanizması

Elektroaktif tür indirgendikten sonra kimyasal bir reaksiyon sonucu yine elektroaktif başka bir türe dönüşür. Bu duruma organik elektrokimyada çok rastlanır.



Şekil 2.12 ECE mekanizması

Elektrot yüzeyinde meydana gelen kimyasal ya da elektrokimyasal mekanizmaların aydınlatılmasında Nicholsan-Shain (1964) parametrelerinden yararlanılmaktadır. Nicholsan-Shain tarama hızı ve pik akımını kullanarak, elektrot reaksiyon mekanizmalarının belirlenmesini sağlayan bazı eğriler ortaya koymuştur.



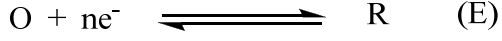
Şekil 2.13 Çeşitli elektrokimyasal mekanizmalar için akım fonksiyonunun, $I/v^{1/2}$, tarama hızıyla, v , değişimi

Çizelge 2.2 Nicholman-Shain tarafında belirlenen olası elektrokimyasal mekanizmalar

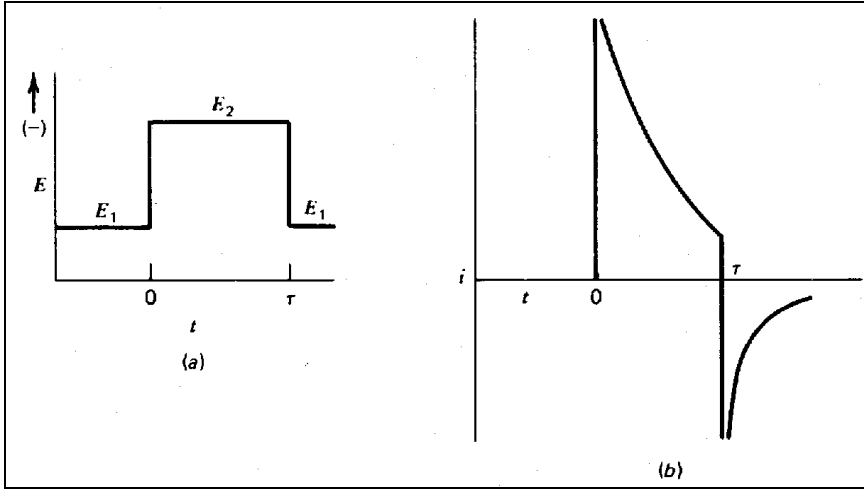
| | |
|--|--|
| I. Tersinir yük transferi (Er) | $O + ne \rightleftharpoons R$ |
| II. Tersinmez yük transferi(Ei) | $O + ne \xrightarrow{k} R$ |
| III. Tersinir yük transferi öncesinde tersinir kimyasal tepkime | $Z \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} O$ $O + ne \rightleftharpoons R$ |
| IV. Tersinmez yük transferi öncesinde tersinir kimyasal tepkime | $Z \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} O$ $O + ne \xrightarrow{k} R$ |
| V. Tersinir yük transferi sonrasında tersinir kimyasal tepkime | $O + ne \rightleftharpoons R$ $Z \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} O$ |
| VI. Tersinir yük transferi sonrasında tersinmez kimyasal tepkime | $O + ne \rightleftharpoons R$ $Z \xrightarrow{k} O$ |

2.4.4 Kronoamperometri

Kronoamperometride çalışma elektrodunun potansiyeli aniden değiştirilir ve durgun ortamda akım–zaman ilişkisi gözlenir. Bir elektrot yüzeyinde;



reaksiyonun olduğunu ve başlangıçta çözültide yalnızca O maddesinin bulunduğu bir durum için: Önce çalışma elektroduna herhangi bir indirgenmenin olmadığı E_1 potansiyeli uygulanır, sonra potansiyel aniden E_2 'ye değiştirilir. Kronoamperometride çözültiye daldırılan çalışma elektroduna uygulanan potansiyel–zaman grafiği şekil 2.14'de gösterildiği gibidir.



Şekil 2.14 Krono tekniklerinde elektroda uygulanan potansiyel profili (a) Kronoamperometride oluşan akımın zamanla değişimi (b) gösterilmiştir

Düzlemsel bir elektrot (disk elektrot) için kronoamperometri tekniğinde akımı zamana bağlayan eşitlik Cottrell eşitliğidir.

$$I = \frac{nFAD_0^{1/2}C^0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (2.6)$$

$$S = \frac{nFAD_0^{1/2}C^0}{\pi^{1/2}} \quad (2.7)$$

Cottrell eşitliğine göre akım, $t^{-1/2}$ 'ye göre grafiğe geçirildiği zaman merkezden geçen bir doğru elde edilir. Bu grafikten yola çıkılarak bir elektrot reaksiyonunun;

- difüzyon kontrollü olup olmadığı,
- elektroaktif maddenin difüzyon katsayısı, aktarılan elektron sayısı,
- elektrot reaksiyonunun mekanizması, elektron aktarım reaksiyonunun hız sabiti, elektron aktarım basamağına eşlik eden bir kimyasal reaksiyonun hız sabiti gibi sonuçlara ulaşılabilir.

2.4.5 Ultra mikro disk elektrodu (UME)

Çapı 25 μm 'den küçük olan elektrotlar ultramikro disk elektrot olarak adlandırılırlar. Kronokulometrik ve kronoamperometrik yöntemlerle beraber kullanıldığında difüzyon sabitinin ve elektrokimyasal olarak reaksiyona giren türün transfer ettiği elektron sayısının bulunmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. UME ile yapılan çalışmalarda akımı veren eşitlik aşağıdaki gibidir.

$$I_{ss} = 4rnFC^0D_0 \quad (2.8)$$

Dönüşümlü voltametriden farklı olarak UME ile alınan voltamogramlarda sonuç pik şeklinde değil S eğrisi şeklinde alınmaktadır. Elektrokimyasal mekanizmanın

aydınlatılmasında transfer olan elektron sayılarının belirlenmesi önem taşır. Buna bağlı olarak, eşitlik 2.7 ve 2.8 birleştirildiğinde eşitlik 2.9 elde edilir. Bu eşitlik transfer olan elektron sayısından bağımsızdır. Difüzyon sabiti bilinen referans bir bileşik, örneğin Ferrosen kullanılarak araştırılan bileşiğin difüzyon sabiti tespit edilebilir. Sonrasında bu değer eşitlik 2.8’de yerine konarak transfer olan elektron sayısı bulunabilir (Baranski vd. 1985). Bu tez kapsamında aktarılan elektron sayıları da bu yöntemle belirlenmiştir.

$$\frac{D_{0\text{Fer}}^{1/2}}{D_{\text{oX}}^{1/2}} = \frac{I_{\text{ssFer}}}{I_{\text{ssX}}} \times \frac{S_{\text{X}}}{S_{\text{Fer}}}$$

$$\frac{D_{0\text{Fer}}^{1/2}}{D_{\text{oX}}^{1/2}} = \frac{I_{\text{ssFer}}}{I_{\text{ssX}}} \times \frac{S_{\text{X}}}{S_{\text{Fer}}} \quad (2.9)$$

2.4.6 Döner disk elektrot (DDE)

Sabit elektrotlardaki elektrot prosesini çözelti içindeki doğal konveksiyonu karmaşık hale getirir. Bu doğal konveksiyon yerine bir dış etki ile yapay bir konveksiyon oluşturulabilirse, kütle aktarım prosesinde yarar sağlanmış olur. Bu şekilde yapay konveksiyon iki yolla sağlanabilir.

- Elektrot hareket ettirilerek, örneğin, elektrotun dönmesi veya vibrasyonu sağlanabilir.
- Elektrot sabit tutulur, çözelti elektrot yüzeyinden geçirilerek.

Bu tekniğin en büyük avantajı akımın zamana bağlı olmamasıdır. En çok kullanılan yöntem, elektrotun döndürülmesidir. Döner disk elektrot yönteminde, elektrokimyasal tepkimede kullanılan elektrot belli hızlarda döndürülerek dönüşümlü voltamogramlar alınır. Her bir dönüş için ayrı ayrı voltamogramlar alınır ve bunlardan çıkarılan veriler karşılaştırılarak mekanistik sonuçlara ulaşılır.

Döner disk elektrotta, diskten uzaktaki çözeltinin hareketi diskin yüzeyine doğrudur. Elektrodun çok yakınında oluşan sıvı filmi içerisinde sıvı, dönme hareketi yapar ve bu dönme hareketinin açısal hızı, sıvının diskin yüzeyine yaklaşması ile artar. Merkezkaç kuvveti ise dönme hareketi ile ilgilidir ve sınır tabakasındaki hızın açısal bileşenini arttırır. Sabit elektrotlarda sadece kütle aktarımı olur ve akım, çözelti parametrelerinden bağımsızdır. Döner disk elektrotlarda gözlenen akım, elektroaktif taneciğin difüzyon özelliğine ve sıvının akış hızına bağlıdır. Çözelti içinde konveksiyon önde gelen bir olaydır. Elektrot yüzeyinde ise buna ek olarak difüzyondan da bahsetmek gerekir. Bu methodun en büyük avantajı kararlı hal durumunun çok hızlı bir şekilde sağlanması ve son derece hassas ölçümler yapmanın mümkün olmasıdır. Genellikle elektrot malzemesi teflon, epoksi reçine veya başka bir plastik içine dömülür. Bu çubuk bir motor veya döndürme sistemine bağlanarak belirli bir f frekansı ile döndürülür. Buradaki en önemli parametre açısal dönme hızı (ω) dır.

$$\omega = 2 \pi f \quad (2.10)$$

Disk dönmeye başladığında sıvı yüzey boyunca dağılır ve merkez kaç kuvvetinden dolayı merkezden yatay şekilde uzaklaşırken disk üzerindeki sıvı yüzeye dik olarak meydana gelen akış tarafından tekrar yenilenir.

Döner disk elektrotlarla yapılan çalışmalarda Lewich denkleminde göre pik akımı i_p :

$$I_p = 0.620 nF \omega^{1/2} C_0^\infty D^{2/3} \nu^{-1/6} \quad (2.11)$$

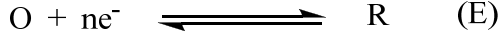
Şeklinde hesaplanabilmektedir.

Burada:

- n : Aktarılan elektron sayısı
- F : Faraday sayısı
- C_0^∞ : Elektroaktif maddenin konsantrasyonu
- ω : Elektrodun dönme hızı (rad/s)
- ν : Kinetik viskozite

D : Difüzyon katsayısı
A : Elektroaktif yüzey alanıdır.

DDE ile, ECE, CE ve katalitik tipteki tepkimeleri mekanistik açıdan incelemek mümkündür. DDE ile,



Tepkimesi incelenecek olursa, hücreden geçen akım için aşağıdaki eşitlik verilebilir.

$$i = \frac{nFkC_0}{\pi^{1/2} 1 + 1,61k\omega^{-1/2} \nu^{1/6} D_0^{-2/3}} \quad (2.12)$$

Bu eşitlikte,

n : Aktarılan elektron sayısı
F : Faraday sayısı
 C_0^∞ : Elektroaktif maddenin konsantrasyonu
 ω : Elektrodun dönme hızı (rad/s)
V : Kinetik viskozite
D : Difüzyon katsayısı
k : Potansiyele bağlı hız sabitidir.

k'nın büyük olduğu yüksek gerilimlerde tepkime (elektron aktarımının kütle aktarımından büyük olduğu durumlarda), kütle aktarım kontrollü olduğundan 2.12'deki eşitlik 2.11 numaralı eşitlikteki gibi gösterilebilir. I'nin $\omega^{1/2}$ ye karşı grafiği, bu durumda bir doğrudur. k'nın küçük olduğu gerilimlerde, elektron aktarım hızı kütle aktarım hızına oranla daha yavaş olacağından 2.11 eşitliği 2.13 eşitliğine indirgenebilir.

$$I = n F k C_0^\infty \quad (2.13)$$

2.13 nolu eşitlikte akım, dönme hızından bağımsızdır. k 'nın ara değerlerinde, elektron ve kütle aktarım hızlarının birbirleriyle yarışma halinde olduğu durumlarda 2.12 nolu eşitlik aşağıda gösterildiği gibi yeniden düzenlenebilir.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{nFkAC_o} + \frac{1,61\nu^{-1/6}}{nFD_o^{2/3} C_o} \cdot \frac{1}{\omega^{1/2}} \quad (2.14)$$

2.14 eşitliğine göre, $1/i$ ye karşı $1/\omega^{1/2}$ grafiği doğrusaldır. Bu durumda doğrunun y eksenine ekstrapolasyonu ile k elde edilebilir.

ECE mekinazması için pik akımı, i_p , aşağıdaki şekilde verilmiştir (Malechesky 1966).

$$I_1 = 0.620 2nFA \omega^{1/2} C_o^\infty D^{2/3} \nu^{-1/6} \quad (2.15)$$

Bu eşitlik hızlı k değerleri için verilmiştir. 2.15 nolu eşitlik için elektrot alanı ve derişim sabit olmak üzere akım fonksiyonu 2.16 nolu eşitlik ile gösterilmiştir.

$$\frac{i}{\omega^{1/2}} = 0,621nFD_o^{2/3} \nu^{-1/6} \quad n: n \text{ veya } 2n \quad (2.16)$$

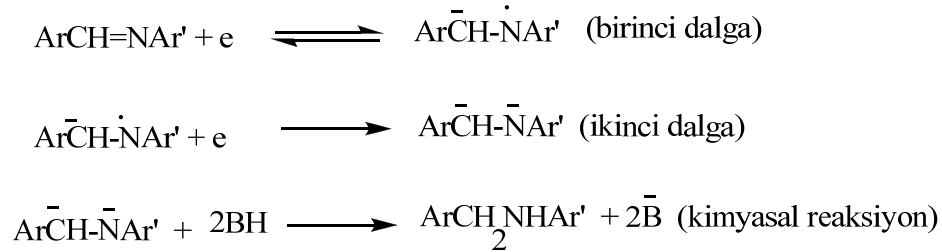
2.16 eşitliğinden de görüldüğü gibi, $i/\omega^{1/2}$ n ile orantılıdır. ECE prosesi için kimyasal basamağın hızı orta dercede ise akım fonksiyonu oranı $2n$ 'den n 'e geçer. Düşük dönme hızlarında, elektrotlarda oluşan ara ürünlerin elektrotlarda kalma süresi oldukça uzundur. Bu nedenle, kimyasal tepkimeye girerek elektrottan ayrılmadan indirgenebilen-yükseltgenebilen maddelere dönüşme şansları çok fazladır. Bunun tersi durumlarda, yüksek dönme hızında elektrot yüzeyinde oluşan ara ürünlerin herhangi bir kimyasal tepkimeye girmeden elektrot yüzeyinden ayrılmaları olasılığı çok daha fazladır. Böylece $i/\omega^{1/2} \cdot C$ (bu ifade aktarılan elektron sayılarının göstergesidir) dönme hızının artmasıyla azalır.

2.5 Kaynak Araştırması

Azometin bileşiklerinin indirgenmesi ile ilgili çalışmalar daha çok sulu ortamda yapılmıştır (Casaszar vd. 1985, Dmitrieva 1965). Bu çalışmalar sonucunda $>C=N-$ 'nin iki elektron ve iki proton ile $-HCNH-$ 'e dönüştüğü sonucu çıkarılmıştır. Bu indirgenmelerde birbirini takip eden iki indirgenme dalgasının olduğu ve bunlardan ilkinin ortamın pH'sine ikincisine oranla çok daha fazla bağlı olduğu vurgulanmıştır (Lund 1959, Dmitrieva 1965). Sulu ortamda yapılan indirgenme reaksiyonları, azometin bileşiğinin kendisini oluşturan amin ve karbonil bileşiklerine hidroliz olması gibi sebeplerle detaylı incelenmeyi kısıtlamaktadır (Lund 1959, Paspaleev ve Pavlova 1965). Bu olumsuzlukları gidermek ve indirgenme reaksiyonunu detaylı inceleyebilmek için susuz ortamlar tercih edilmiştir (Scott vd. 1967, Rao vd. 2000).

Susuz ortamlarda elektrokimyasal çalışmaların sürdürülmesi sırasında hidroliz bir sorun olmazken, bu gibi çalışmaların sonuçları bir sürü elektrokimyasal mekanizme olasılığını göstermiştir. Bundan dolayı DMF'de görülen iki indirgenme dalgası Scott ve Jura (1967) tarafından, oluşmuş dianyonun tersinmez protonasyonu tarafından takip edilen iki bir-elektron transfer davranışı olarak nitelendirilmiştir.

Scott ve Jura (1967) DMF içerisinde yapmış oldukları çalışmayla ilgili aşağıdaki mekanizmayı önermiştir.



Şekil 2.15 Scott ve Jura'nın önerdiği mekanizma

Matsuoka vd. (1967,1968) alifatik ketonların susuz metil amin içinde indirgenmesinde destek elektroliti olarak LiCl kullanılmış, ancak susuz metil amin içindeki LiCl'ün iletkenliği çok düşük olduğundan yöntemin pratik amaçlı çalışmalar için uygun olmadığı

belirtilmiştir.

Kononenko vd. (1968), Schiff bazının önce aldehit ve daha sonra amin bileşeninde para pozisyonunda H, Cl, Br, I, SO₂, NH₂, Me, MeO ve OH süstitüentleri bulunan çok sayıda farklı Schiff bazının DMF ortamında polarografik olarak indirgenmesini incelemişlerdir. İndirgenme ürünlerinin ArCH₂NHAr' ve (ArCHNMAr)₂ olarak belirtilmiştir. Birinci indirgenme basamağında reaktantın bir elektron alarak serbest radikal oluşturduğu ve daha sonra ya ikinci elektronu da alarak dianyon oluşturduğu veya dimerleşme reaksiyonunun meydana geldiği belirtilmiştir. Toplam polarografik indirgenmenin depolarizerin elektroda difüzyonu ile kontrol edildiği ve sekonder amine indirgenme reaksiyonunun tersinmez olduğu belirtilmiştir.

Bezuglyi vd. (1968) bunların ve önceki çalışmacıların difüzyon akım sabitlerini kullanmış olmalarına ve Nernst eğrisi değişik sonuçlara varmış olmasına rağmen, DMF'deki azometin bileşiklerinin iki indirgenme dalgasının tersinmez iki-elektron transferi ile olduğu sonucuna varmışlardır.

Fry ve Reed (1969) bir çok Schiff bazının DMF ortamında indirgenme mekanizmasını, polarografi, DV, CC teknikleri kullanarak incelemişler ve elektroliz, katalitik hidrojenasyon ve sodyum hidroksit ile elde edilen aminlerin stereokimyalarını karşılaştırmışlardır. Polarografi ve DV verilerinin iki elektronlu tersinmez bir indirgenmeyi gösterdiğini belirtmişler, ancak ilk olarak radikalik bir anyon oluştuğunu kabul etmişlerdir.

Andrieux ve Saevant (1971) DMF ve MeCN içinde yaptıkları çalışma sonucunda çözücüye bağlı olarak ya doymuş amine karşılık gelen iki elektronlu tersinmez pik veya dimerleşmiş ürüne karşılık gelen bir elektron aktarım basamağına karşı gelen tersinmez bir pik gözlenmiştir. Başlangıçta oluşan anyon radikalın protonlaşmasıyla oluşan radikalın ya dimerleşebileceğini ya da elektrot yüzeyinden bir elektron alarak kendisini oluşturan iminden daha kolay indirgenebileceğini, ancak dimerleşmenin daha az asidik koşullarda gerçekleşeceğini ortaya koymuştur. Yani çözücü ve bileşiğe bağlı olarak, ya doymuş amine yol açan bir iki-elektron dalgası veya dimerizasyonla ilgili iki bir-elektron dalgasını gözlemlemek olasıdır. Her iki durumda da indirgenme

tersinmezdir.

Hackman vd. (1974) plazmada bulunan klordiazapoksit ve bu maddenin önemli iki metabolik bileşiklerini 0,1 N H₂SO₄ ortamında diferansiyel puls polarografisiyle kantitatif olarak tayin etmişlerdir. Plazma pH=9'a tamponlanmış ve üç bileşik ince tabaka kromatografisi ile ayrılmıştır. Bu bileşikler 0,1 N H₂SO₄'de çözülerek DPP ile analiz edilmiştir. Moleküldeki -C=N- grubuna ait indirgenme -600 mV civarında gözlenmiştir.

Kuder vd. (1975) salisilaldehit anillerin elektrokimyasal karakterizasyonu ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Polarografik yarım-dalga potansiyelleri, E_{1/2(ind)}, salisilaldehit anillerin birinci indirgenme dalgası, p-metil amino bileşiği için doymuş kalomer elektrotuna (SCE) karşı -1.81 V'dan p-nitro bileşiği için -1.09 V'a kadar değişkenlik gösterir. Salisilaldehit anillerin oksidatif davranışı SCE' ye karşı istinasız tek bir dalganın yaklaşık +1.2 V'da yer alması ile karakterize edilir. m ve p – nitro bileşikleri dışında incelenen bütün anillerde dönüşümlü voltametri eğrileri bir tek katodik pik içerir. Bu potansiyel taramanın tersinde anodik pik görülmez, bu da indirgenmenin tersinmez olduğunu açıklamaktadır.

Serin (1980) koordinasyon bileşiklerinin sentezinde ligant olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazlarının yapılarında bulunan gruplardan dolayı bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduğundan boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment olarak kullanılmaktadır.

Lund ve Baizer 1980'e kadar yapılan az sayıdaki çalışmanın özetlendiği ve bileşiklerin amfiprotik ortamlarda amine indirgenmesi ile ilgili çalışmaların toplandığı bir yayın çıkarmışlardır.

Desai vd. (1986) Schiff bazlarının inhibisyon etkisinin, sentezinde kullanılan aldehit ve aminlerden daha büyük olduğu tespit edilmiş, moleküldeki imin grubunun bulunmasına bağlı olarak inhibisyon etkisinin arttığı belirtilmiştir .

Abu Zuhri vd. (1987) salisilaldehit-2-piridilhidrazonun polarografik davranışını %40 etanol içeren ortamda Britton-Robinson tamponunda DC ve DPP tekniklerini kullanarak incelemiştir. $pH > 7,5$ ise iki elektrona karşılık gelen tek bir tersinmez dalga gözlemiştir. Sınır akımına ve yarı dalga potansiyeline pH 'nın etkisini inceleyerek kinetik parametreleri hesaplamıştır.

Pienemann ve Schafer (1987) çeşitli alifatik, aromatik ve halkalı aldehit ve ketonların sekonder amine katodik indirgenme reaksiyonlarını incelemiştir. Bütün indirgenmelerde, aminasyon bileşeni olan primer aminin karbonil bileşenine göre 10-15 kat aşırısı kullanılmıştır. Çözeltinin pH 'ı 10-11 olacak şekilde tamponlanmıştır. Bazı aldehit ve ketonları çözmek için yardımcı çözücü olarak alkol kullanılmıştır. Sikloheksanonlarda termodinamik olarak kararlı olan trans aminler elde edildiği vurgulanmıştır.

Delgado vd. (1988) antrakininon halkasına bağlı iki yeni çift kollu podand hazırlamış ve bunların elektrokimyasal ve kimyasal olarak indirgenmesini incelemiştir. Elektron paramagnetik rezonans (EPR) ve DV teknikleri yardımıyla bu podandların antrakininona bağlanma yerlerine göre bağlayabildiği katyon sayısının değiştiğini belirtmişlerdir. DV deneylerini asetonitril ortamında ve tetrabutyl amonyum perklorat destek elektroliti ile camı karbon elektrotta gerçekleştirmişlerdir.

Qi-Long ve Gang (1991) estazolamın elektrokimyasal davranışlarını değişik tamponlarda incelemişler, NH_3/NH_4Cl tamponunun en uygun sistem olduğuna karar vererek $pH=9,2$ 'de çalışmışlardır. Polarografi ile iki elektrona karşılık gelen bir indirgenme dalgası gözlemiştir. İndirgenme dalgasının tersinmez olduğunu ve adsorpsiyon karakteri gösterdiğini, pik akımı ve konsantrasyon değişiminin lineer olduğunu kaydetmişlerdir. Diğer triazolobenzodiazepinler gibi bir elektroaktif grubu olan estazolamın indirgenmesi azometin grubunun indirgenmesine benzemektedir.

Sridevi vd. (1991) nitrofurantoinin elektrokimyasal davranışlarını DC polarografi, dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls polarografisi ile $pH=2-12$ arasında incelemiştir. Bu tekniklerle transfer katsayısı, difüzyon katsayısı ve heterojen

reaksiyonun hız sabiti gibi kinetik parametrelerin değerlerini hesaplamışlardır.

pH=2-4 arasında dört dalga gözlenmiştir. pH=6-8 arasında iki dalga, pH=10'da ise tek dalga gözlenmiştir. pH>10'da alınan DV voltamogramlarında ters taramada bir anodik pik gözlenmiştir. İkinci taramada gözlenen katodik pik, birincide gözlenene göre daha pozitif potansiyelde bulunmuştur. Bütün çalışmalarda Britton-Robinson tamponu destek elektrolit olarak kullanılmıştır.

Madhara vd. (1992), salisiliden-2-hidroksianilin, asetofenoniden-2-hidroksianilin, 4- hidroksiasetofenoniden-2-hidroksianilin ve 4-hidroksiasetofenoniden-2-hidroksi-5-kloranilin Schiff bazlarının HMDE yüzeyinde elektrokimyasal olarak indirgenmelerini DV, CA ve CC teknikleri yardımıyla farklı pH ortamlarında ve %100 DMF ortamında gerçekleştirmişlerdir. Kinetik parametreler hesaplanmış ve elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunu için mekanizma da önerilmiştir. Buna göre asidik ortamlarda (pH=3,5 ve pH=5,2) protonlanmış türün ve bazik ortamda ise (pH=8) nötral türün 2e ve 2H alarak amine indirgendiği ve DMF ortamında 2e alarak dianyon radikalın meydana geldiği ileri sürülmüştür.

Gil vd. (1993) 8-kloroteofilin'in elektrokimyasal davranışlarını cıva damla elektrotu ile dönüşümlü voltametri ve damlayan cıva elektrotu ile diferansiyel puls polarografi yöntemleriyle metanol-su (50: 50) ortamında incelemişlerdir. Asidik ortamda (1 M HClO₄) dönüşümlü voltametri ile tersinmez bir indirgenme dalgası gözlemişlerdir. Bütün çalışmalarda Britton-Robinson tamponu destek elektrolit olarak kullanılmıştır.

Solak vd. (1996) bir makrosiklik diimin taç eter olan (O-en-N-tn)'nin elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. -C=N- grubunun indirgenmesi etil alkol artı su karışımında DPP, DV, CC, CA teknikleriyle çalışılmıştır. Elektrot reaksiyonu için bir mekanizma önerilmiştir. Difüzyon katsayısı, heterojen hız sabitleri ve elektrot reaksiyonunun transfer katsayısı CA ile belirlenmiştir. O-en-N-tn molekülünün adsorpsiyon özellikleri cıva elektrotta çalışılmış ve adsorbe olan madde miktarı 10⁻¹² mol/cm³ olarak bulunmuştur.

Workie vd. (1997) tetranükleer bakır-nikel heterometalik komolekslerin elektrokimyasını incelemişlerdir. 0,2 M tetrabütülamonyun hekzaflorofosfat ile DMSO ortamında Pt bir elektrot ile çalışmışlardır. Transfer edilen elektron sayısını hesaplayabilmek için UME ve CA yapılmış. Elde edilen sonuçlar Cu_4 : 3,1, Cu_3Ni : 2,1, Cu_2Ni_2 : 1,8, Ni_4 : 0,57 olarak bulunmuştur.

Isse vd. (1997) salisiliden anilin Schiff bazının DMF ortamında elektrokimyasal indirgenme mekanizmasını DV, BE ve Kulometri teknikleriyle incelemişlerdir. HPLC, IR, 1H -NMR ve X-ışınları ile yapısı belirlenen temel indirgenme ürününün, iki diastereoizomerik formda bulunan ve substratın konjuge bazı ile beraber bir anyonik dimer olduğunu belirtmişlerdir.

Isse vd. (1997)'de yapmış oldukları çalışmada da, burada incelenen Schiff bazlarına benzer şekilde orto- pozisyonunda OH bulunduran Schiff bazının indirgenme reaksiyonunun dimerizasyon oluşumu şeklinde cereyan ettiğini deneysel bulgularıyla ispatlamışlardır.

Ayrıca Isse ve arkadaşları (1997) ONNO tipindeki ligandların aynı mekanizma ile dimerleşmeleri üzerine çalışmışlardır.

Marrec vd. (1997) iki simetrik 3-tienil grubu bulunduran birçok farklı polieter sentezlemişler ve bunların elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. Bu simetrik bileşiklerin elektropolimerizasyonunun polimer oluşumu için her bir substrat molekülü başına iki elektron ve kuvvetlendirmek için de molekül başına 0,65 elektron kullanımı şeklinde olduğu bulunmuştur.

Freiro ve Castro (1998) , Samide ve arkadaşları (1998) , Rahmouni ve arkadaşları (1999) ONNO tipindeki Schiff bazlarının Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin elektrokimyasal özelliklerini araştırmışlardır. Ayrıca Santos ve arkadaşları (2000), Azevedo ve arkadaşları (2002) ONNO tipindeki Schiff bazlarının Ni(II) komplekslerinin elektrokimyasal özelliklerini çalışmışlardır.

Panfilov vd. (2000) İkinci indirgen direkt aminasyon yöntemi, özellikle sodyum siyanoborhidrür gibi maddelerin kullanıldığı hidrür ile indirgemeyi içerir.

Bass ve arkadaşları (2001), Martinez ve arkadaşları (2001) ve Fernandez ve arkadaşları (2002) çıkarmış oldukları yayınlarda ON tipindeki Schiff bazlarının Ni(II), Cu(II) komplekslerinin elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir.

Losada vd. (2001) ligand olarak pirol grubu içeren bir seri Schiff bazı Cu (II) komplekslerinin aprotik ortamda dönüşümlü voltametri ve spektroeletrokimyasal çalışmalar yapmıştır. Bu kompleksler elektrokimyasal olarak asetonitril içinde yükseltgenmiş ve elektrot yüzeyinde film oluşturmuştur. Bu şekilde modifiye edilmiş elektrotların elektrokatalitik etkileri incelenmiştir.

Abbaspour vd. (2002) özellikle, salisilaldehitin çok dişli liganları kullanılarak sentezlenen Schiff bazlarının, geçiş metalleri ile çok kararlı kompleks bileşikler oluşturması özelliğinden yararlanılarak, iyon seçici elektrot yapımında da kullanılmaktadır. Abbaspour ve arkadaşları sentezledikleri dört dişli Schiff bazı ligandı ile alüminyum iyon-seçici elektrodun performansını değerlendirmişlerdir.

Murali vd. (2002) bazı benziliden anilin ve süstitüe benziliden anilin Schiff bazlarının elektrokimyasal indirgenmesini GC elektrotta ve DV tekniği ile farklı pH'lara sahip ortamlarda incelemişlerdir. -C=N- grubunun indirgenmesine ait tek bir tersinmez dalga gözlenmiş ve tarama hızı ile elektroaktif madde ve asit konsantrasyonlarının etkisi değerlendirilmiştir. Elektrot reaksiyonunun difüzyon kontrollü ve adsorpsiyon etkileriyle tersinmez olduğunu tespit etmişlerdir. Katyonik bir surfaktan kullanıldığında indirgenme işleminin engellendiği gözlenmiştir. Bu surfaktanın, konsantrasyonunun ve sıcaklığın pik potansiyeli, pik akımı, difüzyon katsayısı ve heterojen hız sabiti ile termodinamik parametrelere etkisi tartışılmıştır. Potansiyel kontrollü elektroliz ile elde edilen ürünler karakterize edilmiştir.

Ding ve Wang (2002) -0,1 ile 0,5 V arası yarı tersinir olarak nitelendirdikleri reaksiyonların mekanizmasını aydınlatmaya çalışmışlardır.

Aksu vd. (2003) 2- hidroksi bileşiklerini hem çözeltilerinde (polar ve apolar) hem de katı halde çeşitli spektroskopik yöntemlerle incelemişlerdir.

Port vd. (2003) aromatik imino türevleri ile yaptıkları çalışmaların elektrokimyasal kısmında iki tip elektrokimyasal davranış gözlenmiştir, yüksek negatif potansiyellere gidildikçe iyi bir iki-elektron indirgenme dalgası gözlenmiştir. Katodik pikten sonra takip eden geri taramada anodik bir reoksidasyona yüksek tarama oranlarında bile rastlanmamıştır.

Agrawal vd. (2004) inhibitör olarak kullanılan Schiff bazlarının, benzen halkası üzerinde bulunan fonksiyonel grupların türüne bağlı olarak inhibisyon etkilerinin değiştiği, korozyon davranışında sıcaklığın etkisi ve diğer termodinamik parametreler tayin edilerek bu bileşiklerin mükemmel inhibitörler olduğu bulunmuştur.

Roznyatovskaya vd. (2004) tarafından yapılan çalışmada Robson tipi makrosiklik Schiff bazlarının Cu (II) binükleer kompleksleri DME, Au, amalgam elektrotlar üzerinde sulu ortamda dönüşümlü voltametri ve polarografik metodlarla incelenmiştir. $[Cu_2L]Cl_2$ komplekslerinin özellikle GC (camı karbon) elektrotta kuvvetle adsorbe olduğu ve indirgenmesinin zor olduğu belirtilmiştir. İndirgenme reaksiyonunun 4 elektrona karşılık geldiği Cu^0 ve serbest Schiff bazı oluşumu preparatif elektroliz sonucu bulunmuştur.

Cho ve Kang (2005) çözücüsüz ortamda borik asit, benzoik asit, p-toluensülfonik asit gibi aktifleştirici organik ve anorganik asitler ile etkinleştirilmiş $NaBH_4$ indirgen reaktif olarak kullanılarak, çeşitli aldehit ve ketonların aminasyon bileşenleri ile gerçekleştirdiği direkt ve indirekt aminasyon reaksiyonları incelenmiş, sistemin diğer indirgenlerin aldimin, ketimin, keton, karboksilik asit, nitril, amit, nitro, furil ve alkenil gibi grupların karşı gelen amin ürünleri için kemoselektif olduğu vurgulanmıştır.

Çakır vd. (2005) azo ve azometin gurubu içeren Schiff bazlarının farklı değişimlerde ve farklı pH'larda dönüşümlü voltametrileri alınmıştır. pH artıkça anodik ve katodik pikin

birbirinden uzaklaştığı görülmüş, pH 4,5 iken anodik ve katodik piklerin potansiyelleri neredeyse eşit olmuştur. Azometin grubun indirgenme potansiyeli azo gruba göre daha negatif potansiyelde olduğu saptanmıştır.

Heydari vd. (2007) NaBH₄ içeren guanidin hidroklorürünün sudaki çözeltisi içinde çeşitli aldehitler aminasyon bileşeni olarak sekonder aminler kullanılarak indirgenmiş, indirgeme ürünleri olarak alkilenmiş amin bileşikleri yüksek verimlerle (%90-98) elde edilmiştir. Ayrıca, α , β doymamış karbonil bileşikleri de karşı gelen alkollere indirgenmiştir.

Reddy vd. (2007) Süstitüe benzaldehitlerin ve anilinlerin Bronsted asidik iyonik sıvı ortamındaki indirgen aminasyon reaksiyonlarında, iyi verimlerle karşı gelen amin bileşikleri oluştuğu ve yan ürüne rastlanmadığı belirtilmektedir

Gupta ve Sindah (2008) çalıştıkları Schiff bazlarını sulu LiCl/DMF ortamında sekonder aminlere indirgemişler ve bu olayın ECE mekanizması ile olduğunu saptamışlardır. İndirgenme olayının tek bir adımda iki elektron transferiyle olduğunu belirlemişler fakat buna karşın isatin bu ortamda iki tane bir elektron transferi ile indirgenmiştir.

Hao vd. (2009) yapılan çalışmada moleküler sensör, magnetik ve optik malzeme ve homojen katalizör gibi uygulama alanlarında kullanılan ferrosen ve triazosüstitüe Schiff bazlarının yapıları incelenmiş ve dönüşümlü voltametri çalışmaları yapılmıştır. Dönüşümlü voltametri çalışmaları (AcN) asetonitril ortamında gerçekleştirilmiştir.

Hao vd. (2009) çalışma sonunda 0,4 ile -1,1 V (SCE) (doygun kalomel elektrot) aralığında çalışılmıştır. Çalışılan sistemin kararlı redoks dalgaları elde edilmiş ve metil gruplarının pozisyonuna göre formal potansiyelleri değerlendirilmiştir.

Ershad vd. (2009) yaptıkları çalışmada ise üç yeni sentezlenen Cu(II) Schiff bazı komplekslerinin N₂SO ile oluşturduğu donör grupların elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Asetonitril gibi farklı susuz ortamlarda ve %50 a/a diklorometan-dimetilsülfoksit (CH₂Cl₂-DMSO) gibi aprotik çözücülerin karışımlarında Pt, Au ve GC

gibi katı elektrot yüzeylerinde tetrabütülamonyum perklorat destek elektroliti kullanılarak dönüşümlü voltametri ile elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Bu bileşikler çeşitli çözücü sistemleri için bir veya iki yarı-tersinir yükseltgenme pikinin, yük transfer katsayısının (α) ve difüzyon katsayısını (D) hesaplamışlardır. Bileşiklerin yükseltgenme-indirgenme davranışları üzerine çözücülerin dielektrik sabiti ve tarama hızının etkisi araştırılmıştır.

Uçar vd. (2010) 2'- halojen 4 metoksibenzenin elektrokimyasal davranışlarını polarografik ve voltametik metotlar kullanarak incelemişlerdir. Halojen olarak Cl, Br, I kullanılmıştır. pH>4 iken EC mekanizması oluştuğunu ve transfer edilen elektron sayısını 2 olarak bulmuşlardır, pH<4 iken ECE mekanizması oluştuğunu ve transfer edilen elektron sayısının 4 olduğunu belirtmişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Elektrokimyasal Ölçme Sistemi

Bu elektrokimyasal çalışmalar boyunca yapılmış olan dönüşümlü voltametri (DV), kronoamperometri (CA), ultramicro disk elektrotlar (UME) ölçümleri, CH Instruments 660C cihazları ve yazılımları ile yapılmıştır. Ayrıca bu tez kapsamında önemli bir yer kaplayan döner disk elektrot (DDE) ölçümleri, dönerdisk cihazıyla alınmıştır. Her iki cihazın resimleri ve CHI660C'nin çalışma mekanizmasını gösteren deney düzeneğine ait şekiller aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.1 CHI 660C Elektrokimyasal ölçme sistemi



Şekil 3.2 Döner disk elektrot çalışmalarının yapıldığı deney düzeneği

3.2 Elektrokimyasal Ölçümlerde Kullanılan Elektrotlar

- Çalışma elektrotu olarak CHI104 1 mm çapındaki camsı karbon (GC) elektrot, BAS 25 µm çapındaki Pt-ultramikro disk elektrot ve döner disk cihazı için de 1 mm çapındaki camsı karbon (GC) elektrot kullanılmıştır.
- Karşıt elektrot olarak BAS Pt tel kullanılmıştır.
- Referans elektrot olarak, Ag/Ag⁺ elektrot kullanılmıştır.

Referans elektrot dışındaki tüm elektrotlar hazır alınmış, bir tek referans elektrot hazırlanmıştır. Susuz ortamda çalışıldığı için AgCl çözeltisi etanolde hazırlanmıştır.

3.3 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada çözücü olarak anorganik tuzlar ve organik bileşikler için mükemmel bir çözücü olan DMSO tercih edilmiştir. Ayrıca indirgenme ve yükseltgenmeye karşı dirençli olması ($\epsilon=47$), kendi kendine iyonlaşarak konjuge bazını ($\text{CH}_3\text{SOCH}_2^-$)

oluşturması diğer bir tercih nedenidir. DMSO indirgenme reaksiyonlarında proton verici olarak davranır, oldukça kuvvetli bir baz ve zayıf bir nükleofildir.

Kullanılan kimyasal maddeler temin edildikleri firma ve saflık dereceleri belirtilerek, Çizelge 3.1’de verilmiştir.

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

| Kullanılan Kimyasal Maddeler | Temin Edildiği Firma | Saflık Derecesi |
|---|----------------------|-----------------|
| DMSO (Dimetilsülfoksit) | Merck | %99,8 |
| C ₇ H ₇ O (benzaldehit) | Merck | %99 |
| C ₇ H ₈ O ₂ (salisilaldehit) | Merck | %99 |
| C ₈ H ₈ O (asetofenon) | Merck | %98 |
| C ₈ H ₉ O ₂ (2-hidroksiasetofenon) | Merck | %98 |
| C ₆ H ₇ N (Anilin) | Merck | %99 |
| C ₇ H ₉ N (benzilamin) | Merck | %99 |
| C ₂ H ₆ O (etanol) | Merck | |
| TBATFB (Tetrabütülamonyumtetrafloroborat) | Fluka | %98 |
| Fe(C ₅ H ₅) ₂ (Ferrosen) | Merk | %99 |

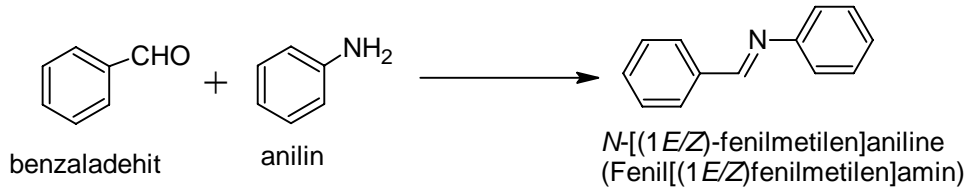
3.4 Çalışma Elektrotuna Uygulanan Ön İşlemler

Dönüşümlü voltamogramlardan önce elektrot yüzeyinde oluşabilecek oksit ve kirlere arındırmak için, BAS’ın elektrokimyasal parlatmalar için tasarladığı kitlerden faydalanılmıştır. 50 µ’luk Al₂O₃ tozu parlatma kitine dökülmüş ve üzerine bidestile su eklenerek camsı karbon elektrotun yüzeyi parlatılmıştır. Elektrota bu ön işlemler uygulandığında, indirgenme pik akımlarının değerinin azaldığı gözlenmiştir. Bu da bize aktif yüzey alanının azaldığını göstermektedir.

3.5 Kullanılan Schiff Bazlarının Hazırlanması

3.5.1 N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin

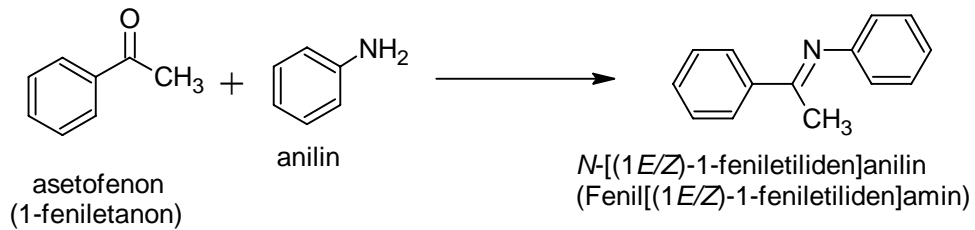
N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin hazırlanırken 2,14 g (2×10^{-2} mol) benzaldehit ile 1,86 g (2×10^{-2} mol) anilinin 10 mL'lik susuz etanol içerisindeki çözeltileri birbiri ile karıştırılarak bir magnetik karıştırıcı-ısıtıcı üzerinde geri soğutucu içeren bir balonda birleştirilmiştir. Ham ürün reaksiyon balonundan süzülerek ayrılmış ve benzenden kristallendirilerek saflaştırılmıştır.



Şekil 3.3 N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin'in sentezlenme mekanizması

3.5.2 N-[(1E/Z)-1-feniletilden]anilin

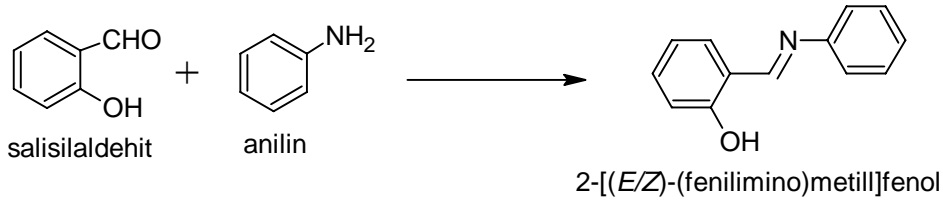
3.5.1 de belirtildiği gibi benzer şekilde 2,40 g asetofenon ile 1,86 gr anilin (eşit mol sayısında) 10 mL'lik susuz etanol içerisindeki çözeltileri birbiri ile karıştırılarak bir magnetik karıştırıcı-ısıtıcı üzerinde geri soğutucu içeren bir balonda birleştirilmiştir. Ham ürün reaksiyon balonundan süzülerek ayrılmış ve benzenden kristallendirilerek saflaştırılmıştır.



Şekil 3.4 N-[(1E/Z)-1-feniletilden] anilin'in sentezlenme mekanizması

3.5.3 N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenol

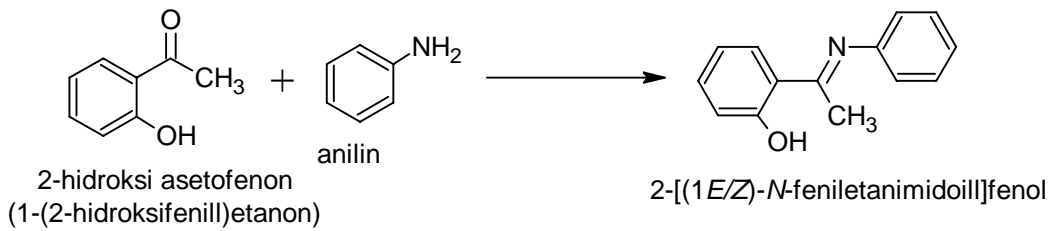
2,28 g salisilaldehit ile 1,86 g anilin (eşit mol sayısında) 10 mL'lik susuz etanol içerisindeki çözeltileri birbiri ile karıştırılarak bir magnetik karıştırıcı-ısıtıcı üzerinde geri soğutucu içeren bir balonda birleştirilmiştir. Ham ürün reaksiyon balonundan süzülerek ayrılmış ve benzenden kristallendirilerek saflaştırılmıştır.



Şekil 3.5 N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenol'ün sentezlenme mekanizması

3.5.4 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenol

Yaklaşık 2.80 g 2-hidroksi asetofenon ile 1,86 g anilin (eşit mol sayısında) 10 mL'lik susuz etanol içerisindeki çözeltileri birbiri ile karıştırılarak bir magnetik karıştırıcı-ısıtıcı üzerinde geri soğutucu içeren bir balonda birleştirilmiştir. Ham ürün reaksiyon balonundan süzülerek ayrılmış ve benzenden kristallendirilerek saflaştırılmıştır.

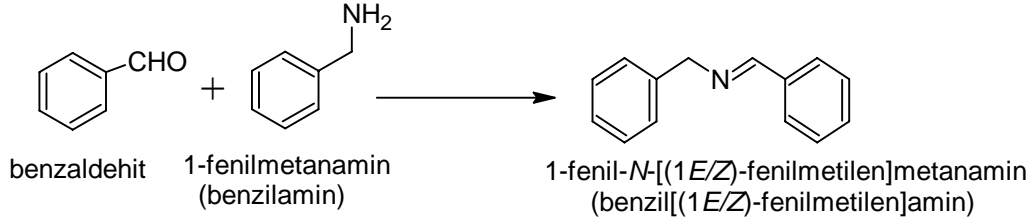


Şekil 3.6 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenol'ün sentezlenme mekanizması

3.5.5 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanamin

2,14 g benzaldehit ile 2.14 g benzilamin (eşit mol sayısında) 10 mL'lik susuz etanol

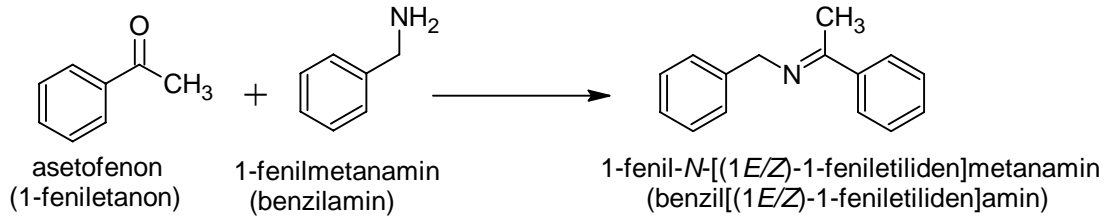
içerisindeki çözeltileri birbiri ile karıştırılarak bir magnetik karıştırıcılı-ısıtıcı üzerinde geri soğutucu içeren bir balonda birleştirilmiştir. Ham ürün reaksiyon balonundan süzülerek ayrılmış ve benzenden kristallendirilerek saflaştırılmıştır.



Şekil 3.7 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanamin'in sentezlenme mekanizması

3.5.6 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletilden]metanamin

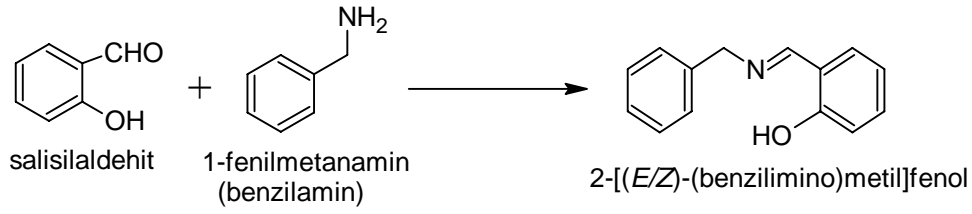
2,40 g asetofenon ile 2,14 g benzilamin (eşit mol sayısında) 10 mL'lik susuz etanol içerisindeki çözeltileri birbiri ile karıştırılarak bir magnetik karıştırıcılı-ısıtıcı üzerinde geri soğutucu içeren bir balonda birleştirilmiştir. Ham ürün reaksiyon balonundan süzülerek ayrılmış ve benzenden kristallendirilerek saflaştırılmıştır.



Şekil 3.8 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletilden]metanamin'in sentezlenme mekanizması

3.5.7 2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenol

2,28 g salisilaldehit ile 2,14 g benzilamin (eşit mol sayısında) 10 mL'lik susuz etanol içerisindeki çözeltileri birbiri ile karıştırılarak bir magnetik karıştırıcılı-ısıtıcı üzerinde geri soğutucu içeren bir balonda birleştirilmiştir. Ham ürün reaksiyon balonundan süzülerek ayrılmış ve benzenden kristallendirilerek saflaştırılmıştır.



Şekil 3.9 2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenol'ün sentezlenme mekanizması

3.6 Kullanılan Çözeltiler

3.6.1 Ferrosen çözeltisinin hazırlanması

Bu çalışma kapsamında 0.001 M ferrosen çözeltisine ihtiyaç duyulmuştur. Bu amaçla çözeltiyi hazırlamak için gerekli ferrosen tartılarak alınmış, üzerine çözücü olarak susuz DMSO eklenmiştir.

3.6.2 Kullanılan Schiff bazlarının stok çözeltilerinin hazırlanması

Deneyleerde kullanılmak amacıyla sentezlenen Schiff bazlarının 0.1 M'lık çözeltileri hazırlanmıştır. Bunun için gerekli miktarlar tartılmış ve çözelti hacmi 100 ml olarak ayarlanmıştır. Bu çalışmada her bir Schiff bazının 0.1 M, 0.01 M ve 0.001 M'lık çözeltileriyle çalışılmıştır. Bu nedenle stok çözeltilerden gerekli miktarlarda alınarak çözücü (susuz DMSO) ilavesiyle istenilen derişimlerde çözeltiler hazırlanmıştır.

3.7 Deneyin Yapılışı

Bu tez çalışmasında bölüm 3.5'de hazırlanan adlimin ve ketiminlerin bölüm 3.6.2'de belirtildiği gibi farklı derişimlerde çözeltileri hazırlanmıştır ve destek elektroliti çözelti hacmi göz önünde bulundurularak, derişim 0,1 M olacak şekilde tartılıp çözeltiyeye eklenmiştir.

Voltametri deneylerini yürütebilmek için bu çözeltiler içerisine üç elektrot daldırılmıştır. Çalışma elektrotu olarak CHI104 1 mm çapındaki camsı karbon (GC) elektrot, BAS 25 μm çapındaki Pt-ultramikro disk elektrot ve döner disk cihazı için de 1 mm çapındaki camsı karbon (GC) elektrot kullanılmıştır. Karşıt elektrot olarak BAS Pt tel kullanılmıştır. Referans elektrot olarak, Ag/Ag^+ elektrot kullanılmıştır.

Çalışmaya başlamadan önce elektrot yüzeyi 50 μ 'luk Al_2O_2 tozu parlatma kitine dökülmüş ve üzerine bidestile su eklenerек camsı karbon elektrotun yüzeyi parlatılmıştır.

Ayrıca deneye başlamadan önce 10 dak. boyunca Ar gazı geçirilerek inert bir ortam hazırlanmıştır.

4.BULGULAR

Çalışmanın voltametrik bulgularını dört grupta toplayabiliriz.

- Dönüşümlü voltametri bulguları
- Döner disk elektrot bulguları
- Kronoamperometri bulguları
- Ferrosen bulguları

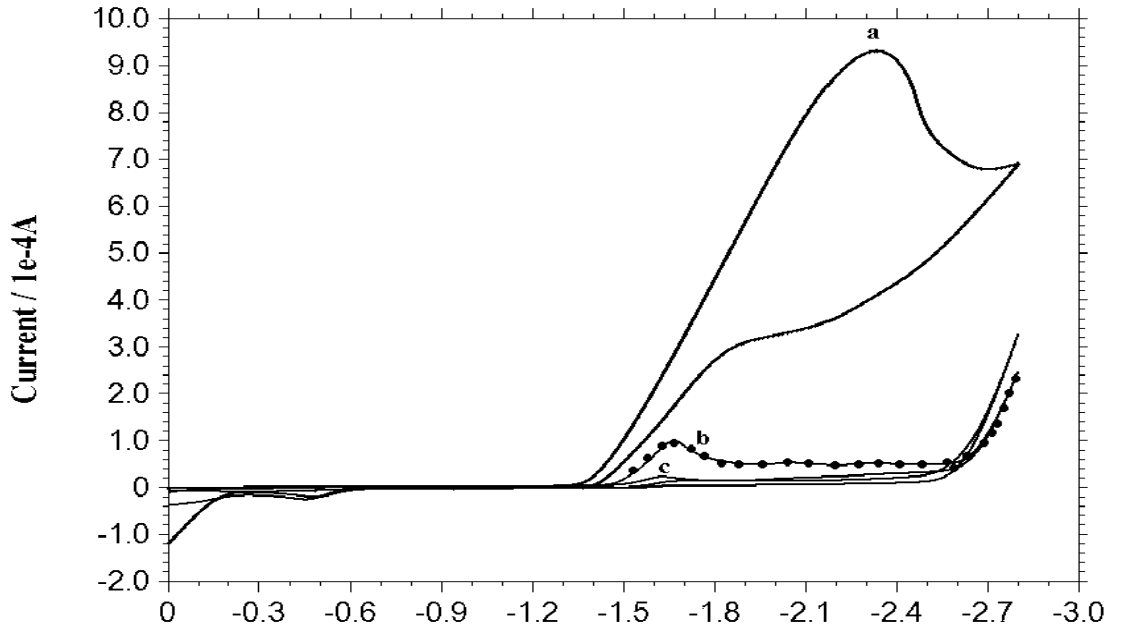
4.1 Dönüşümlü Voltametri Bulguları

4.1.1 N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin

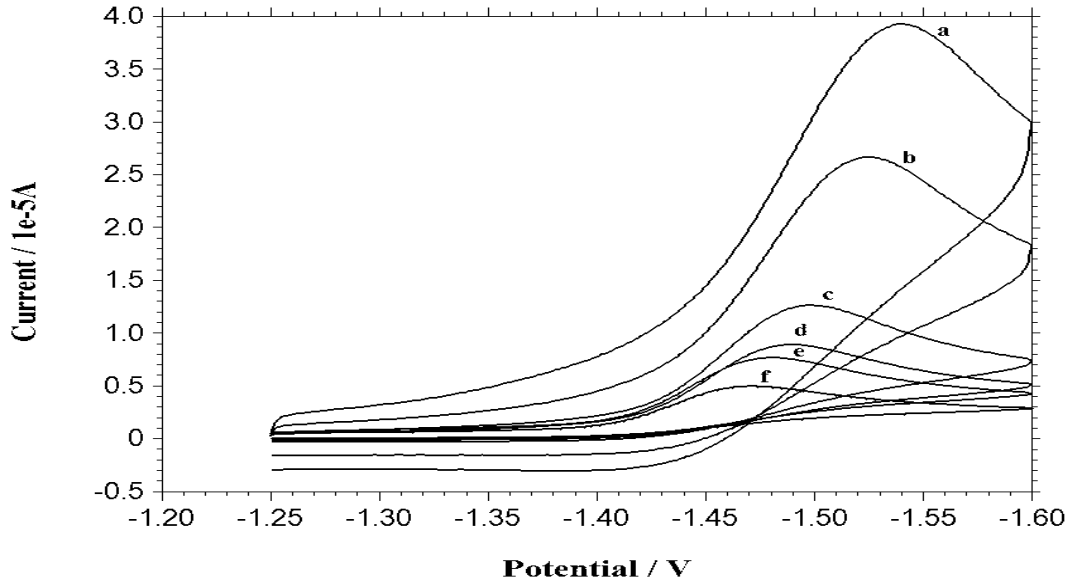
N-[(1E/Z)-fenilmetilen]aniline ait dönüşümlü voltametri çalışmalarına ait sonuçlar aşağıda gösterilmiştir. Camsı karbon elektrot üzerinden yapılan çalışmalarda, 0 ile -3,0 V potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında ve farklı konsantrasyonlarda 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar aşağıdaki şekillerde verilmiştir.

Şekil 4.1'deki voltamogram farklı konsantrasyonlarda (0,1 M, 0,01 M, 0,001 M) incelenmiştir. Konsantrasyonun artmasıyla indirgenme pik potansiyeli değerlerinin daha negatif değerlere kaydığı, pik yükseliğinde çok önemli bir artış olduğu görülmüştür. 0,001 M için indirgenme pik potansiyeli; -1,60 V, 0,01 M için; -1,70 V ve 0,1 M için; -2,65 V olarak kaydedilmiştir. Ayrıca geri dönüşte yaklaşık -0,5 V'da bir pik gözlenmiştir.

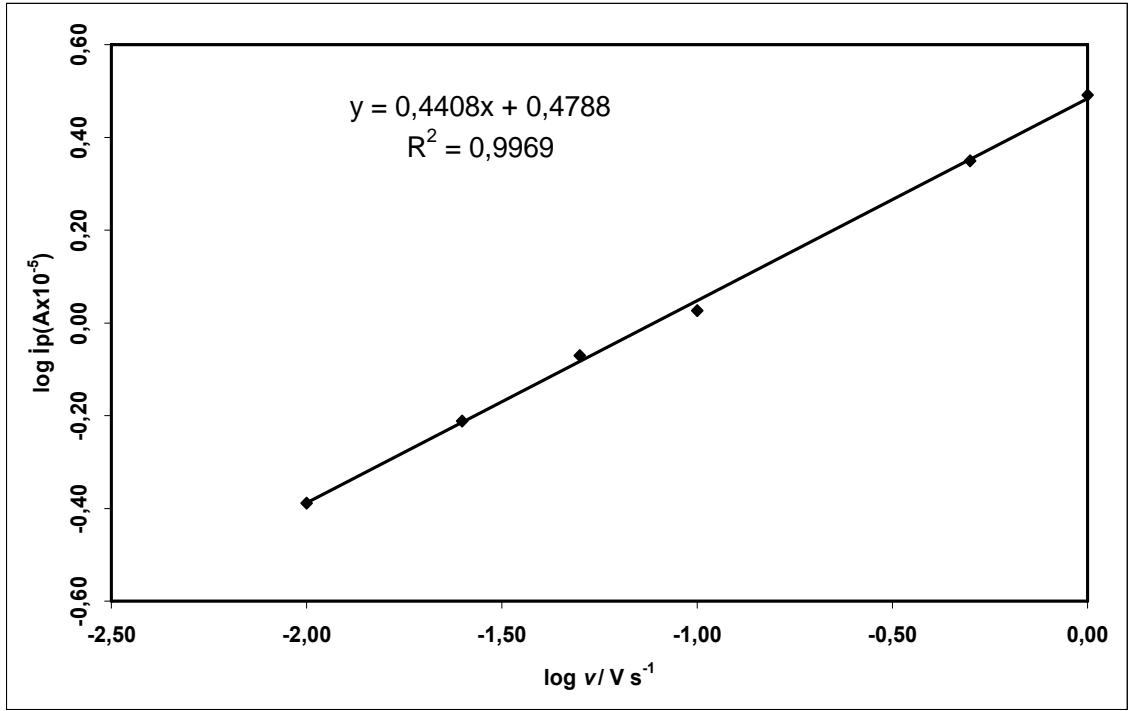
Şekil 4.2'de 0,001 M N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin için Şekil 4.1'de belirlenen tarama aralığında (0 ile -1,6 V aralığında), farklı tarama hızlarındaki voltamogramları incelenmiştir. Tarama hızı arttıkça indirgenme pik potansiyelinin daha negatif değerlere kaydığı gözlenmiştir. İncelenen molekülün elektrot kinetiğini incelemek için akımın ve akım fonksiyonunun tarama hızıyla değişimi grafikleri çizilmiştir. Bu grafikler şekil 4.3 ve 4.4'de görülmektedir. Ayrıca bu değişimin regresyon analizi yapılarak eğim hesaplanmıştır.



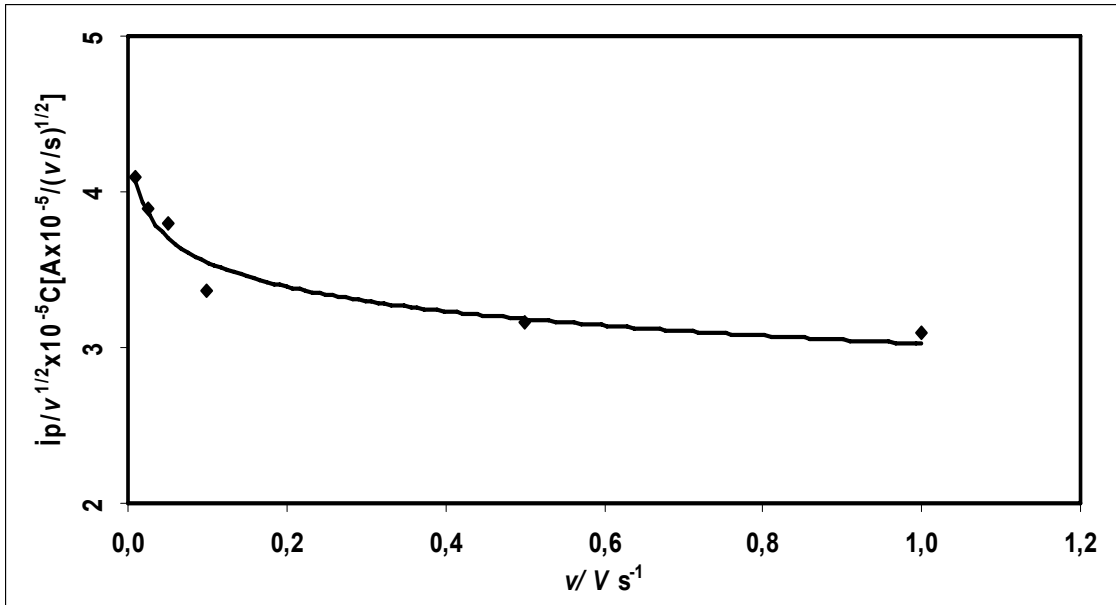
Şekil 4.1 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, GC elektrot üzerinde $0,1 \text{ V s}^{-1}$ tarama hızında, farklı konsantrasyonlarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar: (konsantrasyon: (a) 0,1 M, (b) 0,01 M, (c) 0,001 M) N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin



Şekil 4.2 1 mM N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilinin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, GC elektrot üzerinde farklı tarama hızlarında, elde edilen dönüşümlü voltamogramlar: (tarama hızı V s^{-1} : (a) 1, (b) 0,5, (c) 0,1, (d) 0,05, (e) 0,025, (f) 0,01)



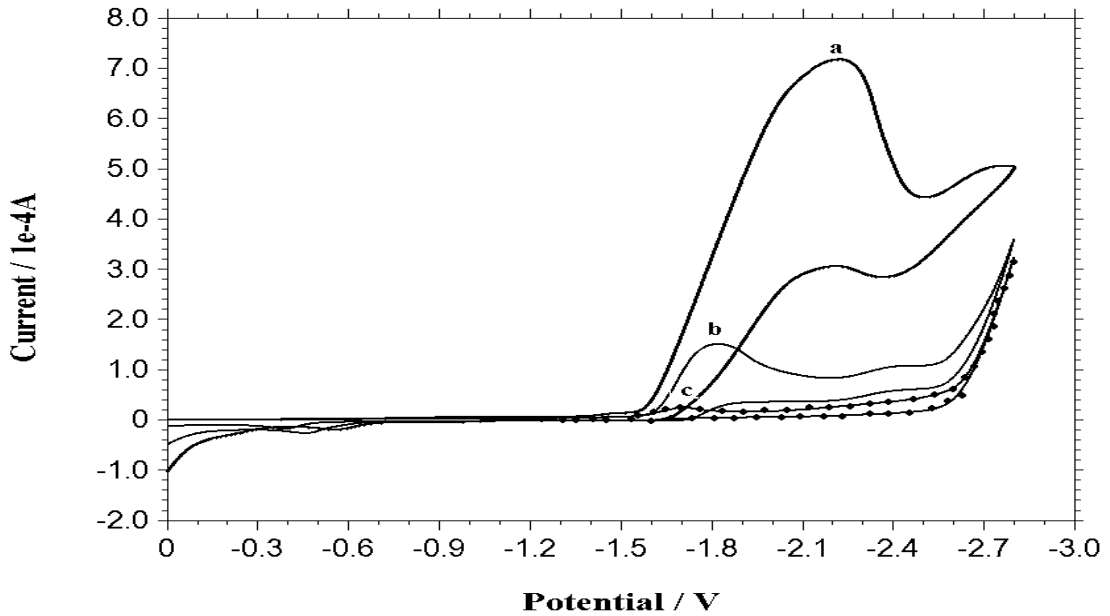
Şekil 4.3 1 mM N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilinin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen $\log i_p$ - $\log v$ grafiği. (Ag/Ag^+ elektroduna karşı)



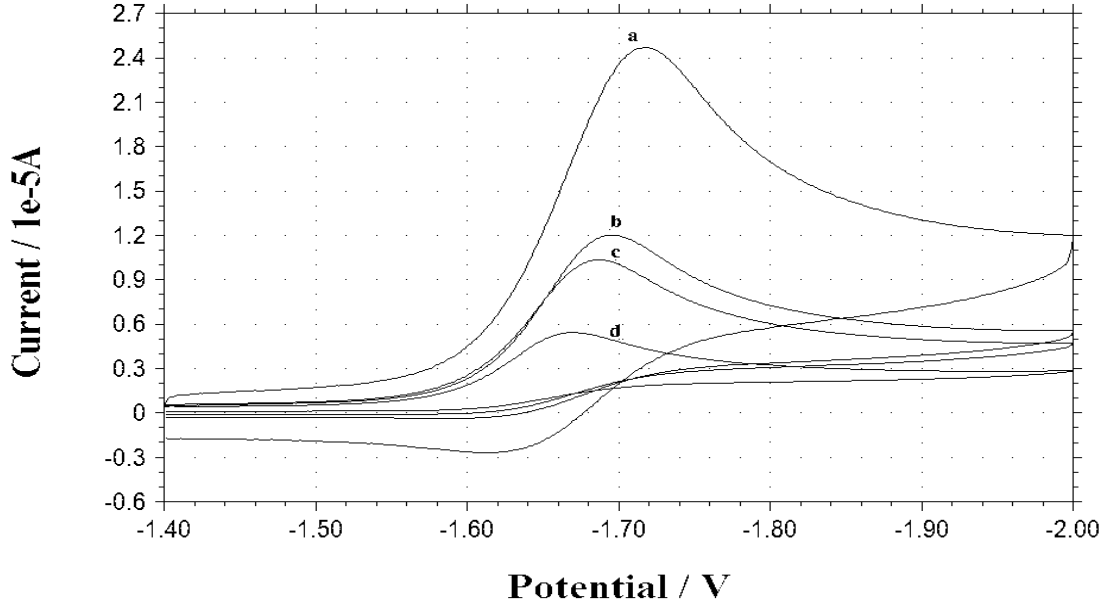
Şekil 4.4 1 mM N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilinin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrotta DV deneylerinden elde edilen sonuçlara göre, tarama hızı ile akım fonksiyonunun değişimi

4.1.2 N-[(1E/Z)-1-feniletilden]anilin

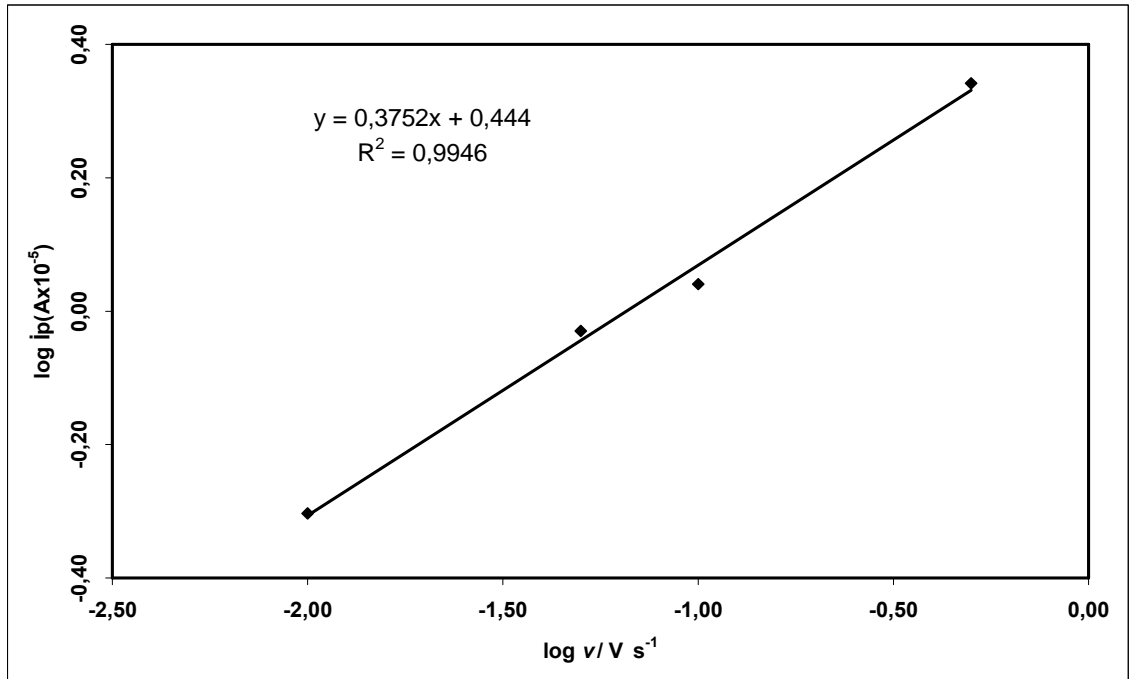
N-[(1E/Z)-1-feniletilden]anilin için elde edilen voltamogramlar, N-[(1E/Z)-fenil metilen]anilinde olduğu gibi aynı şartlar ve aynı elektrokimyasal teknikler kullanılarak yapılmış ve şekil 4.5 ve şekil 4.6'da verilmiştir. Şekil 4.5'de farklı konsantrasyonlardaki (0,1 M, 0,01 M, 0,001 M) voltamogramlar alınmıştır. N-[(1E/Z)-1-feniletilden]anilin için alınan voltamogramlarda konsantrasyon arttıkça indirgenme pik potansiyeli değerlerinin daha negatif değerlere kaydığı, pik yükseliğinde çok önemli bir artış olduğu görülmüştür. Şekil 4.6'da 0,001 M N-[(1E/Z)-1-feniletilden]anilin için şekil 4.5'de belirlenen tarama aralığında (-1,4 ile -2 V aralığında), farklı tarama hızlarındaki voltamogramları incelenmiştir. Tarama hızı arttıkça indirgenme pik potansiyelinin daha negatif değerlere kaydığı gözlenmiştir. İncelenen molekülün elektrot kinetiğini incelemek için akımın ve akım fonksiyonunun tarama hızıyla değişimi grafikleri çizilmiştir. Bu grafikler şekil 4.7 ve 4.8'de görülmektedir. Ayrıca bu değişimin regresyon analizi yapılarak eğim, kesim noktası ve korelasyon katsayıları hesaplanmıştır.



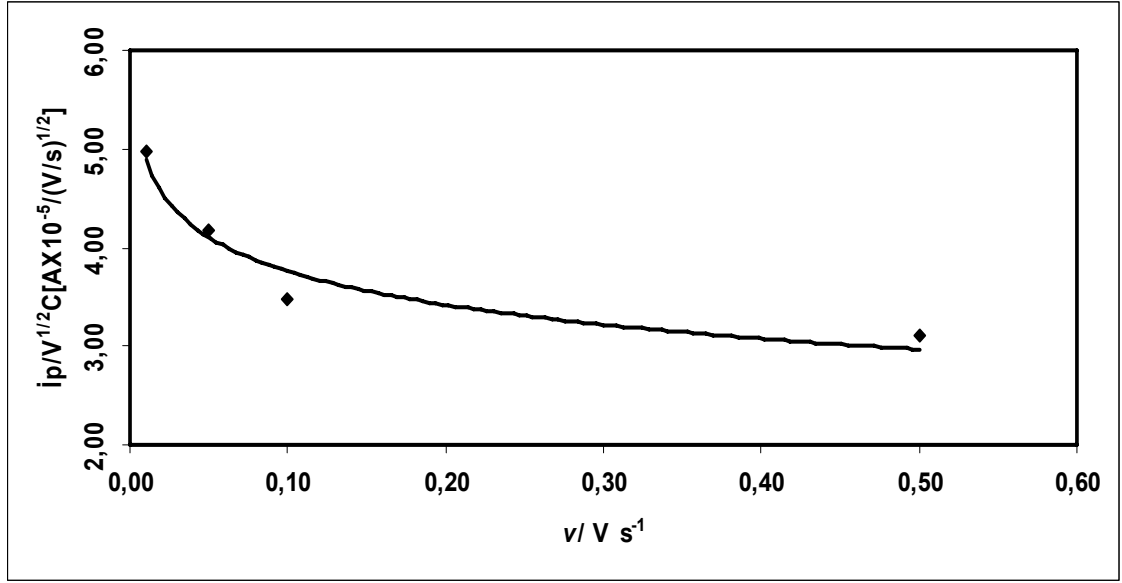
Şekil 4.5 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, GC elektrot üzerinde $0,1 \text{ V s}^{-1}$ tarama hızında, farklı konsantrasyonlarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar: (konsantrasyon: (a) 0,1 M, (b) 0,01 M, (c) 0,001 M) N-[(1E/Z)-1-feniletilden]anilin



Şekil 4.6 1 mM N-[(1E/Z)-1-feniletiliden]anilinın 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, GC üzerinde farklı tarama hızlarında, elde edilen dönüşümlü voltamogramlar: (tarama hızı $V s^{-1}$: (a) 0,5, (b) 0,1, (c) 0,05, (d) 0,01)



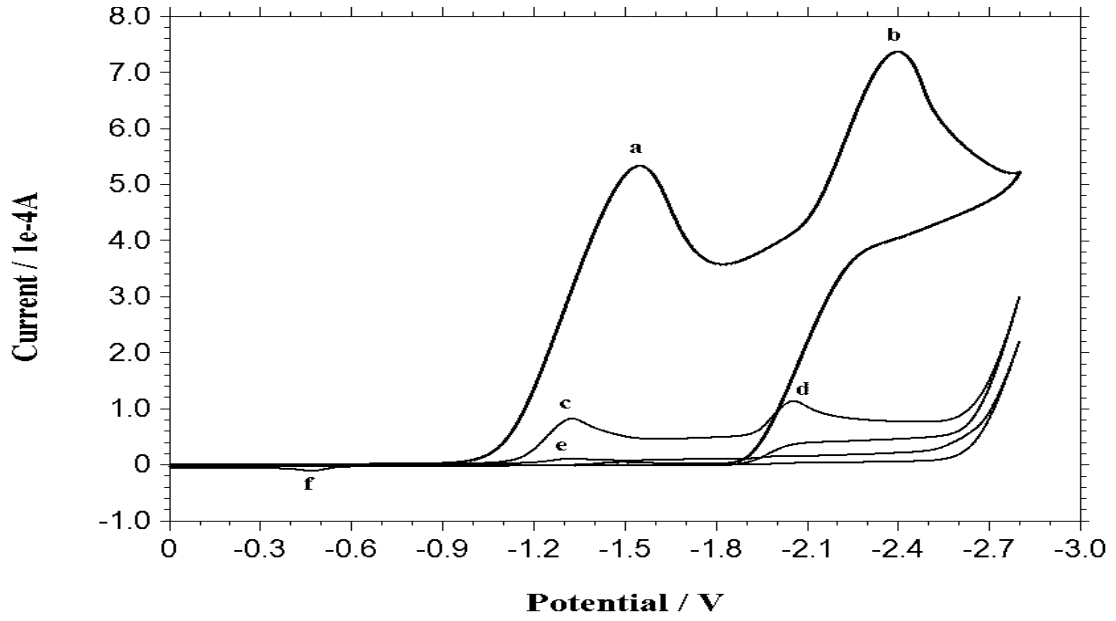
Şekil 4.7 1 mM N-[(1E/Z)-1-feniletiliden]anilinın 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen $\log i_p$ - $\log v$ grafiği. (Ag/Ag^+ elektroduna karşı)



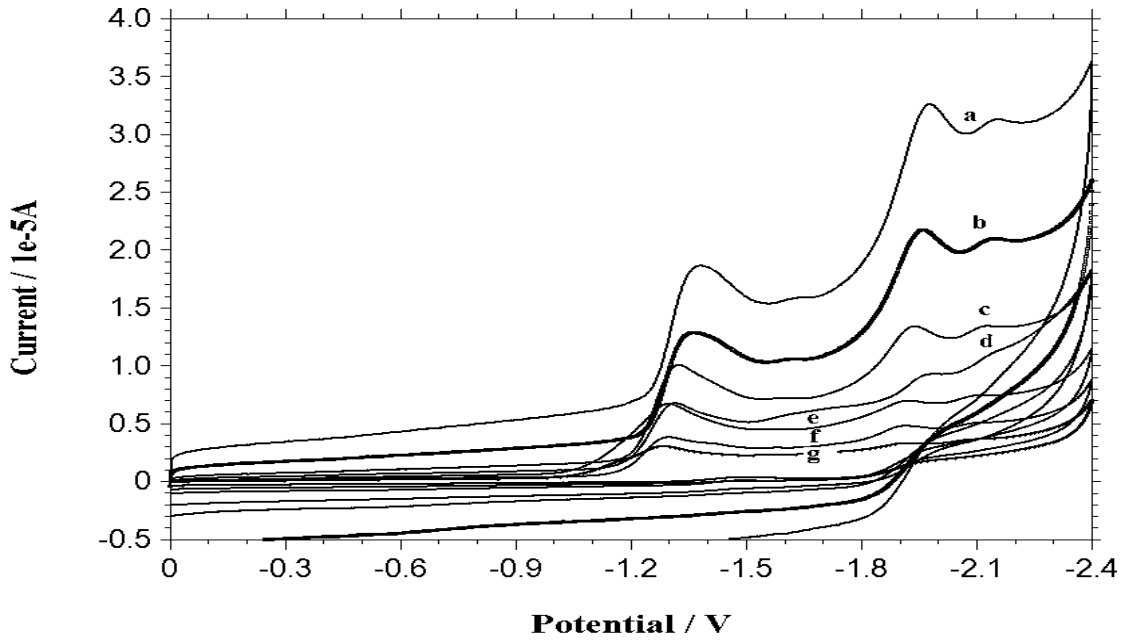
Şekil 4.8 1 mM N-[(1E/Z)-1-feniletiliden]anilinin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrotta DV deneylerinden elde edilen sonuçlar için, tarama hızı ile akım fonksiyonunun değişimi

4.1.3 N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenol

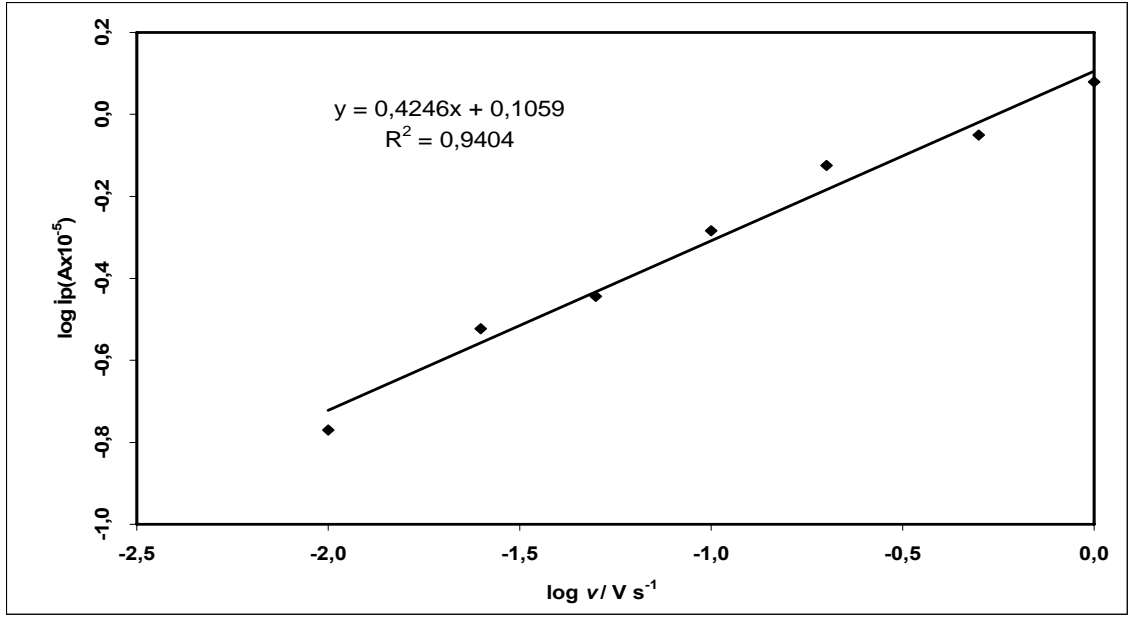
N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenol için elde edilen voltamogramlar, N-[(1E/Z)-fenil metilen]anilinde olduğu gibi aynı şartlar ve aynı elektrokimyasal teknikler kullanılarak yapılmış ve şekil 4.9 ve şekil 4.10'da verilmiştir. Şekil 4.9'da farklı konsantrasyonlardaki (0,1 M, 0,01 M, 0,001 M) voltamogramlar alınmıştır. N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenol için alınan voltamogramlarda birbirini takip eden iki pik olduğu gözlenmiş ve konsantrasyon arttıkça indirgenme pik potansiyel değerlerinin daha negatif değerlere kaydığı, pik yükseliğinde çok önemli bir artış olduğu görülmüştür. şekil 4.10'da 0,001 M N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenolün şekil 4.9'da belirlenen tarama aralığında (0 ile -2,4 V aralığında), farklı tarama hızlarındaki voltamogramları incelenmiştir. Tarama hızı arttıkça indirgenme pik potansiyelinin daha negatif değerlere kaydığı gözlenmiştir. İncelenen molekülün elektrot kinetiğini incelemek için akımın ve akım fonksiyonunun tarama hızıyla değişimi grafikleri birinci ve ikinci pikler için çizilmiştir. Bu grafikler şekil 4.11, 4.12, 4.13, 4.14'de görülmektedir. Ayrıca bu değişimin regresyon analizi yapılarak eğim, kesim noktası ve korelasyon katsayıları hesaplanmıştır.



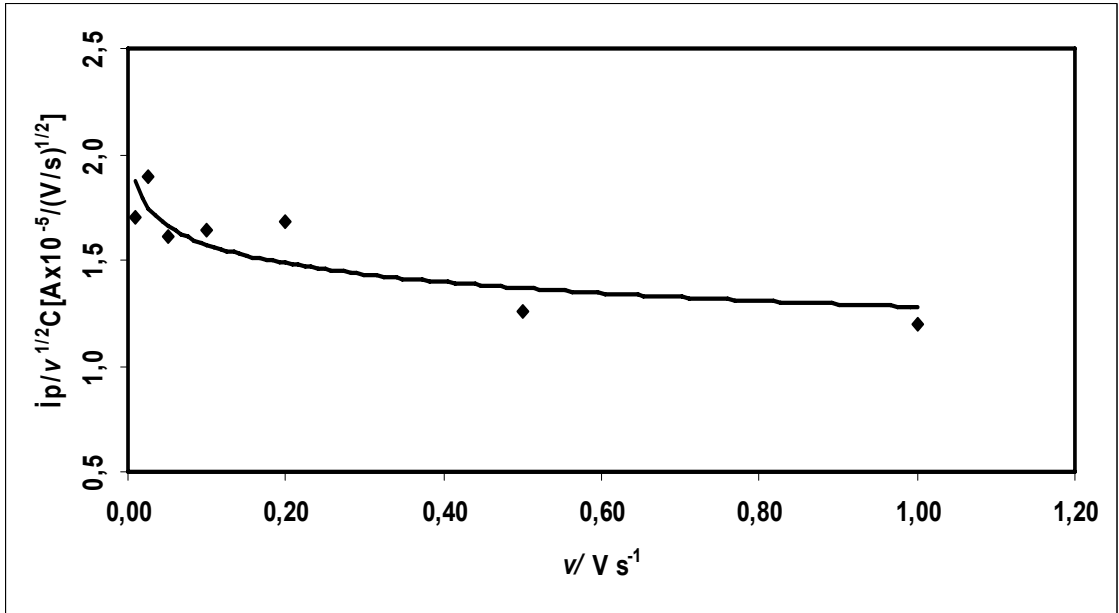
Şekil 4.9 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, GC elektrot üzerinde $0,1 \text{ V s}^{-1}$ tarama hızında, farklı konsantrasyonlarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar: (konsantrasyon: (a,b) 0,1 M, (c,d) 0,01 M, (e,f) 0,001 M) N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenol



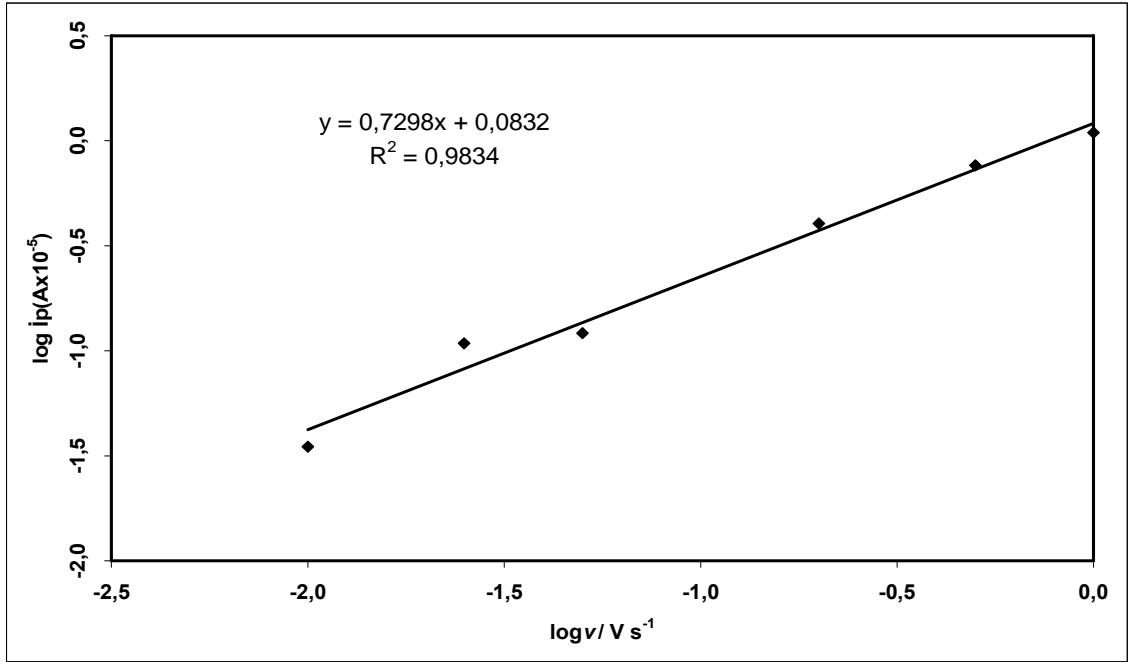
Şekil 4.10 1 mM N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, GC elektrot üzerinde farklı tarama hızlarında, elde edilen dönüşümlü voltamogramlar: (tarama hızı V s^{-1} : (a) 1, (b) 0,5, (c) 0,2, (d) 0,1, (e) 0,05, (f) 0,025, (g) 0,01)



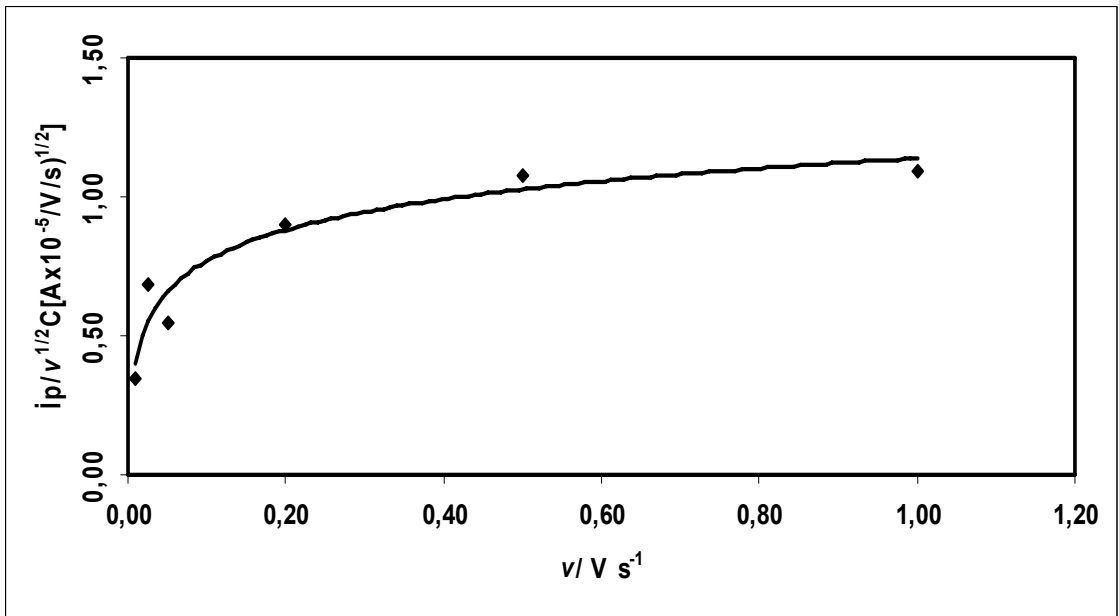
Şekil 4.11 1 mM N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde, birinci indirgenme piki için elde edilen sonuçlara göre çizilen $\log i_p$ - $\log v$ grafiği. (Ag/Ag⁺ elektroduna karşı)



Şekil 4.12 1 mM N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrotta, birinci indirgenme piki için DV deneylerinden elde edilen sonuçlar için, tarama hızı ile akım fonksiyonunun değişimi



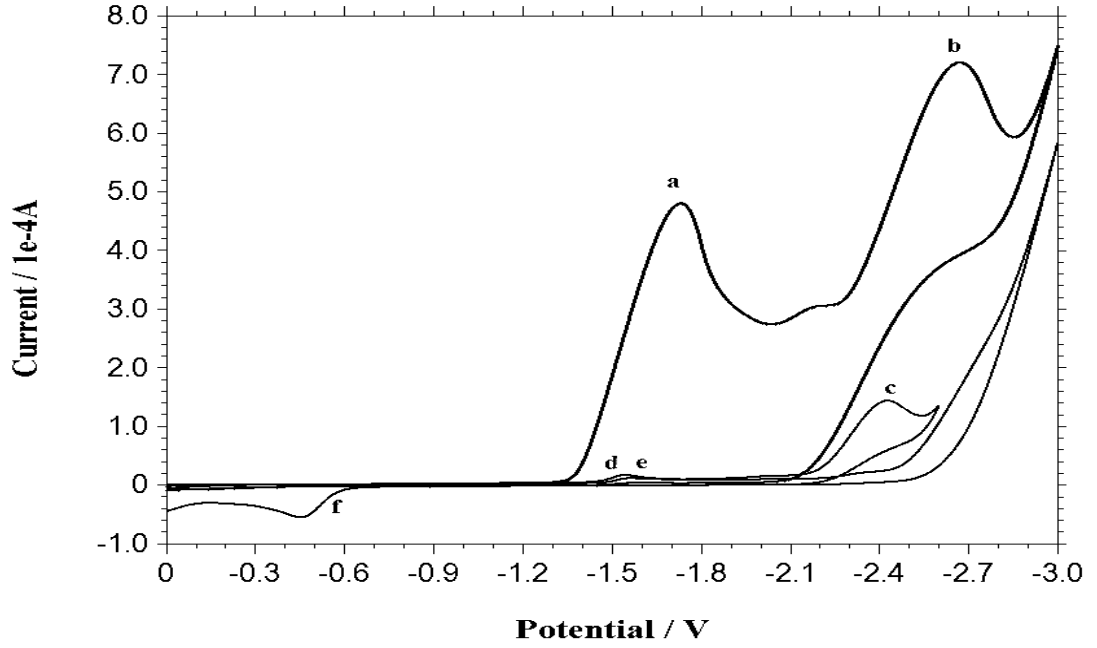
Şekil 4.13 1 mM N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenolün ikinci indirgenme piki için, 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen $\log i_p$ - $\log v$ grafiği. (Ag/Ag^+ elektroduna karşı)



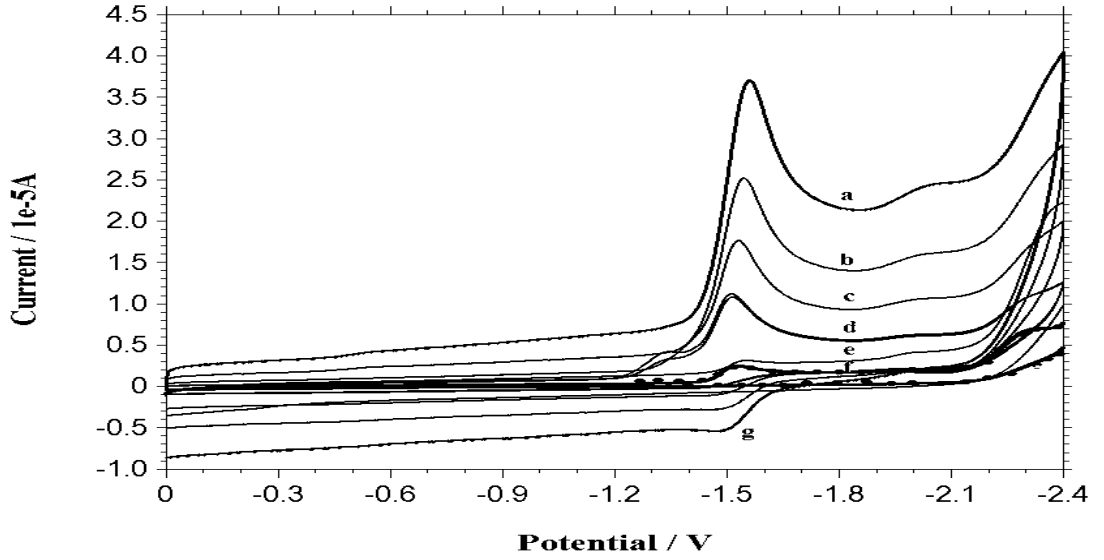
Şekil 4.14 1 mM N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenolün ikinci indirgenme piki için, 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrotta DV deneylerinden elde edilen sonuçlar için, tarama hızı ile akım fonksiyonunun değişimi

4.1.4 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenol

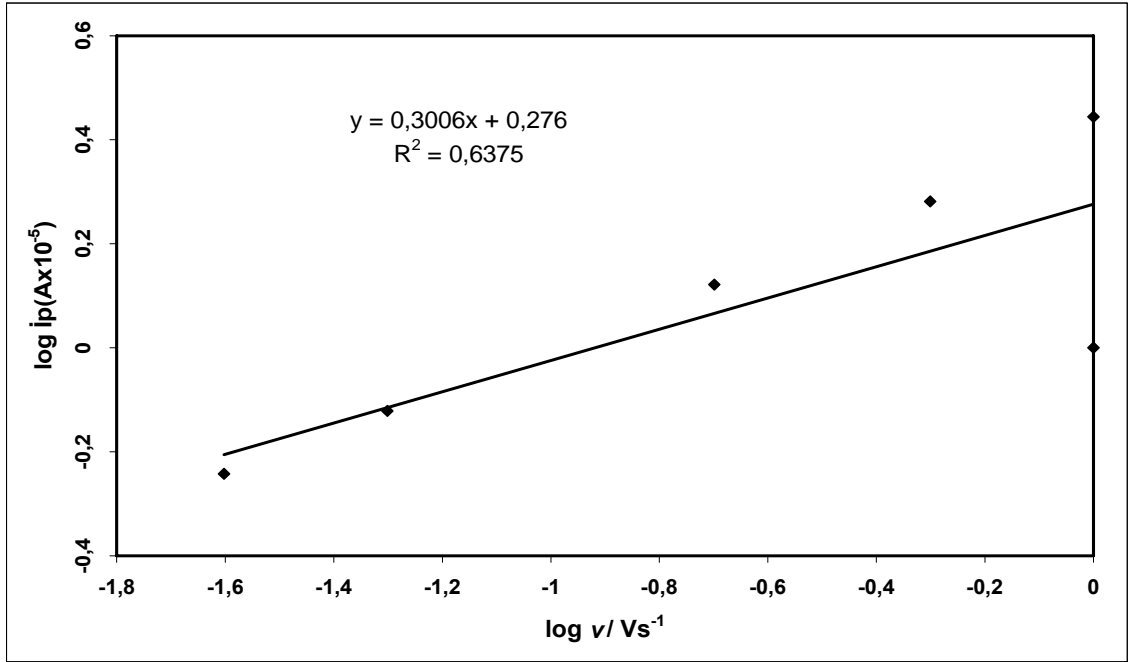
2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenol için elde edilen voltamogramlar, N-[(1E/Z)-fenil metilen]anilinde olduğu gibi aynı şartlar ve aynı elektrokimyasal teknikler kullanılarak yapılmış ve şekil 4.15 ve şekil 4.16'da verilmiştir. Şekil 4.15'de farklı konsantrasyonlardaki (0,1 M, 0,01 M, 0,001 M) voltamogramlar alınmıştır. 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenol için alınan voltamogramlarda birbirini takip eden iki pik olduğu gözlenmiş ve konsantrasyon arttıkça indirgenme pik potansiyel değerlerinin daha negatif değerlere kaydığı, pik yükseliğinde çok önemli bir artış olduğu görülmüştür. Şekil 4.14'de 0,001 M 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenolün şekil 4.16'da belirlenen tarama aralığında (0 ile -2,4 V aralığında), farklı tarama hızlarındaki voltamogramları incelenmiştir. Tarama hızı arttıkça indirgenme pik potansiyelinin daha negatif değerlere kaydığı ve ikinci pikin pik yüksekliğinin azaldığı gözlenmiştir. İncelenen molekülün elektrot kinetiğini incelemek için akımın ve akım fonksiyonunun tarama hızıyla değişimi grafikleri çizilmiştir. Bu grafikler şekil 4.17 ve 4.18'de görülmektedir. Ayrıca bu değişimin regresyon analizi yapılarak eğim, kesim noktası ve korelasyon katsayıları hesaplanmıştır.



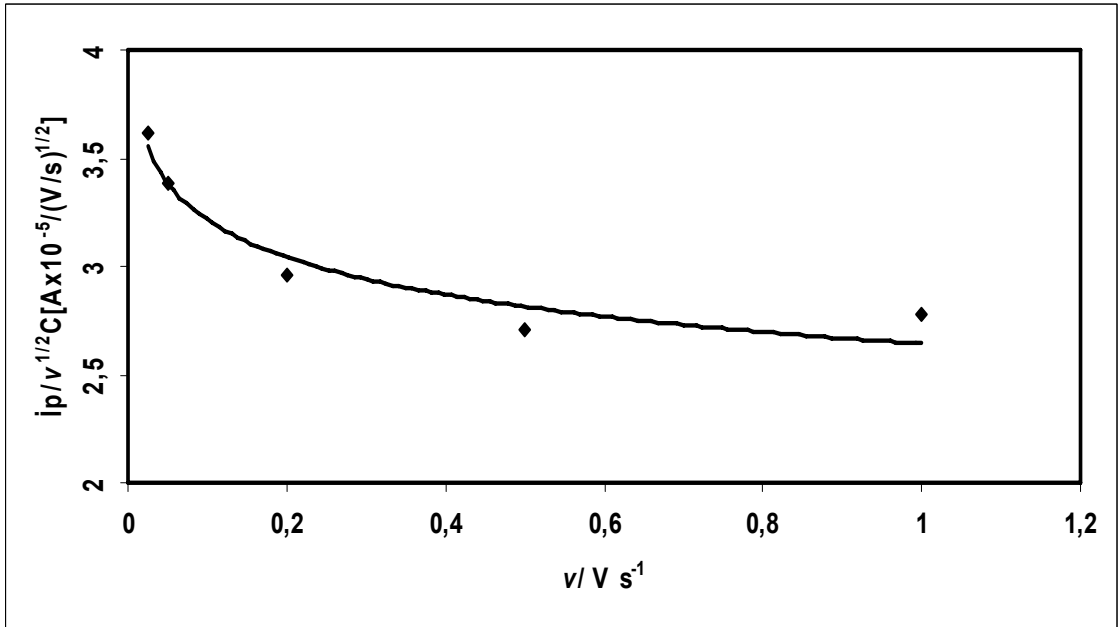
Şekil 4.15 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, GC elektrot üzerinde $0,1 \text{ V s}^{-1}$ tarama hızında, farklı konsantrasyonlarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar: (konsantrasyon: (a,b) 0,1 M, (c,d) 0,01 M, (e,f) 0,001 M) 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenol



Şekil 4.16 1 mM 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, GC elektrot üzerinde farklı tarama hızlarında, elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (tarama hızı V s^{-1} : (a) 1, (b) 0,5, (c) 0,2, (d) 0,05 ve 0,025, (e) 0,01, (f) 0,01)



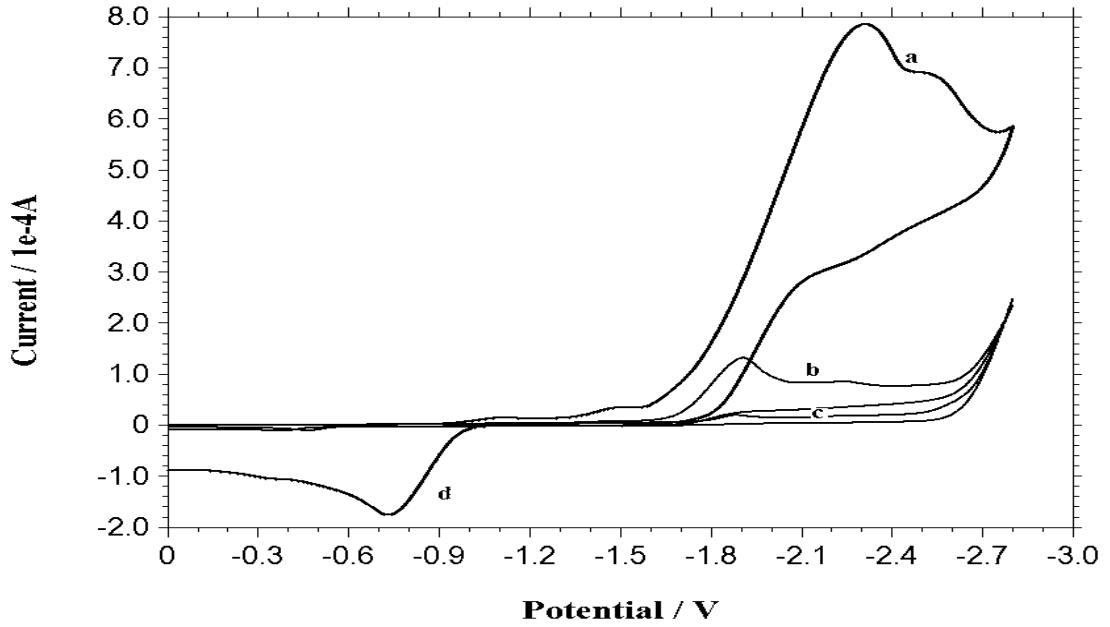
Şekil 4.17 1 mM 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen $\log i_p$ - $\log v$ grafiği. (Ag/Ag^+ elektroduna karşı)



Şekil 4.18 1 mM N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrotta DV deneylerinden elde edilen sonuçlar için, tarama hızı ile akım fonksiyonunun değişimi

4.1.5 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanamin

1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanamin için elde edilen voltamogramlar, N-[(1E/Z)-fenil metilen]anilinde olduğu gibi aynı şartlar ve aynı elektrokimyasal teknikler kullanılarak yapılmış ve aşağıdaki şekilde verilmiştir. Şekil 4.19'da farklı konsantrasyonlardaki (0,1M, 0,01M, 0,001M) voltamogramlar alınmıştır. 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanamin için alınan voltamogramlarda konsantrasyon arttıkça indirgenme pik potansiyel değerlerinin daha negatif değerlere kaydığı, pik yükseliğinde çok önemli bir artış olduğu görülmüştür.

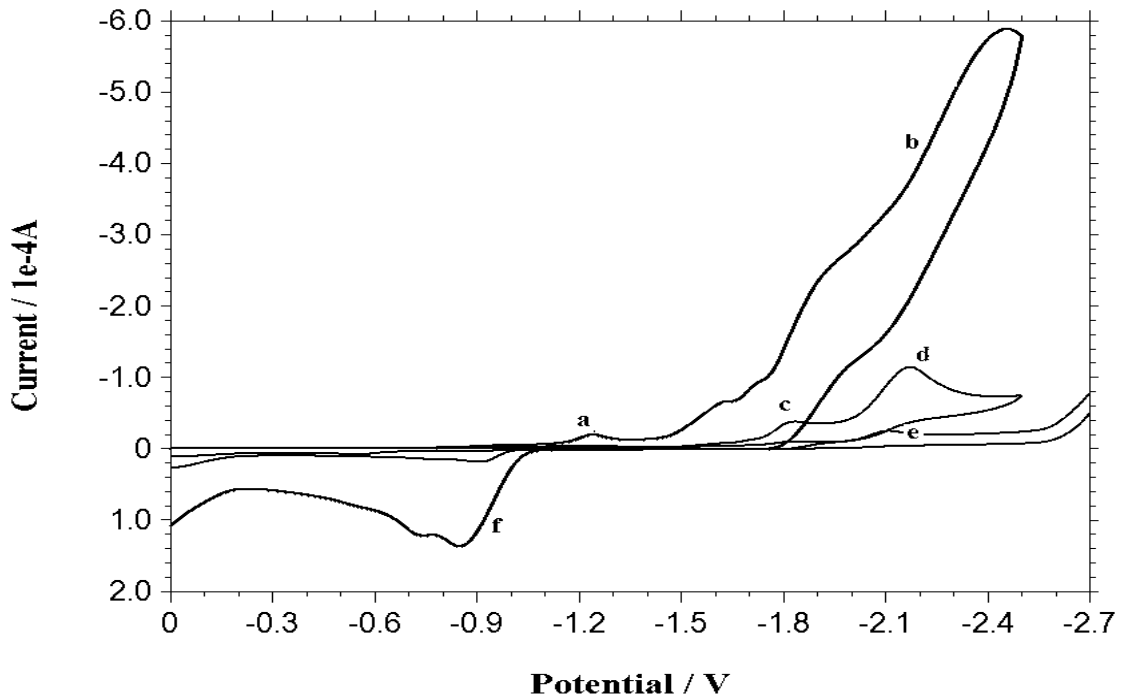


Şekil 4.19 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, GC elektrot üzerinde $0,1 \text{ V s}^{-1}$ tarama hızında, farklı konsantrasyonlarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar: (konsantrasyon: (a,d) 0,1 M, (b) 0,01 M, (c) 0,001 M) 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanamin

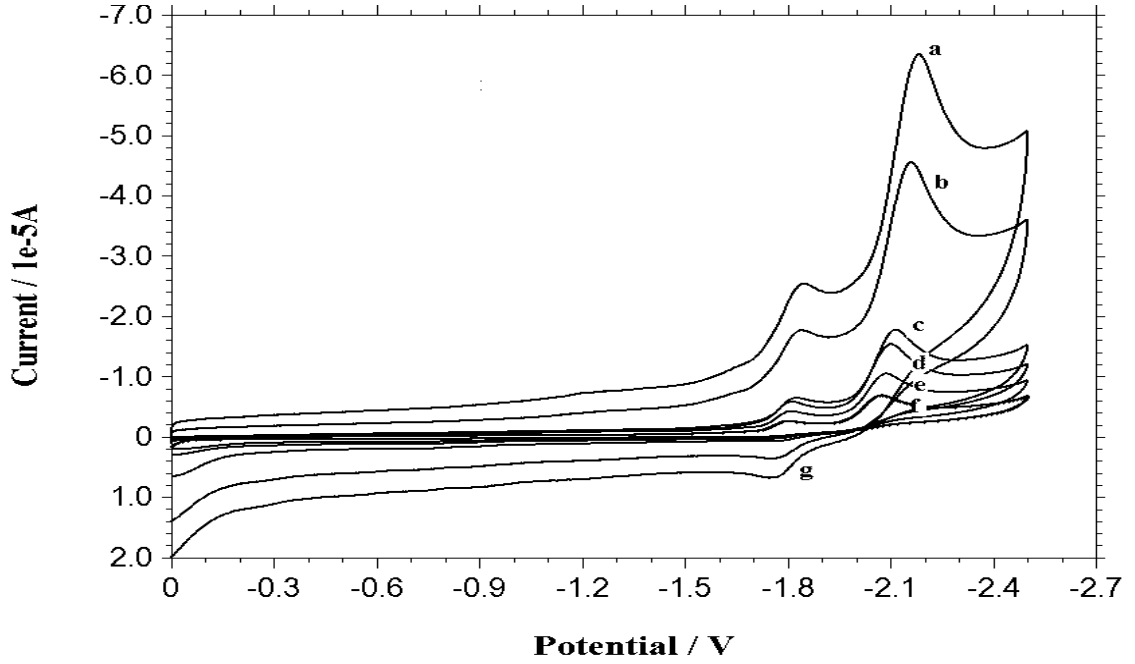
4.1.6 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletilden]metanamin

1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletilden]metanamin için elde edilen voltamogramlar, N-[(1E/Z)-fenil metilen]anilinde olduğu gibi aynı şartlar ve aynı elektrokimyasal teknikler kullanılarak yapılmış ve şekil 4.20 ve şekil 4.21'de verilmiştir. Şekil 4.20'de farklı

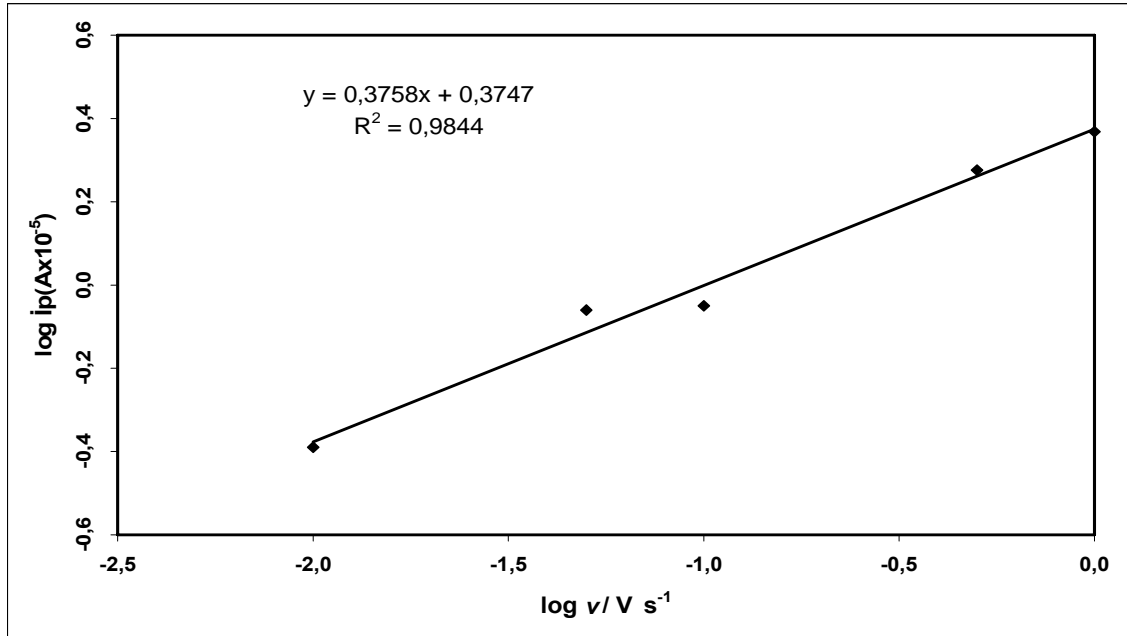
konsantrasyonlardaki (0,1 M, 0,01 M, 0,001 M) voltamogramlar alınmıştır. 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletiliden]metanamin için alınan voltamogramlarda birbirini takip eden iki pik ve dönüşte de bir pik olduğu gözlenmiş ve konsantrasyon arttıkça indirgenme pik potansiyel değerlerinin daha negatif değerlere kaydığı, pik yüksekliğinde çok önemli bir artış olduğu görülmüştür, ayrıca konsantrasyon arttıkça ikinci pikin belirsizleştiği kaydedilmiştir. Şekil 4.21’de 0,001 M 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletiliden]metanaminin şekil 4.20’de belirlenen tarama aralığında (0 ile -2,7 V aralığında), farklı tarama hızlarındaki voltamogramları incelenmiştir. Tarama hızı arttıkça indirgenme pik potansiyelinin daha negatif değerlere kaydığı ve ikinci pikin pik yüksekliğinin azaldığı gözlenmiştir. İncelenen molekülün elektrot kinetiğini incelemek için akımın ve akım fonksiyonunun tarama hızıyla değişimi grafikleri çizilmiştir. Bu grafikler şekil 4.22 ve 4.23’de görülmektedir. Ayrıca bu değişimin regresyon analizi yapılarak eğim, kesim noktası ve korelasyon katsayıları hesaplanmıştır.



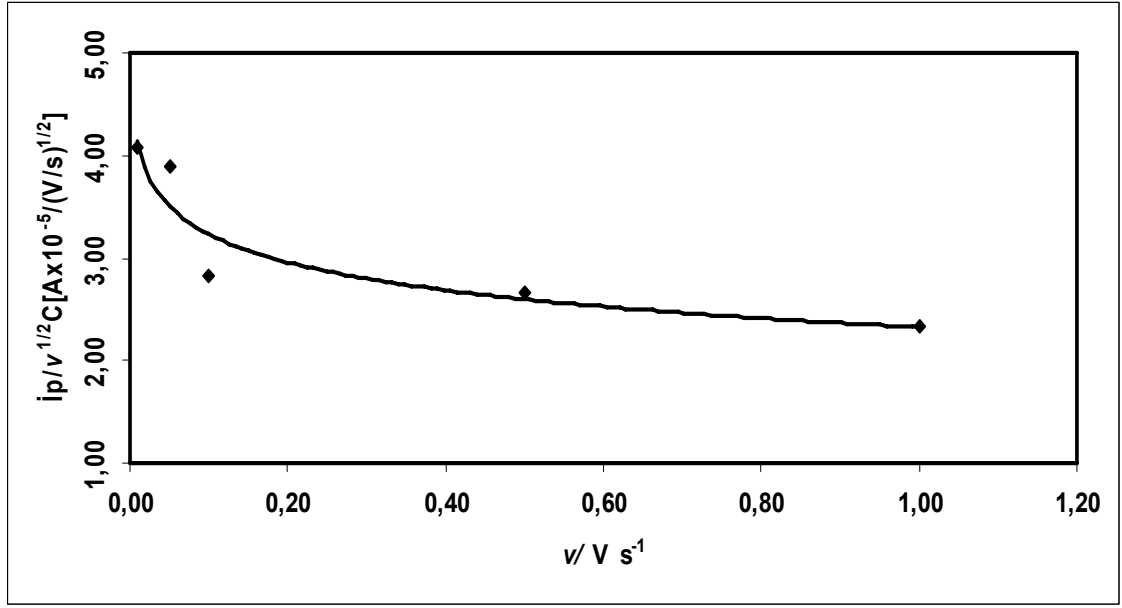
Şekil 4.20 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, GC elektrot üzerinde $0,1 \text{ V s}^{-1}$ tarama hızında, farklı konsantrasyonlarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar: (konsantrasyon: (a,b,f) 0,1 M, (c,d) 0,01 M, (e) 0,001 M) 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletiliden]metanamin



Şekil 4.21 1 mM 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletiliden]metanaminin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, GC elektrot üzerinde farklı tarama hızlarında, elde edilen dönüşümlü voltamogramlar: (tarama hızı $V s^{-1}$: (a) 1, (b) 0,5, (c) 0,1, (d) 0,05, (e) 0,025, (f) 0,01)



Şekil 4.22 1 mM 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletiliden]metanaminin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen $\log i_p$ - $\log v$ grafiği. (Ag/Ag^+ elektroduna karşı)

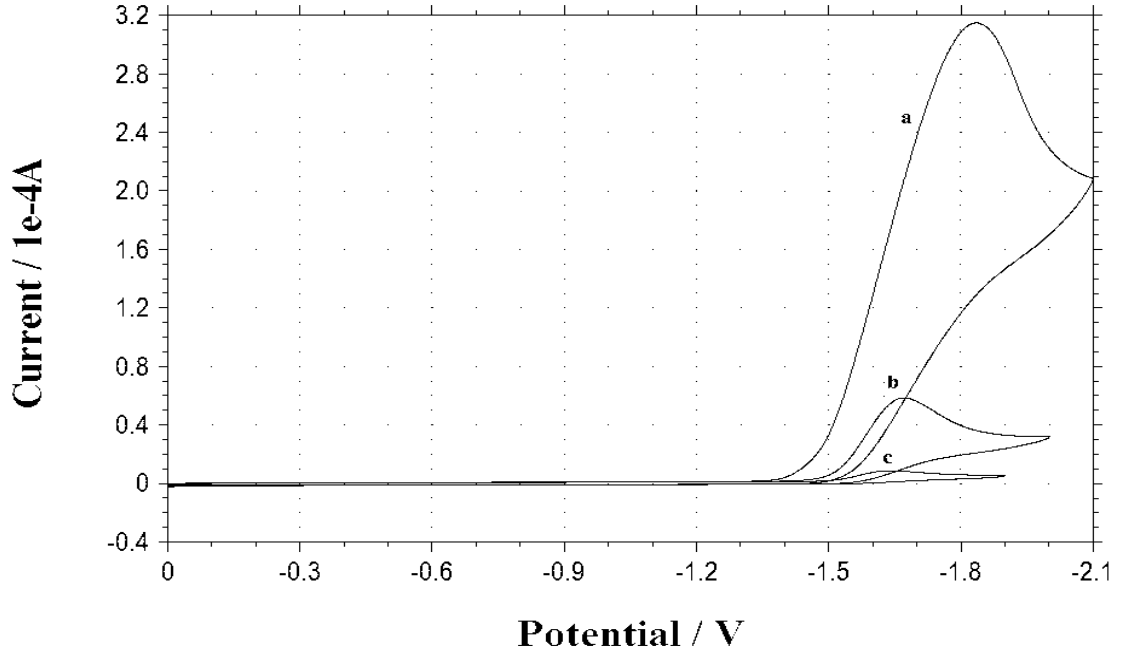


Şekil 4.23 1 mM 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletilden]metanaminin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrotta DV deneylerinden elde edilen sonuçlar için, tarama hızı ile akım fonksiyonunun değişimi

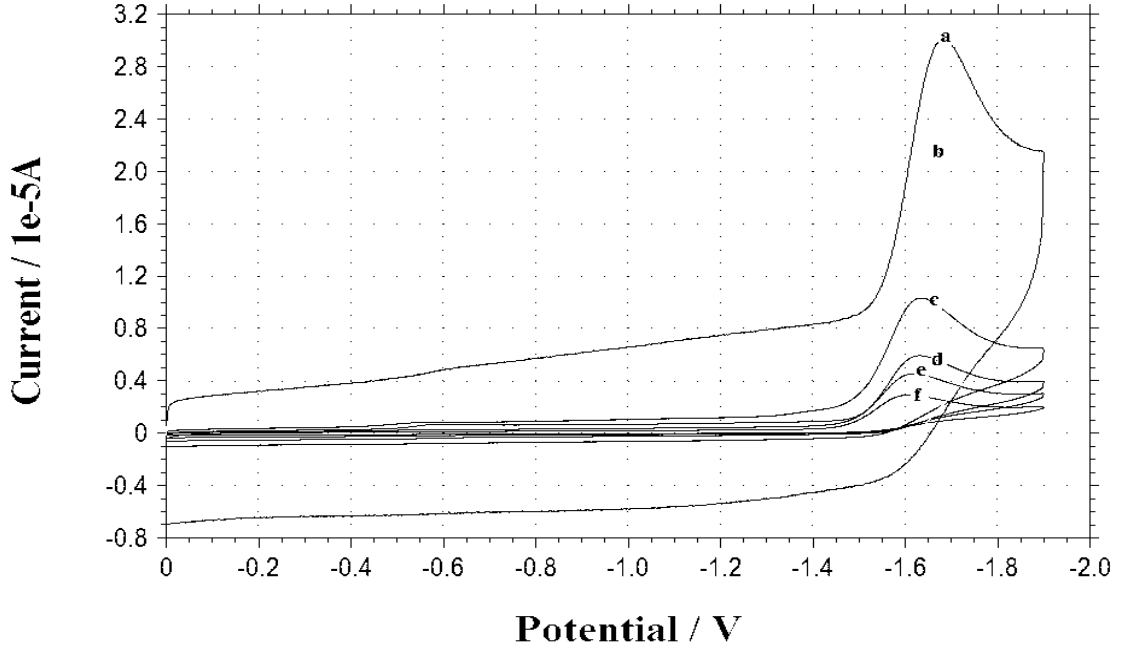
4.1.7 2-[(E/Z)-(benzilimino)metil]fenol

2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenol için elde edilen voltamogramlar, N-[(1E/Z)-fenil metilen]anilinde olduğu gibi aynı şartlar ve aynı elektrokimyasal teknikler kullanılarak yapılmış ve şekil 4.24 ve şekil 4.25’de verilmiştir. Şekil 4.24’de farklı konsantrasyonlardaki (0,1 M, 0,01 M, 0,001 M) voltamogramlar alınmıştır. 2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenol için alınan voltamogramlarda birbirini takip eden iki pik ve dönüşte de bir pik olduğu gözlenmiş ve konsantrasyon arttıkça indirgenme pik potansiyel değerlerinin daha negatif değerlere kaydığı, pik yükseliğinde çok önemli bir artış olduğu görülmüştür, ayrıca konsantrasyon arttıkça ikinci pikin belirsizleştiği kaydedilmiştir. Şekil 4.25’de 0,001M 2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenol şekil 4.24’de belirlenen tarama aralığında (0 ile -2 V aralığında), farklı tarama hızlarındaki voltamogramları incelenmiştir. Tarama hızı arttıkça indirgenme pik potansiyelinin daha negatif değerlere kaydığı ve ikinci pikin pik yüksekliğinin azaldığı gözlenmiştir. İncelenen molekülün elektrot kinetiğini incelemek için akımın ve akım fonksiyonunun tarama hızıyla değişimi grafikleri çizilmiştir.

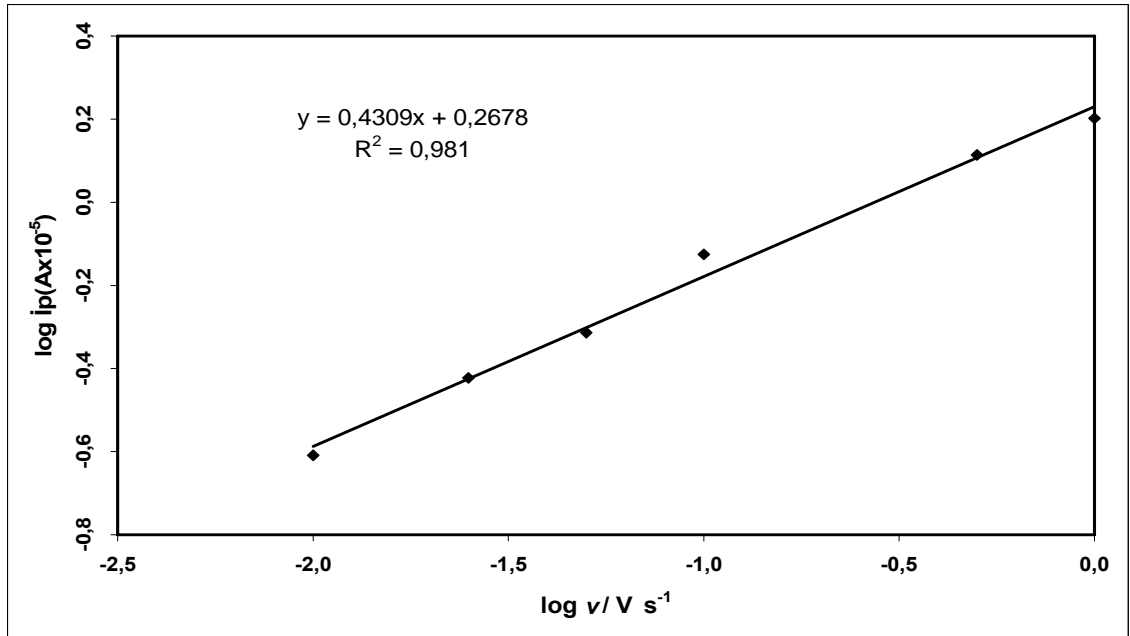
Bu şekil 4.26 ve 4.27’de görülmektedir. Ayrıca bu değişimin regresyon analizi yapılarak eğim, kesim noktası ve korelasyon katsayıları hesaplanmıştır.



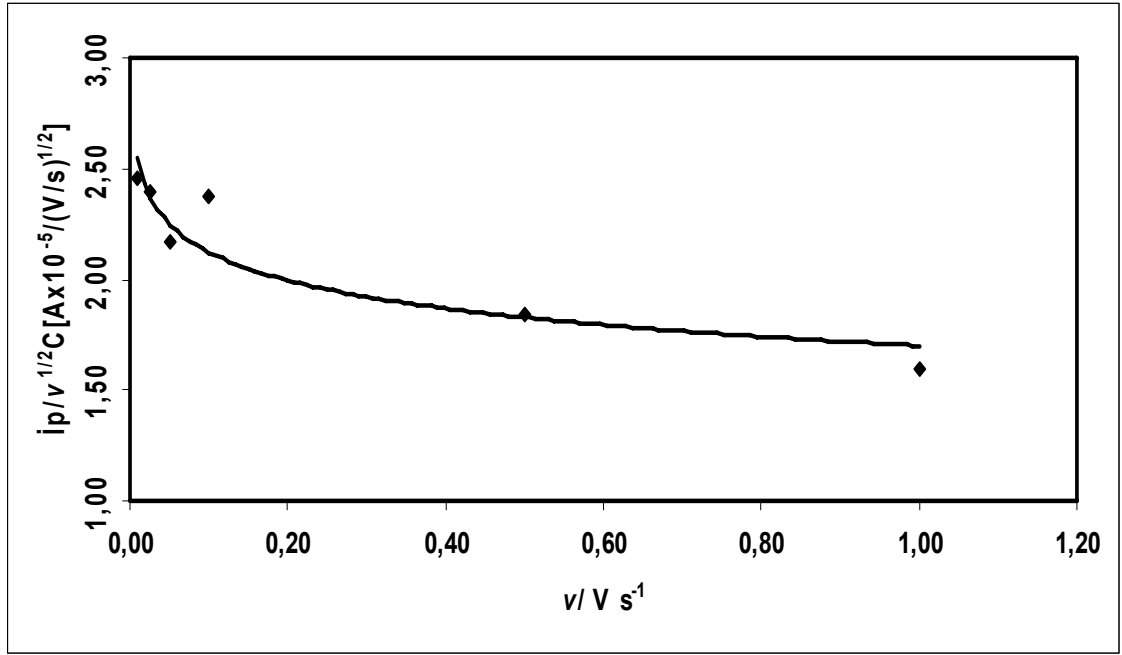
Şekil 4.24 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, GC elektrot üzerinde $0,1 \text{ V s}^{-1}$ tarama hızında, farklı konsantrasyonlarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar: (konsantrasyon: (a) 0,1 M, (b) 0,01 M, (c) 0,001 M) 2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenol



Şekil 4.25 1 mM 2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, GC elektrot üzerinde farklı tarama hızlarında, elde edilen dönüşümlü voltamogramlar: (tarama hızı V s⁻¹: (a) 1, (b) 0,5, (c) 0,1, (d) 0,05, (e) 0,025, (f) 0,01)



Şekil 4.26 1 mM 2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen log i_p - log v grafiği. (Ag/Ag⁺ elektroduna karşı)

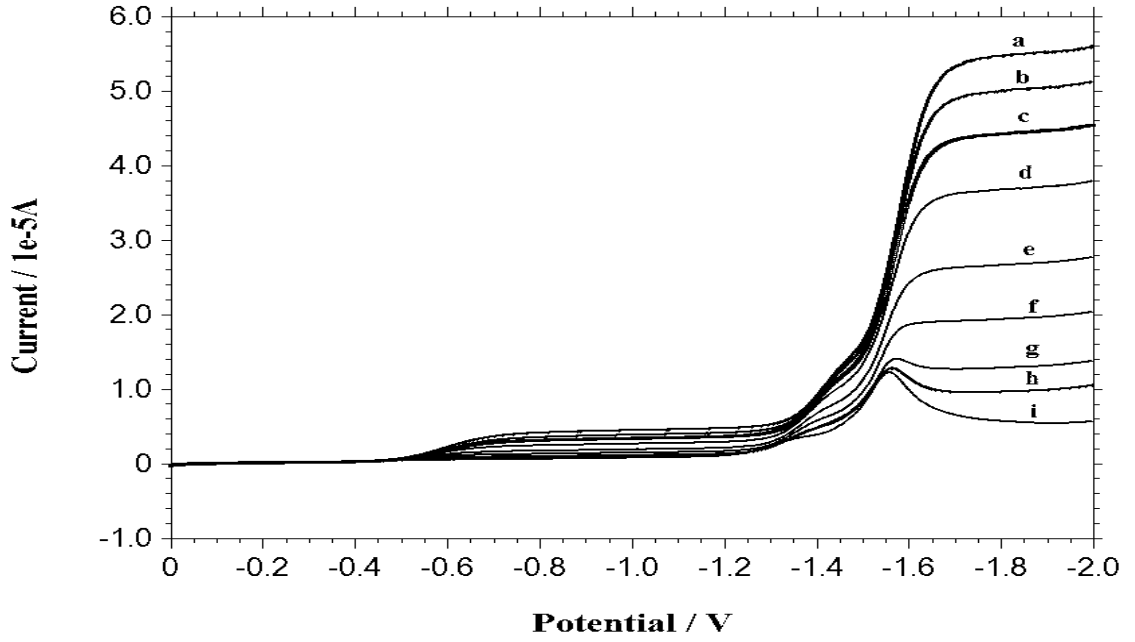


Şekil 4.27 1 mM 2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltilisinde ve GC elektrotta DV deneylerinden elde edilen sonuçlara göre, tarama hızı ile akım fonksiyonunun değişimi

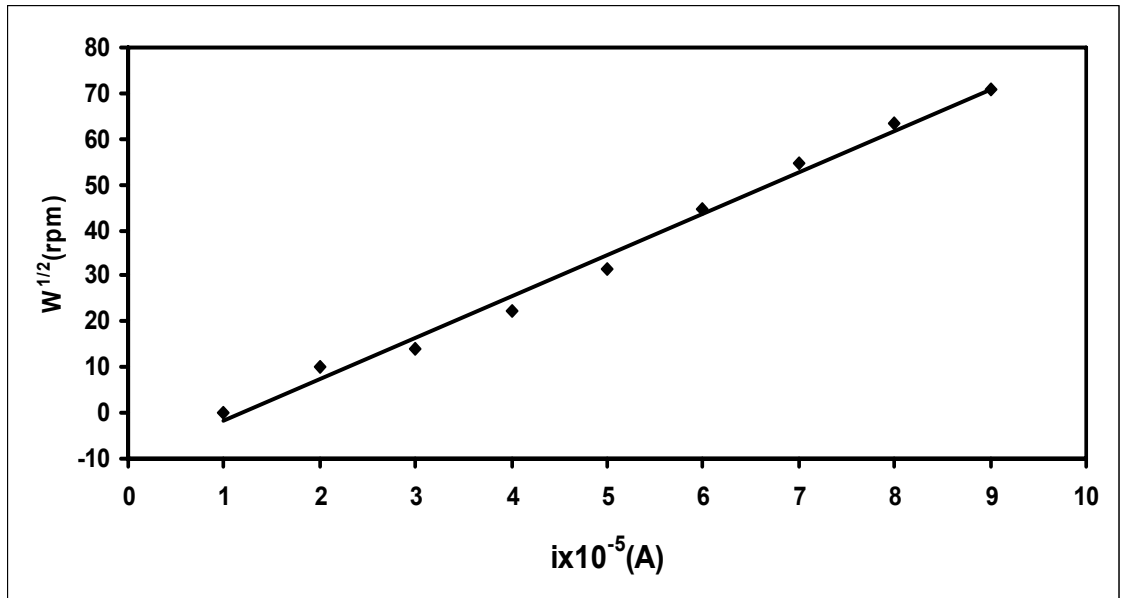
4.2 Döner Disk Elektrot Bulguları

4.2.1 N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin

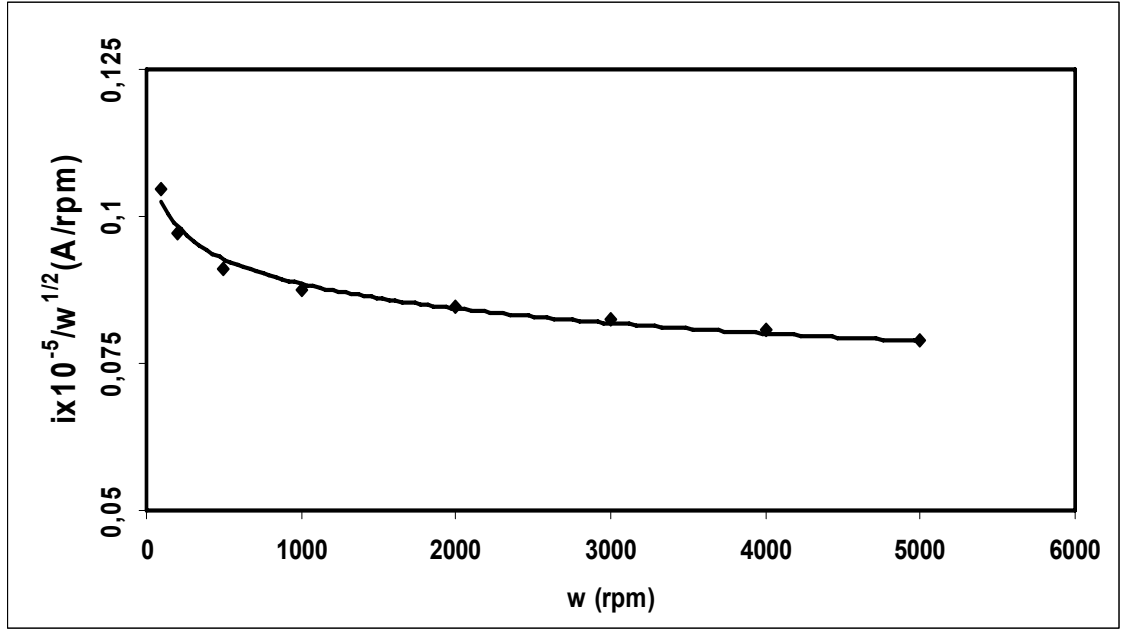
N-[(1E/Z)-fenilmetilen]aniline ait döner disk elektrot çalışmalarına ait sonuçlar aşağıda gösterilmiştir. Döner disk camısı karbon elektrot üzerinden yapılan çalışmalarda, 0 ile -2,0 V potansiyel aralığında çalışılan maddenin 0,001 M'ı için, 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde kaydedilen voltamogramlar şekil 4.28, şekil 4.29 ve şekil 4.30'da verilmiştir. Şekil 4.28'de farklı dönme hızlarında elde (100 rpm, 200 rpm, 500 rpm, 1000 rpm, 2000 rpm, 3000 rpm, 4000 rpm, 5000 rpm) elde edilen döner disk elektrot sonuçlarının toplam voltamogramları Şekil 4.28' de verilmiştir. Akımın dönme hızıyla değişim grafiği şekil 4.29'da ve akım fonksiyonunun dönme hızıyla değişim grafiği şekil 4.30'da verilmiştir.



Şekil 4.28 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, GC elektrot üzerinde 1 mM N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilinin farklı dönme hızlarında elde edilen döner disk elektrot voltamogramları: [dönme hızları (rpm); (a) 5000, (b) 4000, (c) 3000, (d) 2000, (e) 1000, (f) 500, (g) 200, (h) 100, (i) 0]



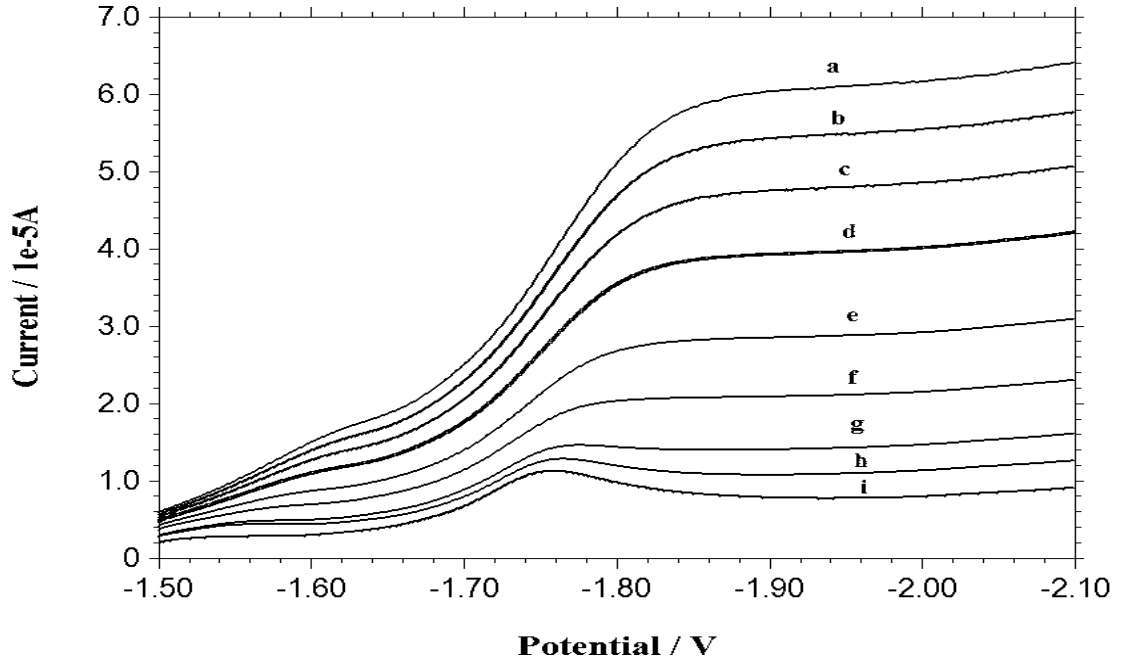
Şekil 4.29 1 mM N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilinin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve döner disk GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen $i - \omega^{1/2}$ grafiği. (Ag/Ag^+ elektroduna karşı)



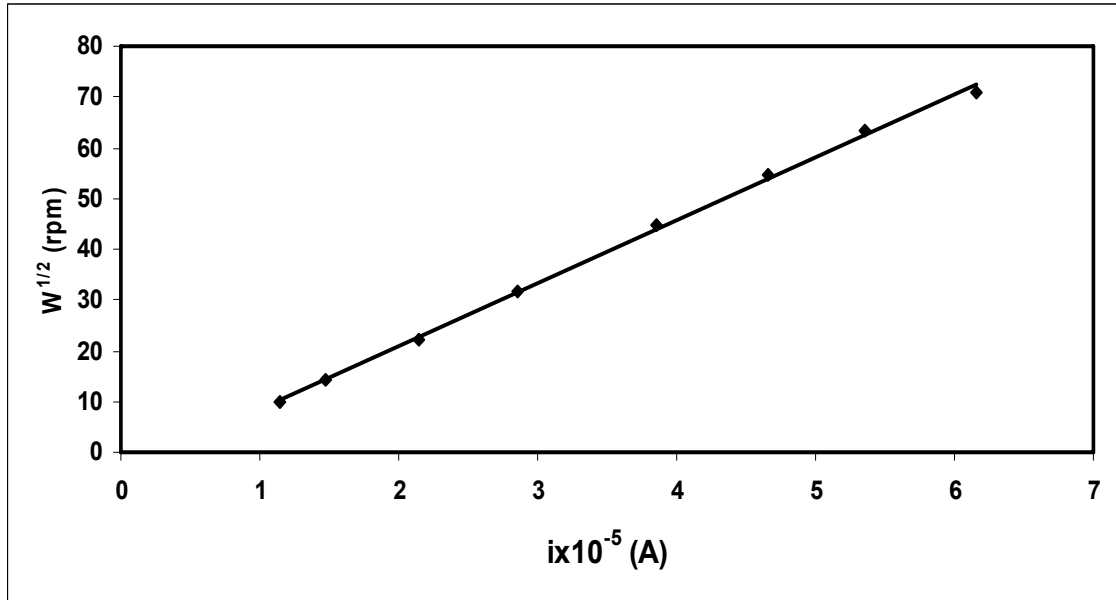
Şekil 4.30 1 mM N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin'in 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve döner disk GC elektrot üzerinde elde edilen $i / \omega^{1/2} - \omega$ grafiği. (Ag/Ag⁺ elektroduna karşı)

4.2.2 N-[(1E/Z)-1-feniletilden]anilin

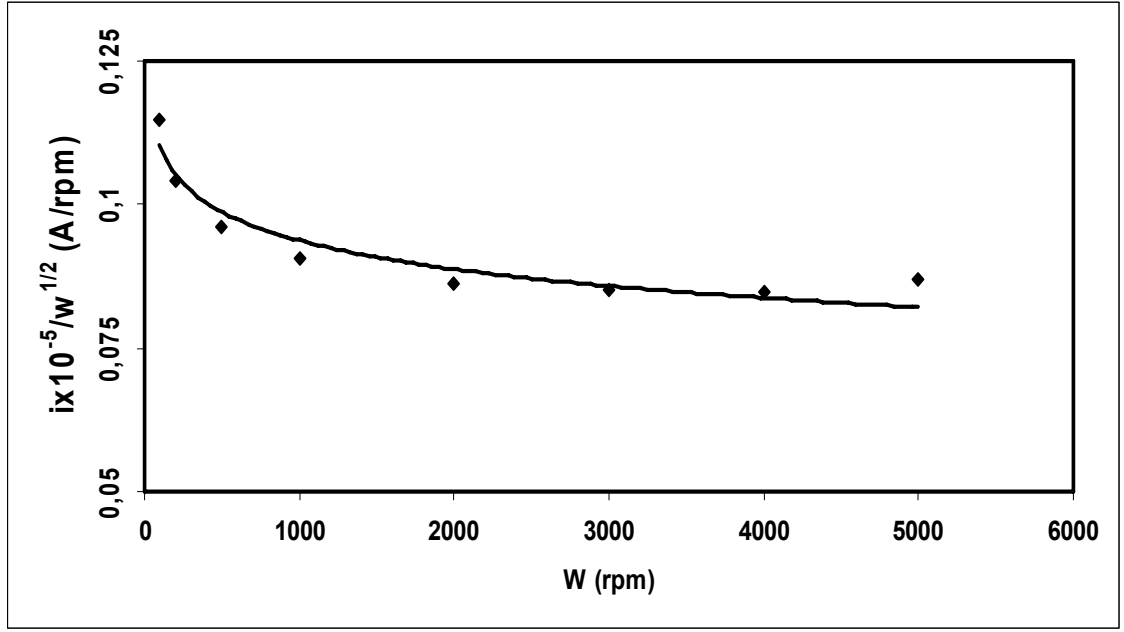
N-[(1E/Z)-1-feniletilden]aniline ait döner disk elektrot çalışmalarına ait sonuçlar aşağıda gösterilmiştir. Döner disk camısı karbon elektrot üzerinden yapılan çalışmalarda, 0 ile -2,0 V potansiyel aralığında, çalışılan maddenin 0,001 M'ı için, 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde kaydedilen sonuçlar şekil 4.31, 4.32 ve şekil 4.33'de verilmiştir. Şekil 4.31'de farklı dönme hızlarındaki (100 rpm, 200 rpm, 500 rpm, 1000 rpm, 2000 rpm, 3000 rpm, 4000 rpm, 5000 rpm) döner disk elektrot sonuçlarına göre elde edilen toplu voltamogramlar verilmiştir. Şekil 4.32'de akımın dönme hızıyla değişim grafiği ve şekil 4.33'de akım fonksiyonunun dönme hızıyla değişim grafiği verilmiştir.



Şekil 4.31 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, GC elektrot üzerinde 1 mM N-[(1E/Z)-1-feniletiliden]anilin'in farklı dönme hızlarında elde edilen döner disk elektrot voltamogramları: [dönme hızları (rpm); (a) 5000, (b) 4000, (c) 3000, (d) 2000, (e) 1000, (f) 500, (g) 200, (h) 100, (i) 0]



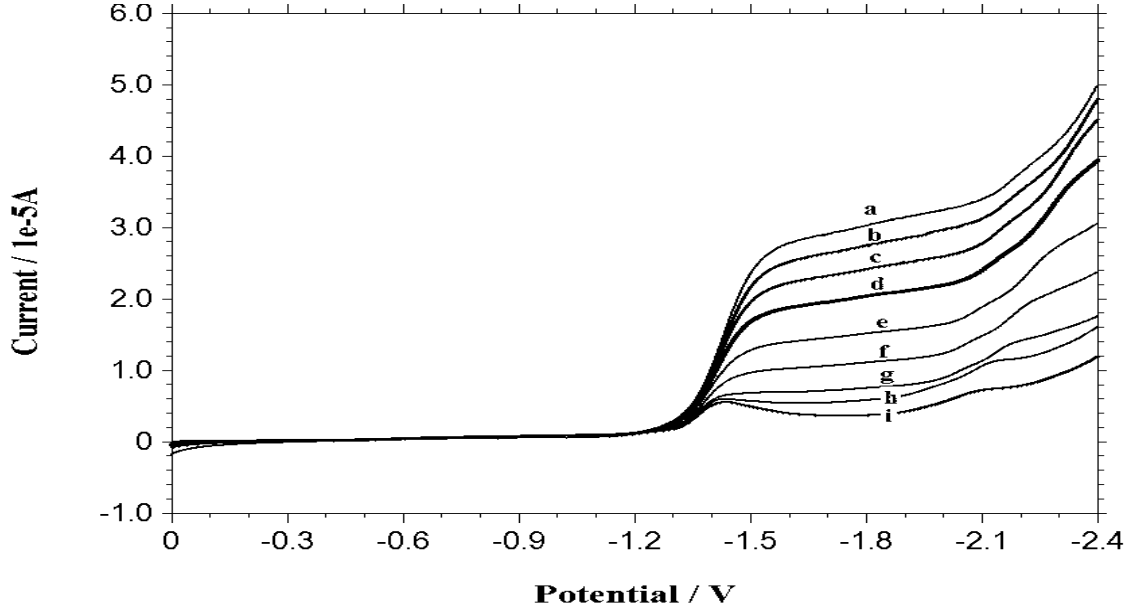
Şekil 4.32 1 mM N-[(1E/Z)-1-feniletiliden]anilin'in 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve döner disk GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen $i - \omega^{1/2}$ grafiği. (Ag/Ag⁺ elektroduna karşı)



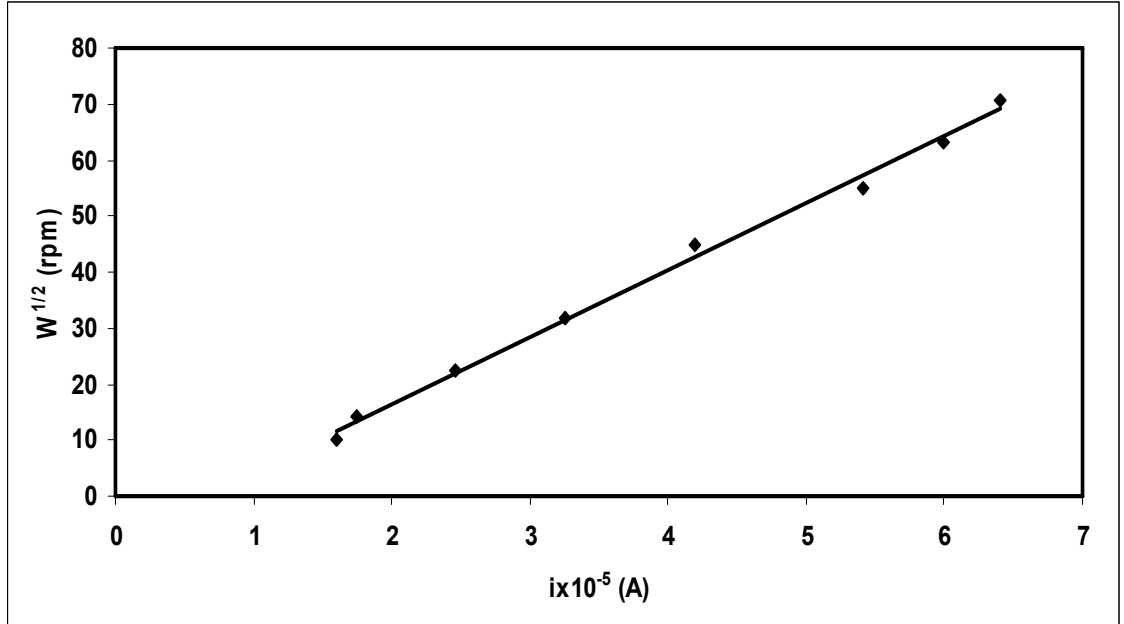
Şekil 4.33 1 mM N-[(1E/Z)-1-feniletilden]anilinin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve döner disk GC elektrot üzerinde elde edilen $i / \omega^{1/2} - \omega$ grafiği (Ag/Ag⁺ elektroduna karşı)

4.2.3 N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenol

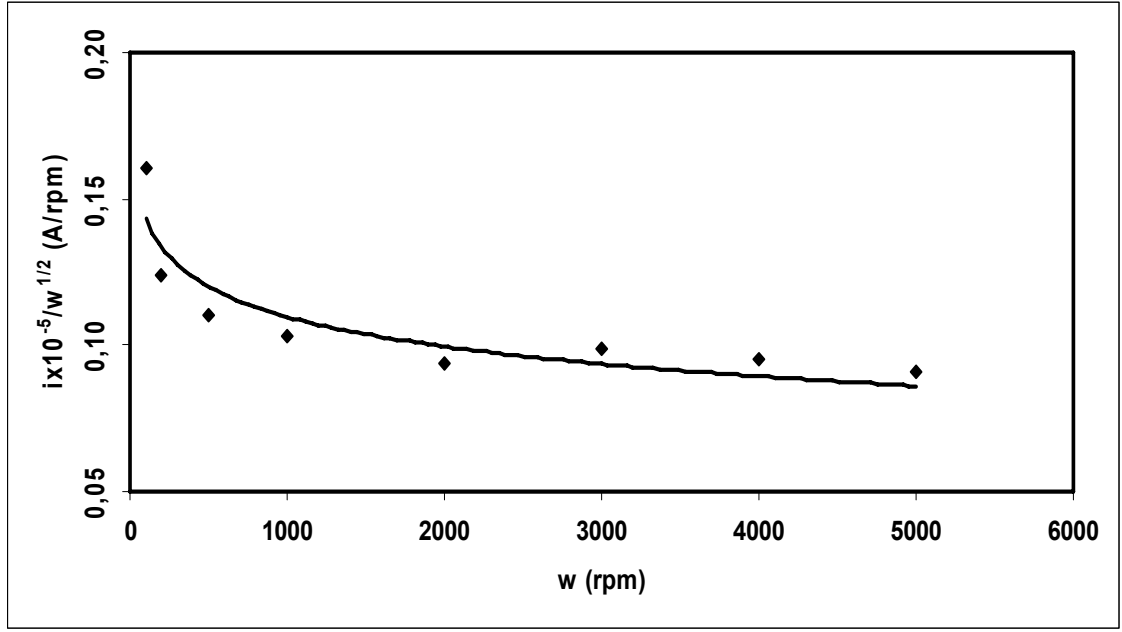
N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenole ait döner disk elektrot çalışmalarına ait sonuçlar aşağıda gösterilmiştir. Döner disk camısı karbon elektrot üzerinden yapılan çalışmalarda, 0 ile -2,0 V potansiyel aralığında, çalışılan maddenin 0,001 M'ı için, 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde kaydedilen sonuçlar şekil 4.34, şekil 4.35 ve şekil 4.36'da verilmiştir. Şekil 4.34'de farklı dönme hızlarındaki (100 rpm, 200 rpm, 500 rpm, 1000 rpm, 2000 rpm, 3000 rpm, 4000 rpm, 5000 rpm) döner disk elektrot sonuçlarının toplu voltamogramları verilmiştir. Şekil 4.35'de akımın dönme hızıyla değişim grafiği verilmiş ve akım fonksiyonunun dönme hızıyla değişim grafiği şekil 4.36'da verilmiştir.



Şekil 4.34 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, GC elektrot üzerinde 1 mM N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenolün farklı dönme hızlarında elde edilen döner disk elektrot voltamogramları: [dönme hızları (rpm); (a) 5000, (b) 4000, (c) 3000, (d) 2000, (e) 1000, (f) 500, (g) 200, (h) 100, (i) 0]



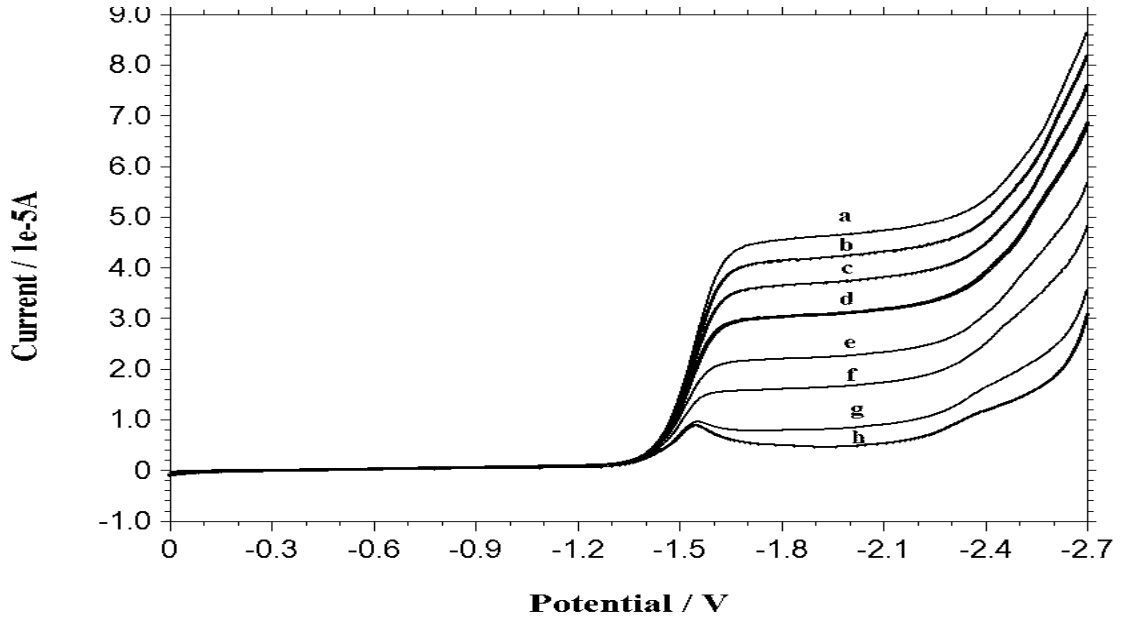
Şekil 4.35 1 mM N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve döner disk GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen $i - \omega^{1/2}$ grafiği. (Ag/Ag^+ elektroduna karşı)



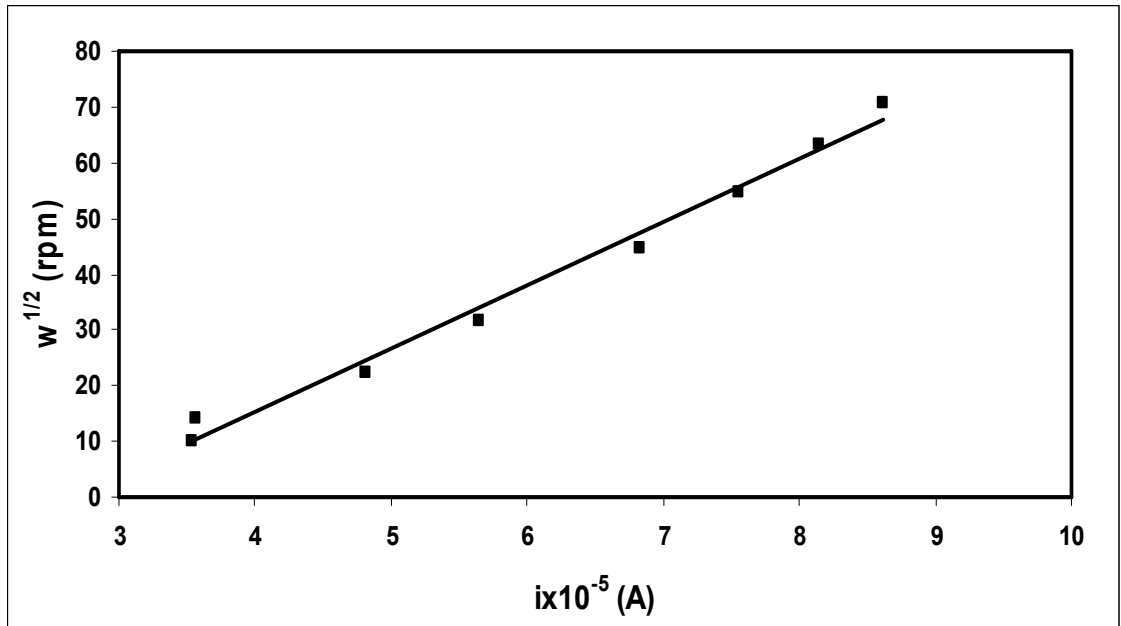
Şekil 4.36 1 mM N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve döner disk GC elektrot üzerinde elde edilen $i / \omega^{1/2} - \omega$ grafiği (Ag/Ag⁺ elektroduna karşı)

4.2.4 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenol

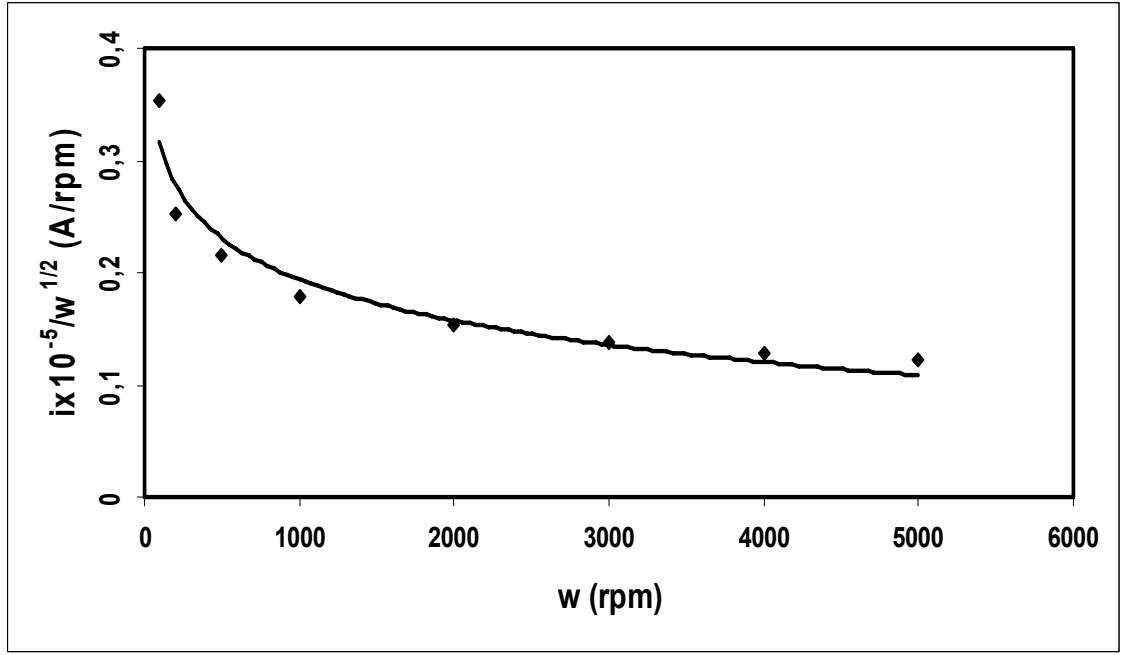
2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenole ait döner disk elektrot çalışmalarına ait sonuçlar aşağıda gösterilmiştir. Döner disk camısı karbon elektrot üzerinden yapılan çalışmalarda, 0 ile -2,0 V potansiyel aralığında, çalışılan maddenin 0,001 M'ı için 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde kaydedilen sonuçlar şekil 4.37, 4.38 ve şekil 4.39'da verilmiştir. Şekil 4.37'de farklı dönme hızlarındaki (100 rpm, 200 rpm, 500 rpm, 1000 rpm, 2000 rpm, 3000 rpm, 4000 rpm, 5000 rpm) döner disk elektrot sonuçlarına göre çizilen toplu voltamogram verilmiştir. Akımın dönme hızıyla değişim grafiği şekil 4.38'de ve akım fonksiyonunun dönme hızıyla değişim grafiği şekil 4.39'da verilmiştir.



Şekil 4.37 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, GC elektrot üzerinde 1 mM 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenolün farklı dönme hızlarında elde edilen döner disk elektrot voltamogramları: (dönme hızları; (a) 5000, (b) 4000, (c) 3000, (d) 2000, (e) 1000, (f) 500, (g) 200, (h) 0)



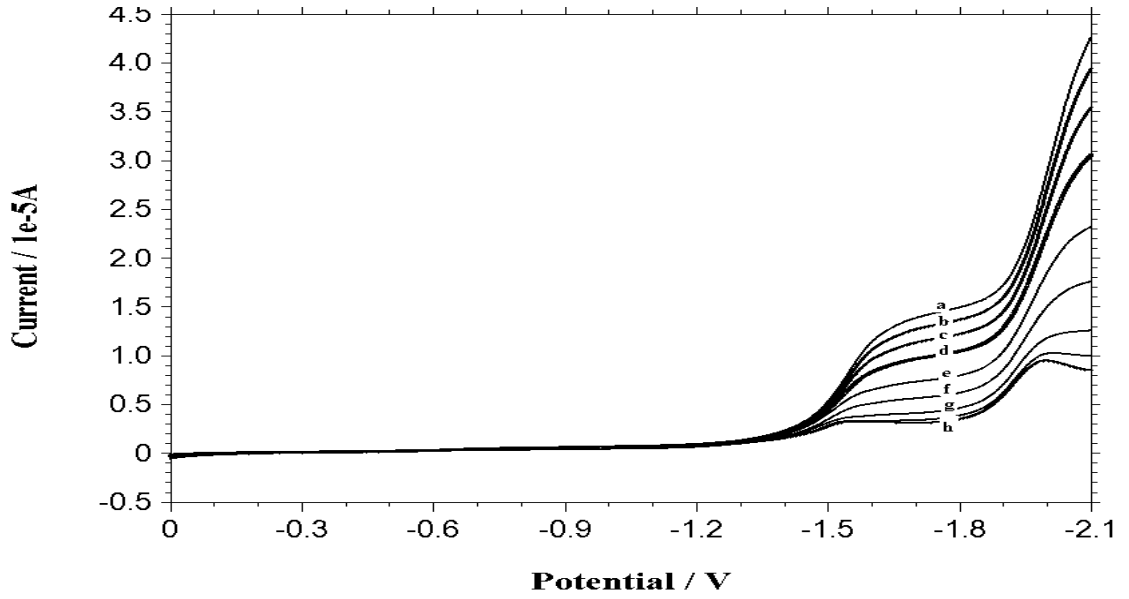
Şekil 4.38 1 mM 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve döner disk GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen $i - \omega^{1/2}$ grafiği (Ag/Ag^+ elektroduna karşı)



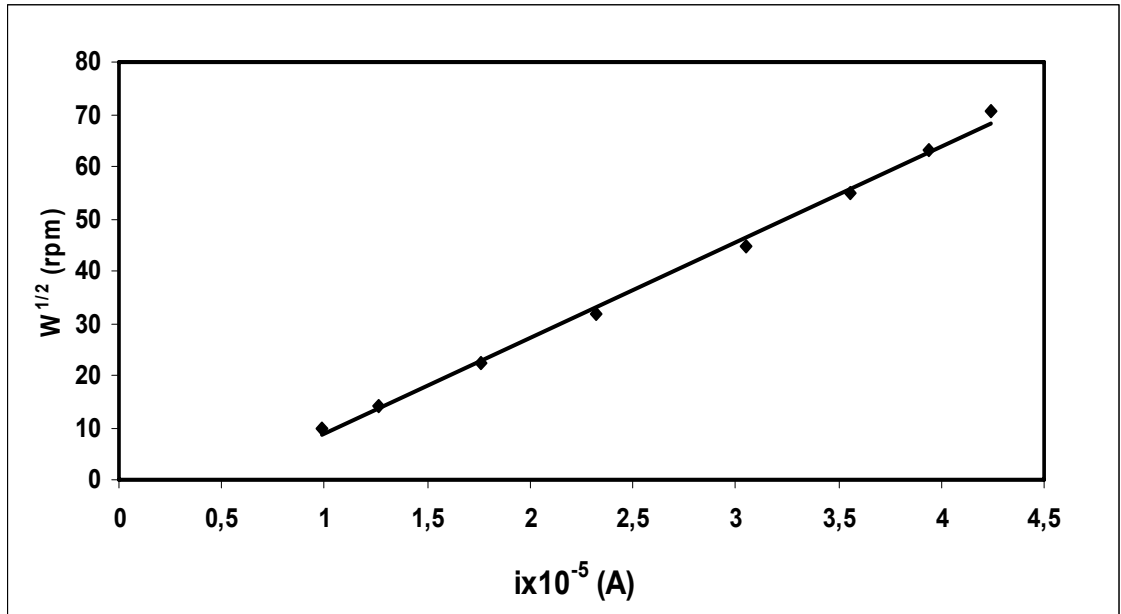
Şekil 4.39 1 mM 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltilisinde ve döner disk GC elektrot üzerinde elde edilen $i / \omega^{1/2} - \omega$ grafiği

4.2.5 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanamin

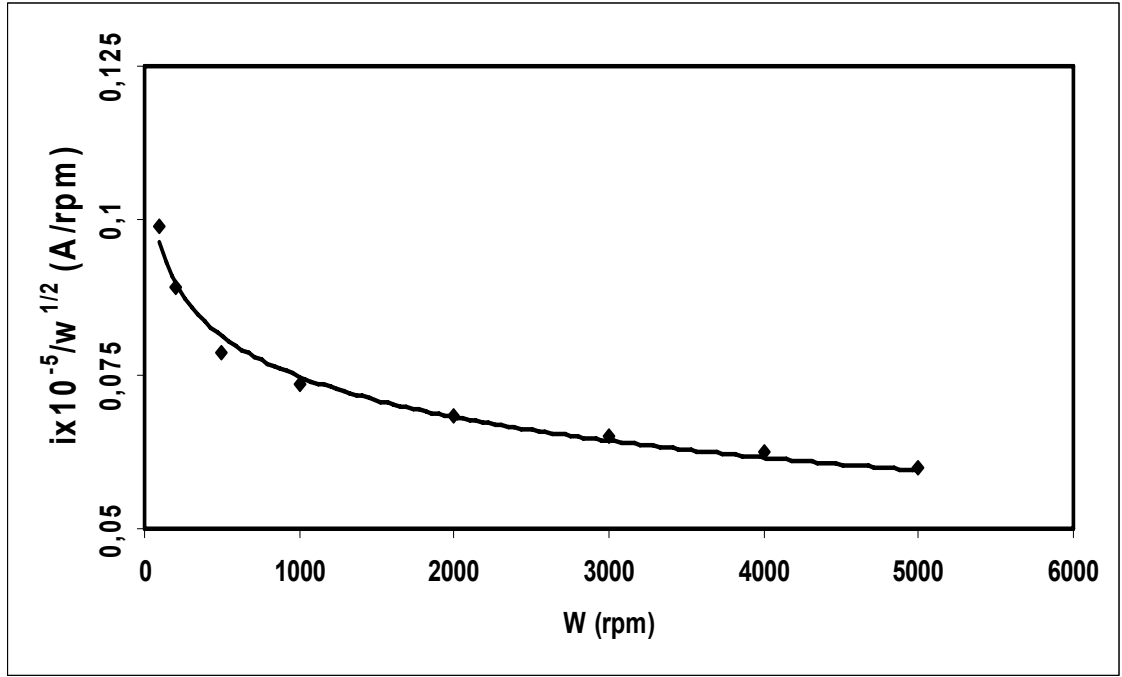
1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanamine ait döner disk elektrot çalışmalarına ait sonuçlar aşağıda gösterilmiştir. Döner disk camısı karbon elektrot üzerinden yapılan çalışmalarda, 0 ile -2,0 V potansiyel aralığında çalışılan maddenin 0,001 M'ı için 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde kaydedilen sonuçlar şekil 4.40, şekil 4.41 ve şekil 4.42'de verilmiştir. Şekil 4.40'da farklı dönme hızlarındaki (100 rpm, 200 rpm, 500 rpm, 1000 rpm, 2000 rpm, 3000 rpm, 4000 rpm, 5000 rpm) döner disk elektrot sonuçlarına göre çizilen toplu voltamogram verilmiştir. Akımın dönme hızıyla değişim grafiği şekil 4.41'de ve akım fonksiyonunun dönme hızıyla değişim grafiği şekil 4.42'de verilmiştir.



Şekil 4.40 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, GC elektrot üzerinde 1 mM 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanaminin farklı dönme hızlarında elde edilen döner disk elektrot voltamogramları: [dönme hızları (rpm): (a) 5000, (b) 4000, (c) 3000, (d) 2000, (e) 1000, (f) 500, (g) 200, (h) 100, 0]



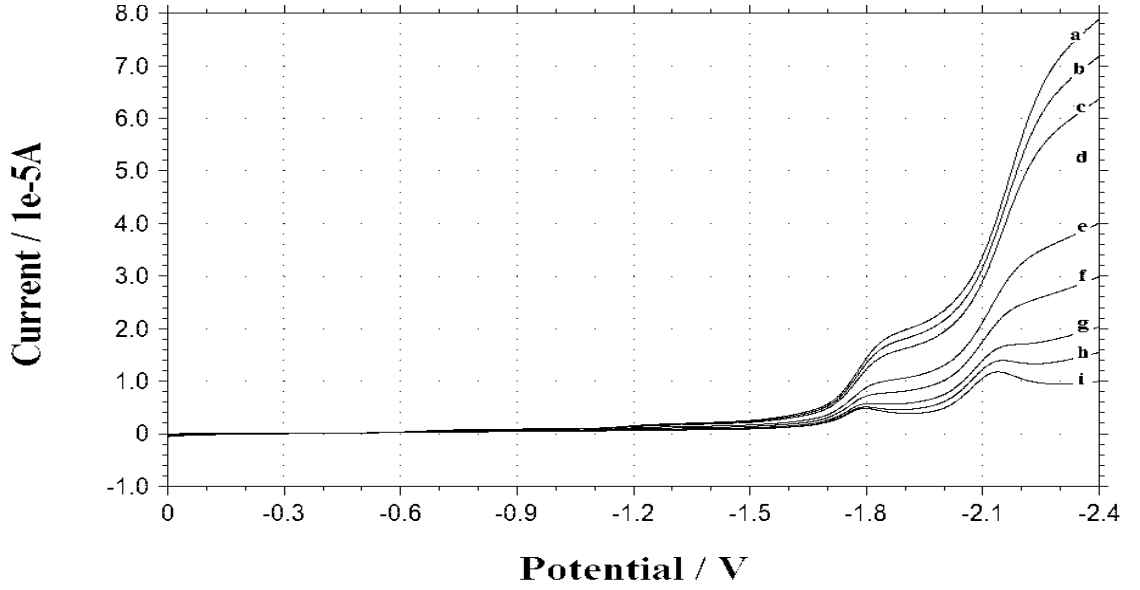
Şekil 4.41 1 mM 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanaminin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve döner disk GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen $i - \omega^{1/2}$ grafiği. (Ag/Ag^+ elektroduna karşı)



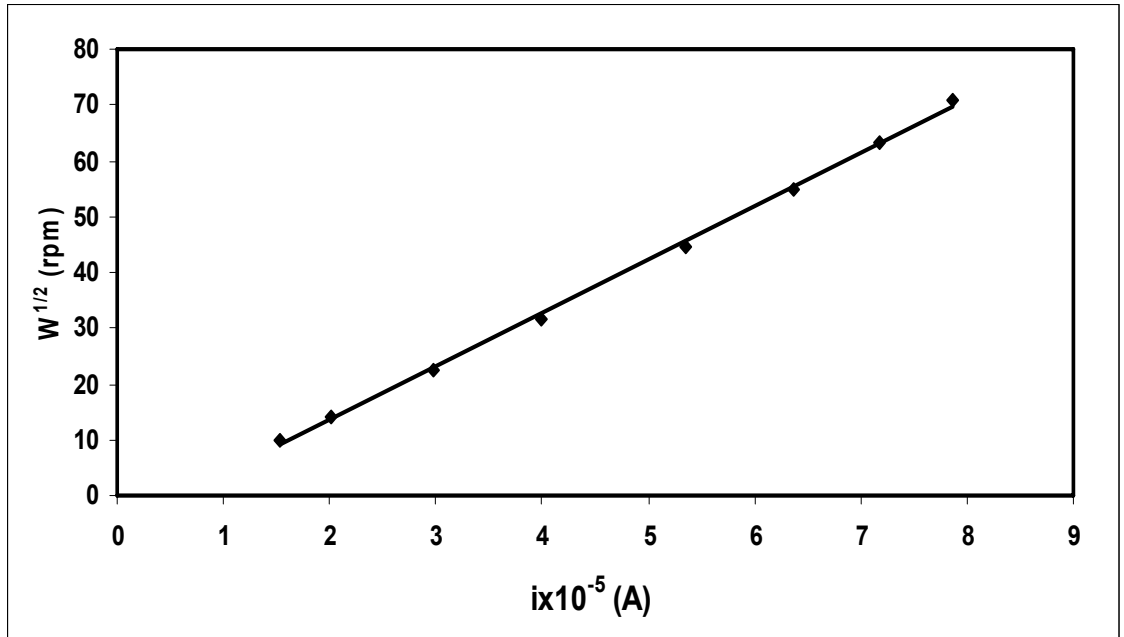
Şekil 4.42 1 mM 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanaminin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve döner disk GC elektrot üzerinde elde edilen $i / \omega^{1/2} - \omega$ grafiği

4.2.6 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletiliden]metanamin

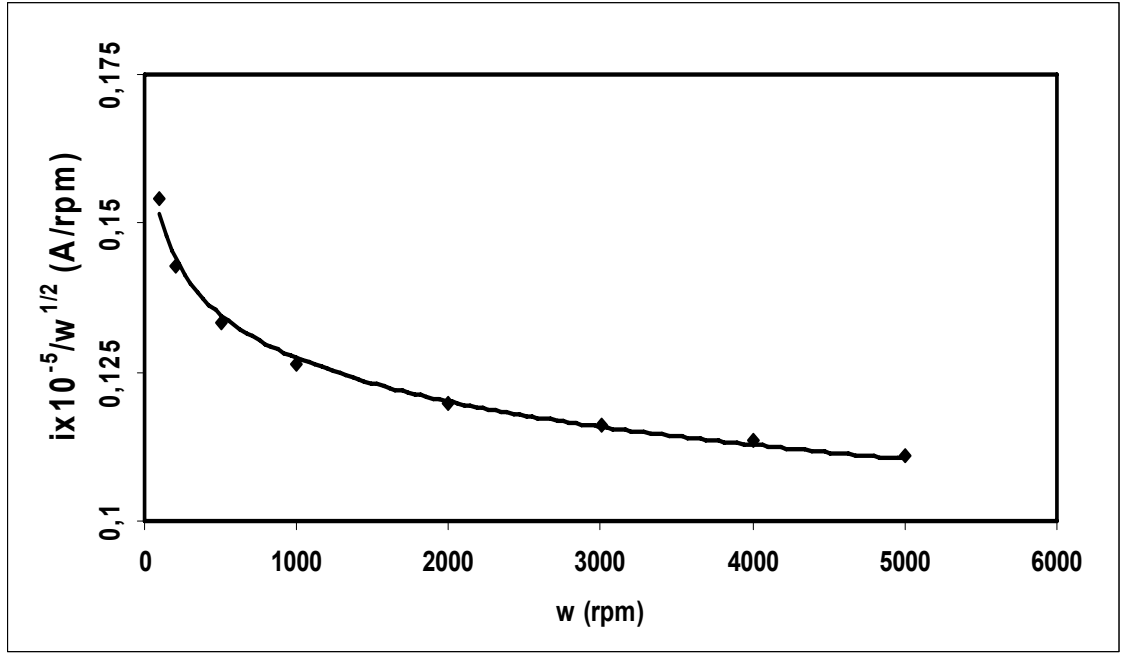
1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletiliden]metanamine ait döner disk elektrot çalışmalarına ait sonuçlar aşağıda gösterilmiştir. Döner disk camı karbon elektrot üzerinden yapılan çalışmalarda, 0 ile -2,0 V potansiyel aralığında çalışılan maddenin 0,001 M'ı için 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde kaydedilen sonuçlar şekil 4.43, şekil 4.44 ve şekil 4.45'de verilmiştir. Şekil 4.43'de farklı dönme hızlarındaki (100 rpm, 200 rpm, 500 rpm, 1000 rpm, 2000 rpm, 3000 rpm, 4000 rpm, 5000 rpm) döner disk elektrot sonuçlarına göre çizilen toplu voltamogram verilmiştir. Akımın dönme hızıyla değişim grafiği şekil 4.44'de ve akım fonksiyonunun dönme hızıyla değişim grafiği şekil 4.45'de verilmiştir.



Şekil 4.43 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, camı karbon elektrot üzerinde 1 mM 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletiliden]metanaminin farklı döner hızlarında elde edilen döner disk elektrot voltamogramları: [döner hızları (rpm); (a) 5000, (b) 4000, (c) 3000, (d) 2000, (e) 1000, (f) 500, (g) 200, (h) 100, (i) 0]



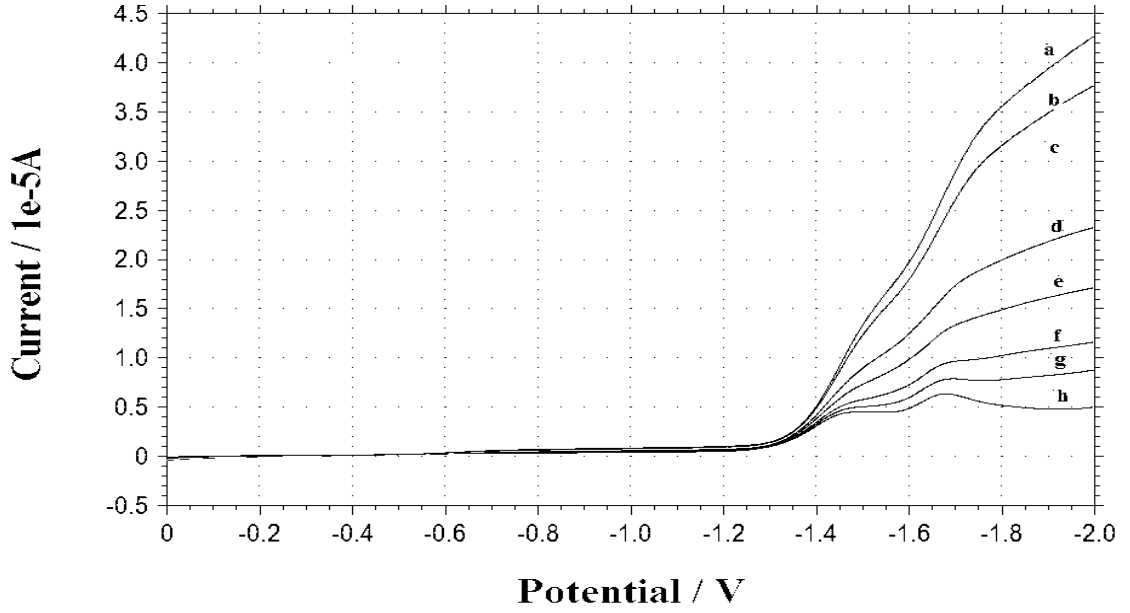
Şekil 4.44 1 mM 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletiliden]metanaminin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve döner disk GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen $i - \omega^{1/2}$ grafiği (Ag/Ag^+ elektroduna karşı)



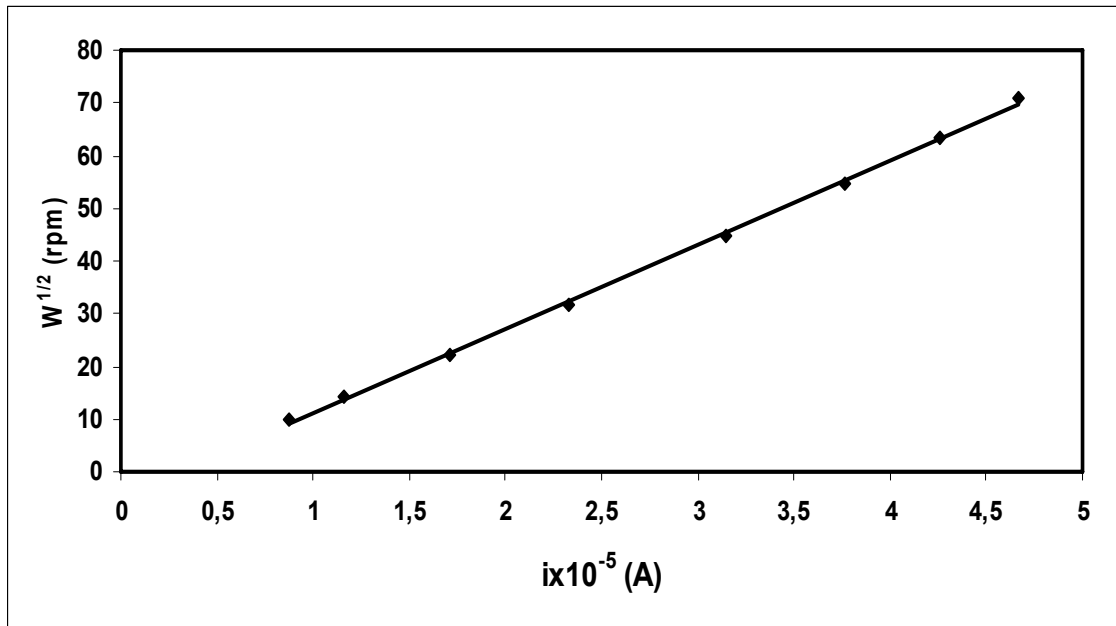
Şekil 4.45 1 mM 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletiliden]metanaminin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltilisinde ve döner disk GC elektrot üzerinde elde edilen $i / \omega^{1/2} - \omega$ grafiği

4.2.7 2-[(E/Z)-(benzilimino)metil]fenol

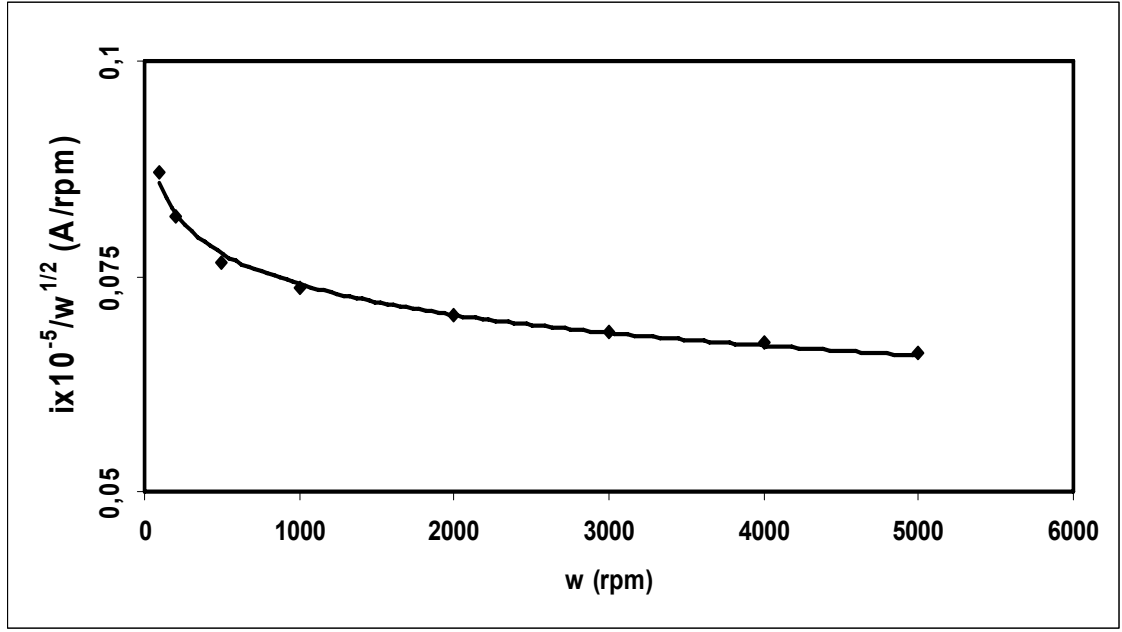
2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenole ait döner disk elektrot çalışmalarına ait sonuçlar aşağıda gösterilmiştir. Döner disk camısı karbon elektrot üzerinden yapılan çalışmalarda, 0 ile -2,0 V potansiyel aralığında çalışılan maddenin 0,001 M'ı için 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde kaydedilen sonuçlar şekil 4.46, şekil 4.47 ve şekil 4.48'de verilmiştir. Şekil 4.46'da farklı dönme hızlarındaki (100 rpm, 200 rpm, 500 rpm, 1000 rpm, 2000 rpm, 3000 rpm, 4000 rpm, 5000 rpm) döner disk elektrot sonuçlarına göre çizilen toplu voltamogram verilmiştir. Akımın dönme hızıyla değişim grafiği şekil 4.47'de ve akım fonksiyonunun dönme hızıyla değişim grafiği şekil 4.48'de verilmiştir.



Şekil 4.46 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde, camı karbon elektrot üzerinde 1 mM 2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenolün farklı dönme hızlarında elde edilen döner disk elektrot voltamogramları: [dönme hızları (rpm): (a) 4000, (b) 3000, (c) 2000, (d) 1000, (e) 500, (f) 200, (g) 100, (h) 0]



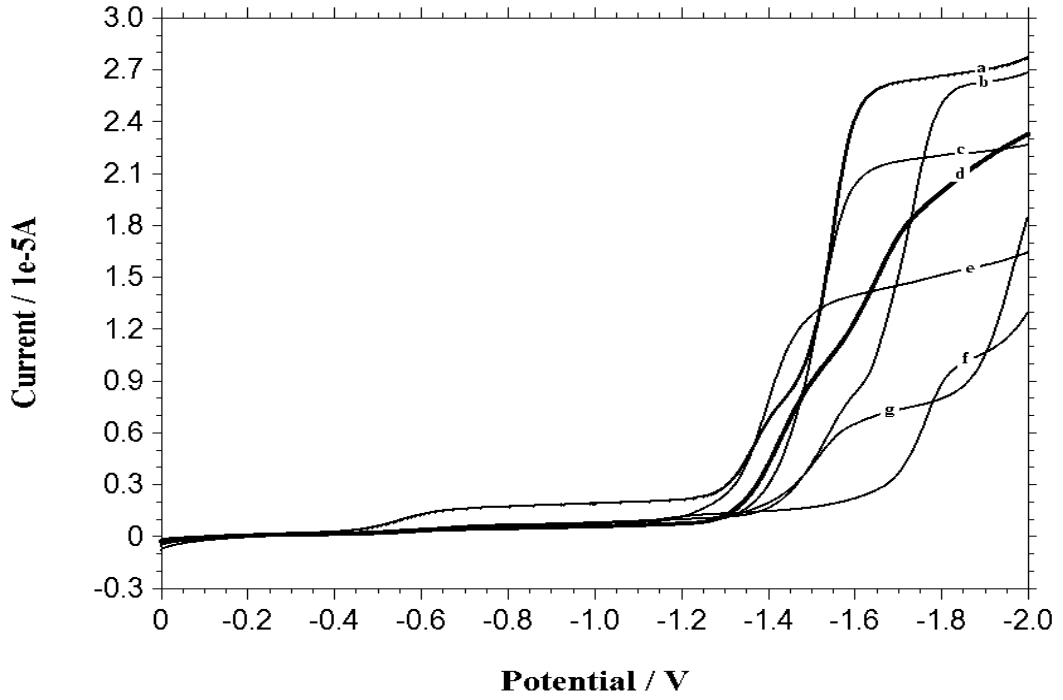
Şekil 4.47 1 mM 2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve döner disk GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen $i - \omega^{1/2}$ grafiği (Ag/Ag^+ elektroduna karşı)



Şekil 4.48 1 mM 2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve döner disk GC elektrot üzerinde elde edilen $i / \omega^{1/2} - \omega$ grafiği (Ag/Ag⁺ elektroduna karşı)

4.2.8 N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin, N-[(1E/Z)-1-feniletiliden]anilin, N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenol, 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenol, 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanamin, 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletiliden]metanamin, 2-[(E/Z)-(benzilimino)metil]fenol

N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin, N-[(1E/Z)-1-feniletiliden]anilin, N-[(E/Z)(fenilimino metil)]fenol, 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenol, 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanamin, 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletiliden]metanamin ve 2-[(E/Z)-(benzilimino)metil]fenol ün 1 mM çözeltilerinin, 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde döner disk GC elektrot ile 1000 rpm dönme hızında döner disk toplu voltamogramları şekil 4.49'da verilmiştir.

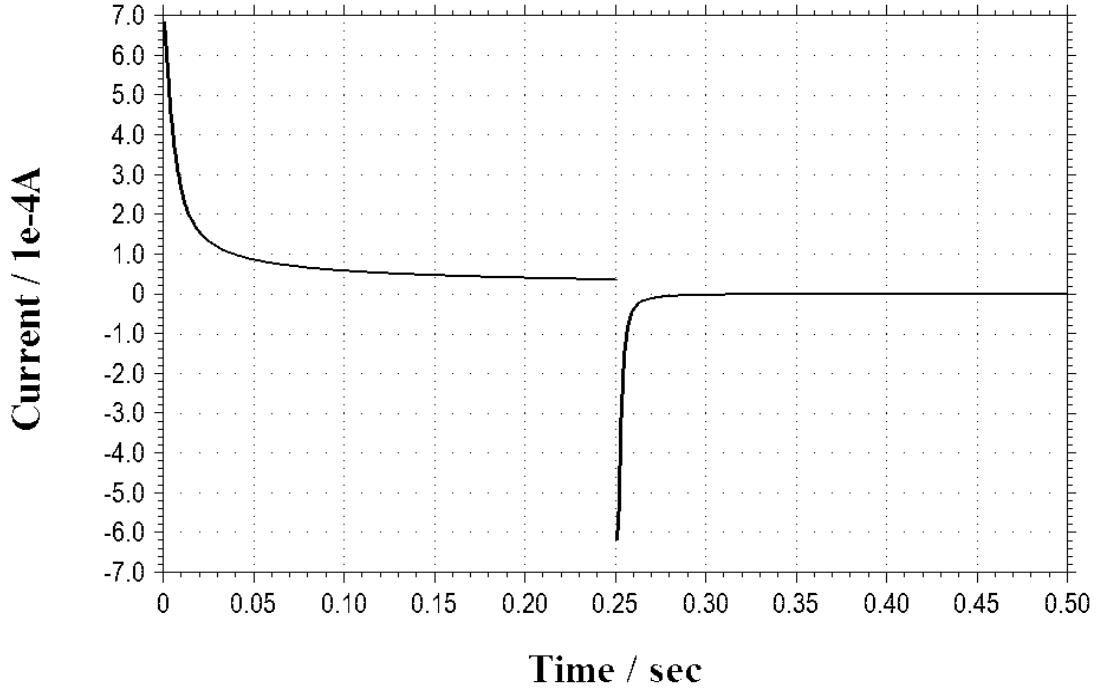


Şekil 4.49 [1],[2],[3],[4], [5],[6] ve [7]' nin 1 mM çözeltilerinin, 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde döner disk GC elektrot ile 1000 rpm dönme hızında döner disk toplam voltamogramları; (a) [1], (b) [2], (c) [4], (d) [7], (e) [3], (f) [6], (g) [5]

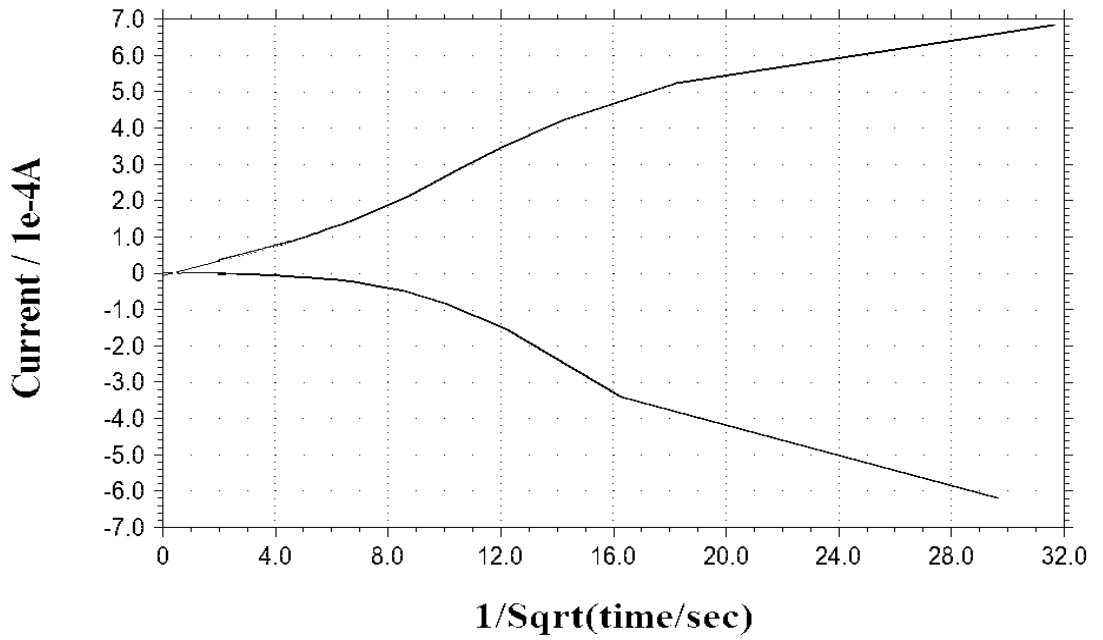
4.3 Kronoamperometri Bulguları

4.3.1 N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin

N-[(1E/Z)-fenilmetilen]aniline ait kronoamperometri çalışmalarına ait sonuçlar şekil 4.50, 4.51'de gösterilmiştir. GC elektrot üzerinden yapılan çalışmalarda, 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren susuz DMSO içinde kaydedilen voltamogram şekil 4.50'de verilmiştir. Buradaki çalışma aralığı 1 mM maddenin pik verdiği aralığa bağlı olarak belirlenmiştir (-1,2 V; -1,9 V). Şekil 4. 50'de belirtilen aralıkta farklı noktadaki i ve t değerleri ile i 'nin $t^{-1/2}$ ye karşı grafiği çizilmiş ve şekil 4.51'de verilmiştir.



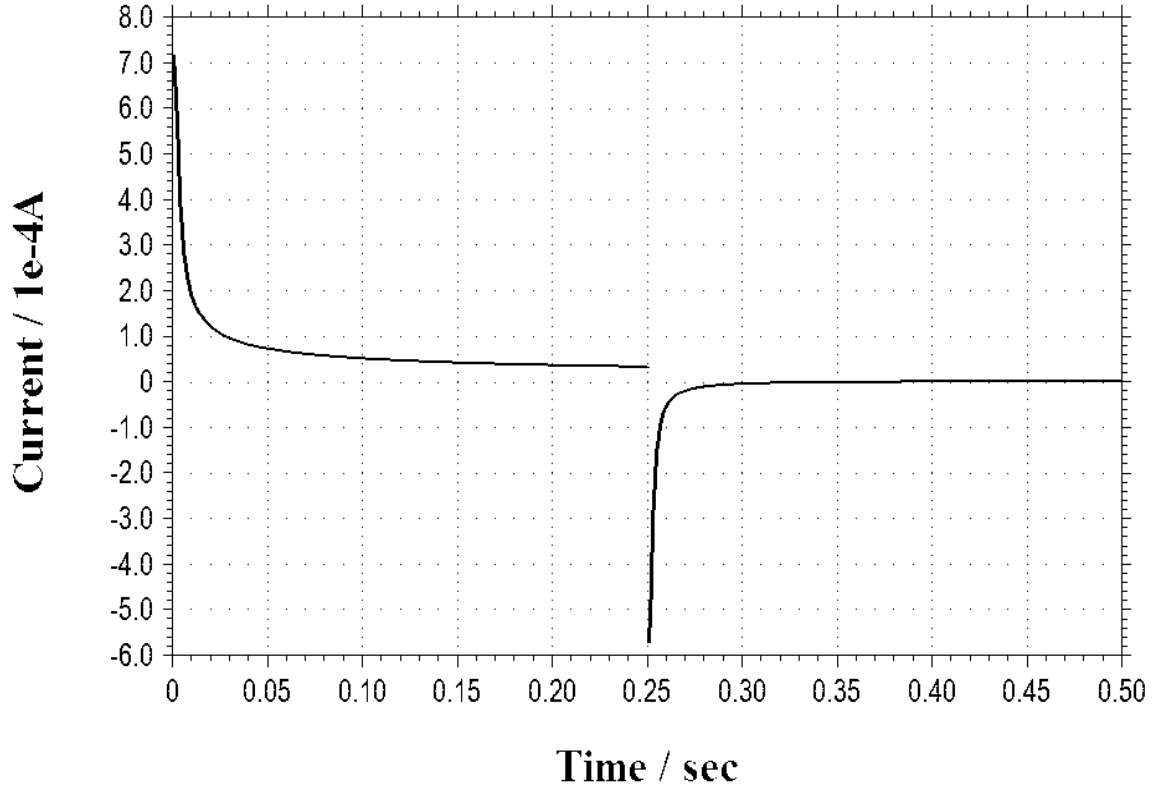
Şekil 4.50 1 mM N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilinin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen krontamperometri voltamogramı



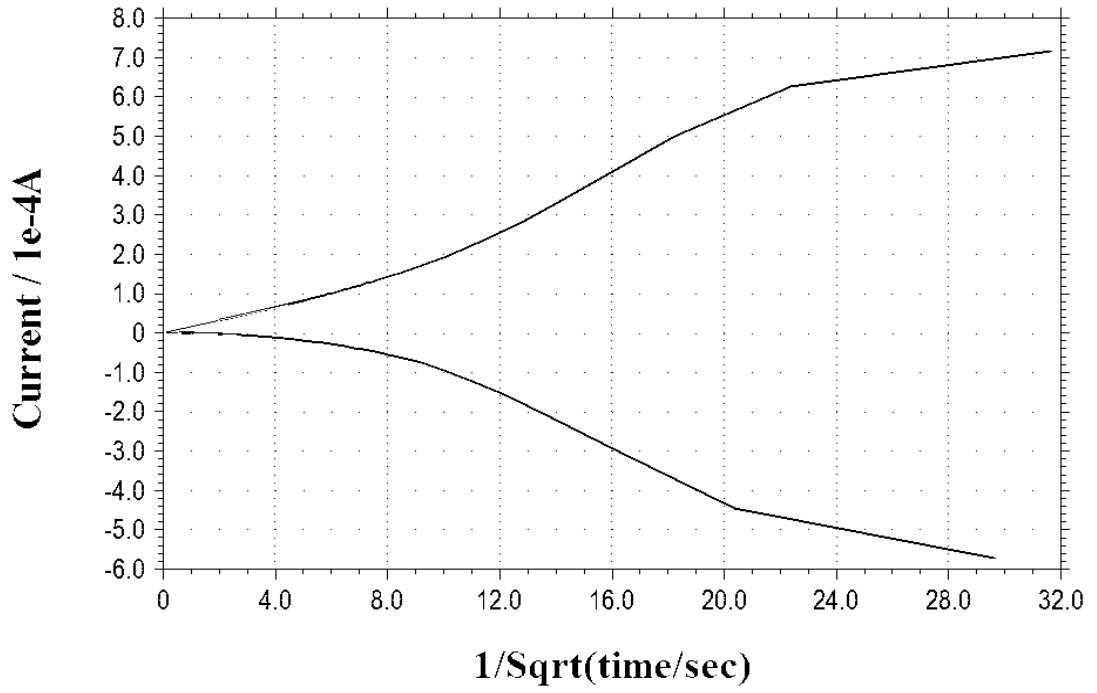
Şekil 4.51 1 mM N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilinin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen krontamperometri bulguları ile çizilen $i - t^{-1/2}$ grafiği

4.3.2 N-[(1E/Z)-1-feniletilden]anilin

N-[(1E/Z)-1-feniletilden]aniline ait kronoamperometri çalışmalarına ait sonuçlar şekil 4.52, 4.53'de gösterilmiştir. GC elektrot üzerinden yapılan çalışmalarda, 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren susuz DMSO içinde kaydedilen voltamogram şekil 4.52'de verilmiştir. Buradaki çalışma aralığı 1 mM maddenin indirgenme piki verdiği aralığa bağlı olarak belirlenmiştir (-1,5 V; -2,1 V). Şekil 4.52'de belirtilen aralıkta farklı noktadaki i ve t değerleri ile i 'nin $t^{-1/2}$ ye karşı grafiği çizilmiş ve şekil 4.53'de verilmiştir.



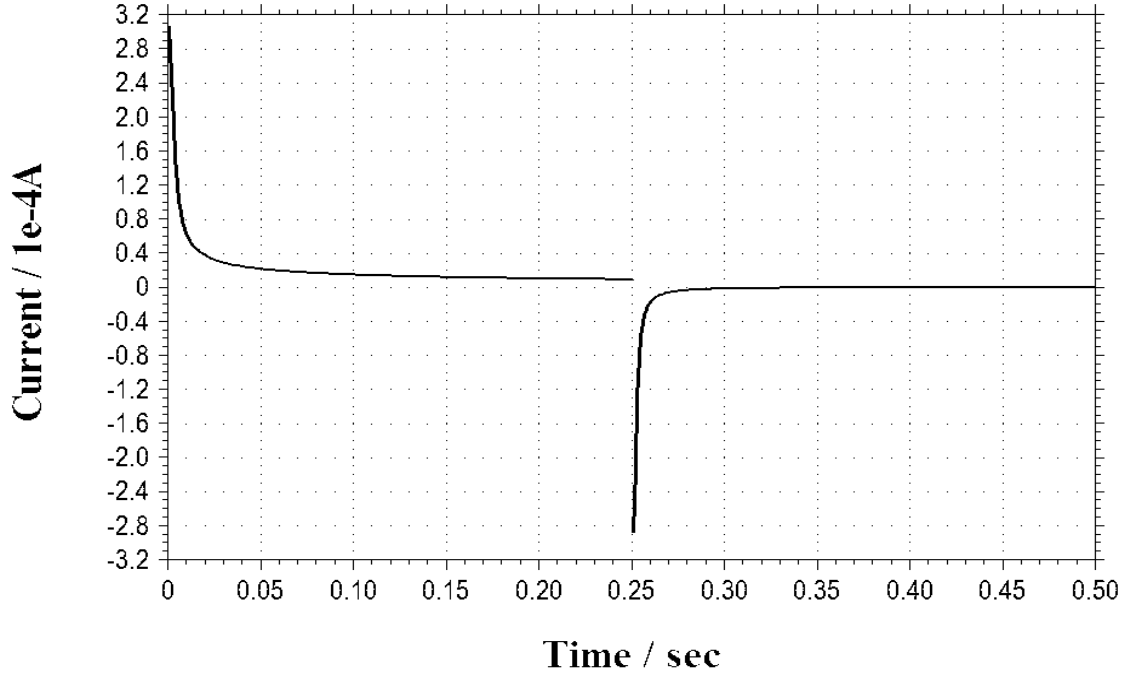
Şekil 4.52 1 mM N-[(1E/Z)-1-feniletilden]anilinın 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen kronoamperometri voltamogramı



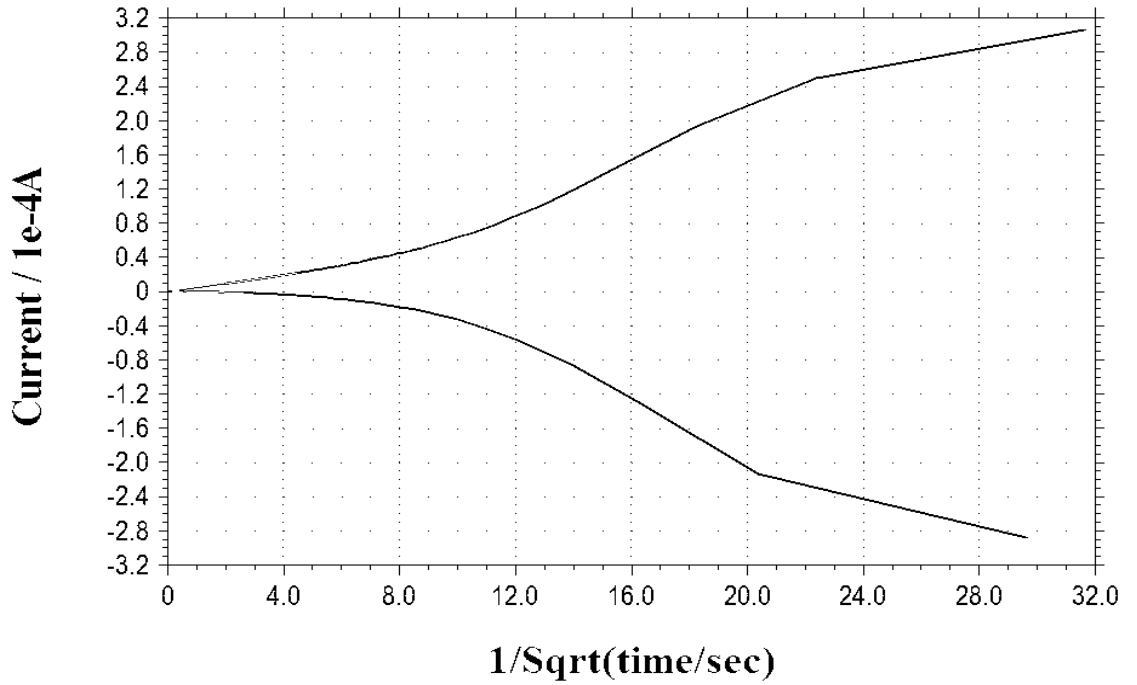
Şekil 4.53 1 mM N-[(1E/Z)-1-feniletiliden]anilinın 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen kronoamperometri bulguları ile çizilen $i - t^{-1/2}$ grafiği

4.3.3 N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenol

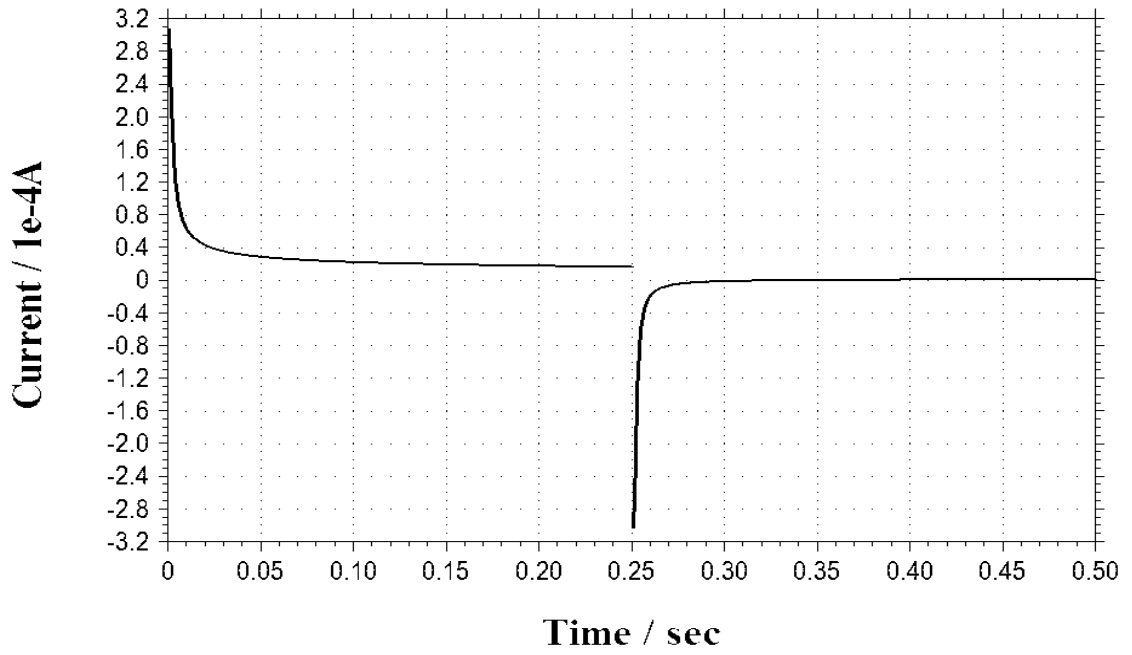
N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenole ait kronoamperometri çalışmalarına ait sonuçlar şekil 4.54, 4.55, 4.56 ve şekil 4.57’de gösterilmiştir. GC elektrot üzerinden yapılan çalışmalarda, 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren susuz DMSO içinde kaydedilen iki ayrı pike ait voltamogramlar aşağıda şekil 4.54 (1. indirgenme piki)’de ve şekil 4.56 (2. indirgenme piki)’da verilmiştir. Buradaki çalışma aralığı 1 mM maddenin indirgenme piki verdiği aralığa bağlı olarak belirlenmiştir. Şekil 4.54 ve 4.56’da belirtilen alanda farklı noktadaki i ve t değerleri ile i ’nin $t^{-1/2}$ ye karşı grafiği çizilmiş ve şekil 4.55 (1. indirgenme piki) ve 4.57 (2. indirgenme piki) için verilmiştir.



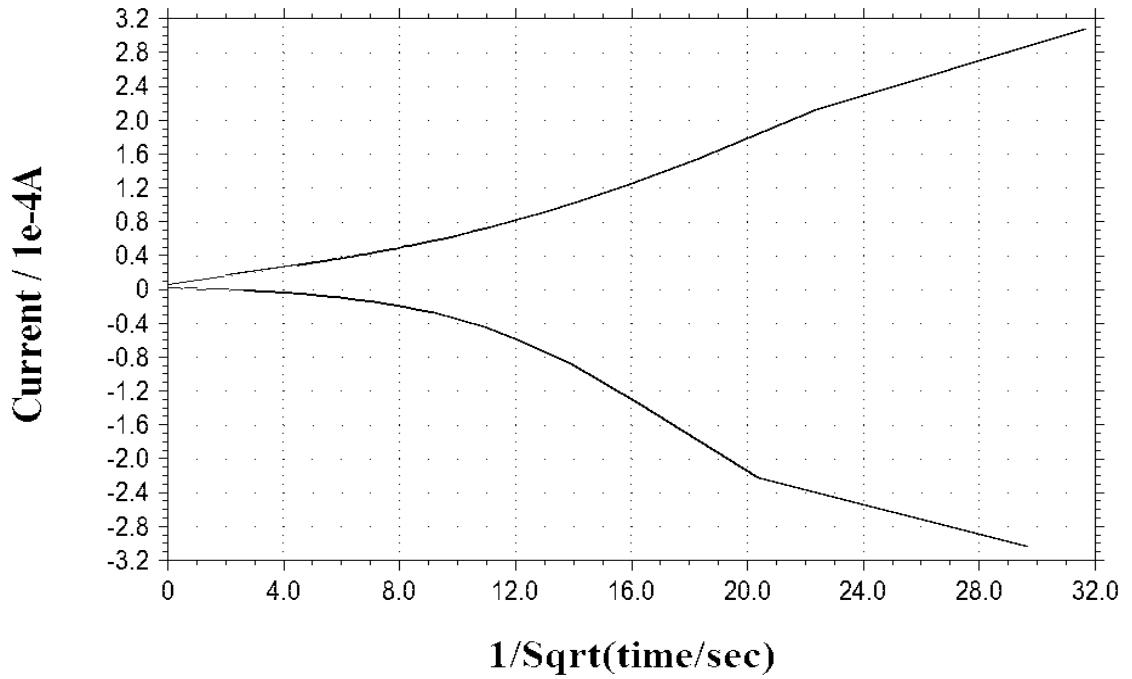
Şekil 4.54 1 mM N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenolün 1. indirgenme piki için 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen kronoamperometri voltamogramı



Şekil 4.55 1 mM N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenolün 1. indirgenme piki için 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen kronoamperometri bulguları ile çizilen $i - t^{-1/2}$ grafiği



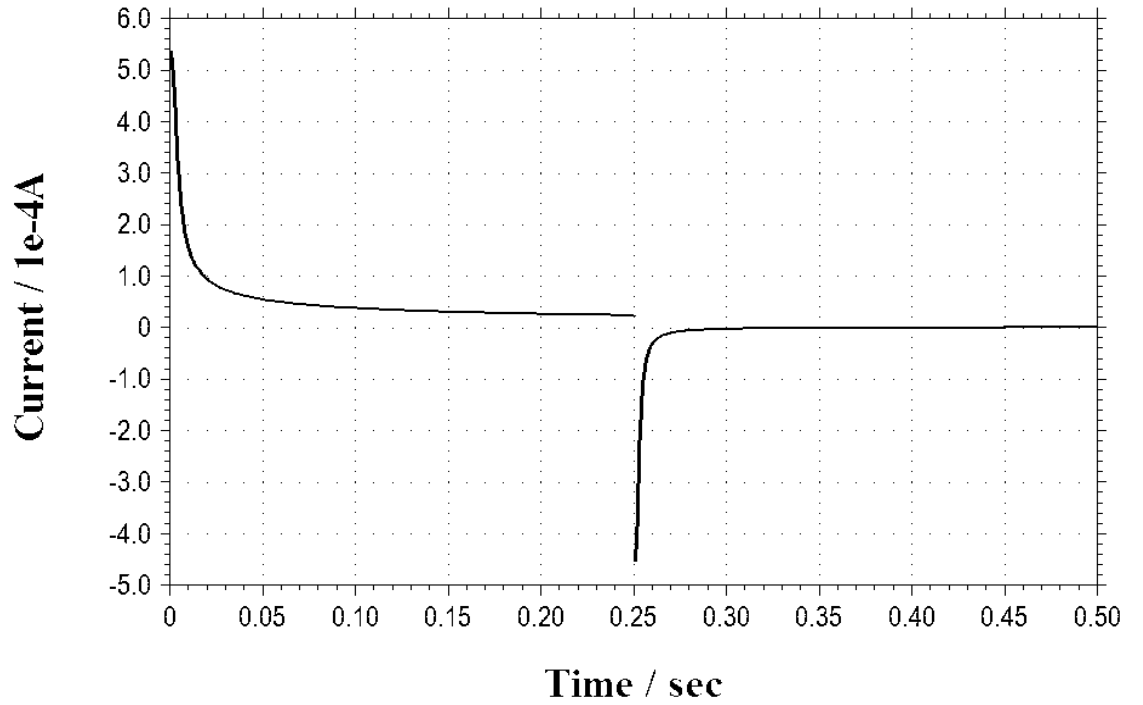
Şekil 4.56 1 mM N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenolün 2. indirgenme piki için 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen kronoamperometri voltamogramı



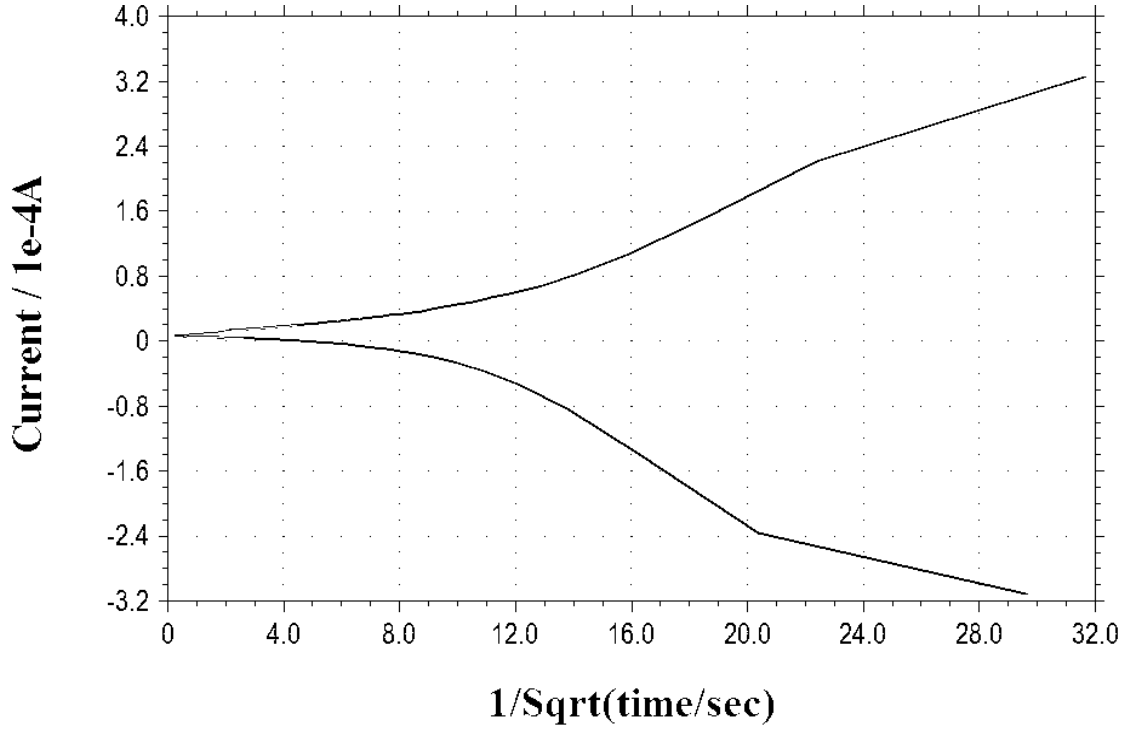
Şekil 4.57 1 mM N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenolün 2. indirgenme piki için 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen kronoamperometri bulguları ile çizilen $i - t^{-1/2}$ grafiği

4.3.4 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenol

2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenole ait kronoamperometri çalışmalarına ait sonuçlar aşağıda gösterilmiştir. GC elektrot üzerinden yapılan çalışmalarda, 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren susuz DMSO içinde kaydedilen voltamogram aşağıda şekil 4.58’de verilmiştir. Buradaki çalışma aralığı 1 mM maddenin indirgenme piki verdiği aralığa bağlı olarak belirlenmiştir. Şekil 4.58’de belirtilen aralıkta farklı noktalardaki i ve t değerleri ile i ’nin $t^{-1/2}$ ’ye karşı grafiği çizilmiş ve şekil 4.59’da verilmiştir.



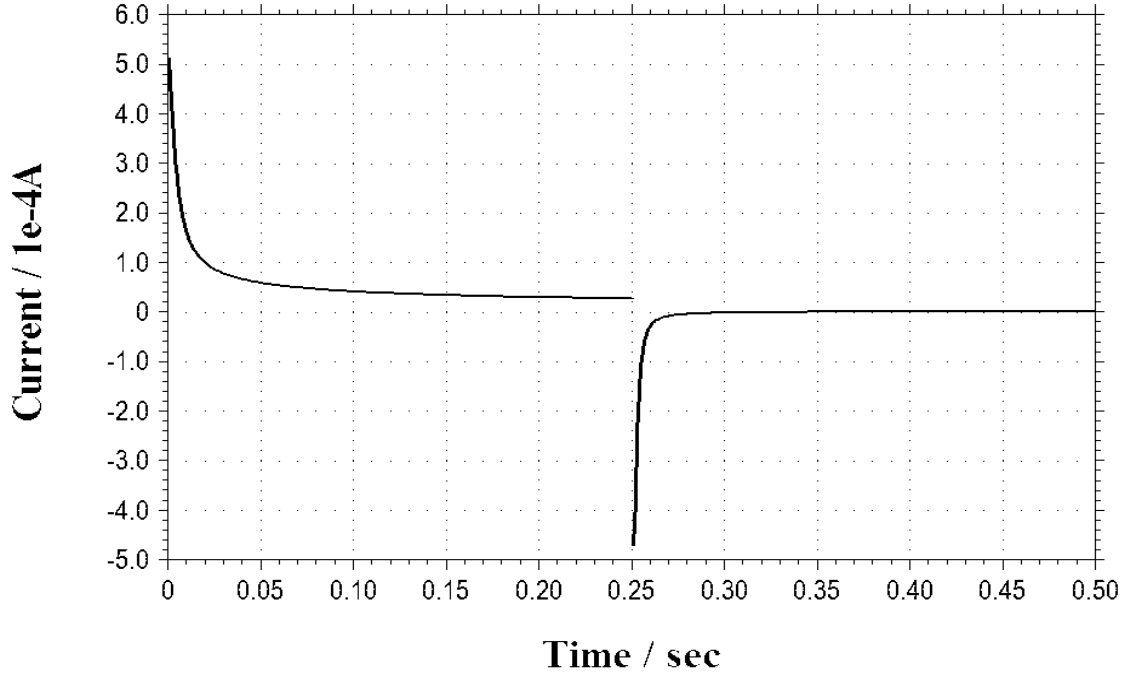
Şekil 4.58 1 mM 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen kronoamperometri voltamogramı



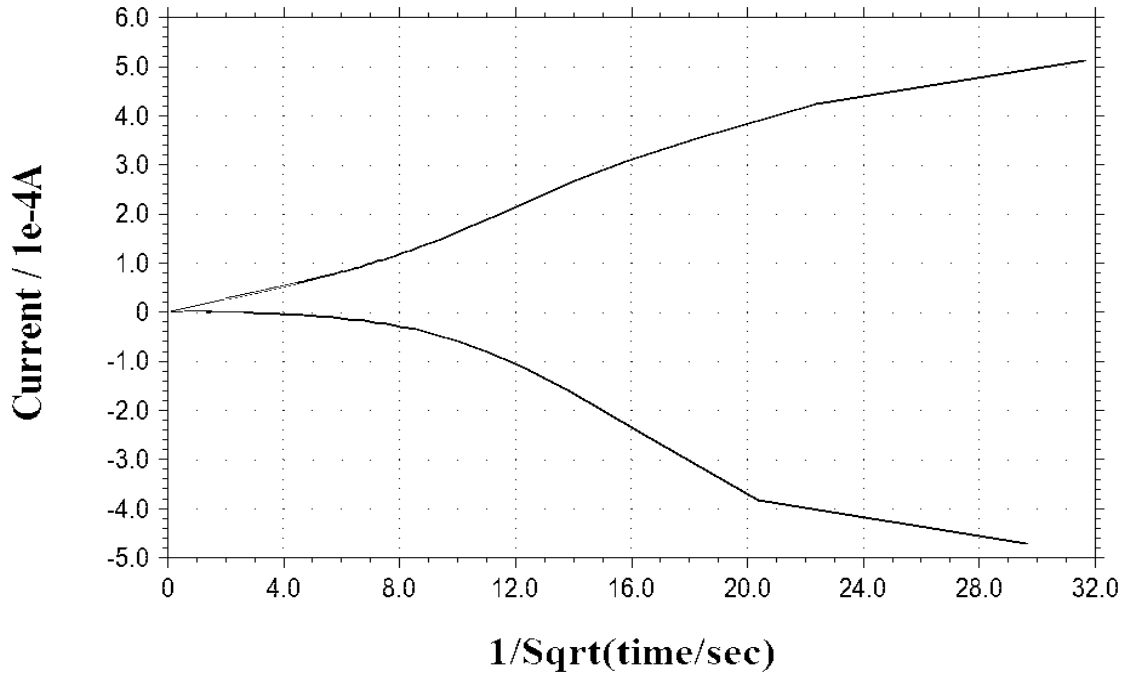
Şekil 4.59 1 mM 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidol]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen kronoamperometri bulgularına göre çizilen $i - t^{-1/2}$ grafiği

4.3.5 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanamin

1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanamine ait kronoamperometri çalışmalarına ait sonuçlar şekil 4.60, 4.61'de gösterilmiştir. GC elektrot üzerinden yapılan çalışmalarda, 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren susuz DMSO içinde kaydedilen voltamogram aşağıda şekil 4.60'da verilmiştir. Buradaki çalışma aralığı 1 mM maddenin indirgenme piki verdiği aralığa bağlı olarak belirlenmiştir. Şekil 4.60'da belirtilen aralıkta farklı noktalardaki i ve t değerleri ile i 'nin $t^{-1/2}$ ye karşı grafiği çizilmiş ve şekil 4.61'de verilmiştir.



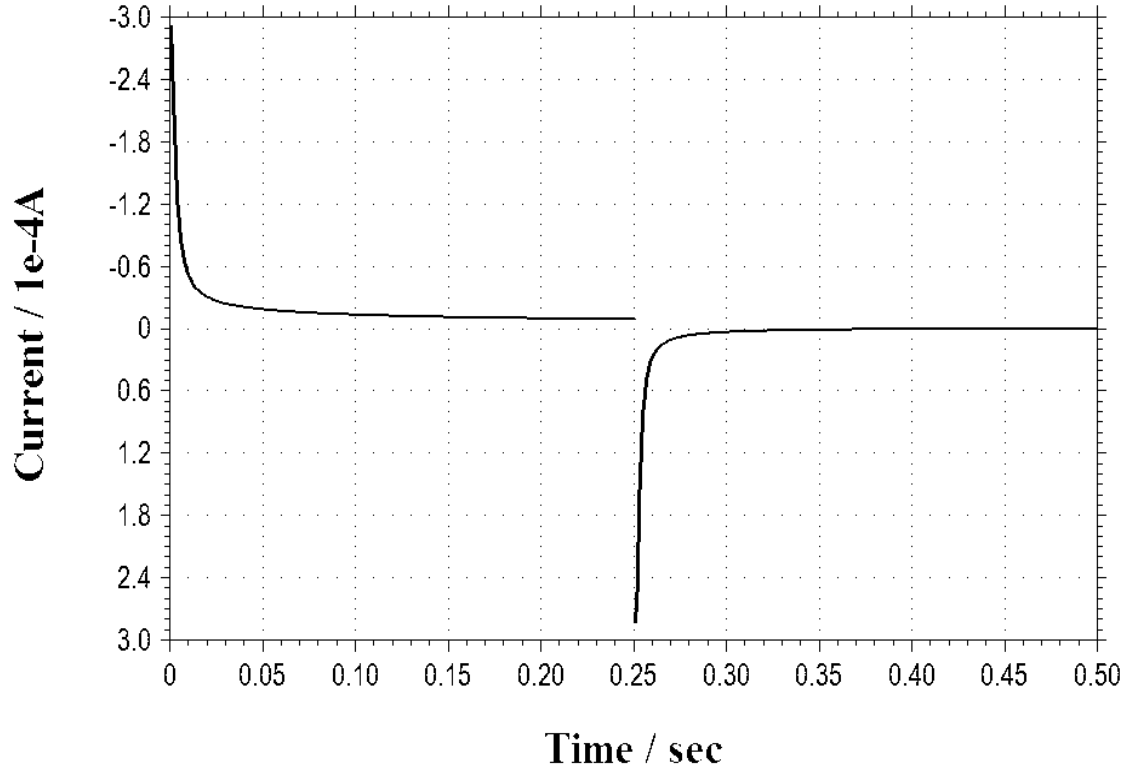
Şekil 4.60 1 mM 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanaminin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen krontamperometri voltamogramı



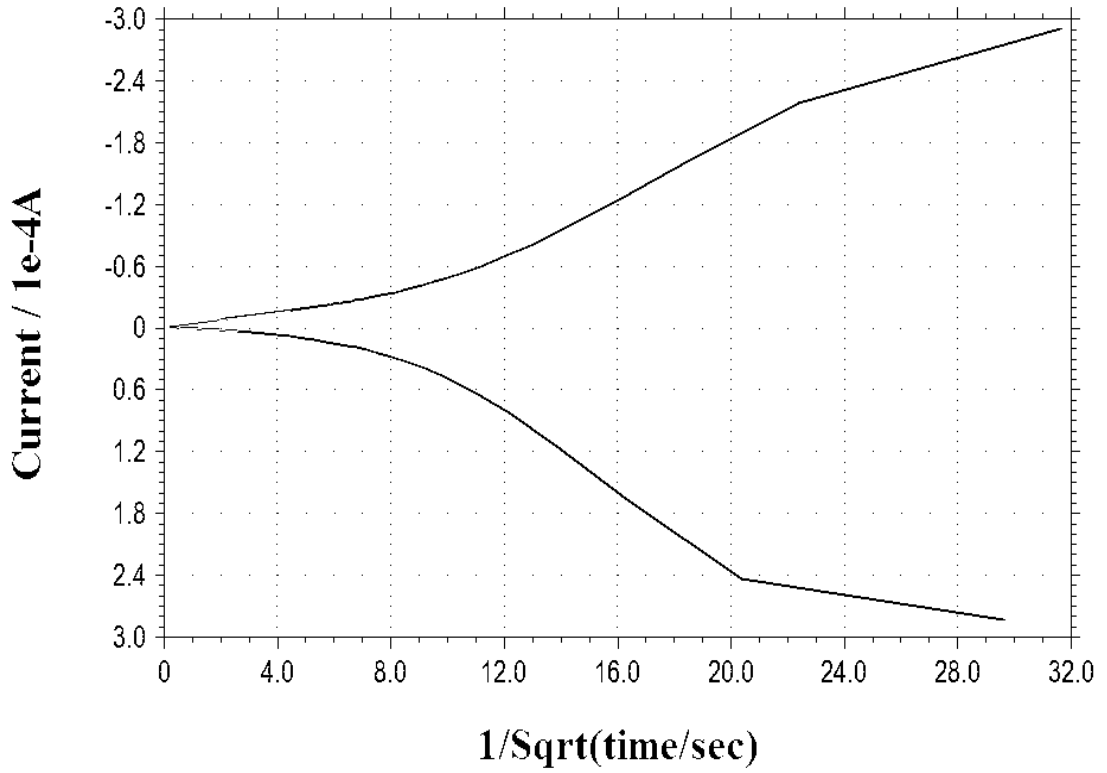
Şekil 4.61 1 mM 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanaminin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen krontamperometri bulguları ile çizilen $i - t^{-1/2}$ grafiği

4.3.6 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletiliden]metanamin

1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletiliden]metanamine ait kronoamperometri çalışmalarına ait sonuçlar şekil 4.62, 4.63’de gösterilmiştir. GC elektrot üzerinden yapılan çalışmalarda, 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren susuz DMSO içinde kaydedilen voltamogram aşağıda şekil 4.62’de verilmiştir. Buradaki çalışma aralığı 1 mM maddenin indirgenme piki verdiği aralığa bağlı olarak belirlenmiştir. Şekil 4.62’de belirtilen aralıkta farklı noktadaki i ve t değerleri ile i ’nin $t^{-1/2}$ ye karşı grafiği çizilmiş ve şekil 4.63’de verilmiştir.



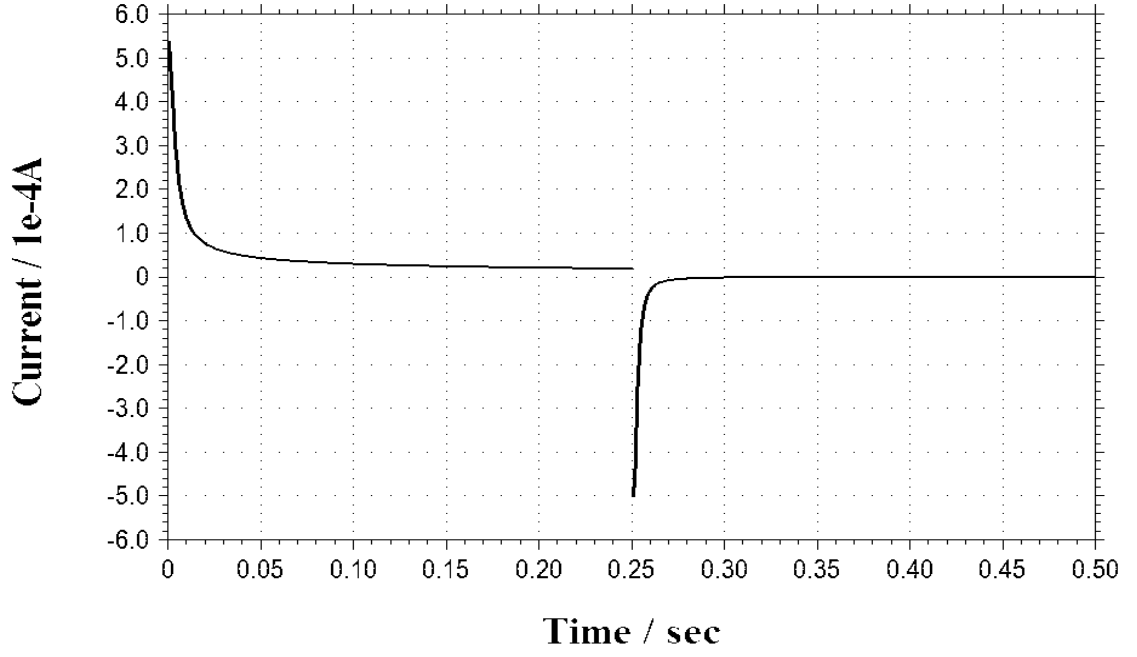
Şekil 4.62 1 mM 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletiliden]metanamin için 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen kronoamperometri voltamogramı



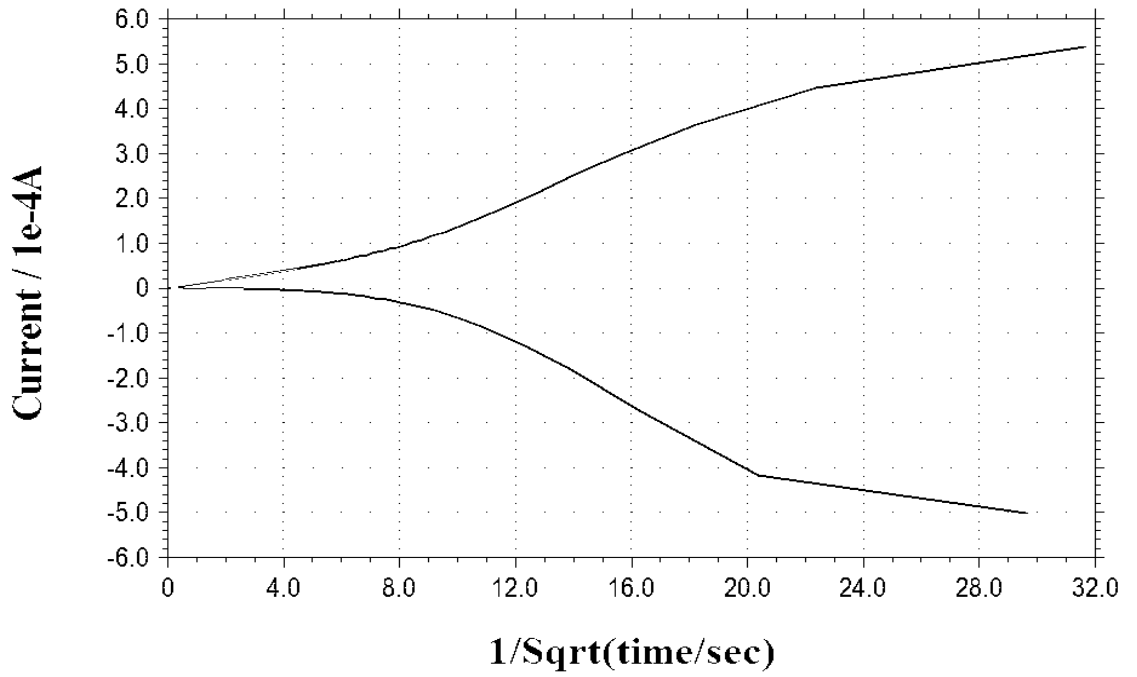
Şekil 4.63 1 mM 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletiliden]metanamin için 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen kronoamperometri bulguları ile çizilen $i - t^{-1/2}$ grafiği

4.3.7 2-[(E/Z)-(benzilimino)metil]fenol

2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenole ait kronoamperometri çalışmalarına ait sonuçlar şekil 4.64, 4.65'de gösterilmiştir. GC elektrot üzerinden yapılan çalışmalarda, 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren susuz DMSO içinde kaydedilen voltamogram aşağıda şekil 4.64'de verilmiştir. Buradaki çalışma aralığı 1 mM maddenin indirgenme piki verdiği aralığa bağlı olarak belirlenmiştir. Şekil 4.64'de belirtilen aralıkta farklı noktadaki i ve t değerleri ile i 'nin $t^{-1/2}$ ye karşı grafiği çizilmiş ve şekil 4.65'de verilmiştir.



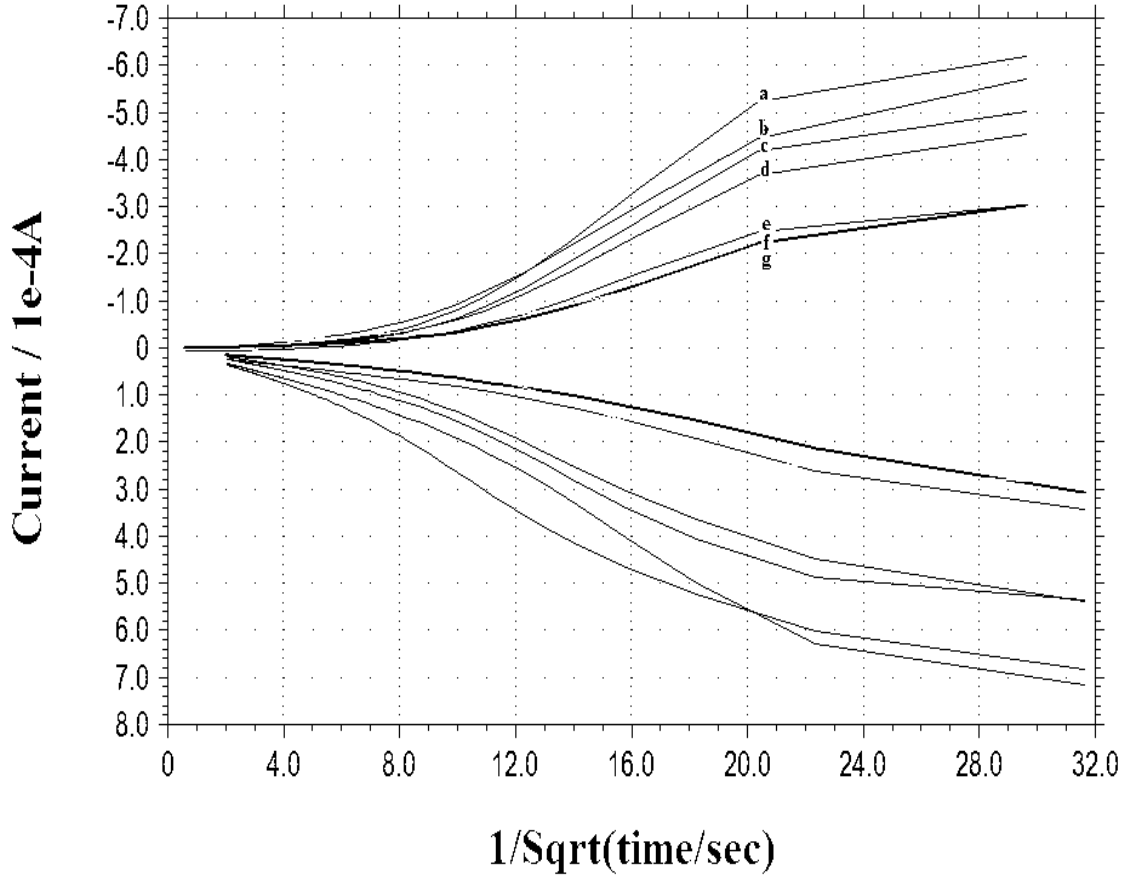
Şekil 4.64 1 mM 2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen kronoamperometri voltamogramı



Şekil 4.65 1 mM 2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenolün 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltisinde ve GC elektrot üzerinde elde edilen kronoamperometri bulguları ile çizilen $i - t^{-1/2}$ grafiği

4.3.8 N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin, N-[(1E/Z)-1-feniletilden]anilin, N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenol, 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenol, 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanamin, 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletilden]metanamin, 2-[(E/Z)-(benzilimino)metil]fenol

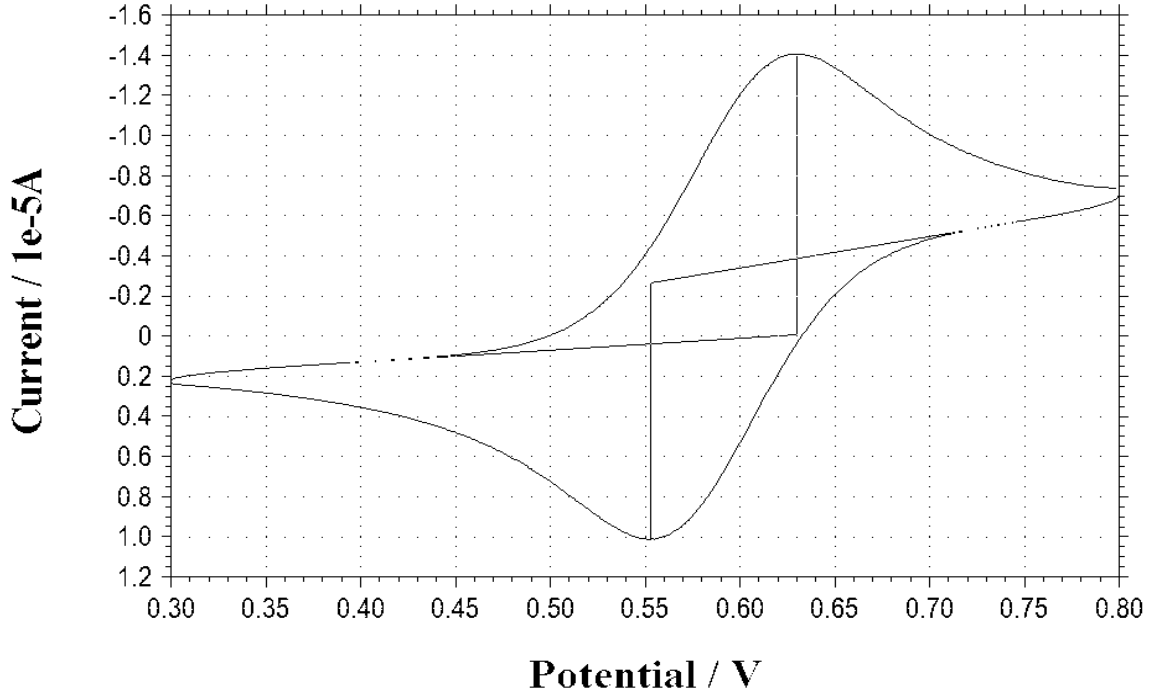
N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin, N-[(1E/Z)-1-feniletilden]anilin, N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenol, 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenol, 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen] metanamin, 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletilden]metanamin ve 2-[(E/Z)-(benzilimino)metil]fenol ün 1 mM çözeltilerinin, 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde GC elektrot ile toplu $i - t^{1/2}$ grafikleri şekil 4.66'da verilmiştir.



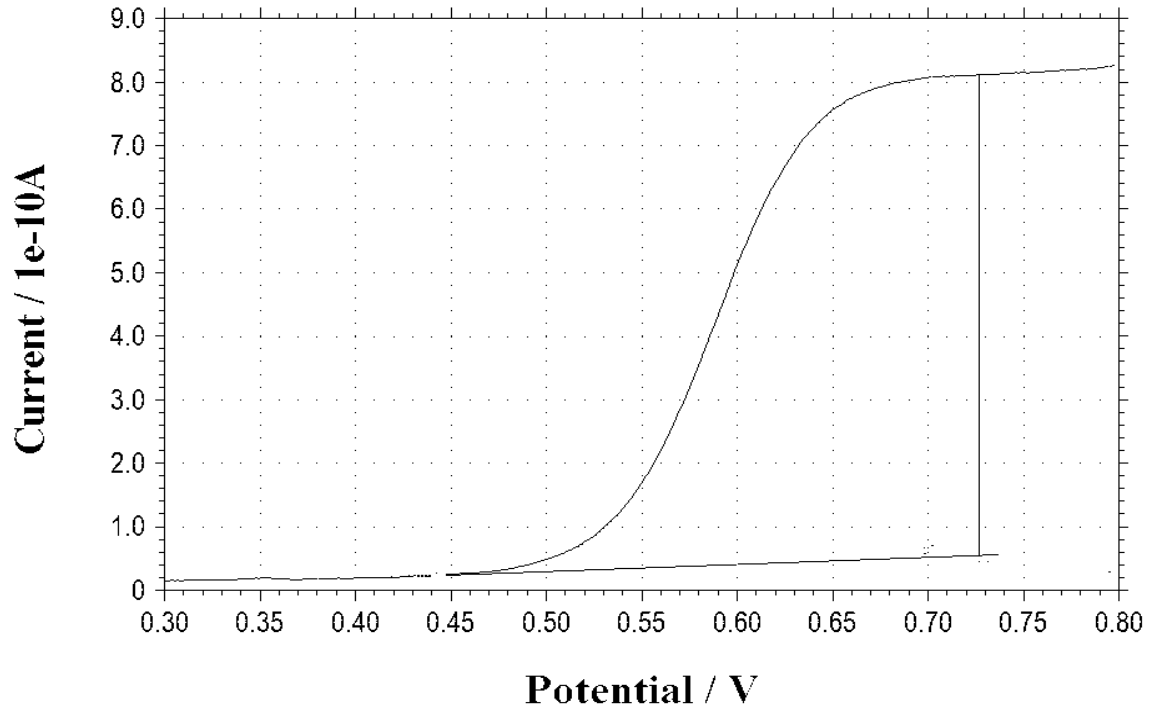
Şekil 4.66 çalışılan bileşiklerin 1mM çözeltilerinin, 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde GC elektrot ile kronoamperometri voltamogramları ile i 'nin $t^{-1/2}$ ye karşı toplu grafikleri; (a) [1], (b) [2], (c) [7], (d) [4], (e) [5], (f) [3], (g) [6]

4.4 Ferrosen

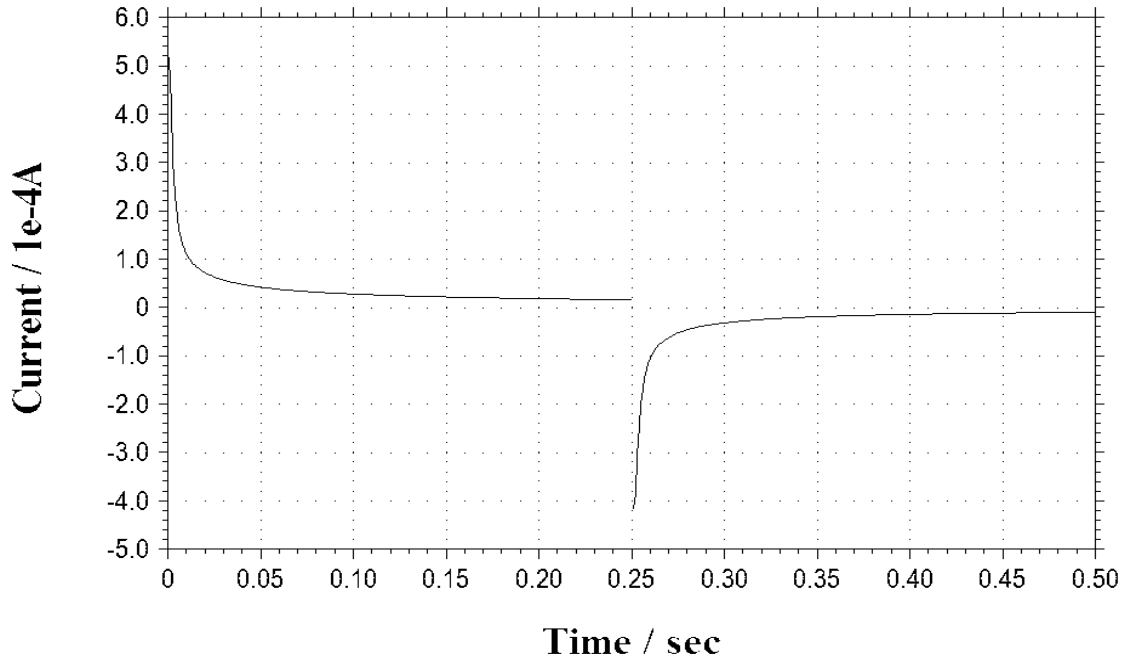
Ferrosen için yapılan voltametri çalışmaları 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren susuz DMSO çözeltilisinde ve çalışma elektrotu olarak GC ile döner disk GC üzerinde yapılmıştır. 1 mM Ferrosene ait voltamogramlar aşağıdaki şekillerde verilmiştir.



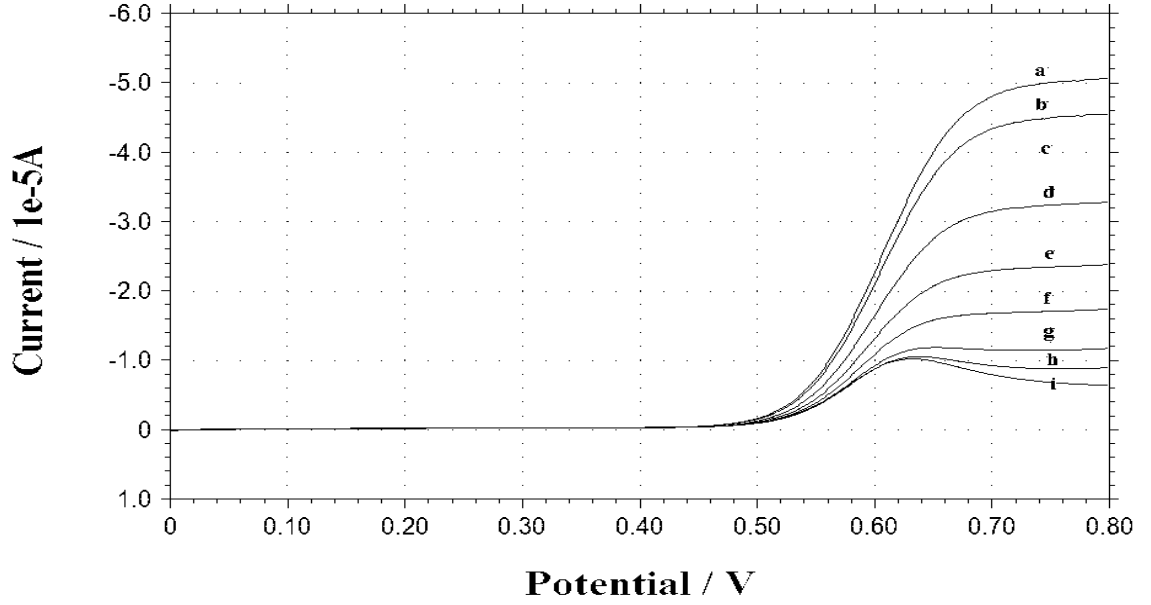
Şekil 4.67 1 mM ferrosenin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren susuz DMSO ortamında, çalışma elektrotu olarak GC üzerinden 0,1 V s⁻¹ tarma hızında alınan DV'si



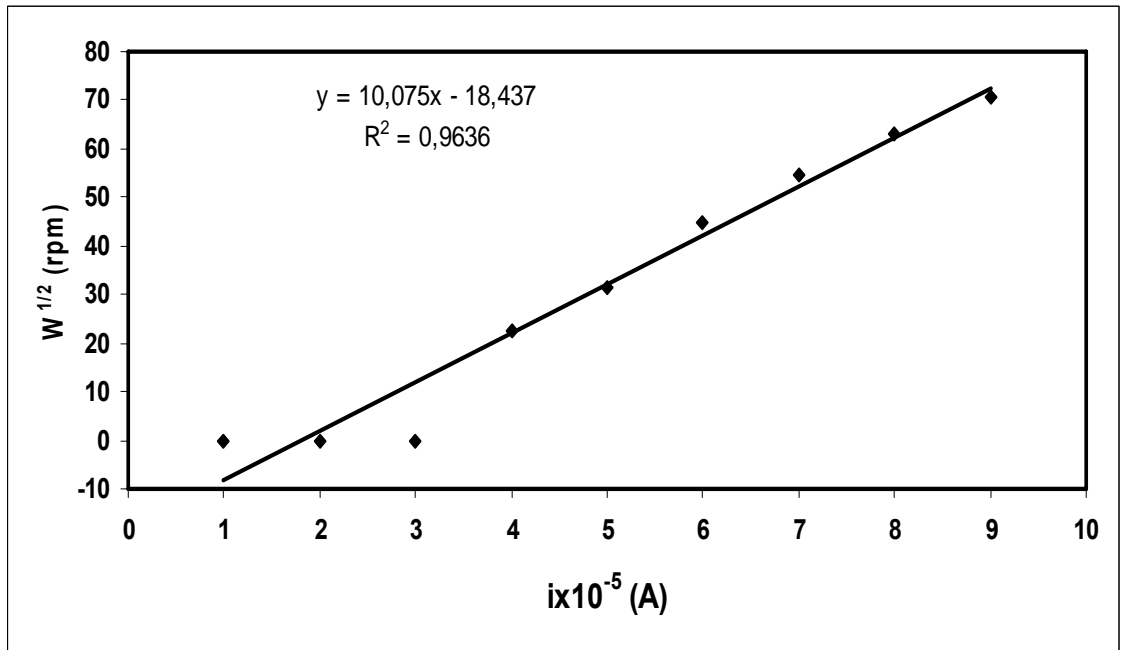
Şekil 4.68 1 mM ferrosenin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren susuz DMSO ortamında ve çalışma elektrotu olarak Pt micro elektrot üzerinden $0,1 \text{ V s}^{-1}$ tarama hızında alınan UME'si



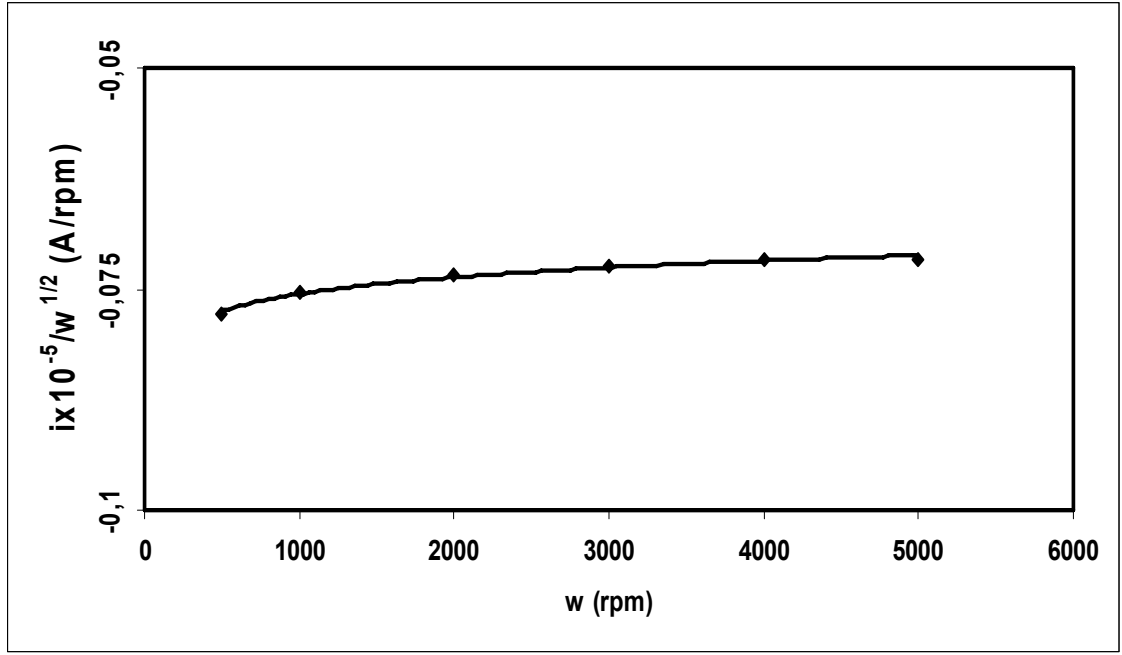
Şekil 4.69 1 mM ferrosenin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren susuz DMSO ortamında GC çalışma elektrodu üzerinden, $0,1 \text{ V s}^{-1}$ tarama hızında alınan CA'si



Şekil 4.70 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren susuz DMSO içinde, GC elektrot üzerinde 1 mM ferrosenin farklı dönme hızlarında elde edilen döner disk elektrot voltamogramları: [dönme hızları (rpm); (a) 5000, (b) 4000, (c) 3000, (d) 2000, (e) 1000, (f) 500, (g) 200, (h) 100, (i) 0]



Şekil 4.71 1 mM ferrosenin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında ve döner disk GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen $i - \omega^{1/2}$ grafiği (Ag/Ag⁺ elektroduna karşı)



Şekil 4.72 1 mM ferrosenin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO çözeltilisinde ve döner disk GC elektrot üzerinde elde edilen sonuçlara göre çizilen $i / \omega^{1/2} - \omega$ grafiği (Ag/Ag⁺ elektroduna karşı)

Çizelge 4.1 Voltametik çalışmalar sonucu elde edilen değerler (0,1 V s⁻¹ tarama hızında)

| Madde | $\dot{I}_{pk}(A) \times 10^{-5}$ | $E_p(V)$ | $E_{p/2}(V)$ | $[E_p - E_{p/2}]$ | α_n | $D_0 \times 10^{-5} (cm^2 s^{-1})$ |
|----------------|----------------------------------|----------|--------------|-------------------|------------|------------------------------------|
| [1] | 1,440 | -1,629 | -1,561 | 0,068 | 0,71 | 1,71 |
| [2] | 1,412 | -1,700 | -1,639 | 0,061 | 0,79 | 1,57 |
| [3] (1.pik) | 0,750 | -1,323 | -1,256 | 0,067 | 0,72 | 1,10 |
| [3] (2.pik) | 0,558 | -2,020 | -1,975 | 0,066 | 0,73 | 1,11 |
| [4] | 0,147 | -1,552 | -1,511 | 0,041 | 1,17 | 0,71 |
| [5] | 0,601 | -1,842 | -1,775 | 0,067 | 0,72 | 1,70 |
| [6] | -1,049 | -2,115 | -2,050 | 0,065 | 0,74 | 0,71 |
| [7] | 0,615 | -1,640 | -1,567 | 0,070 | 0,69 | 1,30 |

Ferrosen için yapılan voltametrik çalışmalar sonucunda UME ve CA voltamogramlarından elde edilen sonuçlar doğrultusunda, ferrosen için transfer edilen elektron sayısı bir olarak kabul edilerek, eşitlik (2.7) ve eşitlik (2.8)'da yerine koyularak, difüzyon katsayısı (D_0) ve etkin yüzey alanı (A) hesaplanmıştır. Yapılan hesaplar sonucunda D_0 : $4,15 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ve A: $0,0936 \text{ cm}^2$ değerleri elde edilmiştir.

Ferrosen için DDE ile yapılan çalışmalar sonucunda 1000 tarama hızında elde edilen voltagram doğrultusunda, eşitlik (2.15)'yi kullanarak kinematik viskozite ($v^{-1/6}$) hesaplanmıştır. Eşitlik (2.15)' de daha önce hesaplanan D_0 ve A değerleri yerine konularak $v^{-1/6}$: $0,51 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Aynı ortamda, aynı derişimde, aynı dönme hızında çalışılmış olduğu için ferrosen için hesaplanan D_0 ve A değerleri çalışılan bütün maddeler için kabul edilebilir. Kinematik viskozite çözeltinin yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir, fakat 1 mM gibi oldukça seyreltik çözeltilerde çalışılarak bu faktör ortadan kaldırılmaya çalışılmıştır, yapılan hesaplamalar da öz kütlede önemli bir değişme olmadığını göstermiştir. Bu durumda ferrosenle aynı tarama hızında aynı konsantrasyonda ve aynı sulu çözelti ortamında yapılan çalışmalarda elde edilen I_L değerleri transfer edilen elektron sayısı ile orantılanabilmektedir.

Çizelge 4.2 Çalışılan maddelerin elektrokimyasal çalışma esnasında transfer ettikleri elektron sayıları

| Maddenin Numarası | [1] | [2] | [3] | [4] | [5] | [6] | [7] |
|-------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Transfer Edilen Elektron Sayısı (n) | 1,26 | 1,21 | 0,74 | 1,01 | 0,82 | 0,57 | 1,06 |

DDE ile alınan voltamogramlarda eğrinin eksenini kestiği nokta, transfer edilen elektron sayısı ile orantılı ise tarama hızıyla transfer edilen elektron sayısı arasındaki etkileşim bulunabilir.

Çizelde 4.3 1 mM N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin DDE’da farklı dönme hızlarında tranfer edilen elektron sayıları

| | | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|------|
| Dönme Hızı (ω / rpm) | 500 | 1000 | 2000 | 3000 | 4000 | 5000 |
| Transfer Edilen Elektron Sayısı (n/ mol) | 1,39 | 1,26 | 1,21 | 1,19 | 1,16 | 1,13 |

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1 Dönüşümlü Voltametri Sonuçları

5.1.1 N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin

Şekil 4.1’de gösterilen voltamogramlarda maddenin konsantrasyonun artmasıyla indirgenme pik potansiyeli değerlerinin daha negatif değerlere kaydığı, pik yüksekliğinde çok önemli bir artış olduğu ve pikin yayvanlaştığı görülmüştür. 0,001M için indirgenme pik potansiyeli; -1,60 V, 0,01 M için; -1,70 V ve 0,1 M için; -2,65 V olarak kaydedilmiştir. Şekil 4.2’de 0,001 M N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin için şekil 4.1’de belirlenen tarama aralığında (0 ile -1,6 V aralığında), farklı tarama hızlarındaki voltamogramları incelenmiştir. Tarama hızı arttıkça indirgenme pik potansiyelinin daha negatif değerlere kaydığı gözlenmiştir.

İncelenen molekülün elektrot kinetiğini incelemek için akımın ve akım fonksiyonunun tarama hızıyla değişimi grafikleri çizilmiştir. Şekil 4.3’deki grafikte görülen doğrunun eğiminin 0,5 den küçük olması indirgenme reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu gösterir (David ve Gosser 1993). Akım fonksiyonunun tarama hızıyla değişim garfğinde (Şekil 4.4) tarama hızının artmasıyla akım fonksiyonu değerlerinin azalmasına karşı gelen konkav bir eğri elde edilmesi, elektron aktarımını kimyasal bir reaksiyon izlediğini göstermektedir. Tarama hızının artmasıyla elde edilen voltamogramlardan, pik potansiyelini daha negatif değerlere kaydığı, bu kaymanın düşük tarama hızlarında yüksek tarama hızlarına göre daha büyük olduğu bu durum EC sistemleri için verilen kriterlere uygun olduğu görülmüştür (Brown ve Large 1971).

5.1.2 N-[(1E/Z)-1-feniletilden]anilin

N-[(1E/Z)-1-feniletilden]anilin için elde edilen voltamogramlar, N-[(1E/Z)-fenil metilen]anilinde olduğu gibi aynı şartlar ve aynı elektrokimyasal teknikler kullanılarak yapılmış ve aşağıdaki şekillerde verilmiştir. Şekil 4.5’de farklı konsantrasyonlardaki (0,1 M, 0,01 M, 0,001 M) voltamogramlar alınmıştır. N-[(1E/Z)-1-feniletilden]anilin

için alınan voltamogramlarda konsantrasyon arttıkça indirgenme pik potansiyeli değerlerinin daha negatif değerlere kaydığı, pik yükseliğinde çok önemli bir artış olduğu ve pikin yayvanlaştığı görülmüştür. 0,001 M için indirgenme pik potansiyeli; -1,70 V, 0,01M için; -1,85 V ve 0,1M için; -2,25 V olarak kaydedilmiştir. Şekil 4.6'da 0,001 M N-[(1E/Z)-1-feniletilden]anilinin şekil 4.5'de belirlenen tarama aralığında (-1,4 ile -2 V aralığında), farklı tarama hızlarındaki voltamogramları incelenmiş ve tarama hızı arttıkça pik potansiyelinin daha negatif değerlere kaydığı gözlenmiştir.

Elektrokimyasal reaksiyonun yürüyüşünü incelemek için şekil 4.7'deki grafikte görülen doğrunun eğiminin 0,5 den küçük olması indirgenme reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu gösterir (David ve Gosser 1993). Akım fonksiyonunun tarama hızıyla değişim garfiginde (şekil 4.8) tarama hızının artmasıyla akım fonksiyonu değerlerinin azalmasına karşı gelen konkav bir eğri elde edilmesi, elektron aktarımını kimyasal bir reaksiyon izlediğini göstermektedir. Tarama hızının artmasıyla elde edilen voltamogramlardan, pik potansiyelini daha negatif değerlere kaydığı, bu kaymanın düşük tarama hızlarında yüksek tarama hızlarına göre daha büyük olduğu bu durum EC sistemleri için verilen kriterlere uygun olduğu görülmüştür (Brown ve Large 1971).

5.1.3 N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenol

N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenol için elde edilen voltamogramlar, N-[(1E/Z)-fenil metilen]anilinde olduğu gibi aynı şartlar ve aynı elektrokimyasal teknikler kullanılarak yapılmış ve aşağıdaki şekillerde verilmiştir. Şekil 4.9'da farklı konsantrasyonlardaki (0,1 M, 0,01 M, 0,001 M) voltamogramlar alınmıştır. N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenol için alınan voltamogramlarda birbirini takip eden iki pik olduğu gözlenmiş ve konsantrasyon arttıkça indirgenme pik potansiyel değerlerinin daha negatif değerlere kaydığı ve pikin yayvanlaştığı görülmüştür. 0,001 M için indirgenme pik potansiyeli; -1,35 V, 0,01 M için; -2,05 V ve 0,1 M için; -2,45 V olarak kaydedilmiştir, pik yükseliğinde çok önemli bir artış olduğu görülmüştür. Şekil 4.10'da 0,001 M N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenolün şekil 4.9'da belirlenen tarama aralığında (0 ile -2,4 V aralığında), farklı tarama hızlarındaki voltamogramları incelenmiştir. Tarama hızı arttıkça indirgenme pik potansiyelinin daha negatif değerlere kaydığı gözlenmiştir.

Elektrokimyasal reaksiyonun yürüyüşünü incelemek için şekil 4.11'deki grafikte görülen doğrunun eğiminin 0,5 den küçük olması indirgenme reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu gösterir (David ve Gosser 1993). Akım fonksiyonun tarama hızıyla değişim garfğinde (şekil 4.12) tarama hızının artmasıyla akım fonksiyonu değerlerinin azalmasına karşı gelen konkav bir eğri elde edilmesi, elektron aktarımını kimyasal bir reaksiyon izlediğini göstermektedir. Aynı şekilde şekil 4.13'de eğimin 0,5'den büyük olması indirgenme reaksiyonunun difüzyon kontrollü olmadığını göstergesidir. Tarama hızının artmasıyla elde edilen voltamogramlardan, pik potansiyelini daha negatif değerlere kaydığı, bu kaymanın düşük tarama hızlarında yüksek tarama hızlarına göre daha büyük olduğu bu durum EC sistemleri için verilen kriterlere uygun olduğu görülmüştür (Brown ve Large 1971).

5.1.4 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenol

2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenol için elde edilen voltamogramlar, N-[(1E/Z)-fenil metilen]anilinde olduğu gibi aynı şartlar ve aynı elektrokimyasal teknikler kullanılarak yapılmış ve aşağıdaki şekillerde verilmiştir. Şekil 4.15'de farklı konsantrasyonlardaki (0,1 M, 0,01 M, 0,001 M) voltamogramlar alınmıştır. 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenol için alınan voltamogramlarda birbirini takip eden iki pik olduğu gözlenmiş ve konsantrasyon arttıkça indirgenme pik potansiyel değerlerinin daha negatif değerlere kaydığı ve pikin yayvanlaştığı görülmüştür. 0,001 M çözelti için alınan voltamogramlarda ikinci pikin belirsizleştiği görülmüştür. Şekil 4.16'da 0,001 M 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenolün şekil 4.15 ile belirlenen tarama aralığında (0 ile - 2,4 V aralığında), farklı tarama hızlarındaki voltamogramları incelenmiştir. Tarama hızı arttıkça indirgenme pik potansiyelinin daha negatif değerlere kaydığı ve ikinci pikin pik yüksekliğinin azaldığı gözlenmiştir.

Elektrokimyasal reaksiyonun yürüyüşünü incelemek için şekil 4.17'deki grafikte görülen doğrunun eğiminin 0,5'den küçük olması indirgenme reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu gösterir (David ve Gosser 1993). Akım fonksiyonun tarama hızıyla değişim garfğinde (şekil 4.18) tarama hızının artmasıyla akım fonksiyonu değerlerinin azalmasına karşı gelen konkav bir eğri elde edilmesi, elektron aktarımını kimyasal bir

reaksiyon izlediğini göstermektedir. Tarama hızının artmasıyla elde edilen voltamogramlardan, pik potansiyelini daha negatif değerlere kaydığı, bu kaymanın düşük tarama hızlarında yüksek tarama hızlarına göre daha büyük olduğu bu durum EC sistemleri için verilen kriterlere uygun olduğu görülmüştür (Brown ve Large 1971).

5.1.5 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanamin

1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanamin için elde edilen voltamogramlar, N-[(1E/Z)-fenil metilen]anilinde olduğu gibi aynı şartlar ve aynı elektrokimyasal teknikler kullanılarak yapılmış ve aşağıdaki şekillerde verilmiştir. Şekil 4.19'da farklı konsantrasyonlardaki (0,1 M, 0,01 M, 0,001 M) voltamogramlar alınmıştır. 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanamin için alınan voltamogramlarda konsantrasyon arttıkça indirgenme pik potansiyel değerlerinin daha negatif değerlere kaydığı, pik yükseliğinde çok önemli bir artış olduğu ve pikin yayvanlaştığı görülmüştür. 0,001 M için indirgenme pik potansiyeli; -1,85 V, 0,01 M için; -1,95 V ve 0,1 M için; -2,3 V olarak kaydedilmiştir.

5.1.6 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletilden]metanamin

1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletilden]metanamin için elde edilen voltamogramlar, N-[(1E/Z)-fenil metilen]anilinde olduğu gibi aynı şartlar ve aynı elektrokimyasal teknikler kullanılarak yapılmış ve aşağıdaki şekillerde verilmiştir. Şekil 4.20'de farklı konsantrasyonlardaki (0,1 M, 0,01 M, 0,001 M) voltamogramlar alınmıştır. 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletilden]metanamin için alınan voltamogramlarda birbirini takip eden iki pik ve dönüşte de bir pik olduğu gözlenmiş ve konsantrasyon arttıkça indirgenme pik potansiyel değerlerinin daha negatif değerlere kaydığı, pik yükseliğinde çok önemli bir artış olduğu görülmüştür, ayrıca konsantrasyon arttıkça ikinci pikin belirsizleştiği kaydedilmiştir. Şekil 4.21'de 0,001 M 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletilden]metanaminin şekil 4.20'de belirlenen tarama aralığında (0 ile -2,7 V aralığında), farklı tarama hızlarındaki voltamogramları incelenmiştir. Tarama hızı arttıkça indirgenme pik potansiyelinin daha negatif değerlere kaydığı ve ikinci pikin pik yüksekliğinin azaldığı gözlenmiştir.

İncelenen molekülün elektrot kinetiğini incelemek için akımın ve akım fonksiyonunun tarama hızıyla değişimi grafikleri çizilmiştir.

Elektrokimyasal reaksiyonun yürüyüşünü incelemek için şekil 4.22'deki grafikte görülen doğrunun eğiminin 0,5'den küçük olması indirgenme reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu gösterir (David ve Gosser 1993). Akım fonksiyonunun tarama hızıyla değişim garfğinde (şekil 4.23) tarama hızının artmasıyla akım fonksiyonu değerlerinin azalmasına karşı gelen konkav bir eğri elde edilmesi, elektron aktarımını kimyasal bir reaksiyon izlediğini göstermektedir. Tarama hızının artmasıyla elde edilen voltamogramlardan, pik potansiyelini daha negatif değerlere kaydığı, bu kaymanın düşük tarama hızlarında yüksek tarama hızlarına göre daha büyük olduğu bu durum EC sistemleri için verilen kriterlere uygun olduğu görülmüştür (Brown ve Large 1971).

5.1.7 2-[(E/Z)-(benzilimino)metil]fenol

2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenol için elde edilen voltamogramlar, N-[(1E/Z)-fenil metilen]anilinde olduğu gibi aynı şartlar ve aynı elektrokimyasal teknikler kullanılarak yapılmış ve aşağıdaki şekillerde verilmiştir. Şekil 4.24'de farklı konsantrasyonlardaki (0,1 M, 0,01 M, 0,001 M) voltamogramlar alınmıştır ve konsantrasyon arttıkça indirgenme pik potansiyel değerlerinin daha negatif değerlere kaydığı, pik yükseliğinde çok önemli bir artış olduğu görülmüştür. Şekil 4.25'de 0,001 M 2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenol şekil 4.24'de belirlenen tarama aralığında (0 ile -2 V aralığında), farklı tarama hızlarındaki voltamogramları incelenmiştir. Tarama hızı arttıkça indirgenme pik potansiyelinin daha negatif değerlere kaydığı gözlenmiştir. İncelenen molekülün elektrot kinetiğini incelemek için akımın ve akım fonksiyonunun tarama hızıyla değişimi grafikleri çizilmiştir.

Elektrokimyasal reaksiyonun yürüyüşünü incelemek için şekil 4.26'deki grafikte görülen doğrunun eğiminin 0,5'den küçük olması indirgenme reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu gösterir (David ve Gosser 1993). Akım fonksiyonunun tarama hızıyla değişim garfğinde (şekil 4.27) tarama hızının artmasıyla akım fonksiyonu değerlerinin azalmasına karşı gelen konkav bir eğri elde edilmesi, elektron aktarımını kimyasal bir

reaksiyon izlediğini göstermektedir. Tarama hızının artmasıyla elde edilen voltamogramlardan, pik potansiyelini daha negatif değerlere kaydığı, bu kaymanın düşük tarama hızlarında yüksek tarama hızlarına göre daha büyük olduğu bu durum EC sistemleri için verilen kriterlere uygun olduğu görülmüştür (Brown ve Large 1971).

5.2 Döner Disk Elektrot Sonuçları

5.2.1 N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin

N-[(1E/Z)-fenilmetilen]aniline ait döner disk elektrot çalışmalarına ait sonuçlar aşağıda gösterilmiştir. Döner disk camısı karbon elektrot üzerinden yapılan çalışmalarda, 0 ile -2,0 V potansiyel aralığında 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde kaydedilen voltamogramlar verilmiştir. 0,001 M N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin farklı dönme hızlarındaki döner disk elektrot sonuçları şekil 4.28’de verilmiştir. Şekil 4.28’de dönme hızı arttıkça eğrinin yüksekliğinin arttığı ve pikin yayvanlaştığı görülmektedir. Eğrinin yüksekliği akım ile orantılıdır, $i/\omega^{1/2}$ transfer edilen elektron sayısı ile orantılı olduğundan dönme hızı arttıkça transfer edilen elektron sayısı azalır (Çizelge 4.3).

Şekil 4.30’da verilen grafiğe göre akım fonksiyonu dönme hızıyla azalmaktadır. Bu sonuç, elektron aktarım tepkimesinin tersinmez olduğunu ve bunu tersinmez ve hızlı bir kimyasal tepkimenin izlediğini göstermektedir (Nicholson ve Shain 1964).

5.2.2 N-[(1E/Z)-1-feniletilden]anilin

N-[(1E/Z)-1-feniletilden]aniline ait döner disk elektrot çalışmalarına ait sonuçlar döner disk camısı karbon elektrot üzerinden yapılan çalışmalarda, 0 ile -2,0 V potansiyel aralığında 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde kaydedilen voltamogramlar, dönme hızı arttıkça eğrinin yüksekliğinin arttığı ve yayvanlaştığı gösterilmiştir. Eğrinin yüksekliği akım ile orantılıdır, $i/\omega^{1/2}$ transfer edilen elektron sayısı ile orantılı olduğundan dönme hızı arttıkça transfer edilen elektron sayısı azalır.

Şekil 4.33'de verilen grafiğe göre akım fonksiyonu dönme hızıyla azalmaktadır. Bu sonuç, elektron aktarım tepkimesinin tersinmez olduğunu ve bunu tersinmez ve hızlı bir kimyasal tepkime nin izlediğini göstermektedir (Nicholson ve Shain 1964).

5.2.3 N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenol

N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenole ait döner disk elektrot çalışmalarına ait sonuçlar aşağıda gösterilmiştir. Döner disk camısı karbon elektrot üzerinden yapılan çalışmalarda, 0 ile -2,0 V potansiyel aralığında 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde kaydedilen voltamogramlar verilmiştir. 0,001M N-[(E/Z)-(feniliminometil)] fenolün farklı dönme hızlarındaki [100, 200, 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 (rpm)] döner disk elektrot sonuçları şekil 4.34'de verilmiştir. Şekil 4.34'de dönme hızı arttıkça eğrinin yüksekliğinin arttığı ve pikin yayvanlaştığı görülmektedir. Eğrinin yüksekliği akım ile orantılıdır, $i/\omega^{1/2}$ transfer edilen elektron sayısı ile orantılı olduğundan dönme hızı arttıkça tranfer edilen elektron sayısı azalır.

Şekil 4.36'da verilen grafiğe göre akım fonksiyonu dönme hızıyla azalmaktadır. Bu sonuç, elektron aktarım tepkimesinin tersinmez olduğunu ve bunu tersinmez ve hızlı bir kimyasal tepkime nin izlediğini göstermektedir (Nicholson ve Shain 1964).

5.2.4 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenol

2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenole ait döner disk elektrot çalışmalarına ait sonuçlar aşağıda gösterilmiştir. Döner disk camısı karbon elektrot üzerinden yapılan çalışmalarda, 0 ile -2,0 V potansiyel aralığında 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde kaydedilen voltamogramlar aşağıdaki şekilde verilmiştir. 0,001M 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenolün farklı dönme hızlarındaki [100, 200, 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 (rpm)] döner disk elektrot sonuçları şekil 4.37'de verilmiştir. Şekil 4.37'de dönme hızı arttıkça eğrinin yüksekliğinin arttığı ve pikin yayvanlaştığı görülmektedir. Eğrinin yüksekliği akım ile orantılıdır, $i/\omega^{1/2}$ transfer edilen elektron sayısı ile orantılı olduğundan dönme hızı arttıkça tranfer edilen elektron sayısı azalır.

Şekil 4.39’da verilen grafiğe göre akım fonksiyonu dönme hızıyla azalmaktadır. Bu sonuç, elektron aktarım tepkimesinin tersinmez olduğunu ve bunu tersinmez ve hızlı bir kimyasal tepkime nin izlediğini göstermektedir (Nicholson ve Shain 1964).

5.2.5 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanamin

1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanamine ait döner disk elektrot çalışmalarına ait sonuçlar aşağıda gösterilmiştir. Döner disk camısı karbon elektrot üzerinden yapılan çalışmalarda, 0 ile -2,0 V potansiyel aralığında 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde kaydedilen voltamogramlar verilmiştir. 0,001 M 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanaminin farklı dönme hızlarındaki [100, 200, 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 (rpm)] döner disk elektrot sonuçları şekil 4.40’da verilmiştir. Şekil 4.40’da dönme hızı arttıkça eğrinin yüksekliğinin arttığı ve pikin yayvanlaştığı görülmektedir. Eğrinin yüksekliği akım ile orantılıdır, $i/\omega^{1/2}$ transfer edilen elektron sayısı ile orantılı olduğundan dönme hızı arttıkça tranfer edilen elektron sayısı azalır.

Şekil 4.42’de verilen grafiğe göre akım fonksiyonu dönme hızıyla azalmaktadır. Bu sonuç, elektron aktarım tepkimesinin tersinmez olduğunu ve bunu tersinmez ve hızlı bir kimyasal tepkime nin izlediğini göstermektedir (Nicholson ve Shain 1964).

5.2.6 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletiliden]metanamin

1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletiliden]metanamine ait döner disk elektrot çalışmalarına ait sonuçlar aşağıda gösterilmiştir. Döner disk camısı karbon elektrot üzerinden yapılan çalışmalarda, 0 ile -2,0 V potansiyel aralığında 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde kaydedilen voltamogramlar verilmiştir. 0,001 M 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletiliden]metanaminin farklı dönme hızlarındaki [100, 200, 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 (rpm)] döner disk elektrot sonuçları şekil 4.43’de verilmiştir. Şekil 4.43’de dönme hızı arttıkça eğrinin yüksekliğinin arttığı ve pikin yayvanlaştığı görülmektedir. Eğrinin yüksekliği akım ile orantılıdır, $i/\omega^{1/2}$ transfer edilen elektron sayısı ile orantılı olduğundan dönme hızı arttıkça tranfer edilen elektron sayısı azalır.

Şekil 4.45’de verilen grafiğe göre akım fonksiyonu dönme hızıyla azalmaktadır. Bu sonuç, elektron aktarım tepkimesinin tersinmez olduğunu ve bunu tersinmez ve hızlı bir kimyasal tepkime nin izlediğini göstermektedir (Nicholson ve Shain 1964).

5.2.7 2-[(E/Z)-(benzilimino)metil]fenol

2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenole ait döner disk elektrot çalışmalarına ait sonuçlar aşağıda gösterilmiştir. Döner disk camı karbon elektrot üzerinden yapılan çalışmalarda, 0 ile - 2,0 V potansiyel aralığında 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde kaydedilen voltamogramlar verilmiştir. 0,001 M 2-[(E/Z)-(benzilimino)]fenolünün farklı dönme hızlarındaki [100, 200, 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 (rpm)] döner disk elektrot sonuçları şekil 4.46’da verilmiştir. Şekil 4.46’da dönme hızı arttıkça eğrinin yüksekliğinin arttığı ve pikin yayvanlaştığı görülmektedir. Eğrinin yüksekliği akım ile orantılıdır, $i/\omega^{1/2}$ transfer edilen elektron sayısı ile orantılı olduğundan dönme hızı arttıkça tranfer edilen elektron sayısı azalır.

Şekil 4.48’de verilen grafiğe göre akım fonksiyonu dönme hızıyla azalmaktadır. Bu sonuç, elektron aktarım tepkimesinin tersinmez olduğunu ve bunu tersinmez ve hızlı bir kimyasal tepkime nin izlediğini göstermektedir (Nicholson ve Shain 1964).

5.2.8 N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin, N-[(1E/Z)-1-feniletilden]anilin, N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenol, 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenol, 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanamin, 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletilden]metanamin, 2-[(E/Z)-(benzilimino)metil]fenol

N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin [1], N-[(1E/Z)-1-feniletilden]anilin [2], N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenol [3], 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenol [4], 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanamin [5], 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletilden]metanamin [6] ve 2-[(E/Z)-(benzilimino)metil]fenol [7] ün 1 mM çözeltilerinin, 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO içinde döner disk GC elektrot ile 1000 rpm dönme hızında döner disk toplu voltamogramları Şekil 4.49’da verilmiştir. Akımın yüksekliği tranfer edilen elektron sayısı ile doğru orantılı olduğundan eğri yüksekliklerine bakarak maddelerin elektrokimyasal reaksiyon sırasında transfer ettikleri elektron sayıları kıyaslayalanabilir.

Bu durumda (a) [1], (b) [2], (c) [4], (d) [7], (e) [3], (f) [6], (g) [5] olduğuna göre transfer edilen elektron sayısı $[1] > [2] > [7] > [4] > [5] > [3] > [6]$ şeklinde azalır.

5.3 Kronoamperometri Sonuçları

5.3.1 N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin

Camsı karbon elektrot üzerinden yapılan çalışmalarda, 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren susuz DMSO içinde kaydedilen voltamogram şekil 4.50'de verilmiştir. Buradaki çalışma aralığı 1 mM maddenin indirgendiği pik potansiyeline bağlı olarak belirlenmiştir (-1,2 V; -1,9 V). Bu eğriden elde edilen sonuçlara göre i 'nin $t^{-1/2}$ ye karşı grafiği çizilmiş ve şekil 4.51'de verilmiştir. Bu eğrinin eğimi transfer edilen elektron sayısı ile doğru orantılıdır, bundan faydalanarak her bir madde için transfer edilen elektron sayılarını oranlanmıştır.

5.3.2 N-[(1E/Z)-1-feniletilden]anilin

Camsı karbon elektrot üzerinden yapılan çalışmalarda, 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren susuz DMSO içinde kaydedilen voltamogram şekil 4.52'de verilmiştir. Buradaki çalışma aralığı 1 mM maddenin pik verdiği aralığa bağlı olarak belirlenmiştir (-1,5 V; -2,1 V). Bu eğriden elde edilen sonuçlara göre i 'nin $t^{-1/2}$ ye karşı grafiği çizilmiş ve şekil 4.53'de verilmiştir. Bu eğrinin eğimi transfer edilen elektron sayısı ile doğru orantılıdır, bundan faydalanarak her bir madde için transfer edilen elektron sayılarını oranlanmıştır.

5.3.3 N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenol

Camsı karbon elektrot üzerinden yapılan çalışmalarda, 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren susuz DMSO içinde kaydedilen iki ayrı pike ait voltamogramlar şekil 4.54'de (1. indirgenme piki) ve 4.56'da (2. indirgenme piki) verilmiştir. Buradaki çalışma aralığı 1 mM maddenin indirgenme piki verdiği aralığa bağlı olarak belirlenmiştir. Bu eğrilerden elde edilen sonuçlar ile i 'nin $t^{-1/2}$ ye karşı grafiği çizilmiş ve şekil 4.56 ve 4.57'de verilmiştir. Bu eğrinin eğimi transfer edilen elektron sayısı ile

doğru orantılıdır, bundan faydalanarak her bir madde için transfer edilen elektron sayılarını oranlanmıştır.

5.3.4 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidol]fenol

Camsı karbon elektrot üzerinden yapılan çalışmalarda, 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren susuz DMSO içinde kaydedilen voltamogram Şekil 4.58’de verilmiştir. Buradaki çalışma aralığı 1 mM maddenin indirgenme piki verdiği aralığa bağlı olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre i ’nin $t^{-1/2}$ ye karşı grafiği çizilmiş ve şekil 4.59’da verilmiştir. Bu eğrinin eğimi transfer edilen elektron sayısı ile doğru orantılıdır, bundan faydalanarak her bir madde için transfer edilen elektron sayılarını oranlanmıştır.

5.3.5 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanamin

Camsı karbon elektrot üzerinden yapılan çalışmalarda, 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren susuz DMSO içinde kaydedilen voltamogram şekil 4.60’da verilmiştir. Buradaki çalışma aralığı 1 mM maddenin indirgenme piki verdiği aralığa bağlı olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar ile i ’nin $t^{-1/2}$ ye karşı grafiği çizilmiş ve şekil 4.61’de verilmiştir. Bu eğrinin eğimi transfer edilen elektron sayısı ile doğru orantılıdır, bundan faydalanarak her bir madde için transfer edilen elektron sayılarını oranlanmıştır.

5.3.6 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletilden]metanamin

Camsı karbon elektrot üzerinden yapılan çalışmalarda, 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren susuz DMSO içinde kaydedilen voltamogram şekil 4.62’de verilmiştir. Buradaki çalışma aralığı 1 mM maddenin indirgenme piki verdiği aralığa bağlı olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar ile i ’nin $t^{-1/2}$ ye karşı grafiği çizilmiş ve şekil 4.63’de verilmiştir. Bu eğrinin eğimi transfer edilen elektron sayısı ile doğru orantılıdır, bundan faydalanarak her bir madde için transfer edilen elektron sayılarını oranlanmıştır.

5.3.7 2-[(E/Z)-(benzilimino)metil]fenol

Camsı karbon elektrot üzerinden yapılan çalışmalarda, 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren susuz DMSO içinde kaydedilen voltamogram şekil 4.64'de verilmiştir. Buradaki çalışma aralığı 1 mM maddenin indirgenme piki verdiği aralığa bağlı olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara bağlı olarak i 'nin $t^{-1/2}$ ye karşı grafiği çizilmiş ve şekil 4.65'de verilmiştir. Bu eğrinin eğimi transfer edilen elektron sayısı ile doğru orantılıdır, bundan faydalanarak her bir madde için transfer edilen elektron sayılarını oranlanmıştır.

5.3.8 N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin, N-[(1E/Z)-1-feniletiliden]anilin, N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenol, 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenol, 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanamin, 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletiliden]metanamin, 2-[(E/Z)-(benzilimino)metil]fenol

N-[(1E/Z)-fenilmetilen]anilin [1], N-[(1E/Z)-1-feniletiliden]anilin [2], N-[(E/Z)-(feniliminometil)]fenol [3], 2-[(1E/Z)-N-fenilmetilimidoil]fenol [4], 1-fenil-N-[(1E/Z)-fenilmetilen]metanamin [5], 1-fenil-N-[(1E/Z)-feniletiliden]metanamin [6] ve 2-[(E/Z)-(benzilimino)metil]fenol [7]'ün 1 mM çözeltilerinin, 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren susuz DMSO içinde GC elektrot ile kronoamperometri bulguları ile i 'nin $t^{-1/2}$ ye karşı toplu grafiği şekil 4.66'da verilmiştir. Akımın büyüklüğü transfer edilen elektron sayısı ile doğru orantılı olduğundan eğim büyüklüklerine bakarak maddelerin elektrokimyasal reaksiyon sırasında transfer ettikleri elektron sayıları kıyaslanabilir. Bu durumda (a) [1], (b) [2], (c) [7], (d) [4], (e) [5], (f) [3], (g) [6] olduğuna göre transfer edilen elektron sayısı $[1] > [2] > [7] > [4] > [5] > [3] > [6]$ şeklinde azalır.

5.4 Ferrosen Sonuçları

Ferrosen için yapılan voltametri çalışmaları 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında gerçekleştirilmiştir. DV çalışmalarında çalışma elektrotu olarak GC, UME'de Pt- micro elektrot ve DDE' de çalışma elektodu olarak GC döner disk elektrot üzerinden yapılmıştır. Ferrosen için yapılan voltametrik çalışmalar sonucunda UME ve CA voltamogramlarından elde edilen sonuçlar doğrultusunda, ferrosen için transfer edilen elektron sayısı bir olarak kabul edilerek, eşitlik (2.7) ve eşitlik (2.8)'de yerine

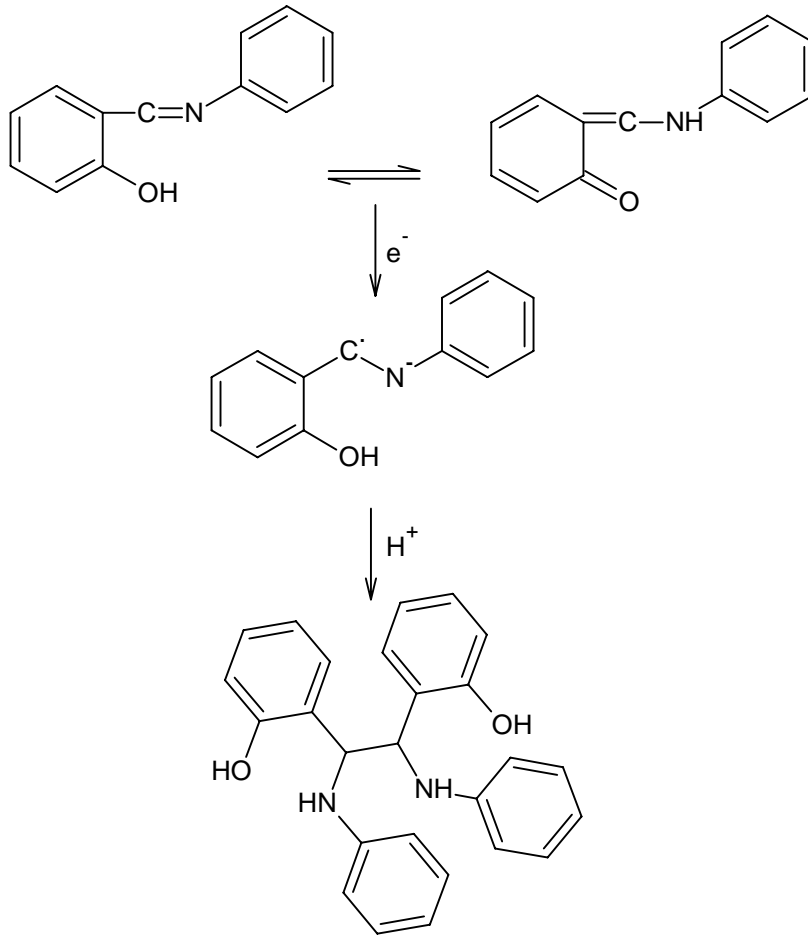
koyularak, difüzyon katsayısı (D_0) ve etkin yüzey alanı (A) hesaplanmıştır. Yapılan hesaplar sonucunda $D_0:4,15 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ve $A:0,0936 \text{ cm}^2$ değerleri elde edilmiştir.

Ferrosen için DDE ile yapılan çalışmalar sonucunda 1000 rpm dönme hızında elde edilen voltamogram doğrultusunda, eşitlik (2.15)'de daha önce hesaplanan D_0 ve A değerleri yerine konularak $v^{-1/6}: 0,51 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

5.5 Genel Sonuçlar

[1], [2], [3] ve [4] numaralı maddelerin indirgenme potansiyellerine baktığımızda [3] numaralı ve [4] numaralı maddelerde $-\text{OH}$ grubundan dolayı hidrojen bağı oluşmaktadır. Burada oluşan hidrojen bağı indirgenmeyi kolaylaştırdığı için [3] numaralı maddenin indirgenme potansiyeli [2] numaralı maddeye göre daha pozitif potansiyellerde gözlenmiştir.

[3] ve [4] numaralı maddelerde yapılan çalışmalarda, yüksek konsantrasyonlarda birbirini takip eden iki indirgenme piki gözlenmiştir. Daha düşük konsantrasyonlarda çalışıldığında [3] numaralı maddede ikinci indirgenme pik gözlenirken, [4] numaralı maddede düşük konsantrasyonlarda oluşan ürünün miktarı önemsenmeyecek kadar az olduğundan ikinci indirgenme piki gözlenmemiştir. [4] numaralı maddenin indirgenme potansiyelinin daha negatif potansiyellerde olması, $-\text{CH}_3$ grubunun elektron salıcı etkisiyle hidrojen bağını daha sağlanlaştırmasıyla açıklanabilir. [3] numaralı maddede yapılan çalışmalarda, ilk pikten sonra birbirini takip eden iki pik olduğu gözlenmiştir. [3] numaralı maddede ara ürün olarak keto yapı oluşmuş ve sonra bunun indirgenmesi gerçekleşmiştir.



Şekil 5.1 [3]'ün indirgenme mekanizması

[7] numaralı maddenin indirgenme potansiyeli incelenen diğer $-OH$ grubu içeren maddelere göre daha negatif olması, aromatik grup ile azot atomu arasında bulunan $-CH_2$ grubunun azot atomu üzerindeki elektronların aromatik halka ile rezonansını engellemesidir. Yapılan voltametrik çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çalışılan bütün bileşiklerle yapılan voltametrik çalışmalar sonucunda, elektrokimyasal reaksiyonun yürüyüşünün difüzyon kontrollü olduğu ve EC mekanizmasına uygun olduğu belirlenmiştir.

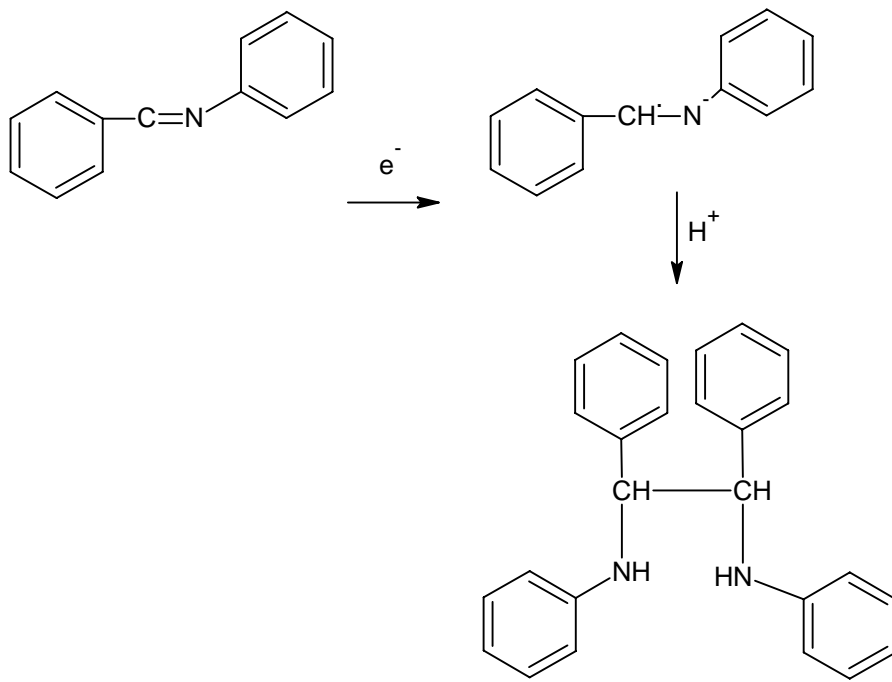
DDE ile yapılan çalışmalar sonuçunda transfer edilen elektron sayıları hesaplanmış ve bütün maddeler için bu sayı 1 kabul edilmiştir. Bu veriler daha önce izelge 4.2’de gösterilmiştir.

DDE’da farklı dönme hızlarında tranfer edilen elektron sayıları hesaplanmış ve izelge 4.3’de hesaplamalar verilmiş ve artan dönme hızıyla aktarılan elektron sayısının azaldığı sonucuna varılmıştır.

DDE ile yapılan çalışmalarda elektron aktarım reaksiyonunun tersinmez olduğunu ve bunu tersinmez ve hızlı bir kimyasal reaksiyonun izlediğini belirlenmiştir.

Bütün bileşikleri için elde edilen CA sonuçlarına göre çizilen i ’nin $t^{-1/2}$ ye karşı toplu grafiğı çizilmiştir. Şekil 4.66’daki bu grafikte aktarılan elektron sayısının eğrinin eğimi ile doğru orantılı olduğu bilinmektedir. Bundan faydalanarak her bir madde için transfer edilen elektron sayılarının kıyaslanmıştır. Bütün bileşikler için aynı deney koşullarında çalışılan CA ve DDE ile elde edilen sonuçlarının birbirini desteklediğı belirlenmiştir.

Transfer edilen elektron sayısının 1 olarak bulunmasıyla, oluşan ürünün dimerleşme ürünü olacağı düşünülmüştür ve bütün maddeler için ortak bir dimerleşme mekanizması önerilmiş ve şekil 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.2 Dimerleşme mekanizması

KAYNAKLAR

- Abbaspour, A. Esmaeilbeig, AR. and Jarrahpour, AA. 2002 “Aluminium(III)-selective electrode based on a newly synthesized tetradentate Schiff base” *Talanta*, vol. 58(2), pp. 397-403.
- Abu Zuhri, A. Z. Maher, A. and Jamal, S. 1988. Polarographic behaviour of salicylaldehyde 2-pyridylhydrazone and its copper(II) complex., *Mikrochimica Acta*, vol. 2(4-6), pp. 153-61.
- Agrawal Y.K. Talati, D. Shah, M. D. Desai, M. N. Shah N. K. 2004, Schiff bases of ethylenediamine as corrosion inhibitors of zinc in sulphuric acid, *Corrosion Science*, vol. 46(3), pp. 633-651.
- Agrawal V.K. Bano S, Supuran, C.T, Khadikar P.V. 2004, QSAR study on carbonic anhydrase inhibitors: aromatic/heterocyclic sulfonamides containing 8-quinoline-sulfonyl moieties, with topical activity as antiglaucoma agents. *Eur J Med Chem*. vol. 39, pp. 593–600.
- Andrieux, C. P. Saveant, J. M. 1971. *Electroanal. Chem. Soc.* vol. 82, pp. 1773.
- Atakol, O. 1986 Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, pp. 9-12, Ankara.
- Azevedo, F. Freire, C. B. De Castro. 2002. Reductive electrochemical study of Ni(II) complexes with Ni₂O₂ Schiff base complexes. *Polyhedron*, 21, 1695-1705.
- Bard, A., J. and Faulkner, L., R., 2001. *Electrochemical Methods*, John Wiley and Sons. Inc.
- Bass, M. V. Freire, C. B. De Castro. Christensen, P. A. Hillmann, A. R. 2001. Spectroelectrochemical Characterisation of poly [Ni(salt-Me)]-modified

- Elektrodes. Chem. Eur. J. vol.7, pp. 139, 149.
- Beyer, H. 1980. Lehrbuch der Organischen Chemie, S. Hirzel Verlag, 18. Auflage, pp. 174-177, Stuttgart.
- Beyer, H. 1980. Lehrbuch der Organischen Chemie, S. Hirzel Verlag, 18. Auflage, pp. 16-17, Stuttgart.
- Birbiçer, N. 1988 Suda Çözünebilir Boyar Maddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Boyar Madde Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi. Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Blower, P. J. 1998, Small Coordination complexes as radiopharmaceuticals for cancer targeting. Transition Met. Chem, 23, 109,112.
- Brown, W. H. 1995. Organic Chemistry. Saunders College Publishing, pp. 674-675.
- Casaszar, J., Morray, J. and Herczeg, O., Acta Phys. Chem. 1985, vol. 31, pp. 717.
- Chen, M., Fang, H. and Wang, X. 1989. Fenxi Huaxue, 1990. 17(12), 1103-105, (Ch), C.A., 113:125552q.
- Daldal, S. 2010. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, pp. 1, 10-13.
- Delgado, M., Gustowski, D. A., Yoo, H. K., Gatto, V. J., Gokel, G. W., and Echegoyen, L., 1988. Contrasting one- and two-cation binding behavior in syn- and anti- Anthraquinone bibracchial podand mono- and dianions assessed by cyclic voltammetry and electron paramagnetic resonance spectroscopy, J. Am.Chem. Soc., vol. 110, pp. 119-124.

- Desai M.N., Desai M.B., Shah C.B. and Desai S.M. 1986. "Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions", *Corrosion Science*, vol. 26(10), pp. 827-837.
- Dmitrieva, V.N., Kononenko, L.V. and Bezuglyi, V.D. *Teor. Eksp. Khim.* 1965, pp. 1, 456.
- Ding, K. Wang, Q. Jia, Z. Tion, N. Tong, R. Wang, X. Shabo, H. 2002. Electrochemical study of Schiff bases by means of self assembled monolayers. *J. Chinese Chem. Soc.* pp. 49, 185-190
- Dube, C. E. Workie, B. Kounaves, S. P. Robbat, Jr., A. Aksu M. L. 1995. Electrodeposition of Metal Alloy and Mixed Oxide films using a single-precursor tetranuclear copper-nikel complex. *J. Electrochemical Soc., Dalton Trans.* pp. 1739- 1741.
- Fleischmann, M. and Pletcher, D. 1973. Physical Parameters For the Control of Organic Electrode Processes. *Advances in Physical Organic Chemistry*, vol.10, Academic Pres, NewYork.
- Fernandez G, J. M. Duran, F. A. L. Ortega , S. H. Vidales, V. G. Ruvalcoba, N. M. Martinez, M. A. 2002. The structure and cyclic voltammetry of three copper(II) complexes., *J. Mol. Structure*, vol. 612, pp. 69-79
- Freire, C. B. De Castro. 1998. EPR Chracterisation of Ni(II) complexes with Ni₂O₂ Schif bases. *Polyhedron*, vol. 17, pp. 4227-4235.
- Fry, A. J. and Reed, R. G., 1969. The Electrochemical Reduction of Imines in Dimethylformamide, *J. of Amer. Chem. Soc.* 91: 23, pp. 6448-6451.

- Gaber, M., Issaf, R.M., Aly, A. and Ayad, M. I., 1989. Studies of Ti(IV) and Zr(IV) chelates with N_2O_2 ; schiff bases of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde with aromatic diamines, *Thermochimica Acta*, pp. 155, 309-316.
- Gil, E. P., Blazquez, L. C., Carra, R. M. and Misiego, A. S., 1993. Polarographic Behaviour of 8-chlorotheophylline and its Determination in Dossage Forms, *Electroanalysis*, vol. 5, pp. 343.
- Gupta, A.K., Sindal, R.S., A 2009. Comparative study of electrochemical reduction of isatin and its synthesized Schiff bases at HDME, *Indian Academy of Sciences*, 121(3), pp. 347-351.
- Hackman, M. R., Brooks, M. A., and de Silva, J. A. F., 1974. Determination of chlordiazepoxide hydrochlorid and its major metabolites in plasma by differential puls polarography, *Anal. Chem.*, 46(8), pp. 1075-1082.
- Heydari, A., Arefi, A., And Esfandyari, M., 2007. *J.Mol.Cataly. A:Chemical* 274, pp. 169-172
- Heydari, A., Khashar, S., And Esfandyari, M., And Mahmood, T. 2007. *Tetrahedron*, vol. 63, pp. 3363-3366.
- Huili, C. and Chand, T.C., 1990. Studies on the thermotropic liquid crystalline polymer. Part I., *J. Polym. Sci.* vol. 28, pp. 3625-3638.
- Huili, C. and Chand, T.C., 1991. Studies on the thermotropic liquid crystalline polymer. Part II., *Eur. Polym. J.* vol. 27(1), pp. 35-39.
- Isse, A. A., Abdurrahman, A. M. and Vianello, E., 1997. Role of proton transfer in the electrochemical reduction mechanism of salicylideneaniline, *J. of Electroanal. Chem.* vol. 431, pp. 249-255.

- Isse, A. A., Gennaro, A. and Vianello, E., 1997. Electrochemical reduction of Schiff base ligands H₂salen and H₂salopen, *Electrochimica Acta*, vol. 42(13-14), pp. 2065-2071.
- Kale, C. 2004. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, pp. 1, 4,5.
- Koch, R., W. and Dessy, R.E. 1982. Electrochemical Reduction of Di-Schiff bases Synthesis of Piperazines, Indoloindoles, Diazepins, and Diazocines, *J. Org. Chem.* pp. 47, 23, 1452-1459.
- Kononenko, L.V., Bezuglyi, V.D. and Dmitrieva, V.N. 1968. Mechanism of reduction of the azomethine group in aromatic Schiff bases at a dropping mercury electrode, *Zhurnal Obshchei Khimii*, vol. 38 (10), pp. 2135-9.
- Kuder, James E. Gibson, Harry W. Darlene Wychick. 1975. electrochemical Characterization of Salicylaldehyde anils. *J. Org. Chem.* ,40, 875-879
- Kuduk, J. and Trynda, L. 1994. Impact of K₂PtCl₆ on the structure of human serum albumin and its binding ability of heme and bilirubin, *J. of Inorg. Biochem.*, pp. 53, 4, 249-260.
- Losada, J., Del Paso, I., Beyer, L. 2001. Electrochemical and spectroelectrochemical properties of copper (II) Schiff base complexes, *Inorganica Chimica Acta*, 321, 107-115.
- Lund, H. Baizer, M. M. 1980. *Organic Electrochemistry*. Marcel Dekker Inc. pp. 465-482.
- Lund, H., *Acta Chem. Scand.* 1959. vol. 13, pp. 249.

- Madhava, A. S., Ramachandraiah, G. and Vyas, D. N. 1992. Studies on electrode kinetics of Schiff bases in aqueous and DMF media, Indian Journal of Chemistry, v o l . 31A(12), pp. 947-50.
- Malachuk, P. A., Marcoux, L. S. ve Adams, R. N. 1966. Homogeneous Chemical Kinetic With the Rotating Disk Electrode. J. Phy. Chem. 70, 4068-4070.
- Marrec, P., Fabre, B. and Simonet, J. 1997. Electrochemical and spectroscopic properties of new functionalized polythiophenes electroformed from the oxidation of dithienyls linked by long chain polyether spacers, J. Electroanal. Chem. 437, 245-253.
- Martinez, M. A. Aquilar. R. S. Ruvacaba, N. M. Rosado, R. C. Vazquez, A. N. Vidales, V. G. Dehesa, A. Z. Toscano, R. A. Ortega, S. H. Fernandez, J. M. 2001. Synthesis, crystal structures, spectroscopic and electrochemical properties of homologous series of copper(II) complexes. J. C. S. Dalton Trans. pp. 2346-2352.
- Matsuoka, M., Imaji, T., Shirakura, T. and Sugimoto, N. 1967. Chem. Abs, 70, 2517v.
- Matsuoka, M., Imaji, T., Shirakura, T. and Sugimoto, N. 1967. Chem. Abs, 36, pp. 369-372.
- Murali, S. R., Swamy, B. E. and Sherigara, B. S., 2002. Electrochemical investigation of benzyldeneaniline and substituted benzyldeneaniline Schiff's bases at glassy carbon electrode, Bulletin of Electrochemistry, 18, (9), 385-390.
- Nicholson, R. S. and Shain, I., 1964. Theory of stationary electrode polarography, Anal. Chem., 36(4), 706-724.

- Oskay, E. 1990. Organik Kimya, Hacettepe Üniversitesi Yayınları., A-42, 243, Ankara.
- Panfilov, A. V., Markovich, Yu. D., Ivashev, I., Zhironov, A. A., Eleev, A.F., Kurochkin, V.K., Kirsanov, A.T. and Nazarov, G.V., 2000. Pharmaceutical Chemistry Journal, 34(2), 32-33.
- Paspaleev, E. and Pavlova, A., C. R. Acad. Bulg. Sci.1965. vol. 18, pp. 533.
- Pfeiffer, P., Hesso, T., Pfitzner, H., School, W. and Thielert, H., 1937. Innere Komplexalze der Aldimin-und Azoreihe, 149, 217-296.
- Pienemann, T. and Schafer, H.J. 1987. Synthesis, pp. 1005-1007.
- Rahmouni, N. T. Sid, S. D. Chenah, N. Baitich, D. B. 1999. Synthesis, characterization and, elektrochemical behaviour, manganese and copper complexes, with tetradentate Schiff base ligands. Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem. vol. 29, pp. 979-994.
- Roger H. Koch, D. J. Van Harlingen, and Clarke, J. 1982. Measurements of quantum noise in resistively shunted Josephson junctions. Phys. Rev. B 26.
- Rao, T.V.D., Veerabhadram, G. and Sastry, K.S. 2000. J. Indian Chem. Soc. 77, 410.
- Reddy, K.H., and Lingappa, Y. 1994. Synthesis and characterization of copper(II) complexes of physiologically active tridentate Schiff bases, Ind. J Chem., vol. A(33), pp. 919-923.
- Reddy, P.S., Kanjilal, S., Sunitha, S. and Blackburn, D.J. 2007. Tetrahedron letters, vol. 48, pp. 8807-8810
- Salman, S. R., Farrant, R.D. and Lindon, J.C. 1991. Studies of tautomerism in 2-hydroxy naphthaldehyde Schiff bases by multinuclear magnetic resonance,

Spectroscopy Letters, vol. 24(9), pp. 1071-1078.

Samide, M. J. Peters, D. G. 1998. Electrochemical reduction of copper(II) solen and carbon cathodes in DMF. J. Electrochem. Chemistry. 443, pp. 95-102.

Santos, I. C. Boas, M. V. Piedae, M. F. M. Freire, C. Duarte, M. J. B. de Castro.2000. electrochemical and X-Ray studies of Ni(II) Schiff base complexes derived from salicylaldehyd. Polyhedron, 19, 655-664.

Schiff, H. 1869. Liebigs Annlen der Chemie, pp. 150,197.

Scott, J.M.V. and Jura, W.H., Can. J. Chem. 1967. vol. 45, pp. 2375.

Serin, S., 1980, 1,3-difenil-2-to-,5-bis(hidroksimino)-1,2,4,5-tetrahidroimidazol eldesi, geometrik izomerleri ve geçiş metalleri ile kompleks formasyonları, Doktora tezi, K.T.Ü. Fen Bil. Enst. Trabzon.

Skoog W., Holler W. 1997. Enstrümantal Analiz İlkeleri.

Solak, A. O., Yılmaz, S. and Kılıç, Z. 1996. Electrochemical Behaviour of a Macrocyclic Diimine Crown Ether: 2,3,11,12-dibenzo-5,9-diaza-4,9(10)-cis-diimino-1,13-dioxacyclopentadecane, J. of Electroanal. Chem. vol. 408, pp. 119-124.

Solomons, T. W. G. 1990. Org. Chem.

Sridevi, C. and Reddy, S. 1991. Electrochemical Behaviour of Nitrofurantoin and Assay of its Formulations, Electroanalysis, 3, (4-5), 435-8.

Weinberg, N.L. 1974. Elektrokimya, Cilt II. A.Ü. Fen Fakültesi Fizikokimya Anabilim Dalı, Ankara.

Yazıcı, A. Karabağ, E. T. 1988. Aminoasitten türeyen Schiff bazlarının metal komplekslerinin araştırılması. İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Bitirme Projesi.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gülşah PAÇAL

Doğum Yeri : Diyarbakır

Doğum Tarihi : 10.12.1984

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise :İzmir Nevvar Salih İş Gören Anadolu Lisesi (2001)

Lisans :Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü
(2007)

Yüksek Lisans :Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı
(2011)