T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

3-ALLİL-4-HİDROKSİAZOBENZEN VE BAZI TÜREVLERİNİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

SERPİL BAŞARAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Prof. Dr. NECATİ MENEK

SAMSUN – 2004

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 03/09/2004 tarihinde yapılan sınav ile Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Fevzi KÖKSAL

Üye : Prof. Dr. Necati MENEK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Emine COŞKUN

ONAY :

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

..../..../2004

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. A. Nur ONAR

ÖZET

3-ALLİL-4-HİDROKSİAZOBENZEN VE BAZI TÜREVLERİNİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Azo bileşikleri yapısında –N=N– çift bağı bulunduran ve çok sayıda türevi olan önemli organik maddelerdir. Azot atomlarına aromatik ve alifatik grup bağlanmasıyla aromatik azo bileşikleri ve alifatik azo bileşikleri olmak üzere iki genel grup oluştururlar.

Bu çalışmada azo boyarmaddeler, altı bölüm altında incelenmiştir.

Birinci bölümde, 3-allil-4-hidroksiazobenzen; ikinci bölümde, 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen; üçüncü bölümde, 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen; dördüncü bölümde 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen; beşinci bölümde , 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen; altıncı bölümde, 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Kare Dalga Voltametrisi, Diferansiyel Puls Polarografisi, Doğru Akım Polarografisi, Dönüşümlü Voltametri teknikleri kullanılarak polarografik ve voltametrik davranışları araştırılmıştır.

Kare dalga voltametrisi ve diferansiyel puls polarografisi teknikleriyle çalışılan azo boyarmaddelerde elektroaktif ve azo grupları için pik potansiyeli-pH ve pik akımı-pH ilişkisi incelenmiştir. Dönüşümlü voltametri tekniğinden elde edilen sonuçlardan pik akımının tarama hızına bağlılığı belirlenmeye çalışılmıştır. Çeşitli araştırmacılar tarafından doğru akım polarografi tekniği kullanılarak incelenen azo boyarmaddelerde gözlenen polarogramlarla, bu çalışmada elde edilen polarogramlar arasındaki benzerlik araştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Azo boyarmaddeler, Polarografi, Voltametri, Reaksiyon Mekanizması

ABSTRACT

INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIOURS OF 3-ALLYL-4-HYDROXYAZOBENZENE AND ITS SOME DERIVATIVES

Having -N=N- double bond within their structures and with too many derivatives, azo dyes are essential organic compounds. They constitute two main categories named aromatic azo compounds and aliphatic azo compounds due to the bonding of an aromatic or aliphatic group to nitrogen atom.

In this study, a number of azo dyes have been examined in six chapters: using Square Wave Voltammetry, Differential Puls Polarography, Direct Current Polarography and Cyclic Voltammetry techniques, electrochemical behaviours of 3 – allyl- 4 - hydroxyazobenzene (chapter 4.1.), 3-allyl-4-hydroxy-4'-acetylazobenzene (chapter 4.2.), 3-allyl-4-hydroxy-4'-bromineazobenzene (chapter 4.3.), 3-allyl-4-hydroxy-4'-chlorineazobenzene (chapter 4.4.), 3-allyl-4-hydroxy-4'-methylazobenzene (chapter 4.5.), 3-allyl-4-hydroxy-3',4'-dimethylazobenzene (chapter 4.6.) were investigated.

The peak potential-pH and peak current-pH relations for electroactive and azo groups in the compounds were searched with Square Wave Voltammetry and Differential Pulse Polarography techniques. The dependence of the peak current on the scan rate was tried to be outlined by considering the results obtained from Cyclic Voltammetry. There are close correspondences between the results presented in this work and the previous conclusions prevailed by various researchers with azo dyes using Direct Current Polarography method and this has been critically taken under consideration here.

Key words: Azo dyes, polarography, voltammetry, reaction mechanism.

TEŞEKKÜR

Tezimde emeği çok olan, çalışmalarımın hiçbir aşamasında beni yalnız bırakmayan, uzakta olduğumda dahi yanımda olduğunu bildiğim, güvendiğim, pozitif enerjisiyle hayatta bana güç veren, engin tecrübelerinden yararlandığım, ilgi ve desteğini her zaman gördüğüm değerli hocam Prof. Dr. Necati MENEK'e en içten duygularımla sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında gerek laboratuvarda gerekse bilgisayar konusunda sabırla bana yardımcı olan, ihtiyacım olduğunda yanımda olabileceğini bildiğim değerli hocam Arş.Gör. Dr. Saim TOPÇU'ya en içten duygularımla teşekkür ederim.

Çalışmalarımı yaparken önümde örnek teşkil eden, bana her konuda yardımcı olan, üniversite yıllarından tanıdığım, birlikte çoğu şeyi paylaştığım sevgili arkadaşım Arş. Gör. Yeliz KARAMAN'a çok teşekkür ederim.

Çalışmalarımda kullanılan boyarmaddeleri sağlayan Arş. Gör. Dr. Günseli TURGUT ve Doç. Dr. Mustafa ODABAŞOĞLU'na teşekkür ederim.

Maddi desteğinden dolayı Ondokuz Mayıs Üniversitesi Araştırma fonuna teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili aileme de en içten duygularımla sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ **1**

1.1. AZO BOYARMADDELERİN ÖNEMİ 1
1.2. ÇALIŞMANIN AMACI 2

2. GENEL BİLGİLER **4**

2.1. ELEKTROKİMYA 4
2.1.1. Voltametri ve Polarografi *5*
2.2. AZO BOYARMADDELERİ 20
2.2.1. Azo Boyarmaddelerinin Genel Özellikleri *20*
2.2.2. Azo Boyarmaddelerin Sentezi *21*
2.2.3. Azo Boyarmaddelerin Spektroskopik Özellikleri *24*
2.3. AZO BİLEŞİKLERİNİN ELEKTROKİMYASI 25
2.3.1. Azo Bileşiklerinin Polarografik ve Voltametrik Davranışları *25*
2.3.2. Sübstitüe Azobenzenler *30*

3. DENEYSEL TEKNİK VE METOTLAR **31**

3.1. KULLANILAN SİSTEM VE TEMEL BİLEŞENLERİ 31
3.2. ÇALIŞILAN BOYARMADDELER 33
3.3. AZO BOYARMADDELERİN SENTEZİ 34
3.3.1. Boyarmadde Sentezi İçin Kullanılan Kimyasal Maddeler *34*
3.3.2. Aletler *35*
3.3.3. Sentez yöntemi *35*
3.3.4. Sentezlenen Azo Boyarmaddelerin Spektroskopik Özellikleri *36*
3.4. POLAROGRAFİK VE VOLTAMETRİK ÇALIŞMALAR 41
3.4.1. Kullanılan Polarografik ve Voltametrik Yöntemler ve Deneysel Şartlar *41*
3.4.2. Polarografik ve Voltametrik Çalışmalar İçin Kullanılan Çözeltiler *42*

4. DENEYSEL BULGULAR **44**

4.1. 3-ALLİL-4-HİDROKSİAZOBENZEN 44
4.1.1. Kare Dalga Voltametrisi (SWV) *44*
4.1.2. Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP) *46*
4.1.3. Doğru Akım Polarografisi(DCP) *47*
4.1.4. Dönüşümlü Voltametri(CV) *49*
4.2. 3-ALLİL-4-HİDROKSİ-4'-ASETİLAZOBENZEN 54
4.2.1. Kare Dalga Voltametrisi (SWV) *54*
4.2.2. Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP) *56*
4.2.3. Doğru Akım Polarografisi(DCP) *58*
4.2.4. Dönüşümlü Voltametri (CV) *60*
4.3. 3-ALLİL-4-HİDROKSİ-4'-BROMAZOBENZEN 64
4.3.1. Kare Dalga Voltametrisi (SWV) *64*
4.3.2. Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP) *66*
4.3.3. Doğru Akım Polarografisi(DCP) *68*
4.3.4. Dönüşümlü Voltametri (CV) *70*
4.4. 3-ALLİL-4-HİDROKSİ-4'-KLORAZOBENZEN 75

4.4.1. Kare Dalga Voltametrisi (SWV) *75*
4.4.2. Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP) *77*
4.4.3. Doğru Akım Polarografisi (DCP) *78*
4.4.4. Dönüşümlü Voltametri (CV) *80*
4.5. 3-ALLİL-4-HİDROKSİ-4'-METİLAZOBENZEN 85
4.5.1. Kare Dalga Voltametrisi (SWV) *85*
4.5.2. Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP) *87*
4.5.3. Doğru Akım Polarografisi(DCP) *88*
4.5.4. Dönüşümlü Voltametri (CV) *91*
4.6. 3-ALLİL-4-HİDROKSİ-3', 4'-DİMETİLAZOBENZEN 95
4.6.1. Kare Dalga Voltametrisi (SWV) *95*
4.6.2. Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP) *97*
4.6.3. Doğru Akım Polarografisi (DCP) *98*
4.6.4. Dönüşümlü Voltametri (CV) *100*

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA 105

5.1. 3-ALLİL-4-HİDROKSİAZOBENZEN 105
5.2. 3-ALLİL-4-HİDROKSİ-4'- ASETİLAZOBENZEN 107
5.3. 3-ALLİL-4-HİDROKSİ-4'- BROMAZOBENZEN 109
5.4. 3-ALLİL-4-HİDROKSİ-4'- KLORAZOBENZEN 111
5.5. 3-ALLİL-4-HİDROKSİ-4'-METİLAZOBENZEN 113
5.6. 3-ALLİL-4-HİDROKSİ-3',4'- DİMETİLAZOBENZEN 115
5.7. SÜBSTİTÜENT ETKİSİNİN İNCELENMESİ 116

6. KAYNAKLAR 120

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.1. Bir polarogramın genel görünümü ve önemli kısımları..... 6

Şekil 2.1.2. Kondansatör..... 6

Şekil 2.1.3. **a)** Puls **b)** akım-zaman grafikleri..... 14

Şekil 2.1.4. **a)** DPP potansiyel-zaman ilişkisi **b)** Yüklenen akım-zamar ilişkisi **c)** Faradaik akım-zaman ilişkisi **d)** Toplam akım-zamar ilişkisi..... 15

Şekil 2.1.5. SWV'sinde potansiyel-zaman değişimi..... 17

Şekil 2.1.6. SWV voltamogramı..... 18

Şekil 2.1.7. Taramalı voltametride potansiyel-zaman ilişkisi..... 19

Şekil 2.1.8. Farklı potansiyel tarama hızlarında LSV voltamogramları..... 19

Şekil 3.1.1. Metrohm cihazının temel bileşenleri..... 32

Şekil 3.3.1. 3-allil-4-hidroksiazobenzenin UV-VIS Spektrumu..... 37

Şekil 3.3.2. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in IR Spektrumu..... 39

Şekil 3.3.3. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in ^{1}H-NMR Spektrumu..... 40

Şekil 4.1.1. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton-Robinson Tamponu için pH:2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0'da elde edilen SWV voltamogramları, (ν= 200mV/s)..... 44

Şekil 4.1.2. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda E_p-pH değişimi (SWV, ν= 200mV/s)..... 45

Şekil 4.1.3. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_p-pH değişimi (SWV, ν= 200mV/s)..... 45

Şekil 4.1.4. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton-Robinson Tamponu için pH:2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0'de elde edilen DPP polarogramları, (ν= 10mV/s)..... 46

Şekil 4.1.5. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda E_p-pH değişimi (DPP, ν= 10mV/s)..... 47

Şekil 4.1.6. 3-allil-4-hidroksizobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_p -pH değişimi (DPP, ν= 10mV/s)..... 47

Şekil 4.1.7. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton-Robinson Tamponu için pH:2,5, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0, 12,0'de elde edilen DCP polarogramları, (ν= 10mV/s)..... 48

Şekil 4.1.8. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda $E_{1/2}$-pH değişimi (DCP, ν= 10mV/s)..... 48

Şekil 4.1.9. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_d-pH değişimi (DCP, ν= 10mV/s)..... 49

Şekil 4.1.10. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda αn -pH değişimi (DCP, ν= 10mV/s)..... 49

Şekil 4.1.11. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH: 3,0, 4,5, 7,0, 9,5'de elde edilen CV voltamogramları ν= 200mV/s..... 50

Şekil 4.1.12. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda E_{pc}-pH değişimi (CV, ν= 100mV/s)..... 51

Şekil 4.1.13. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_{pc}-pH değişimi (CV, ν= 100mV/s)..... 51

Şekil 4.1.14. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH:3,0, 4,5, 7,0, 9,5, 11,0'de farklı tarama hızlarında elde edilen CV voltamogramları..... 52

Şekil 4.2.1. 3-allil-4-hidroksi-4′-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponu için pH:2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0, 12,0'de elde edilen SWV voltamogramları, (ν=200mV/s)..... 54

Şekil 4.2.2. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda E_p-pH değişimi (SWV, ν= 200mV/s)..... 55

Şekil 4.2.3. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_p-pH değişimi (SWV, ν= 200mV/s)..... 55

Şekil 4.2.4. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponu için pH:2,0,3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0'de elde edilen DPP polarogramları, (ν= 10mV/s)..... 56

Şekil 4.2.5. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda E_p-pH değişimi (DPP, ν= 10mV/s)..... 57

Şekil 4.2.6. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_p-pH değişimi (DPP, ν= 10mV/s)..... 57

Şekil 4.2.7. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH:2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 5,5, 6,0, 6,5, 7,0, 7,5, 8,0, 8,5, 9,0, 9,5 10,0, 10,5, 11,0, 11,5, 12,0' de elde edilen DCP polarogramları, (ν= 10mV/s)..... 58

Şekil 4.2.8. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponu için $E_{1/2}$-pH değişimi (DCP, ν= 10mV/s)..... 59

Şekil 4.2.9. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponu için ($-I_d$)-pH değişimi (DCP, ν= 10mV/s)..... 59

Şekil 4.2.10. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponu αn-pH değişimi (DCP, ν= 10mV/s)..... 60

Şekil 4.2.11 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda farklı pH: 3,0, 4,5, 7,0, 9,5' de elde edilen CV voltamogramları, (ν= 200mV/s)..... 60

Şekil 4.2.12. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponu için E_{pc}-pH değişimi (CV, ν= 100 mV/s)..... 61

Şekil 4.2.13. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda $-I_{pc}$-pH değişimi (CV, ν= 100 mV/s)..... 61

Şekil 4.2.14. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH:3,0, 4,5, 7,0, 9,5, 11,0'de farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları..... 62

Şekil 4.3.1. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzenin Britton-Robinson Tamponunda pH: 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0'da elde edilen SWV voltamogramları, (ν= 200mV/s)..... 64

Şekil 4.3.2. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda E_p-pH değişimi (SWV, ν= 200mV/s)..... 65

Şekil 4.3.3. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda $-I_p$-pH değişimi (SWV, ν= 200mV/s)..... 66

Şekil 4.3.4. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH:2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0'de elde edilen DPP polarogramları, (ν= 10mV/s)..... 66

Şekil 4.3.5. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda E_p-pH değişimi (DPP, ν= 10mV/s)..... 67

Şekil 4.3.6. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_p-pH değişimi (DPP, ν= 10mV/s)..... 68

Şekil 4.3.7. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH:2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 5,5, 6,0, 6,5, 7,0, 7,5, 8,0, 8,5, 9,0, 9,5, 10,0, 10,5, 11,0, 11,5'de elde edilen DCP polarogramları, (ν= 10mV/s)..... 68

Şekil 4.3.8. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda $E_{1/2}$-pH değişimi (DCP, ν= 10mV/s)..... 69

Şekil 4.3.9. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_d-pH değişimi (DCP, ν= 10mV/s)..... 69

Şekil 4.3.10. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda αn -pH değişimi (DCP, ν= 10mV/s)..... 70

Şekil 4.3.11. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton-Robinson Tamponuda pH: 3,0, 4,5, 7,0, 9,5'de elde edilen CV voltamogramları, (ν= 200mV/s)..... 71

Şekil 4.3.12. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda E_{pc}-pH değişimi (CV, ν= 100 mV/s)..... 72

Şekil 4.3.13. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_{pc}-pH değişimi (CV, ν= 100 mV/s)..... 72

Şekil 4.3.14. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH:3,0, 4,5, 7,0, 9,5, 11,0'de elde edilen farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramlar..... 73

Şekil 4.4.1. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tamponu için pH: 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0'de elde edilen SWV voltamogramları, (ν= 200mV/s)..... 75

Şekil 4.4.2. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda E_p-pH değişimi (SWV, ν= 200mV/s)..... 76

Şekil 4.4.3. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda $-I_p$-pH değişimi (SWV, ν= 200mV/s)..... 76

Şekil 4.4.4. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH: 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0'de elde edilen DPP polarogramları, (ν= 10mV/s)..... 77

Şekil 4.4.5. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda E_p-pH değişimi (DPP, ν= 10mV/s)..... 78

Şekil 4.4.6. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda $-I_p$-pH değişimi (DPP, ν= 10mV/s)..... 78

Şekil 4.4.7. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tamponu için pH: 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0'de elde edilen DCP polarogramları, (ν= 10mV/s)..... 79

Şekil 4.4.8. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda $E_{1/2}$-pH değişimi (DCP, ν= 10mV/s)..... 79

Şekil 4.4.9. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda $-I_d$-pH değişimi (DCP, ν= 10mV/s)..... 80

Şekil 4.4.10. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda αn-pH değişimi (DCP, ν= 10mV/s)..... 80

Şekil 4.4.11. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tamponuda pH:3,0, 4,5, 7,0, 9,5'de elde edilen CV voltamogramları, (ν= 200mV/s)..... 81

Şekil 4.4.12. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda E_{pc}-pH değişimi (CV, ν= 100mV/s)..... 82

Şekil 4.4.13. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_{pc}-pH değişimi (CV, ν= 100mV/s)..... 82

Şekil 4.4.14. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH:3,0, 4,5, 7,0, 9,5, 11,0'de farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları..... 83

Şekil 4.5.1. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH: 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0'de elde edilen SWV voltamogramları, (ν= 200mV/s)..... 85

Şekil 4.5.2. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda E_p-pH değişimi (SWV, ν= 200mV/s)..... 86

Şekil 4.5.3. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_p-pH değişimi (SWV, ν= 200mV/s)..... 86

Şekil 4.5.4. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzenin Britton-Robinson Tamponunda pH:2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0, 12,0'de elde edilen DPP polarogramları, (ν= 10mV/s)..... 87

Şekil 4.5.5. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda E_p-pH değişimi (DPP, ν= 10mV/s)..... 88

Şekil 4.5.6. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_p-pH değişimi (DPP, ν= 10mV/s)..... 88

Şekil 4.5.7. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponu için pH:2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0, 12,0'de elde edilen DCP polarogramları, (ν= 10mV/s)..... 89

Şekil 4.5.8. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda $E_{1/2}$-pH değişimi (DCP, ν= 10mV/s)..... 90

Şekil 4.5.9. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_d-pH değişimi (DCP, ν= 10mV/s)..... 90

Şekil 4.5.10. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda αn-pH değişimi (DCP, ν= 10mV/s)..... 90

Şekil 4.5.11. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponuda pH: 3,0, 4,5, 7,0, 9,5' de elde edilen CV voltamogramları, ν= 200 mV/s..... 91

Şekil 4.5.12. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda E_{pc}-pH değişimi (CV, ν= 100 mV/s)..... 92

Şekil 4.5.13. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_{pc}-pH değişimi (CV, ν= 100 mV/s)..... 92

Şekil 4.5.14. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH:3,0, 4,5, 7,0, 9,5, 11,0'de farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları..... 93

Şekil 4.6.1. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzenin Britton-Robinson Tamponunda pH:2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0'de elde edilen SWV voltamogramları, (ν= 200mV/s)..... 95

Şekil 4.6.2. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda E_p-pH değişimi (SWV, ν= 200mV/s)..... 96

Şekil 4.6.3. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_p-pH değişimi (SWV, ν= 200mV/s)..... 96

Şekil 4.6.4. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzenin Britton-Robinson Tamponunda pH:2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0, 12,0'de elde edilen DPP polarogramları, (ν= 10mV/s)..... 97

Şekil 4.6.5. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda E_p-pH değişimi (DPP, ν= 10mV/s)..... 98

Şekil 4.6.6. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_p-pH değişimi (DPP, ν= 10mV/s)..... 98

Şekil 4.6.7. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH:2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0, 12,0'de elde edilen DCP polarogramları, (ν= 10mV/s)..... 99

Şekil 4.6.8. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda $E_{1/2}$-pH değişimi (DCP, ν= 10mV/s)..... 99

Şekil 4.6.9. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_d-pH değişimi (DCP, ν= 10mV/s)..... 100

Şekil 4.6.10. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda αn-pH değişimi (DCP, ν= 10mV/s)..... 100

Şekil 4.6.11. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponuda pH:3,0, 4,5, 7,0, 9,5'de elde edilen CV voltamogramları, (ν= 200mV/s)..... 101

Şekil 4.6.12. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda E_{pc}-pH değişimi (CV, ν= 100 mV/s)..... 102

Şekil 4.6.13. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_{pc}-pH değişimi (CV, ν= 100 mV/s)..... 102

Şekil 4.6.14. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH:3,0, 4,5, 7,0, 9,5, 11,0'de elde edilen farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları..... 103

Şekil 5.1.1. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in BrittonRobinson Tamponunda I_{pc} - V grafiği..... 106

Şekil 5.1.2. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton Robinson Tamponunda I_{pc}- $V^{1/2}$ grafiği..... 106

Şekil 5.2.1. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton Robinson Tamponunda I_{pc} - V grafiği..... 108

Şekil 5.2.2. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton Robinson Tamponunda I_{pc} - $V^{1/2}$ grafiği..... 108

Şekil 5.3.1. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton Robinson Tamponunda I_{pc} - V grafiği..... 110
Şekil 5.3.2. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton Robinson Tamponunda I_{pc} - $V^{1/2}$ grafiği..... 110
Şekil 5.4.1. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton Robinson Tamponunda I_{pc} - V grafiği..... 112
Şekil 5.4.2. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton Robinson Tamponunda I_{pc} - $V^{1/2}$ grafiği..... 112
Şekil 5.5.1. 3-allil-4-hidroksi-4`-metilazobenzen'in Britton Robinson Tamponunda I_{pc} - V grafiği..... 114
Şekil 5.5.2. 3-allil-4-hidroksi-4`-metilazobenzen'in Britton Robinson Tamponunda I_{pc} - $V^{1/2}$ grafiği..... 114
Şekil 5.6.1. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton Robinson Tamponunda I_{pc} - V grafiği..... 116
Şekil 5.6.2. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton Robinson Tamponunda I_{pc} - $V^{1/2}$ grafiği..... 116
Şekil 5.7.1. Çalışılan azo boyarmaddelerin pik potansiyellerinin sigma (σ_R)'ya bağlı olarak değişimi..... 118

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 3.3.1. Sentez Edilen Azo Boyarmaddelerin Erime Noktaları ve Verimleri..... 36

Tablo 3.3.2. Sentezlenen 3-allil-4-hidroksiazobenzen ve Türevlerinin UV-VIS Absorpsiyon Değerleri..... 38

Tablo 3.3.3. Sentezlenen 3-allil-4-hidroksiazobenzen ve Türevlerinin IR Titreşim Değerleri (cm^{-1})..... 40

Tablo 4.1.1. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (SWV)..... 45

Tablo 4.1.2. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (DPP)..... 46

Tablo 4.1.3. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (DCP)..... 48

Tablo 4.1.4. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (CV), (ν= 100mV/s)..... 50

Tablo 4.1.5. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH:3,0, 4,5, 7,0, 9,5, 11,0'de farklıtarama hızlarında elde edilen CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri..... 53

Tablo 4.2.1. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (SWV)..... 55

Tablo 4.2.2. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (DPP)..... 56

Tablo 4.2.3. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (DCP)..... 59

Tablo 4.2.4. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (CV) , (ν= 100mV/s)..... 61

Tablo 4.2.5. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH:3,0, 4,5, 7,0, 9,5, 11,0'de elde edilen farklı tarama hızlarında CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri..... 63

Tablo 4.3.1. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (SWV)..... 65

Tablo 4.3.2. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (DPP)..... 67

Tablo 4.3.3. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (DCP)..... 69

Tablo 4.3.4. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (CV)..... 71

Tablo 4.3.5. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH:3,0, 4,5, 7,0, 9,5, 11,0'de elde edilen farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri..... 74

Tablo 4.4.1. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (SWV)..... 76

Tablo 4.4.2. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (DPP)..... 77

Tablo 4.4.3. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (DCP)..... 79

Tablo 4.4.4. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (CV)..... 81

Tablo 4.4.5. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH:3,0, 4,5, 7,0, 9,5, 11,0'de elde edilen farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri..... 84

Tablo 4.5.1. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (SWV)..... 86

Tablo 4.5.2. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (DPP)..... 87

Tablo 4.5.3. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (DCP)..... 89

Tablo 4.5.4. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzenin Britton-Robinson Tamponunda katodik pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (CV)..... 91

Tablo 4.5.5. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzenin Britton-Robinson Tamponunda anodik pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (CV)..... 92

Tablo 4.5.6. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH:3,0, 4,5, 7,0, 9,5,11,0'de elde edilen farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri..... 94

Tablo 4.6.1. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in BrittonRobinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (SWV)..... 96

Tablo 4.6.2. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (DPP)..... 97

Tablo 4.6.3. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (DCP)..... 99

Tablo 4.6.4. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (CV)..... 101

Tablo 4.6.5. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH:3,0, 4,5, 7,0, 9,5, 11,0'de elde edilen farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri..... 104

Tablo 5.7.1. Çalışılan azo boyarmaddelerin tüm tekniklerdeki E_p-pH grafiklerinin eğim değerleri..... 118

Tablo 5.7.2. Pik potansiyellerinin pH ve Hammet Sabitlerine bağımlılığı..... 118

1. GİRİŞ

1.1. AZO BOYARMADDELERİN ÖNEMİ

Azo boyarmaddeleri geniş bir uygulama alanına sahiptir. Özellikle tekstil kimyası, boya sanayisi, ilaç kimyası ve eser element analizlerinde çok sıklıkla kullanılmaktadır. Bununla beraber kanserojen özellik taşımaları nedeniyle uygulama alanlarında bazı sınırlamalar yapılmaktadır. Bu nedenlerden dolayı her geçen gün yeni azo boyarmaddeleri sentezlenerek yeni uygulama alanları geliştirilmektedir. Bunlar arasında optik derleyiciler, yazıcılar için mürekkepler ve sıvı kristal alanlarında uygulamaları yaygınlık kazanmaktadır.

Azo boyarmaddelerinin karakteristik özellikleri yapısında bulunan azo grubundan kaynaklanır. Alifatik azo bileşiklerinin uygulama alanının az olması nedeniyle, azo boyarmadde tanımlamasında, genellikle aromatik yapılı azo boyarmaddelerden söz edilir. Çünkü uygulama alanların hemen hemen hepsinde aromatik azo boyarmaddeleri yer almaktadır. Bu nedenlerden dolayı araştırmalarda ilgi odağı olarak aromatik yapıda bulunan azo boyarmaddeleri tercih edilmektedir. Bu amaçla, çalışmalarda aromatik azo boyarmaddeleri üzerine araştırma yapılmıştır. Aromatik azo boyarmaddelerin azo grubunun karakteristik özellikleri aromatik halkaya bağlı sübstitüentlerin özelliklerine bağlı olarak farklı karakteristik özellikler kazandırmaktadır. Bu nedenlerden dolayı geniş uygulama alanına sahiptir.

Yukarıda kısaca belirtilen özellikler nedeniyle, azo boyarmaddeleri üzerine yapılan çalışmalar dört nedene bağlanabilir.

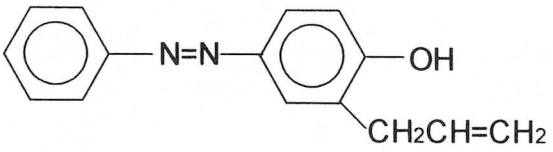
1. Boya endüstrisindeki önemi,
2. İlaç kimyasındaki önemi,
3. Kanserojen özellik taşımaları,
4. Eser element analizlerinin belirlenmesi

yanında diğer uygulama alanları nedeniyle de araştırmalara değer görülür.

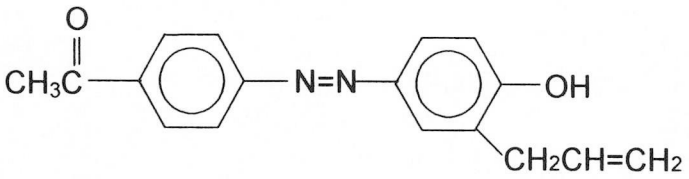
1.2. Çalışmanın Amacı

Literatür çalışmaları incelendiğinde, azo boyarmaddeleri üzerine birçok araştırma yapılmıştır. Spektroskopik ve elektrokimyasal özellikleri başta olmak üzere, birçok incelemeye rastlanmaktadır. Günümüzde enstrümental yöntemlerin çeşitliliği ve karakteristik özelliklerin tanımlanmasında, önemli aşamalar kaydedilmiştir. Bu nedenlerden dolayı azo boyarmaddelerinin moleküler düzeyde özellikleri hakkında daha doyurucu bilgiler elde edilmektedir.

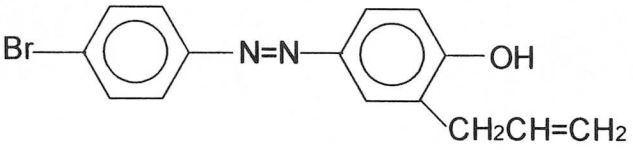
Bu amaçla, çalışılan azo bileşiklerinin açık formülleri ve adları aşağıda verilmiştir.



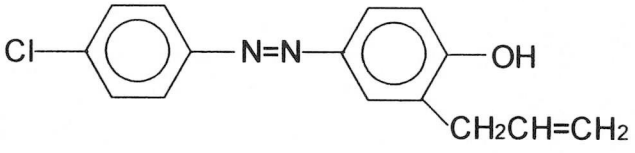
3-allil-4-hidroksiazobenzen



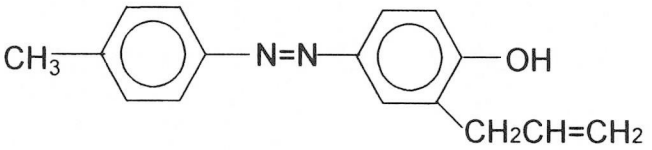
3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen



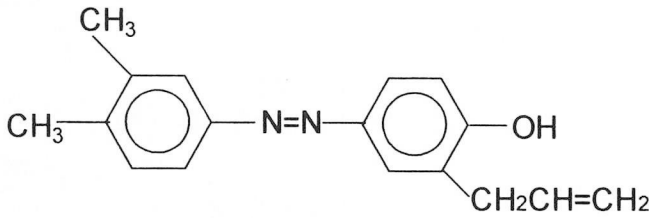
3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen



3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen



3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen



3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen

Yukarıda açık formülleri ve adları yazılı azo boyarmaddelerinin polarografik ve voltametrik davranışları üzerine herhangi bir araştırmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle çalışmalarda;

1) Kare Dalga Voltametrisi (SWV)
2) Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP)
3) Dönüşümlü Voltametri (CV)
4) Doğru Akım Polarografisi (DCP)

teknikleri kullanılarak sentez edilen azo boyarmaddelerin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi amaçlanmıştır. Çalışmalarda her bir boyarmaddenin yukarıda tanımlanan elektrokimyasal yöntemlerle karşılaştırılması yapılarak polarografik ve voltametrik davranışların bir bütünlük içerisinde incelenmesi hedeflenmiştir. Tekniklerin birlikte değerlendirilerek elektrokimyasal reaksiyon mekanizmaları yanında, sübstitüent etkisinin elektrokimyasal davranışlar üzerine etkileri ve meydana gelen değişimler incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. ELEKTROKİMYA

Elektrokimya, elektrik ve kimyasal olaylarda eş zamanlı olarak meydana gelen değişimleri inceleyen bir bilim dalıdır. Uygulama alanları dikkate alındığında tüm bilim dalları için vazgeçilmez bir enstrümental teknik olarak kullanılmaktadır.

Laboratuvarlarda kolaylıkla hazırlanmaları, fazla bir teknik donanıma ihtiyaç duyulmaması, ucuz ve seçici bir yöntem olması, önemini her geçen gün artırmaktadır. Özellikle elektronik donanımlardaki gelişmelere bağlı olarak bütün laboratuvarlarda uygulama alanı bulmaktadır.

Elektrokimyada özellikle indirgenebilen ve yükseltgenebilen tüm türlerin uygun ortamlarda fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi yanında bazı maddelerin endüstriyel üretimlerinin gerçekleşmesine de imkan sağlamaktadır. Konu ile ilgili ilk sistematik çalışmalar 1830'lu yıllarda Faraday tarafından incelenmiştir. Yapılan inceleme sonucu elektrotlardaki değişim ile devreden geçen akım arasında;

$$I = nF\,(dN/dt) \qquad 2.2.1.$$

ilişkisi kurulmuştur (Bard ve Faulker,1980). Buradan yararlanarak maddelerin kimyasal reaksiyonlardaki değişimleri incelenmiştir. Bunun tersi durumunda ise kimyasal süreçlerden yararlanarak piller üretilmiştir. Bugün için yaşantımızın her evresinde kullanılmaktadır.

Günümüzde elektrokimya içinde,

Potansiyometri,

Kulometri,

İletkenlik,

Voltametri ve Polarografi

başta olmak üzere alt bilim dallarına ayrılarak maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde bu yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır. Tez çalışmalarında polarografik ve voltametrik yöntemler kullanılması nedeniyle, elektrokimyasal yöntemlerden sadece polarografi ve voltametri teknikleri hakkında bilgiler verilmiştir.

2.1.1. Voltametri ve Polarografi

Elektrokimyasal bir yöntem olan polarografi, ilk kez 1922 yılında Jaroslav Heyrovsky tarafından Çekoslovakya'da Charles Üniversitesi'nde uygulanmış ve geliştirilmiştir (Kortyta,1990).

Polarografi, elektrokimyasal olarak indirgenebilen veya yükseltgenebilen elektroaktif maddeler içeren bir çözeltinin damlayan civa elektrodu (DCE) ve referans elektrot (RE) kullanmak suretiyle potansiyel-akım (E-I) değişimini inceleyen bir bilim dalıdır. Başka bir deyişle sistemde elektroliz yapılır. Elektrotlar üzerine uygulanan potansiyel değiştirilerek akımdaki değişim ölçülür. Elektroliz süresince elektrotlardan birinin potansiyeli sabit tutularak (referans elektrot), diğer elektrodun (indikatör veya çalışma elektrodu) polarizasyon eğrisi çizilir.

Çizilen potansiyel-akım eğrilerine genel olarak "polarogram" adı verilir. Şekil 2.1.1.'de bir polarogramın genel görünümü verilmiş ve önemli kısımları gösterilmiştir (Heyrovsky ve Zuman,1969). Şekil 2.1.1.'de görüldüğü gibi polarogram, volumetrik titrasyonlardaki S eğrisine benzemektedir. Şimdi polarogramın neden S şeklinde olduğunu kısaca inceleyelim. Herhangi bir elektroaktif madde M^{n+} ile gösterilirse, M^{n+} iyonlarının damlayan civa elektrodunda indirgenmesiyle,

$$M^{n+} + ne^- + Hg \rightarrow M(Hg) \qquad 2.1.2.$$

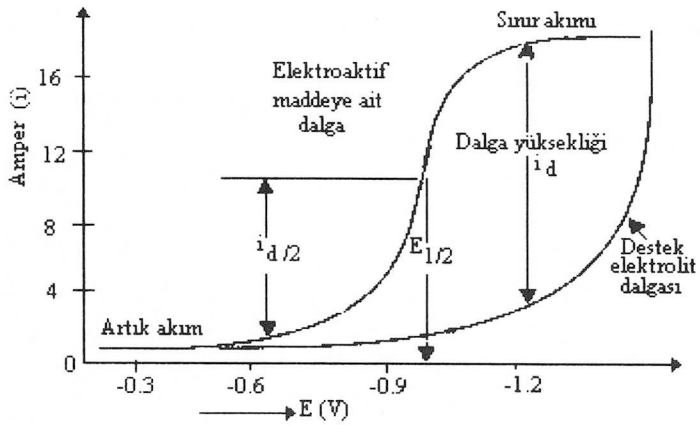
reaksiyonu meydana gelebilir. Çözelti içerisindeki M^{n+} iyonları elektroda (civa damlası) üç çeşit hareketle ulaşabilir;

1. Konveksiyon
2. Elektrostatik çekim (iyon göçü)
3. Difüzyon

Konveksiyon, mekanik ve termik karıştırmalardan dolayı oluşur. Elektrostatik çekim, elektrotlara uygulanan potansiyel, elektrotlardan birini pozitif diğerini ise negatif yüklediği için (elektroliz sisteminde katot negatif, anot ise pozitif yüklüdür) çözeltideki iyonlar elektrostatik kuvvet altında elektroda doğru çekilir. Difüzyon, maddenin derişik olduğu bölgeden seyreltik olduğu bölgeye doğru derişim farkı nedeniyle hareketidir (Riley ve Watson,1987). Bunlardan konveksiyon, analizin durgun bir ortamda ve sabit sıcaklıkta yapılmasıyla önlenebilir. Elektrostatik çekim ise, ortama analizi yapılacak maddeden daha zor indirgenebilen, iyonik iletkenliği daha fazla olan ve anyon ile katyon hareketlilikleri birbirine yakın olan elektroinaktif madde (destek elektrolit) ilave

edilerek engellenir. Polarografide maddelerin elektroda sadece difüzyon yoluyla ulaşması istenmektedir.

Elektroaktif madde elektroda ulaşarak ve elektrokimyasal reaksiyona uğradığında Şekil 2.1.1'de görüldüğü gibi artık akım, sınır akımı, difüzyon akımı, yarı dalga potansiyeli ve bozunma potansiyeli gibi kısımlardan oluşan bir polarogram ortaya çıkar. Aşağıda polarogramın önemli kısımları özetlenmiştir.



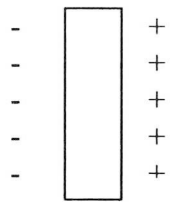
Şekil 2.1.1. Bir polarogramın genel görünümü ve önemli kısımları

2.1.1.1. Artık Akım

Elektroaktif madde bozunmaya başlamadan önce ortamda çok az da olsa bir akım mevcuttur. Bu akıma "**artık akım**" denir. Bu akım, iki nedenden dolayı meydana gelir.

a. Çözelti içerisinde analiz edilecek maddeden daha elektroaktif safsızlıkların bulunması.

b. Civa damlası etrafında elektriksel çift tabakanın (kondansatör) oluşması. Elektriksel çift tabaka Şekil 2.1.2.'de görüldüğü gibi bir kondansatör olarak davranır.



Şekil 2.1.2. Kondansatör

Bu nedenle çok küçük bir akım meydana gelir. Bir kondansatörde akım,

$$C_{çt} = dQ/dE$$

$$I = dQ/dt$$

$$I_{çt} = C_{çt} dE/dt$$

ifadesinde olduğu gibi zamana bağlı olarak değişir. Burada $C_{çt}$ kapasitans (farad), t zaman (s), E elektrot potansiyeli (volt), $I_{çt}$ kapasitif akımdır (amper).

2.1.1.2. Bozunma Potansiyeli

Elektroaktif maddenin bozunmaya başladığı potansiyele **"bozunma potansiyeli"** denir. Bu potansiyelden önce elektroaktif madde bozunmaz. Bu noktadan itibaren çok küçük bir potansiyel değişimine karşılık oluşan akımda hızlı bir artış meydana gelir. Bu artış bölgesinde elektrot yüzeyindeki elektroaktif maddenin tamamının reaksiyon vermesi için uygulanan potansiyel yeterli değildir.

2.1.1.3. Sınır Akım

Akım-potansiyel grafiğinde akımın sabit kaldığı bölgedir, bu akıma **"sınır veya limit akım"** denir. Sınır akım bölgesinde potansiyel, elektrot yüzeyine ulaşan bütün elektroaktif maddeyi indirgeyebilecek büyüklüktedir ve bu bölgede elektroda ulaşan elektroaktif madde elektrotta hemen indirgenir. Bu durumda elektrot yüzeyinde madde derişimi sıfır olur. Böylece elektrot yüzeyi ile çözelti arasındaki net derişim farkının oluşturduğu sabit bir difüzyon akımı meydana gelir. Bu bölgede akım, difüzyon kontrollüdür.

2.1.1.4. Difüzyon Akımı (I_d)

Limit akım ile artık akım arasındaki farka **"difüzyon akım (I_d)"** denir.

2.1.1.5. Yarı Dalga Potansiyeli ($E_{1/2}$)

Difüzyon akımının yarısına karşılık gelen potansiyel değerine **"yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$)"** denir.

2.1.1.6. Damlayan Civa Elektrodu

Polarografide çalışma elektrodu olarak Damlayan Civa Elektrot (DCE) kullanılır. Oldukça basit yapıya sahip olan DCE avantajları şu şekilde sıralanabilir (Meites,1965; Riley ve Watson, 1987; Menek,1994):

1. Elektrot, her zaman taze bir yüzeye sahip olduğu için elektrokimyasal reaksiyon tekrarlanabilir özelliğe sahiptir. Ayrıca akım şiddeti elektroliz süresine bağlı değildir.

2. Oluşan akım, elektrokimyasal değişikliğe uğrayan madde miktarı çok az olduğu için deney çok defa tekrarlanabilir.

3. Civa üzerinde hidrojenin aşırı gerilimi büyük olduğundan oldukça negatif potansiyellerde çalışılabilir.

4. Civa geniş bir potansiyel aralığında soy metal karakteri taşır.+0,4 ile –2,6 V gibi geniş bir çalışma aralığına sahiptir.

5. Boyutları küçük olduğundan küçük hacimli çözeltilerle çalışılabilir.

6. Küresel olduğu için yüzeyi kolaylıkla hesaplanabilir.

7. Normal şartlar altında sıvı olduğu için homojen yüzeye sahiptir.

2.1.1.7. Destek Elektrolitin Rolü

Polarografide istenmeyen elektrostatik çekim, destek elektrolit kullanılarak engellenir. Destek elektrolitin iki önemli rolü vardır (Riley ve Watson,1987; Menek,1994):

1. Destek elektrolit, hücrenin elektriksel direncini düzenler, yani direnci düşürür. Çözücünün su olması halinde bile direnç oldukça yüksektir. Hatta aprotik çözücülerde direnç daha da yüksektir. Destek elekrolit ilave edilmedikçe pratikte elektroliz yapılamaz.

2. Destek elektrolit, çalışma elektrodu ile referans elektrot arasındaki iyonik göçü kontrol eder. Çözeltide taşıma sayılarının ölçülmesiyle ve toplam iyonik göçün belirlenmesiyle iyonların hareketlilikleri bulunur. Çözeltide potansiyel değişimi altında iyonların göçü, yalnız net iyon transfer işlemiyle olur. Bununla beraber elektrot yakınlarında özellikle karıştırılmayan çözeltilerde derişim farkı meydana gelebilir. Bu farklılık difüzyon akımını artırır. Bu difüzyon akımı ve göç akımının bağıl büyüklüklerinin belirlenmesi polarografi için çok önemlidir. Elektrotta toplam akım;

$$I = I_d + I_g \qquad 2.1.3.$$

dir. Taşıma sayısı;

$$t_{(i)} = Z_{(i)} u_{(i)} C_{(i)} / \Sigma (Z_{(i)} u_{(i)} C_{(i)}) \qquad 2.1.4.$$

şeklinde ifade edilirse, I_g / I_d oranı polarografik çalışmalarda destek elektrolitin ne denli önemli olduğunu gösterir. Yukarıdaki eşitliklerde I_d difüzyon akımı, I_g göç akımı, $Z_{(i)}$ iyonik taneciğin yükü, $u_{(i)}$ iyonik taneciğin hareketliliği ve $C_{(i)}$ derişimi gösterir. Buradaki taşıma sayısı iyonik göçten meydana gelen taşıma sayısını verir.

Yukarıdaki eşitliklerde görüldüğü gibi destek elektrolitin aşırısı çözeltiye ilave edildiğinde, elektroaktif maddenin elektroda sadece difüzyon ile ulaşması sağlanır. İyonik göçten meydana gelen akım ihmal edilecek kadar küçültülmüş olur. Çözeltiye incelenmek istenen elektroaktif maddeden en az 100 kat daha derişik destek elektrolit ilave edilir.

Çok yaygın olarak kullanılan destek elektrolitler KCI, $LiClO_4$, HCI, $HClO_4$, KOH ve NaOH çözeltileridir. Bununla beraber zayıf organik asitlerin tampon çözeltileri de kullanılır. Susuz ve sulu karışımlardaki çözücülerde tetraalkil amonyum tuzları ($R_4N^+X^-$, R = CH_3, C_2H_5, t-C_4H_9 ve X^- = ClO_4^-, BF_4^-, Cl^-, Br^-, I^-) kullanılır.

2.1.1.8. Azot Gazı

Bütün çözücülerde oksijen az veya çok çözünür. 25°C suda yaklaşık 10^{-3} mol/l ya da 30 ppm kadar oksijen çözünür. Oksijen elektroaktif bir madde olup sulu ortamda iki basamaklı indirgenme reaksiyonu verir. Asidik ortamda (Riley ve Watson,1987; Menek,1994):

$$O_2 + 2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 + 2H_2O$$
$$O_2 + 4H_3O^+ + 4e^- \rightarrow 6H_2O \qquad 2.1.5.$$

nötral ve bazik ortamda;

$$O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2O_2 + 2OH^-$$
$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \qquad 2.1.6.$$

indirgenme reaksiyonları verirler. Bunlar DCE çalışma aralığına düşer. 2.1.5. ve 2.1.6. reaksiyonları polarografide iki çeşit probleme neden olurlar (Riley and Watson,1987; Üneri,1979).

1. İndirgenme reaksiyonlarına ait polarogramlar çalışma aralığına düştüğünden dolayı, bu bölgede alınan polarogramlar maskelenir ve iyi bir ayırma gözlenemez.

2. Oksijenin indirgenmesi sonucu, oluşan H_2O_2 ve OH^- elektroaktif maddeyle reaksiyon verebilir. Elektrot reaksiyonunu etkiler.

Bu nedenlerden dolayı hücrede çözünmüş halde bulunan oksijen uzaklaştırılmalıdır. Bu amaçla polarogram alınmadan önce ortamdan azot gazı geçirmek suretiyle oksijen uzaklaştırılarak ortamın inert olması sağlanır.

2.1.1.9. Ilkoviç Denklemi

Ilkoviç denkleminin türetilmesi üç temel üzerine dayanmaktadır (Meites,1965; Crow.1969; Menek, 1994).

1. Faraday Kanunu
2. Fick'in I. Kanunu
3. Fick'in I I. Kanunu

Faraday kanunu

$$I = nF(\frac{dN}{dt}) \qquad 2.1.7.$$

şeklinde ifade edilir. Burada I elektroliz süresince uygulanan akımı, n elektrokimyasal reaksiyon sırasında transfer edilen elektron sayısını ve dN/dt ise birim zamanda elektroda ulaşan elektroaktif maddenin mol sayısını göstermektedir.

Fick'in I. kanununa göre;

$$dN = DS(\frac{dC}{dx})dt \qquad 2.1.8.$$

dN, x uzaklığına S yüzey alanından karşı tarafa difüze olan maddenin mol sayısı, dC/dx derişim değişimini, D difüzyon katsayısını göstermektedir.

Fick'in II. Kanunu ise; birim zamanda birim hacimde derişimdeki net değişme,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}) \qquad 2.1.9.$$

eşitliği ile ifade edilir. Yukarıdaki denklemlerin (2.1.7., 2.1.8., 2.1.9.) birlikte değerlendirilmesiyle, akım düzlemsel bir elektroda doğru olursa;

$$I = nFSD\frac{(C_{çöz} - C_o)}{(\pi Dt)^{1/2}} \qquad 2.1.10.$$

ya da limit akım için;

$$I_l = nFSD\frac{C_{çöz}}{(\pi Dt)^{1/2}} \qquad 2.1.11.$$

ifadesi elde edilir. Bu denklem (2.1.11.) Cottrell eşitliği olarak bilinir. Küresel bir elektroda elektroaktif maddenin difüzyonu için Fick'in II. kanununda küresel koordinatlar dikkate alındığında, difüzyon akımı;

$$I_d = 708nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C \qquad 2.1.12.$$

ortalama difüzyon akımı ise;

$$I_d = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C \qquad 2.1.13.$$

şeklinde verilir. Burada C derişim (mol/m^3), m civanın akış hızı (kg/s), t civa damla ömrünü (s) göstermektedir. Bulunan son eşitlikler (2.1.12., 2.1.13.) "Ilkoviç Denklemi" olarak adlandırılır.

2.1.1.10. Heyrovsky – Ilkoviç Denklemi

Elektrokimyasal bir reaksiyonda, indirgenebilen veya yükseltgenebilen maddelere uygulanan Heyrovsky–Ilkoviç denklemi iki denklemden türetilir (Watson,1987; Meites,1965; Menek,1994).

1. Ilkoviç denklemi
2. Nernst denklemi

İndirgenebilen veya yükseltgenebilen maddeler elektrokimyasal reaksiyon sonunda ya çözeltiye geçerler ya da civa damlasıyla amalgam oluştururlar.

$$M^{n+} + ne^- \leftrightarrow M \qquad 2.1.14.$$

şeklinde bir reaksiyon için Ilkoviç denklemi;

$$I = 708nD_{yük}{}^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}\,(C^{yük} - C_o{}^{yük}) \qquad 2.1.15.$$

veya

$$I = k(C^{yük} - C_o{}^{yük}) \qquad 2.1.16.$$

şeklinde yazılabilir. Benzer reaksiyon;

$$M \leftrightarrow M^{n+} + ne^- \qquad 2.1.17.$$

$$I = 708nD_{ind}{}^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}\,(C_o{}^{ind} - C^{ind}) \qquad 2.1.18.$$

veya

$$I = k'(C_o{}^{ind} - C^{ind}) \qquad 2.1.19.$$

şeklinde ifade edilebilir. Elektroda ulaşan elektroaktif madde çok hızlı bir şekilde indirgendiğinden, indirgenme reaksiyonları için (katodik) çözeltide indirgenmiş madde derişimi sıfırdır.

$$I = k'\,C_o{}^{ind} \qquad 2.1.20.$$

Bu eşitlikler Nernst eşitliğinde kullanılırsa,

$$E = E^{o} - (\frac{RT}{nF})In(\frac{C_{o}^{ind}}{C_{o}^{yük}}) \qquad 2.1.21.$$

Yukarıda elde edilen eşitliklerden C_o^{ind} ve $C_o^{yük}$ çekilerek Nernst eşitliğinde yerine konur ve gerekli düzenlemeler yapıldığında aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

$$E = E^{o} - (\frac{RT}{nF})In\left[(\frac{D_{yük}^{1/2}}{D_{ind}^{1/2}})(\frac{I}{I_d - I})\right] \qquad 2.1.22.$$

$$E = E^{o} - (\frac{RT}{nF})In\left[\frac{D_{yük}^{1/2}}{D_{ind}^{1/2}}\right] - (\frac{RT}{nF})In\left[\frac{I}{I_d - I}\right] \qquad 2.1.23.$$

Yukarıdaki eşitliklerde derişim yerine aktiflikler (çözeltinin çok seyreltik olması durumunda aktiflik yerine değişim alınabilir) konulduğunda;

$$E = E^{o} - (\frac{RT}{nF})In\left[(\frac{f_{o}^{ind}}{f_{o}^{yük}})(\frac{D_{yük}^{1/2}}{D_{ind}^{1/2}})\right] - (\frac{RT}{nF})In\left[(\frac{I}{I_d - I})\right] \qquad 2.1.24.$$

eşitliği elde edilir. Burada f elektrot yüzeyinde indirgenebilen veya yükseltgenebilen elektroaktif maddenin aktiflik katsayılarıdır.

Bu denklem ilk defa Heyrovsky-Ilkoviç tarafından türetildiği için "Heyrovsky – Ilkoviç denklemi" olarak adlandırılmıştır. Bu denklem yarı dalga potansiyelinin nicel belirlenmesi ve elektroaktif maddelerin fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi açısından önemlidir. $E_{1/2}$ için,

$$E_{1/2} = E^{o} - (\frac{RT}{nF})In\left[(\frac{f_{o}^{ind}}{f_{o}^{yük}})(\frac{D_{yük}^{1/2}}{D_{ind}^{1/2}})\right] \qquad 2.1.25.$$

ifadesi yazılabilir. Sonuçta Heyrovsky – Ilkoviç denklemi aşağıdaki gibi verilir.

$$E = E_{1/2} - (\frac{RT}{nF})In\left[\frac{I}{(I_d - I)}\right] \qquad 2.1.26.$$

Anodik reaksiyon için benzer şekilde,

$$İnd \longleftrightarrow Yük + ne^{-} \qquad 2.1.27.$$

reaksiyonu için,

$$E = E^{o} - (\frac{RT}{nF})\ln(\frac{D_{ind}^{1/2}}{D_{yük}^{1/2}}) - (\frac{RT}{nF})\ln\left[\frac{(I_d - I)}{I}\right] \qquad 2.1.28.$$

eşitliği elde edilir.

Anodik ve katodik reaksiyonların her ikisi birlikte olduğunda Heyrovsky – Ilkoviç denklemi, katodik reaksiyonlar için;

$$E = E_{1/2} - (\frac{RT}{nF})\ln\left[\frac{I}{(I_d - I)}\right] \qquad 2.1.29.$$

eşitliğiyle ve anodik reaksiyonlar için ise,

$$E = E_{1/2} - (\frac{RT}{nF})\ln\left[\frac{(I_d - I)}{I}\right] \qquad 2.1.30.$$

eşitliğiyle ifade edilir. Türetilen eşitliklerin birlikte değerlendirilmesiyle genel denklem olarak:

$$E = E_{1/2} - (\frac{RT}{nF})\ln\left[\frac{(I_d)_a - I}{I - (I_d)_c}\right] \qquad 2.1.31.$$

elde edilir. Burada $(I_d)_a$ ve $(I_d)_c$ sırasıyla anodik ve katodik difüzyon akımlarını göstermektedir.

2.1.1.11. Polarografik Teknikler

Çalışma elektrodu olarak DCE kullanıldığı, potansiyel-akım değişimini inceleyen elektrokimyasal tekniğe "polarografi" denildiği daha önce belirtilmişti. Çalışma elektrodu olarak yüzeyi sabit olan bir elektrot kullanılması durumunda bu yönteme genel olarak "voltametri" adı verilir. Polarografi ve voltametri çeşitleri ise:

1. Doğru Akım Polarografisi(DCP)
2. Puls Polarografisi (PP)
   a) Normal Puls Polarografisi (NPP)
   b) Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP)
   c) Kare Dalga Voltametrisi (SWV)
3. Potansiyel Tarama Teknikleri
   a) Doğrusal Tarama Voltametrisi (LSV)
   b) Dönüşümlü Voltametri (CV)

2.1.1.11.1. Puls Teknikleri

2.1.1.11.1.1. Normal Puls Polarografisi

NPP'de başlangıçta reaksiyon mevcut değildir. Elektroda kare dalgalar şeklinde potansiyel uygulanır. Şekil 2.1.3'de akımın zamanla değişimi ve dalga şekilleri gösterilmiştir. Elektroda potansiyel uygulandıktan bir süre sonra puls uygulanır. Akım, potansiyelin başlangıç noktasına dönmeden çok kısa bir süre içerisinde kaydedilir. Burada puls uygulaması süresince elektrotta meydana gelen çift tabakadan dolayı oluşan akım sıfıra doğru gider. Sonuçta ölçülen akım yalnız faradaik akım olur. Takip eden damlada ise puls genliği hafifçe artırılarak tekrarlanır. Bu işlem istenilen potansiyel sınırına kadar devam eder (Nişli,1982).

NPP'de I-E değişimi, DCP'ye benzerdir. Bu nedenle limit akım, Cottrell denklemi ile verilir;

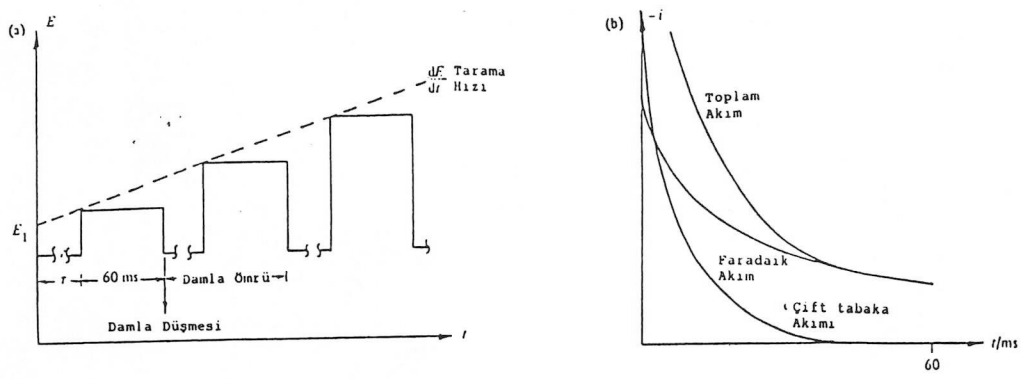
$$I = nFCA\ (\frac{D}{\pi t_m})^{1/2} \qquad 2.1.32.$$

Bu eşitlik tersinir durumlar için akım-potansiyel (I-E) eğrisi, doğru akım polarografisinde olduğu gibi, Heyrovsky – Ilkoviç denklemi şeklinde yazılabilir.

$$E = E_{1/2} + 2{,}303\ (\frac{RT}{nF}) \log\left[\frac{(I_l - I)}{I}\right] \qquad 2.1.33.$$

I_l(NPP'de limit akım) /I_d (DCP'de limit akım) oranı 6 ile 7 arasında bir değer alır. Bu oran NPP ile elde edilen değerlerin DCP ile edilen değerlerden daha duyarlı olduğunu gösterir.

DC polarografisi Ilkoviç denkleminin yaklaşık olduğu bilinir. Ilkoviç denkleminin, doğru akım ve normal puls polarografisi için geliştirilmiş şekilleri vardır.



Şekil 2.1.3. a) Puls **b)** akım-zaman grafikleri

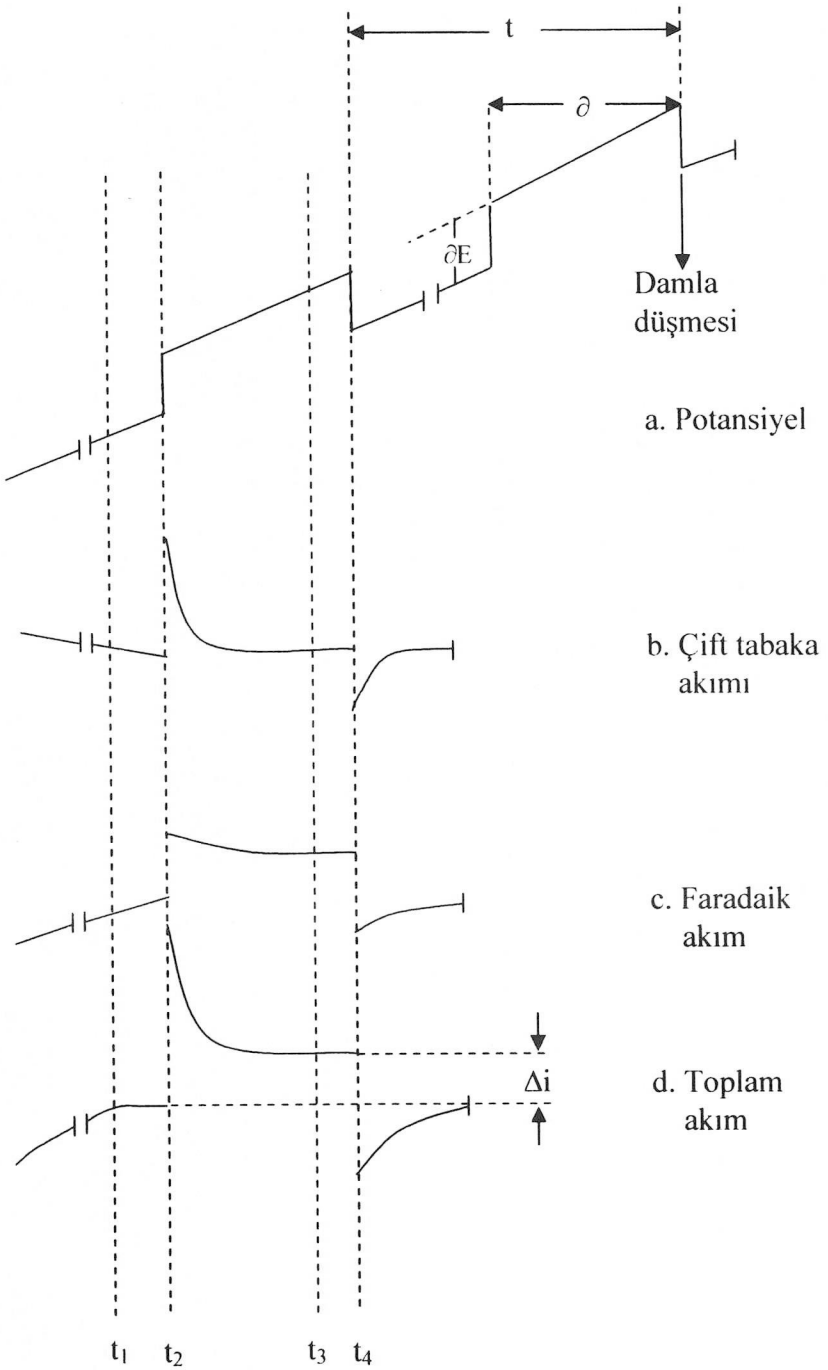
2.1.1.11.1.2. Diferansiyel Puls Polarografisi

DPP'de doğru akım potansiyeli üzerine her civa damlası ömrü sonuna doğru sabit genlikli (yaklaşık 50 mV) pulslar bindirilir. Akım ölçümü puls uygulamadan hemen önce ve pulsun sonuna doğru yapılarak fark alınır. Bu nedenle DPP'de polarografik pik şeklinde ortaya çıkar. DPP'de uygulanan potansiyel-zaman grafiği Şekil 2.1.4.'de verildiği gibidir (Menek, 1994).

. DPP'de piklerin ayırma gücü olukça yüksektir. DCP'de pikler arası potansiyel farkı 300mV veya daha fazla olması gerekirken DPP'de pikler arası potansiyel farkının 50-100mV arasında olması analitik çalışmalar için yeterlidir. Bu da DPP'nin diğer yöntemler yanındaki üstünlüğünü göstermektedir. Bu nedenle günümüz polarografi çalışmalarında DCP ve NPP tekniklerinden çok DPP tekniği kullanılmaktadır. Polarografik çalışmalarda DPP'de puls genliği seçimi önemlidir. DPP cihazlarının çoğunda puls genliği genellikle 50 mV olarak seçilmiştir. Pik akımı termodinamik tersinir reaksiyonlar ve difüzyon kontrollü sistemler için Parry ve Osteryoung tarafından türetilen aşağıdaki denklem ile verilir (Watson,1987; Menek,1994; Bard ve Faulkner,1980; Greef ve ark.,1985).

$$I_p = n^2F^2ACD^{1/2}E / 4RT\,(\pi t_m)^{1/2} \qquad 2.1.34.$$

Pik genişliği ayırma gücünü azaltır. Bu nedenle puls genliği seçimi yapılırken ayırma gücü dikkate alınarak yapılmalıdır. DPP'de düşük tarama hızları seçilmelidir. Tarama hızları yüksek seçilirse piklerin ayrımı güçleşir. Kalibrasyon çalışmaları için pik alanları ya da pik yükseklikleri seçilmelidir. Pik alanına göre pik yüksekliğinin ölçümü daha uygundur. Pik alanları elektroliz süresince geçen akımla orantılı olduğundan dolayı derişimle de orantılıdır (Menek,1994).



Şekil 2.1.4. a) DPP potansiyel-zaman ilişkisi **b)** Yüklenen akım-zaman ilişkisi **c)** Faradaik akım-zaman ilişkisi **d)** Toplam akım-zaman ilişkisi

2.1.1.11.1.3. Kare Dalga Voltametrisi

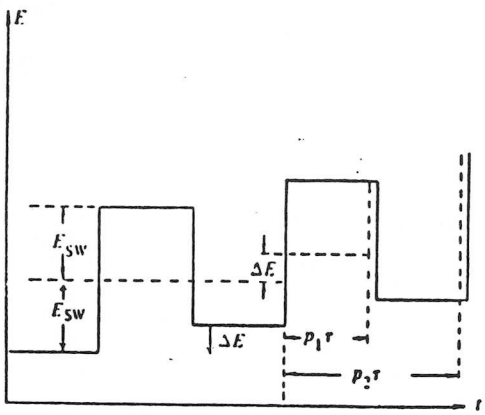
Son yıllarda SWV'si de çeşitli uygulamalarda yerini almaya başlamıştır. SWV tekniği, nicel analizlerde büyük gelişme sağlamış bir yöntemdir.

Bu tekniğe göre, zamana bağlı olarak uygulanan potansiyel Şekil 2.1.5.'de görüldüğü gibidir. Her bir kare dalga periyodunda çift akım ölçümü yapılır. $p_1\tau$ zamanında ileri yöndeki pulsun sonu ve $p_2\ \tau$ tersi yöndeki pulsun uygulanmasıyla I_{ileri} ve I_{geri} yöndeki akımların ölçümü mevcuttur (Greef ve ark.,1985; Turner ve ark.,1977). Kare dalga voltametrisinde ileri ve geri yöndeki akımlar ölçülür ve aradaki fark potansiyelin fonksiyonu olarak kaydedilir. Tersinir bir sistem için Şekil 2.1.6'da kare dalga voltametrisi ile elde edilen bir voltamogram görülmektedir.

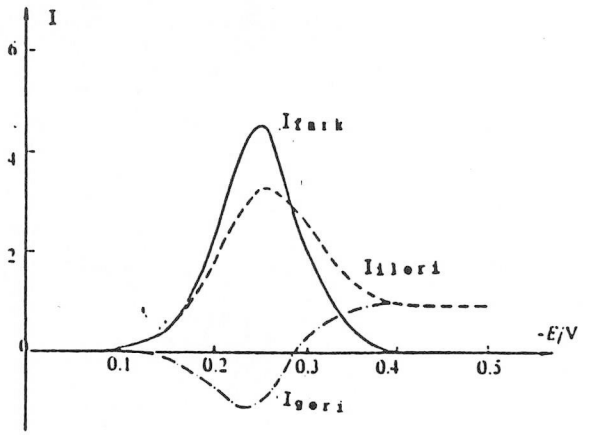
Genellikle puls yüksekliği 5 ile 100mV arasında uygulanır ve tarama hızı 30 mV'dan birkaç yüz volta kadar değişebilir. Son yıllarda SWV' si kinetik çalışmalar için kullanılmaya başlanmıştır. Bu teknik özellikle yeni bilgisayar sistemlerinin uygulanmasıyla birlikte araştırma laboratuvarlarında yerini almaya başlamıştır (Menek,1994; Greef ve ark., 1985).

SWV'si, NPP ve DPP'ne göre daha geniş kullanım alanına sahip ve aynı zamanda daha hızlı daha duyarlı bir tekniktir. DPP ve NPP ile birkaç dakika yapılan analizler SWV' siyle birkaç saniyede yapılabilmektedir.

Bütün bu polarografik puls tekniklerinde amaç, kapasitif akımı minumuma indirmektir. Aynı zamanda analitik çalışmalar için uygulanabilir yöntemler geliştirmektedir. Bu nedenle puls teknikleriyle elde edilen akımlar (yükseltgenme ve indirgenme akımları) DC polarografi tekniğinden çok daha duyarlı ve ayırma gücü daha yüksektir.



Şekil 2.1.5. SWV'sinde potansiyel-zaman değişimi



Şekil 2.1.6. SWV voltamogramı

2.1.1.11.1.4. Potansiyel Tarama Teknikleri

a) Doğrusal Tarama Voltametrisi (LSV)

b) Dönüşümlü Voltametri (CV)

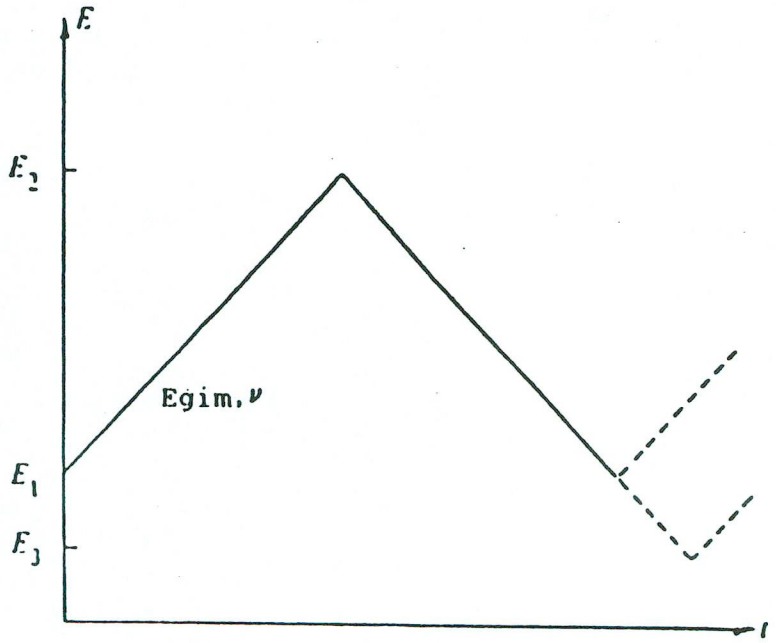
Potansiyel tarama teknikleri son yıllarda gün geçtikçe fizikokimyasal olayların açıklanması konusunda çok hızlı ve geniş uygulama alanı bulmaktadır. Potansiyel tarama teknikleri içerisinde yer alan LSV ve CV teknikleri benzer özelliklerinden dolayı aynı grup içerisinde incelenir.

Elektrokimyasal olarak, kimyasal reaksiyon mekanizmalarının araştırılmasında daha çok CV ve LSV voltametrik tekniklerinden yararlanılır.

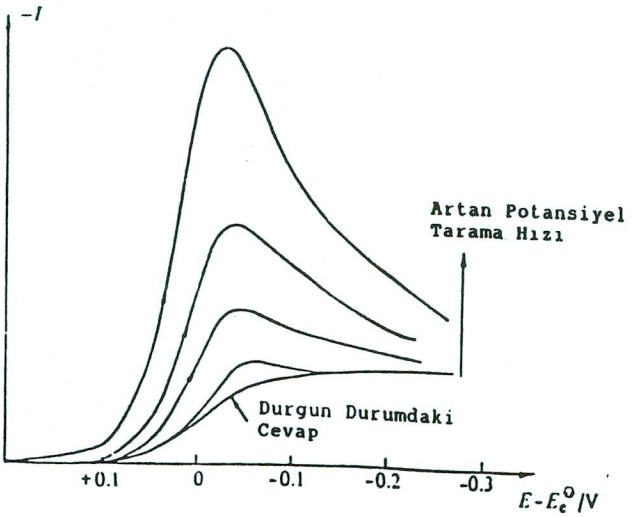
Taramalı ölçümler için potansiyel-zaman ilişkisi Şekil 2.1.7.'de ve farklı tarama hızlarında LSV voltamogramları Şekil 2.1.8.'de görülmektedir. Tarama işlemi E_1 –E_2 veya E_2 –E_3 arasında yapıldığında teknik "Doğrusal Tarama Voltametrisi (LSV)" olarak adlandırılır. Eğer tarama işlemi E_1' den E_2' ye, E_2' den tekrar aynı tarama hızıyla başlangıç potansiyeline (E_1) yapılırsa teknik "Dönüşümlü Voltametri (CV) "adını alır (Greef ve ark., 1985; Menek, 1994).

Eğer doğrusal tarama işlemi (E_1-E_2) potansiyelin ters yönde uygulanmasıyla başlangıç değerinde (E_1-E_2) sonuçlanırsa; katodik yönde indirgenen elektroaktif madde, kararlılığına bağlı olarak anodik yönde tekrar yükseltgenir. Tarama hızları, deney şartlarına bağlı olarak birkaç mV/s' den birkaç yüz V/s' ye kadar olabildiği gibi birkaç bin V/s' ye kadar da uygulanabilmektedir. Yüksek tarama hızlarına çıkıldığında ise çift

tabaka oluşumu ve (IR) düşmesi gibi problemlerle karşılaşılmakta deneysel hatalara neden olmaktadır. Bu tür problemler mikro elektrotlar kullanılarak minimuma indirilir. CV'de tarama hızları değiştirilerek pik yüksekliklerinden, ileri ve geri tarama piklerinden hareketle elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında bilgi elde etmenin yanı sıra ileri tarama hızlarından hareketle kinetik veriler de bulunabilmektedir (Nicholson ve Shain,1965).



Şekil 2.1.7. Taramalı voltametride potansiyel-zaman ilişkisi



Şekil 2.1.8. Farklı potansiyel tarama hızlarında LSV voltamogramları

2.2. AZO BOYARMADDELERİ

2.2.1. Azo Boyarmaddelerinin Genel Özellikleri

Tekstil, kağıt, plastik, deri, kozmetik ve besin endüstrisi gibi çeşitli alanlarda maddelerin çekiciliğini artırmak ve göze hoş görünmelerini sağlamak için cisimlerin renklendirilmesinde kullanılan bileşiklere genel olarak boyarmadde denir (Mosttragastino ve ark.,1968).

Boyarmaddeler, genellikle organik bileşiklerden sentezlenmiş olup, yapılarında bulundurdukları gruplara (azo, antrakinon, indigo, triarilmetan, azometin, ftalosiyanin) ve uygulama yöntemlerine (asidik, bazik, küpe, reaktif ve mordant) göre sınıflandırılırlar. Boyarmaddeler yapılarına göre sınıflandırıldıklarında en başta azo boyarmaddeler gelmektedir. Bu sınıf boyarmaddelerin yapısında iki yada daha fazla sayıda aromatik halkayı birleştiren ve meydana gelen konjuge sistemin bir parçasını oluşturan kromofor olarak azo grubu (-N=N-) bulunmaktadır. Bu nedenle de bu bileşiklere azo boyarmaddeleri adı verilmiştir. Azo boyarmaddelerin hepsi sentetik olarak elde edilmekte olup, azo grubu ihtiva eden doğal boyarmaddelere henüz rastlanmamıştır (Turgut, 2004).

Bir azo bileşiğinin boyarmadde karakterini alabilmesi için azobenzendeki azo kromofor (-N=N-) grubundan başka amino, hidroksi,...v.b. kimyasal reaksiyon verebilecek oksokrom gruplarını da yapısında taşıması gerekir. Oksokrom gruplar boyarmaddenin mevcut renginin derinleşmesini sağlarken, boyarmaddenin erime noktasını ve çözünürlüğü gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirmektedir (Bond ve Canteeford,1972).

Azo boyarmaddeleri yapılarında birden fazla azo grubu da bulundurabilirler. Yapılarında bulundurdukları azo grubunun sayısına göre; mono,- di-, tri- ve poliazo boyarmaddeleri olarak adlandırılırlar (Mosttragastino,1968). Azo grubunu taşıyan bileşiklere çeşitli sübstitüe grupların girmesi veya molekülde iki, üç yada daha fazla azo grubunun bulunması ile hemen hemen tüm renklerin oluşturulması mümkün olmaktadır. Örnek olarak aşağıdaki azo boyarmaddeleri verilebilir:

Aril—N=N —Aril	Sarı, Oranj
Aril—N=N —Heterosiklik Halka	Kırmızı, Sarı
Aril—N=N — Aril(veya Naftalin) —N=N — Aril	Kırmızı, Mavi, Yeşil, Siyah

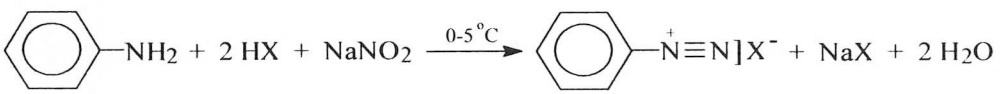
2.2.2. Azo Boyarmaddelerin Sentezi

Burada çalışılan azo boyarmaddelerin sentez yöntemleri ile ilgili kısa bilgi verilecek diğer sentez yöntemlerine yönelik konu amaç dışı olduğu için burada yer almayacaktır. Azo boyarmaddeleri laboratuvarda genel olarak iki aşamalı olarak sentez edilirler. Bunlardan birincisi diazonyum tuzlarının sentezi, ikincisi ise diazonyum tuzlarının kenetleme reaksiyonlarıdır. Aşağıda, yapılan sentez yöntemine ait kısa bilgiler verilmiştir.

2.2.2.1. Diazonyum Bileşiklerinin Sentezi

Diazonyum bileşiklerinin oluşumunu sağlayan diazolama tepkimesi organik kimyanın en önemli tepkimelerinden biridir. Diazolama tepkimesi sonucunda elde edilen diazonyum bileşikleri büyük endüstriyel öneme sahip olan azo boyarmaddelerin sentezinde ara ürün olarak kullanılmakta, ayrıca çok sayıda bileşiğin sentezinde başlangıç maddesi olarak da kullanılmaktadırlar.

Diazonyum bileşiklerinin elde edilmesi için, hem farklı özelliklere sahip anilinler hem de basit anilinler için, çok sayıda diazolama ve izole etme tekniği geliştirilmiş olmakla birlikte, burada doğrudan diazolama tekniğini kullanarak diazonyum bileşiklerinin sentezi özetlenmiştir. Diazolanacak sübstitüe anilin yeterince bazik özelliğe sahipse ve daha sonraki aşamada gerçekleştirilecek tepkime sulu ortamda meydana geliyorsa doğrudan diazolama tekniği kullanılarak diazo bileşiği elde edilir. Bu yolla, sübstitüe anilinlerin mineral asitlerle oluşturdukları tuzlar, sodyum nitritle etkileştirilerek diazolanır ve karşılık gelen arildiazonyum tuzlarına dönüşürler (Turgut, 2004).



X= -Cl, -Br,-NO_3,-HSO_4

2.2.1.

2.2.2.2. Diazonyum Bileşiklerinden Azo Bileşiklerinin Sentezi

Diazonyum bileşikleri, orto ve para yönlendirici gruplar içeren aromatik bileşiklerle soğukta (0-5°C) kenetlenme tepkimeleri verirler. Bu tepkimelerde diazonyum bileşiği primer bileşen, diazonyum bileşiği ile kenetleme yapan öteki bileşik sekonder bileşen olarak adlandırılır (Turgut, 2004).

$$X\text{-}C_6H_4\text{-}N{\equiv}N\Big]^{+}Cl^{-} + C_6H_5\text{-}Y \xrightarrow{0\text{-}5^{\circ}C} X\text{-}C_6H_4\text{-}N{=}N\text{-}C_6H_4\text{-}Y + HCl$$

2.2.2.

Bu tepkimelerde diazonyum katyonu çok zayıf elektrofil rolü oynar ve tepkime bu katyonla bir aminin, fenolün veya fenoksitin negatif yüklü karbon atomu arasındaki çekim sonucu ortaya çıkar. Dolayısıyla diazonyum katyonunun pozitif yükünü ve öteki bileşikteki negatif yükü arttıran herhangi bir etken kenetlenme tepkimesini kolaylaştırır. Örneğin; benzendiazonyum tuzunun orto ve para pozisyonunda $-NO_2$, -CN, $-SO_3$, -COOH,.... gibi +M etkisi yapan grupların bulunması durumunda fenol gibi bileşiklerle verdikleri kenetlenme tepkimelerinin hızları artmaktadır. Eğer benzendiazonyum tuzundaki sübstitüe gruplar –M etkili ise; yani –R, -OH, -OR, $-NH_2$.... gibi elektron verme eğilimi gösteren gruplar ise kenetlenme tepkimesinin hızının azalmasına neden olmaktadırlar (Turgut, 2004).

Diazonyum bileşikleri, aromatik halkayı aktive edici $-NH_2$, $-NR_2$, -OH, -OR gibi grupları taşıyan halkalara kenetlenerek diazo bileşiklerini oluşturduklarından kenetlenecek molekülde elektron verici grupların bulunması diazolama tepkimelerinin daha kolay meydana gelmesini sağlar.

Halojenlerin ve nitro gruplarının halka reaktivitesini azaltan gruplar olmaları nedeniyle, nitrobenzen ve halojenobenzenler kenetlenme yapamazlar. Bazı sterik etkiler kenetlenmeyi engelleyebilirler. Kenetlenme sekonder bileşenin para yerinde ve eğer burası işgal edilmiş ise orto yerinde meydana gelir. Her iki yer de işgal edilmiş ise, genellikle kenetlenme gerçekleşmez (Turgut, 2004).

Kenetlenme tepkimelerinde ikinci bileşenden bir proton ayrılır. Dolayısıyla kenetlenme zayıfça asidik, nötral veya alkali çözeltide gerçekleşebilir; fakat kuvvetli

asidin varlığı proton ayrılmasını güçleştirerek kenetlenmeyi engeller. Bir fenolün –OH grubundan bir proton ayrılmasıyla meydana gelen oksit $-O^-$ iyonu aromatik halkayı en fazla aktifleştiren grup olduğu gibi, $-NR_3^+$ veya $-NH_3^+$ grubu da halka reaktivitesini en fazla azaltan gruptur. Dolayısıyla, kuvvetli asidin varlığı fenolde oksit iyonunun oluşumunu engelleyerek ve aminde de $-NH_3^+$ grubu oluşturarak kenetlenme tepkimesinin oluşumunu engeller. Yani kenetlenme üzerine pH'nın etkisi de önemlidir. Benzendiazonyum tuzunun veya herhangi bir sübstitüe benzendiazonyum tuzunun, fenolik bileşikle kenetlenmesi sırasındaki maksimum hız, pH'ın 8,0-10,0 olduğu zaman gerçekleşir. Bu pH'da fenol grubu fenolata dönüşerek reaksiyon hızı maksimuma çıkar. Eğer pH>10,0 olursa, diazonyum tuzu kararlı diazotat tuzuna dönüşeceğinden kenetlenme gerçekleşmez (Turgut, 2004).

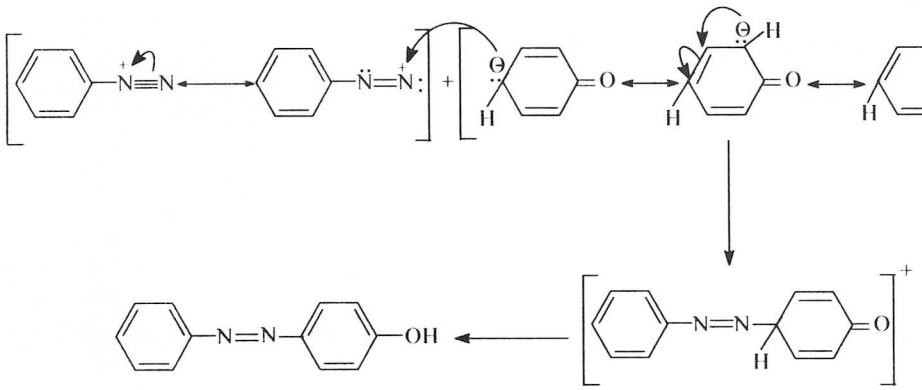


2.2.3.



2.2.4.

Tepkime mekanizmasının yapılan çalışmalar sonucunda aşağıdaki şekilde olduğu anlaşılmıştır (Turgut, 2004):



2.2.5.

2.2.3. Azo Boyarmaddelerin Spektroskopik Özellikleri

UV-Vis spektroskopi tekniği ile azo boyarmaddelerin yapılarında bulunan azo grubunun $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri nedeniyle renkli çözelti ve bileşikleri oluştururlar. Hazırlanan çözeltiler incelendiğinde asidik, bazik ve çözücü bileşimlerine bağlı olarak farklı renkler oluştururlar. Bu durum molar absorpsiyon katsayılarının yüksek olması ve analitik olarak karakteristik absorsiyon bandlarına sahip olduklarını gösterir ve dolyısıyla tayin edilebilir.

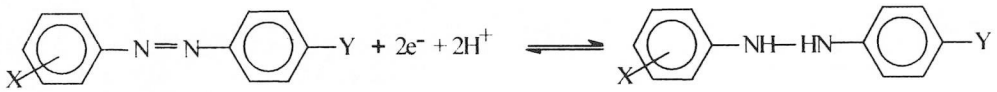
IR spektrumları, moleküllere ait titreşim modlarından yararlanılarak her bir bağ ve titreşime ait absorpsiyonlar farklı frekanslarda girişim yapmaları nedeniyle incelenir. Özellikle yapısal analizlerin yapılmasında en çok kullanılan spektroskopik tekniklerin başında gelir. Azo boyarmaddelerin yapıda, azo grubuna ait titreşim bandlarının karakteristik olması nedeniyle, sentezlenen boyarmaddelerin oluşup oluşmadıkları kolaylıkla belirlenebilir.

Aynı zamanda azo boyarmaddelerin sentezlenip sentezlenmediğine ilişkin olarak NMR spektroskopi tekniğinden de yararlanılır. NMR tekniğinde özellikle çekirdeklerin spin hareketlerine sahip olmaları nedeniyle, magnetik özellik gösterirler. Dışarıdan bir manyetik alan uygulanmasıyla spin hareketlerinin yönelmeye zorlanmaları sonucu pikler oluşur. Molekülde özellikle protonların ve grupların karakteristik özelliklerine bağlı olarak her bir protona ait sinyal farklı alanlarda meydana gelir. Bu özelliklerden yararlanarak molekülün her bir duruma ait NMR spektrumlarının tablo değerlerinden yararlanılarak yapısal özellikleri ve sentezlenen bileşiğin oluşup oluşmadığı anlaşılabilir.

2.3. AZO BİLEŞİKLERİNİN ELEKTROKİMYASI

2.3.1. Azo Bileşiklerinin Polarografik ve Voltametrik Davranışları

Azo bileşiklerinin elektrokimyasal indirgenmeleri aşağıda görüldüğü gibidir (Thomas ve Boto,1975; Menek,1994).



2.3.1.

Bu tip indirgenme reaksiyonları genellikle iki ya da dört elektron transferi ile oluşur. Buna göre yukarıda denklemde verilen reaksiyonlardaki, X ve Y sübstitüentlerine bağımlı olarak kompleks elektrot reaksiyonları gözlenebilir. Yukarıdaki 2.3.1. reaksiyonu oldukça basit ve temel bir indirgenme mekanizması olmasına rağmen, yapılan çalışmalar bu bileşiklerin polarografik davranışlarının çok karışık olduğunu gösterir. (2.3.1.) reaksiyonunun tersinir olduğu kabul edilirse polarografik dalganın şekli Nernst denklemi ile tanımlanabilir. Yarı dalga potansiyelinin ($E_{1/2}$), pH ile değişimi (25°C),

$$E_{1/2} = \text{Sabit} - (0{,}0591\frac{p}{n})\text{pH} \qquad 2.3.2.$$

şeklinde verilir. Burada p ve n sırasıyla reaksiyona katılan proton ve elektron sayılarını gösterir.

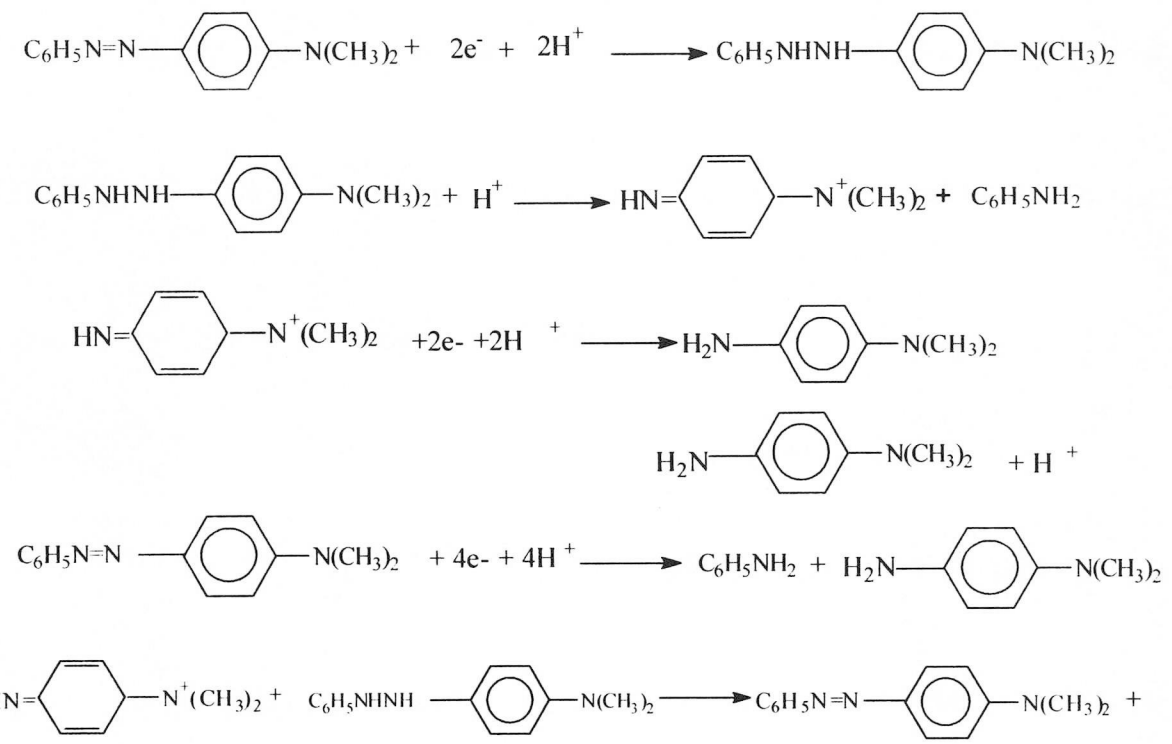
Azo bileşiğinin indirgenmesi için yarı dalga potansiyeli p=n=2 olması durumunda çözeltinin pH'sının her bir birim artması durumunda $E_{1/2}$, -0,0591 V değişir.

Aromatik azo ve hidrazo redoks sistemi ilk defa polarografik olarak, Connant ve Pratt (1926) ve Tachi((21) tarafından çalışılmıştır. Daha sonraki yıllarda polarografik çalışmalar yoğunluk kazanmıştır. N,N-dimetilaminoazobenzen üzerine yapılan çalışmada, azo grubuna ait indirgenme reaksiyonlarının pH'ya bağımlı olarak yarı dalga potansiyelinin negatif değerlere doğru değiştiği ve elektrot reaksiyonunun asidik ve bazik bölgede dört elektron ve dört proton katılımıyla parçalanarak karşılık gelen amine dönüştüğü belirtilmektedir (Laitinen ve Kneip,1956; Florence,1965; Barek,1985). Yalnız bazik ortamda CV voltamogramlarında anodik pik gözlenmesine rağmen kısmen hidrazo bileşiğinin oluşabileceği belirtilmektedir (Menek, 1994).

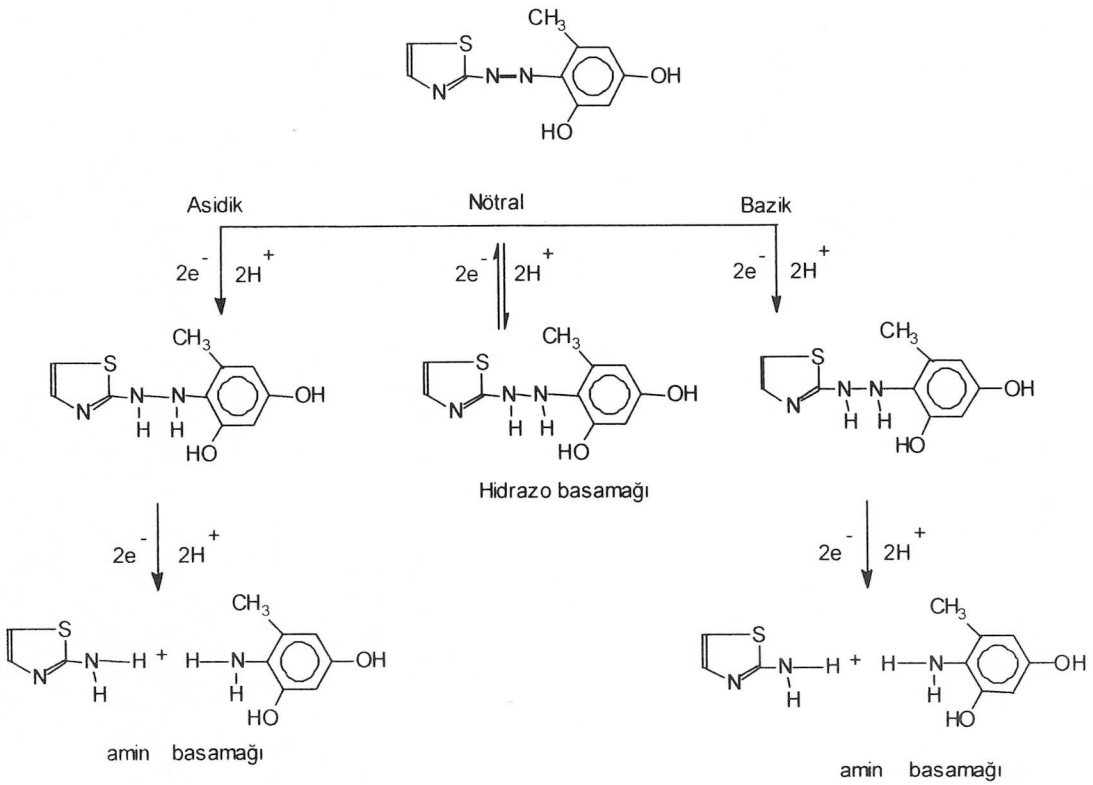
Azobenzen ve onun para-sülfonik asit türevleri üzerine yapılan polarografik çalışmada bütün pH değerlerinde azo grubunun hidrazo grubuna dönüştüğü ve elektrot reaksiyonunun iki elektron içerdiği belirtilmektedir (Florence, 1964; Menek, 1994). Başka bir çalışmada, (özellikle para sübstitüe bileşikler) sübstitüente bağlı olarak pik potansiyellerinin değiştiği belirtilmiştir (Florence, 1965). Yine sübstitüent etkisine bağımlı olarak bazı azo bileşiklerinde iki elektron, bazı azo bileşiklerinde ise dört elektron katılması şeklinde indirgenme reaksiyonlarının oluştuğu vurgulanmaktadır. Yapılan çalışma özellikle para hidroksi azobenzenler üzerine yoğunlaşmıştır. Düşük pH'larda dört elektron katılmasıyla azo grubunun parçalanması şeklinde bir reaksiyon verirken, dalga yüksekliklerinden hareketle, bazik ortamlarda iki elektron katılması şeklinde reaksiyonun oluştuğu belirtilmektedir (Issa ve ark.,1973). Sübstitüe azo bileşikleri üzerine yapılan çalışmada, indirgenme potansiyellerinin aromatik halkaya bağlı gruba göre değiştiği, aynı zamanda elektrot reaksiyonlarının sübstitüente bağımlı olduğu belirtilmektedir (Malik ve ark.,1978; Goyal ve ark.,1981). Azo bileşikleri ve alüminyum kompleksi üzerine yapılan çalışmada azo grubunun tersinmez elektrot reaksiyonu verdiği belirtilmektedir (Florence,1962,1966). Bazı azo boyarmaddelerin ilaç, tekstil ve yiyeceklerdeki kullanımı incelenerek, elektrot reaksiyon mekanizmasının azo grubunun parçalanması şeklinde oluştuğu belirtilmektedir (Hart ve Smyth,1980). Bazı azo bileşikleri üzerine yapılan çalışmalarda, adsorpsiyon etkisinin gözlendiği ve bunun derişime bağlı olduğu vurgulanmaktadır (Florence,1965 ; Nygrad,1966). Yüzey aktif maddelerin, azobenzenlerin indirgenmesi üzerine etkisi de çalışılmıştır. Bunun sonucunda indirgenme potansiyelinin limit akımın yüzey aktif maddeye bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir (Pamela ve ark.,1972). DCP çalışmasından hareketle azo bileşiklerinin tersinmez elektrot reaksiyonu verdiği ileri sürülmüştür (Zuhri,1986). Farklı azo bileşiklerinin DPP ve sıyırma voltametrik teknikleriyle tayinlerine dayanarak bazı kozmetik ve ilaçlardaki boyarmaddelerin nicel olarak tayin edilmeleri üzerine çalışılmıştır (Fogg, Barros ve ark.,1983,1986). CV tekniğiyle 4,4'-disülfonatazobenzen ile ilgili çeşitli pH'larda çalışma yapılmıştır. Sonuçta iki elektron iki proton katılması şeklinde bir katılma reaksiyonunun oluştuğu tespit edilmiştir (Goyal ve Srivastova,1993). Sübstitüe p-nitrofenilarilsülfitlerle ilgili çalışmada önce azo grubunun indirgendiği belirtilmekte, azo grubunun parçalanma reaksiyonu verdiği, nitro grubunun ise hidroksilamine dönüştüğü vurgulanmaktadır (Saka ve ark.,1978).Bir başka

çalışmada ise azo bileşiklerinin kanserojen özellik taşıdıkları vurgulanmakta ve bu amaçla yapılan çalışmada DCP tekniği ile azo bileşiklerinin tayin edilebileceği belirtilmektedir (Carruthers.1976). Semipyrane blue için yapılan DPP ve CV çalışmalarında azo bağının parçalanması şeklinde bir elektrot reaksiyonu verdiği, yine 2,4-dikloro-4'-nitro-2'-asetilamino-4'-dietilaminoazobenzenin DPP ve CV çalışmalarında iki pik gözlendiği ve bunun molekülde iki elektroaktif grubun olmasından (azo ve nitro) kaynaklandığı belirtilmekte, CV voltamogramında anodik pikin gözlenmemesi molekülde azo grubunun parçalandığı ve nitro grubunun ise dört elektron katılımıyla hidroksilamine dönüştüğü şeklinde elektrot reaksiyonun gerçekleştiği belirtilmektedir (Barek ve ark.,1989a,1989b). 4-N,N-dimetilamino-3'-metilazobenzen ve benzer azo bileşikleri ile yapılan çalışmalarda yüksek pH'larda anodik pikin gözlendiği fakat anodik ve katodik piklerin birbirinden uzakta oluştuğu belirtilmektedir (Barek ve ark.,1989a,1989b). Molekülün elektrot reaksiyonunun yarı tersinir olduğu düşünülmekle beraber reaksiyon mekanizması azo bağının parçalanması şeklinde verilmektedir (Menek, 1994).

Yapılan çalışmalarda 4-N,N-dimetilazobenzenin elektrot reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir (Patai,1975). 2.3.4.



Başka bir araştırmada hetero azo boyarmaddesinin elektrot reaksiyon mekanizmaları aşağıda verilmiştir (Menek ve Topçu, 2003).

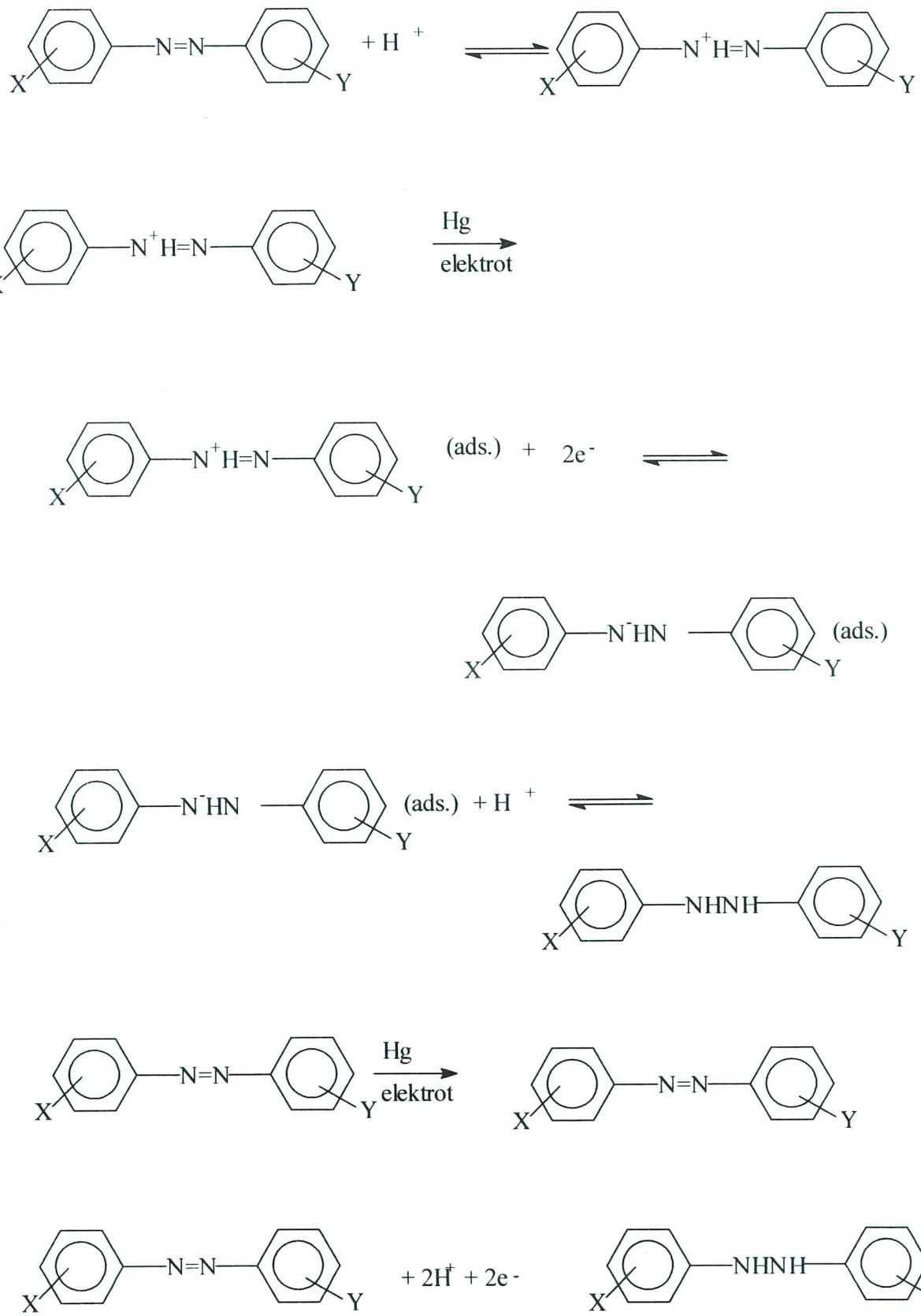


2.3.5.

Yukarıda verilen elektrot reaksiyon mekanizmaları dikkate alındığında, azo boyarmaddelerin polarografik ve voltametrik davranışları sonucu önerilen elektrot reaksiyon mekanizmalarında farklılıklar olmaktadır. Bu durum, azo grubuna bağlı sübstitüentlere bağımlı olarak mekanizmanın değişebileceği gibi çözelti ortamına da bağlı olarak değişebileceğini göstermektedir.

Menek ve arkadaşları tarafından yapılan diğer çalışmalarda sübstitüent ve çözelti ortamına bağlı olarak elektrot reaksiyon mekanizmaları önerilmiştir. Karaman (2004) tarafından yapılan çalışmada ise azo boyarmaddesinin çözelti ortamına bağlı olarak kompleks elektrot reaksiyonu verdiği SWV, DPP, DCP ve CV tekniklerinden yararlanarak ortaya konulmuştur.

Genel elektrot reaksiyon mekanizması bazı kaynaklara göre aşağıdaki verilen şekildedir (Patai,1975). 2.3.6.



2.3.2. Sübstitüe Azobenzenler

Sübstitüe azobenzenlerin elektrokimyası temel olarak sübstitüentlerin elektron çekici ya da kuvvetli elektron verici gruplar olduğu zaman yukarıda azo bileşikleri için anlatılanlara benzerdir (Menek,1994).

Sübstitüe azobenzenlerdeki azo grubunun elektrokimyasal indirgenme sonucu sübstitüent etkisi yarı dalga potansiyelinde kaymalara neden olur. Aynı zamanda elektrokimyasal reaksiyon mekanizmasını da etkiler. Elde edilen verilerden hareketle teorik organik kimyada karşılaşılan problemlere açıklık getirmek için yararlanılır.

Azo bileşikleri üzerine yapılan çalışmalarda orto pozisyonundaki sübstitüentler haricinde, Hammet sabitleri ile yarı dalga potansiyeli arasında doğrusal bir ilişkinin olduğu gözlenmiş (sübstitüe etkisine bağlı olarak incelenen aromatik azo bileşikleri için yarı dalga potansiyelleri ile Hammet sabitleri arasında doğrusal ilişkinin olduğu bulunmuş), fakat orto pozisyonunda bulunan azo bileşikleri için yarı dalga potansiyeli ile Hammet sabitleri arasında sterik etkiden dolayı doğrusal bir ilişkinin olmadığı belirlenmiştir (Menek, 1994).

2.3.2.1. Elektron Çekici Sübstitüentler

Elektron çekici sübstitüentler (-COOH, $-SO_3H$ ve –CN gibi) azo grubunun iki elektronlu indirgenmesini kolaylaştırır. Aynı zamanda azo grubu üzerindeki bazikliği azaltır. Bu nedenle protonlama reaksiyonunun gerçekleşmesi zorlaşır (Menek,1994).

Sübstitüentlerin aromatik halkadaki pozisyonuna bağlı olarak elektrot reaksiyonunda farklılıklar meydana gelebilir. Genellikle elektron çekici grup bulunduran azo bileşikleri için elektrot reaksiyonu 2.3.1'deki gibi verilir.

2.3.2.2. Kuvvetli Elektron Verici Sübstitüentler

Denklem 2.3.1.'de belirtildiği gibi aromatik azo bileşiklerinin indirgenmesi yalnız iki elektron katılmasıyla olur. Bununla beraber, elektron verici sübstitüentler, azo grubu üzerindeki elektron yoğunluğunu artıracağından ve protonlanma reaksiyonu kolaylıkla oluşacağından indirgenme reaksiyonları dört elektron ve dört proton katılmasıyla gerçekleşir, yani molekül azo grubundan parçalanarak karşılık geldikleri aminlere dönüşür (Patai,1975; Menek,1994).

3. DENEYSEL TEKNİK ve METOTLAR

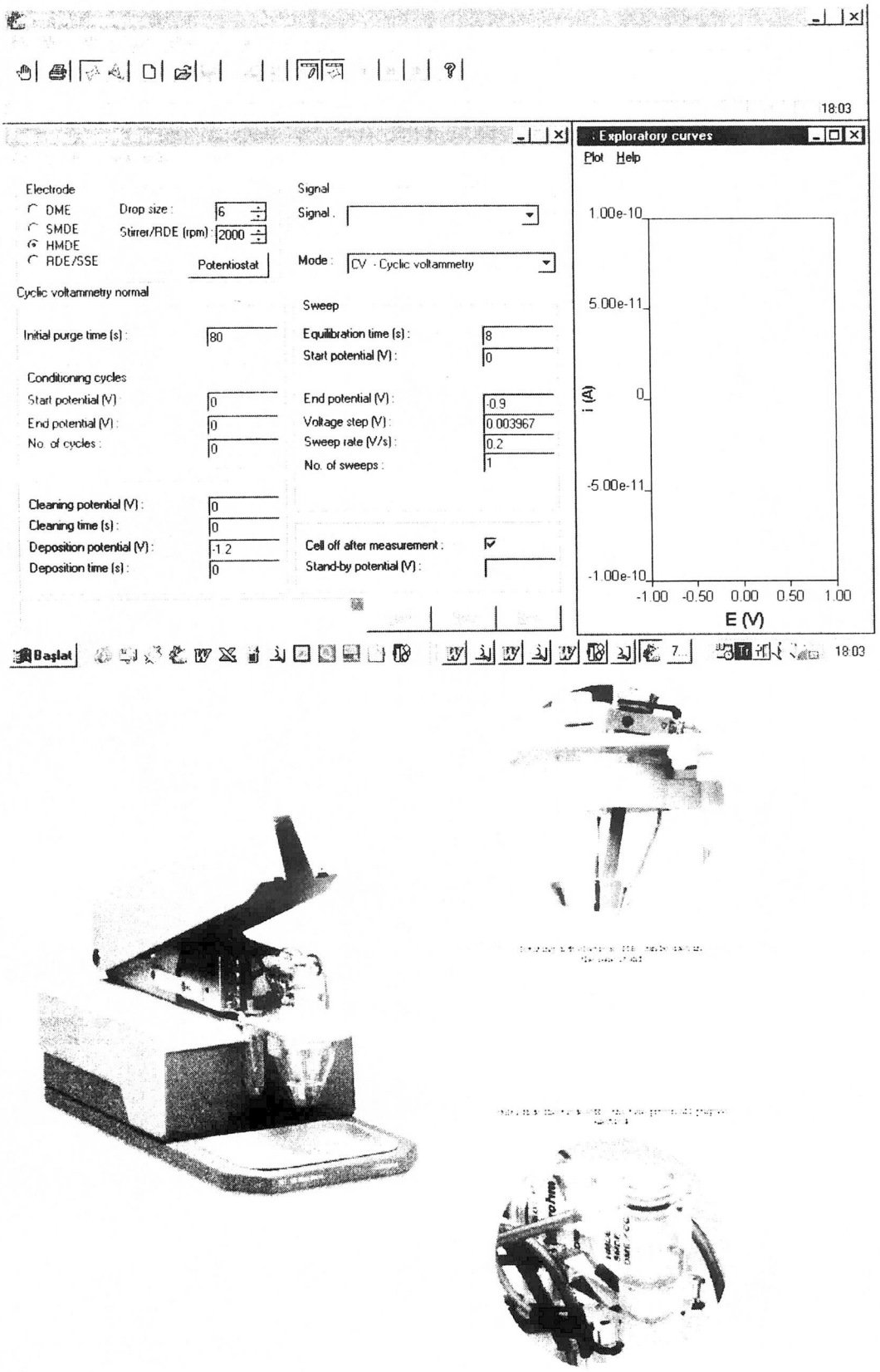
3.1. Kullanılan Sistem ve Temel Bileşenleri

Polarografik ve voltametrik çalışmalar Metrohm 757 Computrace Voltametrik analiz cihazı ile yapılmıştır. Bu cihaz ile aşağıdaki elektrokimyasal yöntemler kullanılarak araştırma geliştirme analizleri yapılabilmektedir.

1. Kare Dalga Voltametrisi (SWV)
2. Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP)
3. Normal Puls Polarografisi (NPP)
4. Doğru Akım Polarografisi (DCP)
5. Dönüşümlü Voltametri (CV)
6. Potansiyometrik Sıyırma Analizi (PSA)
7. Alternatif Akım Voltametrisi(ACV)

Metrohm 757 Computrace Analizör cihazı 6 Bölümden oluşmaktadır.

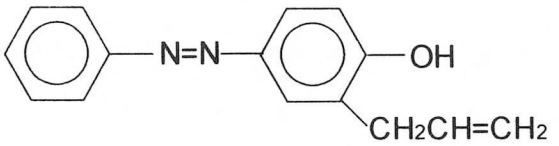
1. Bilgisayar
   a- Potansiyostat Kontrol Kartı
   b- Bilgisayar Programı
2. Multi Mode Elektrode Sistemi (DME, SMDE, HMDE)
3. RDE/SSE Elektrot Sistemi
4. Yazıcı
5. Otomatik örnek ekleyicisi (Dosimat özelliği)
6. Termostat (Huber polystat cc1 $\pm$ 0,1 °C)



Şekil 3.1.1. Metrohm cihazının temel bileşenleri

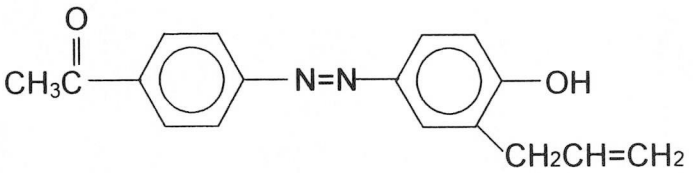
3.2. Çalışılan Boyarmaddeler

Çalışılan azo bileşiklerinin açık formülleri ve adları aşağıda verilmiştir.



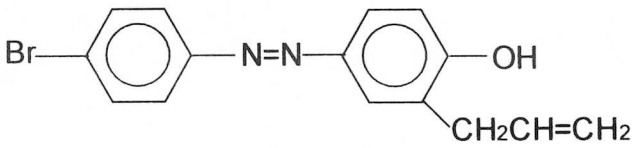
3-allil-4-hidroksiazobenzen

(anamadde)



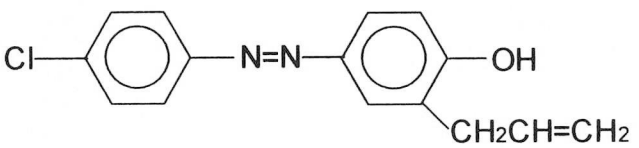
3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen

(4-asetil-anamadde)



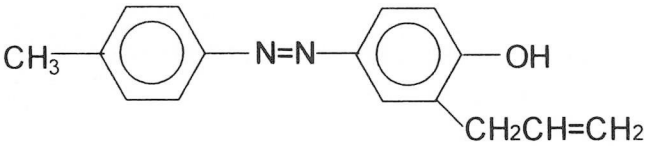
3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen

(4-brom-anamadde)

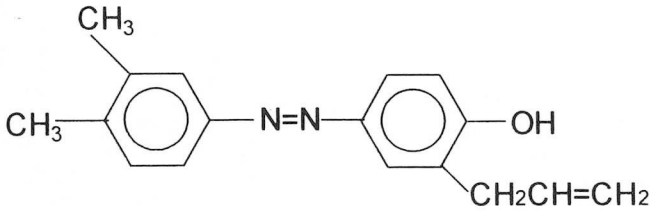


3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen

(4-klor-anamadde)



3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen
(4-metil-anamadde)



3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen

(3,4-dimetil-anamadde)

3.3. Azo Boyarmaddelerin Sentezi

3.3.1. Boyarmadde Sentezi İçin Kullanılan Kimyasal Maddeler

- Kenetlenme bileşeni olarak; 2-allilfenol (Merck, >%99) ve
- Azo bileşiklerinin sentezinde aromatik diazonyum tuzlarının eldesi için; anilin (Merck, >%99), 4-kloranilin (Fluka, ≥%99), 4-metilanilin (Sigma), 4-bromanilin (Fluka, ≥%99), 3,4-dimetilanilin (Aldrich, %98), 4-aminoasetofenon (Merck, >%99)
- Diazolama reaktifi olarak; sodyum nitrit (Merck, %99.5) ve derişik hidroklorik asit (Merck, %37)
- Kenetlenme ortamının pH'sının ayarlanmasında; sodyum hidroksit (Carlo Erba, %98)
- Azo bileşiklerinin saflaştırılmasında; glasiyel asetik asit (Merck, %96), mutlak etil alkol (Grup Deltalar, %99.5)

Spektroskopik özelliklerin belirlenmesi amacıyla:

- Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin UV-VIS Spektrumlarının alınmasında, kloroform (Merck, %99.9)

- Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin ^{1}H-NMR spektrumlarının alınmasında aseton d_6 (Merck, %99.8),

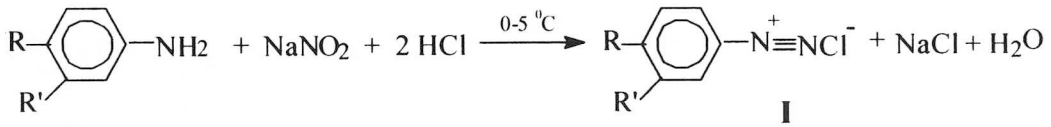
3.3.2. Aletler

- Saflık kontrollerinde DC-Alufolien Kieselgel 60 F254 özelliğindeki ince tabaka,
- Erime noktasını belirlemek amacıyla GALLENKAMP elektrotermal, dijital göstergeli erime noktası tayin cihazı,
- Saflaştırma amacıyla nötral alüminyum oksit ile doldurulmuş cam kolon,
- UV-VIS Spektrumları , UNICAM UV/VIS Spektrometre cihazı,
- Infrared (IR) Spektrumları, Jasco FT/IR-430 Fourier Transform Infrared Spektrometre cihazı,
- ^{1}H-NMR spektrumları BRUKER AC 200NMR adlı 200MHz'lik Spektrometre ile kaydedildi (Turgut, 2004).

3.3.3. Sentez yöntemi

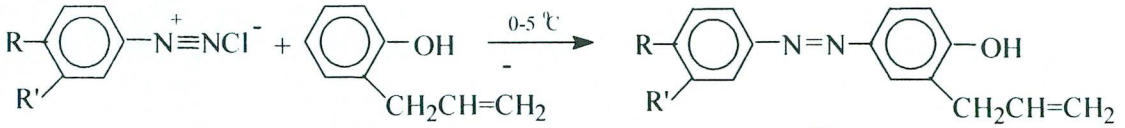
Çalışılan azo boyarmaddeler Bölüm 2.2.2.'de tanımlandığı üzere aşağıdaki yöntemle sentez edilmiştir.

Doğrudan diazolama yöntemine göre, anilin ve türevleri 0-5°C'de asidik ortamda sodyum nitrit ile diazolanarak karşılık gelen diazonyum tuzlarına dönüştürüldü (Denklem 3.3.1.). Etil alkol-su (2:1) içinde çözülen ve sodyum hidroksit çözeltisi ile pH'sı 8,0-9,0 arasına getirilen 2-allilfenol, sıcaklık 0-5°C'yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş diazonyum tuzuna ilave edildi. Kenetlenme reaksiyonunun tamamlanması için reaksiyon 0-5°C de iki saat karıştırıldı ve çözeltinin süzülmesi ile elde edilen ham ürün glasiyel asetik asitte çözülüp, süzüntüye kırmızı-kahve renkli katı oluşuncaya kadar saf su ilave edildi. Karışım yaklaşık bir saat kendi halinde bırakılıp oluşan çökelek süzüldü ve saf su ile yıkanarak vakum altında kurutuldu. Benzer yol kullanılarak 3-allil-4-hidroksiazobenzen türevlerinin sentezi gerçekleştirildi (3.3.1) (Turgut, 2004)



I

a) R=R'= H
b) R= Cl, R'= H
c) R= CH_3, R'= H
d) R= Br, R'= H



I II

a) R=R'= H
b) R= Cl, R'= H
c) R= CH_3, R'= H
d) R= Br, R'= H

e) R= CH_3C=O, R'= H
f) R=R'= CH_3

3.3.2.

Sentez edilen azo boyarmaddelerin erime noktaları ve verimleri Tablo 3.3.1.' de verilmiştir.

Tablo 3.3.1. Sentez Edilen Azo Boyarmaddelerin Erime Noktaları ve Verimleri

Bileşik	E.Noktası (°C)	Verim (%)
anamadde	89-91	75
4-klor-anamadde	98-99	82
4-metil-anamadde	84-85	85
4-brom-anamadde	105-107	78
4-asetil-anamadde	114-116	78
3,4-dimetil-anamadde	131-133	80

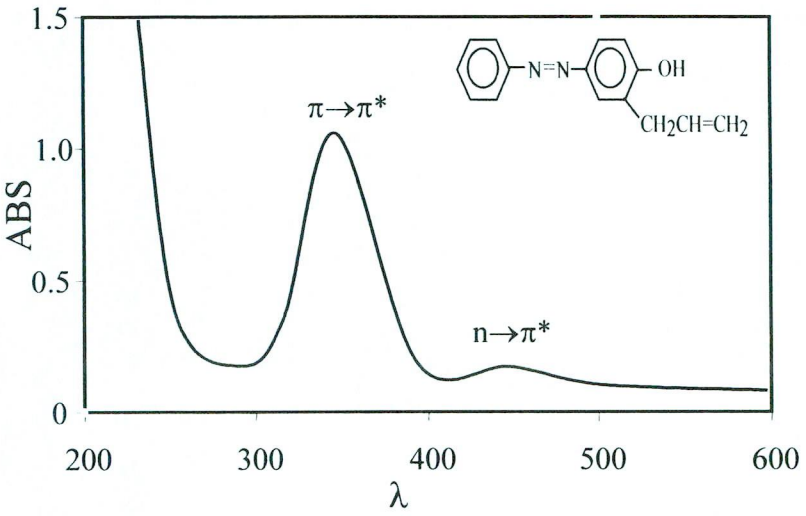
3.3.4. Sentezlenen Azo Boyarmaddelerin Spektroskopik Özellikleri

3.3.4.1. Sentez edilen azo boyarmaddelerin UV-VIS Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Sentezi gerçekleştirilen 3-allil-4-hidroksiazobenzen ve türevlerinin yapılarının aydınlatılması amacıyla UV-VIS spektrumları incelendi. Bu şekilde spektrumlar birbirleri ile karşılaştırılarak farklılıklar daha net olarak tespit edildi. Spektrumların alınmasında çözücü olarak kloroform ($CHCl_3$) kullanıldı.

3-allil4-hidroksiazobenzen ve türevlerinin UV-VIS spektrumları bir birine benzemektedir. Bundan dolayı UV-VIS spektrumlarında 3-allil-4-hidroksiazobenzen bileşiklerinden kaynaklanan $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin olduğu tespit edildi (Turgut, 2004).

Şekil 3.3.1.'de 3-allil-4-hidroksiazobenzen'nin UV-VIS spektrumları görülmektedir. Bu spektrumda, azo bileşiğindeki $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait dalga boyları görülür. 3-allil4-hidroksiazobenzen azo bileşiğinde $n \rightarrow \pi^*$ geçişi 445 nm de meydana gelir (Turgut, 2004).



Şekil 3.3.1. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in UV-VIS Spektrumu

Sentezlenen diğer azo boyarmaddelerinin UV-VIS spektrumları da benzer şekilde yorumlanmış ve bu bileşiklere ait UV-VIS absorpsiyonları (nm) ile molar absorplama katsayıları ($\varepsilon_{max.}$) Tablo 3.3.2.'de verilmiştir.

Tablo 3.3.2. Sentezlenen 3-allil-4-hidroksiazobenzen ve Türevlerinin UV-VIS Absorpsiyon Değerleri

Bileşik	$n \rightarrow \pi^*$ (nm, ε_{max})	$\pi \rightarrow \pi^*$(nm, ε_{max})
anamadde	445 (2950)	350 (26950)
4-klor-anamadde	455 (3223)	357 (30320)
4-metil-anamadde	451 (2580)	353 (23800)
4-brom-anamadde	457 (2430)	358 (27390)
4-asetil-anamadde	471 (2620)	368 (33430)
3,4-dimetil-anamadde	449 (3228)	355 (22168)

$CHCl_3$ içinde

3.3.4.2.Sentezlenen Azo Boyarmaddelerinin IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Sentezlenen azo boyarmaddelerinin IR spektrumları KBr ile disk haline getirilerek kaydedilmiştir. Bu sayede başlangıç maddesi olarak kullanılan 3-allil-4-hidroksiazobenzen bileşiğinin IR spektrumu ve türevlerinin IR spektrumları arasındaki farklılıklar daha kolayca belirlenmiştir.

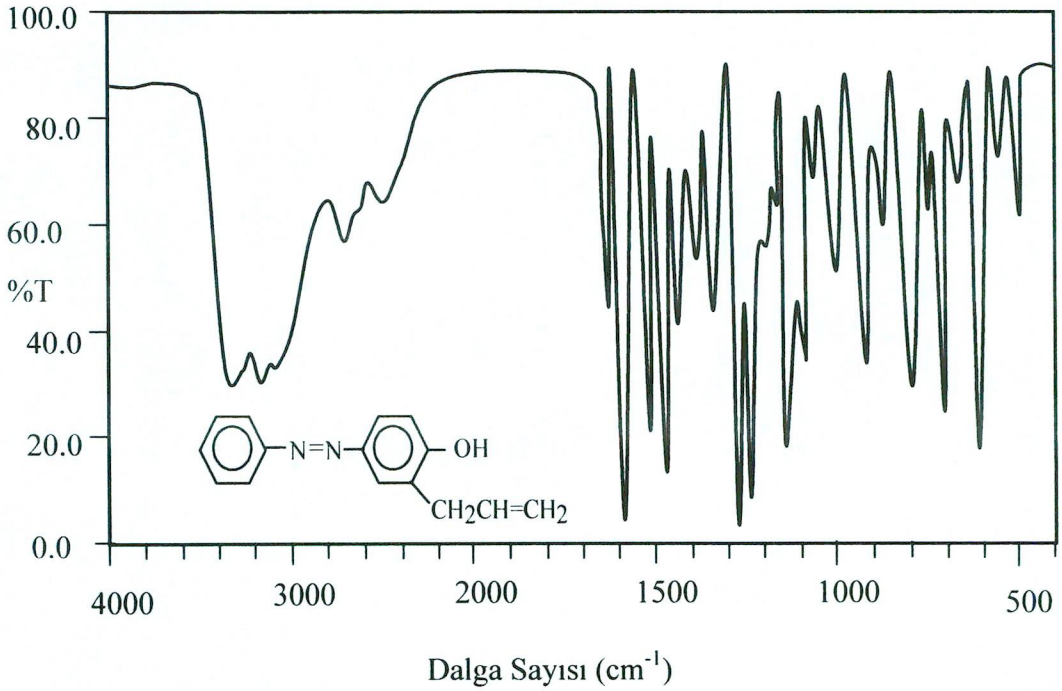
3-allil-4-hidroksiazobenzen ve türevleri fonksiyonel grup olarak azo (-N=N-) grubu bulundurduklarından, öncelikle IR spektrumunda bu fonksiyonel grubun yeri belirlenmiştir. Azo (-N=N-) grubuna ait titreşimin değişken ve zayıf şiddette olması, bazen de aromatik grup titreşimleri ile çakışması IR spektroskopisi tekniği ile azo bileşiklerinin yapılarının aydınlatılması işlemini güçleştirmesine rağmen, yine de yararlı bilgiler sağlamaktadır. Sentez edilen bileşikler genel olarak incelendiğinde azo (N=N) ve aromatik C-N= gruplarının gerilme titreşimlerine ait piklerin literatür değerleri ile uyum içinde olduğu belirlenmiş olup, bu grupların titreşimlerinin sırasıyla 1450 cm^{-1}-1405 cm^{-1} ve 1148 cm^{-1}-1120 cm^{-1} değerleri arasında olduğu tespit edilmiştir (Turgut, 2004).

Azo grubu dışında molekülde bağlı bulunan gruplar için titreşim değerleri, -OH grubu 3650cm^{-1}-3590cm^{-1} arasında, moleküllerarası hidrojen bağı 3550cm^{-1}-3450cm^{-1} de, molekül içi hidrojen bağı içeriyorsa 3200cm^{-1}-2500cm^{-1} arası zayıf yayvan bir pik, allil grubuna ait C=C iskelet gerilmesi 1640cm^{-1}, aromatik yapıya ait C-H bağ gerilmesi

$3100cm^{-1}$-$3000cm^{-1}$ ve C-H eğilmeleri $1600cm^{-1}$-$1450cm^{-1}$, C-Cl titreşimleri ise $1100cm^{-1}$-$1010cm^{-1}$ değerleri arasında gözlenmektedir .

3-allil-4-hidroksiazobenzen ve türevlerinin $3530cm^{-1}$-$3180cm^{-1}$ de gözlenen –OH grubuna ait gerilme titreşimleri, ($1432cm^{-1}$-$1412cm^{-1}$) -N=N- gerilme titreşimleri, -C-N= gerilme titreşimlerinden ($1145cm^{-1}$-$1125cm^{-1}$) daha küçük frekansta gözlenmiştir.

Şekil 3.3.2.'de sentezi gerçekleştirilen 3-allil-4-hidrosiazobenzen'in IR spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlarda 3-allil-4-hidrosiazobenzen bileşiğinde $3350cm^{-1}$-$3250cm^{-1}$ de gözlenen -OH gerilme titreşimine ait pikler gözlenmiştir. (Turgut, 2004) .



Şekil 3.3.2. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in IR Spektrumu

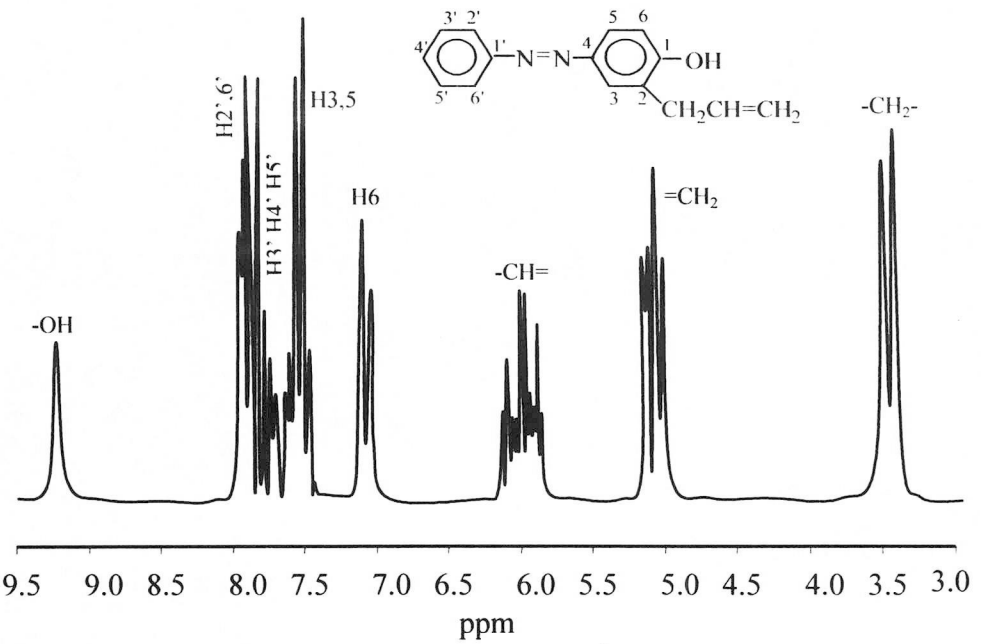
Sentezlenen azo boyarmaddelerinin IR spektrumları da benzer şekilde değerlendirildi. Bu bileşiklere ait karakteristik IR titreşimleri Tablo 3.3.3.'de verilmiştir.

Tablo 3.3.3. Sentezlenen 3-allil-4-hidroksiazobenzen ve Türevlerinin IR Titreşim Değerleri (cm^{-1})

Bileşik	OH	N=N	Ar-N=	C=C (allil)	C=O
anamadde	3350-3250	1425	1137	1639	-
4-klor-anamadde	3520-3275	1412	1125	1642	-
4-metil-anamadde	3490-3125	1428	1130	1644	-
4-brom-anamadde	3460-3125	1425	1145	1646	-
4-asetil-anamadde	3530-3272	1412	1125	1637	1675
3,4-dimetil-anamadde	3522-3187	1430	1125	1634	-

3.3.4.3. Sentezlenen Azo Boyarmaddelerinin ^{1}H-NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Sentezlenen 3-allil-4-hidroksiazobenzen türevlerinin ^{1}H-NMR spektrumları aseton-d_6 içerisinde TMS ile kaydedilerek bileşiklerin farklı kimyasal çevreye sahip protonlarının kimyasal kayma değerleri birbirleri ile karşılaştırıldı.



Şekil 3.3.3. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in ^{1}H-NMR Spektrumu

Diğer azobenzen türevleri içinde NMR spektrumları alınmıştır. Literatür değerleriyle karşılaştırılarak spektrumların uyumlu olduğu gözlenmiştir (Turgut, 2004).

3.4. Polarografik ve Voltametrik Çalışmalar

Polarografik ve voltametrik çalışmalar Bölüm 3.1.'de verilen bilgisayar kontrollü elektroanaliz sistemi Metrohm 757 VA Computrace model voltametrik analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

pH ölçümleri Jenway 3040 model pH metre ile yapılmıştır. pH ölçümleri yapılmadan önce, pH:4,00, pH:7,00 ve pH:9,00 stok çözeltileriyle kalibre edilmiştir. Çalışmalarda kalibrasyon yapıldıktan sonra pH ölçümleri sürekli izlenerek denge konumuna geldiğinde hazırlanan çözeltiler kullanılmıştır.

3.4.1. Kullanılan Polarografik ve Voltametrik Yöntemler ve Deneysel Şartlar

Yapılan deneylerin tümü oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Seçilen polarografik tekniklerin deneysel parametreleri aşağıda verilmiştir.

Kare Dalga Voltametrisi (SWV)

Denge zamanı	5 saniye
Gaz geçirme süresi	300 saniye
Damla boyutu	9
Potansiyel adımı	4 mV
Puls yüksekliği	50 mV
Tarama hızı	200 mV/s

Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP)

Denge zamanı	5 saniye
Gaz geçirme süresi	300 saniye
Damla boyutu	9
Potansiyel adımı	10 mV
Puls Yüksekliği	50 mV
Damlama süresi	1 saniye
Tarama hızı	10 mV/s

Dönüşümlü Voltametri (CV)

Denge zamanı	5 saniye
Gaz geçirme süresi	300 saniye
Damla boyutu	9
Potansiyel adımı	4 mV
Tarama Hızı	5-1000 mV/s

Doğru Akım Polarografisi (DCP)

Denge zamanı	5 saniye
Gaz geçirme süresi	300 saniye
Damla boyutu	9
Potansiyel adımı	10mV
Damlama süresi	1 saniye
Tarama hızı	10 mV/s

3.4.2. Polarografik ve Voltametrik Çalışmalar İçin Kullanılan Çözeltiler

Sentezlenen boyarmaddelerin stok çözeltileri suda çözünürlüklerinin az olması nedeniyle mutlak etil alkolde hazırlanmıştır. Stok çözeltiler 10^{-3} M hazırlanarak polarografik hücreye gerekli seyreltmeler yapıldıktan sonra konulmuş, polarogramlar ve voltamogramlar alınmıştır.

Polarografik ve voltametrik çalışmalarda yukarıda da belirtildiği üzere çözünürlük problemleri nedeniyle %30 etil alkol-su karışımları kullanılmış ve hazırlanan stok çözeltilerin gün ışığından etkilenmemeleri için renkli şişelerde saklanmıştır.

Tampon çözeltisi olarak Britton Robinson Tamponu (BRT) kullanılmıştır.

Asetik Asit (Merck, %100)

Fosforik Asit (Merck, %85)

Borik asit (Gehalt/assay, %99,8)

Etil Alkol (Absolute, Grup Deltalar)

Bütün çözeltilerin hazırlanmasında deiyonize su kullanılmıştır. Bu özellikteki su ELGASTAT-PRIMA 2 ve ELGASTAT-MAKSIMA UF cihazlarıyla elde edilmiştir. Cihazdan direnci 10 MΩ ve üzeri olan su alınmıştır. Bundan sonraki kısımlarda su ifadesiyle bu özellikteki saf su kastedilmiştir.

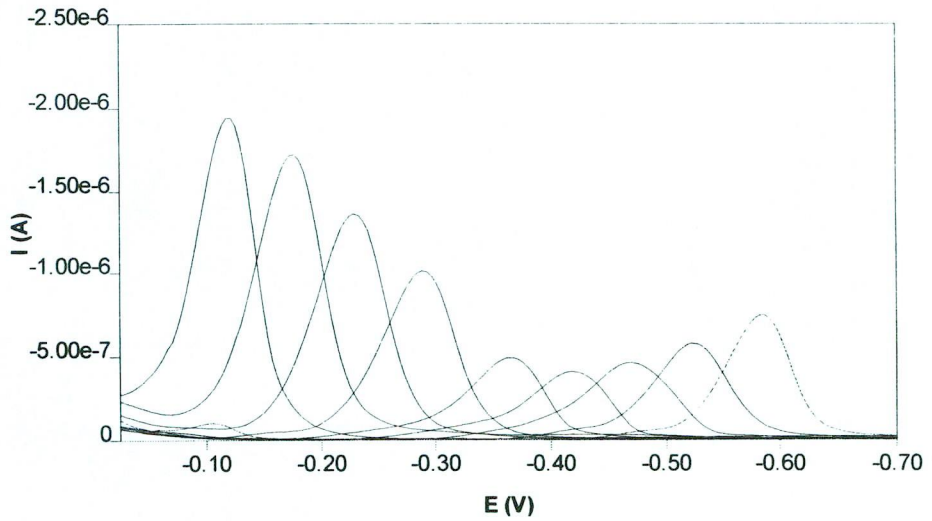
BR tampon çözeltileri 0,5 M asetik asit, 0,5 M fosforik asit ve 0,5 M borik asit kullanılarak gerekli seyreltmeler yapılarak 0,05 M olacak şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan BR tampon çözeltisi %30'u etil alkol olacak şekilde polarografik hücrelerde kullanılmış olup, istenilen pH değerine ayarlanması derişik sodyum hidroksit çözeltisi kullanılarak yapılmıştır. Tampon çözeltilerin çalışma aralığı pH: 2,0-12,0 seçilerek deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

4. DENEYSEL BULGULAR

4.1. 3-ALLİL-4-HİDROKSİAZOBENZEN

4.1.1. Kare Dalga Voltametrisi (SWV)

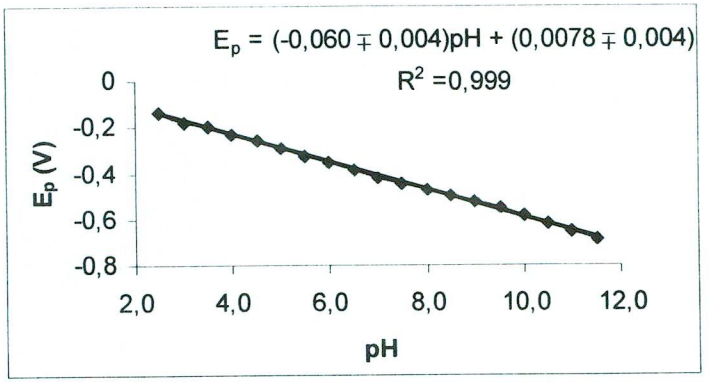
3-allil-4-hidroksiazobenzen'in SWV davranışını incelemek amacıyla Bölüm 3.4.1.'de verilen deneysel şartlar kullanılmıştır. Çözücü olarak %30 etil alkol-su karışımı Bölüm 3.4.2.'deki nedenlerden dolayı tercih edilmiştir. Destek elektrolit olarak BR Tamponu Bölüm 3.4.2.'deki gibi hazırlanarak kullanılmıştır. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4.1.1.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Tablo 4.1.1.' de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.1.2. ve Şekil 4.1.3.'de verilmiştir.



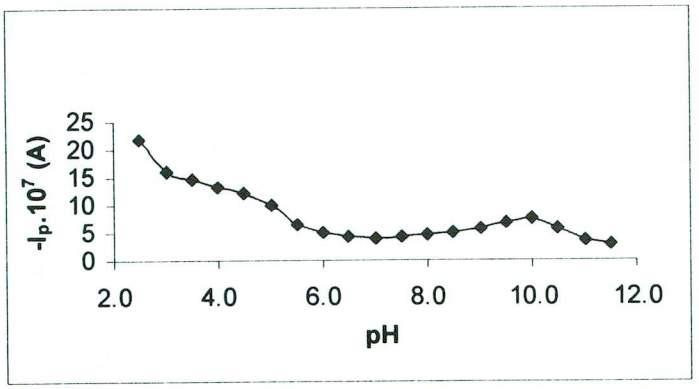
Şekil 4.1.1. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton-Robinson Tamponu için pH:2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0'da elde edilen SWV voltamogramları, (ν= 200mV/s)

Tablo 4.1.1. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (SWV)

pH	E_p(V)	$-I_p.10^7$ (A)	pH	E_p(V)	$-I_p.10^7$ (A)
2,0	-	-	**7,5**	-0,444	4,16
2,5	-0,134	21,70	**8,0**	-0,471	4,56
3,0	-0,178	16,10	**8,5**	-0,495	4,86
3,5	-0,198	14,70	**9,0**	-0,523	5,71
4,0	-0,229	13,10	**9,5**	-0,551	6,83
4,5	-0,257	12,00	**10,0**	-0,586	7,38
5,0	-0,289	10,00	**10,5**	-0,618	5,64
5,5	-0,325	6,42	**11,0**	-0,650	3,59
6,0	-0,356	5,00	**11,5**	-0,686	2,88
6,5	-0,388	4,17	**12,0**	-	-
7,0	-0,420	4,05			



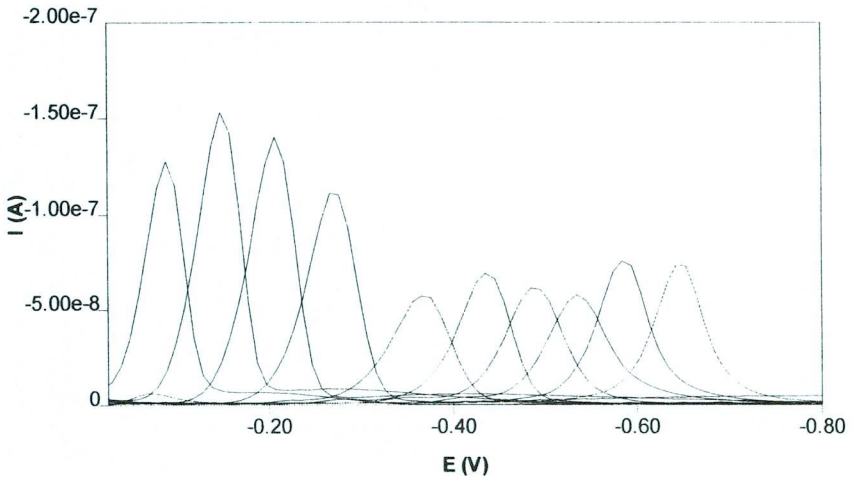
Şekil 4.1.2. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda E_p-pH değişimi (SWV, ν= 200mV/s)



Şekil 4.1.3. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_p-pH değişimi (SWV, ν= 200mV/s)

4.1.2. Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP)

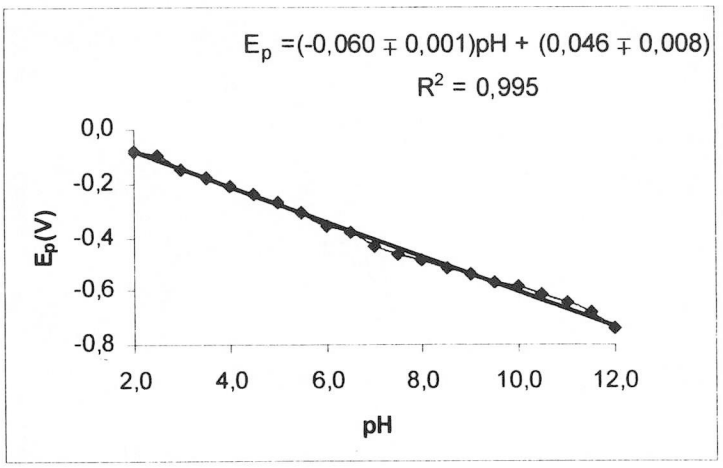
3-allil-4-hidroksiazobenzen'in DPP davranışını incelemek amacıyla Bölüm 3.4.1.'de verilen deneysel şartlar kullanılmıştır. Çözücü olarak %30 etil alkol-su karışımı Bölüm 3.4.2.'deki nedenlerden dolayı tercih edilmiştir. Destek elektrolit olarak BR Tamponu Bölüm 3.4.2.'deki gibi hazırlanarak kullanılmıştır. Elde edilen polarogramlar Şekil 4.1.4.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Tablo 4.1.2.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.1.5. ve Şekil 4.1.6.'da verilmiştir.



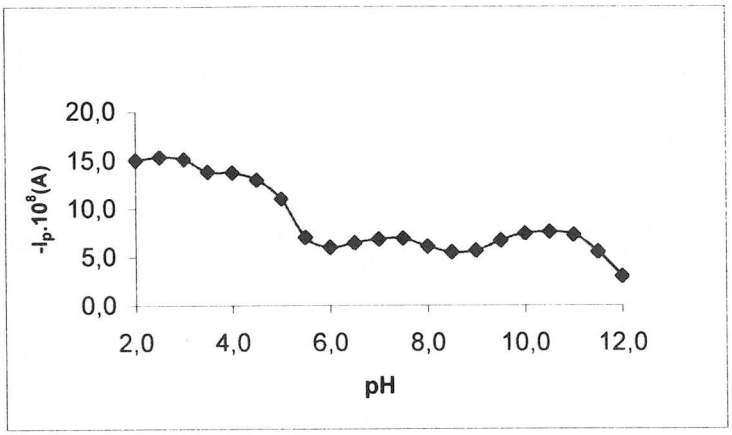
Şekil 4.1.4. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton-Robinson Tamponu için pH:2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0'de elde edilen DPP polarogramları, (ν= 10mV/s)

Tablo 4.1.2. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (DPP)

pH	E_p(V)	$-I_p.10^8$(A)	pH	E_p(V)	$-I_p.10^8$(A)
2,0	-0,079	15,0	**7,5**	-0,465	6,9
2,5	-0,098	15,3	**8,0**	-0,485	6,1
3,0	-0,148	15,1	**8,5**	-0,515	5,5
3,5	-0,178	13,8	**9,0**	-0,535	5,7
4,0	-0,208	13,7	**9,5**	-0,565	6,7
4,5	-0,237	13,0	**10,0**	-0,584	7,4
5,0	-0,267	11,0	**10,5**	-0,614	7,6
5,5	-0,307	7,0	**11,0**	-0,644	7,3
6,0	-0,356	6,0	**11,5**	-0,684	5,5
6,5	-0,380	6,5	**12,0**	-0,743	3,0
7,0	-0,436	6,8			



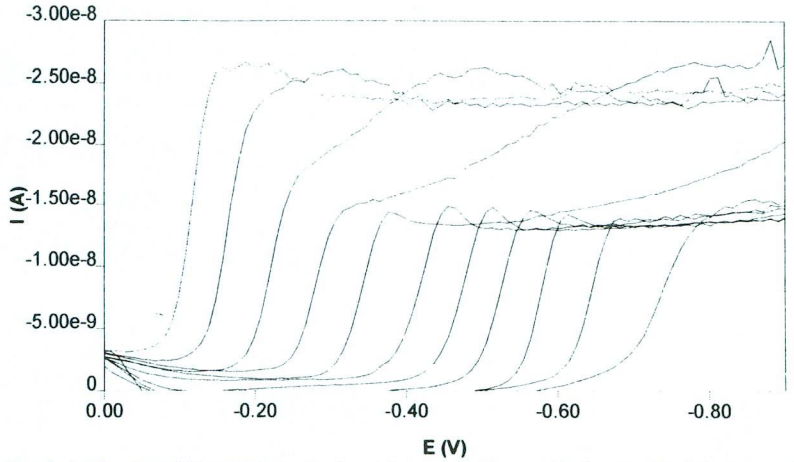
Şekil 4.1.5. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda E_p-pH değişimi (DPP, ν= 10mV/s)



Şekil 4.1.6. 3-allil-4-hidroksizobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_p -pH değişimi (DPP, ν= 10mV/s)

4.1.3. Doğru Akım Polarografisi(DCP)

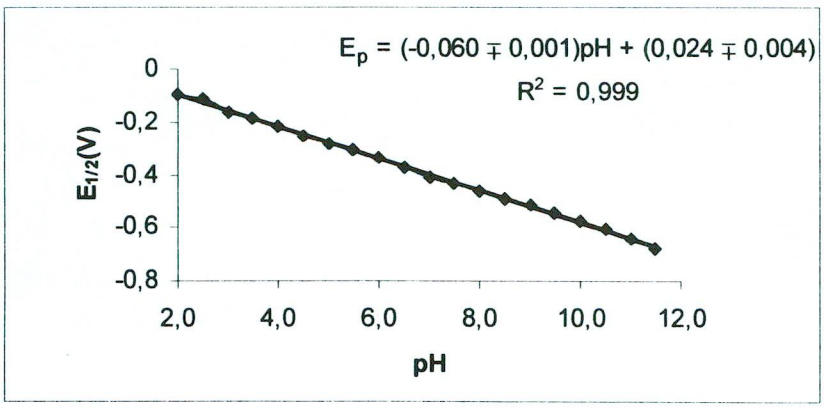
3-allil-4-hidroksiazobenzen'in DCP davranışını incelemek amacıyla Bölüm 3.4.1.'de verilen deneysel şartlar kullanılmıştır. Çözücü olarak %30 etil alkol-su karışımı Bölüm 3.4.2.'deki nedenlerden dolayı tercih edilmiştir. Destek elektrolit olarak BR Tamponu Bölüm 3.4.2.'deki gibi hazırlanarak kullanılmıştır. Elde edilen polarogramlar Şekil 4.1.7.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Tablo 4.1.3.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.1.8. ve Şekil 4.1.9.'da verilmiştir. DCP'den elde edilen polagramlar (Denklem 2.1.26.) kullanılarak elde edilen αn değerlerinin pH ile değişimi Şekil 4.1.10.'da verilmiştir.



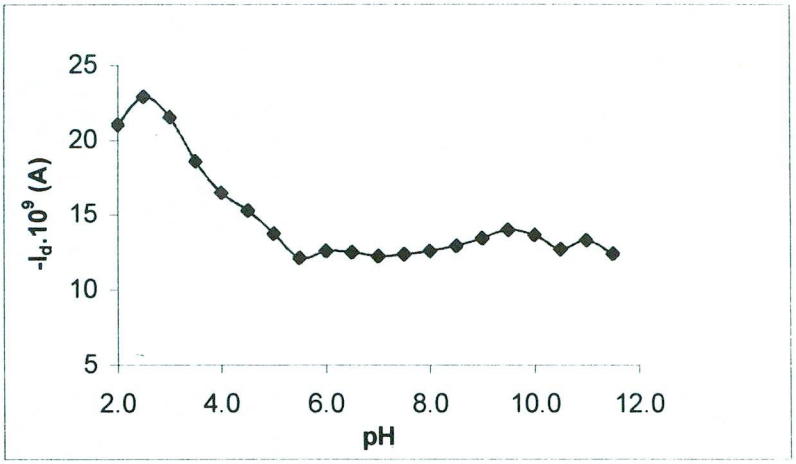
Şekil 4.1.7. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton-Robinson Tamponu için pH:2,5, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0, 12,0'de elde edilen DCP polarogramları, (ν= 10mV/s)

Tablo 4.1.3. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (DCP)

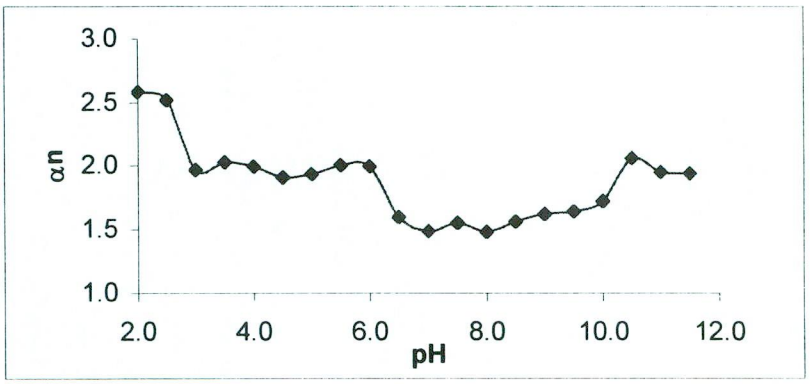
pH	$E_{1/2}$ (V)	$-I_d.10^9$ (A)	αn	pH	$E_{1/2}$ (V)	$-I_d.10^9$ (A)	αn
2,0	-0,097	21,0	2,58	**7,0**	-0,410	12,2	1,48
2,5	-0,114	22,9	2,52	**7,5**	-0,437	12,3	1,55
3,0	-0,163	21,5	1,96	**8,0**	-0,466	12,5	1,48
3,5	-0,185	18,6	2,02	**8,5**	-0,493	12,9	1,56
4,0	-0,220	16,5	1,99	**9,0**	-0,517	13,4	1,62
4,5	-0,251	15,3	1,91	**9,5**	-0,545	14,0	1,64
5,0	-0,281	13,7	1,93	**10,0**	-0,572	13,6	1,72
5,5	-0,306	12,1	2,00	**10,5**	-0,604	12,7	2,05
6,0	-0,335	12,5	1,99	**11,0**	-0,640	13,3	1,95
6,5	-0,376	12,5	1,59	**11,5**	-0,681	12,4	1,94



Şekil 4.1.8. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda $E_{1/2}$-pH değişimi (DCP, ν= 10mV/s)



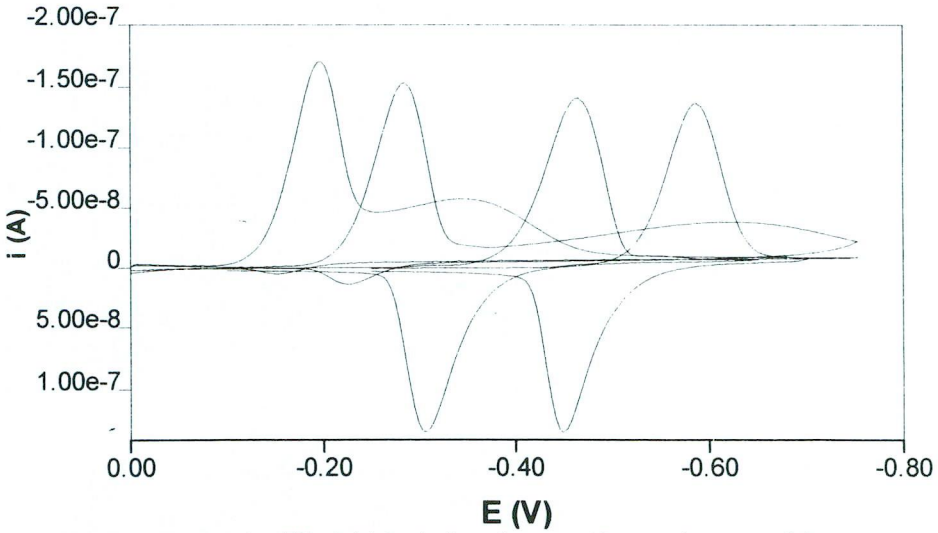
Şekil 4.1.9. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_d-pH değişimi (DCP, ν= 10mV/s)



Şekil 4.1.10. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda αn -pH değişimi (DCP, ν= 10mV/s)

4.1.4. Dönüşümlü Voltametri(CV)

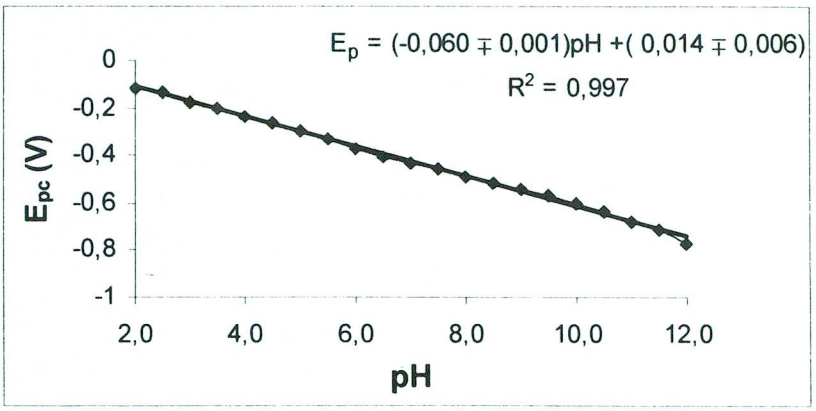
3-allil-4-hidroksiazobenzen'in CV davranışını incelemek amacıyla Bölüm 3.4.1.'de verilen deneysel şartlar kullanılmıştır. Çözücü olarak %30 etil alkol-su karışımı Bölüm 3.4.2.'deki nedenlerden dolayı tercih edilmiştir. Destek elektrolit olarak BR Tamponu Bölüm 3.4.2.'deki gibi hazırlanarak kullanılmıştır. Elde edilen polarogramlar Şekil 4.1.11.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Tablo 4.1.4.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.1.12 ve Şekil 41.13.'de verilmiştir.



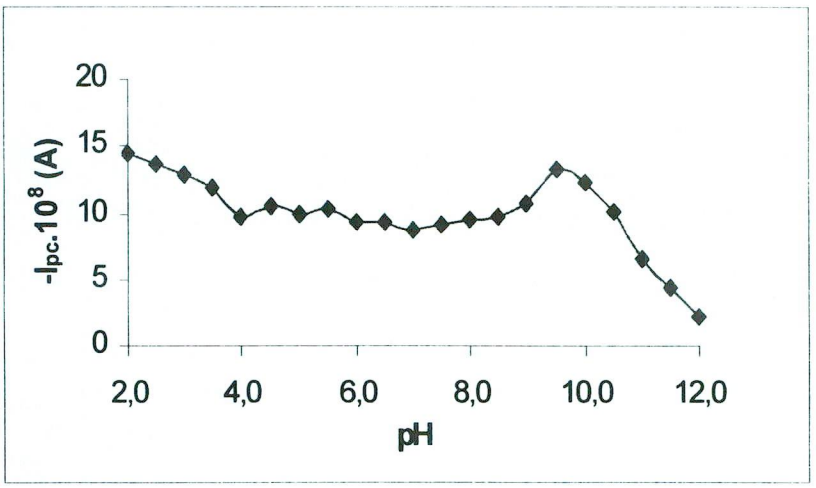
Şekil 4.1.11. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH: 3,0, 4,5, 7,0, 9,5'de elde edilen CV voltamogramları, (ν= 200mV/s)

Tablo 4.1.4. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (CV),(ν= 100mV/s)

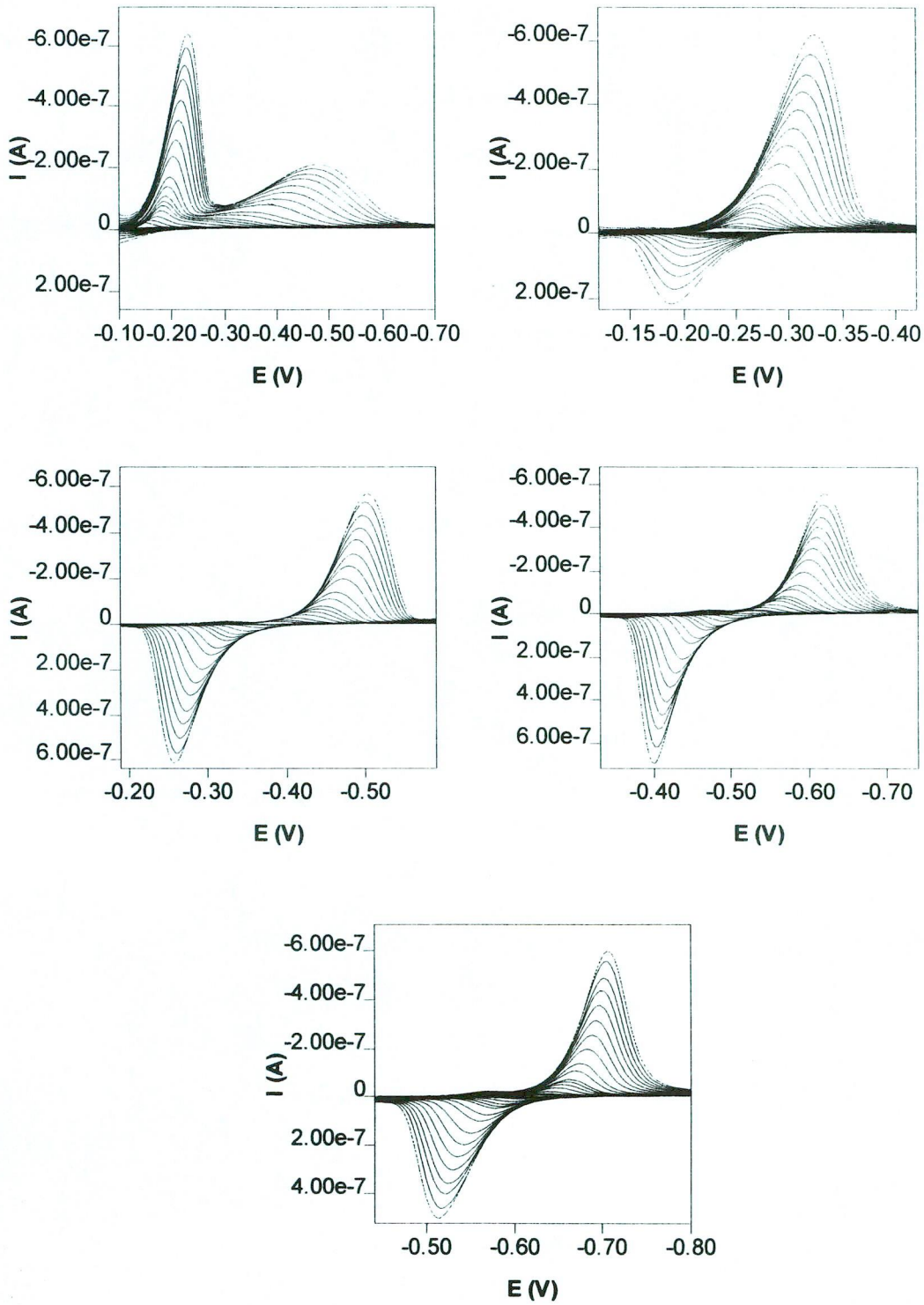
pH	E_{pc} (V)	$-I_{pc}.10^8$(A)	Ep_a(V)	$I_{pa}.10^8$(A)
2,0	-0,119	14,40	_	_
2,5	-0,139	13,70	_	_
3,0	-0,182	12,80	-0,159	0,17
3,5	-0,202	11,80	-0,179	0,22
4,0	-0,234	9,72	-0,210	0,49
4,5	-0,262	10,50	-0,238	0,71
5,0	-0,298	9,91	-0,266	1,03
5,5	-0,333	10,20	-0,290	1,30
6,0	-0,373	9,32	-0,305	1,84
6,5	-0,405	9,34	-0,317	2,40
7,0	-0,436	8,77	-0,337	2,90
7,5	-0,460	9,06	-0,353	3,34
8,0	-0,492	9,56	-0,381	3,56
8,5	-0,516	9,64	-0,413	3,26
9,0	-0,544	10,60	-0,452	3,36
9,5	-0,571	13,20	-0,487	3,43
10,0	-0,602	12,20	-0,524	3,24
10,5	-0,634	10,10	-0,559	2,75
11,0	-0,674	6,53	-0,598	2,13
11,5	-0,709	4,30	-0,630	1,07



Şekil 4.1.12. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda E_{pc}-pH değişimi (CV, ν= 100mV/s)



Şekil 4.1.13. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_{pc}-pH değişimi (CV, ν= 100mV/s)



Şekil 4.1.14. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH:3,0, 4,5, 7,0, 9,5, 11,0'de farklı tarama hızlarında elde edilen CV voltamogramları

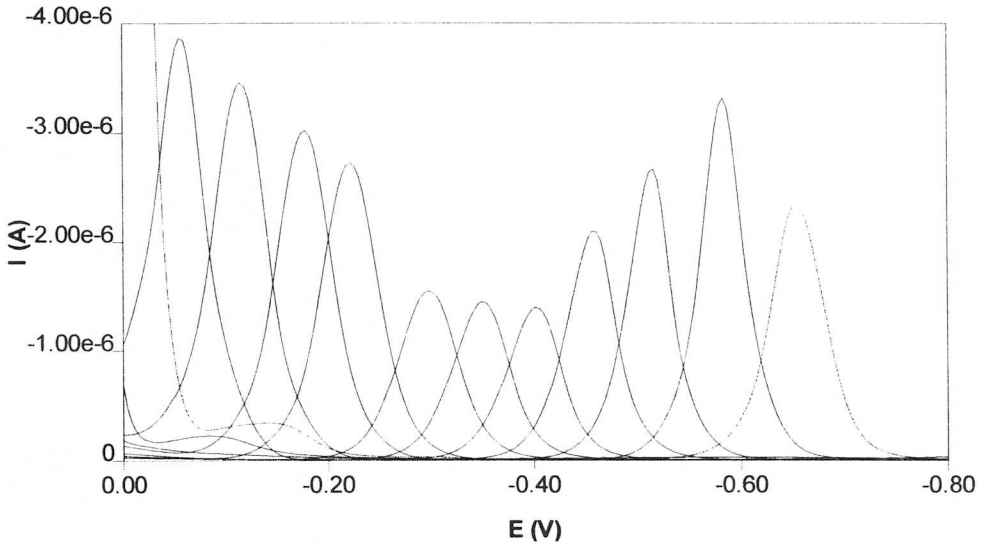
Tablo 4.1.5. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH:3,0, 4,5, 7,0, 9,5, 11,0'de farklı tarama hızlarında elde edilen CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri

	pH 3,0		pH 4,5		pH 7,0		pH 9,5		pH 11,0	
Tarama Hızı(mV/s)	E_{pc} (V)	$I_{pc}.10^8$(A)	E_{pc}(V)	$I_{pc}.10^8$(A)	E_{pc} (V)	$I_{pc}.10^8$(A)	E_{pc}(V)	$I_{pc}.10^8$(A)	E_{pc}(V)	$I_{pc}.10^8$(A)
5	-0,139	-1,75	-0,230	-1,04	-0,389	-1,01	-0,532	-1,02	-0,634	-0,59
10	-0,163	-2,71	-0,246	-2,08	-0,397	-1,71	-0,536	-1,75	-0,638	-1,10
20	-0,175	-4,02	-0,254	-3,03	-0,409	-2,65	-0,541	-2,78	-0,642	-1,93
40	-0,182	-5,92	-0,262	-4,24	-0,425	-3,95	-0,553	-4,58	-0,650	-3,39
60	-0,182	-7,50	-0,266	-5,74	-0,433	-5,12	-0,561	-5,92	-0,654	-4,66
80	-0,186	-8,82	-0,270	-7,14	-0,441	-6,31	-0,567	-6,95	-0,658	-0,86
100	-0,190	-10,50	-0,274	-8,42	-0,445	-7,59	-0,571	-7,95	-0,662	-6,81
150	-0,190	-11,50	-0,278	-11,00	-0,457	-10,70	-0,579	-11,20	-0,670	-10,00
200	-0,194	-14,30	-0,286	-14,20	-0,465	-13,60	-0,587	-13,00	-0,674	-13,10
300	-0,202	-20,40	-0,294	-20,40	-0,473	-19,50	-0,595	-18,90	-0,682	-18,90
400	-0,210	-25,20	-0,302	-20,60	-0,481	-24,90	-0,599	-25,00	-0,690	-24,40
500	-0,214	-31,30	-0,305	-31,20	-0,485	-30,10	-0,607	-29,90	-0,694	-30,20
600	-0,218	-37,30	-0,309	-37,00	-0,489	-36,30	-0,611	-35,00	-0,697	-36,20
700	-0,222	-43,70	-0,313	-42,50	-0,493	-41,30	-0,611	-39,60	-0,697	-42,00
800	-0,226	-47,70	-0,317	-47,80	-0,497	-46,70	-0,615	-43,50	-0,701	-46,80
900	-0,226	-53,10	-0,321	-53,80	-0,501	-52,30	-0,619	-49,20	-0,705	-53,50
1000	-0,230	-57,30	-0,325	-59,80	-0,505	-55,90	-0,623	-54,50	-0,705	-57,60

4.2. 3-ALLİL-4-HİDROKSİ-4'-ASETİLAZOBENZEN

4.2.1. Kare Dalga Voltametrisi (SWV)

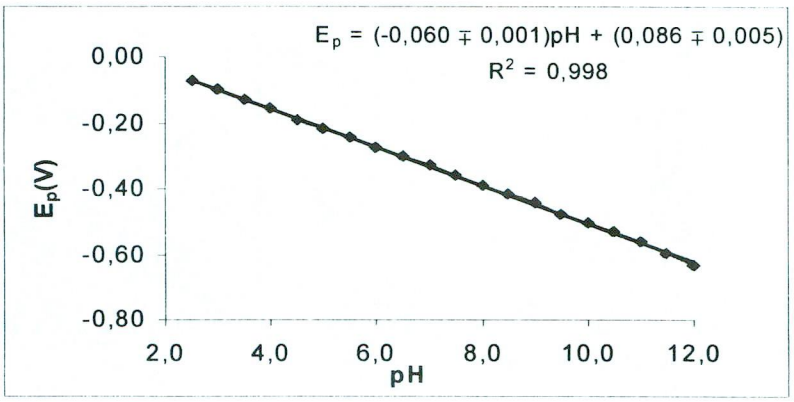
3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in SWV davranışını incelemek amacıyla Bölüm 3.4.1.'de verilen deneysel şartlar kullanılmıştır. Çözücü olarak %30 etil alkol-su karışımı Bölüm 3.4.2.'deki nedenlerden dolayı tercih edilmiştir. Destek elektrolit olarak BR Tamponu Bölüm 3.4.2.'deki gibi hazırlanarak kullanılmıştır. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4.2.1.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Tablo 4.2.1.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.2.2. ve Şekil 4.2.3.'de verilmiştir.



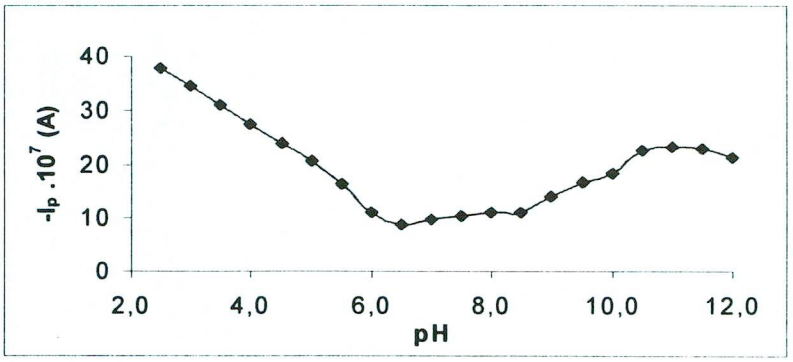
Şekil 4.2.1. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponu için pH:2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0, 12,0'de elde edilen SWV voltamogramları, (ν= 200mV/s)

Tablo 4.2.1. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (SWV)

pH	$I_p.10^6$(A)	E_p (V)	pH	$I_p.10^6$(A)	E_p(V)
2,0	_	_	**7,5**	1,03	-0,357
2,5	3,76	-0,075	**8,0**	1,12	-0,389
3,0	3,46	-0,099	**8,5**	1,09	-0,417
3,5	3,08	-0,130	**9,0**	1,39	-0,444
4,0	2,73	-0,158	**9,5**	1,65	-0,476
4,5	2,39	-0,190	**10,0**	1,83	-0,504
5,0	2,05	-0,217	**10,5**	2,23	-0,532
5,5	1,61	-0,245	**11,0**	2,30	-0,563
6,0	1,11	-0,277	**11,5**	2,29	-0,595
6,5	0,88	-0,299	**12,0**	2,12	-0,635
7,0	0,97	-0,329	**12,5**	1,71	-0,678



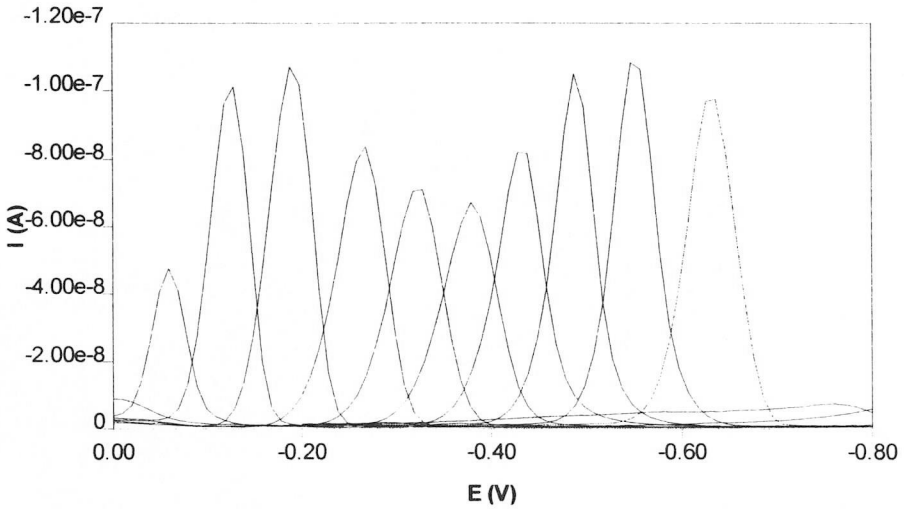
Şekil 4.2.2. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda E_p-pH değişimi (SWV, ν= 200mV/s)



Şekil 4.2.3. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_p-pH değişimi (SWV, ν= 200mV/s)

4.2.2. Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP)

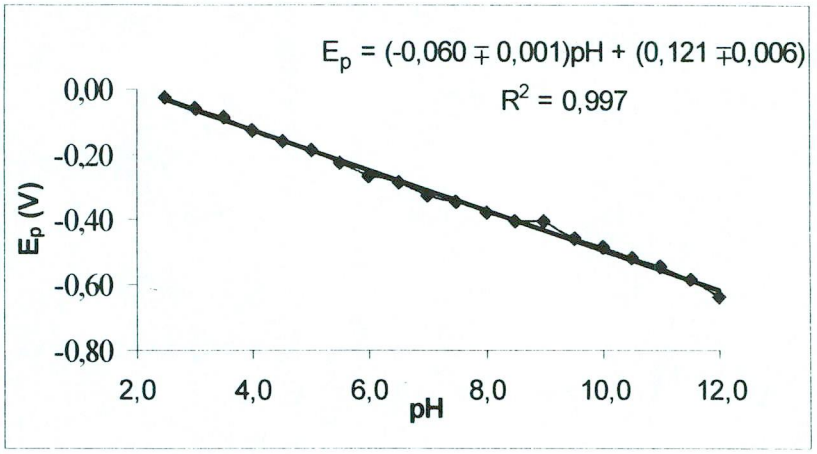
3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in DPP davranışını incelemek amacıyla Bölüm 3.4.1.'de verilen deneysel şartlar kullanılmıştır. Çözücü olarak %30 etil alkol-su karışımı Bölüm 3.4.2.'deki nedenlerden dolayı tercih edilmiştir. Destek elektrolit olarak BR Tamponu Bölüm 3.4.2.'deki gibi hazırlanarak kullanılmıştır. Elde edilen polarogramlar Şekil 4.2.4.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Tablo 4.2.2.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.2.5. ve Şekil 4.2.6.'da verilmiştir.



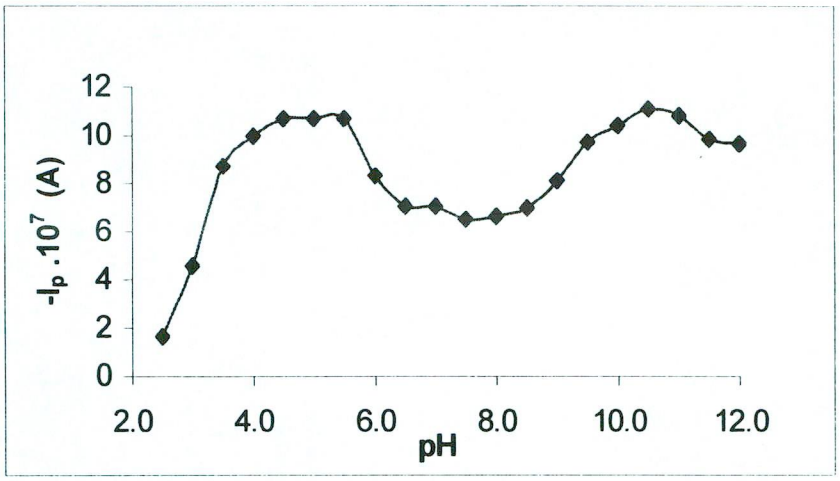
Şekil 4.2.4. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponu için pH:2,0,3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0'de elde edilen DPP polarogramları, (ν= 10mV/s)

Tablo 4.2.2. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (DPP)

pH	$-I_p.10^7$(A)	E_p(V)	pH	$-I_p.10^7$(A)	E_p(V)
2,0	0,060	-0,010	**7,5**	0,651	-0,347
2,5	0,164	-0,029	**8,0**	0,662	-0,378
3,0	0,457	-0,059	**8,5**	0,697	-0,408
3,5	0,873	-0,089	**9,0**	0,809	-0,408
4,0	0,998	-0,128	**9,5**	0,972	-0,458
4,5	1,070	-0,158	**10,0**	1,040	-0,488
5,0	1,070	-0,188	**10,5**	1,110	-0,518
5,5	1,070	-0,227	**11,0**	1,080	-0,547
6,0	0,830	-0,268	**11,5**	0,984	-0,587
6,5	0,704	-0,288	**12,0**	0,966	-0,637
7,0	0,702	-0,327	**12,5**	0,948	-0,677



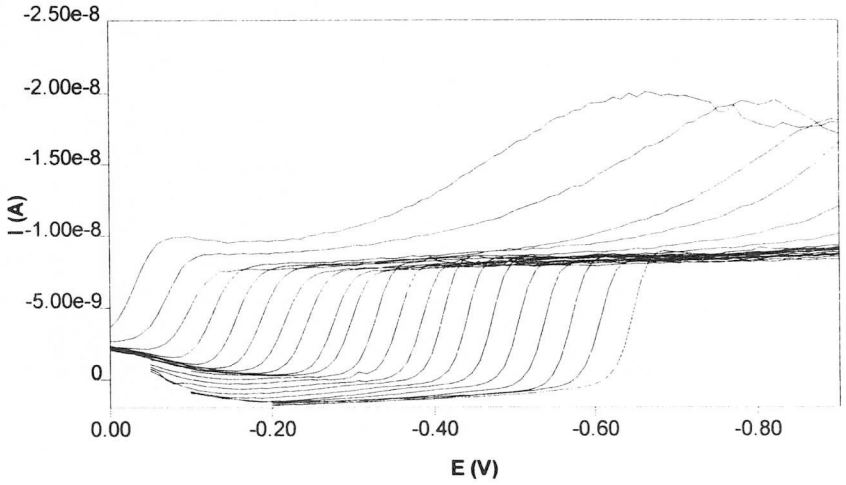
Şekil 4.2.5. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda E_p-pH değişimi (DPP, ν= 10mV/s)



Şekil 4.2.6. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_p-pH değişimi (DPP, ν= 10mV/s)

4.2.3. Doğru Akım Polarografisi(DCP)

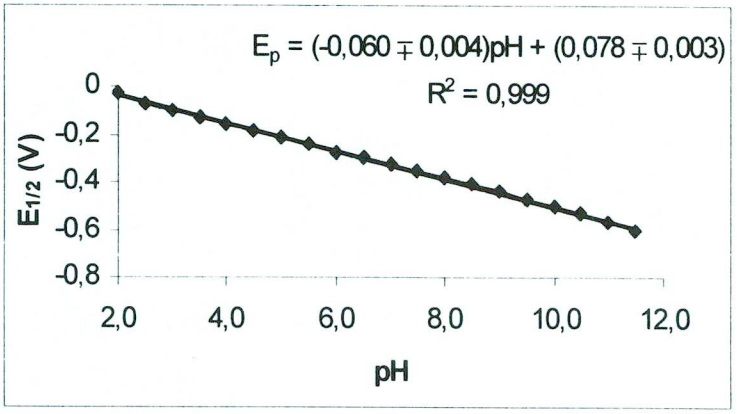
3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in DCP polarografik davranışını incelemek amacıyla Bölüm 3.4.1.'de verilen deneysel şartlar kullanılmıştır. Çözücü olarak %30 etil alkol-su karışımı Bölüm 3.4.2.'deki nedenlerden dolayı tercih edilmiştir. Destek elektrolit olarak BR Tamponu Bölüm 3.4.2.'deki gibi hazırlanarak kullanılmıştır. Elde edilen polarogramlar Şekil 4.2.7.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Tablo 4.2.3.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.2.8. ve Şekil 4.2.9.'da verilmiştir. DCP'den elde edilen polagramlar (Denklem 2.1.26.) kullanılarak elde edilen αn değerlerinin pH ile değişimi Şekil 4.2.10.'da verilmiştir.



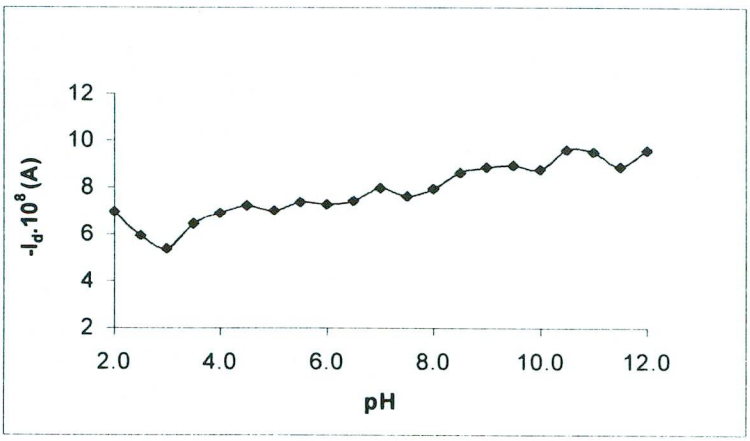
Şekil 4.2.7. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH:2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 5,5, 6,0, 6,5, 7,0, 7,5, 8,0, 8,5, 9,0, 9,5 10,0, 10,5, 11,0, 11,5, 12,0' de elde edilen DCP polarogramları, (ν= 10mV/s)

Tablo 4.2.3. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (DCP)

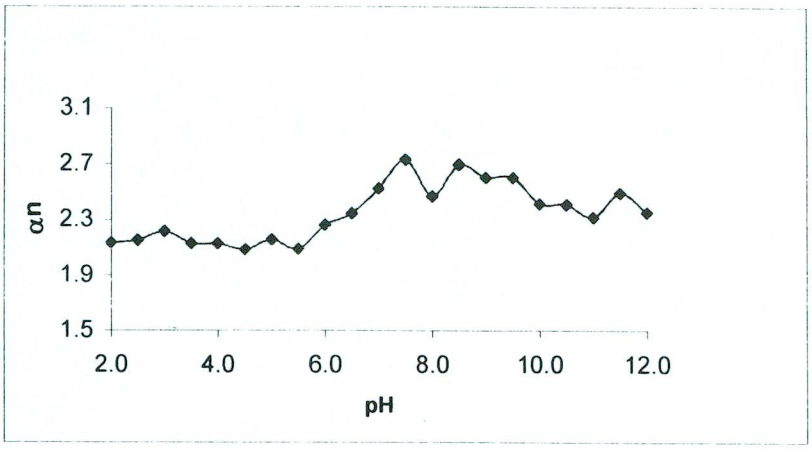
pH	αn	$E_{1/2}$(V)	$-I_d.10^8$ (A)	pH	αn	$E_{1/2}$(V)	$-I_d.10^8$ (A)
2,0	2,13	-0,029	6,94	**7,5**	2,73	-0,355	7,62
2,5	2,15	-0,070	5,94	**8,0**	2,47	-0,384	7,92
3,0	2,21	-0,098	5,37	**8,5**	2,70	-0,409	8,61
3,5	2,12	-0,129	6,43	**9,0**	2,61	-0,439	8,82
4,0	2,12	-0,159	6,89	**9,5**	2,61	-0,471	8,91
4,5	2,08	-0,189	7,20	**10,0**	2,41	-0,505	8,74
5,0	2,15	-0,217	6,98	**10,5**	2,41	-0,533	9,58
5,5	2,09	-0,245	7,35	**11,0**	2,31	-0,568	9,49
6,0	2,26	-0,276	7,26	**11,5**	2,49	-0,601	8,85
6,5	2,34	-0,297	7,41	**12,0**	2,35	-0,682	9,53
7,0	2,52	-0,327	7,95	**12,5**			9,88



Şekil 4.2.8. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponu için $E_{1/2}$-pH değişimi (DCP, ν= 10mV/s)



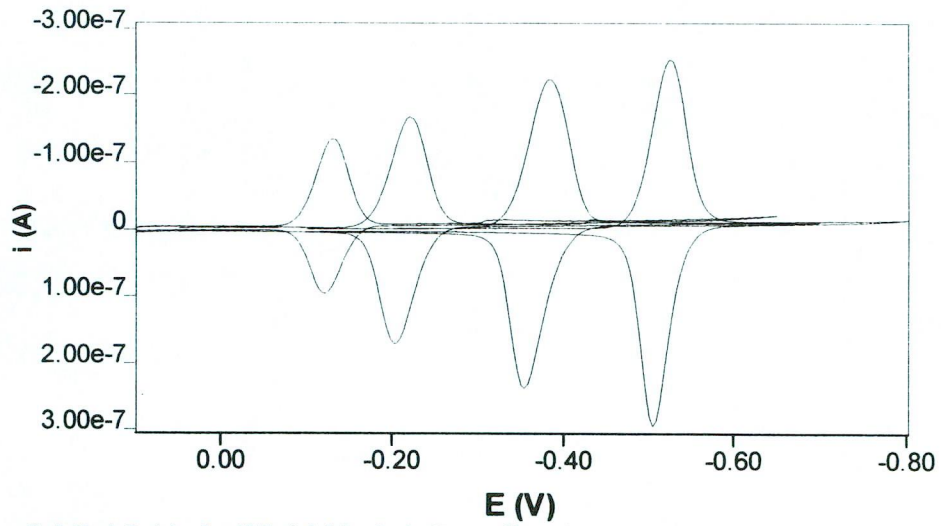
Şekil 4.2.9. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponu için I_d-pH değişimi (DCP, ν= 10mV/s)



Şekil 4.2.10. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponu αn-pH değişimi (DCP, ν= 10mV/s)

4.2.4. Dönüşümlü Voltametri (CV)

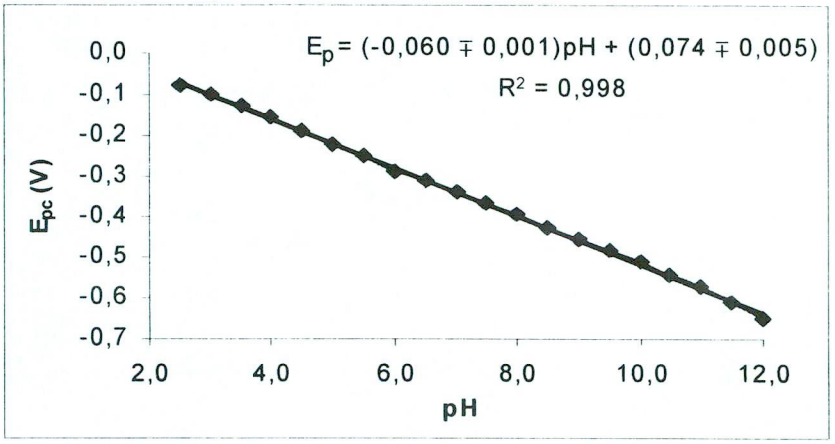
3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in CV voltametrik davranışını incelemek amacıyla Bölüm 3.4.1.'de verilen deneysel şartlar kullanılmıştır. Çözücü olarak %30 etil alkol-su karışımı Bölüm 3.4.2.'deki nedenlerden dolayı tercih edilmiştir. Destek elektrolit olarak BR Tamponu Bölüm 3.4.2.'deki gibi hazırlanarak kullanılmıştır. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4.2.11.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Tablo 4.2.4.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.2.12. ve Şekil 4.2.13.'de verilmiştir.



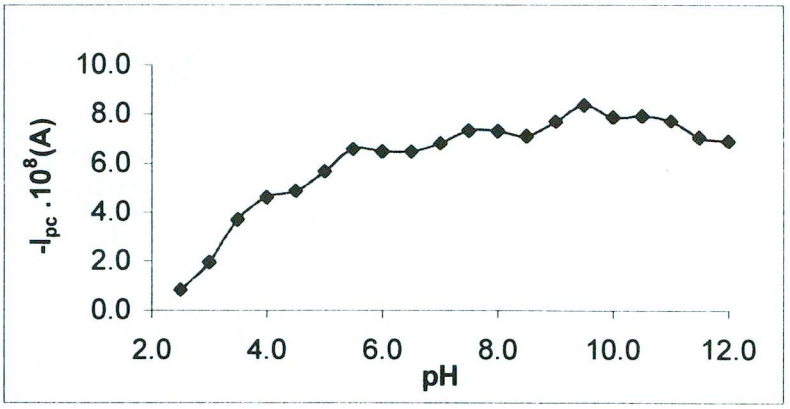
Şekil 4.2.11. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda farklı pH: 3,0, 4,5, 7,0, 9,5' de elde edilen CV voltamogramları, (ν= 200mV/s)

Tablo 4.2.4. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (CV) , (ν= 100mV/s)

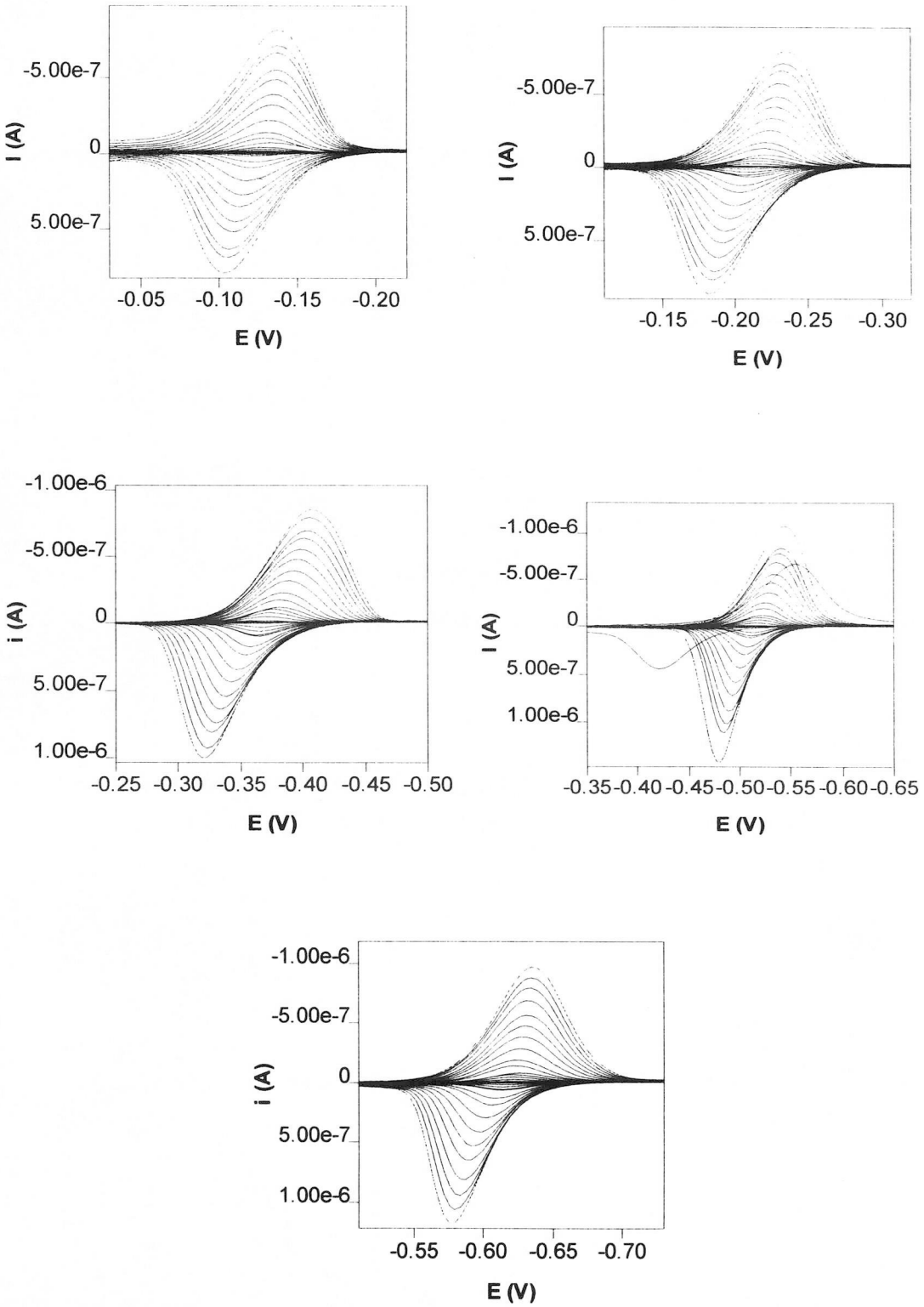
pH	E_c(V)	($I_c.10^8$) A	E_a(V)	$I_a.10^8$ A	pH	E_c(V)	($I_c.10^8$) A	E_a(V)	$I_a.10^8$ A
2,0	-0,075	-0,09	-0,226	11,80	**7,5**	-0,369	-7,32	-0,341	7,24
2,5	-0,075	-0,82	-0,329	1,62	**8,0**	-0,397	-7,28	-0,369	8,08
3,0	-0,098	-1,94	-0,098	0,24	**8,5**	-0,426	-7,09	-0,394	8,79
3,5	-0,130	-3,69	-0,126	0,71	**9,0**	-0,454	-7,68	-0,426	8,82
4,0	-0,158	-4,59	-0,154	1,35	**9,5**	-0,486	-8,35	-0,462	9,13
4,5	-0,190	-4,86	-0,182	1,51	**10,0**	-0,513	-7,85	-0,493	8,51
5,0	-0,221	-5,67	-0,213	2,30	**10,5**	-0,544	-7,91	-0,528	7,69
5,5	-0,249	-6,56	-0,237	2,82	**11,0**	-0,575	-7,69	-0,559	6,95
6,0	-0,289	-6,46	-0,266	3,91	**11,5**	-0,611	-7,02	-0,595	5,55
6,5	-0,309	-6,46	-0,286	4,29	**12,0**	-0,651	-6,88	-0,635	4,12
7,0	-0,341	-6,79	-0,317	5,75	**12,5**	-0,690	-7,09	-0,670	2,66



Şekil 4.2.12. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponu için E_{pc}-pH değişimi (CV, ν= 100 mV/s)



Şekil 4.2.13. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_{pc}-pH değişimi (CV, ν= 100 mV/s)



Şekil 4.2.14. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH:3,0, 4,5, 7,0, 9,5, 11,0'de farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları

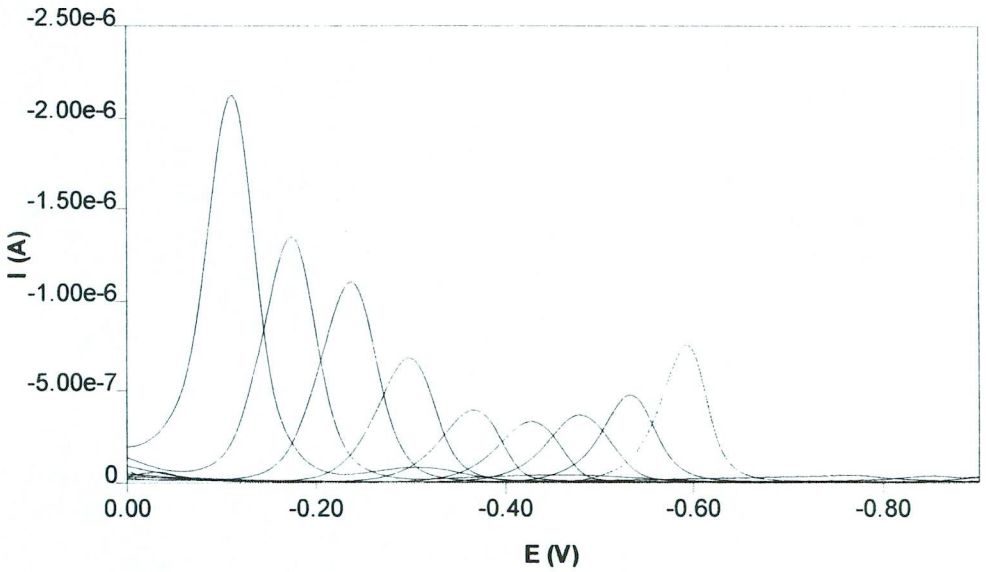
Tablo 4.2.5. 3-allil-4-hidroksi-4′-asetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH:3,0, 4,5, 7,0, 9,5, 11,0'de elde edilen farklı tarama hızlarında CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri

	pH 3,0		pH 4,5		pH 7,0		pH 9,5		pH 11,0	
Tarama Hızı(mV/s)	**E_{pc} (V)**	**$I_{pc}.10^8$(A)**	**E_{pc}(V)**	**$I_{pc}.10^8$(A)**	**E_{pc}(V)**	**$I_{pc}.10^8$(A)**	**E_{pc}(V)**	**$I_{pc}.10^8$(A)**	**E_{pc}(V)**	**$I_{pc}.10^8$(A)**
5	-0,103	-1,050	-0,182	-0,422	-0,335	-0,523	-0,509	-0,49	-0,631	-0,174
10	-0,114	-0,856	-0,186	-0,417	-0,339	-0,620	-0,509	-0,61	-0,627	-0,530
20	-0,126	-0,434	-0,210	-0,551	-0,371	-1,33	-0,517	-1,03	-0,627	-0,925
40	-0,130	-0,940	-0,214	-2,03	-0,375	-4,28	-0,520	-3,51	-0,623	-2,37
60	-0,130	-2,010	-0,218	-3,99	-0,375	-7,18	-0,520	-6,61	-0,623	-4,41
80	-0,130	-3,530	-0,218	-5,70	-0,379	-9,74	-0,520	-9,14	-0,623	-6,41
100	-0,134	-6,610	-0,222	-7,89	-0,383	-11,30	-0,524	-11,60	-0,627	-7,73
150	-0,130	-9,460	-0,222	-12,30	-0,383	-16,40	-0,524	-18,50	-0,623	-13,70
200	-0,130	-13,00	-0,222	-16,30	-0,387	-21,90	-0,524	-24,30	-0,623	-18,40
300	-0,134	-20,90	-0,226	-24,60	-0,390	-31,00	-0,528	-35,30	-0,627	-27,80
400	-0,134	-30,90	-0,226	-32,60	-0,394	-38,30	-0,532	-46,00	-0,631	-37,90
500	-0,134	-37,90	-0,229	-40,20	-0,394	-47,10	-0,536	-55,10	-0,631	-46,70
600	-0,138	-47,30	-0,229	-47,00	-0,398	-54,70	-0,536	-68,00	-0,631	-56,00
700	-0,138	-53,00	-0,229	-55,90	-0,402	-62,80	-0,540	-77,10	-0,631	-67,70
800	-0,138	-64,00	-0,233	-64,70	-0,402	-68,50	-0,540	-83,00	-0,635	-78,30
900	-0,138	-68,00	-0,233	-69,20	-0,406	-78,60	-0,556	-65,50	-0,635	-86,60
1000	-0,138	-77,70	-0,233	-77,00	-0,410	-84,20	-0,544	-106,00	-0,635	-95,40

4.3. 3-ALLİL-4-HİDROKSİ-4'-BROMAZOBENZEN

4.3.1. Kare Dalga Voltametrisi (SWV)

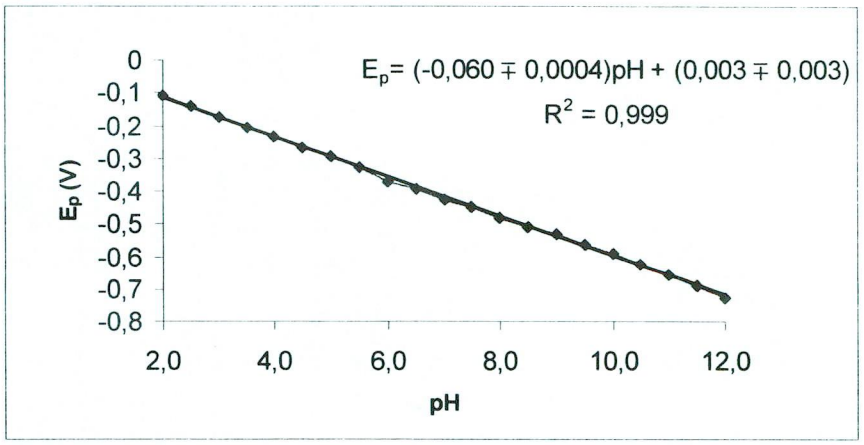
3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in SWV davranışını incelemek amacıyla Bölüm 3.4.1.'de verilen deneysel şartlar kullanılmıştır. Çözücü olarak %30 etil alkol- su karışımı Bölüm 3.4.2.'deki nedenlerden dolayı tercih edilmiştir. Destek elektrolit olarak BR Tamponu Bölüm 3.4.2.'deki gibi hazırlanarak kullanılmıştır. Elde edilen polarogramlar Şekil 4.3.1.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Tablo 4.3.1.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.3.2. ve Şekil 4.3.3.'de verilmiştir.



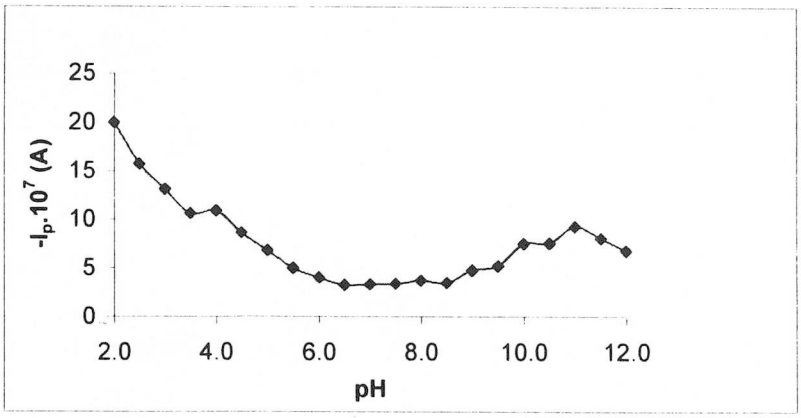
Şekil 4.3.1. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzenin Britton-Robinson Tamponunda pH: 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0'da elde edilen SWV voltamogramları, (ν= 200mV/s)

Tablo 4.3.1. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (SWV)

pH	E_p (V)	$-I_p.10^7$(A)	pH	E_p (V)	$-I_p.10^7$(A)
2,0	-0,112	20,0	**7,5**	-0,452	3,33
2,5	-0,144	15,7	**8,0**	-0,480	3,65
3,0	-0,175	13,1	**8,5**	-0,508	3,46
3,5	-0,207	10,6	**9,0**	-0,532	4,75
4,0	-0,236	10,9	**9,5**	-0,563	5,16
4,5	-0,267	8,61	**10,0**	-0,591	7,47
5,0	-0,298	6,78	**10,5**	-0,623	7,51
5,5	-0,330	4,95	**11,0**	-0,655	9,22
6,0	-0,370	3,93	**11,5**	-0,690	7,99
6,5	-0,397	3,23	**12,0**	-0,730	6,75
7,0	-0,429	3,30			



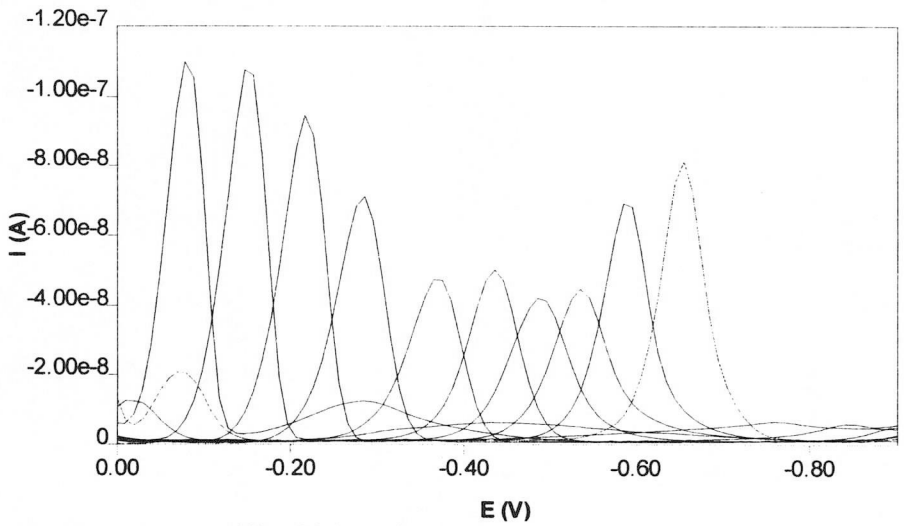
Şekil 4.3.2. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda E_p-pH değişimi (SWV, ν= 200mV/s)



Şekil 4.3.3. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_p-pH değişimi (SWV, ν= 200mV/s)

4.3.2. Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP)

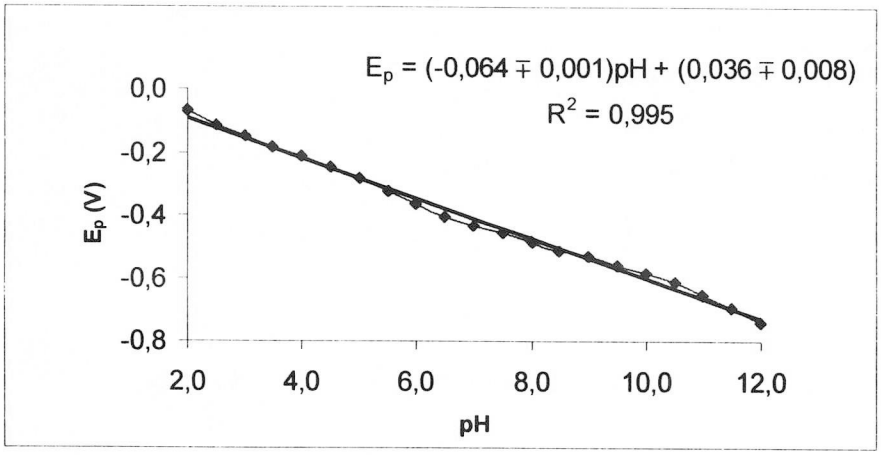
3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in DPP davranışını incelemek amacıyla Bölüm 3.4.1.'de verilen deneysel şartlar kullanılmıştır. Çözücü olarak %30 etil alkol- su karışımı Bölüm 3.4.2.'deki nedenlerden dolayı tercih edilmiştir. Destek elektrolit olarak BR Tamponu Bölüm 3.4.2.'deki gibi hazırlanarak kullanılmıştır. Elde edilen polarogramlar Şekil 4.3.4.'de pik potansiyelleri ve akım değerleri Tablo 4.3.2.'de pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri Şekil 4.3.5. ve Şekil 4.3.6.'da verilmiştir.



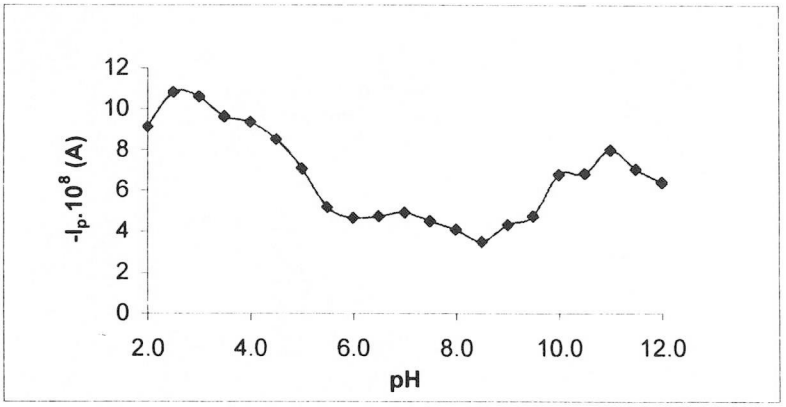
Şekil 4.3.4. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH:2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0'de elde edilen DPP polarogramları, (ν= 10mV/s)

Tablo 4.3.2. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (DPP)

pH	E_p (V)	$-I_p.10^8$ (A)	pH	E_p (V)	$-I_p.10^8$ (A)
2,0	-0,068	9,14	**7,5**	-0,456	4,49
2,5	-0,118	10,80	**8,0**	-0,486	4,08
3,0	-0,148	10,60	**8,5**	-0,516	3,49
3,5	-0,187	9,63	**9,0**	-0,536	4,33
4,0	-0,217	9,35	**9,5**	-0,565	4,73
4,5	-0,247	8,50	**10,0**	-0,585	6,78
5,0	-0,286	7,05	**10,5**	-0,615	6,83
5,5	-0,326	5,17	**11,0**	-0,655	8,00
6,0	-0,366	4,66	**11,5**	-0,694	7,03
6,5	-0,407	4,72	**12,0**	-0,744	6,40
7,0	-0,436	4,91			



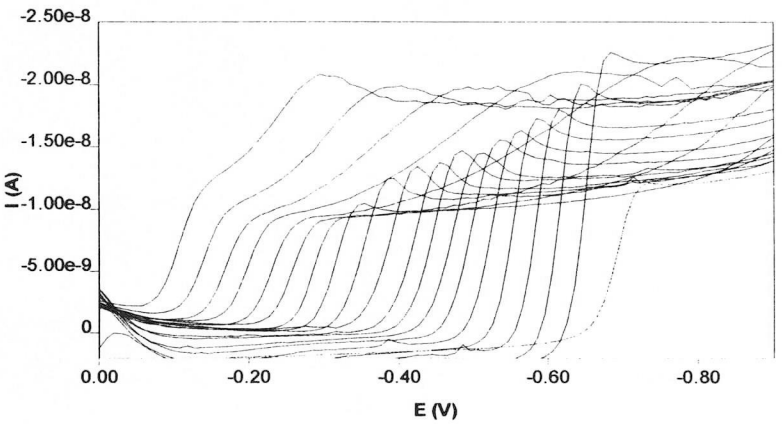
Şekil 4.3.5. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda E_p-pH değişimi (DPP, ν= 10mV/s)



Şekil 4.3.6. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_p-pH değişimi (DPP, ν= 10mV/s)

4.3.3. Doğru Akım Polarografisi(DCP)

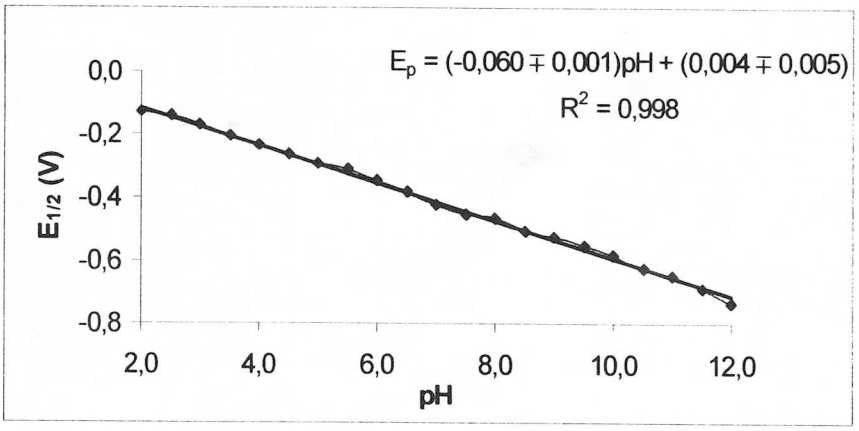
3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in DCP davranışını incelemek amacıyla Bölüm 3.4.1.'de verilen deneysel şartlar kullanılmıştır. Çözücü olarak %30 etil alkol- su karışımı Bölüm 3.4.2.'deki nedenlerden dolayı tercih edilmiştir. Destek elektrolit olarak BR Tamponu Bölüm 3.4.2.'deki gibi hazırlanarak kullanılmıştır. Elde edilen polarogramlar Şekil 4.3.7.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Tablo 4.3.3.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.3.8. ve Şekil 4.3.9.'da verilmiştir. DCP'den elde edilen polagramlar (Denklem 2.1.26.) kullanılarak elde edilen αn değerlerinin pH ile değişimi Şekil 4.3.10.'da verilmiştir.



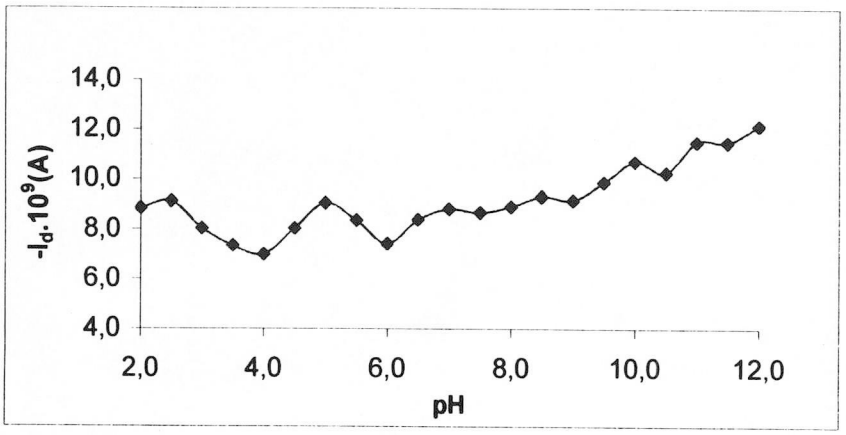
Şekil 4.3.7. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH:2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 5,5, 6,0, 6,5, 7,0, 7,5, 8,0, 8,5, 9,0, 9,5, 10,0, 10,5, 11,0, 11,5'de elde edilen DCP polarogramları, (ν= 10mV/s)

Tablo 4.3.3. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (DCP)

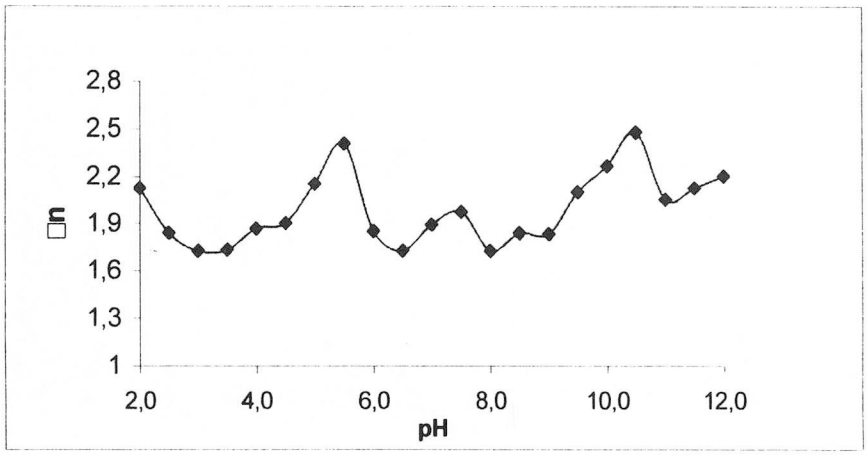
pH	$E_{1/2}$ (V)	$-I_d.10^9$ (A)	αn	pH	$E_{1/2}$ (V)	$-I_d.10^9$ (A)	αn
2,0	-0,097	21,0	2,58	**7,0**	-0,410	12,2	1,48
2,5	-0,114	22,9	2,52	**7,5**	-0,437	12,3	1,55
3,0	-0,163	21,5	1,96	**8,0**	-0,466	12,5	1,48
3,5	-0,185	18,6	2,02	**8,5**	-0,493	12,9	1,56
4,0	-0,220	16,5	1,99	**9,0**	-0,517	13,4	1,62
4,5	-0,251	15,3	1,91	**9,5**	-0,545	14,0	1,64
5,0	-0,281	13,7	1,93	**10,0**	-0,572	13,6	1,72
5,5	-0,306	12,1	2,00	**10,5**	-0,604	12,7	2,05
6,0	-0,335	12,5	1,99	**11,0**	-0,640	13,3	1,95
6,5	-0,376	12,5	1,59	**11,5**	-0,681	12,4	1,94



Şekil 4.3.8. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda $E_{1/2}$-pH değişimi (DCP, ν= 10mV/s)



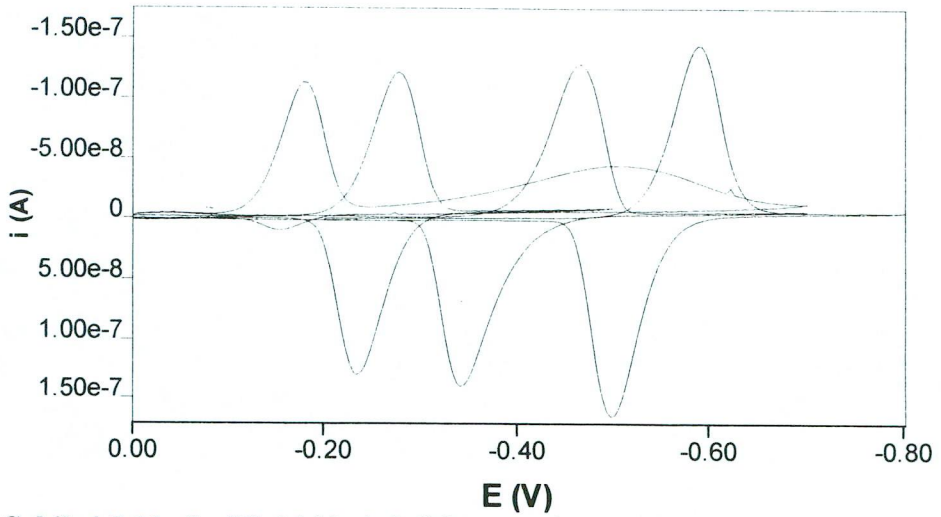
Şekil 4.3.9. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_d-pH değişimi (DCP, ν= 10mV/s)



Şekil 4.3.10. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda αn -pH değişimi (DCP, ν= 10mV/s)

4.3.4. Dönüşümlü Voltametri (CV)

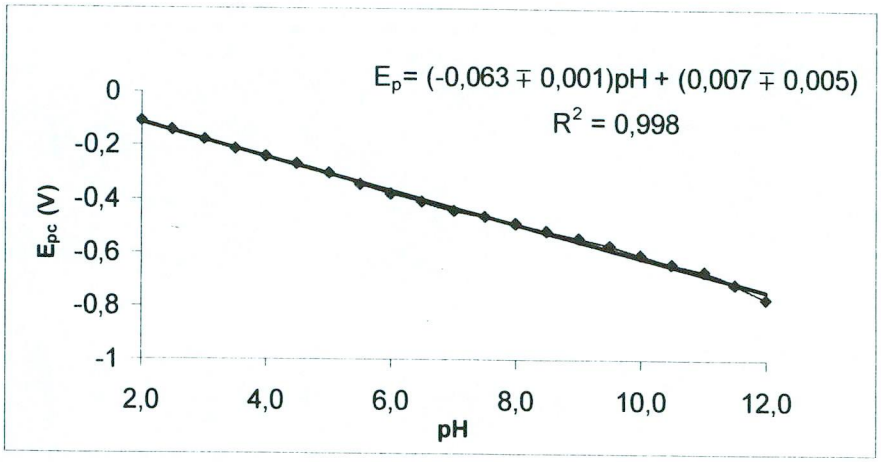
3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in CV davranışını incelemek amacıyla Bölüm 3.4.1.'de verilen deneysel şartlar kullanılmıştır. Çözücü olarak %30 etil alkol-su karışımı Bölüm 3.4.2.'deki nedenlerden dolayı tercih edilmiştir. Destek elektrolit olarak BR Tamponu Bölüm 3.4.2'deki gibi hazırlanarak kullanılmıştır. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4.3.11.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Tablo 4.3.4.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.3.12. ve Şekil 4.3.13.'de verilmiştir.



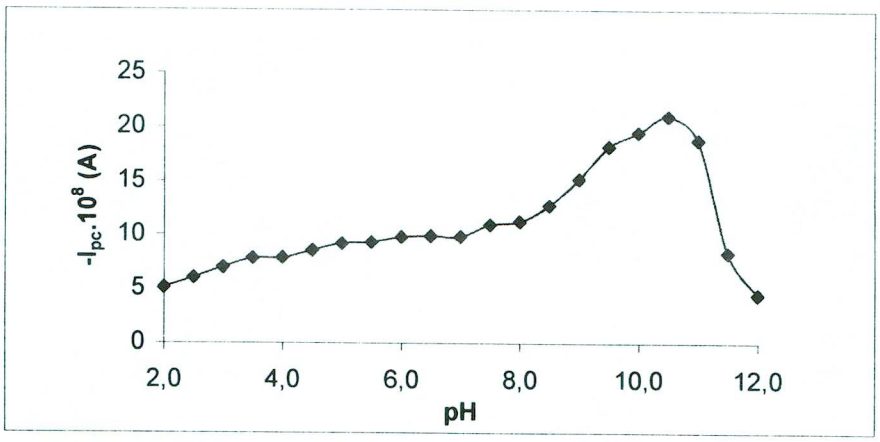
Şekil 4.3.11. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton-Robinson Tamponuda pH: 3,0, 4,5, 7,0, 9,5 elde edilen CV voltamogramları, (ν= 200mV/s)

Tablo 4.3.4. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (CV)

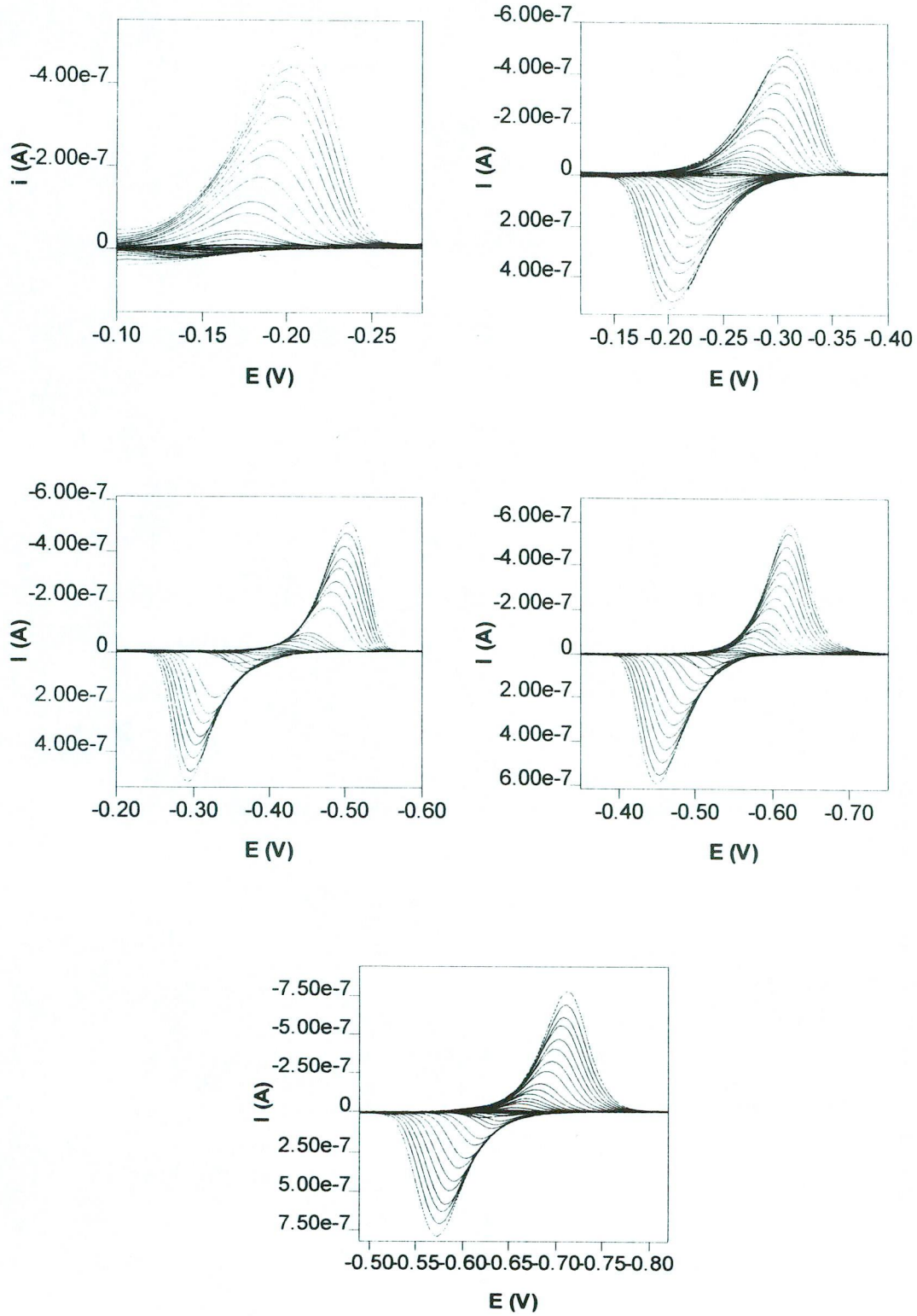
pH	E_{pc}(V)	$-I_{pc}.10^8$ (A)	E_{pa}(V)	$I_{pa}.10^8$ (A)
2,0	-0,112	5,08	-0,100	0,245
2,5	-0,148	5,98	-0,132	0,408
3,0	-0,179	6,91	-0,159	0,644
3,5	-0,211	7,77	-0,187	0,811
4,0	-0,243	7,81	-0,219	1,040
4,5	-0,271	8,50	-0,247	1,420
5,0	-0,306	9,15	-0,271	1,990
5,5	-0,342	9,29	-0,290	2,360
6,0	-0,382	9,76	-0,306	3,190
6,5	-0,409	9,86	-0,322	4,100
7,0	-0,440	9,78	-0,345	6,240
7,5	-0,464	10,90	-0,373	8,340
8,0	-0,492	11,20	-0,405	8,620
8,5	-0,516	12,70	-0,440	9,750
9,0	-0,547	15,20	-0,476	10,20
9,5	-0,575	18,20	-0,512	11,80
10,0	-0,607	19,50	-0,547	9,850
10,5	-0,639	21,00	-0,579	8,990
11,0	-0,670	18,80	-0,615	5,910
11,5	-0,714	8,30	-0,639	1,290
12,0	-0,770	4,43	-0,674	0,471



Şekil 4.3.12. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda E_{pc}-pH değişimi (CV, ν= 100 mV/s)



Şekil 4.3.13. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_{pc}-pH değişimi (CV, ν= 100 mV/s)



Şekil 4.3.14. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH:3,0, 4,5, 7,0, 9,5, 11,0'de elde edilen farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları

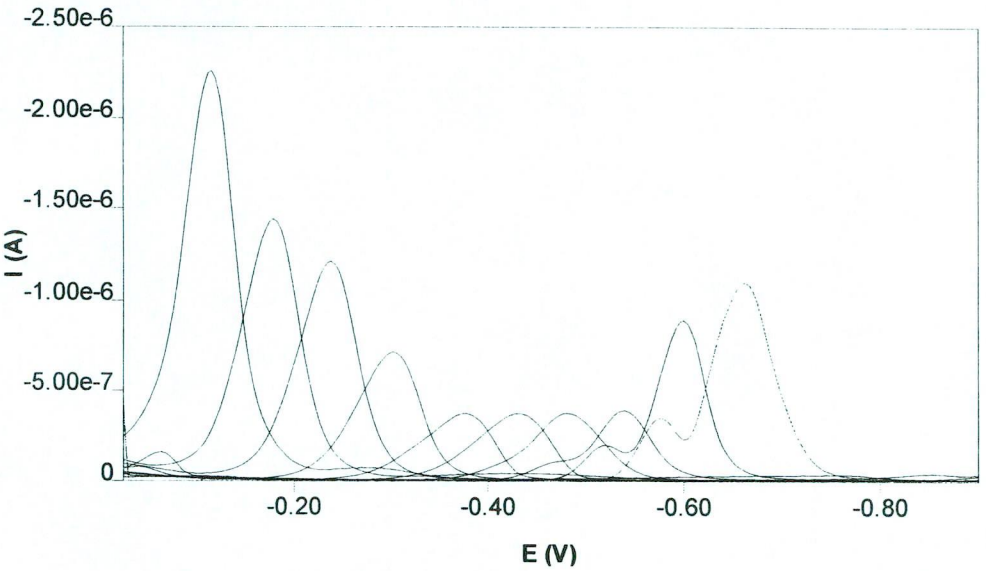
Tablo 4.3.5. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH:3,0, 4,5, 7,0, 9,5, 11,0'de elde edilen farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri

	pH 3,0		pH 4,5		pH 7,0		pH 9,5		pH 11,0	
Tarama Hızı(mV/s)	**E_{pc} (V)**	**$I_{pc}.10^8$(A)**	**E_{pc} (V)**	**$I_{pc}.10^8$(A)**	**E_{pc}(V)**	**$I_{pc}.10^8$(A)**	**E_{pc} (V)**	**$I_{pc}.10^8$(A)**	**E(V)**	**$I_{pc}.10^8$(A)**
5	-0,159	-0,79	-0,238	-0,633	-0,401	-0,797	-0,529	-1,76	-0,657	-0,604
10	-0,175	-0,51	-0,254	-0,762	-0,409	-1,58	-0,553	-1,63	-0,653	-1,21
20	-0,171	-0,67	-0,258	-1,50	-0,421	-2,76	-0,557	-2,91	-0,657	-2,55
40	-0,171	-1,80	-0,266	-2,95	-0,432	-4,02	-0,565	-4,95	-0,661	-5,29
60	-0,175	-2,99	-0,266	-4,42	-0,440	-5,08	-0,569	-6,31	-0,665	-6,84
80	-0,175	-3,87	-0,266	-5,70	-0,444	-6,42	-0,573	-7,46	-0,669	-8,57
100	-0,175	-5,24	-0,270	-7,01	-0,452	-7,43	-0,579	-10,10	-0,674	-11,30
150	-0,179	-7,95	-0,274	-9,45	-0,460	-9,90	-0,585	-11,20	-0,681	-14,10
200	-0,179	-10,70	-0,278	-11,80	-0,468	-12,60	-0,589	-14,20	-0,685	-18,00
300	-0,186	-16,40	-0,286	-17,40	-0,476	-17,10	-0,597	-20,60	-0,693	-25,70
400	-0,190	-21,50	-0,290	-22,30	-0,484	-23,20	-0,605	-25,00	-0,697	-32,10
500	-0,190	-25,00	-0,294	-26,00	-0,488	-27,40	-0,609	-30,80	-0,701	-39,90
600	-0,194	-30,60	-0,298	-31,90	-0,492	-32,70	-0,612	-36,80	-0,705	-46,30
700	-0,198	-35,60	-0,302	-35,70	-0,496	-36,40	-0,616	-42,40	-0,705	-54,80
800	-0,198	-38,60	-0,305	-42,30	-0,500	-41,30	-0,620	-48,20	-0,709	-60,20
900	-0,202	-41,60	-0,309	-46,20	-0,500	-46,40	-0,620	-54,10	-0,713	-67,90
1000	-0,206	-46,30	-0,436	-48,80	-0,504	-50,60	-0,624	-58,20	-0,713	-76,60

4.4. 3-ALLİL-4-HİDROKSİ-4'-KLORAZOBENZEN

4.4.1. Kare Dalga Voltametrisi (SWV)

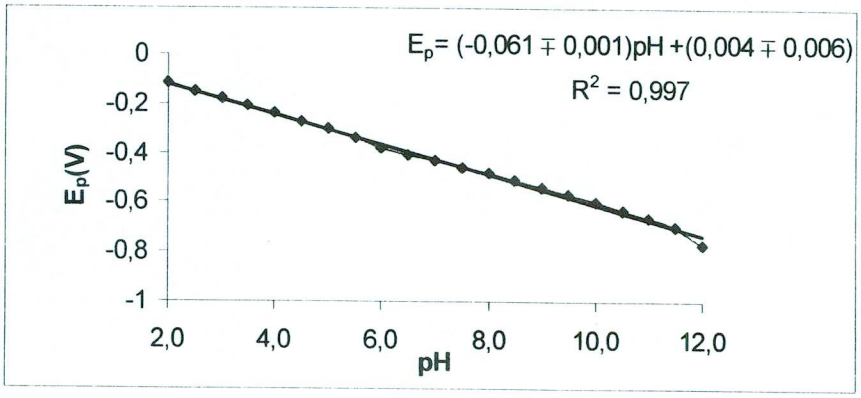
3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in SWV davranışını incelemek amacıyla Bölüm 3.4.1.'de verilen deneysel şartlar kullanılmıştır. Çözücü olarak %30 etil alkol su karışımı Bölüm 3.4.2.'deki nedenlerden dolayı tercih edilmiştir. Destek elektrolit olarak BR Tamponu Bölüm 3.4.2.'deki gibi hazırlanarak kullanılmıştır. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4.4.1.' de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Tablo 4.4.1.' de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.4.2. ve Şekil 4.4.3.'de verilmiştir.



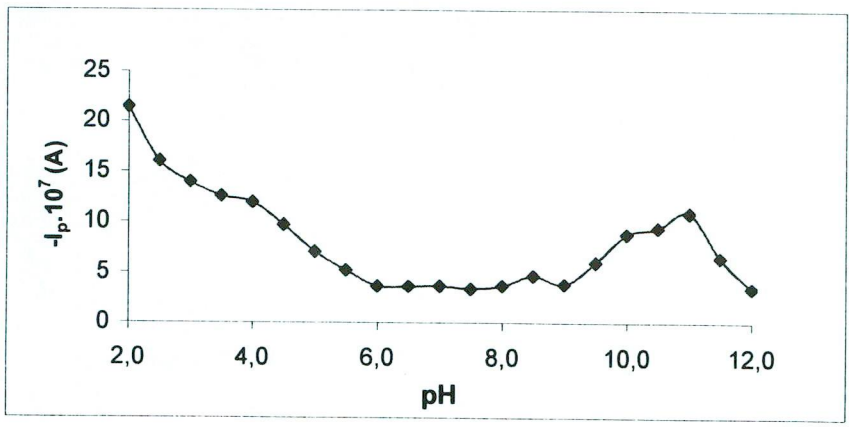
Şekil 4.4.1. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tamponu için pH: 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0'de elde edilen SWV voltamogramları, (ν= 200mV/s)

Tablo 4.4.1. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (SWV)

pH	E_p(V)	$-I_p.10^7$(A)	pH	E_p(V)	$-I_p.10^7$(A)
2,0	-0,116	21,40	**7,5**	-0,457	3,40
2,5	-0,148	16,00	**8,0**	-0,481	3,66
3,0	-0,179	13,90	**8,5**	-0,509	4,67
3,5	-0,211	12,50	**9,0**	-0,540	3,82
4,0	-0,239	11,90	**9,5**	-0,568	6,02
4,5	-0,275	9,68	**10,0**	-0,600	8,80
5,0	-0,302	7,03	**10,5**	-0,632	9,42
5,5	-0,338	5,18	**11,0**	-0,663	10,90
6,0	-0,378	3,65	**11,5**	-0,695	6,48
6,5	-0,409	3,60	**12,0**	-0,770	3,44



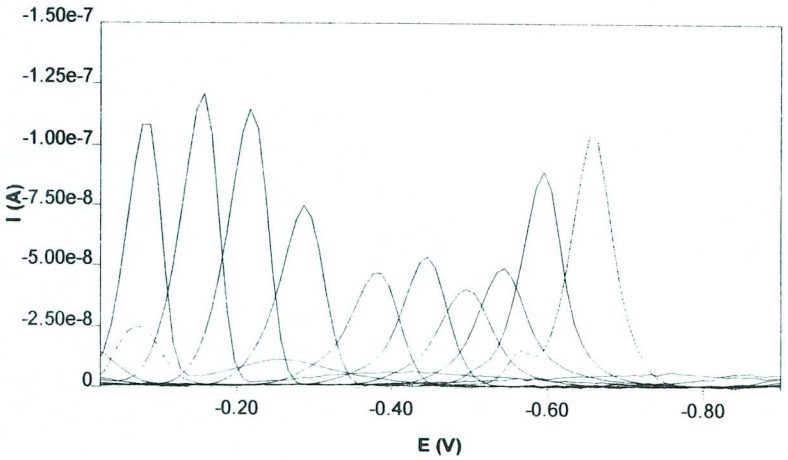
Şekil 4.4.2. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda E_p-pH değişimi (SWV, ν= 200mV/s)



Şekil 4.4.3. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_p-pH değişimi (SWV, ν= 200mV/s)

4.4.2. Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP)

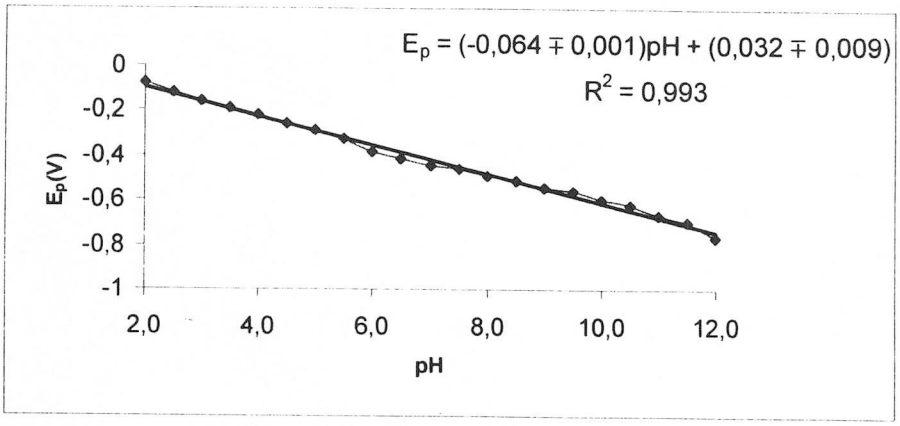
3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in DPP davranışını incelemek amacıyla Bölüm 3.4.1.'de verilen deneysel şartlar kullanılmıştır. Çözücü olarak %30 etil alkol-su karışımı Bölüm 3.4.2.'deki nedenlerden dolayı tercih edilmiştir. Destek elektrolit olarak BR Tamponu Bölüm 3.4.2.' deki gibi hazırlanarak kullanılmıştır. Elde edilen polarogramlar Şekil 4.4.4.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Tablo 4.4.2.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.4.5. ve Şekil 4.4.6.'da verilmiştir.



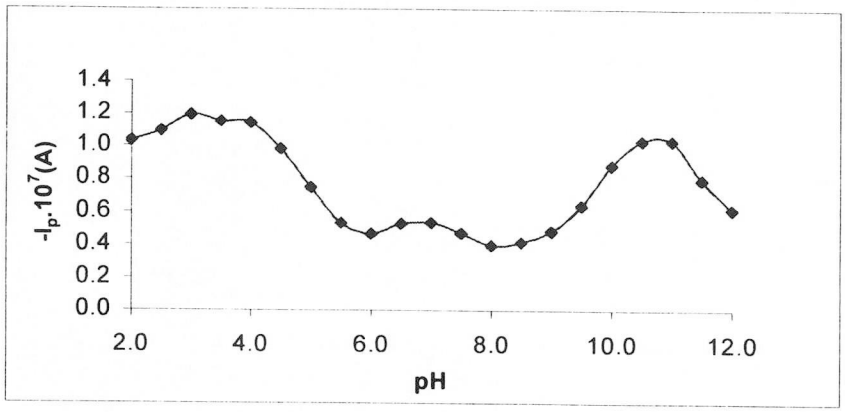
Şekil 4.4.4. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzenin Britton-Robinson Tamponunda pH: 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0'de elde edilen DPP polarogramları, (ν= 10mV/s)

Tablo 4.4.2. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (DPP)

pH	E_p (V)	$I_p.10^7$(A)	pH	E_p (V)	$I_p.10^7$(A)
2,0	-0,0786	1,030	**7,5**	-0,465	0,466
2,5	-0,118	1,090	**8,0**	-0,495	0,394
3,0	-0,158	1,190	**8,5**	-0,515	0,413
3,5	-0,188	1,150	**9,0**	-0,544	0,481
4,0	-0,217	1,140	**9,5**	-0,564	0,634
4,5	-0,257	0,980	**10,0**	-0,595	0,878
5,0	-0,286	0,743	**10,5**	-0,624	1,030
5,5	-0,326	0,529	**11,0**	-0,665	1,030
6,0	-0,386	0,464	**11,5**	-0,694	0,793
6,5	-0,415	0,526	**12,0**	-0,764	0,611
7,0	-0,445	0,530			



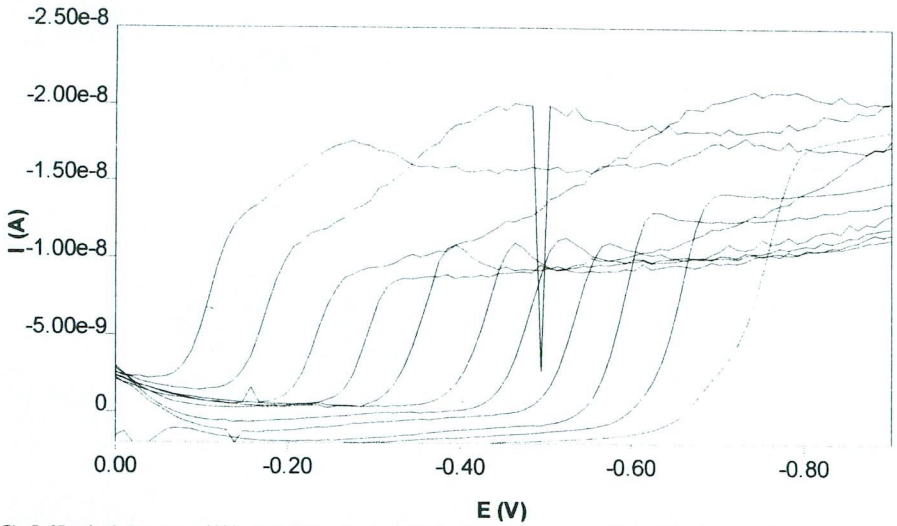
Şekil 4.4.5. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda E_p-pH değişimi (DPP, ν= 10mV/s)



Şekil 4.4.6. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_p-pH değişimi (DPP, ν= 10mV/s)

4.4.3. Doğru Akım Polarografisi (DCP)

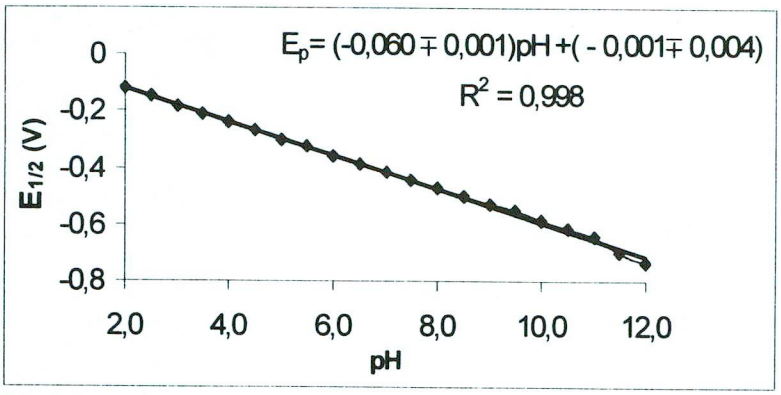
3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in DCP davranışını incelemek amacıyla Bölüm 3.4.1.'de verilen deneysel şartlar kullanılmıştır. Çözücü olarak %30 etil alkol su karışımı Bölüm 3.4.2.'deki nedenlerden dolayı tercih edilmiştir. Destek elektrolit olarak BR Tamponu Bölüm 3.4.2.'deki gibi hazırlanarak kullanılmıştır. Elde edilen polarogramlar Şekil 4.4.7.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Tablo 4.4.3.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.4.8. ve Şekil 4.4.9.' da verilmiştir. DCP'den elde edilen polagramlar (Denklem 2.1.26.) kullanılarak elde edilen αn değerlerinin pH ile değişimi Şekil 4.4.10.'da verilmiştir.



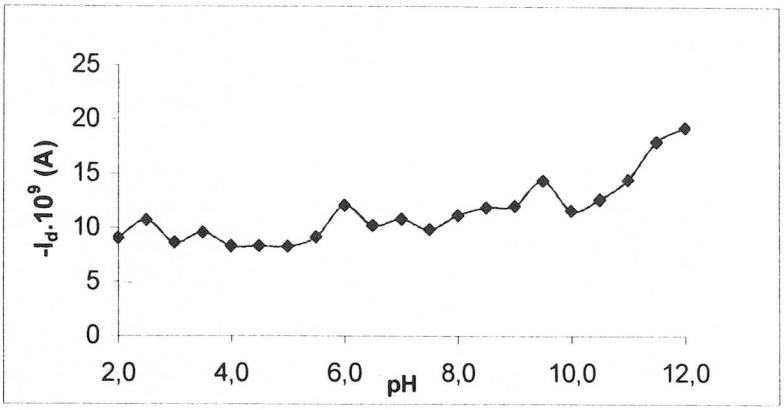
Şekil 4.4.7. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tampo-nu için pH: 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0'de elde edilen DCP polarogramları, (ν= 10mV/s)

Tablo 4.4.3. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tampo-nunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (DCP)

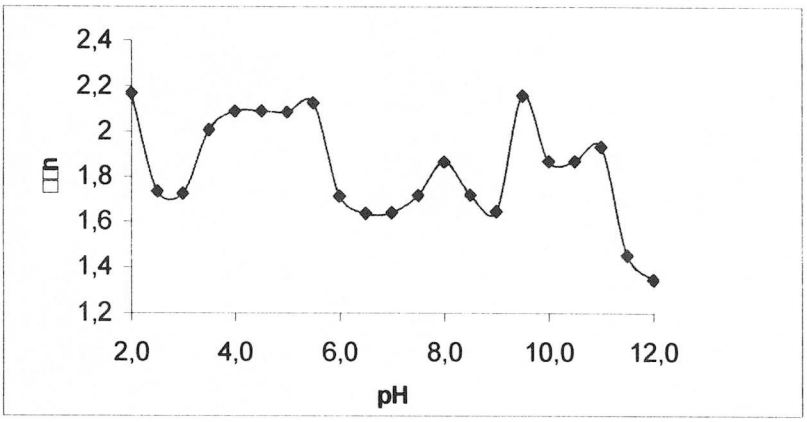
pH	αn	$E_{1/2}$ (V)	$-I_d.10^9$ (A)	pH	αn	$E_{1/2}$ (V)	$-I_d.10^9$ (A)
2,5	1,73	-0,152	10,70	**8,0**	1,86	-0,475	11,10
3,0	1,72	-0,182	8,62	**8,5**	1,72	-0,503	11,82
3,5	2,01	-0,211	9,57	**9,0**	1,64	-0,530	11,99
4,0	2,09	-0,240	8,30	**9,5**	2,16	-0,552	14,33
4,5	2,09	-0,267	8,31	**10,0**	1,87	-0,590	11,55
5,0	2,09	-0,304	8,25	**10,5**	1,87	-0,619	12,62
5,5	2,12	-0,324	9,11	**11,0**	1,93	-0,645	14,45
6,0	1,71	-0,358	12,05	**11,5**	1,45	-0,704	17,91
6,5	1,63	-0,391	10,17	**12,0**	1,34	-0734	19,22
7,0	1,64	-0,421	10,77				



Şekil 4.4.8. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tampo-nunda $E_{1/2}$-pH değişimi (DCP, ν= 10mV/s)



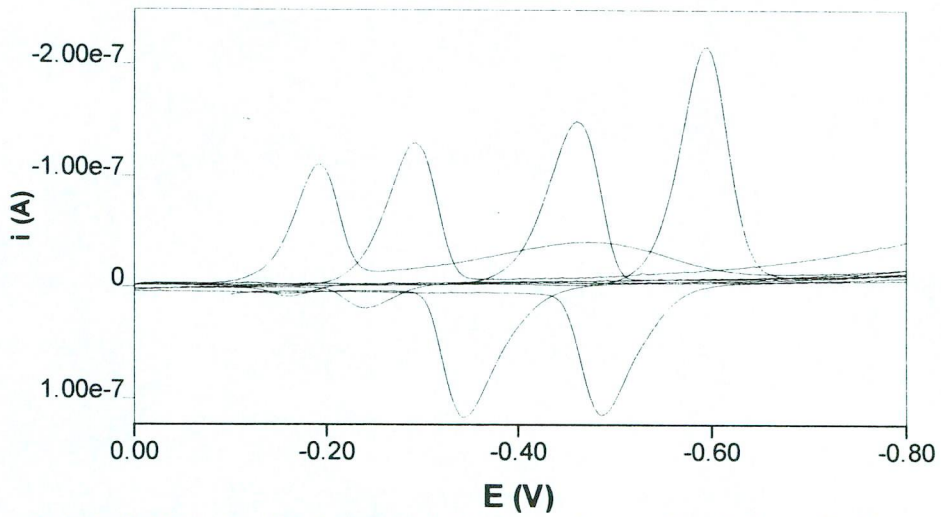
Şekil 4.4.9. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_d-pH değişimi (DCP, ν= 10mV/s)



Şekil 4.4.10. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda αn-pH değişimi (DCP, ν= 10mV/s)

4.4.4. Dönüşümlü Voltametri (CV)

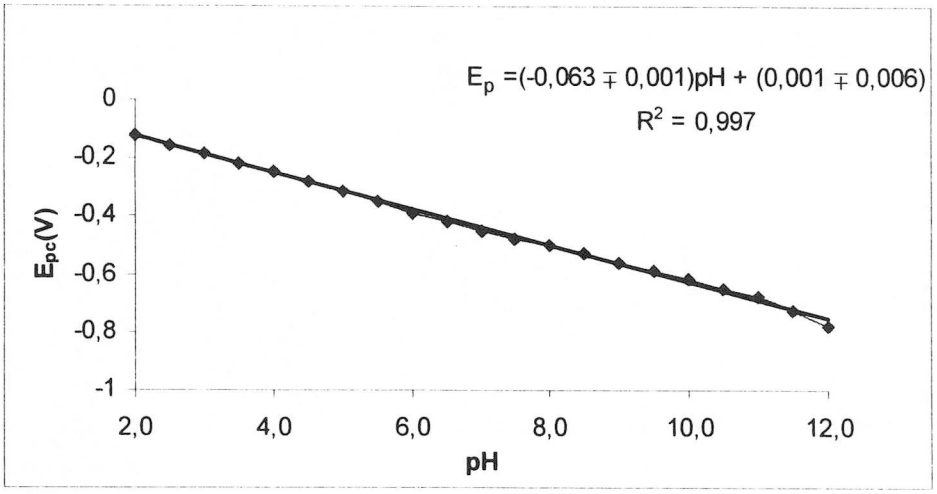
3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in CV davranışını incelemek amacıyla Bölüm 3.4.1.'de verilen deneysel şartlar kullanılmıştır. Çözücü olarak %30 etil alkol-su karışımı Bölüm 3.4.2.'deki nedenlerden dolayı tercih edilmiştir. Destek elektrolit olarak BR Tamponu Bölüm 3.4.2.'deki gibi hazırlanarak kullanılmıştır. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4.4.11.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Tablo 4.4.4.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.4.12. ve Şekil 4.4.13.'de verilmiştir.



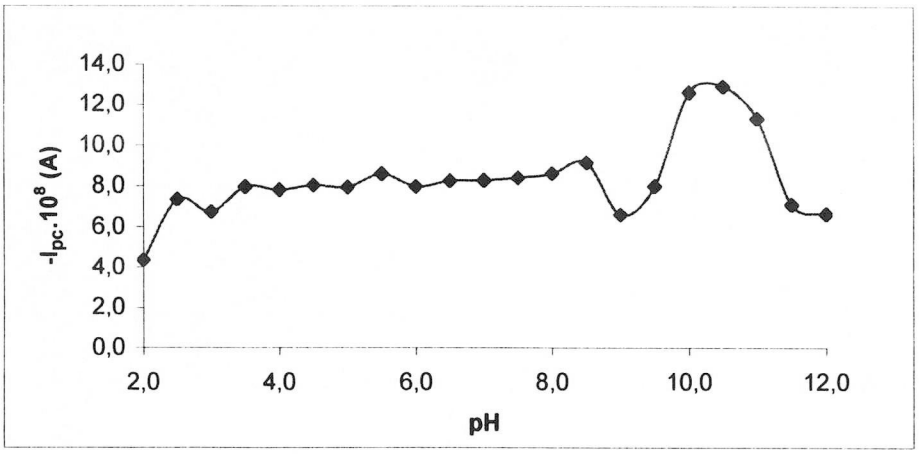
Şekil 4.4.11. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tamponuda pH: 3,0, 4,5, 7,0, 9,5'de elde edilen CV voltamogramları, (ν= 200mV/s)

Tablo 4.4.4. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (CV)

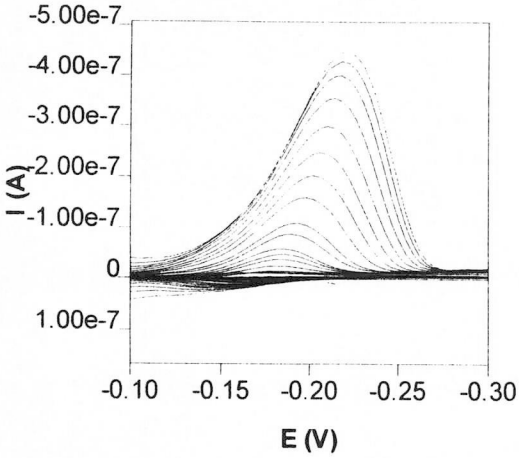
pH	E_{pc}(V)	$I_{pc}.10^8$ (A)	E_{pa}(V)	$I_{pa}.10^8$ (A)
2,0	-0,120	4,35	-0,104	0,11
2,5	-0,155	7,34	-0,132	0,24
3,0	-0,187	6,72	-0,163	0,52
3,5	-0,219	7,96	-0,195	0,65
4,0	-0,247	7,81	-0,223	0,91
4,5	-0,278	8,03	-0,251	1,15
5,0	-0,314	7,94	-0,275	1,40
5,5	-0,350	8,59	-0,294	1,93
6,0	-0,390	7,97	-0,306	2,32
6,5	-0,421	8,25	-0,318	2,85
7,0	-0,453	8,27	-0,334	4,10
7,5	-0,477	8,40	-0,362	4,16
8,0	-0,501	8,60	-0,397	4,36
8,5	-0,528	9,14	-0,433	4,15
9,0	-0,560	6,58	-0,469	3,68
9,5	-0,588	7,99	-0,505	3,79
10,0	-0,615	12,6	-0,544	4,03
10,5	-0,648	12,9	-0,581	2,82
11,0	-0,680	11,3	-0,609	1,98
11,5	-0,724	7,09	-0,64	1,09
12,0	-0,782	6,62	-0,674	0,92

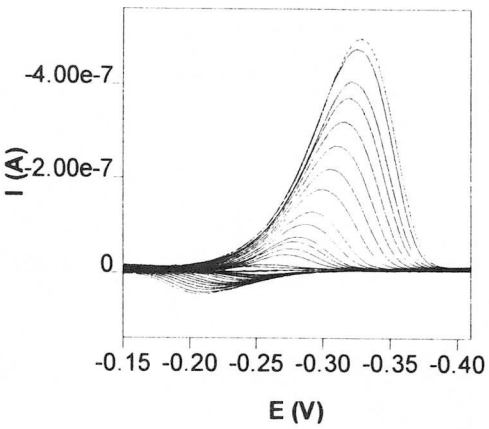


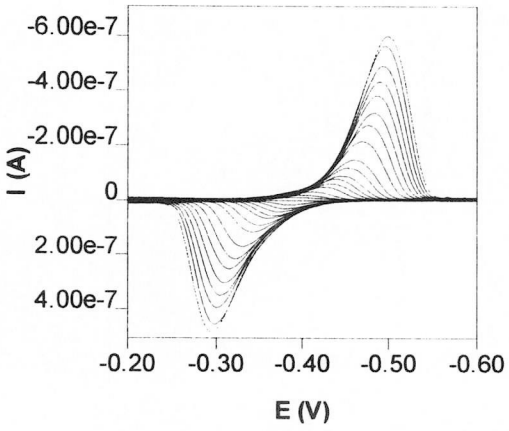
Şekil 4.4.12. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda E_{pc}-pH değişimi (CV, ν= 100mV/s)

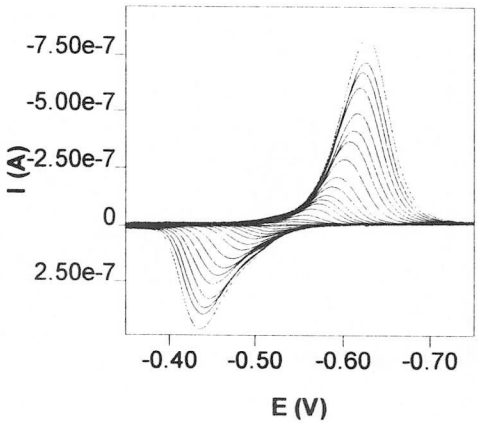


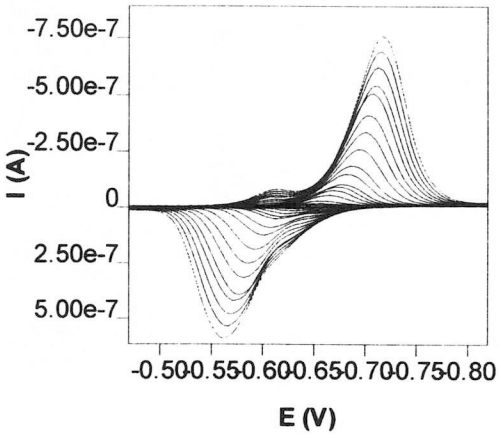
Şekil 4.4.13. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_{pc}-pH değişimi (CV, ν= 100mV/s)











Şekil 4.4.14. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH:3,0, 4,5, 7,0, 9,5, 11,0'de farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları

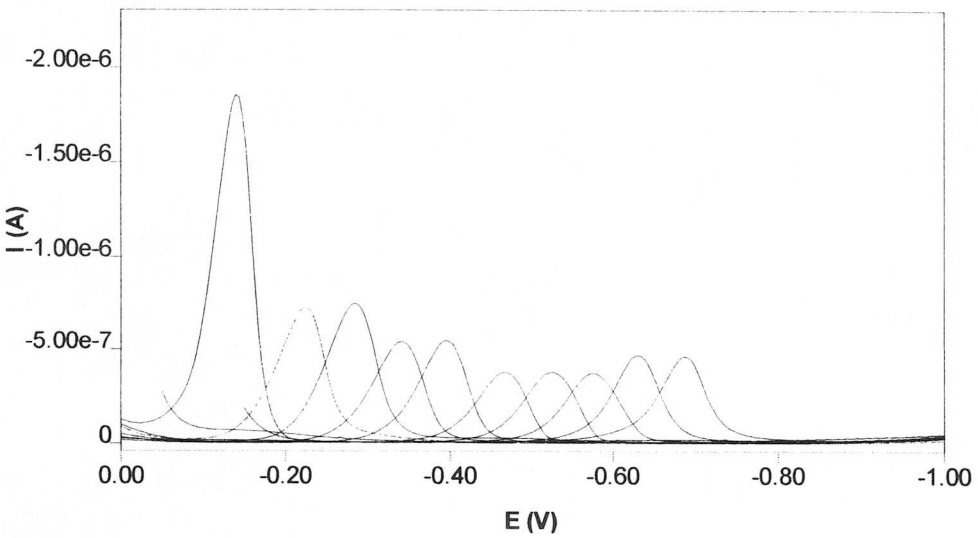
Tablo 4.4.5. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH:3,0, 4,5, 7,0, 9,5, 11,0'de elde edilen farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri

	pH 3,0		pH 4,5		pH 7,0		pH 9,5		pH 11,0	
Tarama Hızı(mV/s)	**E_{pc}(V)**	**$I_{pc}.10^8$(A)**	**E_{pc}(V)**	**$I_{pc}.10^8$(A)**	**E_{pc}(V)**	**$I_{pc}.10^8$(A)**	**E_{pc}(V)**	**$I_{pc}.10^8$(A)**	**E_{pc}(V)**	**$I_{pc}.10^8$ (A)**
5	-0,171	-0,944	-0,246	-0,945	-0,389	-0,950	-0,544	-1,16	-0,659	-0,74
10	-0,182	-1,07	-0,258	-0,140	-0,401	-1,74	-0,552	-2,19	-0,655	-1,30
20	-0,182	-1,33	-0,266	-1,98	-0,413	-3,03	-0,556	-4,08	-0,659	-2,51
40	-0,182	-2,01	-0,274	-3,43	-0,424	-4,77	-0,568	-6,89	-0,667	-4,73
60	-0,182	-3,14	-0,278	-4,69	-0,432	-5,91	-0,572	-9,18	-0,670	-6,76
80	-0,186	-3,88	-0,278	-6,11	-0,440	-7,54	-0,576	-11,0	-0,674	-8,06
100	-0,182	-5,15	-0,282	-7,70	-0,445	-9,02	-0,584	-9,48	-0,678	-10,80
150	-0,190	-7,80	-0,290	-9,84	-0,452	-11,50	-0,588	-16,70	-0,682	-13,80
200	-0,194	-9,90	-0,294	-12,30	-0,460	-14,30	-0,596	-20,90	-0,690	-17,70
300	-0,198	-14,90	-0,302	-17,10	-0,468	-20,80	-0,604	-28,60	-0,694	-24,50
400	-0,202	-19,00	-0,305	-21,30	-0,476	-26,50	-0,608	-36,40	-0,702	-32,00
500	-0,206	-23,40	-0,309	-26,10	-0,484	-30,90	-0,612	-40,90	-0,706	-39,40
600	-0,210	-28,40	-0,317	-31,10	-0,488	-37,10	-0,616	-48,30	-0,710	-49,10
700	-0,214	-33,70	-0,321	-36,00	-0,492	-42,10	-0620	-59,60	-0,710	-52,80
800	-0,218	-38,00	-0,321	-39,60	-0,492	-47,90	-0,624	-66,40	-0,714	-60,80
900	-0,218	-40,60	-0325	-46,50	-0,496	-55,00	-0,628	-70,80	-0,718	-67,80
1000	-0,222	-42,20	-0,325	-48,60	-0,500	-58,50	-0,628	-82,30	-0,718	-74,70

4.5. 3-ALLİL-4-HİDROKSİ-4'-METİLAZOBENZEN

4.5.1. Kare Dalga Voltametrisi (SWV)

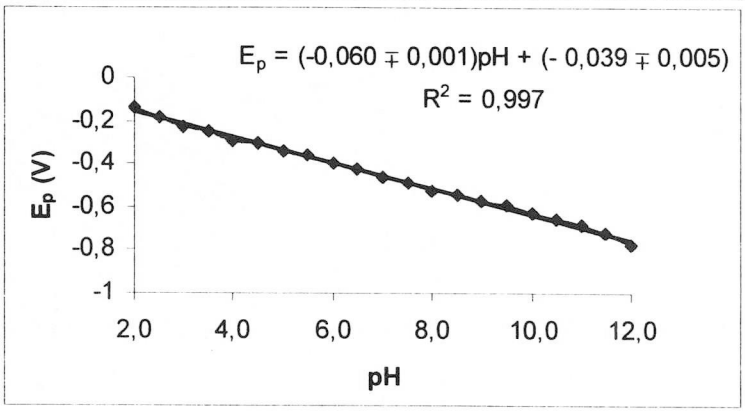
3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in SWV davranışını incelemek amacıyla Bölüm 3.4.1.'de verilen deneysel şartlar kullanılmıştır. Çözücü olarak %30 etil alkol su karışımı Bölüm 3.4.2.'deki nedenlerden dolayı tercih edilmiştir. Destek elektrolit olarak BR Tamponu Bölüm 3.4.2.'deki gibi hazırlanarak kullanılmıştır. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4.5.1.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Tablo 4.5.1.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.5.2. ve Şekil 4.5.3.'de verilmiştir.



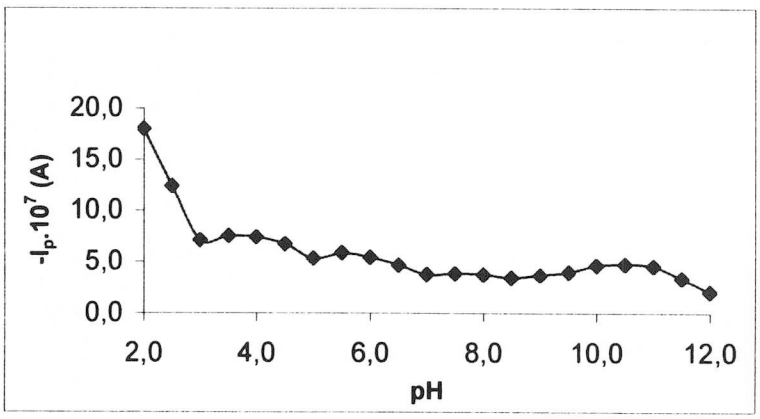
Şekil 4.5.1. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH: 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0'de elde edilen SWV voltamogramları, (ν= 200mV/s)

Tablo 4.5.1. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (SWV)

pH	E_p(V)	$-I_p.10^7$ (A)	pH	E_p(V)	$-I_p.10^7$ (A)
2,0	-0,140	18,0	**7,5**	-0,490	3,80
2,5	-0,183	12,4	**8,0**	-0,525	3,70
3,0	-0,227	7,10	**8,5**	-0,546	3,40
3,5	-0,250	7,50	**9,0**	-0,574	3,70
4,0	-0,295	7,40	**9,5**	-0,593	4,00
4,5	-0,305	6,70	**10,0**	-0,629	4,60
5,0	-0,340	5,30	**10,5**	-0,654	4,70
5,5	-0,364	5,80	**11,0**	-0,686	4,50
6,0	-0,396	5,40	**11,5**	-0,724	3,40
6,5	-0,426	4,70	**12,0**	-0,775	2,00
7,0	-0,466	3,70			



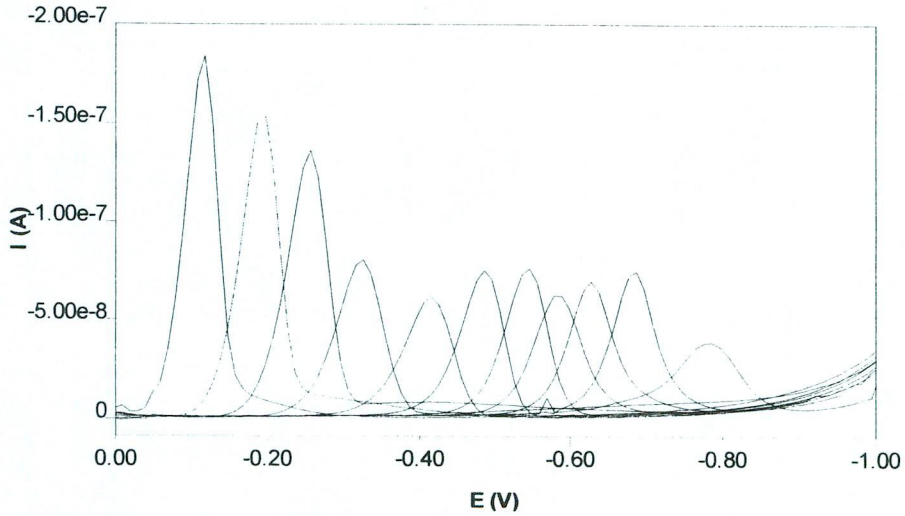
Şekil 4.5.2. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda E_p-pH değişimi (SWV, ν= 200mV/s)



Şekil 4.5.3. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_p-pH değişimi (SWV, ν= 200mV/s)

4.5.2. Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP)

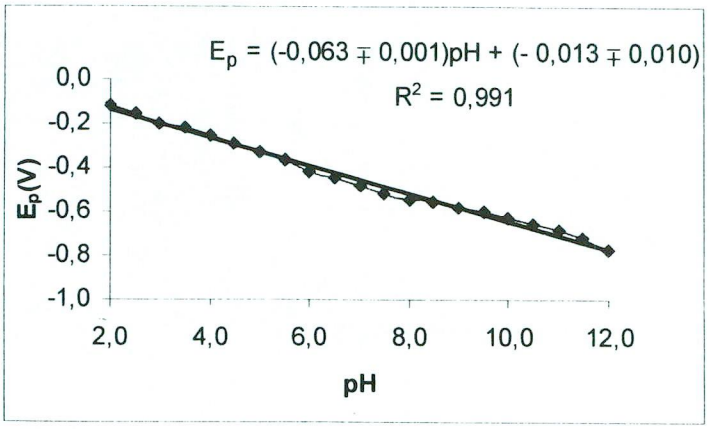
3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in DPP davranışını incelemek amacıyla Bölüm 3.4.1.'de verilen deneysel şartlar kullanılmıştır. Çözücü olarak %30 etil alkol-su karışımı Bölüm 3.4.2.'deki nedenlerden dolayı tercih edilmiştir. Destek elektrolit olarak BR Tamponu Bölüm 3.4.2.'deki gibi hazırlanarak kullanılmıştır. Elde edilen polarogramlar Şekil 4.5.4.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Tablo 4.5.2.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.5.5. ve Şekil 4.5.6.'da verilmiştir.



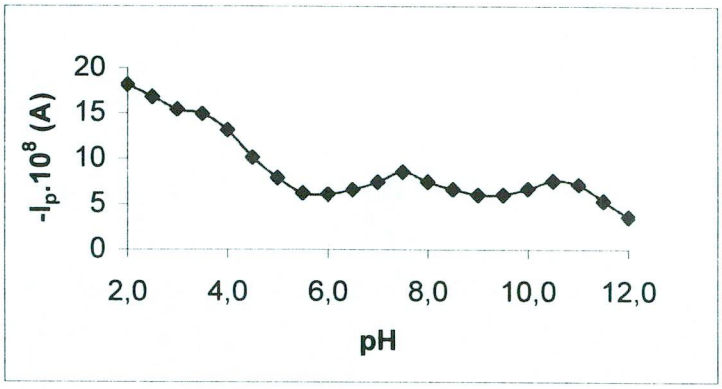
Şekil 4.5.4. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzenin Britton-Robinson Tamponunda pH:2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0, 12,0'de elde edilen DPP polarogramları, (ν= 10mV/s)

Tablo 4.5.2. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (DPP)

pH	E_p(V)	$-I_p.10^8$(A)	pH	E_p(V)	$-I_p.10^8$(A)
2,0	-0,118	18,10	**7,5**	-0,515	8,50
2,5	-0,158	16,80	**8,0**	-0,545	7,40
3,0	-0,198	15,40	**8,5**	-0,559	6,60
3,5	-0,217	14,90	**9,0**	-0,578	6,00
4,0	-0,257	13,10	**9,5**	-0,597	6,00
4,5	-0,287	10,10	**10,0**	-0,627	6,70
5,0	-0,327	7,90	**10,5**	-0,657	7,50
5,5	-0,366	6,20	**11,0**	-0,686	7,10
6,0	-0,416	6,10	**11,5**	-0,717	5,40
6,5	-0,446	6,60	**12,0**	-0,776	3,60
7,0	-0,486	7,40			



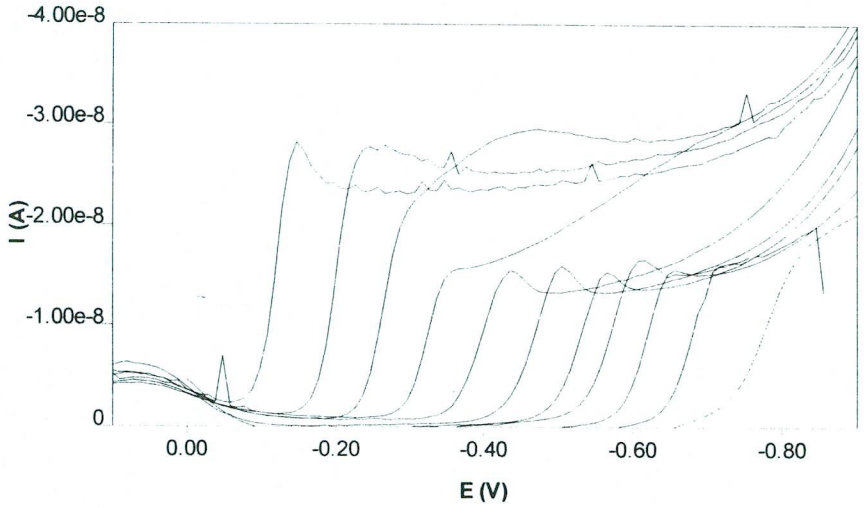
Şekil 4.5.5. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda E_p-pH değişimi (DPP, ν= 10mV/s)



Şekil 4.5.6. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_p-pH değişimi (DPP, ν= 10mV/s)

4.5.3. Doğru Akım Polarografisi(DCP)

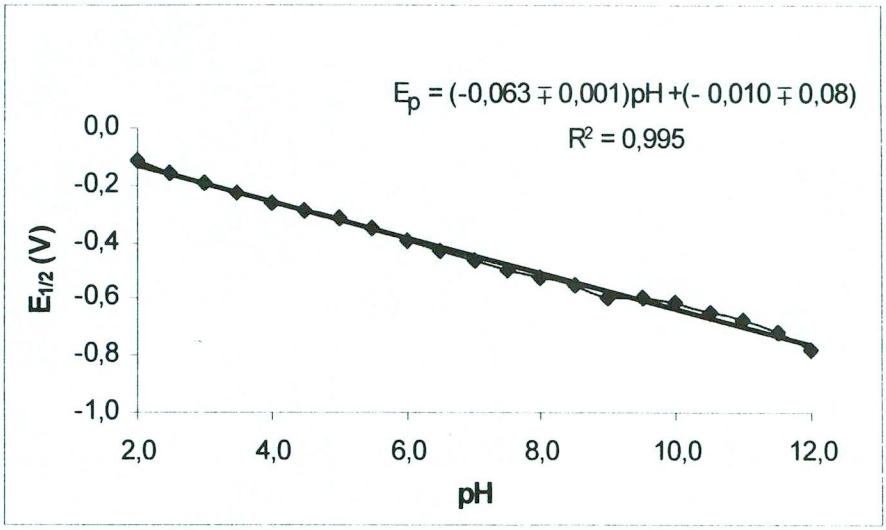
3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in DCP davranışını incelemek amacıyla Bölüm 3.4.1.'de verilen deneysel şartlar kullanılmıştır. Çözücü olarak %30 etil alkol su karışımı Bölüm 3.4.2.'deki nedenlerden dolayı tercih edilmiştir. Destek elektrolit olarak BR Tamponu Bölüm 3.4.2.'deki gibi hazırlanarak kullanılmıştır. Elde edilen polarogramlar Şekil 4.5.7.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Tablo 4.5.3.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.5.8. ve Şekil 4.5.9.'da verilmiştir. DCP'den elde edilen polagramlar (Denklem 2.1.26.) kullanılarak elde edilen αn değerlerinin pH ile değişimi Şekil 4.5.10.'da verilmiştir.



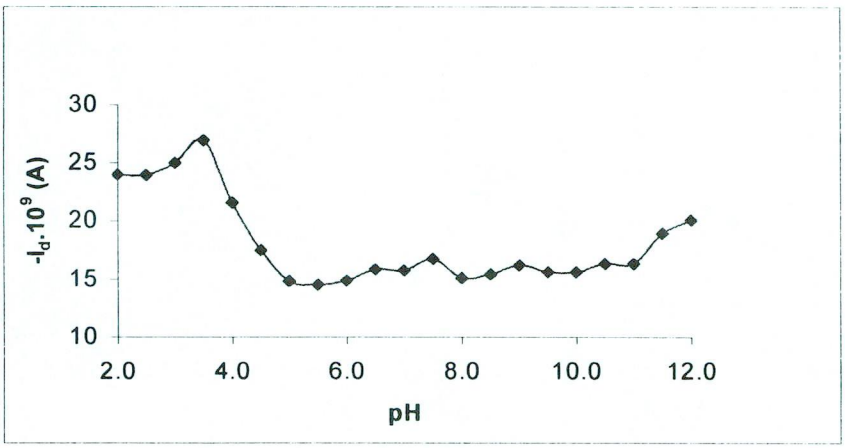
Şekil 4.5.7. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponu için pH:2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0, 12,0'de elde edilen DCP polarogramları, (ν= 10mV/s)

Tablo 4.5.3. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (DCP)

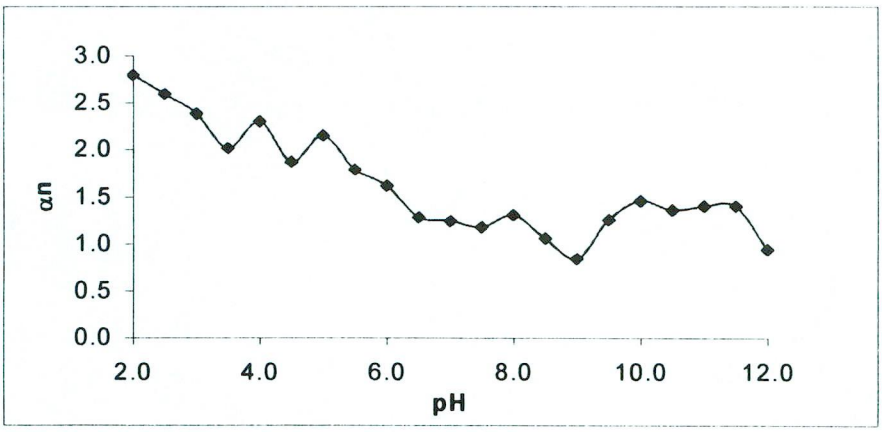
PH	αn	$E_{1/2}$(V)	$-I_d.10^9$(A)	pH	αn	$E_{1/2}$(V)	$-I_d.10^9$(A)
2,0	2,79	-0,116	23,940	**7,5**	1,17	-0,497	16,704
2,5	2,59	-0,156	23,860	**8,0**	1,31	-0,527	15,048
3,0	2,38	-0,197	24,940	**8,5**	1,06	-0,553	15,393
3,5	2,01	-0,231	26,895	**9,0**	0,84	-0,592	16,181
4,0	2,30	-0,263	21,526	**9,5**	1,25	-0,596	15,592
4,5	1,87	-0,293	17,433	**10,0**	1,45	-0,617	15,583
5,0	2,15	-0,319	14,807	**10,5**	1,36	-0,647	16,296
5,5	1,78	-0,350	14,491	**11,0**	1,40	-0,675	16,294
6,0	1,62	-0,394	14,848	**11,5**	1,40	-0,716	18,890
6,5	1,28	-0,427	15,786	**12,0**	0,94	-0,779	20,050
7,0	1,24	-0,466	15,715				



Şekil 4.5.8. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda $E_{1/2}$-pH değişimi (DCP, ν= 10mV/s)



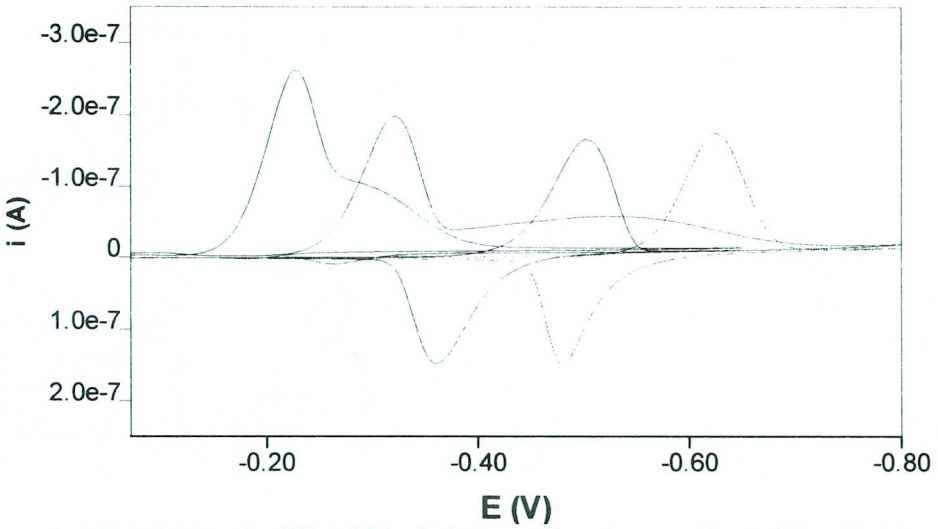
Şekil 4.5.9. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_d-pH değişimi (DCP, ν= 10mV/s)



Şekil 4.5.10. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda αn-pH değişimi (DCP, ν= 10mV/s)

4.5.4. Dönüşümlü Voltametri (CV)

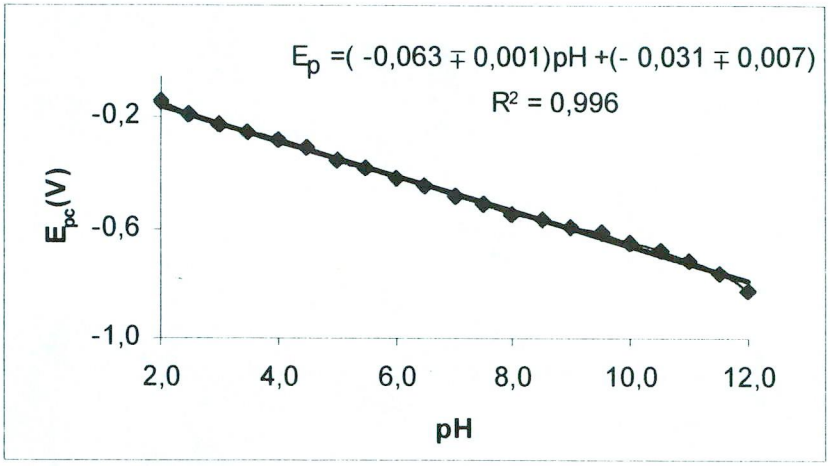
3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in CV davranışını incelemek amacıyla Bölüm 3.4.1.'de verilen deneysel şartlar kullanılmıştır. Çözücü olarak %30 etil alkol-su karışımı Bölüm 3.4.2.'deki nedenlerden dolayı tercih edilmiştir. Destek elektrolit olarak BR Tamponu Bölüm 3.4.2.'deki gibi hazırlanarak kullanılmıştır. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4.5.11.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Tablo 4.5.4.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.5.12. ve Şekil 4.5.13.'de verilmiştir.



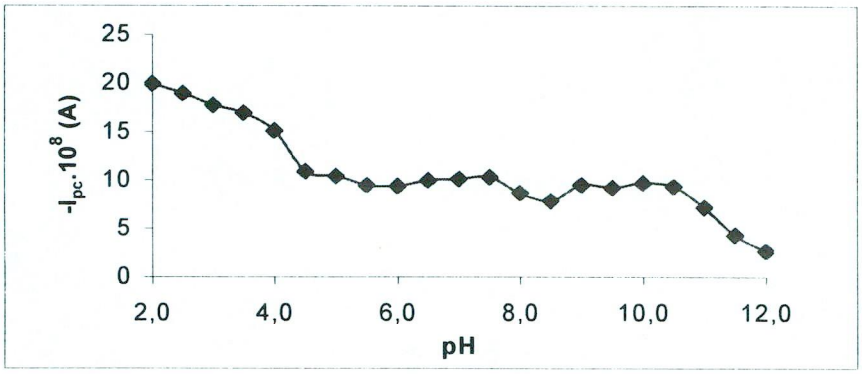
Şekil 4.5.11. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponuda pH: 3,0, 4,5, 7,0, 9,5' de elde edilen CV voltamogramları, ν= 200 mV/s

Tablo 4.5.4. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzenin Britton-Robinson Tamponunda katodik pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (CV)

pH	$-I_{pc}.10^8$(A)	E_{pc}(V)	pH	$-I_{pc}.10^8$ (A)	E_{pc}(V)
2,0	14,4	-0,119	**7,5**	9,06	-0,460
2,5	13,7	-0,139	**8,0**	9,56	-0,492
3,0	12,8	-0,182	**8,5**	9,64	-0,516
3,5	11,8	-0,202	**9,0**	10,60	-0,544
4,0	9,72	-0,234	**9,5**	13,20	-0,571
4,5	10,5	-0,262	**10,0**	12,20	-0,602
5,0	9,91	-0,298	**10,5**	10,10	-0,634
5,5	10,2	-0,333	**11,0**	6,53	-0,674
6,0	9,32	-0,373	**11,5**	4,30	-0,709
6,5	9,34	-0,405	**12,0**	2,12	-0,773
7,0	8,77	-0,436			



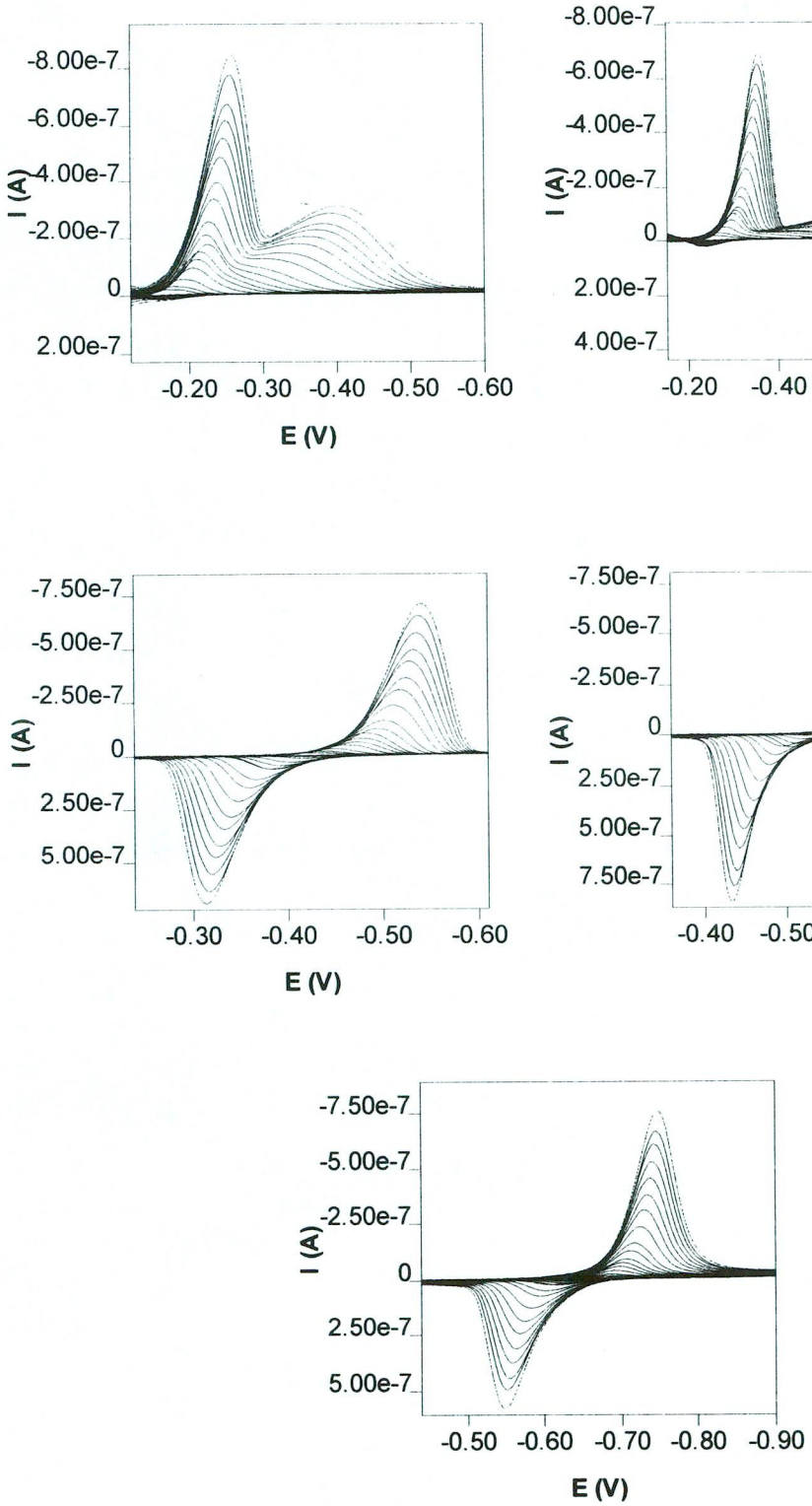
Şekil 4.5.12. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda E_{pc}-pH değişimi (CV, ν= 100 mV/s)



Şekil 4.5.13. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_{pc}-pH değişimi (CV, ν= 100 mV/s)

Tablo 4.5.5. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzenin Britton-Robinson Tamponunda anodik pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (CV)

pH	E_{pa}(V)	$I_{pa}.10^8$ (A)	pH	E_{pa}(V)	$I_{pa}.10^8$ (A)
2,0	-0,102	0,29	**7,5**	-0,393	5,95
2,5	-0,096	0,23	**8,0**	-0,416	6,13
3,0	-0,187	0,32	**8,5**	-0,426	5,42
3,5	-0,213	0,35	**9,0**	-0,468	6,30
4,0	-0,249	0,65	**9,5**	-0,484	1,33
4,5	-0,275	0,64	**10,0**	-0,547	6,52
5,0	-0,302	1,05	**10,5**	-0,571	6,18
5,5	-0,321	1,15	**11,0**	-0,610	6,91
6,0	-0,347	2,22	**11,5**	-0,650	4,83
6,5	-0,371	2,66	**12,0**	-0,696	4,90
7,0	-0,385	4,52			



Şekil 4.5.14. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH:3,0, 4,5, 7,0, 9,5, 11,0'de farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları

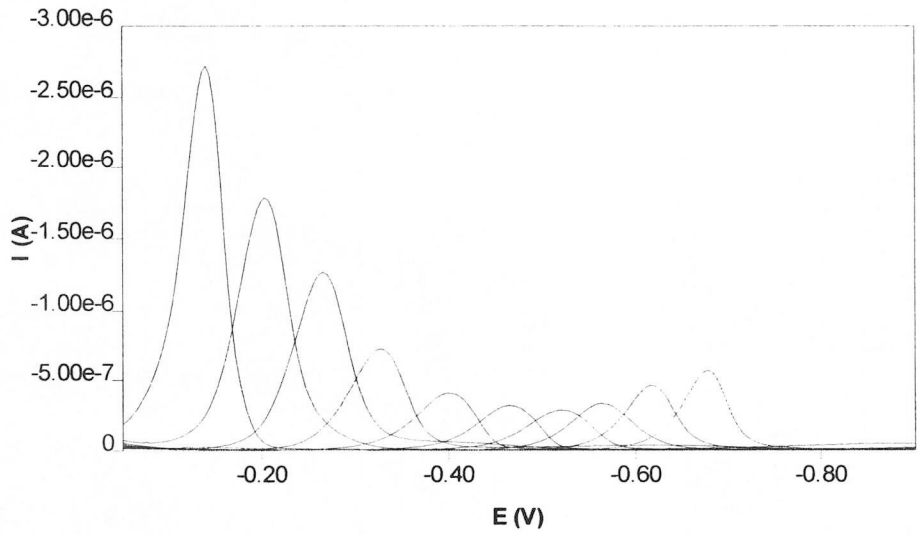
Tablo 4.5.6. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH:3,0, 4,5, 7,0, 9,5,11,0'de elde edilen farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri

	pH 3,0		pH 4,5		pH 7,0		pH 9,5		pH 11,0	
Tarama Hızı(mV/s)	E_{pc}(V)	$I_{pc}.10^8$(A)	E_{pc}(V)	$I_{pc}.10^8$(A)	E_{pc}(V)	$I_{pc}.10^8$(A)	E_{pc}(V)	$I_{pc}.10^8$(A)	E_{pc}(V)	$I_{pc}.10^8$(A)
5	-0,178	-1,92	-0,243	-1,85	-0,430	-1,22	-0,565	-1,26	-0,686	-0,64
10	-0,179	-3,06	-0,263	-2,64	-0,438	-1,92	-0,573	-1,75	-0,687	-1,22
20	-0,194	-5,49	-0,282	-4,94	-0,450	-3,02	-0,581	-3,09	-0,687	-1,93
40	-0,206	-9,47	-0,298	-7,53	-0,466	-4,66	-0,593	-5,15	-0,695	-3,37
60	-0,210	-12,5	-0,302	-9,85	-0,474	-6,03	-0,597	-7,10	-0,699	-5,09
80	-0,213	-15,1	-0,306	-9,53	-0,482	-7,73	-0,605	-8,29	-0,703	-6,64
100	-0,217	-16,6	-0,310	-10,80	-0,484	-9,96	-0,608	-10,20	-0,709	-7,70
150	-0,221	-20,9	-0,314	-14,10	-0,497	-12,10	-0,620	-13,00	-0,711	-11,70
200	-0,225	-25,6	-0,322	-17,20	-0,501	-15,90	-0,624	-16,70	-0,719	-1520
300	-0,233	-33,4	-0,330	-23,90	-0,513	-22,70	-0,632	-22,70	-0,727	-2220
400	-0,237	-30,8	-0,334	-29,90	-0,517	-29,90	-0,640	-30,00	-0,731	-29,60
500	-0,241	-38,2	-0,338	-36,70	-0,525	-35,70	-0,644	-35,60	-0,735	-36,20
600	-0,245	-43,8	-0,346	-42,40	-0,529	-43,40	-0,648	-41,00	-0,739	-43,70
700	-0,249	-49,1	-0,350	-48,70	-0,533	-48,80	-0,652	-46,90	-0,743	-50,70
800	-0,249	-53,9	-0,354	-54,20	-0,537	-56,60	-0,652	-54,60	-0,743	-58,60
900	-0,253	-62,7	-0,358	-61,30	-0,537	-64,80	-0,656	-59,70	-0,747	-64,10
1000	-0,257	-69,1	-0,358	-65,40	-0,541	-70,30	-0660	-64,60	-0,747	-72,90

4.6. 3-ALLİL-4-HİDROKSİ-3', 4'-DİMETİLAZOBENZEN

4.6.1. Kare Dalga Voltametrisi (SWV)

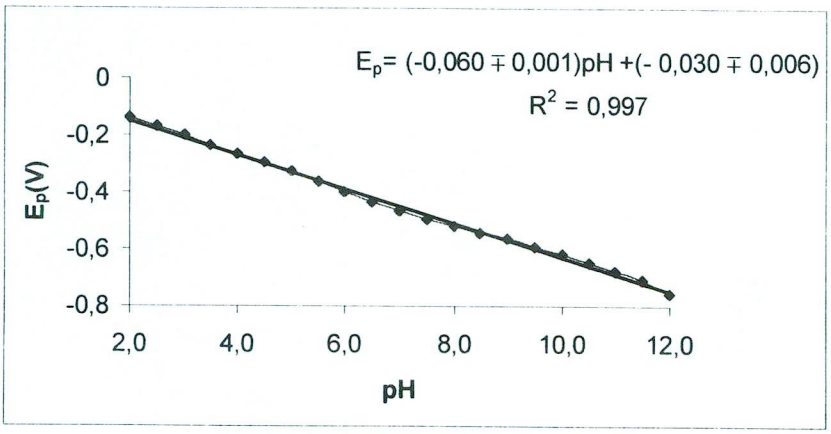
3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in SWV davranışını incelemek amacıyla Bölüm 3.4.1.'de verilen deneysel şartlar kullanılmıştır. Çözücü olarak %30 etil alkol su karışımı Bölüm 3.4.2.'deki nedenlerden dolayı tercih edilmiştir. Destek elektrolit olarak BR Tamponu Bölüm 3.4.2.'deki gibi hazırlanarak kullanılmıştır. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4.6.1.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Tablo 4.6.1.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.6.2. ve Şekil 4.6.3.'de verilmiştir.



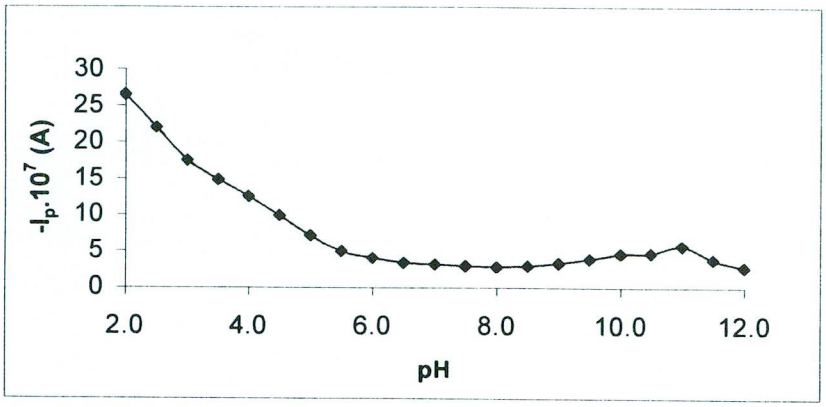
Şekil 4.6.1. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzenin Britton-Robinson Tamponunda pH:2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0'de elde edilen SWV voltamogramları, (ν= 200mV/s)

Tablo 4.6.1. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (SWV)

pH	E_p(V)	$-I_p.10^7$ (A)	pH	E_p(V)	$-I_p.10^7$ (A)
2,0	-0,140	26,50	**7,5**	-0,495	2,96
2,5	-0,171	22,00	**8,0**	-0,521	2,81
3,0	-0,203	17,50	**8,5**	-0,545	2,97
3,5	-0,235	14,80	**9,0**	-0,565	3,28
4,0	-0,267	12,50	**9,5**	-0,593	3,84
4,5	-0,297	9,86	**10,0**	-0,617	4,59
5,0	-0,329	7,11	**10,5**	-0,648	4,68
5,5	-0,364	4,97	**11,0**	-0,680	5,64
6,0	-0,400	4,00	**11,5**	-0,712	3,77
6,5	-0,438	3,35	**12,0**	-0,755	2,72
7,0	-0,466	3,14			



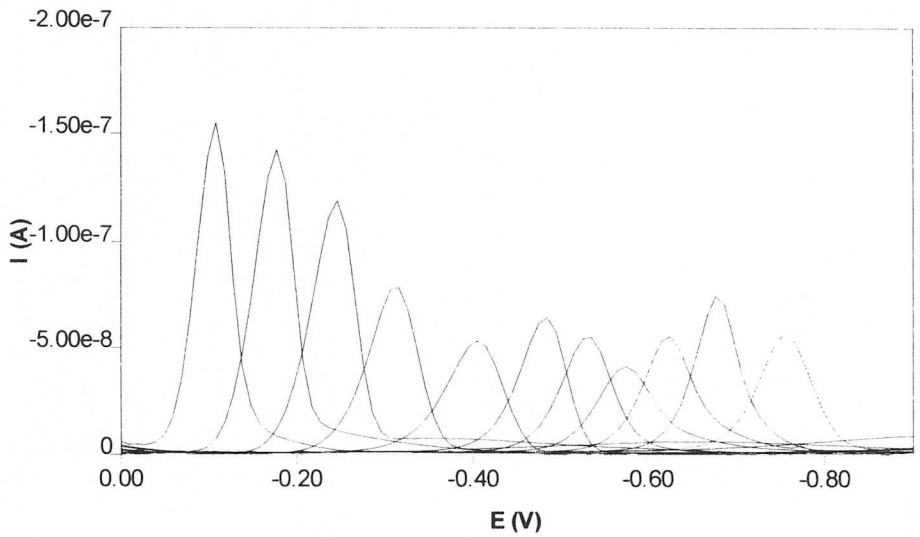
Şekil 4.6.2. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda E_p-pH değişimi (SWV, ν= 200mV/s)



Şekil 4.6.3. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_p-pH değişimi (SWV, ν= 200mV/s)

4.6.2. Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP)

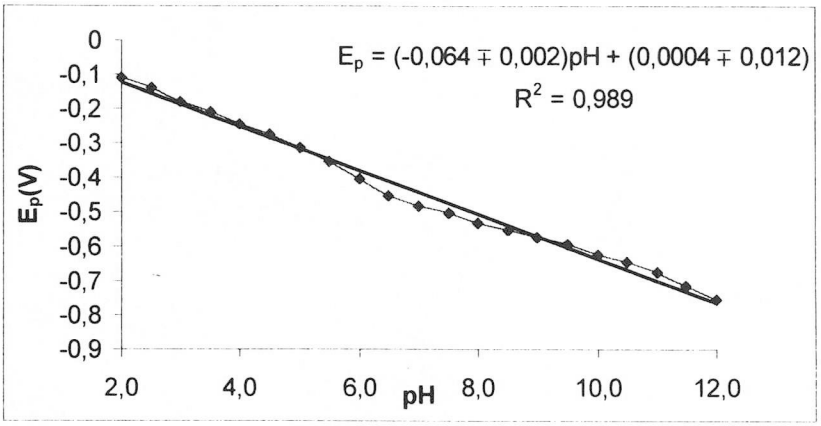
3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in DPP davranışını incelemek amacıyla Bölüm 3.4.1.'de verilen deneysel şartlar kullanılmıştır. Çözücü olarak %30 etil alkol-su karışımı Bölüm 3.4.2.'deki nedenlerden dolayı tercih edilmiştir. Destek elektrolit olarak BR Tamponu Bölüm 3.4.2.'deki gibi hazırlanarak kullanılmıştır. Elde edilen polarogramlar Şekil 4.6.4'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Tablo 4.6.2.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.6.5. ve Şekil 4.6.6.'da verilmiştir.



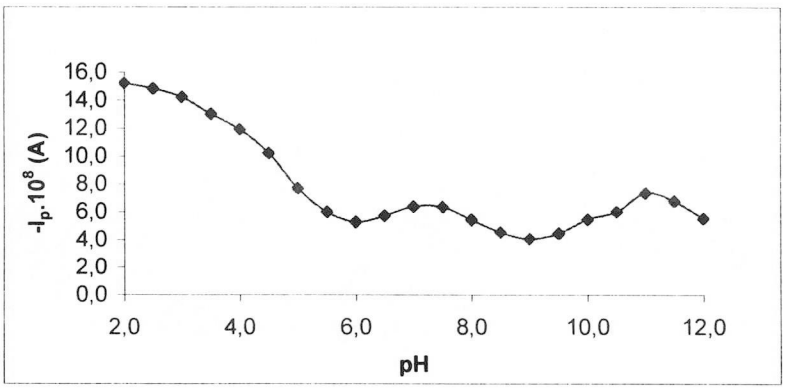
Şekil 4.6.4. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzenin Britton-Robinson Tamponunda pH:2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0, 12,0'de elde edilen DPP polarogramları, (ν= 10mV/s)

Tablo 4.6.2. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (DPP)

pH	E_p(V)	$-I_p.10^8$(A)	pH	E_p(V)	$-I_p.10^8$(A)
2,0	-0,108	15,20	**7,5**	-0,505	6,33
2,5	-0,138	14,80	**8,0**	-0,536	5,41
3,0	-0,178	14,20	**8,5**	-0,555	4,51
3,5	-0,208	13,00	**9,0**	-0,575	4,03
4,0	-0,247	11,90	**9,5**	-0,595	4,44
4,5	-0,276	10,20	**10,0**	-0,625	5,44
5,0	-0,317	7,67	**10,5**	-0,645	6,00
5,5	-0,356	5,98	**11,0**	-0,676	7,34
6,0	-0,406	5,25	**11,5**	-0,717	6,76
6,5	-0,455	5,70	**12,0**	-0,756	5,51
7,0	-0,485	6,37			



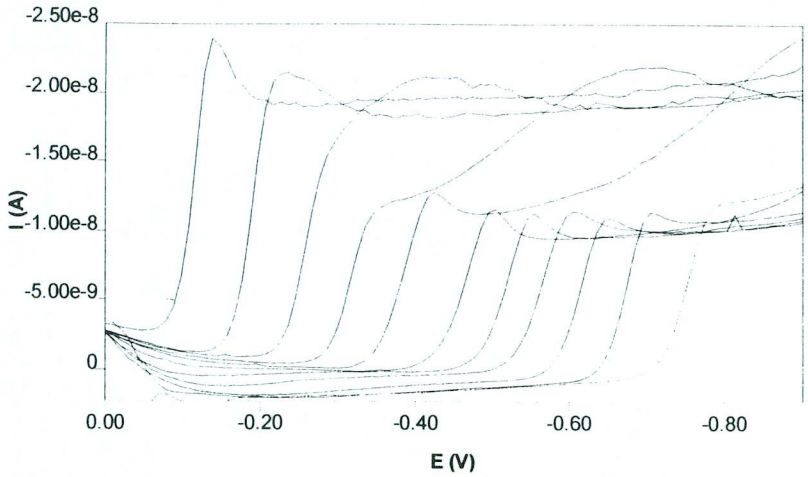
Şekil 4.6.5. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda E_p-pH değişimi (DPP, ν= 10mV/s)



Şekil 4.6.6. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_p-pH değişimi (DPP, ν= 10mV/s)

4.6.3. Doğru Akım Polarografisi (DCP)

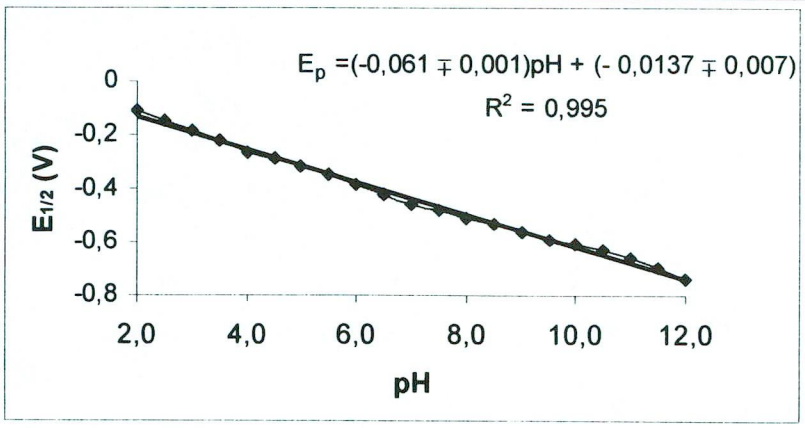
3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in DCP davranışını incelemek amacıyla Bölüm 3.4.1.'de verilen deneysel şartlar kullanılmıştır. Çözücü olarak %30 etil alkol su karışımı Bölüm 3.4.2.'deki nedenlerden dolayı tercih edilmiştir. Destek elektrolit olarak BR Tamponu Bölüm 3.4.2.'deki gibi hazırlanarak kullanılmıştır. Elde edilen polarogramlar Şekil 4.6.7.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Tablo 4.6.3.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.6.8. ve Şekil 4.6.9.'da verilmiştir. DCP'den elde edilen polagramlar (denklem 2.1.26.) kullanılarak elde edilen αn değerlerinin pH ile değişimi Şekil 4.6.10.'da verilmiştir.



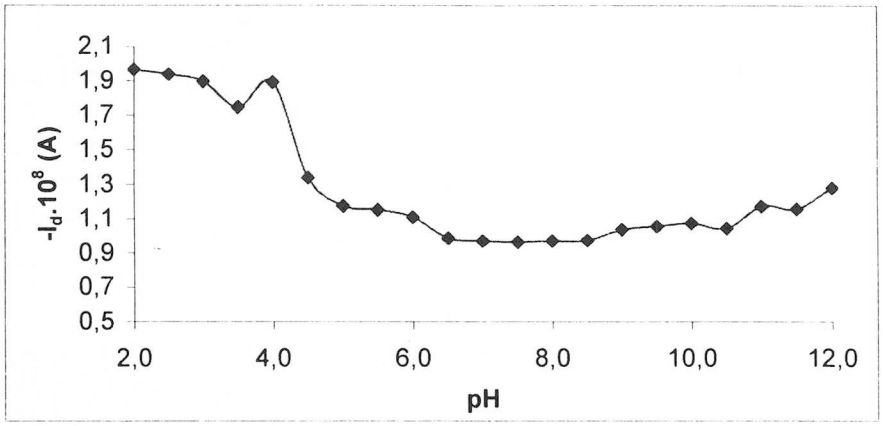
Şekil 4.6.7. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH:2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0, 12,0'de elde edilen DCP polarogramları, (ν= 10mV/s)

Tablo 4.6.3. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (DCP)

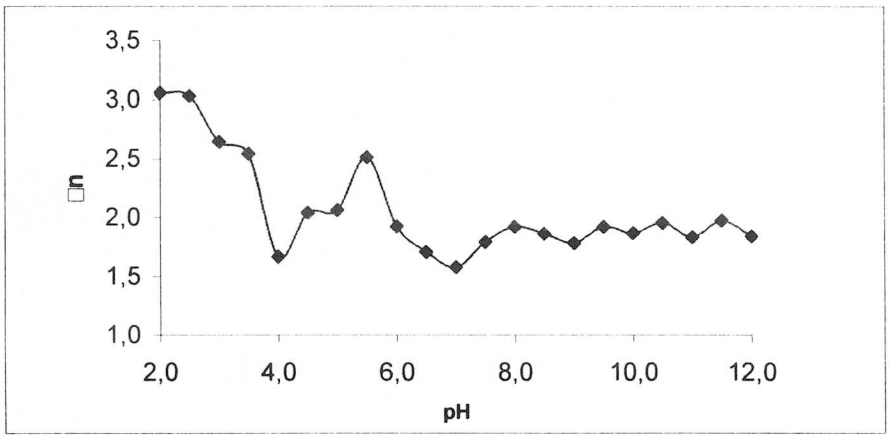
pH	αn	$E_{1/2}$(V)	$-I_d.10^8$ (A)	pH	αn	$E_{1/2}$(V)	$-I_d.10^8$ (A)
2,0	3,06	-0,110	1,964	**7,5**	1,79	-0,485	0,965
2,5	3,03	-0,148	1,937	**8,0**	1,92	-0,514	0,970
3,0	2,64	-0,188	1,894	**8,5**	1,86	-0,534	0,975
3,5	2,54	-0,221	1,745	**9,0**	1,78	-0,560	1,037
4,0	1,66	-0,268	1,890	**9,5**	1,92	-0,593	1,058
4,5	2,04	-0,291	1,340	**10,0**	1,87	-0,607	1,074
5,0	2,06	-0,321	1,176	**10,5**	1,95	-0,631	1,045
5,5	2,51	-0,346	1,153	**11,0**	1,83	-0,662	1,174
6,0	1,92	-0,382	1,109	**11,5**	1,97	-0,694	1,157
6,5	1,70	-0,423	0,987	**12,0**	1,84	-0,743	1,280
7,0	1,57	-0,457	0,970				



Şekil 4.6.8. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda $E_{1/2}$-pH değişimi (DCP, ν= 10mV/s)



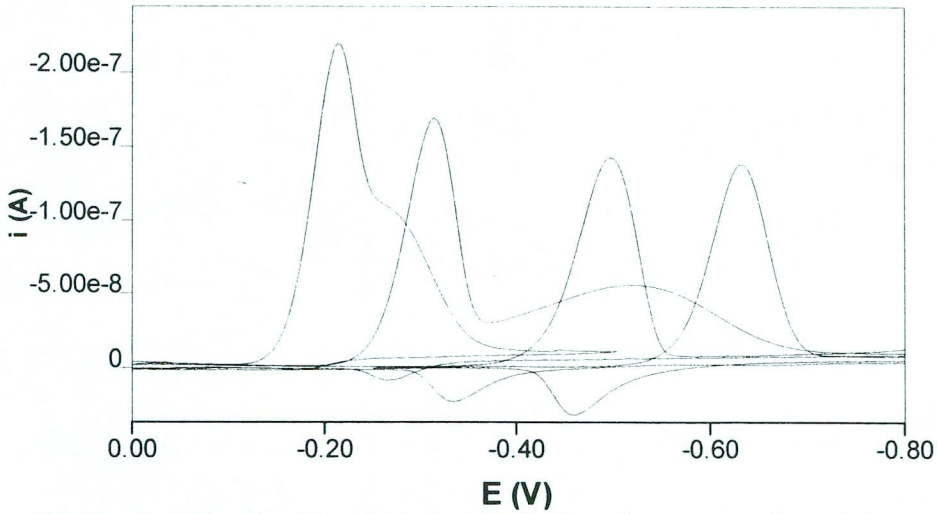
Şekil 4.6.9. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_d-pH değişimi (DCP, ν= 10mV/s)



Şekil 4.6.10. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda αn-pH değişimi (DCP, ν= 10mV/s)

4.6.4. Dönüşümlü Voltametri (CV)

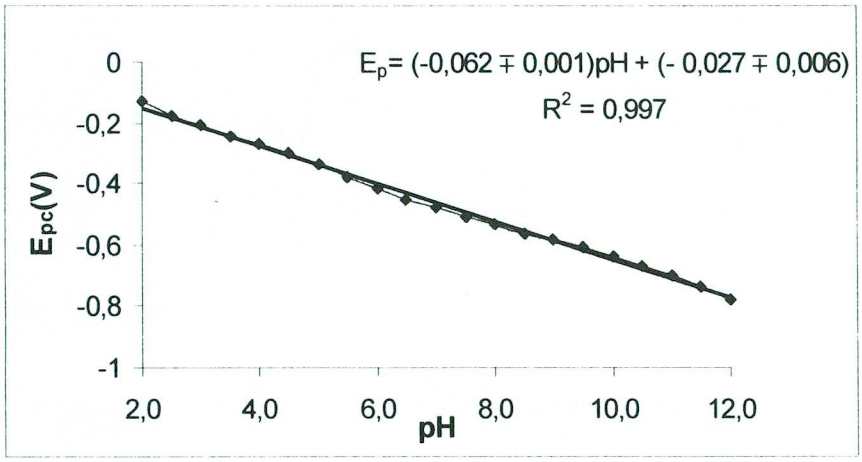
3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in CV davranışını incelemek amacıyla Bölüm 3.4.1.'de verilen deneysel şartlar kullanılmıştır. Çözücü olarak %30 etil alkol-su karışımı Bölüm 3.4.2.'deki nedenlerden dolayı tercih edilmiştir. Destek elektrolit olarak BR Tamponu Bölüm 3.4.2.'deki gibi hazırlanarak kullanılmıştır. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4.6.11.'de, pik potansiyelleri ve akım değerleri Tablo 4.6.4.'de, pik potansiyellerinin ve akımlarının pH ile değişimleri ise Şekil 4.6.12. ve Şekil 4.6.13.'de verilmiştir.



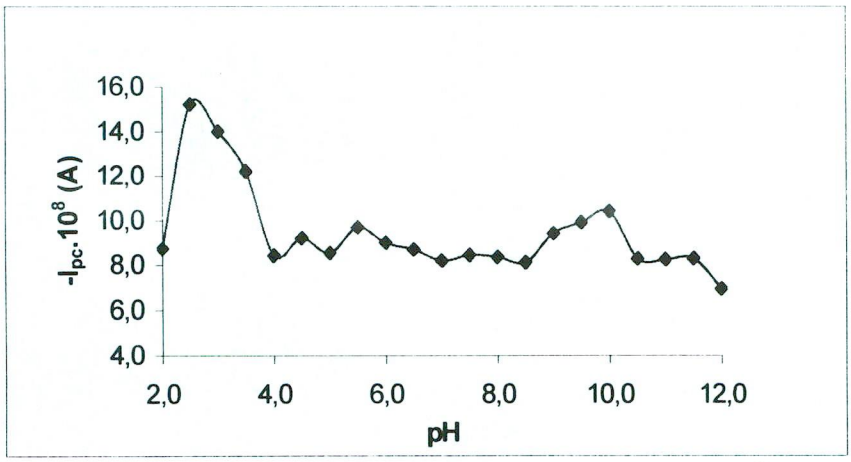
Şekil 4.6.11. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponuda pH:3,0, 4,5, 7,0, 9,5'de elde edilen CV voltamogramları, (ν= 200mV/s)

Tablo 4.6.4. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi (CV)

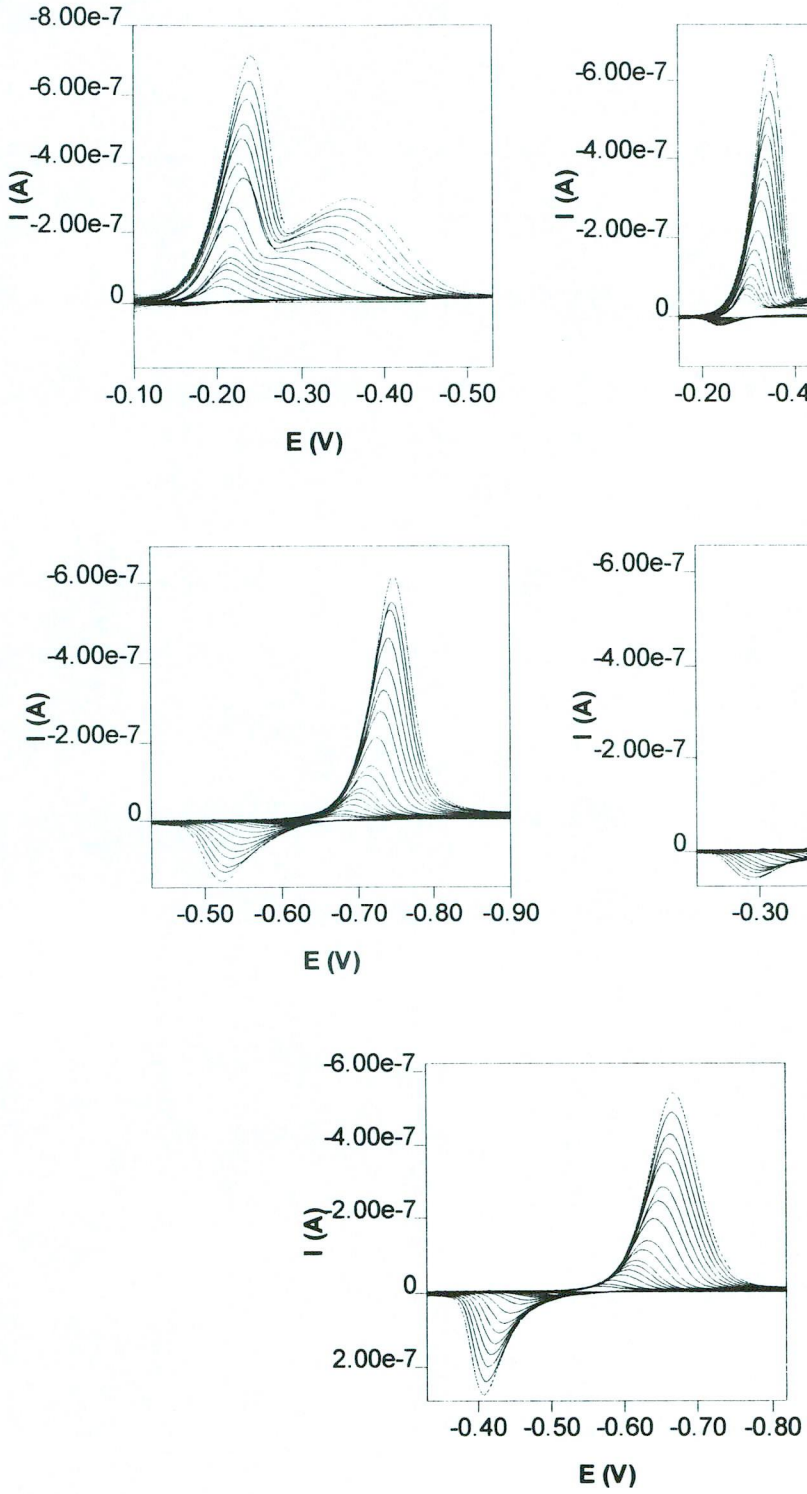
pH	E_{pc}(V)	$-I_{pc}.10^8$(A)	E_{pa}(V)	$-I_{pa}.10^8$(A)
2,0	-0,130	8,72	-0,090	0,17
2,5	-0,179	15,20	-0,100	0,13
3,0	-0,211	14,00	-0,175	0,17
3,5	-0,243	12,20	-0,211	0,24
4,0	-0,271	8,43	-0,247	0,36
4,5	-0,302	9,21	-0,275	0,56
5,0	-0,338	8,53	-0,298	0,75
5,5	-0,378	9,69	-0,318	1,04
6,0	-0,417	8,99	-0,330	1,28
6,5	-0,453	8,69	-0,338	1,64
7,0	-0,481	8,19	-0,346	1,62
7,5	-0,509	8,44	-0,362	2,06
8,0	-0,535	8,35	-0,388	2,15
8,5	-0,563	8,11	-0,420	1,82
9,0	-0,582	9,42	-0,455	2,12
9,5	-0,610	9,91	-0,491	1,80
10,0	-0,638	10,40	-0,527	1,69
10,5	-0,670	8,29	-0,567	1,51
11,0	-0,701	8,25	-0,610	1,84
11,5	-0,736	8,30	-0,649	0,85
12,0	-0,779	6,95	-0,692	0,46



Şekil 4.6.12. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda E_{pc}-pH değişimi (CV, ν= 100 mV/s)



Şekil 4.6.13. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda I_{pc}-pH değişimi (CV, ν= 100 mV/s)



Şekil 4.6.14. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH:3,0, 4,5, 7,0, 9,5, 11,0'de elde edilen farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramları

Tablo 4.6.5. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton-Robinson Tamponunda pH:3,0, 4,5, 7,0, 9,5, 11,0'de elde edilen farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramlarının pik potansiyeli ve pik akım değerleri

	pH 3,0		pH 4,5		pH 7,0		pH 9,5		pH 11,0	
Tarama Hızı(mV/s)	**E_{pc}(V)**	**$I_{pc}.10^8$(A)**	**E_{pc}(V)**	**$I_{pc}.10^8$(A)**	**E_{pc}(V)**	**$I_{pc}.10^8$(A)**	**E_{pc}(V)**	**$I_{pc}.10^8$(A)**	**E_{pc}(V)**	**$I_{pc}.10^8$(A)**
5	-0,248	-0,015	-	-	-0,234	-0,01	-0,567	-1,22	-0,675	-0,934
10	-0,145	-0,531	-	-	-0,417	-2,10	-0,575	-1,93	-0,679	-1,58
20	-0,205	-4,52	-	-	-0,432	-2,80	-0,583	-2,90	-0,683	-2,41
40	-0,213	-6,45	-0,294	-4,42	-0,452	-4,23	-0,595	-4,29	-0,691	-3,93
60	-0,213	-9,06	-0,298	-5,86	-0,464	-5,44	-0,607	-5,56	-0,699	-4,97
80	-0,217	-10,80	-0,302	-6,79	-0,472	-6,58	-0,611	-6,85	-0,703	-6,53
100	-0,217	-11,80	-0,302	-8,69	-0,480	-7,71	-0,611	-8,15	-0,707	-7,75
150	-0,220	-15,40	-0,309	-11,60	-0,488	-10,90	-0,615	-8,15	-0,715	-11,00
200	-0,220	-19,80	-0,313	-15,00	-0,496	-13,80	-0,631	-13,40	-0,719	-13,30
300	-0,228	-26,60	-0,321	-19,70	-0,508	-19,40	-0,639	-19,30	-0,727	-20,30
400	-0,228	-26,40	-0,329	-26,80	-0,516	-27,20	-0,647	-24,20	-0,731	-26,90
500	-0,232	-30,60	-0,333	-32,30	-0,520	-34,20	-0,655	-28,00	-0,735	-31,90
600	-0,236	-34,30	-0,337	-37,20	-0,524	-38,90	-0,655	-34,40	-0,739	-37,60
700	-0,240	-40,70	-0,341	-43,10	-0,528	-45,30	-0,659	-38,40	-0,743	-45,20
800	-0,244	-46,30	-0,345	-50,30	-0,532	-52,10	-0,663	-42,20	-0,743	-51,70
900	-0,244	-48,50	-0,345	-53,80	-0,536	-58,20	-0,667	-47,90	-0,747	-54,10
1000	-0,248	-58,10	-0,349	-63,00	-0,536	-66,30	-0,667	-53,10	-0,747	-60,30

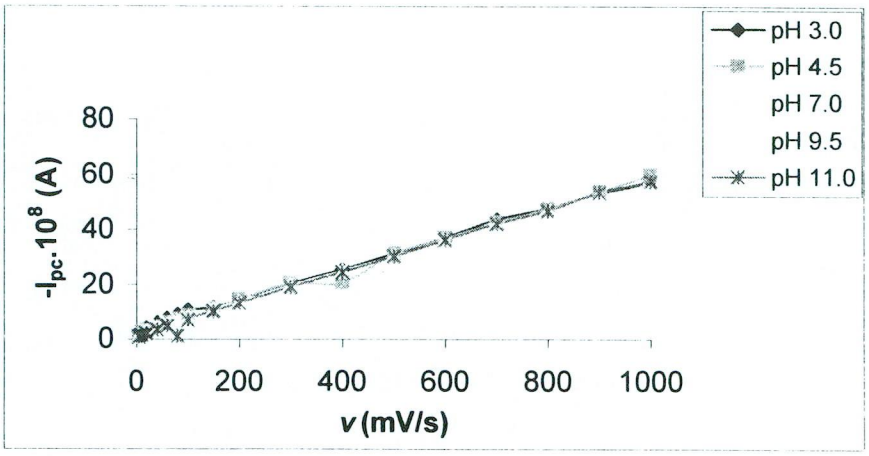
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

5.1. 3-ALLİL-4-HİDROKSİAZOBENZEN

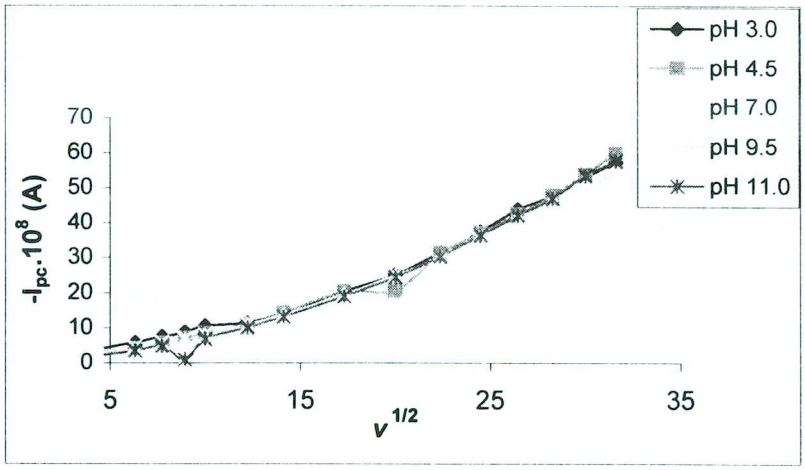
3-allil-4-hidroksiazobenzen'in SWV, DPP, DCP, CV çalışmalarına ait deneysel sonuçlar Bölüm 4.1.'de verilmiştir. SWV, DPP voltamogramlar ve polarogramları incelendiğinde (Şekil 4.1.1. ve 4.1.4.) pH' nın artışıyla pik akımlarında azalma gözlenmektedir. pH: 6,0'dan sonra akım değerleri yaklaşık olarak sabit kalmaktadır. Bu durumdan asidik, nötral ve bazik ortamda elektrot reaksiyon mekanizmasının değiştiği sonucu çıkarılabilir. Benzer durum DCP polarogramlarında da (Şekil 4.1.7.) görülmektedir. Özellikle pH: 4,0-6,0 arasında yaklaşık iki dalganın varlığı gözlenirken, pH>7,0 durumunda akım değerlerinin asidik bölgeye göre yaklaşık yarıya düştüğü görülür. Bu durum αn değerleri ile karşılaştırıldığında (Şekil 4.1.10.) elektrot reaksiyon mekanizmasının değiştiği sonucu ortaya çıkar. CV voltamogramlarında (Şekil 4.1.11.) bu durum daha belirgin olarak görülür. Çünkü asidik ortamda anodik pik görülmemektedir. Bu olay asidik ortamlar için tersinmez elektrot reaksiyon mekanizmasının olduğunu gösterirken, nötral ve bazik ortamlarda ise tersinir bir elektrot reaksiyon mekanizmasının meydana geldiğini belirtir. Bu durum literatür çalışmalarında da görülmektedir (Menek, 1994, 1995, 1996, 1997, 1998, 2003; Issa ve ark., 1973).

İndirgenme potansiyellerinin pH' ya bağlılığı incelendiğinde tüm voltamogram ve polarogramlar için pik potansiyellerinin negatif değerlere kaydığı, değişim hızının ise yaklaşık 0,059'a eşit olduğu görülür (Şekil 4.1.2., 4.1.5., 4.1.8., 4.1.12.). Bu durum indirgenme reaksiyonunun iki elektron ve iki proton katılımı şeklinde olduğunu gösterir. Ayrıca bu DCP ile desteklenir.

Kinetik verilerin elde edilmesi amacıyla tarama hızına bağlı olarak pik potansiyel ve pik akımlarındaki değişimler Tablo 4.1.5.'de verilmiştir. Tablo değerleri incelendiğinde pik potansiyellerinin tarama hızına bağlı olarak negatif değerlere kaydığı görülmekte, bu durum kinetik katkılı bir reaksiyonun meydana geldiğini gösterir. Akım değerleri incelendiğinde tarama hızına bağlı olarak (Şekil 5.1.1.) akımın doğrusal artışı, tarama hızının karekköküne bağlı incelendiğinde (Şekil 5.1.2.) ise akımda doğrusal bir değişimin olmayışı iki kademeli bir reaksiyon meydana geldiğini gösterir.



Şekil 5.1.1. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton Robinson Tamponunda I_{pc}- v grafiği

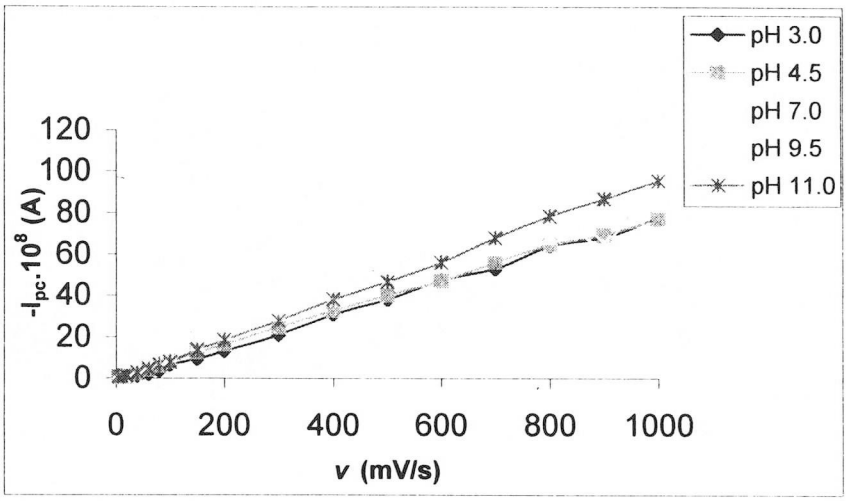


Şekil 5.1.2. 3-allil-4-hidroksiazobenzen'in Britton Robinson Tamponunda I_{pc}- $v^{1/2}$ grafiği

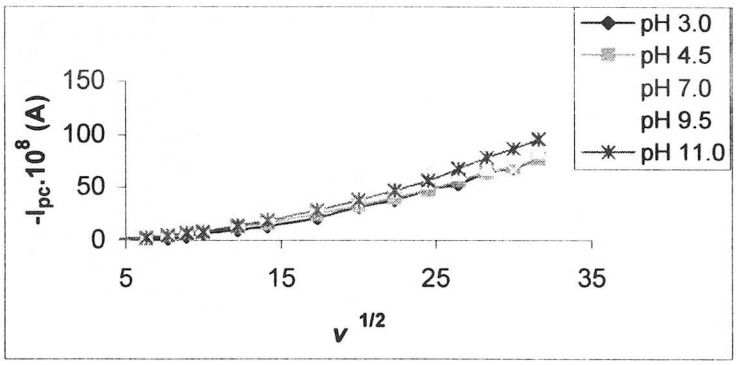
5.2. 3-ALLİL-4-HİDROKSİ-4'- ASETİLAZOBENZEN

3-allil-4-hidroksiazobenzen'de olduğu gibi benzer çalışmalar 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen içinde yapılmıştır. Şekil 4.2.1. ve Şekil 4.2.4. incelendiğinde pik akımlarının SWV voltamogramları için pH'nın artışıyla pH:6,0' ya kadar azaldığı, pH:6,0-9,0 arasında yaklaşık sabit kaldığı daha yüksek pH değerlerine gidildikçe kısmen artış olduğu gözlenmektedir. DPP polarogramlarında ise pik akımları yaklaşık olarak sabit, pH:6,0-9,0 arasında diğer bölgelere göre kısmen daha küçük olduğu görülür. Bu durumun muhtemelen adsorpsiyon etkisinden kaynaklandığı sonucuna varılır. DCP polarogramları incelendiğinde (Şekil 4.1.7.), asidik ve bazik bölgelerde azo grubuna ait tek bir indirgenme dalgası meydana gelir ve bu dalga büyüklüğü tüm pH değerlerinde yaklaşık aynıdır. Asidik bölgede azo grubundan daha negatif potansiyellerde tersinmez bir elektrot reaksiyon meydana geldiği görülür. Çünkü polarogram S eğrisinden oldukça uzaklaşmaktadır. I.dalgaya ait CV voltamogramları incelendiğinde tüm pH değerleri için anodik pikin gözlenmesi tersinir bir elektrot reaksiyonunun meydana geldiğini ifade eder. Özellikle elde edilen bu sonuçlar SWV, DPP, DCP sonuçlarıyla da uyumludur. Tarama hızına bağlı olarak pik akımları ve pik potansiyelleri incelendiğinde (Şekil 4.2.14. ve Tablo 4.2.5.) pik akımlarının tarama hızına bağlılığı 3-allil-4-hidroksiazobenzen ile karşılaştırıldığında değişimin daha az olduğu görülmekte ve bu durum elektrot reaksiyonu tersinirliğinin 3-allil-4-hidroksiazobenzen'e göre daha büyük olduğu sonucunu gösterir. Pik akımları da Bölüm 4.2'de anlatıldığı üzere tarama hızına bağlı olarak artmaktadır. Pik akımın tarama hızının karekköüne bağlılığı ise aşağıda görülmektedir.

pH:2,0-12,0 aralığında pik potansiyellerinin pH'ya bağlılığı incelendiğinde Şekil 4.2.2., 4.2.5., 4.2.8., 4.2.12. ve Tablo 4.2.1.'de görüleceği üzere dE/dpH değişimin yaklaşık olarak 0,059 olduğu ve bu durumun elektrot reaksiyon mekanizmasının hız basamağında iki elektron, iki proton katılması olduğu ve benzer durum αn değerleriyle de Şekil 4.2.10.'da desteklendiği görülmektedir.Yukarıda da ifade edildiği üzere 3-allil-4-hidroksiazobenzen ile karşılaştırıldığında daha tersinir elektrot reaksiyonu olduğu, bu durumun sübstitüent etkisinden kaynaklandığı sonucuna varılabilir.



Şekil 5.2.1. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton Robinson Tamponunda I_{pc}- v grafiği



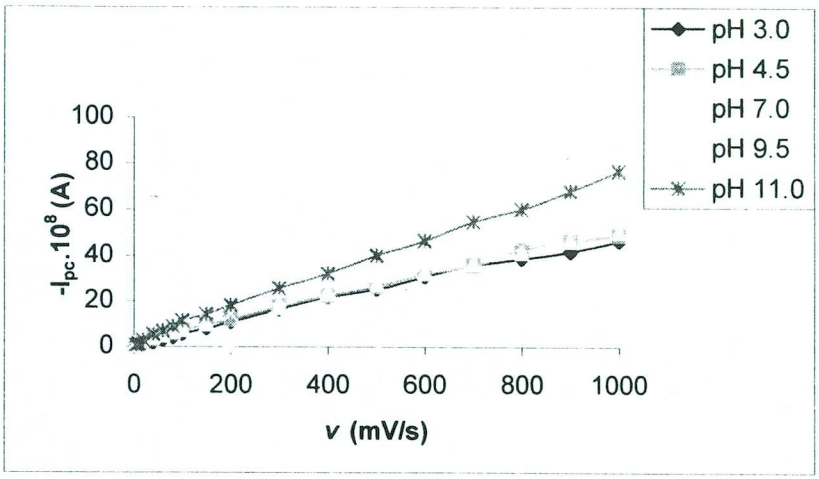
Şekil 5.2.2. 3-allil-4-hidroksi-4'-asetilazobenzen'in Britton Robinson Tamponunda I_{pc}- $v^{1/2}$ grafiği

5.3. 3-ALLİL-4-HİDROKSİ-4'- BROMAZOBENZEN

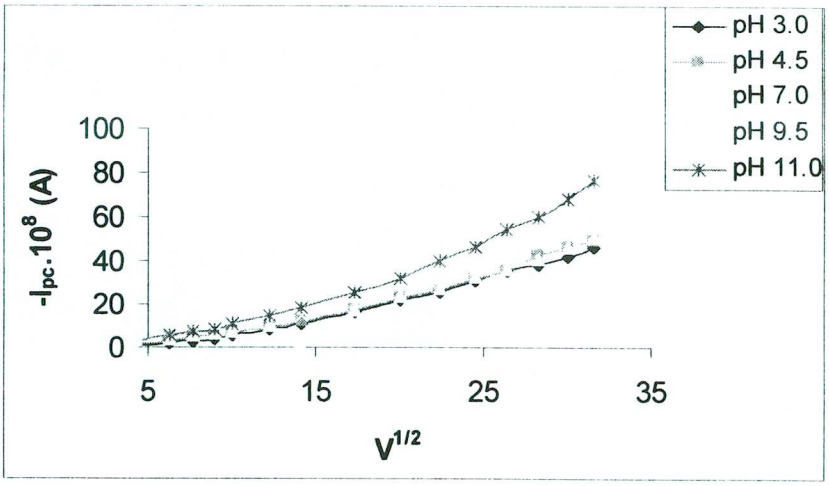
3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen ile ilgili deneysel veriler Bölüm 4.3.'de verilmiştir. SWV voltamogramları incelendiğinde (Şekil 4.3.1.) asidik bölgeden nötral pH'ya doğru gidildikçe pik akımında hızlı bir azalma meydana geldiği, pH: 5,0'den sonra yaklaşık sabit kaldığı gözlenmiştir. DPP polarogramları incelendiğinde, yaklaşık benzer değişim gözlenmekle beraber değişim hızları SWV voltamogramlarından farklıdır. pH:6,0-10,0 aralığında akım sabitlenirken pH<6,0 ve pH>10,0 olan değerlerde pik akımının pH'ya bağlılığı göze çarpar. DCP polarogramları incelendiğinde asidik bölgede iki dalga görülmektedir. pH'nın artışıyla birlikten ikinci dalganın kaybolduğu ve tek bir dalgaya dönüştüğü görülmekle beraber pH'nın artışıyla birlikte tek dalga yüksekliği artmaktadır. SWV ve DPP'de iki dalganın olmayışı uygulanan tekniklerdeki puls bindirmelerine bağlı olarak değişebileceği kanaatine varılmıştır. CV voltamogramları dikkate alındığında (Şekil 4.3.11.) asidik bölgede anodik pik gözlenmezken, pH: 4,5, 7,0, 9,5 değerlerinde anodik pik gözlenmekte özellikle anodik pikte artış olması , indirgenme sonucu oluşan hidrazo formunun kuvvetle adsorbe olduğu sonucunu gösterir. Benzer türdeki çalışmalara literatürde de rastlanmaktadır (Menek, 1994, 1995, 1996, 1997, 1998, 2003; Karaman, 2003; Strandis, 1973). SWV ve DPP'de tek pik elde edilişi özellikle SWV tarama hızının yüksek olması sonucu parçalanma türü bir reaksiyon meydana geldiği düşünülürse bu CV'deki pH:3,0'deki voltamogramla uyumlu olduğunu gösterir. Tarama hızına bağlı olarak pik akım ve potansiyelleri Şekil 4.3.5. ve 4.3.14.' de verilmiştir. Tarama hızına bağlı olarak tüm pH değerlerinde pik akımlarının negatif değerlere kaydığı görülmektedir.

Tarama hızına bağlı olarak pik akımlarının yaklaşık doğrusal olduğu Şekil 5.3.1.'de görülür. Tarama hızının karekökünе karşı çizilen grafikte ise (Şekil 5.3.2.) elektrot reaksiyonunda iki kademeli bir indirgenme meydana geldiği söylenebilir.

Pik potasiyellerinin pH'ya bağlılıkları Şekil 4.3.2., 4.3.5., 4.3.8. ve 4.3.12.'de verilmiştir. Bütün şekillerde indirgenme reaksiyonları pH'ya bağlıdır. Değişim hızlarının ise 0,059 değerine yakın olması elektrot reaksiyonunun daha çok iki elektron ve iki proton katılması şeklinde oluşabileceği kanaatine varılmıştır.



Şekil 5.3.1. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton Robinson Tamponunda I_{pc}- v grafiği



Şekil 5.3.2. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'in Britton Robinson Tamponunda I_{pc}- $v^{1/2}$ grafiği

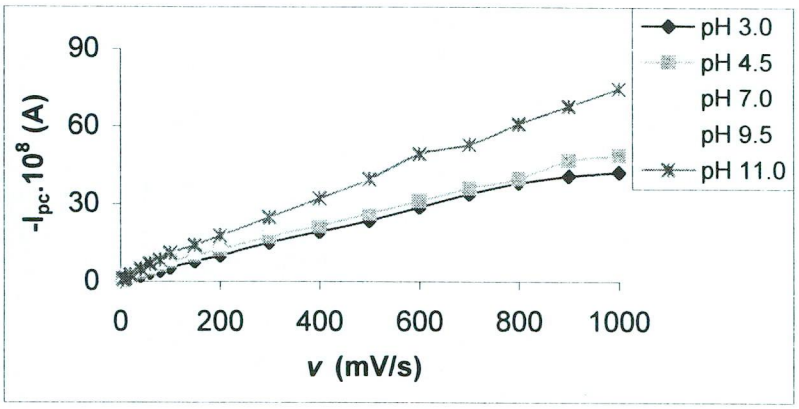
5.4. 3-ALLİL-4-HİDROKSİ-4'- KLORAZOBENZEN

3-allil-4-hidroksi-4'- klorazobenzen'e ait veriler Bölüm 4.4.'de verilmiştir. Şekil 4.4.1.'de SWV voltamogramları incelendiğinde asidik, nötral ve bazik bölgedeki değişim yaklaşık olarak 3-allil-4-hidroksi-4'- bromazobenzen'e benzerken pH>10,5 değerlerde iki pik ve ikinci pikte belirgin bir artış meydana gelmektedir. Benzer durum DPP polarogramlarında da görülür. Fakat SWV'deki kadar değişim hızlı değildir. Fakat bu da 3-allil-4-hidroksi-4'- bromazobenzen'e benzemektedir. SWV'de de olduğu gibi kuvvetli bazik bölgede iki pik görülür.

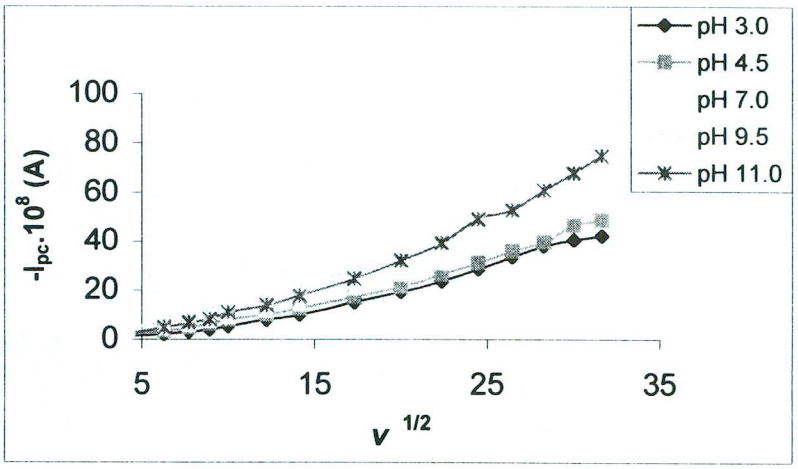
DCP polarogramları ise Şekil 4.4.7'de verilmiştir. Asidik bölgede iki, özellikle ikinci dalganın pH'nın artışıyla yayvanlaştığı daha sonra kaybolduğu ve polarogramın bire indiği görülürken, pH'nın artışı ile polarogramda kısmen yayvanlaşma meydana gelmektedir. Muhtemelen yayvanlaşma SWV, DPP'de elde edilen ikinci pik yada oluşumuna bağlanabilir. 3-allil-4-hidroksi-4'-bromazobenzen'de de görüleceği üzere pik maksimumların görülmesi kuvvetli bir adsopsiyon meydana geldiğini gösterir. CV voltamogramları incelendiğinde (Şekil 4.4.11.) asidik bölgede anodik pik gözlenmektedir. Nötral ve bazik bölgede anodik pik görülmesi, tersinir bir elektrot reaksiyonu meydana geldiğini gösterir. Tarama hızına bağlı olarak pik akımlarında ve pik potansiyellerindeki değişim Şekil 4.4.14. ve Tablo 4.4.5.'de verilmiştir. Asidik bölgede özellikle pH: 3,0' de anodik pik gözlenmezken, pH:4,5' de ise tarama hızının artışıyla anodik pik elde edilmiştir. Anodik piki katodik pike bağımlı olarak incelediğimizde çok küçüktür. Anodik pikin gözlenmesi tarama hızının yüksek olması nedeniyle boyarmadde hidrazo basamağında tamamen parçalanmadan kısmen gözlenebilmektedir. Düşük tarama hızlarında ise gözlenmeyişi ters yöndeki tarama için gerekli olan süreden daha kısa sürede bozunmanın ve parçalanmanın meydana geldiğinin delilidir. Yüksek tarama hızlarında ise nötral pH'da katodik ve anodik pikler yaklaşık birbirine eşit iken daha yüksek pH yani pH: 9,5-11,0' de katodik pikin anodik pikten daha büyük olduğu, bu durum boyarmaddenin parçalanmasına veya azo boyarmaddenin DCP'de ifade edildiği üzere adsorpsiyona bağlanabilir.

Pik potansiyelinin pH'ya bağlılığı dikkate alındığında (Şekil 4.4.2., 4.4.5., 4.4.8. ve 4.4.12.) tüm tekniklerde pik potansiyellerinin pH' nın artışıyla negatif değerlere doğru kaydığı, değişim hızının ise yaklaşık 0,060 civarında olduğu görülür. Tarama hızına

karşı pik akımların grafikleri oluşturulduğunda (Şekil 5.4.1.) yaklaşık doğrusal bir grafik elde edilirken tarama hızının karekökünе karşı pik akımlarının grafikleri oluşturulduğunda (Şekil 5.4.2.) değişimin üssel bir fonksiyon şeklinde olduğu, bu durumu kompleks elektrot reaksiyonuna ya da adsorpsiyon etkisine bağlamak mümkündür. Özellikle DCP polarogramlarında belirgin bir pik maksimumu meydana gelmektedir.



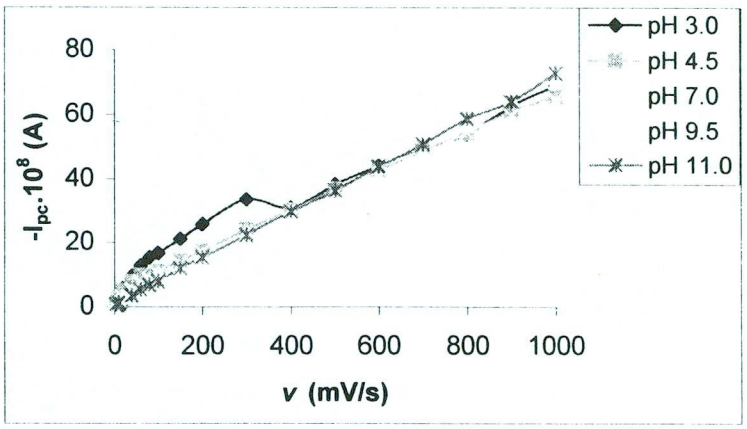
Şekil 5.4.1. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton Robinson Tamponunda I_{pc}- v grafiği



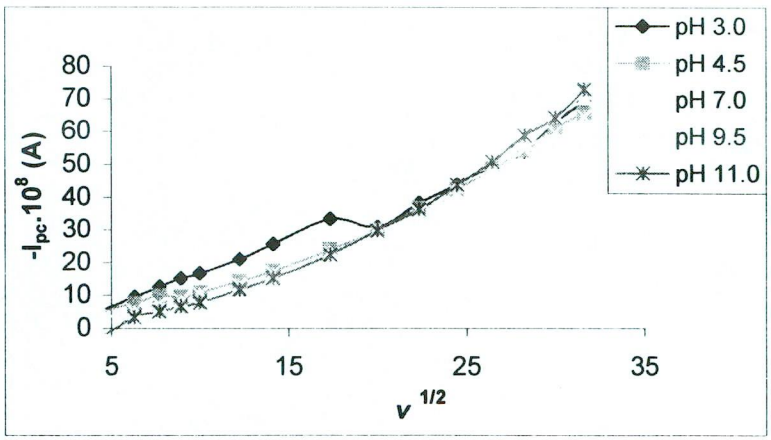
Şekil 5.4.2. 3-allil-4-hidroksi-4'-klorazobenzen'in Britton Robinson Tamponunda I_{pc}- $v^{1/2}$ grafiği

5.5. 3-ALLİL-4-HİDROKSİ-4'-METİLAZOBENZEN

3-allil-4-hidroksi-4'- metilazobenzen'in deneysel verileri Bölüm 4.5.'de verilmiştir. Şekil 4.5.1.'de SWV voltamogramları incelendiğinde pH: 2,0'deki pik, diğerlerine göre daha büyük iken, özellikle pH: 3,0'den sonra pik akımları yaklaşık olarak sabittir. DPP' de ise bu durum Şekil 4.5.4.'de görüleceği üzere pik akımları pH:6,0'dan sonra yaklaşık sabitlenmektedir. DCP polarogramları dikkate alındığında belirgin pik maksimumları gözlenirken, pH: 5,0'den sonra difüzyon akımları yaklaşık sabit olduğu, bu durumunda pH<4,0 değerlerde parçalanma türü bir elektrot reaksiyonu meydana geldiği ifade edilebilir. CV voltamogramlarına bakıldığında (Şekil 4.5.11.) asidik bölgeden bazik bölgeye doğru gidilirken pik akımlarında azalma gözlenirken, özellikle pH:4,5'den sonra yaklaşık olarak sabit kalmaktadır. Anodik pikler incelendiğinde ise pH'nın artışıyla arttığı, ilk gözlenme değeri yaklaşık pH: 4,5 olduğu düşünülürse SWV ve DPP tekniklerindeki elde edilen voltamogram ve polarogramlarla uyumluluk arz eder. Diğer maddelerden farklı olarak anodik pik ile katodik pik oranları daha büyüktür. Bunun metil grubunun elektron pompalayıcı grup olmasından kaynaklanabileceği söylenebilir. CV tekniklerinde özellikle birinci pikten sonra ikinci yayvan bir pikin elde edilmesi parçalanma reaksiyonunun delili sayılabilir. Tarama hızlarına bağlı olarak pik akım ve pik potansiyel değerleri incelendiğinde ise (Şekil 4.5.14., Tablo 4.5.5.) yukarıda ifade edilenlerle uyumluluk gösterir. Özellikle nötral ve bazik ortamlarda yaklaşık katodik pike yakın anodik pik değerleri elde edilirken pH:3,0 ve 4,5'de ise anodik pik elde edilememiştir. Tarama hızına bağlı olarak katodik pik akımları artarken pik potansiyelleri ise daha önceki örneklerde de olduğu gibi negatif değerlere kaymaktadır. Tarama hızı ve tarama hızının kareköküne karşı pik akımlarındaki değişimi gösteren grafikler aşağıda verilmiştir. Grafikler incelendiğinde I $-v$ çizilen grafiği (Şekil 5.5.1.) sabit bir eğim değerine sahip iken, I- $v^{1/2}$ çizilen grafikte ise (Şekil 5.5.2.) bu durum değişmektedir. Bu değişim iki kademeli ya da kompleks elektrot reaksiyonun bir göstergesidir. Pik potansiyellerinin pH'ya bağlılıkları incelendiğinde bütün tekniklerde pik potansiyelleri pH' nın artışıyla negatif değerlere doğru kaymaktadır. Değişim hızları diğer maddelerde olduğu gibi yaklaşık 0,060 civarındadır. Bu özellik yukarıda da ifade edildiği üzere tüm pH değerlerinde proton katılması şeklinde bir elektrot reaksiyonu olduğunu gösterir.



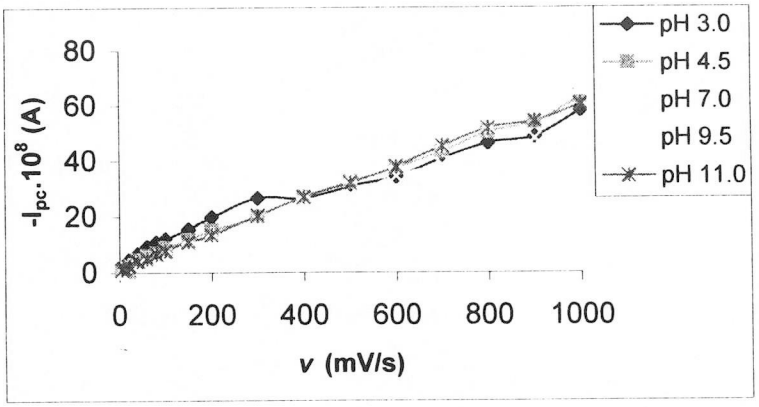
Şekil 5.5.1. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in Britton Robinson Tamponunda I_{pc}- v grafiği



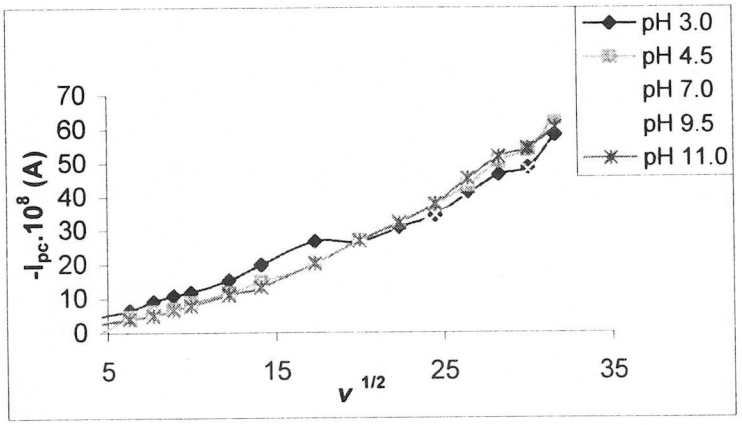
Şekil 5.5.2. 3-allil-4-hidroksi-4'-metilazobenzen'in Britton Robinson Tamponunda I_{pc}- $v^{1/2}$ grafiği

5.6. 3-ALLİL-4-HİDROKSİ-3',4'- DİMETİLAZOBENZEN

Bölüm 4.6.' da 3-allil-4-hidroksi-3',4'- dimetilazobenzen ile ilgili deneysel veriler verilmiştir. Buradaki meydana gelen değişimler 3-allil-4-hidroksi-,4'- metilazobenzen' deki değişimlere benzemekle beraber farklılıklar da vardır. Şekil 4.6.1.'de SWV voltamogramları incelendiğinde pH' nın artışıyla birlikte katodik pik akım değerlerinde asidik bölgede hızlı bir azalma (pH:6,0'ya kadar) olmakta, daha sonra ise sabitlenmektedir. Benzer durum DPP polarogramları (Şekil 4.6.4., Şekil 4.6.6.) içinde geçerlidir. DCP polarogramları incelendiğinde (Şekil 4.6.7.) pH:3,0' den daha küçük değerlerde keskin pik maksimumları olan tek pik elde edilirken pH: 4,0-6,0 aralığında iki dalga ve bu dalgalardan ikincisi gittikçe yayvanlaşan ve daha sonra ise kaybolan şeklinde gösterir. Yayvanlaşma tersinmez bir elektrot reaksiyonuna karşılık gelir. Daha yüksek pH değerlerinde ise I_d değerleri (Şekil 4.6.9.) SWV ve DPP' de olduğu gibi sabitlenir. Şekil 4.6.11.' de CV voltamogramları incelendiğinde asidik bölgede anodik pik gözlenmezken, nötral ve bazik bölgelerde anodik pik, çalışılan diğer boyarmaddelerle karşılaştırıldığında daha küçük değerlere sahip olduğu görülür. Bu durumun moleküle bağlı iki metil grubundan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Tarama hızına bağlı olarak elde edilen voltamogramlar irdelendiğinde (Şekil 4.6.14.) asidik bölgede iki katodik pik elde edilirken yüksek pH'larda ise tek katodik pik ve katodik pike göre küçük anodik pik gözlenmektedir. Tarama hızına bağlı olarak katodik pik potansiyelleri diğer maddelerde olduğu gibi negatif değerlere kaymaktadır. Pik akımları da artmaktadır. Pik potansiyelinin pH'ya bağlı değişimi incelendiğinde ise diğer azo boyarmaddelerinde olduğu gibi negatif değerlere kaydığı yani reaksiyon hız belirleyen basamağında proton katılması olduğu sonucuna varılmaktadır. Değişim hızları şekilleri incelendiğinde (Şekil 4.6.2., 4.6.5., 4.6.8., 4.6.12.) değişimin 0,060 civarında olduğu görülür. Özellikle pH: 6,0 civarında kısmi bir kırınım meydana geldiği dikkate alınacak olursa asidik ve bazik bölgede protonlanma hızlarının veya protonlanmanın ortamın pH'sına bağlı olduğu sonucu çıkartılır. Pik akımlarının tarama hızına ve tarama hızının karekköküne karşı çizilen grafikleri aşağıda verilmiştir. Bu grafiklerde diğer maddelerle benzer bir değişim yani tarama hızına bağlı olarak (şekil 5.6.1.) doğrusal bir oluşum, tarama hızının karekköküne bağlı olarak (Şekil 5.6.2.) üssel değişim görülmektedir. Bu değişim kademeli bir elektrot reaksiyonu veya adsorpsiyon etkisine bağlı olabilir.



Şekil 5.6.1. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton Robinson Tamponunda I_{pc}- v grafiği



Şekil 5.6.2. 3-allil-4-hidroksi-3',4'-dimetilazobenzen'in Britton Robinson Tamponunda I_{pc}- $v^{1/2}$ grafiği

5.7. SÜBSTİTÜENT ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Sübstitüe azobenzenlerin elektrokimyası temel olarak sübstitüentlerin elektron çekici ya da elektron verici gruplar olduğu zaman azo bileşikleri için Bölüm 2.3' de verilmişti.

Sübstitüe azobenzenlerdeki azo grubunun elektrokimyasal indirgenme sonucu sübstitüent etkisi yarı dalga potansiyelinde kaymalara neden olur. Aynı zamanda elektrokimyasal reaksiyonun mekanizmasını da etkiler. Elde edilen verilerden hareketle, benzer türden elektrokimyasal reaksiyon mekanizmasının meydana geldiği sonucuna varılmıştır.

Azo bileşikleri üzerine yapılan çalışmalarda, orto pozisyonundaki sübstitüentler haricinde, hammet sabitleri ile yarı dalga potansiyelleri arasında doğrusal bir ilişki olduğu gözlenmiştir. Hammet sabitlerinin yarı dalga potansiyelindeki kaymaya etkisi:

$$\Delta E_{1/2} = P + M + S$$

eşitliği ile verilir. $E_{1/2}$ yarı dalga potansiyelindeki kayma, P polarlık etkisi, M mezomerik etki ve S sterik etkiyi göstermektedir. Sübstitüentlerin türüne ve pozisyonuna bağlı olarak yukarıdaki eşitlik;

$$\Delta E_{1/2} = P$$

$$\Delta E_{1/2} = P + S$$

$$\Delta E_{1/2} = P + M$$

şeklinde yazılabilir. Polar sübstitüent etkisi,

$$P = \rho_R \sigma_R$$

şeklinde verilir. ρ_R reaksiyon sabiti olarak adlandırılır ve sübstitüentin türüne bağlıdır. σ_R polarlık indüktif etki olup sadece sübstiüentin türüne bağlı olup elektroaktif gruptan bağımsızdır.

Yukarıdaki eşitlikte, σ_R terimi Hammet sabiti adını alır. Sübstitüentler için Hammet sabitleri tablolar halinde verilmiştir. Mezomerik etkinin belirlenmesi için Hammet sabitlerinin yarı dalga potansiyeli ile doğrusal ilişkiden sapması olarak verilir. Eğer molekülde sterik etki yapacak şekilde sübstitüent varsa sterik etki, mezomerik etkide olduğu gibi verilebilir. Eğer molekülde birkaç tane sübstitüent varsa,

$$P = \Sigma \rho_R \sigma_R$$

$$\Delta E_{1/2} = \Sigma P$$

şeklinde bir eşitlikle verilir.

Sübstitüentin etkisine bağımlı olarak incelenen aromatik azo bileşikleri için yarı dalga potansiyelleri ile Hammet sabitleri arasında doğrusal ilişkinin olduğu bulunmuş, fakat orto pozisyonunda bulunan azo bileşikleri için yarı dalga potansiyeli ile Hammet sabitleri arasında sterik etkiden dolayı doğrusal bir ilişkinin olmadığı gözlenmiştir (Zuman, 1965; Menek, 1994).

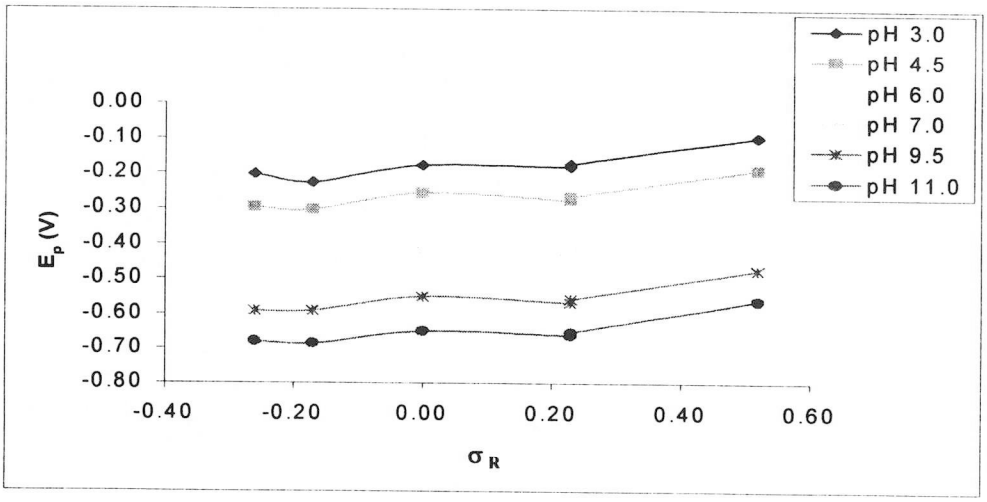
Pik potansiyellerinin pH' ya ve hammet sabitlerine bağımlılığı Tablo 5.7.2 ve Şekil 5.7.1'de verilmiştir. Elde edilen verilerin literatürle uyumlu olduğu görülmüştür (Menek,1994; Zuman, 1965; Thomas, 1975).

Tablo 5.7.1. Çalışılan azo boyarmaddelerin tüm tekniklerdeki E_p-pH grafiklerinin eğim değerleri

Azo Boyarmaddeler	SWV	DPP	DCP	CV
Anamadde	-0,060	-0,065	-0,061	-0,063
4-asetil-anamadde	-0,058	-0,061	-0,058	-0,060
4-brom-anamadde	-0,060	-0,064	-0,060	-0,063
4-klor-anamadde	-0,061	-0,065	-0,060	-0,063
4-metil-anamadde	-0,060	-0,063	-0,063	-0,063
3, 4-dimetil-anamadde	-0,060	-0,064	-0,061	-0,062

Tablo 5.7.2. Pik potansiyellerinin pH ve Hammet Sabitlerine bağımlılığı

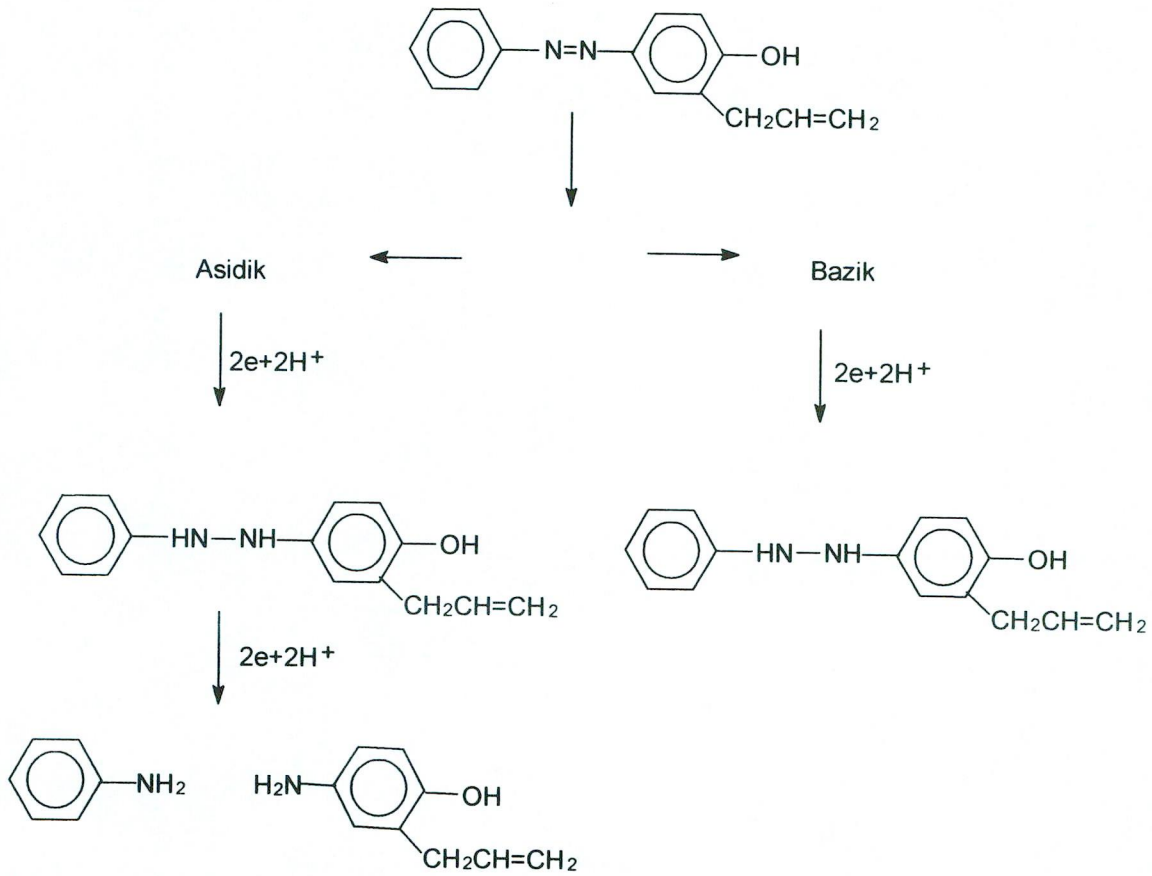
	σ_R	3,0	4,5	6,0	7,0	9,5	11,0
Anamadde	0,000	-0,178	-0,257	-0,356	-0,420	-0,551	-0,650
4-asetil-anamadde	0,520	-0,098	-0,190	-0,277	-0,329	-0,476	-0,563
4-brom-anamadde	0,230	-0,175	-0,267	-0,370	-0,432	-0,559	-0,655
4-klor-anamadde	0,230	-0,183	-0,277	-0,370	-0,429	-0,568	-0,663
4-metil-anamadde	-0,170	-0,227	-0,305	-0,396	-0,466	-0,593	-0,686
3,4-dimetil-anamadde	-0,260	-0,203	-0,297	-0,400	-0,466	-0,593	-0,680



Şekil 5.7.1. Çalışılan azo boyarmaddelerin pik potansiyellerinin sigma (σ_R)'ya bağlı olarak değişimi

Polarografik ve voltametrik veriler (SWV, DPP, DCP ve CV) bir bütünlük içerisinde değerlendirildiğinde aşağıdaki elektrot reaksiyon mekanizması önerilebilir. Bu sonuçlar literatür çalışmalarıyla da uyumludur (Thomas, 1975; Menek,1994; Connant ve Pratt, 1926; Menek ve Topçu, 2003; Menek ve ark., 1999).

Tüm teknikler birlikte değerlendirildiğinde, çalışılan azo boyarmaddeleri için aşağıdaki reaksiyon mekanizması önerilmiştir.



6. KAYNAKLAR

Abu-Zuhri, A.Z. and Israel, V. 1986. Analytical Letters, 19, 345-352.

Barek, J., Berka, A., ve Zima, J., 1985. Collect.Czech.Chem.Commun, 50, 1819-1827.

Bard, A.J., Faulkner, L.R., 1980. Electrochemical Methods. John Wiley and Sons Inc. Canada.

Bond, A.M. ve Conteeford, D.R., 1972. Analytical Chemistry 44,4,721-731.

Carruthers, C., 1976. Anal. Chim. Acta, 86, 273-276.

Crow, D.R., 1969. Polarography of Metal Complexes, Academic Press London.

Florence, T.M., 1962. Analytical Chemistry, 34, 4, 469-499.

Florence, T.M. and Belew, W.L., 1969. J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochemistry, 21, 157-167.

Florence, T.M., 1965a. Aust. J. Chem., 18, 609-618.

Florence, T.M., 1965b. Aust. J. Chem., 18(5), 619-625.

Florence, T.M., Miller, F.J., Zittel, H.E., 1966. Analytical Chemistry, 38, 8, 1065-1067.

Fogg, A.G., Summan, A.M., 1983. Analyst, 108, 690-700.

Fogg, A.G., Barros, A.A., Cabral, J., 1986. Analyst, 3, 831-835.

Greef, R. ve ark., 1985. Instrumental Methods in Electrochemistry. New York.

Goyal, R.N., Jain, R., Rani, S., 1981. Electrochimica Acta, 26, 11, 1519-1523.

Goyal, R.G., Srivostavo, A. K., 1993. Bull. Chem. Soc., Japan, 66, 205-211.

Hart, J.P., Smyth, W.F., 1980. The Analyst, 105, 929-938.

Issa, I.M., Issa, R.M., Temerk, Y.M. and Mahmoud, M.R., 1973. Electrochimica Acta, 18, 139-144.

Koryta,J., 1990. J. Electroanal. Chem. 296,293-297.

Laitinen, H.A., Kneip, T.J., 1956. J. Amer. Chem. Soc. 78, 736-741.

Malik, W. U., Goyal, R.G., Jain, R., 1978. J.Electroanalytical Chemistry, 87, 129-135.

Meites, L. 1965. Polarographic Techniques. John Wiley&Sons London.

Menek, N. and Çakır, O., 1993. Portugaliae Electrochimica Acta, Vol:11, 175-183.

Menek, N., 1994. Bazı Azo Boyarmaddelerin Polarografik ve Voltametrik Davranışlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

Menek, N. and Çakır, O., 1995. Turkish Journal of Chemistry, 19, 135-141.

Menek, N., Çakır, O., and Kocaokutgen, H., 1996. Mikrochimica Acta, 122, 203-207.

Menek, N. and Erdem, E., 1997. Chimica Acta Turcica, 25, 155-157.

Menek, N., 1998. Analytical Letters, 31, 2, 275-282.

Menek, N. and Şaşmaz, S., 1998. Chimica Acta Turcica, Vol:26, No: 1, 17-21.

Menek, N. and Topçu, S., 2003. Bulletin of Electrochemistry , 19, (3) , 133-137.

Menek, N. and Karaman, Y., 2004. Bulletin of Electrochemistry.

Mosttragoastino, M. ve ark., 1968. Electrochemica Acta 13, 721-749.

Nişli, G., 1982. Polarografi, Ege Ünv. Yay., İzmir.

Nicholson, R. S. ve Shain, J., 1965. Analytical Chemistry. 37, 2, 178-190.

Nygrad, B. 1966. Ed: G.J.,HILLS., 2, Mac Millan, London, p. 835-846.

Pamela, G.M. ve ark., 1972. Analytical Chemistry, 44, 737-745.

Patai, S., 1975. The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups, Vol. 1. John Wiley&Sons London.

Riley, T., Watson, A., 1987. Polarography And Other Voltammetric Methods. John Wiley And Sons London.

Saka, A.B. ve ark., 1978. J.Electroanal.Chem., 90, 261-270.

S. Shibata, 1972. "Chelates in Analytical Chemistry", Ed. H. Flaschka and A.J. Barnard Jr., Marcel Dekker: New york, Vol. IV.

Strandis, J.P., Glezer, V.T., 1973. Encylopedia of Electrochemistry of Elements. Ed.A.J.Bard, XIV, Marcel Dekker Inc.New York.

Thomas, F.G., Boto, K.G.,1975. in: The Chemistry of Hydrazo, azoxy and Azo Compounds (S.Patai Ed.), Chichester.

Turner, J.A. ve ark., 1977. Analytical Chemistry. 37, 2, 178-190.

Turgut, G, 2004. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Uçar, M., Aksu, M.L., Solak, A.O. and Menek, N., 2002. Bulletin of Electrochemistry, 18, (5), 223-230,

Uçar, M., Solak, A.O. and Menek, N., 2002. Analytical Sciences, 18, 997-1002.

Üneri, S., 1979. Elektrokimya. Ankara Ünv., Fen Fak. Yay., Ankara.

Zuman, P. and Perrin, C.L., 1969. Organic Polarography. John Wiley&Sons New York.

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Samsun'da doğdum. Lisans öğrenimimi Ondokuz Mayıs Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği bölümünde tamamladım. 2001 yılında Ondokuz Mayıs Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa başladım. 2002 yılında öğretmenliğe atandım. Halen Konya Akşehir Karabulut İlköğretim Okulunda Fen Bilgisi Öğretmeni olarak görev yapmaktayım.