

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FERROSENİLFOSFAZEN TÜREVLERİNİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARI VE YÜZEY ADSORPSİYONLARININ İNCELENMESİ

Gökçe YILMAZ

Selçuk Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL

2008, 81 sayfa

Jüri: Yrd. Doç. Dr. Zafer YAZICIGİL

Prof. Dr. Emine ÖZCAN

Yrd. Doç. Dr. Semahat KÜÇÜKKOLBAŞI

Bazı Ferrosenilfosfazen bileşiklerinin elektrokimyasal davranışları 0.1 M tetrabutylamonyum tetrafloroborat (TBATFB)'ın asetonitrildeki çözeltisinde ve Camısı Karbon (GC) elektrodunda çeşitli elektrokimyasal metotlar ile incelenmiştir. Bu ortamda incelenen bütün moleküllerin difüzyon katsayıları ve aktarılan elektron sayıları ultramikro Camısı Karbon elektrot (GC) kullanılarak hesaplanmıştır. Ferrosenilfosafazen bileşiklerinin 0.1M TBATFB- asetonitril ortamında kalibrasyon grafiği çizilerek kantitatif olarak tayin edilmiştir. Ferrosenilfosafazen bileşiklerinin GC elektrotta indirgenme mekanizmasının tersinir elektron basamağı ile EC mekanizmasına göre yürüdüğü belirlenmiştir. CV deneyleri ile, Ferrosenilfosafazenlerin elektrokimyasal davranışlarındaki değişimler takip edilmiş ve oluşan komplekslerin dönüşümlü voltamogramlarının, Ferrosenilfosafazenlerde ne tür farklılıklar gösterdiği değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ferrosenilfosfazen, Ferrosenilfosfazen Kompleksleri, Camısı Karbon Elektrot, Dönüşümlü Voltametri

ABSTRACT

Master Thesis

THE INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR AND SURFACE ADSORPTION OF FERROCENYLPHOSPHAZANE DERIVATIVE

Gökçe YILMAZ

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

Supervisor: Ass. Prof. Dr. Zafer YAZICIGİL

2008, 81 pages

Jury: Ass. Prof. Dr. Zafer YAZICIGİL

Prof. Dr. Emine ÖZCAN

Ass. Prof. Dr. Semahat KÜÇÜKKOLBAŞI

Electrochemical behaviour of some ferrocenylphosphazanes was investigated by using various electrochemical techniques in 0.1 M tetrabutylammonium tetrafluoroborate (TBATFB) in acetonitrile at Glassy Carbon electrode (GC). In this media, number of electrons transferred and diffusion coefficients of the compounds were estimated by using ultramicro Glassy Carbon electrode (GC). It was also shown that ferrocenylphosphazanes can be determined quantitatively in acetonitrile using a calibration graph. Mechanism of ferrocenylphosphazanes was also examined on GC electrode and, electrochemical reduction of ferrocenylphosphazanes seems to follow an EC mechanism with an reversible electron transfer step. From this CV's, it was concluded that complexation renders the ferrocenylphosphazanes to become more oxidation-resistant compared to the parent molecules.

Key Words: Ferrocenylphosphazane, Ferrocenylphosphazane Complexes, Glassy Carbon Electrode, Cyclic Voltammetry.

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Amacı ve Önemi

Son yıllarda yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre; Ferrosen ve ferrosenyum tuzlarının antitümör aktivite gösterdiği anlaşılmış, buna bağlı olarak da yapılarında ferrosen grubu ihtiva eden biyoaktif yapılar büyük önem kazanmıştır. Bunun nedeni ferrosen grubu bu bileşiklerin sahip oldukları antitümör ve antibiyotik etkileri daha da arttırmasıdır. Dolayısıyla daha etkili antitümör maddelerinin bulunması ve geliştirilmesi kanser gibi hastalıkların tedavisinde yeni umutlar olabilir.

Anorganik, fiziko ve biyokimyacılarca çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon işlemlerinin araştırılması ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerinde cereyan eden elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması gibi analitik olmayan amaçlar için oldukça yaygın bir şekilde kullanılan voltametri tekniği, günümüzde elektrokimya ve malzeme biliminde önemli bir araştırma alanına giriş yapmıştır. Yapılan çalışmalarla gelecek yıllarda biyoteknolojik uygulamalar, analitik ve katalitik amaçlar için şu anda önde gelen konular arasında yerini alan elektrot modifikasyonu; iletken bir yüzeyi belli bir amaç için kimyasal değişikliğe uğratma işlemi olarak tarif edilebilir. Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar ise (CME), iletken substratlar üzerinde elektroaktif tek tabakalı yapılar ve ince filmler olarak düşünülebilir. Özellikle son iki yılda elektrokatalitik reaksiyonlarda ve elektrokimyasal sensör olarak modifiye elektrotlara ilgi artmıştır.

Çalışmamızda Ferrosenilfosfazen türevlerinin elektrokimyasal davranışlarının karakterizasyonları çalışılmıştır. Ferrosenilfosfazenler; ferrosen ve fosfazen gruplarının birleşmesiyle oluşurlar. Ferrosen, siklopentadienin sodyum(veya potasyum hidroksit) metaliyle, oluşan bu bileşiğin de d-metal halojenürleriyle tepkimesinden oluşur. Ferrosen termal olarak çok kararlı bir bileşiktir. Bu kararlılığı onun metal karbon bağı koparmadan, siklopentadienil grupları üzerinden birçok reaksiyon vermesini sağlar.

Ferrosenlerin asimetrik sentezlerdeki yeri ve önemi, birçok ferrosen türevlerinin kiral katalizör olarak oldukça başarılı olmalarıdır. Fosfazenler ise; fosfor ile azot atomu arasında çift bağ bulunduran düz zincirli, halkalı veya polimerik yapıda olabilen bileşiklerdir. Yeni kimyasal fonksiyonlar oluşturmak üzere fonksiyonlaşma reaksiyonlarını yerine getirmeleri, bu substratlarda kendi sanayi üretim proseslerinde herhangi bir modifikasyon yaratmaksızın ek reaksiyona girme olanağı sağlamaları, çok farklı gruplar ile süstitüsyon reaksiyonları verebilmeleri, bağlanan gruplara göre bileşiklerin çok farklı özellikler kazanabilmeleri ve nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları ile bünyelerine organik, organometalik ya da inorganik gruplar bağlanabilmesi fosfazenlerin sayılabilecek önemli özelliklerindedir.

1. 2. Elektroanalitik Teknikler ve Sınıflandırılması

Elektroanalitik Kimya, analit çözeltisi bir elektrokimyasal hücrenin parçası olduğunda çözeltinin elektrokimyasal özelliklerine dayanan bir grup kantitatif analitik yöntemi kapsar. Elektrokimyasal teknikler, elektrot-çözelti sistemine bir elektriksel etki yapılarak sistemin verdiği cevabın ölçülmesi temeline dayanmaktadır. Daha çok akım olarak ortaya çıkan bu cevap, sistemin özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Bir elektrokimyasal tekniğin adına bakılarak sistemin verdiği cevabın türü ve elektriksel etki tam olarak anlaşılmayabilir. Hemen hemen bütün elektrokimyasal tekniklerde potansiyel, akım ve zaman parametreleri bulunur ve tekniğin adında bu parametrelere yer verilir. Örneğin; voltametri, kronokulometri, kronoamperometri gibi adlandırmalarda sırasıyla potansiyel-akım, zaman-yük ve zaman-akım parametrelerinden kullanılacak teknik hakkında kabaca bilgi edinilebilir.

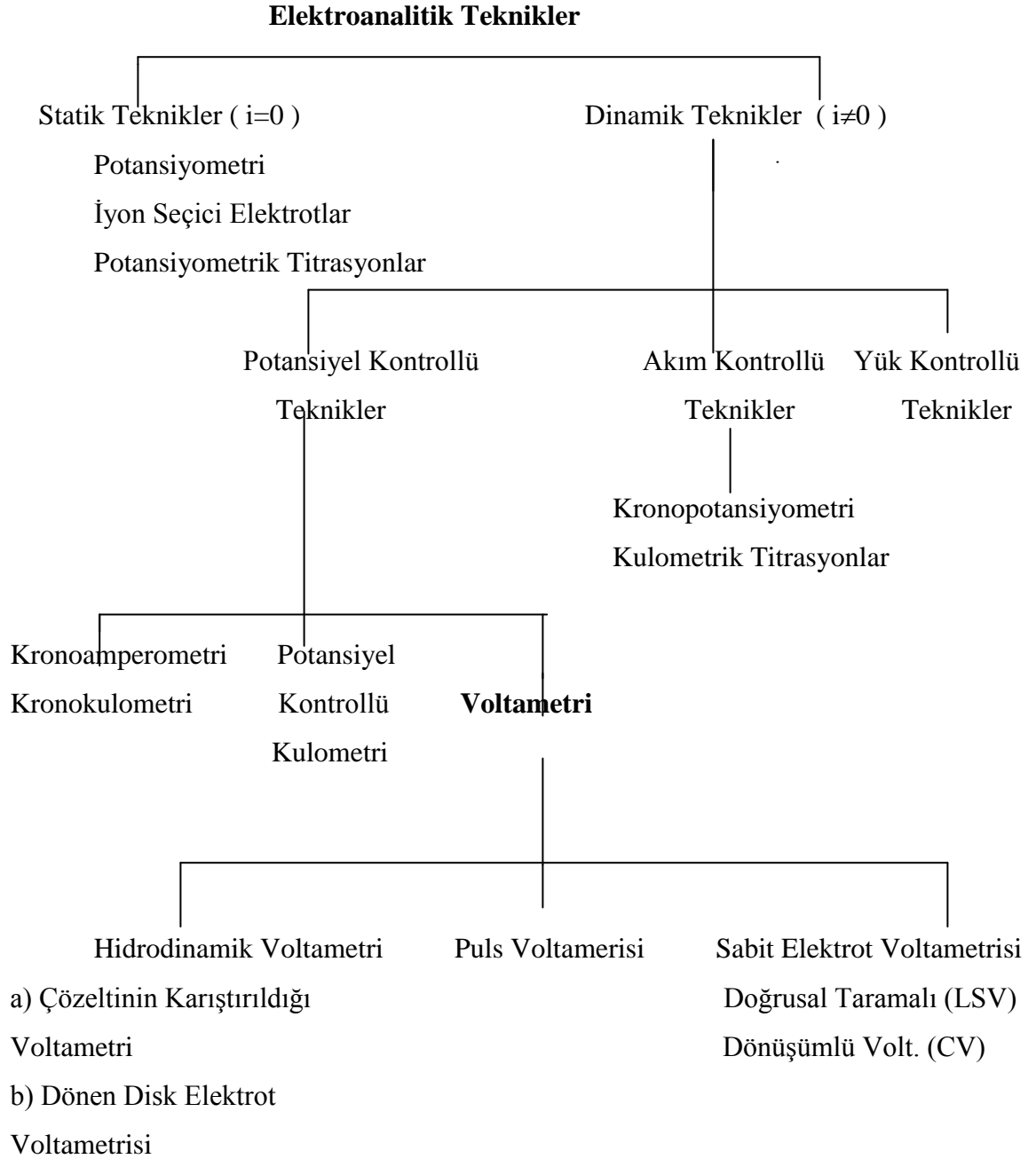
Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılmasında kullanılan çok çeşitli metotlar vardır. En yaygın sınıflandırma Şekil 1. 1.' de şema halinde verilmiştir. Şemadan görüldüğü gibi elektroanalitik metotlar, genelde net akımın sıfır olduğu denge durumundaki statik metotlar ve denge durumundan uzakta net akımın gözlemlendiği dinamik metotlar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Tekniklerin büyük bir kısmı potansiyel kontrollü veya akım kontrollüdür. Potansiyel ve akımın kontrol edildiği

tekniklerde bu parametreler büyük genlikli veya küçük genlikli olarak uygulanır. Büyük genlikli tekniklerin kullanımı diğer tekniklere göre daha yaygındır.

Bir voltametrik metotta çalışma elektrodu eğer damlayan civa elektrot ise bu metot polarografi adını almaktadır. Eğer asılı duran civa damlası veya bir katı elektrot kullanılırsa bu metoda sabit elektrot voltametrisi denir.

Dönüşümlü voltametrizde (CV) asılı duran civa elektrodu veya başka bir katı elektroda uygulanan potansiyel kontrol edilmekte ve hücreden küçük bir akım geçmektedir. Bu nedenle dönüşümlü voltametri, bir potansiyel kontrollü sabit elektrot voltametri metodudur. Akım kontrol edildiği için kronopotansiyometri metodu akım kontrollü elektroanalitik metotlar grubuna girmektedir.

İyon seçici elektrotların kullanıldığı metotlar akımın sıfır olduğu statik elektroanalitik metotlardır. Dinamik teknikler grubunda yer alan elektroanalitik teknikler; elektrot reaksiyonlarının mekanizmalarının belirlenmesinde, kinetiklerinin incelenmesinde ve maddelerin miktar tayinlerinin yapılmasında kullanılmaktadır.



Şekil 1. 1. Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması

1. 2. 1. Voltametrik Metotlar

Elektroanalitik metotların hepsinde elektrot-çözelti sistemine elektriksel etki yapılarak sistemin verdiği cevap ölçülür. Bu cevap sistemin özellikleri hakkında bilgi verir. Genel olarak bütün elektrokimyasal tekniklerde akım, potansiyel ve zaman parametreleri bulunur ve bu parametreler tekniğin adını belirler. Mesela, voltametri, kronoamperometri ve kronokulometri gibi tekniklerde sırası ile potansiyel-akım, zaman-akım ve zaman-yük parametreleri arasındaki ilişki anlatılmaktadır.

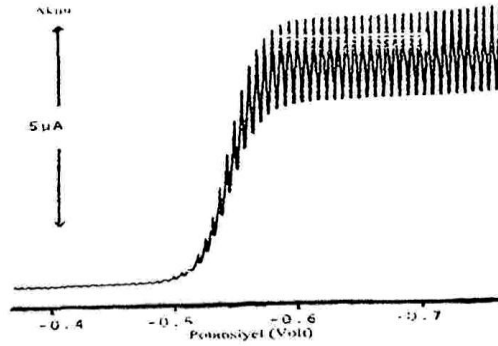
Elektroanalitik metotlar genel olarak net akımın sıfır olduğu denge durumundaki statik metotlar ve denge durumundan uzakta net akımın gözlemlendiği dinamik metotlar olmak üzere ikiye ayrılır. Elektroanalitik tekniklerin çok büyük bir kısmı net akımın sıfır olmadığı dinamik metotlardır ve bunlar da potansiyel kontrollü veya akım kontrollüdür.

Akım kontrollü teknikler kronopotansiyometri ve kulometrik titrasyonlar olmak üzere iki kısımda incelenir. İyon seçici elektrotların kullanıldığı metotlar akımın sıfır olduğu statik elektroanalitik metotlardır.

Voltametrizde deneyler üçlü elektrot sisteminde gerçekleştirilmektedir. Üç elektrottan birisi zamanla potansiyeli değiştirilen indikatör elektrot veya çalışma elektrodudur. Voltametrizde indikatör elektrot olarak, civa, platin, altın, paladyum, karbon elektrot (grafit, karbon pasta elektrot, camsi karbon, karbon cloth elektrot) gibi elektrotlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrot sistemindeki ikinci elektrot, potansiyeli deney süresince sabit kalan referans elektrotudur. Referans elektrot genellikle Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrotudur. Elektrot sistemindeki üçüncü elektrot ise karşıt veya yardımcı elektrotudur. Karşıt elektrot olarak ise genellikle Pt tel kullanılır.

Voltametrizde akım, çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucunda oluşur. İndirgenmeden dolayı oluşan akıma katodik akım, yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma ise anodik akım denir.

Voltametrik metotta kullanılan çalışma elektrodu damlayan civa elektrodu (dce) ise metot polarografi adını alır. Bu elektrot 0,05-0,08 mm iç çaplı bir kılcal cam borudan damlayan civadan oluşur. Şekil 1. 2.'de Normal polarografide gözlenen akım–potansiyel eğrisi gösterilmiştir.



Şekil 1. 2. Normal Polarografide gözlenen akım–potansiyel eğrisi

Yukarıdaki polarogramdan görüldüğü gibi belli bir potansiyel değerinden sonra akımın sabit kaldığı bir değere ulaşılır. Bu akıma sınır akımı adı verilir. Elektrot üzerinde henüz reaksiyon olmadığı zaman küçük de olsa gözlenen akıma artık akım denir. Sınır akımı ile artık akım arasındaki yükseklik dalga yüksekliğidir. Dalga yüksekliği elektroaktif maddenin konsantrasyonunun artması ile doğrusal olarak artar. Bu özellik nedeniyle polarografi kantitatif tayinlerde kullanılabilir.

Difüzyon Kontrollü Sınır Akımı

Difüzyon kontrollü akım; DCE'ye uygulanan potansiyel, polarogramın sınır akımı bölgesinde ise ve elektron aktarım hızı elektrot yüzeyine gelen elektroaktif maddeyi hemen indirgeyecek veya yükseltmeyecek kadar büyük ise elektrot yüzeyine difüzyonla gelen elektroaktif madde miktarı ile belirlenmektedir. Elektrot yüzeyinde oluşan akım, birim yüzeye gelen madde miktarı ile orantılıdır. Akım, aşağıdaki eşitlikte verilebilir.

$$i = nFAq(0,t)$$

$i_d(0,t)$, elektrodun birim yüzeyine t anında gelen madde miktarıdır. Fick kanunları olarak ifade edilen diferansiyel denklemlerin genişleyen küresel elektrot için çözülüp i_d değerinin yukarıdaki, eşitlikte yerine konulmasıyla İlkoviç eşitliği elde edilir:

$$i_d = 0,732nFCD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}$$

Bu eşitlikte terimlerin açıklamaları aşağıdaki gibidir.

i : damla ömrü sonundaki akım. A;

n : aktarılan elektron sayısı (mol e^- /mol);

F : Faraday sabiti (mol/mol e^-);

C : ana çözeltideki elektroaktif madde konsantrasyonu, mol/cm³

D : difüzyon katsayısı, cm²/s

m : cıvanın akış hızı, g/s

t : damla ömrü, s

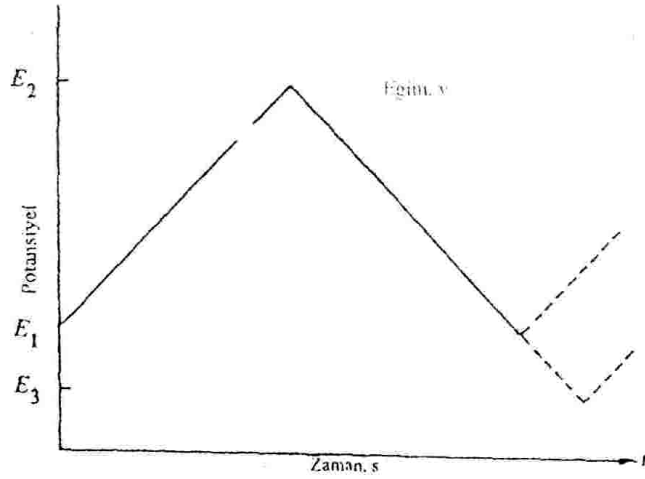
Ortalama akım, damla ömrü sonundaki maksimum akımın 6/7'si kadardır. İlkoviç eşitliği ortalama akım için yazılırsa katsayı değişir ve şu şekilde yazılır.

$$i_d = 0,627nFCD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}$$

1. 2. 1. 1. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri tekniği elektrokimyasal teknikler içinde en yaygın kullanılan teknik olup bu teknikte potansiyel, zamanla doğrusal olarak değiştirilir. potansiyelin zaman ile değişmesi tarama hızı olarak adlandırılır. Uygulanan potansiyelin zamanla değişim grafiği Şekil 1. 3.' de verilmiştir. Potansiyel taraması bir E_1 başlangıç potansiyeli ve E_2 potansiyeli arasında yapılırsa metot doğrusal taramalı voltametri adını alır (LSV). Eğer E_2 potansiyeline ulaşıldıktan sonra aynı tarama hızıyla ilk tarama yönüne

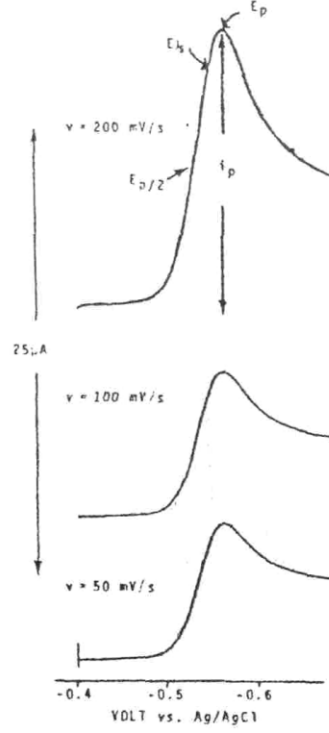
göre ters yönde tarama yapılırsa metodun adı dönüşümlü voltametri olur. Ters taramada potansiyel E_1 'de sonuçlanabileceği gibi farklı bir E_3 potansiyeline de götürülebilir. İleri taramada indirgenme olmuşsa ters taramada yükseltgenme meydana gelir. LSV analitik çalışmalar için uygun bir metottur. Fakat elektrot mekanizmalarının incelenmesinde, adsorpsiyon olayının araştırılmasında ve kinetik çalışmalarda CV tekniği daha çok kullanılmaktadır.



Şekil 1. 3. Doğrusal taramalı ve dönüşümlü voltametri tekniklerinde potansiyel taramasının zamanla değişimi

Elektroda hızlı bir potansiyel taraması uygulandığı zaman potansiyel, standart indirgenme potansiyeli değerine yaklaşınca madde indirgenmeye başlar. Potansiyel negatifleştikçe elektrot yüzeyindeki maddenin indirgenme hızı ve buna bağlı olarak da akım artmaktadır. İndirgenme hızı yeterince büyükse akımı, elektrot yüzeyine difüzyonla gelen madde miktarı kontrol etmektedir. Zamanla difüzyon tabakası kalınlaşacağından difüzyon hızı azalır ve akım da azalmaya başlar. Bu açıklamalar asılı duran cıva elektrotta alınan doğrusal taramalı voltamogramın pik şeklinde olacağını göstermektedir (Şekil 1. 4.).

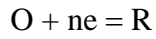
CV'de elde edilen pik akımının büyüklüğü elektroaktif maddenin konsantrasyonu, aktarılan elektron sayısı, elektrot yüzey alanı ve difüzyon katsayısı ile değişmektedir.



Şe kil 1. 4. Doğrusal taramalı voltametri de akım–potansiyel eğrileri ve akımın tarama hızıyla değışimi.

1. 2. 1. 1. 1. Tersinir reaksiyonların dönüşümlü voltamogramı

Elektrot reaksiyonu,

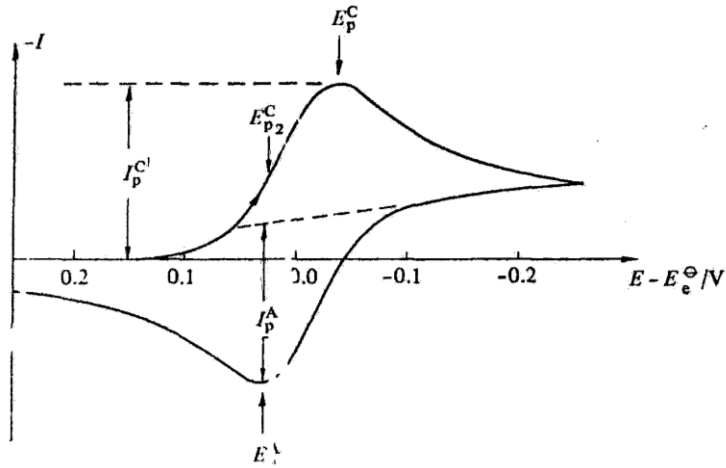


şeklinde ise ve başlangıçta çözeltilde yalnız O maddesi bulunuyor, ayrıca elektron aktarımı dışında herhangi bir kimyasal reaksiyon bulunmuyor ve elektrot yüzeyinde adsorpsiyon olayı meydana gelmiyor ise $i - E$ grafiği pik şeklinde gözlenmektedir ve

tarama hızı arttıkça pik yüksekliği artmaktadır. Dönüşümlü voltametri de akımın maksimum olduğu noktadaki pik potansiyeli E_p olarak adlandırılır.

Potansiyel taraması geriye doğru yapıldığı zaman tarama hızlı ise elektrot yüzeyinde yeteri kadar R bulunacağından E^0 değerinden itibaren daha pozitif potansiyellerde R yükseltgenmeye başlamaktadır. Bu nedenle ters taramada anodik pik oluşacaktır. Ters tarama esnasında E^0 değerine kadar O indirgenmeye yani R oluşmaya devam etmektedir. Ters taramada potansiyel pozitifleştikçe Nernst eşitliğine göre R yüzey konsantrasyonu azalacak ve yeteri kadar pozitif değerlerde sıfıra gitmektedir. Ancak deney sırasında yüzeyde oluşan R, çözülye doğru difüzleneceğinden ters tarama akımı katodik akımdan biraz daha düşük olur.

Tersinir $O + ne = R$ reaksiyonunun CV voltamogramı Şekil 1.5.'de verilmiştir.



Şekil 1. 5. Tersinir bir elektrot reaksiyonunun dönüşümlü voltamogramı

Tersinir bir elektrot reaksiyonunun pik akımı 25°C sıcaklıkta aşağıdaki eşitlikle gösterilmektedir. Bu eşitliğe Randles – Sevcik eşitliği adı verilir.

$$(i_p)_{\text{ter}} = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D_o^{1/2} C_o v^{1/2}$$

Bu eşitlikteki terimlerin anlamları aşağıdaki gibidir;

i_p : Pik akımı, Amper

D_o : O türünün difüzyon katsayısı, cm^2 / s

v : Tarama hızı, V / s

C_o : O türünün ana çözelti konsantrasyonu, mol / cm^3

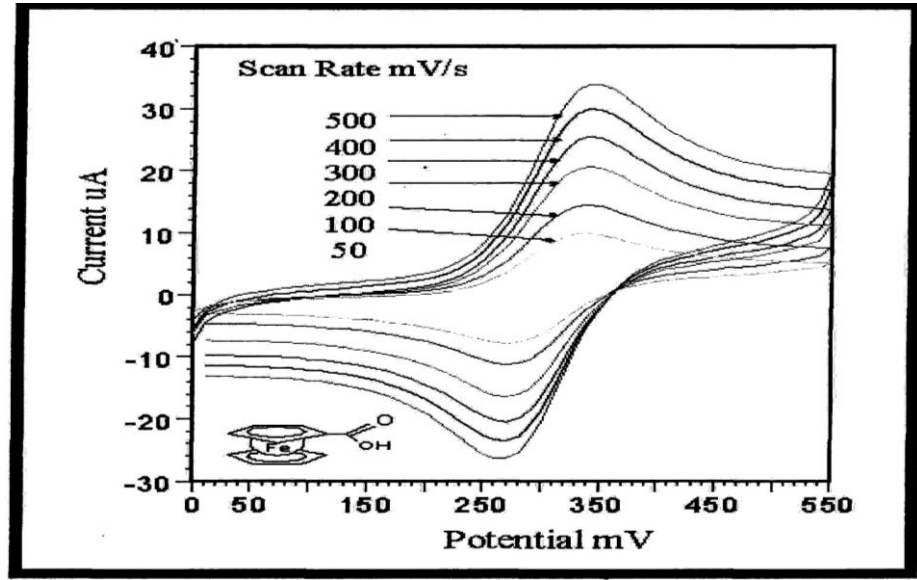
Tersinir durumda E_p tarama hızına bağlı değildir. Bir tersinir indirgenme reaksiyonunda E_p ile $E_{1/2}$ arasındaki ilişki şu şekildedir.

$$E_p = E_{1/2} - 1.1 \cdot \frac{RT}{nF}$$

CV tekniği ile sistemin tersinirlik testi yapılabilir. Bunun için sistemin bazı kriterlere uyması gerekmektedir. Bu kriterler şunlardır:

1. $i_p - v^{1/2}$ grafiği doğrusal olmalıdır.
2. $E_p^k - E_p^a = 59/n \text{ mV}$ veya $E_p - E_{p/2} = 57/n \text{ mV}$ olmalıdır.
3. E_p , tarama hızı ile değişmemelidir.
4. $i_p^a / i_p^k = 1$ olmalı ve bu oran tarama hızı ile değişmemelidir.
5. E_p 'ten daha negatif potansiyelerde akım, $t^{-1/2}$ ile orantılı olmalıdır.

Bir sistemin tersinir olması için yukarıdaki kriterlerin hepsinin geçerli olması gereklidir. Aşağıda şekil tersinir bir sistemin davranışını göstermektedir. Bu şekilden artan tarama hızı ile pik akımının arttığı ve pik potansiyelinin değişmediği görülmektedir.



Şekil 1. 6. Ferrosen karboksilik asitin pH = 7.0 olduğu fosfat tamponunda pik akımının tarama hızı ile değişimi

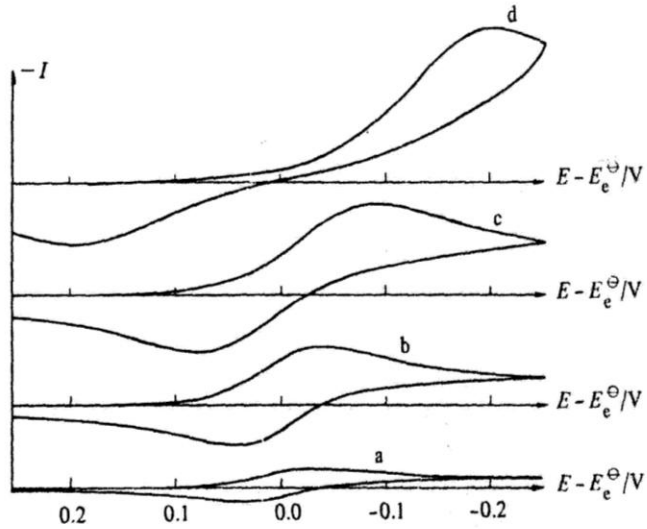
Tersinir sistemlerde bütün potansiyelerde elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından büyük olduğu için elektrot yüzeyinde Nernst eşitliği geçerlidir.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[R]}{[O]}$$

1. 2. 1. 1. 2. Tersinmez reaksiyonlar

Tersinmez sistemlerde elektron aktarım hızı yeteri kadar büyük olmadığından elektrot yüzeyinde Nernst eşitliği geçerli değildir. Bu durumda CV voltamogramının şekli, tersinir durumdan farklıdır. Tersinmez durumlarda tarama hızı çok düşük ise, elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından daha yüksektir ve sistem tersinir gibi gözlenebilir. Tarama hızı arttıkça kütle aktarım hızı elektron aktarım hızı ile aynı seviyeye gelir. Bu durum tarama hızı arttıkça anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması ile belli olur (Şekil 1. 7.). Tersinmez elektron aktarım reaksiyonlarında standart hız sabiti tersinir reaksiyonlardakine göre daha küçüktür. Tamamen tersinmez sistemlerde anodik pik gözlenmez. Anodik pik gözlenmeyişi her

zaman sistemin tersinmez olduğunu ispatlamaz. Elektron aktarım basamağını takip eden çok hızlı kimyasal bir reaksiyon varlığında yani oluşan ürün, hızlı bir şekilde başka bir maddeye dönüştüğünde de anodik pik gözlenmeyebilir.



Şe kil 1. 7. Tersinmez bir elektrot reaksiyonunda CV ile farklı tarama hızlarında anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması. v ; a) 0,13 V/s, b) 1,3 V/s, c) 4 V/s, d) 13 V/s.

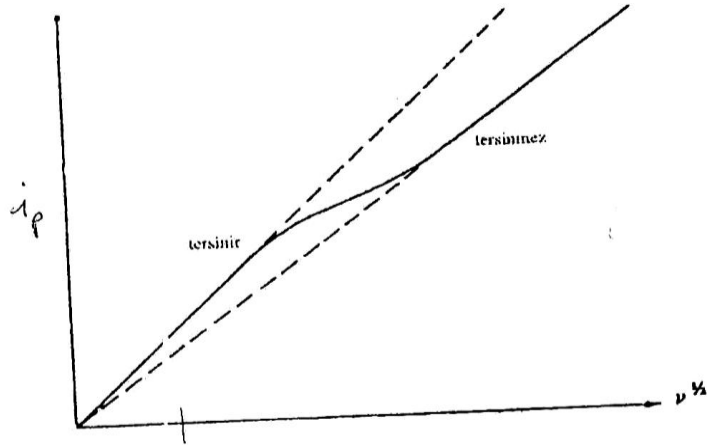
Dönüşümlü voltametri ile tersinmez bir reaksiyonun tanınma kriterleri,

1. Anodik pik gözlenmez.
2. i_p^k , tarama hızının karekökü ile doğru orantılı olarak değişir.
3. E_p^k kayması tarama hızındaki 10 kat artmada $30/\alpha_c n_\alpha$ kadardır.
4. $|E_p - E_{p/2}| = 48/(\alpha_c n_\alpha)$ mV'dur.

1. 2. 1. 1. 3. Yarı tersinir reaksiyonlar

Yarı tersinir reaksiyonlarda akım difüzyon hızı ve elektron aktarım hızı ile birlikte kontrol edilmektedir.

Tersinir, yarı tersinir ve tersinmez durumlar için akım, tarama hızının kareköküne karşı grafiğe geçirilirse Şekil 1. 8.'deki gibi bir grafik elde edilir.



Şekil 1. 8. Dönüşümlü voltametri de pik akımının tarama hızının karekökü ile değişimi.

Şekilden tarama hızındaki artış ile sistemin tersinir durumdan tersinmez duruma geçişi görülmektedir.

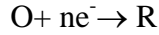
Dönüşümlü voltametri de bir reaksiyonun yarı tersinirlik kriterleri;

1. i_p , $v^{1/2}$ ile artar ancak doğrusal değildir.
2. E_p^k , tarama hızı ile değişir bu değişim genellikle tarama hızının artması ile negatif değerlere kayma yönündedir.
3. $i_p^a / i_p^k = 1$ olmalıdır. ($\alpha = 0,5$ ise)

$E_p^k - E_p^a$ farkı düşük tarama hızlarında $59/n$ 'e yaklaşmalıdır.

1. 2. 1. 1. 4. CV ile reaksiyon mekanizmasının belirlenmesi

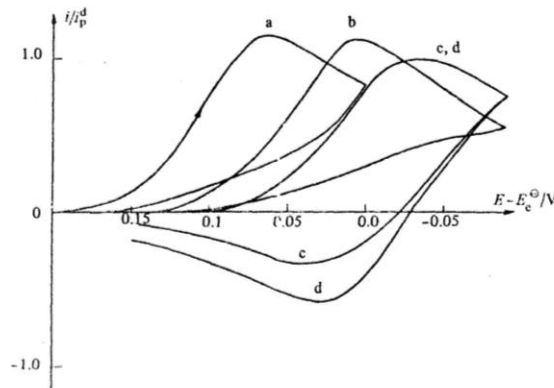
EC mekanizması: EC mekanizmasında, elektrokimyasal basamağı bir kimyasal basamak takip etmektedir. EC mekanizması şematik olarak şöyle gösterilir.



Elektrokimyasal reaksiyonun hız sabiti, heterojen hız sabiti adını alır ve k_{het} ile, kimyasal reaksiyonun hız sabiti ise k_f ile gösterilmektedir. EC mekanizmasına göre tarama hızındaki artma ile katodik pik akımı artar ve pik potansiyeli negatife kaymaktadır.

Yukarıdaki mekanizmaya göre yürüyen bir sistemde R türü, takip eden kimyasal reaksiyonun hızından etkilenmektedir. Eğer kimyasal reaksiyon hızlı ve tarama hızı düşük ise, R türü hızlı bir şekilde elektrot yüzeyinde kimyasal reaksiyon ile tüketilmekte ve bu nedenle anodik pik gözlenmemektedir. Tarama hızı arttırıldığında ise anodik pik ortaya çıkmaktadır. Şekil 1. 9. farklı λ değerlerinde EC mekanizmasına göre yürüyen bir sistemin CV voltamogramını göstermektedir.

$$\lambda = k_f(RT/nF)/v$$



Şekil 1. 9. Değişik λ değerlerinde EC mekanizması için teorik CV voltamogramı. λ ;

a) 500, b) 10, c) 0,1, d) 0,01.

EC mekanizması için testler aşağıdaki gibidir:

- 1) $|i_p^a / i_p^k| < 1$ 'dir. Ancak v arttıkça bu değer 1'e yaklaşmalıdır.
- 2) $i_p^k / v^{1/2}$ oranı v arttıkça çok az da olsa azalmalıdır.
- 3) E_p^k , tersinir durumdakinden daha pozitif olmalıdır.
- 4) Artan v ile E_p^k negatif bölgeye kayar ve saf kinetik bölge için v 'deki 10 kat artış $30/n$ mV kaymaya neden olmalıdır.

CE mekanizması: Bir elektrot reaksiyonunda elektron aktarım basamağından önce elektroaktif maddenin oluşmasına yol açan bir kimyasal reaksiyonun bulunması CE mekanizması olarak adlandırılır ve aşağıdaki genel reaksiyon ile gösterilir.



Bu eşitliklerde A, elektroaktif olmayan bir maddeyi ifade etmektedir. Bu maddenin elektrot yüzeyinde ne indirgendiği ne de yükseltildiği kabul edilmektedir. Elektroaktif tür O maddesidir. O ile gösterilen elektroaktif türün, indirgenmesi ile konsantrasyonu azalır ve kimyasal reaksiyon sağa doğru kayar.

CE mekanizması kriterleri:

- 1) Tarama hızındaki artış E_p 'yi anodik yöne kaydırır.
- 2) Tarama hızındaki artış ile $i_p^k / v^{1/2}$ oranı azalır.
- 3) i_p^a / i_p^k oranı her zaman 1'e eşit veya birden büyüktür ve tarama hızındaki artış ile artar.

Katalitik Mekanizma: Katalitik mekanizma, EC mekanizmasının özel bir halidir. Bu mekanizmada reaktif indirgendikten sonra bir kimyasal reaksiyonla tekrar olmaktadır.



Katalitik mekanizma için test kriterleri şunlardır:

1. $|i_p^k / v^{1/2}|$ oranı, v arttıkça azalmalıdır.
2. i_p^k , düşük tarama hızlarında sınır değere ulaşabilir.
3. i_p^k değeri Randles – Sevcik eşitliğinden beklenenden daha büyük olmalıdır.
4. $|i_p^a / i_p^k| < 1$ olmalıdır.

ECE mekanizması; CV ile belirlenebilen diğer bir mekanizma ise ECE mekanizmasıdır. ECE mekanizmasında birinci basamakta bir elektrokimyasal basamak gerçekleşmektedir. Bu basamağı bir kimyasal basamak takip eder. Sonra ikinci bir elektron aktarım basamağı tekrar meydana gelmektedir.



ECE mekanizmasına göre yürüyen bir elektrot reaksiyonu aşağıdaki kriterlere uymalıdır.

- 1) $|i_p^k / v^{1/2}|$ değeri tarama hızı ile değişir. Ancak yüksek ve düşük tarama hızlarında limit değere ulaşır ve $|i_p^k / v^{1/2}|$ (düşük v) $>$ $|i_p^k / v^{1/2}|$ (yüksek v)'dir.

- 2) i_p^a / i_p^k oranı artan tarama hızı ile artar ve yüksek tarama hızlarında 1'e yaklaşır.

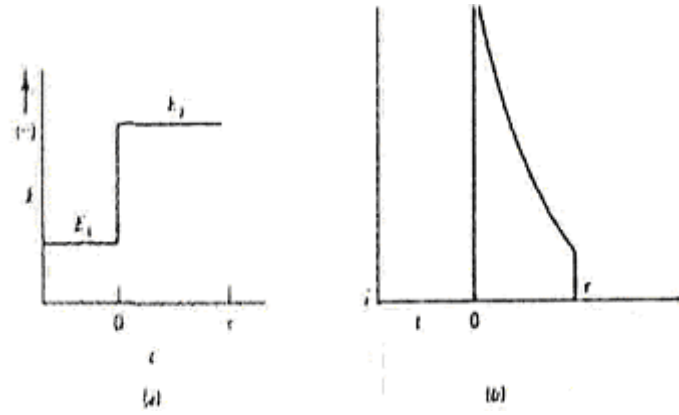
1. 2. 1. 1. 5. Adsorpsiyonun CV ile incelenmesi

Çözelti içerisindeki iyonlar veya moleküller elektrot yüzeyine çeşitli şekillerde adsorbe olabilirler. Adsorbe olan iyon veya molekül ile elektrot yüzeyi arasında bir çeşit bağ meydana gelmektedir. Bu bağ, anyon ve katyonlarda elektrostatik karakterli olabildiği gibi yüklü elektrot yüzeyi ile dipol özellikteki moleküller arasında yük – dipol etkileşmesi şeklinde de olabilir. Elektroaktif maddeler, ara ürünler veya nihai ürünlerin elektrot yüzeyine adsorplanması elektrot reaksiyonunu kuvvetli bir şekilde etkilemektedir. Elektrot reaksiyonunda doğrudan yer almayan iyon veya moleküllerin adsorplanması ise elektron aktarım hızını etkilediği gibi elektrot reaksiyonunun mekanizmasını değiştirerek farklı ürün oluşumuna yol açabilir. Bu sebeplerden dolayı, beklenmeyen elektrokimyasal davranışlar adsorpsiyon olayına bağlanır.

1. 2. 1. 2. Kronoamperometri (CA)

Bu teknik, çözeltiye daldırılmış olan çalışma elektrodu potansiyelinin ani olarak değiştirilmesi ile durgun ortamda akım–zaman ilişkisinin gözlenmesine dayanır.

Başlangıçta çözeltide O maddesinin olduğu ve $O + ne \rightarrow R$ reaksiyonunun gerçekleştiği durumda, öncelikle çalışma elektroduna herhangi bir redoks reaksiyonunun olmadığı E_1 potansiyeli uygulanır. Sonra aniden elektrodun potansiyeli E_2 'ye değiştirilir. CV voltamogramının pik potansiyelinin ötesinde bir potansiyelde E_2 potansiyeli seçilir. Potansiyel E_2 de sabit tutulur. Bu potansiyelde oluşan akımın zamanla değişimine bakılır (Şekil 1. 10.). Oluşan akım Cottrell eşitliği ile verilir.



Şekil 1. 10. Kronoamperometride potansiyel–zaman (a) ve akım-zaman (b) ilişkisi

$$I = \frac{nFD^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$

Cottrell eşitliğinden de görüldüğü gibi akım $t^{-1/2}$ ile doğru orantılı olarak değişir. i değerleri $t^{-1/2}$ 'ye karşı grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen bir doğru elde edilir.

Kronoamperometri tekniği kullanılarak,

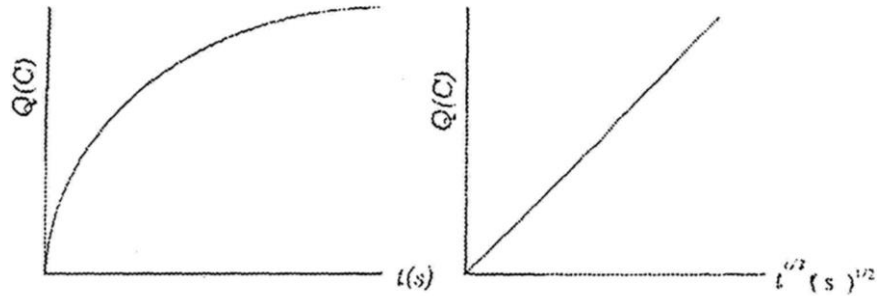
- Bir maddenin difüzyon katsayısı bulunabilir.
- Elektron aktarım reaksiyonunun hız sabiti hesaplanabilir.
- Elektrot reaksiyonunun mekanizması belirlenebilir.
- Elektron aktarım basamağına eşlik eden bir kimyasal reaksiyonun hız sabiti bulunabilir.
- Elektrotta bir adsorpsiyon olayı meydana gelip gelmediği belirlenebilir.

1. 2. 1. 3. Kronokulometri (CC)

Kronokulometri tekniğinde kronoamperometrideki akım–zaman ilişkisi yerine yük–zaman ilişkisi incelenmektedir. Deneysel olarak oluşan akımın zamana karşı grafiğe geçirilmesi ile ve matematiksel metotla integrali alınırsa toplam yük ile zaman arasındaki ilişki için aşağıdaki eşitlik elde edilmektedir.

$$Q(t) = \frac{2nFAD_0^{1/2}C_0t^{1/2}}{\pi^{1/2}}$$

Bu eşitlik yardımı ile çizilen $Q-t$ veya $Q-t^{1/2}$ grafikleri aşağıdaki şekilde görülmektedir.



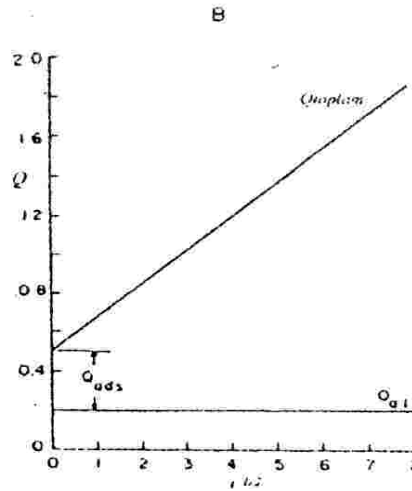
Şekil 1. 11. Kronokulometride a) $Q-t$ ve b) $Q-t^{1/2}$ grafikleri

$Q-t^{1/2}$ grafiğinin eğiminden elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayısı ve difüzyon katsayısı hesaplanabilir.

Eğer elektrot yüzeyine elektroaktif madde adsorplanmış ise yukarıdaki eşitliğe elektrot yüzeyine adsorbe olmuş madde ve çift tabakada biriken yükler de ilave edilmeli, bu durumda toplam yük eşitliği aşağıdaki şekilde olur.

$$Q(t) = \frac{2nFAD_0^{1/2}C_0t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{dl} + nF\Gamma_0$$

Bu eşitlikte ilk terim difüzyonla elektrot yüzeyine ulaştıktan sonra indirgenen maddenin yük miktarı; Q_{dl} , çift tabakada biriken yük miktarı; $nFA\Gamma_o$ terimi ise adsorbe olan maddenin indirgenmesi sonucunda oluşan yük miktarıdır. Γ_o , elektrot yüzeyine adsorbe olmuş O maddesinin mol/cm^2 olarak konsantrasyonudur. Bu durumda önce ortamda elektroaktif madde yokken yalnız elektrolitin kulometrik $Q-t^{1/2}$ eğrisi çizilerek çift tabakanın yük miktarı bulunur. Daha sonra elektroaktif maddenin $Q-t^{1/2}$ eğrisi çizilir. İki eğrinin v eksenini $t = 0$ anında kestiği noktadaki farktan elektroaktif maddenin elektrot yüzeyine adsorbe olan konsantrasyonu hesaplanır. Bu hesaplama metodu Şekil 1.12.'de gösterilmiştir.

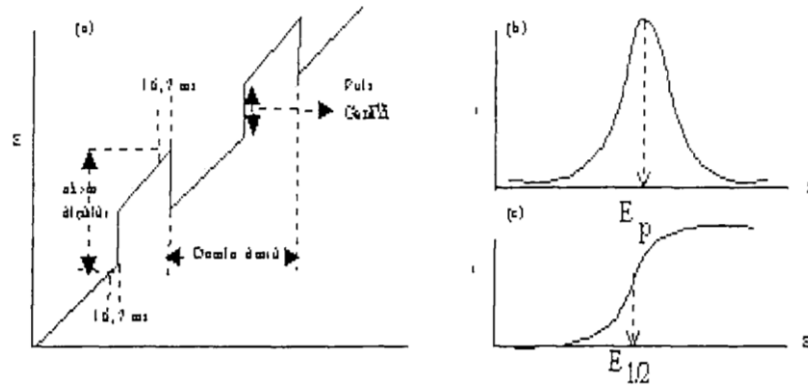


Şekil 1. 12. Kronokulometride adsorbe olan madde yükü (Q_{ads}), elektriksel çift tabaka yükü (Q_{dl}) ve toplam yük (Q_{toplam}) miktarının $t^{1/2}$ ile değişimi

1. 2. 1. 4. Diferansiyel puls polarografi (DPP)

DPP'de normal polarografideki artan dc voltajına, damla ömrü sonlarına doğru sabit genlikli pulslar bindirilir. Akım, puls uygulamasından önce ve puls uygulamasının sonuna doğru ölçülmektedir. Akımlar arasındaki fark potansiyele karşı grafiğe geçirilir ve pik şeklinde bir polarogram elde edilir. Pik potansiyeli elde edilen pikin tepe noktasındaki potansiyeldir ve E_p şeklinde gösterilmektedir. Diferansiyel puls polarografisinde uygulanan potansiyel ve elde edilen pik Şekil 1. 13.'de gösterilmiştir.

Bu şekilde ayrıca aynı şartlarda çekilen aynı maddenin DPP ve DC polarogramları karşılaştırılmıştır.



Şekil 1. 13. a) DPP' de uygulanan potansiyelin zamanla değişimi, b) DPP'de akım potansiyel eğrisi, c) DC'de akım potansiyel eğrisi.

Pik akımının yarı değerindeki pik genişliğine yarı pik genişliği adı verilmektedir. DPP'deki pik potansiyeli (E_p) ile DC'deki $E_{1/2}$ arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde yazılır:

$$E_p = E_{1/2} - \frac{\Delta E}{2}$$

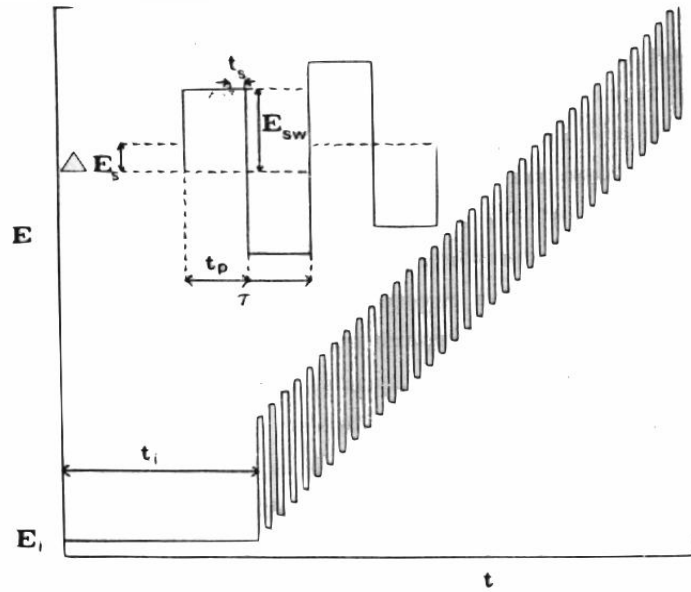
İndirgenme durumunda ΔE negatif olduğu için pik potansiyeli, puls genliği arttıkça pozitif değerlere kayacaktır. Yukarıdaki eşitlik ve yarı pik genişliği kullanılarak DPP ile tersinirlik testi yapılabilir. Aynı zamanda DPP'de pik akımı konsantrasyonla doğrusal olarak değiştiğinden dolayı diferansiyel puls polarografisi kantitatif tayinlerde kullanılmaktadır.

1. 2. 1. 5. Kare dalga voltametri (SWV)

Kare dalga voltametri ilk defa Barker tarafından geliştirilen son derece hızlı ve duyarlı bir metottur (Barker ve Jenkins 1952). Kare dalga voltametrisinin sabit elektrotlarda potansiyel-zaman dalga şekli Şekil 1. 14.'de görülmektedir. Şekilden de

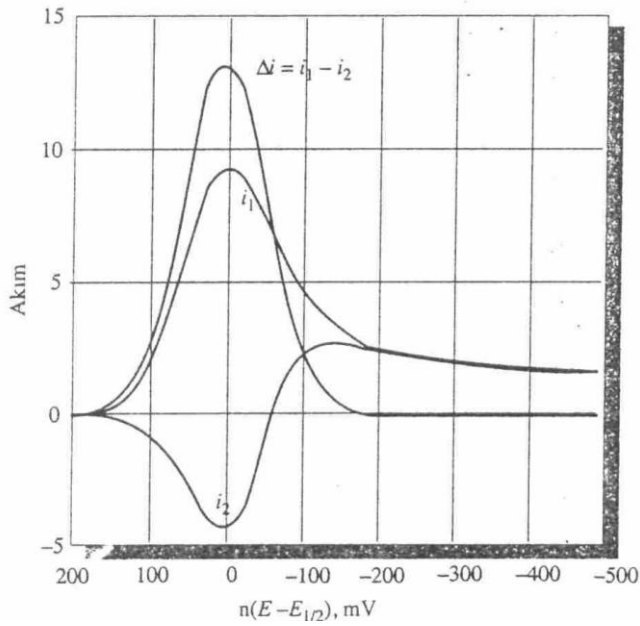
görüldüğü gibi potansiyel-zaman dalga şekli simetrik kare dalgalardan oluşur. Bir kare dalganın tamamlanma süresi olan periyod, τ ile gösterilir. Birbirini takip eden kare dalgalar arasındaki yükseklik farkına basamaklı adım yüksekliği adı verilir ve ΔE_s ile gösterilir. Kare dalga genliği (E_{sw}), herbir dalganın alt ve üst noktaları arasındaki farkın yarısına eşittir. Puls genişliği (t_p), $\tau/2$ 'ye eşittir. Genellikle periyod yerine $1/\tau$ ' a eşit olan frekans (f) kullanılmaktadır. Frekansın artması ve buna bağlı olarak periyodun azalması ile kare dalga pik akımı ve hassasiyet artar. Kare dalga voltametrisinde deneysel parametreler belirli aralıklarda seçilir.

Deneylerde frekans genellikle $10 \leq f \leq 1000$ Hz veya periyod $1 \leq \tau \leq 100$ ms aralığında olmalıdır. Basamaklı adım yüksekliği ise aktarılan elektron sayısına (n) bağlı olarak $\Delta E_s = 10/n$ mV eşitliğinden tahmin edilir. E_{sw} ise genelde $\frac{50}{n}$ mV'dur.



Şekil 1. 14. Osteryoung Kare Dalga Voltametrisi için potansiyel-zaman dalga şekli ve akım ölçümü.

Kare dalga voltametrisinde akım ölçümleri ileri ve geri pulsların sonuna doğru t_s kadar bir zaman aralığında yapılmaktadır. İleri puls için ölçülen akım i_1 , geri puls için ölçülen akım i_2 olmak üzere her bir kare dalganın net akımı $\Delta i = i_1 - i_2$ 'ye eşittir ve ileri fark akımı olarak adlandırılmaktadır. Δi farkı potansiyele karşı grafiğe geçirildiğinde voltamogram, Şekil 1. 15.'de de görüldüğü gibi tek pik şeklinde elde edilir (O'Dea vd. 1981).



Şekil 1. 15. Tersinir bir reaksiyon için uyarma sinyaline akım cevabı, i_1 ileri akım; i_2 ters akım; $i_1 - i_2$ akım farkı

Δi farkı konsantrasyonla doğru orantılı olarak değiştiğinden dolayı kare dalga voltametrisi kantitatif tayinlerde kullanılan bir metottur. Kare dalga voltametrisinde ölçüm son derece hızlı yapıldığından birkaç voltametrik taramanın sinyal ortalaması alınarak analizin kesinliğini arttırmak mümkün olmaktadır. Bu metodun tayin sınırları 10^{-7} ile 10^{-8} M arasında olduğundan dolayı bu teknik en hassas ve hızlı elektroanalitik teknikler arasındadır.

1. 3. Ferrosen ve Fosfazener

1. 3. 1. Ferrosen

P. Pauson ve S. A. Miller, 1951. yaptıkları çalışmada, ferrosen denilen $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ formülündeki bileşiği sentezlemişler. Aynı zamanda Miller, Tebboth ve Tremanie iki siklopentadienil grubunu içeren demirin çözünür bir bileşiğini elde etmişlerdir. Bu çalışmalar tesadüfi ve birbirinden bağımsızdır. Bir tanesi, amonyak sentezinde kullanılan demir katalizöründen 300°C 'da siklopentadien ve azot karışımının geçirilmesi ile, diğeri ise siklopentadienil-magnezyum bromürün demirklorür ile muamele edilmesiyle elde edilmiştir. Ferrosen, sandviç kompleks yapıları olarak nitelenen organometalik bileşiklerin ilk örneğidir. Bütün sandviç yapısındaki bileşiklerde aromatik bir halka bir geçiş metaline bağlanmaktadır. Bu bağlanmada metalin halkadaki tüm karbon atomlarına uzaklığı aşağı yukarı aynıdır. Metal, her iki halkadaki karbon atomları ile etkileşime girer ve böylece son derece kararlı bileşikler oluşur. Sandviç bileşikleri genelde metalin bir tuzu veya karbonil bileşiğinin aromatik bileşiklerle uzun süre kaynatılması sonucu oluşmaktadır. Genelde kararlı katı bileşiklerdir ve çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Sandviç yapısını sonsuz kere yineleyerek uzun, çok katlı sandviç yapılar da elde etmek mümkündür (Kavaklı 2005).



Şekil 1. 16. Ferrosenin açık yapısı

Bis(siklopentadienil)demir kompleksindeki demir atomlarının +2 yükseltgenme basamağındadır. Elektronların bir çifti her iki halka ile bağ oluşturmakta ve bu bağ belli bir karbon atomu ile Fe atomu arasında değil, demir ile halka arasında delocalize olmuş bir bağ şeklindedir. Bu bağa Wilkinson sandviç, diğerleri ise ferrosen bağı adını vermişlerdir. Ferrosen adı bis(siklopentadienil)demirin aromatikliğini vurgulamak için Woodward tarafından verilmiş, önce Kealy ve Pauson, $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$ ile FeCl_3 arasında

meydana gelen reaksiyon sonucunda elde edilen bileşikteki iki metal-karbon σ bağı olduğunu düşünmüşler ve sonra ferrosenin yapısı X-ışınları difraksiyon yöntemi ile belirlenmiştir (Kavaklı 2005).

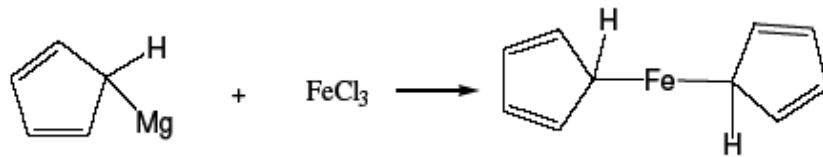
1. 3. 1. 1. Ferrosenin Genel Özellikleri

Ferrosen, sahip olduğu siklopentadienil halkaları sayesinde aromatik bir bileşiktir, ayrıca kendisi Fe(II) iyonlarından aldığı elektron desteği ile benzen halkasına göre elektronca daha zengindir ve bu da ona aromatik katılma tepkimelerine kolayca girmelerini sağlamaktadır. Fe(II)'nin yarı dolu d orbitalleri sayesinde ferrosen bileşikleri genelde kırmızı ve turuncumsu bir rengi var olup iğne şeklinde kristallere sahiptir. Ferrosenin erime noktası 173-174°C, kaynama noktası 249°C'dir. Suda çözünmez, birçok organik çözücüde kolaylıkla çözünmektedir (Kavaklı 2005).

1. 3. 1. 2. Ferrosen Bileşiğinin Sentezi

Bis(siklopentadienil)demir (II) elde edilen ilk geçiş metali organometalik bileşiklerden birisidir ve iki η^5 -siklopentadienil (Cp) ligandına bağlı Fe²⁺ atomundan oluşmaktadır. Ferrosen birçok farklı tepkime neticesinde elde edilebilmektedir. Bunların bazıları;

1.Siklopentadienil-magnezyum bromürün demir klorür ile reaksiyonu,



2.Demir metali ile siklopentadienin doğrudan termal reaksiyonu,

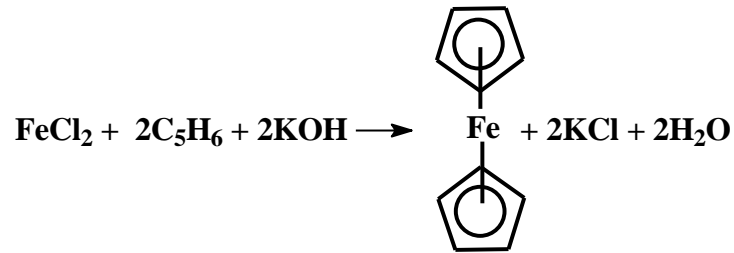
3.Demir karbonil ile siklopentadienin doğrudan etkileşmesi,

4.Demir oksit ile siklopentadienin krom oksit içinde etkileşmesi,

5.Sodyum siklopentadienin demir klorür ile sıvı amonyak içerisindeki reaksiyonu,

6.Demir asetilaseton-dipiridin kompleksi ile siklopentadienin reaksiyonu,

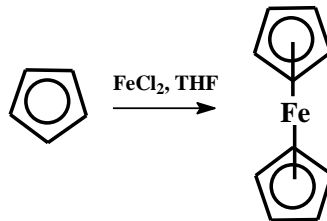
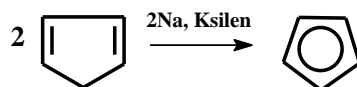
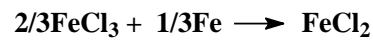
7. Fe(II)klorür ile C₅H₆ arasındaki reaksiyon sonucunda elde edilebilmektedir.



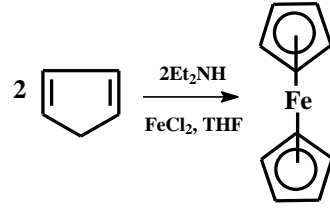
Bunların dışında;

Metalik sodyum Metodu;

Ferrosen ayrıca metalik sodyum metodu yani Wilkinson sentezine göre de elde edilmektedir.

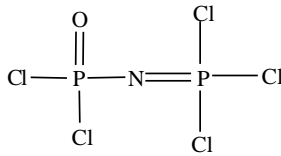


Dietilamin Metodu;

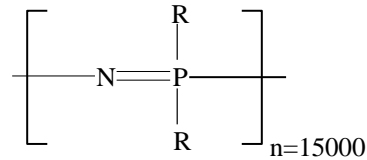


1. 3. 2. Fosfazener

Fosfazener, fosfor azot arasında çift bağ bulunduran bileşiklerdir. Fosfazen bileşikleri, düz zincirli, halkalı $[(NPX_2)_n]$, $n=3-12$, $X=Cl, Br, F$ ve polimerik olmak üzere üç grupta toplanmaktadır. Bu bileşiklerin genel formülleri aşağıda verilmiştir:

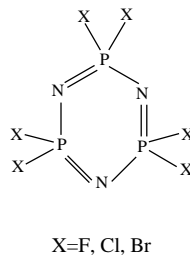


1-(Diklorofosfinoil)-2,2,2-triklorofosfazen



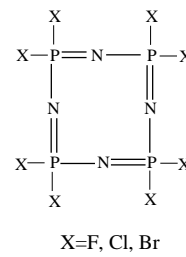
Polifosfazenerler

Şekil 1. 17. Düz zincirli ve polifosfazen bileşiklerinin genel formülü



2,2,4,4,6,6-Hekzaklorosiklotrifosfaza-

1,3,5-trien (Trimer)



2,2,4,4,6,6-Oktaklorosiklotetrafosfaza-

1,3,5,7-tetraen (Tetramer)

Şekil 1. 18. Trimer ve tetramer bileşiklerinin genel formülü

Rose 1834 yılında fosforpentaklorür ile amonyak arasındaki reaksiyon sonucunda adına fosfam dediği bir bileşik elde etmiştir. Bu, azot, fosfor, klordan oluşan kararlı kristal bir bileşiktir. Gerhardt ve Laurent (1846, 1846, 1850) bileşiğin basit formülünü NPCl_2 olarak verirken, Gladstone, Holmes (1864, 1864) ve Wichelhaus (1870) molekül formülünü $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ olarak bulmuşlardır. Bu konu hakkında birçok araştırma yapılmıştır; aromatik amino türevleri, bromofosfazenler vs. elde edilmiştir.

19. yüzyılın son yıllarındaki çalışmalarıyla fosfazen kimyasının temelini oluşturan Stokes (1895, 1899) serinin ilk üyesi olan $(\text{NPCl}_2)_n$ ($n=3-7$) halkalı heksaklorotrifosfazen elde etmiştir. Bu bileşikler ile aminoliz ve hidroliz reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Heksaklorosiklofosfazen ve oktaklorosiklofosfazen bileşiklerinin katı hal kristal yapısı elde edilmiştir. Altı üyeli fosfazen halkası düzlemseldir, her bir fosfor üzerindeki iki ekzosiklik bağ halkanın altında ve üstündedir ve aralarındaki açı $\sim 102^\circ$ 'dir. Farklı süstitüentlerin etkisiyle bağ uzunluklarında değişmeler olması mümkündür. Siklotrifosfazen ve siklotetrafosfazenlerin IR ve Raman spektrumlarının $1150-1450\text{cm}^{-1}$ bölgesinde güçlü PN titreşim bandları vardır ve bu bandlar halka büyüklüğünün belirlenmesine yardımcı olmuştur. Bu frekans değerleri fosfora bağlanan gruplara bağlıdır ve PN gerilme titreşimi elektronegativiteye karşı grafiğe geçirildiğinde bir doğru oluşmaktadır.

Tablo 1. 1. $\text{P}_3\text{N}_3\text{Br}_6$ ve $\text{P}_4\text{N}_4\text{Br}_8$ bileşiklerinin titreşim frekans değerleri

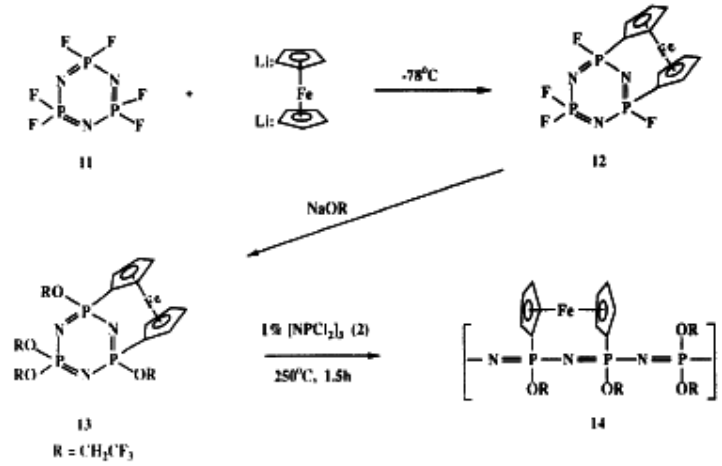
X	$\sqrt{(P=N)} \text{ cm}^{-1}$	
	$\text{N}_3\text{P}_3\text{X}_6$	$\text{N}_4\text{P}_4\text{X}_8$
F	1300	1436
Cl	1218	1315
Br	1175	1275

1. 3. 3. Fosfaza-Ferrosen kompleksleri

Ferrosen-fosfazen bileşikleri organometalik grupta bulunan redoks merkezi ile fosfazen halkasının etkileşimini incelemek amacıyla sentezlenmiştir. Ayrıca ferrosenin ve ferrosenin fosfazene bağlı olduğu türevin elektrokimyasal davranışı geniş olarak çalışılabilmektedir (Nataro et al. 2001).

1. 3. 3. 1. Ferrosenin doğrudan bağlı olduğu halkalı fosfazen türevleri ve polifosfazener

Hekzaflorosikotrifosfazen bileşiği ve ferrosenin lityum tuzu arasındaki reaksiyon sonucunda non-geminal türev elde edilmektedir. Bu bileşiğin aşırı miktarda sodyumtrifloroetoksit ($\text{NaOCH}_2\text{CF}_3$) ile dioksan içinde etkileştirilmesi sonucunda tamamen süstitüe fosfazen bileşiği sentezlenir bu bileşiğin halka açılma polimerizasyonu ile 250°C 'da 1,5 saat muamele edilmesiyle polifosfazen elde edilmiştir. Fosfor-halojen bağının bulunmadığı trimerin polimerizasyonu köprülü ferrosenil grubunun halkaya gerginlik vermesi sebebiyle mümkün olmuştur (Allcock 1993).



Şekil 1. 19. Ferrosenin doğrudan bağlı olduğu siklo ve polifosfazen türevleri

Ferrosenil grubunun bağlı olduğu polimer iletken özelliğine sahiptir. Polimerdeki ferrosenil grubunun demiri CO_2 veya O_2 ile zayıf etkileşime girmekte olup çözünürlüğü artırmaktadır (Allcock 1993).

1. 3. 3. 2. Ferrosenin O-üzerinden bağlı olduğu halkalı fosfazen türevleri

Aynı redoks merkezi içeren elektroaktif bileşikler, bataryalar ve redoks katalizörler olarak kullanımlarından ötürü ilgi çekmektedir. Siklotrifosfazen elektrokimyasal olarak inerttir ve altı klor içeren $N_3P_3Cl_6$ heteroatomik nükleofiller ile kolaylıkla süstitüsyon reaksiyonları verebilmektedir. Metal/organometalik gruplar ile kısmen veya tamamen süstitüe birçok siklotrifosfazen bileşiği elde edilmiştir. Bu türevlerde siklofosfazen halkası metal/organometalik süstitüentlerin redoks özellik göstermelerine engel olmamaktadır. Bu özellik sayesinde halka elektroaktif dendrimerler için ideal bir siklotrifosfazen iskeleti oluşturmaktadır (Sengupta 2003a,b).

Alkiloksitler ile lityumferrosen arasındaki tepkime neticesinde ferrosenil alkol türevleri ve bu alkollerin lityum tuzlarının heksaklorosiklotrifosfazen ile THF içerisinde düşük sıcaklıkta etkileştirilmesiyle yüksek verimde (>%45) trimerin ferrosenil alkol türevleri elde edilir. Bu reaksiyonlar ile redoks aktif merkezden biraz uzak olan fosfazen grubu incelenmiş ve bu türevlerin yapıları ve elektrokimyasal davranışları araştırılmıştır (Nataro et al. 2001).

monomerler olarak kullanılan siklofosfazenler elde edilmektedir. Bu bileşiklerde elektron transferinin gerçekleşmesi için redoks merkezleri eşit redoks potansiyeline sahip olmalıdır (Myer and Allen 2002). Bu amaçtan yola çıkılarak alkil grubu üzerinden siklofosfazene bağlı bir redoks aktif biriminin elektrokimyasal karakterizasyonu araştırılmış heksaklorosiklotrifosfazenin N-(ferrosenilmetil)-N-metilamin, $C_5H_5FeC_5H_4CH_2(CH_3)NH(2)$, ile olan reaksiyonu sonucunda (N-(ferrosenilmetil)-N-metilamino)pentaklorosiklotrifosfazen, $N_3P_3Cl_5N(CH_3)CH_2C_5H_4FeC_5H_5$ (3) bileşiği sentezlenmiştir. Bu ve diğer bütün ferrosenilamin türevlerinin yapıları 1H -, ^{13}C - ve ^{31}P -NMR, IR, kütle spektrometresi, element analizi ve voltametri yöntemleri ile belirlenmektedir. Fosfazen bileşiğindeki N-metil ve N-metilen pikleri 1H - spektrumunda liganda göre daha düşük alandadır ve fosfor-proton eşleşmesinden dolayı her pik ikiye ayrılmıştır. Ferrosenil protonlarının spektrumdaki yerleri değişmemiştir. ^{31}P -NMR spektrumu ikinci dereceden bir spektrumdur ve A_2B spin sistemindedir (Myer and Allen 2002).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Organometalik bileşikler en az bir metal-karbon bağı içeren türevler olarak bilinmektedir. Bu tanım, apolar organik çözücü içerisinde kolay çözünmesi ve genel özellikleri bakımından daha çok organik bileşik gibi davranan $Ni(CO)_4$ gibi metal karboniller ve dietilçinko, $Zn(C_2H_5)_2$, gibi metal alkil bileşikleri de kapsamaktadır. Bileşiği oluşturan organik kısım, küçük moleküllerden karmaşık moleküllere kadar geniş bir aralıkta değişebilmektedir. Aromatik halkaların da geçiş metallerine bağlanabilmesi ile yeni tür organometalik bileşikler ortaya çıkmıştır. Bunlardan biri ferrosendir. Ferrosen bileşiklerinin hem organik hem de inorganik doğasının devam etmesi, yüksek termal kararlılık, organik çözücülerde iyi çözünmeleri, türevlerinin sentezlerinin kolay olması, tersinir redoks kabiliyeti, demir merkezinden dolayı elektrokimyasal olarak çalışabilme olanağı gibi avantajları nedeniyle ferrosene olan ilginin artmasına ve ferrosen ailesinin büyümesine neden olmuştur (Nishihara 2002, Kavaklı 2005).

Fosfazenler ise, kimyasal yapılarında $-P=N-$ birimleri içeren ve fosfor atomlarının herbirinde iki süstitüent bulunan bileşiklerdir. Bu moleküller yüksek mol kütleli polimerlerden düşük mol kütledeki oligomerlere kadar değişmektedir. Halkalı fosfazenlerin en bilinen üyeleri olan heksaklorosiklotrifosfazen ($N_3P_3Cl_6$, trimer) ve oktaklorosiklotetrafosfazen ($N_4P_4Cl_8$, tetramer) bileşikleridir. Beş, altı, yedi ve daha yüksek sayıda $-P=N$ birimleri içeren halkalı fosfazen bileşikleri de bilinmekle birlikte bunlarla daha az çalışılmıştır (Jaeger and Gleria 1998).

Siklo- ve polifosfazenlerin tarihi çok eskidir. Çeşitli sentez yöntemleri sonucunda birçok süstitüe fosfazen türevleri elde edilebilmektedir. En bilineni fosfazen halkasındaki halojenlerin belli süstitüe gruplar ile nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarıdır. Ayrıca fosfazen bileşiğine bağlanan grup üzerinde de çeşitli reaksiyonlar meydana gelir. Bağlanan bu yan gruplardan biri redoks aktif merkez içeren bileşiklerdir (Nataro *et al.* 2001).

Siklofosfazenler ile organometalik gruplar arasındaki reaksiyonlar ile ilgili çalışmalar yenidir. Organometalik gruplar ayrıca bu bileşikler ile elektrokimyasal

çalışmayı da mümkün kılan redoks aktif merkez içermektedir. Fosfazen bileşiğinin hiçbir değişmeye uğramadığı ve redoks merkezinin yükseltgenme-indirgenmeye uğradığı süstitüent türlerine örnek olarak platin ve ferrosen bulunduran türler ile kobalt ve mangan karbonilleri verilebilir. Özellikle, ferrosen bileşiğinin fosfazene doğrudan veya karbon zinciri aracılığı ile bağlı olduğu bileşikler ile elektrokimyasal olarak çalışılabilmektedir. Bu çalışmalar özellikle organometalik grupta yer alan redoks merkezi ile fosfazen halkasının etkileşimi üzerinde yoğunlaşmıştır (Nataro *et al.* 2001).

Son zamanlarda birden çok metallosenil, özellikle de ferrosenil, grupları içeren bileşikler çok ilgi çekmektedir. Bu bileşikler farklı kimyasal, optik ve magnetik özelliklerinden dolayı büyük bir ilgi alanı bulmuştur. Bu nedenle, elektrokimyasal olarak aktif gruplara sahip bu tür bileşikler multielektron sistemler, elektron transfer araçları, iyon sensörleri veya elektronik aygıtlar için materyaller olarak mükemmel adaylar olarak görülmektedir. Bu bileşiklerden biri olan ve dış yüzeyinde redoks aktif grup olarak ferrosen gruplarının bulunduğu dendrimerler geniş olarak araştırılmıştır (Chandrasekhar *et al.* 2003).

Reaktif grupların bulunduğu ve sağlam bir yapısı olan $N_3P_3Cl_6$ gibi klorosiklofosfazenler redoks aktif gruplar için mükemmel bir seçimdir, çünkü bu halkalar çok fonksiyoneldir ve redoks reaksiyonlarına karşı kararlıdır. Ayrıca, bu halka sistemlerine ait örneklere bakıldığında polimer yapılar oluşturmaya yatkındırlar (Chandrasekhar *et al.* 2003).

Redoks aktif grup taşıyan fosfazen polimerleri (doğrudan ferrosen grubuna bağlı veya yan zincir olarak ferrosen içeren polifosfazenler) ve yan grup olarak kobalt karbonil bileşiği içeren siklofosfazen polimerleri elde edilmiştir. Ayrıca bu fosfazen polimerlerinin monomerleri de sentezlenmiştir (Nataro *et al.* 2001).

Karbon-geçiş metali bağının tarihi çok eskiye dayanmaktadır. İlk organometalik bileşik iki yüzyıl kadar önce sentezlenmiştir. 1760 yılında arsenat tuzlarından görünmeyen mürekkep geliştirmeye çalışan Fransız Kimyacı L. C. Cadet, son derece kötü kokulu bir sıvı elde etti. Daha sonra bu sıvının $(CH_3)_2As-As(CH_3)_2$ formülündeki

dikakodil (Eski Yunanca'da kötü kokulu anlamında) bileşiği olduğu anlaşıldı. Arsenik ile karbon atomu değerlik elektronlarını ortaklaşa kullanarak σ bağı yapmaktadır. Benzer şekilde, element-karbon σ bağı içeren çok sayıda alkilmetal bileşiği ondokuzuncu yüzyılın ikinci yarısında sentezlendi (<http://lisanskimya.balikesir.edu.tr> 2006).

Oksianyon içeren bir grup ile süstitüe fosfazen bileşiğinde fosfor-oksijen elektronegativite farkının büyük olmasından dolayı eşlenmemiş elektron çiftinin oluşturacağı delokalizasyonun az olacağı beklenmektedir. Fosfazenlerdeki fosfor merkezleri ile halka dışı organik π sistemleri arasındaki mezomerik etkileşimler bir çok kez incelenmiştir. Halkaya bağlanan gruplar halka sisteminin özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Halka içi azot atomlarının bazikliği halka dışı gruplar ile büyük ölçüde değişmektedir. Halojen türevlerinde, $(NPX_2)_3$ ($X=F,Cl$), bazik özellik azdır, fakat sistemde elektron verici gruplar bulunduğunda ise, $(NPX_2)_3$ ($X=CH_3, NMe_2$), kararlı Lewis asit-baz türleri oluşmaktadır. Halka sisteminin bozulması halka konformasyonu ve bağ uzunlukları gibi yapısal özellikler, baziklik gibi kimyasal özelliklere neden olmaktadır (Allen 1981).

Esas olarak halkalı fosfazen kimyası fosfor atomundaki halojen atomlarının farklı nükleofiller ile olan süstitüsyon reaksiyonları ile ilgili olmasına rağmen son zamanlarda fosfazenlerin metallere etkileştirilmesine dayanan önemli çalışmalar yapılmaktadır (Allen 1981).

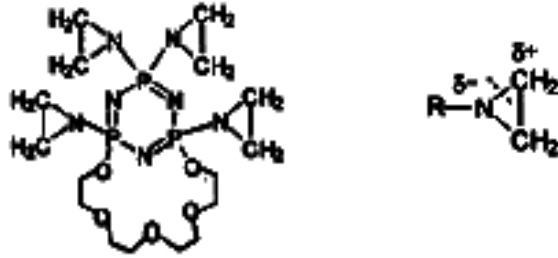
Bazı siklofosfazen bileşiklerinin fiziksel özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu bileşiklerin IR spektrumundaki PN gerilme titreşimleri halka büyüklüğü ve süstitüentlerin elektronegatifliğine bağlı olarak değişmektedir. Trimer için PN gerilme titreşimi 1200cm^{-1} civarındadır, tetramer için ise yaklaşık $1300-1400\text{cm}^{-1}$ 'dir (Allcock 1972, Allen 1994).

Halkalı ve polimerik fosfazenlerin her ikisi de temel ve uygulamalı bilimlerde çok ilgi çekici inorganik bileşiklerdir (Jaeger and Gleria 1998).

Bugüne kadar 5000'den fazla farklı halkalı ve düz zincirli fosfazen türevleri elde edilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Bu bileşiklerin kullanım alanları (Davies *et al.* 1996, Jaeger and Gleria 1998, Brandt *et al.* 1999, Davies *et al.* 2000, Hertzsch *et al.* 2002,), yüksek mol kütleli polifosfazenler, siklolineer ve/veya siklomatriks fosfazen bileşikleri için çıkış maddeleri, karbon iskeletinden oluşan polimerlerde süstitüe grup olmaları, inorganik hidrolik sıvılar ve yağlar, kemoterapik tedavide antikanser araçları, böcek zehiri ve gübre, boya ve katalizörlerde destek maddeleri olarak, nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarında faz transfer katalizörleri, dendrimerler için anahtar bileşikler olarak, anyonik polimerizasyon reaksiyonlarında termal başlatıcılar, serbest radikal polimerizasyon reaksiyonlarında ışıkla indüklenen başlatıcılar, iyon seçici substratlar olarak verilebilmektedir. Ayrıca, supramoleküler bileşikler oluşturabilecek potansiyel bir kaynak olarak da bakılmaktadır.

Aminofosfazenlerin tetrapirolidin türevlerinin anti-bakteriyel ve HIV virüsüne karşı aktiviteye sahip maddeler oldukları belirlenmiştir. Yapılan son çalışmalarda bu bileşiklerin düşük toksiditeye sahip olmalarından dolayı kemoterapik uygulamalarda önemli avantajlar sağladığı belirtilmiştir. Tümör önleyici etkisi nedeniyle halkalı etilendiamin bileşiği olan aziridin ve pirolidin süstitüentleri içeren siklofosfazen türevleri özellikle önem kazanmaktadır. Bu bileşiklerin, diğer aziridinil içeren hücrel aktif bileşikler gibi kemik iliklerinde birikerek zehir etkisi göstermesi ve hücrel nükleofillerle olan tesadüfi reaksiyonlar gibi dezavantajları vardır. Bu istenmeyen durumları ortadan kaldırmak ve aziridinilsiklofosfazen türevlerinin tedavi edici etkisini artırmak amacıyla çalışmalar devam etmektedir. Labarre ve grubu (1982) poliaminlerden elde edilen doğrudan tümör üzerinde etkili bileşikler ile seçiciliği artırmayı hedeflemektedir. van de Grampel ve çalışma arkadaşları (1983, 1986) hücrel aktivitenin R süstitüentlerinin elektron verme gücü ile orantılı olduğunu belirlemişlerdir. Aromatik okso ve amino gruplar azridinilfosfazenlerin hücrel özelliklerini süstitüentler arasındaki molekül içi elektronik etkileşimler yolu ile değiştirmektedir. Anı zamanda 1-aziridinil gruplarının DNA ile etkileşme yapabilen

karbokatyonlara dönüşümlerini kolaylaştırmaktadır. Karbokasyon oluşumu aziridinil içeren ilaçların hücresel aktifliklerini daha çok artırmaktadır (Brandt *et al.* 2001c).



Şekil 2. 1. Aziridin ve aziridin-sübstitüe fosfazen bileşiği

Lif ve iplik haline getirilebilmeleri, sıvı kristal özellik göstermeleri son zamanlarda fosfazenlerin önemini daha da arttırmıştır.

Bugüne kadar 700'den fazla polimer ve kopolimer sentezlenmiştir. Bu polimerlerin, ısıya karşı dayanıklı termal kararlı makromoleküller, biyomateryaller, ışığa duyarlı substratlar (fotokromikler, fotoresistler, fotostabilizörler, fotoinhibitörler), membranlar, sıvı kristaller, non-lineer optik maddeler, yanmaz fiberler, filmler, hibrid materyalleri, katalizörler, yüksek performanslı elastomerler, lityum iyon- ve proton-iletken membranlar (bataryalar ve yakıt hücreler), elektronik malzemelerde, biyosensör ve organometalik kimyada reaktif olarak kullanım alanları vardır. Ayrıca bu türevler kimyasallara, yanmaya, radyasyona, ısı, indirgen ve yükseltgenlere karşı dayanıklıdır (Allcock 2004).

Geçiş metali organometalik kimyasının araştırma alanı yarım yüzyıl önce ferrosen bileşiğinin keşfi ile başlamıştır. Ferrosen içeren bileşiklerinin, hem organik hem de inorganik özelliklerinin devam etmesi, yüksek termal kararlılık, organik çözücülerde iyi çözünme, sentezlerinin kolay olması, tersinir redoks özellikleri, demir merkezinden dolayı kimyasal ve elektrokimyasal olarak ele alınabilmesi gibi özellikleri bakımından

ferrosene olan ilginin artmasına ve ferrosen ailesinin genişlemesine neden olmuştur (Kavaklı 2005).

Malzeme bilimine olan ilginin hızlı bir şekilde artması nedeniyle ferrosen komplekslerinin önemi de artmıştır. Ferrosen bileşikleri ilginç özellikte olan birçok yeni malzemenin sentezinde kullanılır. Ferrosen içeren bileşikler homojen katalizörler, moleküler sensörler, moleküler magnetler, non-lineer optik malzemeler, likit kristaller ve biyosensörler olarak kullanılır (Chandrasekhar *et al.* 2003, Kavaklı 2005).

Ferrosen ve ferrosenyum tuzlarının son yapılan çalışmalarda antitümör aktivite göstermesinden sonra yapılarında ferrosen grubu ihtiva eden biyoaktif yapılar büyük önem kazanmıştır çünkü ferrosen grubu bu bileşiklerin sahip oldukları antitümör ve antibiyotik etkileri dahada artırmaktadır. Dolayısıyla daha etkili antitümör maddelerinin bulunması ve geliştirilmesi kanser gibi hastalıkların tedavisinde umutları artırmaktadır. Ayrıca, optikçe aktif C_2 -simetrik 1,1'-disüstitüe ferrosenil amino alkoller dietilçinkonun benzaldehide asimetrik ilavesinde kiral katalizörler olarak kullanılır. Bunun için t-BuOK, TMEDA, t-BuLi varlığında eter içerisinde oda sıcaklığında ferrosenin lityum tuzunun elde edilmesinden sonra, karışıma DMF ilave edilmesiyle 1,1'-dikarboksaldehit sentezlenmiştir (Bastin *et al.* 1999).

3. MATERYAL VE METOT

3. 1. Ferrosenilfosfazen Türevlerinin Sentezi

Bu çalışmada, ilk olarak ferrosenkarboksaldehit ile uygun alifatik diaminlerin metanol ortamında etkileştirilmesi sonucunda Schiff bazları, bu Schiff bazlarının indirgenmesiyle de ferrosenil diamin bileşikleri elde edilmiştir. Sentezlenen mono ve bis-ferrosenil daiminler, 2. Mono ve bis-ferrosenil diamin bileşiklerinin heksaklorosiklotrifosfazen (trimer, $N_3P_3Cl_6$) ile THF ortamında Et_3N (triethylamin) varlığındaki reaksiyonları sonucunda ise orijinal kısmen sübstitüe ferrosenilfosfazen bileşikleri sentezlenmiştir. Bu maddelerin sentezi, Ankara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya ABD öğretim üyelerinden Prof. Dr. Zeynel KILIÇ ve ve Araştırma Görevlilerinden Dr. Nuran Gürün Asmafiliz tarafından gerçekleştirilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Sentezlenen ferrosenilfosfazen bileşiklerinin elektrokimyasal davranışları CV tekniği kullanılarak incelenmiştir.

3. 2. Sentezlenen Maddelerin Çözeltilerinin Hazırlanması

Elektrokimyasal davranışı incelenen 1,3FF1 1,3FF2 1,4FF1 1,4FF2 1,2FF2 moleküllerinin $2,0 \times 10^{-4}$ M'lık stok çözeltileri 0.1 M tetrabutylamonyum tetrafloroboratın (TBATFB) (Aldrich, Extra Pure) asetonitrildeki (Riedel) çözeltisinde hazırlanmıştır. Saf $AgNO_3$ (Aldrich), aktif karbon (Aldrich), izopropil alkol (Aldrich) H_2SO_4 (Merck), $CuSO_4$ (Merck), KCl (Merck) piyasadan alındığı şekilde kullanılmıştır Çözünmenin tam olarak sağlanması için hazırlanan çözelti bir süre sonikatörde tutulmuştur.

3. 3. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Sarf malzemeleri

Kullanılan bütün kimyasal çözeltiler mümkün olduğunca saf olup Merck, Fluka, Riedel veya Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. Özellikle destek elektrolit çözücüsü olarak kullanılan asetonitril ile elektrot temizlenmesinde kullanılan izopropil alkol markalı olmasının yanı sıra, yaklaşık 1 ay kadar aktif karbonla muamele edildikten sonra süzülerek kullanılmıştır. Çözücü ve yıkama işlemlerinde kullanılan saf su, ultra saf su

olup, HUMAN POWER I+ cihazıyla elde edilmiştir. Cihazdan elde edilen suyun direnci 18,3 M Ω .cm'dir. Parlatma işlemlerinde kullanılan alümina 1,0 μ m, 0,3 μ m ve 0,05 μ m tanecik boyutuna sahip Baikowski marka süspansiyonlardır, Kullanılan zımpara kâğıdı ise Buehler P4000'dir. Deneylerde, adsorpsiyonu engellemek ve oksijeni uzaklaştırarak inert bir ortam sağlamak amacıyla % 99,99 saflıkta Ar gazı kullanılmıştır.

3. 4. Kullanılan Cihaz ve Teçhizatlar

Elektrokimyasal çalışmalar, Bioanalytical Systems (BAS) Model 100B Electrochemical Analyzer cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal hücre üçlü elektrot sisteminden oluşmakta olup, çalışma elektrodu olarak BAS model camsı karbon elektrotlar, referans elektrot olarak Ag/AgCl/KCl_(doy.) ve yardımcı elektrot olarak platin tel kullanılmıştır. Susuz ortam referans elektrodu olarak Ag/Ag⁺ elektrot kullanılmıştır.

Bu çalışmada, modifikasyon işlemleri için Dönüşümlü Voltametri (CV) tekniği kullanılmıştır. Bu teknik ana üniteye bağlı bilgisayar sistemi ile BAS100W yazılımı kullanılarak otomatik olarak uygulanmıştır. Elektrokimyasal deneylerden önce hücreden sabit akış hızında 10 dakika süreyle argon gazı geçirilip, deney süresince çözelti yüzeyinde argon gazı ile mantolama yapılmıştır.

Hücredeki çözeltinin karıştırılması, kullanılan argon gazının geçirilmesi otomatik olarak cihaz tarafından yapılabilmektedir. Elde edilen deney verileri grafik şeklinde görülebildiği gibi, Windows tabanlı BAS100W yazılımı ile üst üste çakıştırılarak karşılaştırmalı çalışmalar da yapılabilmektedir.

BAS Model MF-2012 Glassy Carbon Voltametri elektrodu (GC) ile BAS Model MF-2013 Platin çalışma elektrodu, referans elektrot olarak Ag/AgCl/KCl_(doy.) elektrodu ve yardımcı elektrot olarak da platin tel kullanılmıştır.

Susuz ortam için, asetonitrilde 0,010 M AgNO₃ ve 0,1 M tetrabutilamonyum tetrafloroborat (TBATFB) olacak şekilde hazırlanmış dolgu çözeltisiyle doldurulmuş Ag/Ag⁺ elektrodu referans elektrot olarak kullanılmıştır. Camsı karbon ve platin

elektrot yüzeylerinin safsızlıklardan temizlenmesi için BANDELIN marka RK 100 model sonikatör kullanılmıştır. Bütün sulu ortam çalışmalarında kullanılan ultra saf su HUMAN POWER 1⁺ cihazından elde edilmiştir.

3. 5. Bu Çalışmada Kullanılan Elektrotların Hazırlanması ve Temizlenmesi

Deneylerde camsı karbon elektrotlar kullanılmıştır ve bu elektrotlar elektrokimyasal karakterizasyonlar için BAS MF-2012 marka ve modeldir. Çalışmalarımızda elektrotların temizleme işlemi için öncelikle P4000'lik buehler temizleme kağıdı kullanılmıştır. Elektrot bu kağıt ile parlatılır. Bu parlatma işlemi 0,3 µm , 0,1 µm ve 0,05 µm'lık tanecik boyutuna sahip alümina süspansiyonu ile parlatılmıştır Elektrotlar, Buehler P-4000 zımpara kağıdı ile zımparalandıktan sonra sırasıyla 0,3 µm, 0,1 µm ve 0,05 µm tanecik boyutuna sahip alümina süspansiyonu ile parlatılmıştır. Sonra saf su ve aktif karbonla muamele edilmiş asetonitril-izopropil alkol (1:1) karışımı ile 5'er dakika sonikasyona tabii tutulmuştur.

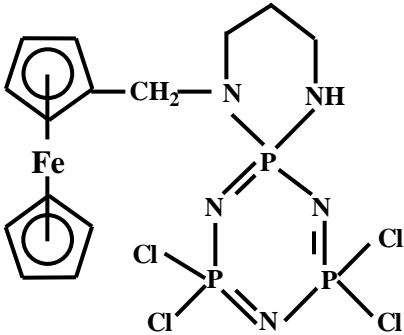
Temizleme işleminden sonra elektrodun yüzeyinde kalan alumina süspansiyonları uzaklaştırmak için elektrot sırası ile saf su ve sonra da aktif karbonla muamele edilmiş %50 MeCN ve %50 izopropil alkol karışımı ile 5'er dakika sonikasyona tabii tutulur. Temizlenen elektrot asetonitril ile yıkanır.

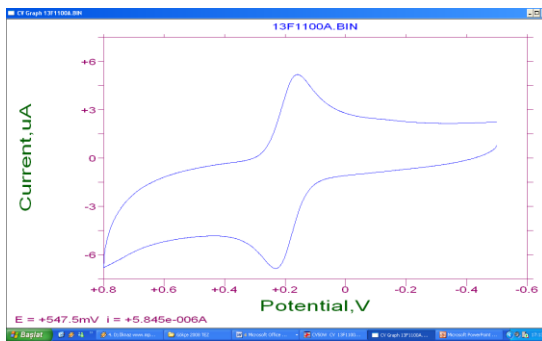
4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, ferrosenilfosfazen türevleri olan 1.3FF1, 1.3FF2, 1.4FF1, 1.4FF2, 1.2FF2 moleküllerinin pik akımları vepik potansiyelleri sabit konsantrasyonda (2.0×10^{-4} M) ve asetonitril + 0.1 M TBATFB ortamında kullanılarak, GC yüzeylerinin $-0.5/+0.8$ V potansiyel aralığında 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s, 500mV/s ve 1000mV/s tarama hızlarında ve her bir bileşiğin 100 mV/s tarama hızında 10 döngülü ölçümleri yapılmıştır. Bu deneylerde her bir madde için elektrot, ayrı ayrı beş ayrı çözeltide tekrarlanmıştır. CV tekniği ile voltamogramları alınmıştır.

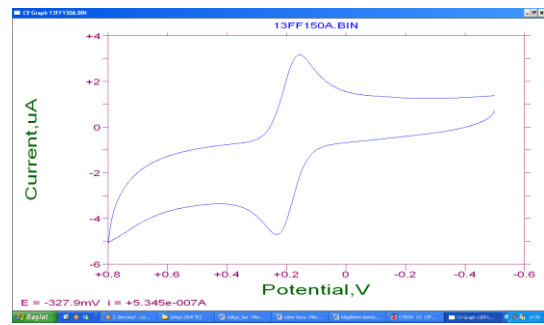
4. 1. 1.3FF1 Molekülünün CV ile Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Çalışmanın bu bölümünde; 2.0×10^{-4} M 1.3FF1 molekülü ile referans elektrot olarak susuz ortamda Ag/Ag^+ , karşıt elektrot olarak Pt tel varlığında, GC yüzeylerinin $-0.5/+0.8$ V potansiyel aralığında, 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s, 500mV/s ve 1000mV/s tarama hızlarında CV tekniği ile voltamogramları alınmış ve ilgili voltamogramlar Şekil 4. 1.–4. 7.'de ve elde edilen sonuçlar Tablo 4. 1'de verilmiştir.

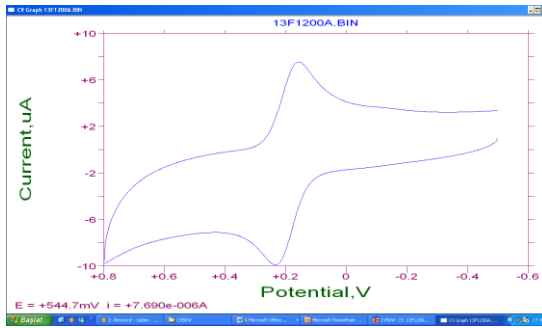
Maddenin Adı	Maddenin Açık Formülü	Maddenin Kısa Adlandırması
Ferrosenilfosfazen Türevleri 1.3 Ferrosenil Fosfazen 1 1.3 Ferrofos 1		1.3FF1



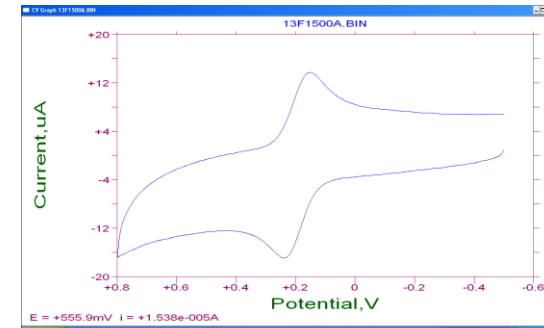
Şekil. 4. 1. 2.0×10^{-4} M 1.3FF1 molekülünün 0.1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta $v=50$ mV/s tarama hızındaki CV voltamogramı.



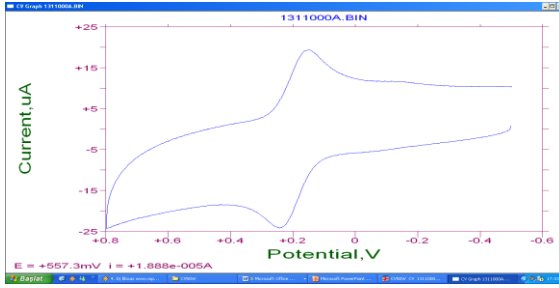
Şekil. 4. 2. 2.0×10^{-4} M 1.3FF1 molekülünün 0.1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta $v=100$ mV/s tarama hızındaki CV voltamogramı.



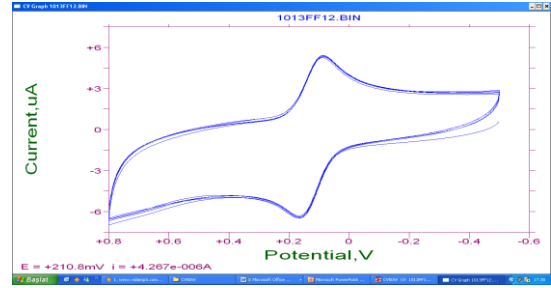
Şekil. 4. 3. 2.0×10^{-4} M 1.3FF1 molekülünün 0.1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta $v=200$ mV/s tarama hızındaki CV voltamogramı.



Şekil. 4. 4. 2.0×10^{-4} M 1.3FF1 molekülünün 0.1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta $v=500$ mV/s tarama hızındaki CV voltamogramı.



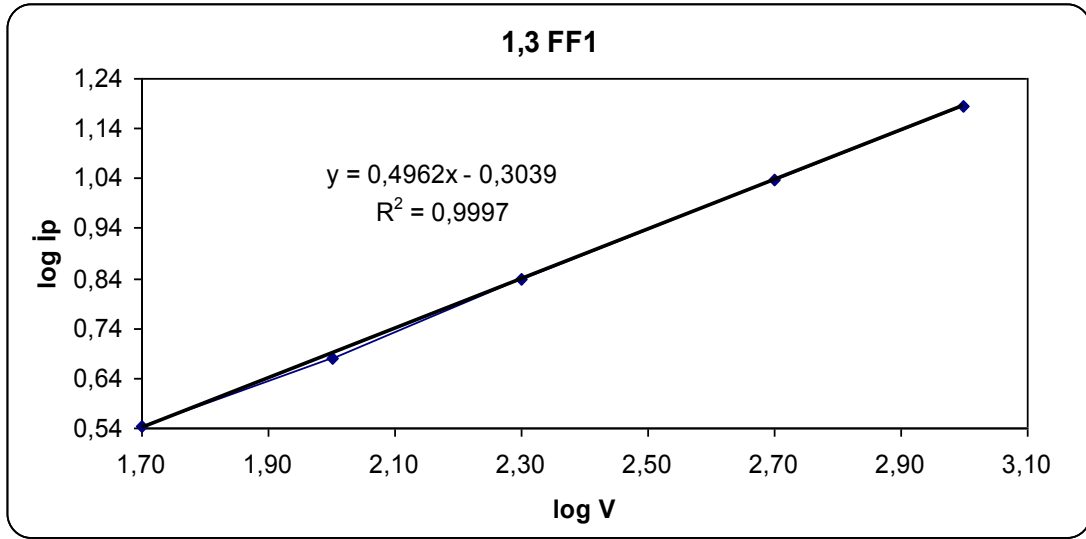
Şekil 4. 5. 2.0×10^{-4} M 1.3FF1 molekülünün 0.1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta $v=1000$ mV/s tarama hızındaki CV voltamogramı.



Şekil 4. 6. 2.0×10^{-4} M 1.3FF1 molekülünün GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızındaki 10 döngülü CV voltamogramı

Tablo 4. 1. 2.0×10^{-4} M 1.3FF1 molekülünün 0.1 M TBATFB+asetonitril ortamında GC elektrotta tarama hızına (v) bağlı olarak CV deneylerinde verdiği pik potansiyeli ve pik akımları.

	$V, V/s$	$E_p^k (mV)$	$i_p^k (\mu A)$	$E_p^a (mV)$	$i_p^a (\mu A)$	i_p^a/i_p^k	Akım
							Fonksiyonu ($i_p^k/v^{1/2}$)
1.3FF1	0.05	87.75	3.07	167.75	3.49	0.88	0.43
	0.1	95.00	4.00	169.00	4.80	0.83	0.40
	0.2	92.50	5.92	172.25	6.91	0.86	0.42
	0.5	90.00	9.19	182.00	10.87	0.85	0.41
	1	89.50	12.73	183.75	15.31	0.83	0.40

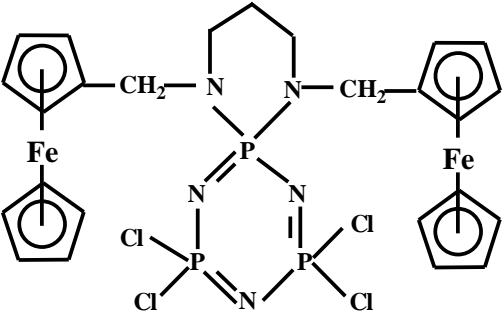


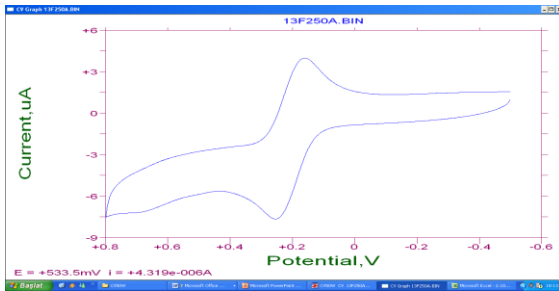
Şekil 4. 7. 2.0×10^{-4} M 1.3FF1 molekülünün 0.1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta CV deneylerinden elde edilen $\log i_p$ değerlerinin $\log v$ ile değişimi.

2.0×10^{-4} M 1.3FF1 molekülünün çeşitli tarama hızlarında voltamogramları alınmış ve GC elektrot yüzeyinde indirgenme ve yükseltgenme pikleri gözlenmiştir. Tarama hızlarının artışıyla pik yüksekliğinde artış gözlenmiştir. İndirgenme ve yükseltgenme akımlarının oranı i_p^a/i_p^k 1'e yakındır yani elektron aktarımı elektrokimyasal olarak tersinirdir.

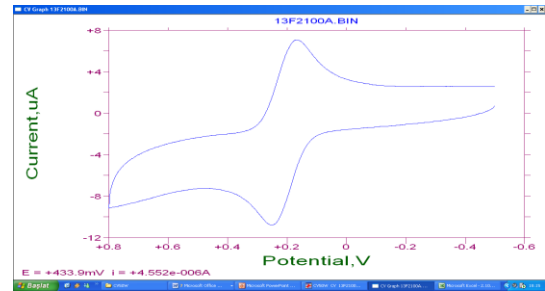
4. 2. 1.3FF2 Molekülünün CV ile Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Çalışmanın bu bölümünde; 2.0×10^{-4} M 1.3FF2 molekülü ile referans elektrot olarak susuz ortamda Ag/Ag^+ , karşıt elektrot olarak Pt tel varlığında, GC yüzeylerinin $-0.5/+0.8$ V potansiyel aralığında, 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s, 500mV/s ve 1000mV/s çeşitli tarama hızlarında CV tekniği ile voltamogramları alınmış ve ilgili voltamogramlar Şekil 4. 8.–4. 14.'de ve elde edilen sonuçlar Tablo 4. 2'de verilmiştir.

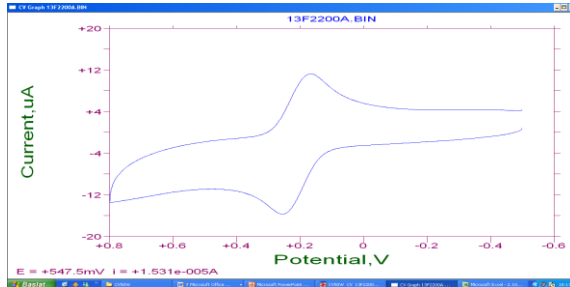
Maddenin Adı	Maddenin Açık Formülü	Maddenin Kısa Adlandırması
Ferrosenilfosfazen Türevleri 1.3 Ferrosenil Fosfazen 2 1.3 Ferfos 2		1.3FF2



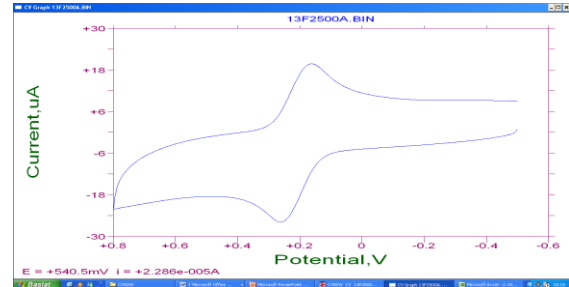
Şekil. 4. 8. 2.0×10^{-4} M 1.3FF2 molekülünün 0.1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta $v=50$ mV/s tarama hızındaki CV voltamogramı.



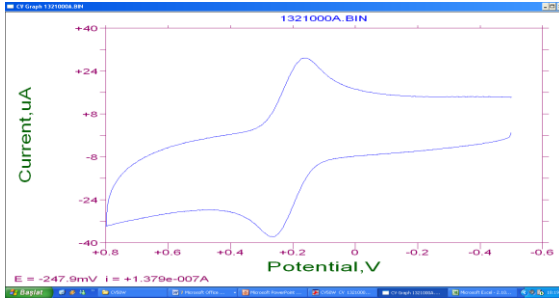
Şekil. 4. 9. 2.0×10^{-4} M 1.3FF2 molekülünün 0.1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta $v=100$ mV/s tarama hızındaki CV voltamogramı.



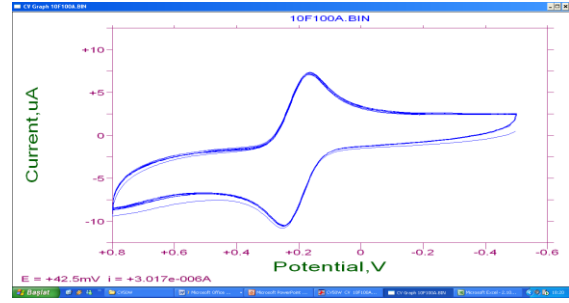
Şekil. 4. 10. 2.0×10^{-4} M 1.3FF2 molekülünün 0.1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta $v=200$ mV/s tarama hızındaki CV voltamogramı.



Şekil. 4.11. 2.0×10^{-4} M 1.3FF2 molekülünün 0.1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta $v=500$ mV/s tarama hızındaki CV voltamogramı.



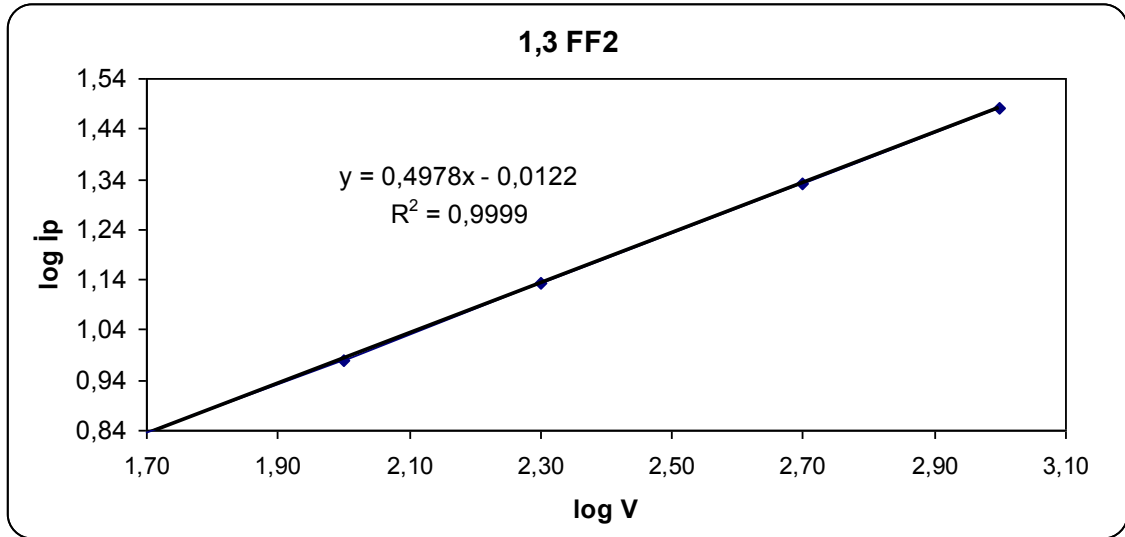
Şekil 4. 12. 2.0×10^{-4} M 1.3FF2 molekülünün 0.1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta $v=1000$ mV/s tarama hızındaki CV voltamogramı.



Şekil 4. 13. 2.0×10^{-4} M 1.3FF2 molekülünün GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızındaki 10 döngülü CV voltamogramı

Tablo 4. 2. 2.0×10^{-4} M 1.3FF2 molekülünün 0.1 M TBATFB+asetonitril ortamında GC elektrotta tarama hızına (v) bağlı olarak CV deneylerinde verdiği pik potansiyeli ve pik akımları.

	v , V/s	E_p^k (mV)	i_p^k (μ A)	E_p^a (mV)	i_p^a (μ A)	i_p^a/i_p^k	Akım
							Fonksiyonu ($i_p^k/v^{1/2}$)
1.3FF2	0.05	170.25	6.32	259.00	6.85	0.92	0.89
	0.1	174.50	8.93	256.75	9.56	0.93	0.89
	0.2	173.25	11.94	259.25	13.62	0.88	0.84
	0.5	170.50	18.51	268.25	21.38	0.87	0.83
	1	168.25	25.92	270.75	30.36	0.85	0.82



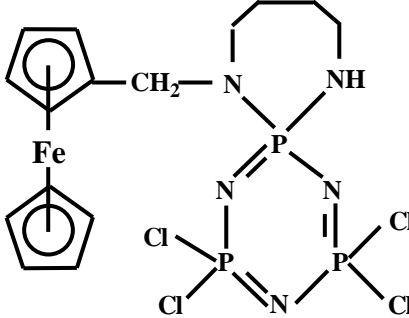
Şekil 4. 14. 2.0×10^{-4} M 1.3FF2 molekülünün 0.1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta CV deneylerinden elde edilen $\log i_p$ değerlerinin $\log v$ ile değişimi.

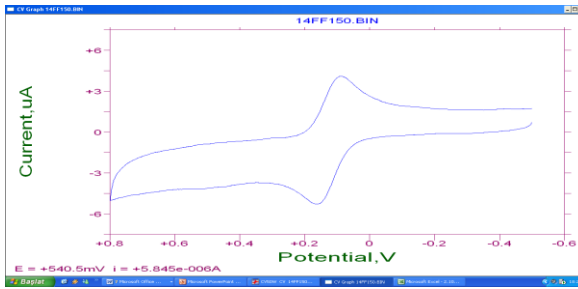
2.0×10^{-4} M 1.3FF2 molekülünün çeşitli tarama hızlarında voltamogramları alınmış ve GC elektrot yüzeyinde indirgenme ve yükseltgenme pikleri gözlenmiştir. 1.3FF2 molekülü 2 tane ferrosen birimi içermesine rağmen elde edilen pikler, 1 tane ferrosen birimi bulunduran 1.3FF1 molekülünde gözlenen pikler ile hemen hemen durumu aynıdır. Bu durum, ferrosenil gruplarından birinin yükseltgenmesi diğer ferrosen birimlerinin yükseltgenmesini önemli derecede etkilemediğini göstermiştir. Tarama hızlarının artışıyla pik yüksekliğinde artış gözlenmiştir. Yükseltgenme ve indirgenme akımlarının oranı (i_{pc}/i_{pa}) 1'e yakın olması yani elektron aktarımların elektrokimyasal olarak tersinir olduğu sonucu çıkarılmıştır.

4. 3. 1.4FF1 Molekülünün CV ile Elektrokimyasal Karakterizasyonu

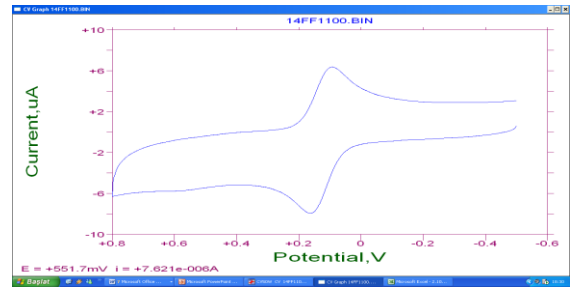
Çalışmanın bu bölümünde; 2.0×10^{-4} M 1.4FF1 molekülü ile referans elektrot olarak susuz ortamda Ag/Ag^+ , karşıt elektrot olarak Pt tel varlığında, GC yüzeylerinin $-0.5/+0.8$ V potansiyel aralığında, 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s, 500mV/s ve 1000mV/s

çeşitli tarama hızlarında CV tekniği ile voltamogramları alınmış ve ilgili voltamogramlar Şekil 4. 15.–4. 21.'de ve elde edilen sonuçlar Tablo 4. 3'de verilmiştir.

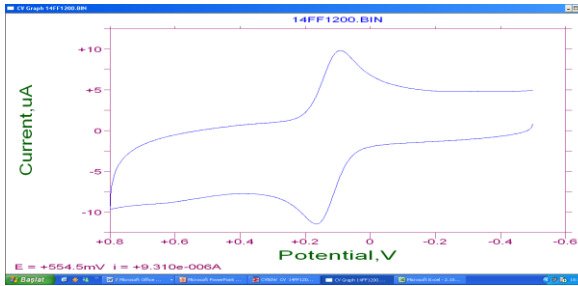
Maddenin Adı	Maddenin Açık Formülü	Maddenin Kısa Adlandırması
Ferrosenilfosfazen Türevleri 1.4 Ferrosenil Fosfazen 1 1.4 Ferrofos 1		1.4FF1



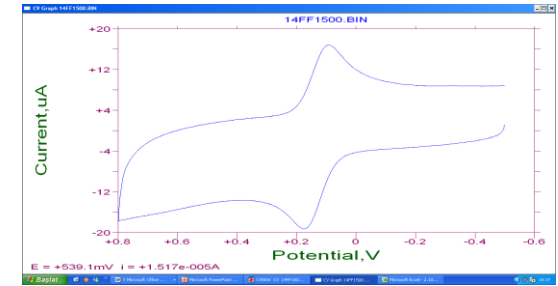
Şekil. 4. 15. 2.0×10^{-4} M 1.4FF1 molekülünün 0.1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta $v=50$ mV/s tarama hızındaki CV voltamogramı.



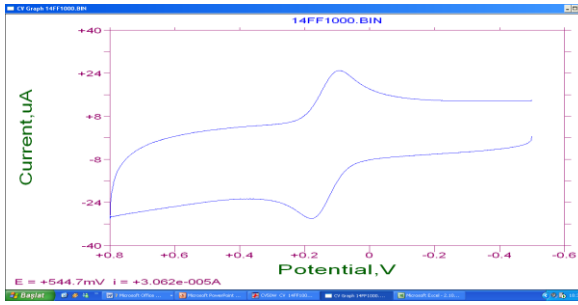
Şekil. 4. 16. 2.0×10^{-4} M 1.4FF1 molekülünün 0.1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta $v=100$ mV/s tarama hızındaki CV voltamogramı.



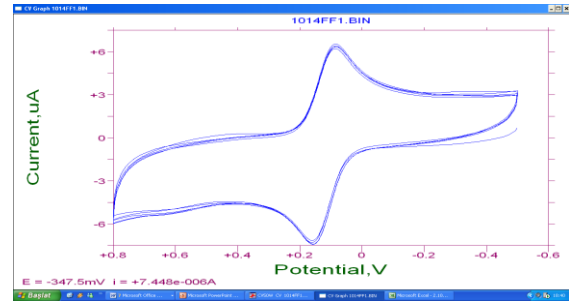
Şekil. 4. 17. 2.0×10^{-4} M 1.4FF1 molekülünün 0.1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta $v=200$ mV/s tarama hızındaki CV voltamogramı.



Şekil. 4. 18. 2.0×10^{-4} M 1.4FF1 molekülünün 0.1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta $v=500$ mV/s tarama hızındaki CV voltamogramı.



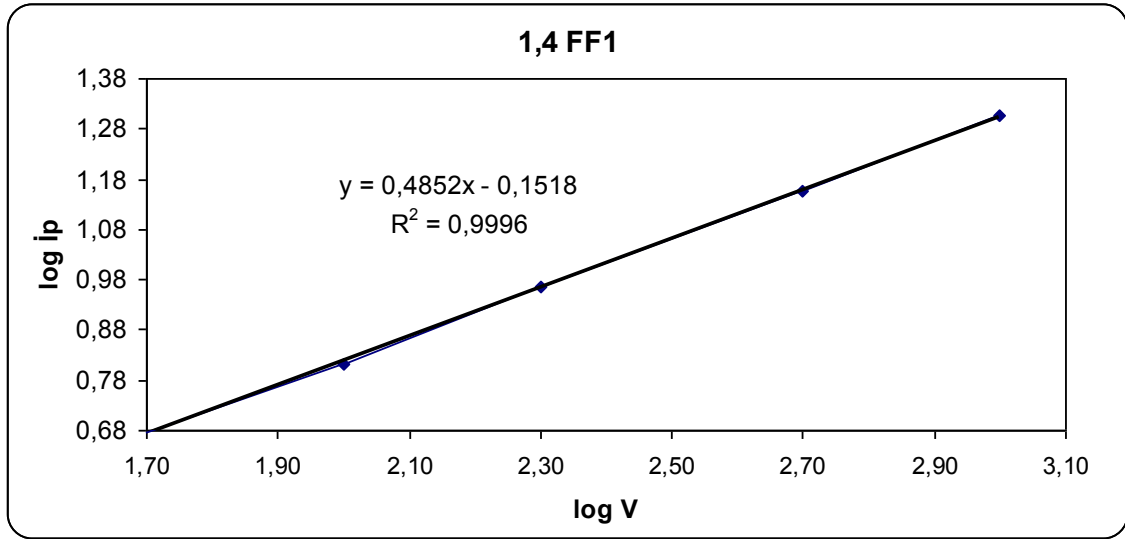
Şekil. 4. 19. 2.0×10^{-4} M 1.4FF1 molekülünün 0.1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta $v=1000$ mV/s tarama hızındaki CV voltamogramı.



Şekil. 4. 20. 2.0×10^{-4} M 1.4FF1 molekülünün GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızındaki 10 döngülü CV voltamogramı

Tablo 4. 3. 2.0×10^{-4} M 1.4FF1 molekülünün 0.1 M TBATFB+asetonitril ortamında GC elektrotta tarama hızına (v) bağlı olarak CV deneylerinde verdiği pik potansiyeli ve pik akımları.

	v , V/s	E_p^k (mV)	i_p^k (μ A)	E_p^a (mV)	i_p^a (μ A)	i_p^a/i_p^k	Akım Fonksiyonu ($i_p^k/v^{1/2}$)
1,4FF1	0.05	91.00	4.36	164.50	4.76	0.92	0.62
	0.1	96.00	6.07	165.50	6.46	0.94	0.61
	0.2	97.75	8.32	168.75	9.25	0.90	0.59
	0.5	98.25	13.07	179.00	14.33	0.91	0.58
	1	98.50	18.41	180.25	20.22	0.91	0.58

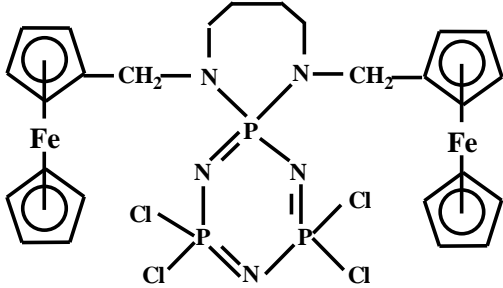


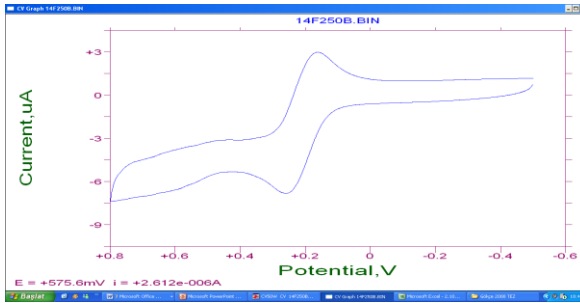
Şekil 4. 21. 2.0×10^{-4} M 1.4FF1 molekülünün 0.1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta CV deneylerinden elde edilen $\log i_p$ değerlerinin $\log v$ ile değişimi.

2.0×10^{-4} M 1.4FF1 molekülünün çeşitli tarama hızlarında voltamogramları alınmış ve GC elektrot yüzeyinde indirgenme ve yükseltgenme pikleri gözlenmiştir. 1.4FF1 molekülünün, 1.3FF1 molekülünden bir C bağı fazla olmasına rağmen, yapılarında 1 tane ferrosen grubu içermesinden dolayı hemen hemen aynı aralıklarda pikler gözlenmiştir. İndirgenme ve yükseltgenme akımlarının oranı i_p^a/i_p^k 1'e yakındır yani elektron aktarımı elektrokimyasal olarak tersinirdir.

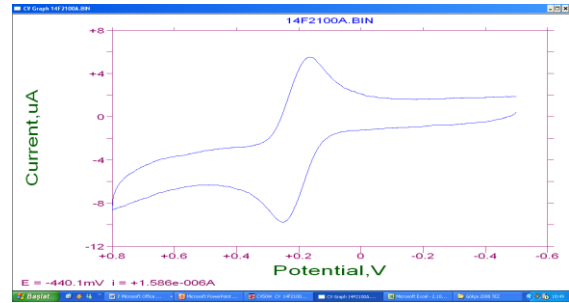
4. 4. 1.4FF2 Molekülünün CV ile Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Çalışmanın bu bölümünde; 2.0×10^{-4} M 1.4FF2 molekülü ile referans elektrot olarak susuz ortamda Ag/Ag^+ , karşıt elektrot olarak Pt tel varlığında, GC yüzeylerinin $-0.5/+0.8$ V potansiyel aralığında, 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s, 500mV/s ve 1000mV/s çeşitli tarama hızlarında CV tekniği ile voltamogramları alınmış ve ilgili voltamogramlar Şekil 4. 22.–4. 28.'de ve elde edilen sonuçlar Tablo 4. 4'de verilmiştir.

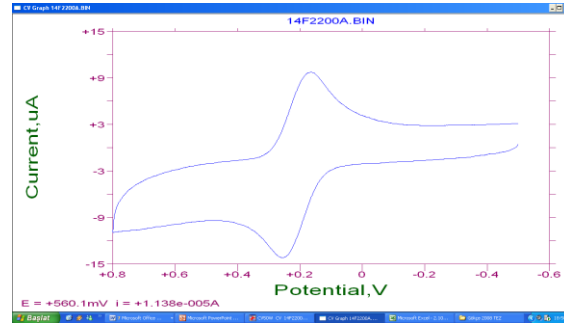
Maddenin Adı	Maddenin Açık Formülü	Maddenin Kısa Adlandırması
Ferrosenilfosfazen Türevleri 1.4 Ferrosenil Fosfazen 2 1.4 Ferrofos 2		1.4FF2



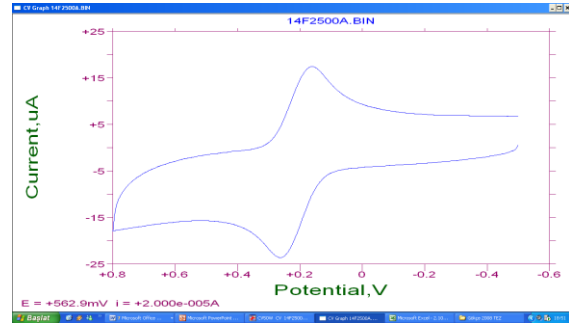
Şekil. 4. 22. 2.0×10^{-4} M 1.4FF2 molekülünün 0.1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta $v=50$ mV/s tarama hızındaki CV voltamogramı.



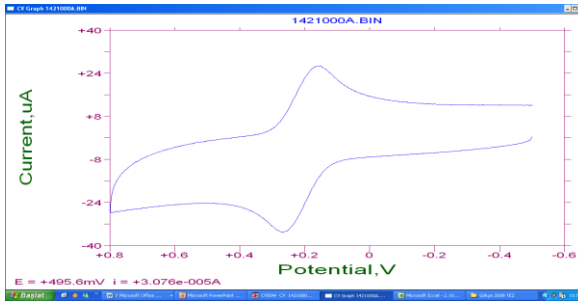
Şekil. 4. 23. 2.0×10^{-4} M 1.4FF2 molekülünün 0.1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta $v=100$ mV/s tarama hızındaki CV voltamogramı.



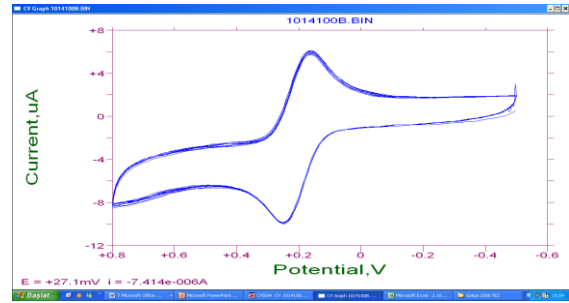
Şekil. 4. 24. 2.0×10^{-4} M 1.4FF2 molekülünün 0.1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta $v=200$ mV/s tarama hızındaki CV voltamogramı.



Şekil. 4. 25. 2.0×10^{-4} M 1.4FF2 molekülünün 0.1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta $v=500$ mV/s tarama hızındaki CV voltamogramı.



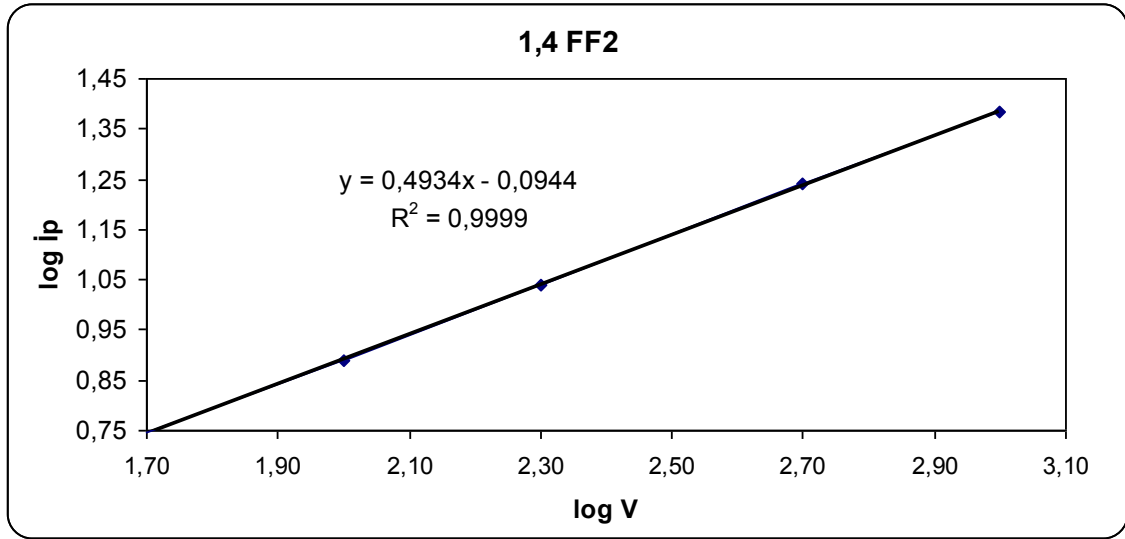
Şekil. 4. 26. 2.0×10^{-4} M 1.4FF2 molekülünün 0.1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta $v=1000$ mV/s tarama hızındaki CV voltamogramı.



Şekil. 4. 27. 2.0×10^{-4} M 1.4FF2 molekülünün GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızındaki 10 döngülü CV voltamogramı

Tablo 4. 4. 2.0×10^{-4} M 1.4FF2 molekülünün 0.1 M TBATFB+asetonitril ortamında GC elektrotta tarama hızına (v) bağlı olarak CV deneylerinde verdiği pik potansiyeli ve pik akımları.

	v , V/s	E_p^k (mV)	i_p^k (μ A)	E_p^a (mV)	i_p^a (μ A)	i_p^a/i_p^k	Akım Fonksiyonu ($i_p^k/v^{1/2}$)
1.4FF2	0.05	162.50	5.65	258.50	5.57	1.01	0.80
	0.1	168.25	7.26	252.00	7.77	0.93	0.73
	0.2	166.75	9.95	254.25	10.95	0.91	0.70
	0.5	163.75	15.13	260.25	17.37	0.87	0.68
	1	163.75	21.11	267.00	24.27	0.87	0.67



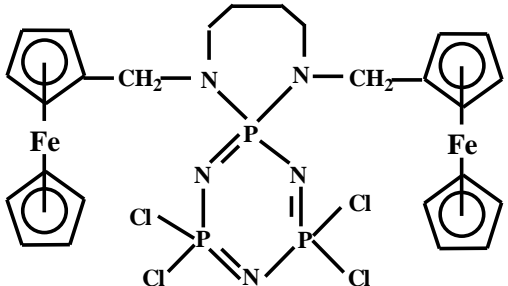
Şekil 4. 28. 2.0×10^{-4} M 1.4FF2 molekülünün 0.1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta CV deneylerinden elde edilen $\log i_p$ değerlerinin $\log v$ ile değişimi.

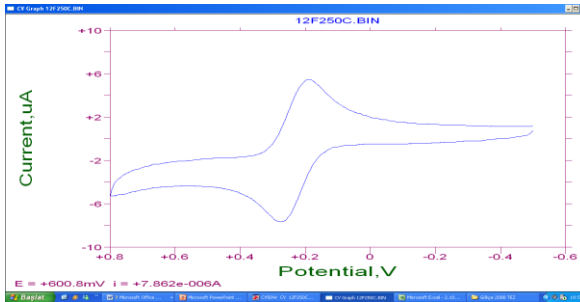
2.0×10^{-4} M 1.4FF2 molekülünün çeşitli tarama hızlarında voltamogramları alınmış ve GC elektrot yüzeyinde indirgenme ve yükseltgenme pikleri gözlenmiştir. 1.4FF2 molekülü 2 tane ferrosen birimi içermesine rağmen elde edilen pikler, 1 tane ferrosen birimi bulunduran 1.4FF1 molekülünde gözlenen pikler ile hemen hemen durumu aynıdır. Bu durum, ferrosenil gruplarından birinin yükseltgenmesi diğer ferrosen birimlerinin yükseltgenmesini önemli derecede etkilemediğini göstermiştir. Bileşiklerin hepsi yüksek tarama hızında büyük pik akımları göstermiştir. Bunun muhtemel nedeni yükseltgenmiş türler ve elektrotlar arasındaki elektron aktarım hızının yavaş olmasıdır. Tarama hızlarının artışıyla pik yüksekliğinde artış gözlenmiştir. Yükseltgenme ve indirgenme akımlarının oranı (i_{pc}/i_{pa}) 1'e yakın olması yani elektron aktarımların elektrokimyasal olarak tersinir olduğu sonucu çıkarılmıştır.

4. 5. 1.2FF2 Molekülünün CV ile Elektrokimyasal Karakterizasyonu

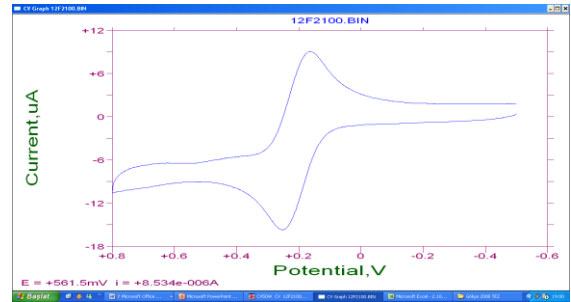
Çalışmanın bu bölümünde; 2.0×10^{-4} M 1.2FF2 molekülü ile referans elektrot olarak susuz ortamda Ag/Ag^+ , karşıt elektrot olarak Pt tel varlığında, GC yüzeylerinin–

0.5/+0.8 V potansiyel aralığında, 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s, 500mV/s ve 1000mV/s çeşitli tarama hızlarında CV tekniği ile voltamogramları alınmış ve ilgili voltamogramlar Şekil 4. 29.–4. 35.'de ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.5'de verilmiştir.

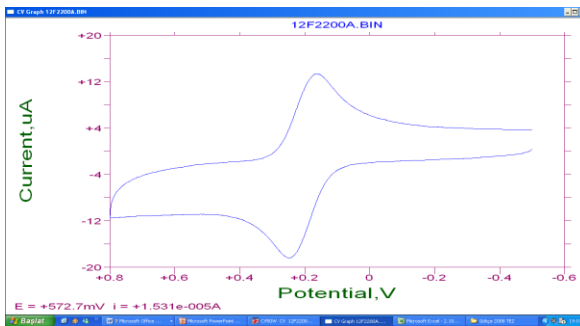
Maddenin Adı	Maddenin Açık Formülü	Maddenin Kısa Adlandırması
Ferrosenilfosfazen Türevleri 1.2 Ferrosenil Fosfazen 2 1.2 Ferfos 2		1.2FF2



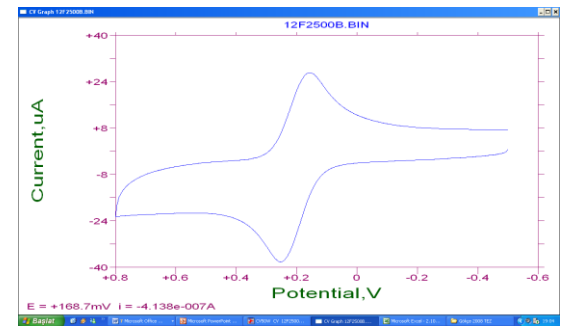
Şekil. 4. 29. 2.0×10^{-4} M 1.2FF2 molekülünün 0.1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta $v=50$ mV/s tarama hızındaki CV voltamogramı.



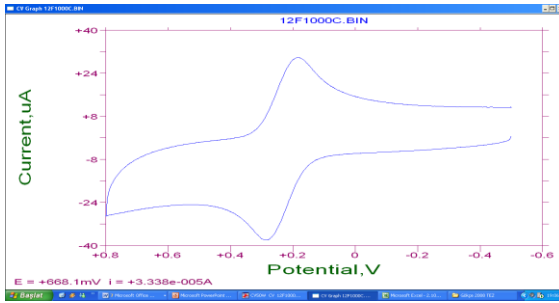
Şekil. 4. 30. 2.0×10^{-4} M 1.2FF2 molekülünün 0.1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta $v=100$ mV/s tarama hızındaki CV voltamogramı.



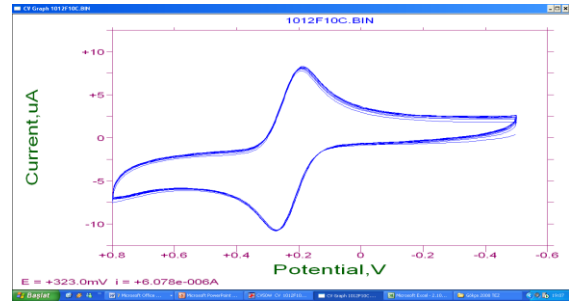
Şekil. 4. 31. 2.0×10^{-4} M 1.2FF2 molekülünün 0,1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta $v=200$ mV/s tarama hızındaki CV voltamogramı.



Şekil. 4. 32. 2.0×10^{-4} M 1.2FF2 molekülünün 0.1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta $v=500$ mV/s tarama hızındaki CV voltamogramı.



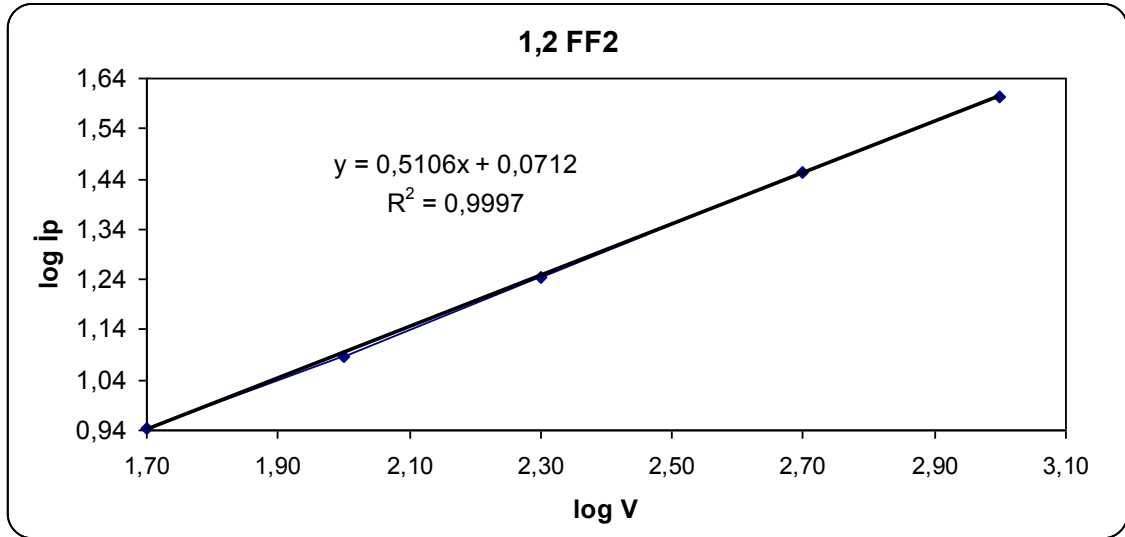
Şekil 4. 33. 2.0×10^{-4} M 1.2FF2 molekülünün 0.1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta $v=1000$ mV/s tarama hızındaki CV voltamogramı.



Şekil 4. 34. 2.0×10^{-4} M 1.2FF2 molekülünün GC elektrot yüzeyindeki 100 mV/s tarama hızındaki 10 döngülü CV voltamogramı

Tablo 4. 5. 2.0×10^{-4} M 1.2FF2 molekülünün 0.1 M TBATFB+asetonitril ortamında GC elektrotta tarama hızına (v) bağlı olarak CV deneylerinde verdiği pik potansiyeli ve pik akımları.

	v , V/s	E_p^k (mV)	i_p^k (μ A)	E_p^a (mV)	i_p^a (μ A)	i_p^a/i_p^k	Akım
							Fonksiyonu ($i_p^k/v^{1/2}$)
1.2FF2	0.05	170.00	8.02	257.75	8.79	0.91	1.13
	0.1	129.25	11.26	250.75	12.16	0.93	1.13
	0.2	169.00	16.19	255.25	17.61	0.92	1.14
	0.5	166.00	25.49	262.75	28.33	0.90	1.14
	1	163.75	35.73	268.50	40.06	0.89	1.13



Şekil 4. 35. 2.0×10^{-4} M 1.2 FF2 molekülünün 0.1 M TBATFB destek elektrolitinin asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta CV deneylerinden elde edilen $\log i_p$ değerlerinin $\log v$ ile değişimi.

2.0×10^{-4} M 1.2FF2 molekülünün çeşitli tarama hızlarında voltamogramları alınmış ve GC elektrot yüzeyinde hem indirgenme ve yükseltgenme pikleri gözlenmiştir. Tarama hızlarının artışıyla pik yüksekliğinde artış gözlenmiştir. İndirgenme ve yükseltgenme akımlarının oranı i_p^a/i_p^k 1'e yakındır yani elektron aktarımı elektrokimyasal olarak tersinirdir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Ferrosenilfosfazen bileşiklerinden 1.3FF1, 1.3FF2, 1.4FF1, 1.4FF2 ve 1.2FF2 moleküllerinin, 0.1 M TBATFB'ın asetonitril çözeltisinde GC yüzeylerinin -0.5/+0.8 V potansiyel aralığında 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s, 500mV/s ve 1000 mV/s tarama hızlarında elektrokimyasal davranışları CV tekniği ile incelenmiştir. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar deney sonuçları ve tartışma bölümünde verilmiştir.

CV voltamogramlarında ön pik veya arka pikin gözlenmesi kuvvetli adsorpsiyonun varlığını gösteren kriterdir. $\log i_p$ - $\log v$ grafiğinin eğiminin büyüklüğü. (Bard and Faulkner 2001, Gosser 1983), akım fonksiyonunun ($i_p/Cv^{1/2}$) tarama hızı ile artması, i_p/C -C grafiğinde konsantrasyon artışıyla i_p/C oranının azalması ve i_p/Cv - v değişiminin sabit olması ise zayıf adsorpsiyonun varlığını gösterir (Wopschall and Shain 1967). Ürün veya reaktant elektrot yüzeyine zayıf bir şekilde adsorbe olursa CV'de pik akımı tarama hızının karekökü ile orantılı olarak değişmez ve $\log i_p$ ' nin $\log v$ ile değişiminin eğimi 0,5'den farklı olur (Bard A.J. ve Faulkner L.R. 2001).

Bu çalışmada ferrosenilfosfazen türevlerinin elektrokimyasal karakterizasyonuna ait, Şekil 4.7, 4.14, 4.21, 4.28. ve 4.35 de verilmiş olan $\log i_p$ değerlerinin $\log v$ ile değişimini gösteren grafikler değerlendirildiğinde elde ettiğimiz sonuçların yukarıda sözü edilen literatürlerle uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Bir ferrosen grubu içeren ferrosenilfosfazen bileşiklerinden 1.3FF1 ve 1.4FF1 molekülleri farklı 1 C bağı içermesine rağmen hemen hemen aynı pik aralığında pikler verdiği gözlemlenmiştir. Aynı şekilde C bağı sayısı farklı olan iki ferrosen grubu içeren bileşiklerden 1.3FF2, 1.4FF2 ve 1.2FF2'de de yaklaşık aynı pik aralığında pikler elde edilmiştir. Sonuç olarak, iki ferrosen grubu içeren bileşiklerin, bir ferrosen grubu içeren bileşiklere göre ilk potansiyel ve son potansiyel piklerinin yaklaşık iki katı olmasına rağmen, bir ve iki ferrosen grupları içeren bileşiklerin ΔE değerlerinin birbirine yakın olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, ferrosenil gruplarından birinin yükseltgenmesi diğer ferrosen birimlerinin yükseltgenmesini önemli derecede etkilemediğini göstermiştir. Ferrosenilfosfazen bileşiklerinden 1.3FF1, 1.4FF1, 1.3FF2, 1.4FF2 ve

1,2FF2 moleküllerinin yükseltgenme ve indirgenme akımlarının oranının (i_{pc}/i_{pa}) 1'e yakın olduğu tespit edilmiştir. Bu durum ferrosenilfasfazen bileşiklerinin elektrokimyasal olarak tersinir olduğu sonucunu desteklemektedir.

Sonuç olarak bu çalışmanın, gelecekte ferrosen grubu bulunduran bileşiklerle yapılacak olan pek çok elektrokimyasal karakterizasyon çalışmalarına öncülük ve rehberlik edeceği kanaatine varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Allcock, H.R., Nelson, C.J., Coggio, W.D. and Manners, I. 1993. Gas permeation and selectivity of poly(organophosphazene) membranes. *Macromolecules*, 26, 1493-1502.
- Allen J.B. Integrated Chemical Systems, Department of Chemistry and Biochemistry
The University of Texas at Austin.
- Allen, C. W., Toch, P. 1981. Organophosphazenes. 13. Reactions of hexafluorocyclotriphosphazene with p-(dimethylamino)phenyl Grignard and lithium reagents. *Inorganic Chemistry*, 20, 8.
- Bard, A.J. and Faulkner, L.R. 2001. *Electrochemical Methods*, 2nd Ed, John Wiley and Sons, Inc. New York.
- Bastin, S., Debelecque, N., Agbossou, F., Brocard, J. and Pelinski, L. 1999. Synthesis of C_2 -symmetrical 1,1'-disubstituted ferrocenyl amino alcohols and use in catalytic asymmetric addition of diethylzinc to benzaldehyde. *Tetrahedron: Asymmetry*, 10, 1647-1651.
- Brandt, K., Czomperlik, I.P., Kupka, T., Olejnik, A., Shaw, R.A. and Davies, D.B. 1995. New Lariat Ether-type Macrocycles with Cyclophosphazene Subunits. *J.Org.Chem.*, 60;7433-7438.
- Brandt, K., Kruszynski, R., Bartzak, T.J. and Czomperlik, I.P., 2001. AIDS – Related Lymphoma Screen Results and Molecular Structure Determination of a New Crown Ether Bearing Aziridinylcyclophosphazene, Potentially Capable of Ion-Regulated DNA Cleavage Action. *Inorg. Chim. Acta*. 322; 138-144.

- Chandrasekhar, V., Andavan, G. T. S., Nagendran, S., Krishnan, V., Azhakar, R. and Butcher, R. J. 2003. Cyclophosphazene hydrazides as scaffolds for multi-ferrocenyl assemblies : Synthesis, structure and electrochemistry. *Organometallics*, 22, 976-986.
- Jaeger, R. and Gleria, M. 1998. Poly(organophosphazene)s and related compounds. Synthesis, properties and applications. *Prog. Poly. Sci.*, 23, 179-276.
- Nataro, C., Myer, C. N., Cleaver, W. M., Allen, C. W. 2001. Synthesis and characterization of ferrocenylalcohol derivatives of hexachlorocyclotriphosphazene. X-ray crystal structure of $N_3P_3Cl_5OCH_2C_5H_4FeCp$. *Journal of Organometallic Chemistry*, 637-639, 284-290.
- Sengupta, S. 2003a. A ferrocene dendrimer based on a cyclotriphosphazene core. *Tetrahedron Letters*, 44, 7281-7284.
- Sengupta, S. 2003b. A hexaferrocenyl cluster based on a cyclotriphosphazene core: Synthesis and electrochemistry. *Polyhedron*, 22, 1237-1240.
- Solak, A.O. Eichorst, L.R. Clark, W.J. and McCreery, R.L. 2003. Modified carbon surfaces as “organic electrodes” that exhibit conductance switching. *Anal. Chem.*, 75, 296-305.
- Myer, C. N. and Allen, C. W. 2002. N- (Ferrocenylmethyl)- N- methylaminocyclotriphosphazenes. *Inorganic Chemistry*, 41, 60-66.
- Nataro, C., Myer, C. N., Cleaver, W. M., Allen, C. W. 2001. Synthesis and characterization of ferrocenylalcohol derivatives of hexachlorocyclotriphosphazene. X-ray crystal structure of $N_3P_3Cl_5OCH_2C_5H_4FeCp$. *Journal of Organometallic Chemistry*, 637-639, 284-290.

- Nishihara, H. 2002. Redox chemistry and functionalities of conjugated ferrocene systems. *Advances in Inorganic Chemistry*, 53, 41-62.
- Vaik, K. Sarapuu, A. Tammeveski, K. Schiffrin, D.J. and Mirkhalaf, F. 2004. Oxygen reduction on phenanthrenequinone-modified glassy carbon electrodes in 0.1 M KOH. *J. Electroanal. Chem.*, 564, 159-166.
- Wopschall, R. H., Shain, I., 1967. Effect of Adsorption of Electroactive Species in Stationary Electrode Polarography. *Anal. Chem.*, 39; 1514.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Antalya'da doğdum. İlk, orta ve lise eğitimimi Antalya'da tamamladıktan sonra, 2000 yılında Akdeniz Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde lisans programını bitirdim. 2005 yılında Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başladım.