



**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



KİMYA ANABİLİM DALI

**TEK AZO GRUPLU 1,1'-(AZODİKARBONİL) DİPİPERİDİN,
AZODİKARBOKSİLİK DİMORFOLİT VE 4-(4-DİETİLAMİNOFENİL AZO) 1-(4-
NİTROBENZİL) PİRİDİNYUM BROMÜR'ÜN SULU VE SUSUZ
ORTAMLARDAKİ ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Neslihan ÖZDEMİR TANJU

(09210540)

Tezin Savunma Tarihi : 12.07.2017

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ender BİÇER

Bu Doktora Tez Çalışması Ondokuz Mayıs Üniversitesi PYO.FEN.1904.12.016'nolu Proje ile Desteklenmiştir.

TEZ ONAYI

Neslihan ÖZDEMİR TANJU tarafından hazırlanan “TEK AZO GRUPLU 1,1'-(AZODİKARBONİL) DİPİPERİDİN, AZODİKARBOKSİLİK DİMORFOLİT VE 4-(4-DİETİLAMİNOFENİL AZO) 1-(4-NİTROBENZİL) PİRİDİNYUM BROMÜR'ÜN SULU VE SUSUZ ORTAMLARDAKİ ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ” adlı tez çalışması 12/07/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman Prof. Dr. Ender BİÇER
Kimya Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri

Başkan Prof. Dr. Beytullah AFŞİN
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Kimya Anabilim Dalı

Üye Prof. Dr. Ender BİÇER
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Kimya Anabilim Dalı

Üye Doç. Dr. Nursel ACAR SELÇUKİ
Ege Üniversitesi
Kimya Anabilim Dalı

Üye Doç. Dr. Mustafa UÇAR
Afyon Kocatepe Üniversitesi
Kimya Anabilim Dalı

Üye Yrd. Doç. Dr. Necmi DEGE
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fizik Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım. .../.../2017

Prof. Dr. Bahtiyar ÖZTÜRK

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

07/08/2017

Neslihan ÖZDEMİR TANJU

ÖZET

Doktora Tezi

TEK AZO GRUPLU 1,1'-(AZODİKARBONİL) DİPİPERİDİN, AZODİKARBOKSİLİK DİMORFOLİT VE 4-(4-DİETİLAMİNOFENİL AZO) 1-(4 NİTROBENZİL) PİRİDİNYUM BROMÜR'ÜN SULU VE SUSUZ ORTAMLARDAKİ ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Neslihan ÖZDEMİR TANJU

Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ender BİÇER

Bu tez çalışmasında tek azo grubu ihtiva eden 1,1'-(Azodikarbonil)dipiperidin (ADP), Azodikarboksilik dimorfolit (ADM) ve 4-(4-Dietilaminofenilazo)1-(4-nitrobenzil)pidinyum bromür (DPB) bileşiklerinin sulu ve susuz ortamlarda voltametrik ve polarografik davranışları incelenmiştir. DPB elektroaktif azo grubunun yanı sıra nitro grubu da içermektedir.

Sulu ortamda geniş bir pH aralığında bu bileşiklerin elektrokimyasal davranışlarını incelemek için Britton-Robinson tamponu (pH 2,0 – 12,0) destek elektrolit olarak kullanılmıştır. Voltametrik çalışmalar için kare dalga voltametri (KDV) ve dönüşümlü voltametri (DV) teknikleri, polarografik çalışmalar için diferansiyel puls polarografisi (DPP) ve akım-örnekli doğru akım polarografisi (DAP) teknikleri kullanılmıştır.

ADP ve ADM'de azo grubunun indirgenme pik veya yarı-dalga potansiyelinin artan pH değeri ile daha negatif değerlere doğru kaydığı belirlenmiştir. Bu durum indirgenme reaksiyonunun hız belirleyen basamağında H^+ iyonlarının rol oynadığını göstermiştir. Hatta artan pH değeri ile H^+ iyonları derişiminin azalmasından dolayı indirgenme reaksiyonu güçleşmiştir. Bu nedenle indirgenmenin gerçekleşmesi için daha fazla enerji (yani uygulanan potansiyelin artması) gerekmiştir. DPB'de ise azo ve nitro gruplarının aynı potansiyel değerinde indirgendikleri belirlenmiştir. ADM ve ADP'ye benzer olarak bu grupların indirgenme reaksiyonuna ait pik veya yarı-dalga potansiyellerinin (E_p veya $E_{1/2}$) de artan pH ile daha negatif potansiyellere doğru kaydığı gözlenmiştir. Bu azo bileşiklerinin indirgenme reaksiyonlarının tersinir olup olmadığı ise dönüşümlü voltametri tekniği ile pH 2,0 – 12,0 aralığında incelenmiştir. Pik potansiyeli (E_p) veya pik akımı (I_p) üzerine frekans (f) etkisi KDV ile ve akım fonksiyonu ($I_p / v^{1/2}$) üzerine tarama hızı (v)'nın etkileri ise DV ile incelenerek bileşiklerin indirgenme mekanizmaları tahmin edilmeye çalışılmıştır. E_p -pH veya $E_{1/2}$ -pH grafiklerinin eğim değerlerinden $p/\alpha n$ değerleri (p : proton sayısı, α : elektron transfer katsayısı ve n : aktarılan elektron sayısı) belirlenmiştir. αn değerleri ise voltametrik olarak yarı-pik genişliği ($W_{1/2} = (62,4 / \alpha n) \text{ mV}$) ile pik ve yarı-pik potansiyeli arasındaki fark ($E_p - E_{p/2} = (48 / \alpha n) \text{ mV}$) eşitliklerinden, polarografik olarak ise DAP sinyalleri kullanılarak $\log [I / (I_d - I)]$ 'ye karşı E_u grafiğinin eğiminden faydalanılarak bulunmuştur. Böylece hız belirleyen basamakta αn ve p değerlerinin sırasıyla 0,72-1,76 ve 0,29-1,42 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre mevcut azo bileşiklerinin sulu ortamda elektrot reaksiyon mekanizmaları önerilmiştir.

Susuz ortam çalışmaları için çözücü olarak asetonitril (ACN) ve dimetilsülfoksit (DMSO), destek elektrolit olarak tetrabutyl amonyum tetrafluoroborat (TBATFB) kullanılmıştır. Susuz ortamda azo grubunun sulu ortama göre oldukça negatif potansiyellerde indirgendiği belirlenmiştir. Susuz ortamlardaki indirgenmeye ait αn değerleri ise DAP

teknikinden elde edilen sigmoidal sinyallerin analizinden ($\log [I / (I_d - I)]$ 'ye karşı E_u grafiğinin eğiminden) hesaplanmıştır. Susuz ortamlarda bu maddelere ait α_n değerleri 0,37-1,07 aralığında bulunmuştur. Elde edilen bulgular esas alınarak incelenilen azo boyar maddelerin susuz ortamda indirgenme reaksiyon mekanizmaları önerilmiştir.

Anahtar kelimeler: Azo boyar maddeler, sulu ve susuz ortamlar, indirgenme olayları, elektrot reaksiyon mekanizmaları, voltametri, polarografi.

ABSTRACT

Doctoral Dissertation

AN INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIOURS OF 1,1'-(AZODICARBONYL) DIPIPERIDINE, AZODICARBOXYLIC DIMORPHOLIDE AND 4-(4-DIETHYLAMINOPHENYLAZO) 1-(4-NITROBENZYL) PYRIDINIUM BROMIDE CONTAINING SINGLE AZO GROUP IN AQUEOUS AND NON-AQUEOUS SOLUTIONS

Neslihan ÖZDEMİR TANJU

Ondokuz Mayıs University
Graduate School of Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ender BİÇER

In this thesis, voltammetric and polarographic behaviours of 1,1'-(Azodicarbonyl) dipiperidine (ADP), Azodicarboxylic dimorpholide (ADM) and 4-(4-Diethylaminophenylazo) 1-(4-nitrobenzyl) pyridinium bromide (DPB) which include mono-azo group were investigated in aqueous and non-aqueous media. The DPB contains a nitro group as well as an electroactive azo group.

Britton-Robinson buffer (pH 2.0 - 12.0) was used as supporting electrolyte to study the electrochemical behaviour of these compounds at a wide pH range in aqueous medium. Square-wave voltammetry (SWV) and cyclic voltammetry (CV) techniques were used in the voltammetric experiments. Differential pulse polarography (DPP) and sampled-DC polarography (DCP) techniques were used for the polarographic studies.

With increasing pH value, the reduction peak or half-wave potential of the azo group of ADP and ADM was found to be shifted to the more negative values. This case demonstrates that H^+ ions play a role in the rate determining step of the reduction reaction. In fact, the reduction reaction became more difficult due to the decreasing concentration of H^+ ions with increasing pH value. Therefore, the more energy (i.e., increased potential) for the reduction process was required. It was determined that both azo and nitro groups of DPB were reduced at the same potential value. Similar to ADM and ADP, the reduction peak or half-wave potentials (E_p or $E_{1/2}$) of these groups shifted to more negative potentials with increasing pH. The reversibility or irreversibility of reduction reactions for these azo compounds is investigated by means of cyclic voltammetry technique at the pH range between 2.0 and 12.0. The effect of frequency (f) on peak potential (E_p) or peak current (I_p) was studied by SWV and the effect of the scanning speed (v) on the current function ($I_p/v^{1/2}$) is examined with CV, then it was possible to estimate the kind of mechanism of the reductions. $p/\alpha n$ values (where p : number of protons, α : electron transfer coefficient and n : number of electrons transferred) were determined from the slopes of E_p -pH or $E_{1/2}$ -pH graphs. The αn values are determined by the voltammetric equations on the half-peak width ($W_{1/2} = (62.4 / \alpha n)$ mV) and the difference between the peak and the half-peak potential ($E_p - E_{p/2} = (48 / \alpha_C n_a)$ mV). From the DCP signals, αn values are also found polarographically by using the slope of the graph of E_{ap} against the $\log [I / (I_d - I)]$. Thus, in the rate determining step, the ranges of αn and p values are determined as 0.72 - 1.76 and 0.29 - 1.42, respectively. By using the experimental results, the appropriate electrode reaction mechanisms of these azo compounds in aqueous medium were proposed.

For non-aqueous studies, acetonitrile (ACN) and dimethylsulfoxide (DMSO) were used as solvents. In addition, tetrabutyl ammonium tetrafluoroborate (TBATFB) was used as a supporting electrolyte. The reduction potential of azo group in non-aqueous media had rather negative values comparing to the aqueous medium. The αn values for the reduction

reactions in non-aqueous media were only calculated from the analysis of sigmoidal signals obtained from the DCP technique (from the slope of the plot of E_{ap} versus $\log [I / (I_d - I)]$). It was determined that the αn values belonging to these compounds vary in the range of 0.37 - 1.07 in non-aqueous environments. Based on the obtained data, the reduction reaction mechanisms of azo compounds investigated are also proposed in non-aqueous media.

Keywords: azo dyes, aqueous and non-aqueous media, reduction processes, electrode reaction mechanisms, voltammetry, polarography.

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Doktora eğitimime başladığım andan itibaren, çalışmalarımın her kademesinde, her zaman bana vakit ayıran, bilgi ve tecrübelerini sunan, bilimsel olaylara farklı açılardan bakabilmeyi öğreten, zorlandığım her noktada yardımcı olan değerli hocam ve danışmanım, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Ender BİÇER'e,

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizikokimya Anabilim Dalının değerli öğretim üyeleri Prof. Dr. Beytullah AFŞİN, Prof. Dr. Ayşen AĞAR ve Doç. Dr. Emine COŞKUN'a,

Gerek ders aşamasında gerekse laboratuvar çalışmalarında yardımını esirgemeyen çok değerli arkadaşım Dr. Cabir ARAT'a,

Tezimle ilgili fikir aldığım ve beni destekleyen Dr. Okan UÇARLI ve tezi yazarken desteğini gördüğüm yüksek lisans öğrencisi Bahri DAĞDEVİREN ve kardeşim Kürşat KAVAK'a,

Ne zaman sıkıntıya düşsem pozitif enerjisiyle bana güç veren benim için çok değerli Doç. Dr. Mehmet Lütfi YOLA'ya,

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, varlıklarını her zaman yanımda hissettiğim babam Özgür ÖZDEMİR, rahmetli annem Nafidar ÖZDEMİR ve babaannem Havva ÖZDEMİR'e

Hayatımın diğer alanlarında olduğu gibi akademik çalışmalarında da manevi desteği ve fedakarlığı ile her zaman yanımda olan eşim Dr. Vasfi TANJU'ya en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Temmuz 2017, Samsun

Neslihan ÖZDEMİR TANJU

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	v
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Azo Boyarmaddelerin Önemi.....	1
1.1.1. Azo bileşiklerinin elektrokimyası.....	1
1.1.2. Nitro bileşiklerinin elektrokimyası.....	4
1.2. Tezin Amacı	7
1.3. Çalışmalarda Kullanılan Azo Boyarmaddeler	8
2. GENEL BİLGİLER.....	9
2.1. Voltametik ve Polarografik Yöntemler.....	9
2.2. Hücre Elemanları.....	9
2.3. Damlayan Cıva Elektrodu	10
2.4. Referans Elektrot.....	11
2.5. Yardımcı Elektrot	11
2.6. Destek Elektrolit.....	11
2.7. Elektrot Reaksiyonları ve Hücre Kimyası	12
2.8. Elektrot Reaksiyonlarının Tabiatı.....	14
2.9. Kütle Transferi	15
2.10. Elektron Transferi.....	16
2.11. Susuz Ortam Çalışmalarında Kullanılan Çözücüler.....	18
2.12. Susuz Ortamdaki Redoks Reaksiyonları	18
2.13. Çözeltide Çözünmüş Oksijen ve Uzaklaştırılması	19
2.14. Voltametik ve Polarografik Teknikler	19
2.14.1. Kare dalga voltametrisi (KDV)	19
2.14.2. Dönüşümlü voltametri (DV).....	23
2.14.3. DV ile elektrot mekanizmasının incelenmesi.....	29
2.14.4. Bazı reaksiyon mekanizmaları:	29
2.14.5. Diferansiyel puls polarografisi (DPP)	30
2.15. Kaynak Araştırması.....	33
3. MATERYAL VE YÖNTEM	61
3.1. Materyal	61

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	61
3.1.2. Kullanılan cihazlar	61
3.2. Yöntemler	63
3.2.1. Voltametrik ve polarografik çalışmalar	63
3.2.1.1. Sulu ortamdaki çalışmalar.....	63
3.2.1.2. Susuz ortamdaki çalışmalar.....	63
3.2.1.3. Uygulanan polarografik ve voltametrik tekniklerde deneysel büyüklükler	64
4. DENEYSEL BULGULAR	65
4.1. ADP'nin Sulu Ortamdaki Voltametrik ve Polarografik Davranışlarının İncelenmesi	65
4.1.1. ADP'nin KDV davranışının incelenmesi.....	65
4.1.2. ADP'nin 2. katodik sinyalinin voltametrik incelemesi	70
4.1.3. ADP'nin DV davranışının incelenmesi.....	73
4.1.4. ADP'nin DPP davranışının incelenmesi	78
4.1.5. ADP'nin DAP davranışının incelenmesi	80
4.2. ADM'nin Sulu Ortamdaki Voltametrik ve Polarografik Davranışlarının İncelenmesi	82
4.2.1. ADM'nin KDV davranışının incelenmesi	82
4.2.2. ADM'nin DV davranışının incelenmesi	88
4.2.3. ADM'nin DPP davranışının incelenmesi.....	94
4.2.4. ADM'nin DAP davranışının incelenmesi	96
4.3. DPB'nin Sulu Ortamdaki Voltametrik ve Polarografik Davranışlarının İncelenmesi.	99
4.3.1. DPB'nin KDV davranışının incelenmesi	99
4.3.2. DPB'nin DV davranışının incelenmesi.....	105
4.3.3. DPB'nin DPP davranışının incelenmesi	112
4.3.4. DPB'nin DAP davranışının incelenmesi.....	114
4.4. ADP'nin Susuz Ortamdaki Voltametrik ve Polarografik Davranışlarının İncelenmesi	115
4.4.1. ADP'nin KDV davranışının incelenmesi.....	116
4.4.2. ADP'nin DV davranışının incelenmesi.....	118
4.4.3. ADP'nin DPP davranışının incelenmesi	120
4.4.4. ADP'nin DAP davranışının incelenmesi	121
4.5. ADM'nin Susuz Ortamdaki Voltametrik ve Polarografik Davranışlarının İncelenmesi	122
4.5.1. ADM'nin KDV davranışının incelenmesi	122
4.5.2. ADM'nin DV davranışının incelenmesi	125

4.5.3. ADM'nin DPP davranışının incelenmesi	129
4.5.4. ADM'nin DAP davranışının incelenmesi	130
4.6. DPB'nin Susuz Ortamdaki Voltametik ve Polarografik Davranışlarının İncelenmesi	131
4.6.1. DPB'nin KDV davranışının incelenmesi	131
4.6.2. DPB'nin DV davranışının incelenmesi	134
4.6.3. DPB'nin DPP davranışının incelenmesi.....	136
4.6.4. DPB'nin DAP davranışının incelenmesi	137
5. TARTIŞMA VE YORUM	139
5.1. ADP'nin, Sulu Ortamdaki Voltametik ve Polarografik Davranışlarının İncelenmesi	139
5.1.1. ADP'nin KDV çalışmaları	139
5.1.1.1. ADP'nin 1. katodik sinyalinin voltametik incelemesi.....	139
5.1.1.2. ADP'nin 2. katodik sinyalinin voltametik incelemesi.....	140
5.1.2. ADP'nin DV çalışmaları	140
5.2. ADP'nin Polarografik Davranışının İncelenmesi.....	142
5.2.1. ADP'nin DPP çalışmaları.....	142
5.2.2. ADP'nin DAP çalışmaları	142
5.3. ADM'nin Voltametik Davranışının İncelenmesi	144
5.3.1. ADM'nin KDV çalışmaları	144
5.3.2. ADM'nin DV çalışmaları	145
5.4. ADM'nin Polarografik Davranışının İncelenmesi	146
5.4.1. ADM'nin DPP çalışmaları	146
5.4.2. ADM'nin DAP çalışmaları.....	146
5.5. DPB'nin Voltametik Davranışının İncelenmesi.....	147
5.5.1. DPB'nin KDV çalışmaları.....	147
5.5.2. DPB'nin DV çalışmaları.....	149
5.6. DPB'nin Polarografik Davranışının İncelenmesi	150
5.6.1. DPB'nin DPP çalışmaları	150
5.6.2. DPB'nin DAP çalışmaları	150
5.7. ADP'nin Susuz Ortamdaki Voltametik ve Polarografik Davranışlarının İncelenmesi	152
5.8. ADM'nin Susuz Ortamdaki Voltametik ve Polarografik Davranışlarının İncelenmesi.....	154

5.9. DPB'nin Susuz Ortamdaki Voltametrik ve Polarografik Davranışlarının İncelenmesi	156
5.10. ADP, ADM ve DPB'nin Sulu Ortamdaki İndirgenme Reaksiyonlarına ait α ve n Değerlerinin Belirlenmesi	157
5.11. Elektrot Mekanizmaları.....	162
5.11.1. ADP ve ADM için sulu ortamdaki reaksiyon mekanizmaları.....	162
5.11.2. DPB'nin sulu ortamdaki reaksiyon mekanizması	163
5.12. ADM, ADP ve DPB'in Susuz Ortamda İndirgenme Reaksiyon Mekanizmaları 165	
5.12.1. ADP ve ADM'nin susuz ortam indirgenme reaksiyon mekanizması	165
5.12.2. DPB'nin susuz ortam indirgenme mekanizması	166
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	167
KAYNAKLAR	173
ÖZGEÇMİŞ	181

SİMGELER VE KISALTMALAR

ADP	: 1,1'-(Azodikarbonil) dipiperidin (ADP)
ADM	: Azodikarboksilik dimorfolit (ADM)
DPB	: 4-(4-Dietilaminofenilazo)1-(4-nitrobenzil)pidinyum bromür (DPB)
B-R	: Britton-Robinson
DKE	: Doygun Kalomel Elektrot
DCE	: Damlayan Cıva Elektrot
CKE	: Camsı karbon elektrot
ACDE	: Asılı cıva damla elektrodu
DCDE	: Durgun cıva damla elektrodu
ACN	: Asetonitril
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
DPP	: Diferansiyel Puls Polarografisi
DV	: Dönüşümlü Voltametri
KDV	: Kare-dalga Voltametrisi
DAP	: Doğru Akım Polarografisi
I	: Akım
E_u	: Uygulanan Potansiyel
E^0	: Standart potansiyel veya formal potansiyel
I_{pk}	: Katodik pik akımı
I_{pa}	: Anodik pik akımı
E_{pk}	: Katodik pik potansiyeli
E_{pa}	: Anodik pik potansiyeli
$E_{1/2}$	: Yarı-dalga potansiyeli
α	: Yük aktarma katsayısı
n	: Aktarılan elektron sayısı
v	: Potansiyel tarama hızı
f	: Frekans
E_p	: Pik potansiyeli
I_d	: Difüzyon akımı
I_p	: Pik akımı
J	: Akım yoğunluğu
k	: Hız sabiti
WE	: Çalışma elektrodu
SE	: İkincil (karşıt) elektrot
RE	: Referans elektrot
mV	: Milivolt
nA	: Nanoamper
s	: Saniye
Hz	: Hertz (s^{-1})
$E_{p/2}$	: Yarı-pik potansiyeli
$W_{1/2}$	: Yarı-pik genişliği
TBATFB	: Tetra butil amonyum tetra fluoro borat

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.3.1. 1,1'-(Azodikarbonil) dipiperidin (ADP)' in açık formülü	8
Şekil 1.3.2. Azodikarboksilik dimorfolit (ADM)' in açık formülü	8
Şekil 1.3.3. 4-(4-Dietilaminofenilazo)1-(4-nitrobenzil)piridinyum bromür (DPB) 'ün açık formülü	8
Şekil 2.1.1. Doğru akım polarogramları (a) Elektroaktif maddenin, (b) Destek elektrolitin polarogramı	9
Şekil 2.2.1. Voltametrik ölçümlerde kullanılan bir hücrenin şematik görünümü	10
Şekil 2.7.1. Bir potansiyostatın genel şeması (WE: Çalışma elektrodu, RE: referans elektrot, SE: ikincil (karşıt) elektrot)	14
Şekil 2.14.1.1. Kare dalga voltametrisi için uygulanan potansiyel parametreleri ...	21
Şekil 2.14.1.2. KDV'de uyarma sinyalinin meydana gelişi (a) Uyarma sinyali, (b) Puls taraması, (c) Kare dalga uyarma sinyalini elde etmek için (a)'nın (b) ile toplamı. Akım cevabı Δi , 1 potansiyelindeki akımdan 2 potansiyelindeki akım çıkarılarak ($i_1 - i_2$) bulunur. ΔE_s : adım yüksekliği, E_{sw} : puls genliği, τ : puls periyodu.....	22
Şekil 2.14.1.3. KDV'de tersinir bir tepkime için net akım A : ileri tarama piki, B : geri tarama piki, C: net akım piki	23
Şekil 2.14.2.1. Dönüşümlü Voltametrde kullanılan uyarma sinyali	24
Şekil 2.14.2.2. Örnek bir dönüşümlü voltamogram ($I_{p(k)}$ = katodik akım, $I_{p(a)}$ = anodik akım, $E_{p(k)}$ = katodik pik potansiyeli, $E_{p(a)}$ = anodik pik potansiyeli).....	25
Şekil 2.14.2.3. Tersinmez bir $O + ne^- \rightarrow R$ reaksiyonu için tipik bir dönüşümlü voltamogram	27
Şekil 2.14.2.4. Tersinirlikten tersinmez davranışa geçişi gösteren $I_p - v^{1/2}$ grafiği	28
Şekil 2.14.5.1. Diferansiyel Puls Polarografisinde uyarma potansiyelleri	31
Şekil 2.14.5.2. Diferansiyel Puls polarografisinden elde edilen örnek bir polarogram	32
Şekil 3.1.2.1. MP MINIPURE Dest Up marka ultra saf su cihazı	61
Şekil 3.1.2.2. EGveG PARC Model 303A SMDE polarografik hücreye (Princeton, NJ, USA) bağlı EGveG PAR Model 384B polarografik analizör cihazı	62
Şekil 4.1.1.1. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin B-R tamponunda pH 2,0, 4,0, 6,0, 8,0, 10,0 ve 12,0'de alınan kare-dalga voltamogramları (KDV, çalışma elektrodu: ACDE, referans elektrot: Ag/AgCl/KCl _{doygun} , karşıt elektrot: Pt, f : 20 Hz tarama arttırımı: 4 mV).....	65
Şekil 4.1.1.2. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin 1. katodik sinyalinin pik potansiyelinin (E_p) pH ile değişimi (KDV, f = 20 Hz)	66
Şekil 4.1.1.3. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin 1. katodik sinyalinin pik akımının (I_p) pH ile değişimi (KDV, f = 20 Hz)	66
Şekil 4.1.1.4. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin 1. katodik pik akımının (I_p) kare dalga frekansı (f) ile değişimi A) pH 4, B) pH 8, C) pH 11	67
Şekil 4.1.1.5. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin 1. katodik pik potansiyelinin (E_p) farklı pH'larda kare dalga frekansı (f) ile değişimi	68
Şekil 4.1.1.6. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin farklı pH'larda 1. katodik piki için kare dalga frekansına (f) karşı pik akımı/frekans (I_p/f) grafikleri	69
Şekil 4.1.2.1. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin 2. pik akımının (I_p) pH ile değişimi (KDV, f = 40 Hz)	70

Şekil 4.1.2.2. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin 2. pik potansiyelinin (E_p) pH ile değişimi (KDV, $f = 40$ Hz)	70
Şekil 4.1.2.3. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin 2. pik potansiyelinin (E_p) kare dalga frekansının logaritması ($\log f$) ile değişimi A) pH 4, B) pH 8 ve C) pH 11	71
Şekil 4.1.2.4. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin 2. pik akımının (I_p) kare dalga frekansı (f) ile değişimi A) pH 4, B) pH 8 ve C) pH 11.	72
Şekil 4.1.3.1. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin B-R tamponunda pH 3,0, 5,0, 7,0, 9,0, 11,0'de elde edilen dönüşümlü voltamogramları (DV, çalışma elektrodu: ACDE, referans elektrot: Ag/AgCl/KCl _{doygun} , karşıt elektrot: Pt, v : 400 mV/s).....	73
Şekil 4.1.3.2. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin pik potansiyelinin (E_p) pH ile değişimi (v : 400 mV/s)	74
Şekil 4.1.3.3. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP pik akımının (I_p) pH ile değişimi (v : 400 mV/s).....	74
Şekil 4.1.3.4. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin B-R tamponunda pH 4,0, 8,0, 10,0, 11,0 ve 12,0'de $v = 50-1000$ mV/s aralığında alınan dönüşümlü voltamogramları (DV, çalışma elektrodu: ACDE, referans elektrot: Ag/AgCl/KCl _{doygun} , karşıt elektrot: Pt).....	75
Şekil 4.1.3.5. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin B-R tamponunda (pH 2-12) pik potansiyelinin (E_p) potansiyel tarama hızı (v) ile değişimi	76
Şekil 4.1.3.6. ADP'nin B-R tamponunda I_p - v değişimi	77
Şekil 4.1.3.7. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP için pH 4 (♦) , 8 (□) ve 11 (▲)' de elde edilen $I_p/v^{1/2}$ oranının tarama hızı v ile değişimi	77
Şekil 4.1.4.1. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin pH 2,0-12,0'de elde edilen diferansiyel puls polarogramları (DPP, çalışma elektrodu: DCE, referans elektrot: Ag/AgCl/KCl _{doygun} , karşıt elektrot: Pt, damla ömrü: 1 s, tarama arttırımı: 4 mV).....	78
Şekil 4.1.4.2. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin pH 2-12 aralığında pH' ya karşı E_p çizimi	79
Şekil 4.1.4.3. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin pH 2,0-12,0 aralığında pH'ya karşı I_p çizimi ..	80
Şekil 4.1.5.1. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin B-R tamponunda pH 4,0, 6,0, 8,0 ve 10,0'da elde edilen doğru akım polarogramları (DAP, çalışma elektrodu: DCE, referans elektrot: Ag/AgCl/KCl _{doygun} , karşıt elektrot: Pt, damla ömrü: 1 s, tarama arttırımı: 4 mV).....	80
Şekil 4.1.5.2. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin pH 2,0-12,0 aralığında $E_{1/2}$ -pH çizimi	81
Şekil 4.1.5.3. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin pH 2,0-12,0 aralığında I_d -pH çizimi	81
Şekil 4.2.1.1. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin B-R tamponunda pH 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0 ve 12,0'de elde edilen kare-dalga voltamogramları (KDV, çalışma elektrodu: ACDE, referans elektrot: Ag/AgCl/KCl _{doygun} , karşıt elektrot: Pt, f : 20, Hz tarama arttırımı : 4 mV)	82
Şekil 4.2.1.2. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin pik potansiyelinin (E_p) pH ile değişimi	83
Şekil 4.2.1.3. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin pik akımının (I_p) pH ile değişimi	83
Şekil 4.2.1.4. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin farklı pH'larda pik potansiyelinin (E_p) frekansa (f) karşı değişimi	84
Şekil 4.2.1.5. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin farklı pH'larda frekansa (f) karşı pik akımı/frekans (I_p/f) oranının değişimi	85
Şekil 4.2.1.6. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin pik potansiyelinin (E_p) kare dalga frekansının logaritması ($\log f$) ile değişimi A) pH 4, B) pH 8, C) pH 11.....	86
Şekil 4.2.1.7. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin pik akımının (I_p) kare dalga frekansı (f) ile değişimi A) pH 4, B) pH 8, C) pH 11	87

Şekil 4.2.2.1. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin B-R tamponunda pH 5,0, 7,0, 9,0, 11,0'de elde edilen dönüşümlü voltamogramları (DV, çalışma elektrodu: ACDE, referans elektrot: Ag/AgCl/KCl _{doygun} , karşıt elektrot: Pt, v : 400 mV/s)	88
Şekil 4.2.2.2. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin pik potansiyelinin (E_p) pH ile değişimi (Tarama hızı: 400 mV/s)	89
Şekil 4.2.2.3. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin pik akımının (I_p) pH ile değişimi	89
Şekil 4.2.2.4. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin B-R tamponunda pH 4,0, 8,0, 10,0, 11,0 ve 12,0'de ($v = 50-1000$ mV/s) aralığında alınan dönüşümlü voltamogramları (DV, çalışma elektrodu: ACDE, referans elektrot: Ag/AgCl/KCl _{doygun} , karşıt elektrot: Pt)	90
Şekil 4.2.2.5. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin B-R tamponunda potansiyel tarama hızı (v) ile pik potansiyeli (E_p)'nin değişimi	91
Şekil 4.2.2.6. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin B-R tamponunda $I_p - v^{1/2}$ çizimi (DV)	92
Şekil 4.2.2.7. A) pH 4, B) pH 8 ve C) pH 11'de $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'in potansiyel tarama hızı logaritmasına ($\log v$) karşı pik akımı logaritması ($\log I_p$)'nin çizimi	92
Şekil 4.2.2.8. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM için pH 4 $\blacklozenge$, 8 $\blacksquare$ ve 11 $\blacktriangle$ de tarama hızı v ile $I_p / v^{1/2}$ 'nin değişimleri	93
Şekil 4.2.3.1. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin B-R tamponunda pH 2-12'de kaydedilen diferansiyel puls polarogramları (DPP, çalışma elektrodu: DCE, referans elektrot: Ag/AgCl/KCl _{doygun} , karşıt elektrot: Pt, damla ömrü: 1 s, tarama arttırımı: 4 mV)	95
Şekil 4.2.3.2. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin pH 2-12 aralığında pH'ya karşı E_p çizimi	96
Şekil 4.2.3.3. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin pH 2-12 aralığında pH'ya karşı I_p çizimi	96
Şekil 4.2.4.1. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin pH 5,0, 6,0, 7,0, ve 8,0'de elde edilen doğru akım polarogramları (DAP, çalışma elektrodu: DCE, referans elektrot: Ag/AgCl/KCl _{doygun} , karşıt elektrot: Pt, damla ömrü: 1 s, tarama arttırımı: 4 mV)	97
Şekil 4.2.4.2. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin pH 2-11 aralığında elde edilen pH - $E_{1/2}$ çizimi	98
Şekil 4.2.4.3. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin pH 2-11 aralığında elde edilen pH - I_d çizimi	98
Şekil 4.3.1.1. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'nin 1. katodik piki için B-R 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 kare dalga voltamogramları (KDV, çalışma elektrodu: ACDE, referans elektrot: Ag/AgCl/KCl _{doygun} , karşıt elektrot: Pt, f : 10 Hz, tarama arttırımı : 4 mV)	99
Şekil 4.3.1.2. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'nin B-R tamponunda pH: 3,0, 5,0, 6,0, 7,0, 9,0 ve 11,0'de farklı frekanslarda (10-120 Hz) alınan KD voltamogramları (KDV, çalışma elektrodu: ACDE, referans elektrot: Ag/AgCl/KCl _{doygun} , karşıt elektrot: Pt, tarama arttırımı : 4 mV)	100
Şekil 4.3.1.3. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'nin B-R tamponunda E_p -pH çizimi (KDV, $f = 20$ Hz)	101
Şekil 4.3.1.4. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'nin B-R tamponunda I_p -pH çizimi (KDV, $f=20$ Hz)	102
Şekil 4.3.1.5. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'nin 1. katodik pikine ait pik potansiyelinin (E_p) frekans (f) ile çizimi	103
Şekil 4.3.1.6. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'nin 1. katodik pikinin frekansa (f) karşı pik akımı/frekans (I_p/f) oranının çizimi	104

Şekil 4.3.2.1. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB' in B-R tamponunda pH: 2,0-12,0 aralığında elde edilen dönüşümlü voltamogramları (DV, çalışma elektrodu: ACDE, referans elektrot: Ag/AgCl/KCl _{doygun} , karşıt elektrot: Pt, v: 400 mV/s).....	105
Şekil 4.3.2.2. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB' in 1. ve 2. katodik pikleri için B-R tamponunda E_p -pH çizimi (DV, v = 400 mV/s).....	106
Şekil 4.3.2.3. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB' in 1. ve 2. katodik pikleri için B-R tamponunda I_p -pH çizimi (DV, v = 400 mV/s)	106
Şekil 4.3.2.4. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'in B-R tamponunda (pH: 3, 5, 7 ve 9) farklı potansiyel tarama hızlarında (50-1000 mV/s) alınan dönüşümlü voltamogramları (DV, çalışma elektrodu: ACDE, referans elektrot: Ag/AgCl/KCl _{doygun} , karşıt elektrot: Pt).....	107
Şekil 4.3.2.5. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'nin 1. katodik pikine ait pik potansiyelinin (E_p) potansiyel tarama hızı (v)'na karşı çizimi	109
Şekil 4.3.2.6. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'nin 1. katodik piki için potansiyel tarama hızına (v) karşı pik akımı/tarama hızı karekökü ($I_p/v^{1/2}$) oranının çizimi A) pH 5, B) pH 7, C) pH 9	110
Şekil 4.3.2.7. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'nin 1. katodik piki için BR tamponunda $\log I_p - \log v$ çizimi (DV).....	111
Şekil 4.3.3.1. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'nin B-R tamponunda pH: 2-12 aralığında elde edilen diferansiyel puls polarogramları (DPP, çalışma elektrodu: DCE, referans elektrot: Ag/AgCl/KCl _{doygun} , karşıt elektrot: Pt, damla ömrü: 1 s, tarama arttırımı: 4 mV).....	112
Şekil 4.3.3.2. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'nin pH 2-12 aralığında E_p -pH çizimi	113
Şekil 4.3.3.3. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'nin pH 2-12 aralığında pH - I_p çizimi	113
Şekil 4.3.4.1. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'nin B-R tamponu içinde pH: 2-11'de elde edilen doğru akım polarogramları (DAP, çalışma elektrodu: DCE, referans elektrot: Ag/AgCl/KCl _{doygun} , karşıt elektrot: Pt, damla ömrü: 1 s, tarama arttırımı: 4 mV).....	114
Şekil 4.3.4.2. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'in pH 2-12 aralığında pH - $E_{1/2}$ çizimi	115
Şekil 4.3.4.3. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'nin pH 2-12 aralığında pH - I_d çizimi	115
Şekil 4.4.1.1. a) ACN'de $4,76 \times 10^{-4}$ M ADP ve b) DMSO'da $9,09 \times 10^{-4}$ M ADP' nin farklı frekanslarda ($f = 10 - 120$ Hz) alınan KDV voltamogramları (çalışma elektrodu: ACDE, referans elektrot: Ag/Ag ⁺ (ACN'de), karşıt elektrot: Pt, tarama arttırımı: 4 mV).....	116
Şekil 4.4.1.2. ADP' nin a) ACN ve b) DMSO ortamında I_p -f çizimleri	117
Şekil 4.4.1.3. ADP' nin a) ACN ve b) DMSO ortamında E_p -f çizimleri	118
Şekil 4.4.1.4. ADP' nin a) ACN ve b) DMSO ortamında $f - I_p/f$ çizimleri	118
Şekil 4.4.2.1. a) ACN'de $4,76 \times 10^{-4}$ M ADP'nin ve b) DMSO'da $9,09 \times 10^{-4}$ M ADP'nin 50 - 1000 mV/s aralığında alınan dönüşümlü voltamogramları (DV, çalışma elektrodu: ACDE, referans elektrot: Ag/Ag ⁺ (ACN'de), karşıt elektrot: Pt).....	119
Şekil 4.4.2.2. ADP'nin a) ACN ve b) DMSO ortamında farklı potansiyel tarama hızlarına (50-1000 mV/s) karşı E_{pk} 'nin değişimi	119
Şekil 4.4.3.1. a) ACN'de $4,76 \times 10^{-4}$ M ADP'nin ve b) DMSO'da $9,09 \times 10^{-4}$ M ADP için alınan DPP polarogramları (DPP, çalışma elektrodu: DCE, referans elektrot: Ag/Ag ⁺ (ACN'de), karşıt elektrot: Pt, damla ömrü: 1 s, tarama arttırımı: 4 mV).....	120
Şekil 4.4.4.1. a) ACN'de $4,76 \times 10^{-4}$ M ADP'nin ve b) DMSO'da $9,09 \times 10^{-4}$ M ADP'nin DAP polarogramları (DAP, çalışma elektrodu: DCE,	

referans elektrot: Ag/Ag^+ (ACN'de), karşı elektrot: Pt, damla ömrü: 1 s, tarama arttırımı: 4 mV).....	122
Şekil 4.5.1.1. a) ACN'de $4,76 \times 10^{-4}$ M ADM'nin ve b) DMSO'da $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin farklı frekanslarda (10-120 Hz) alınan KDV voltamogramları (çalışma elektrodu: ACDE, referans elektrot: Ag/Ag^+ (ACN'de), karşı elektrot: Pt, tarama arttırımı: 4 mV).....	123
Şekil 4.5.1.2. ADM' nin a) ACN ve b) DMSO ortamında I_p -f çizimleri	124
Şekil 4.5.1.3. ADM' nin a) ACN ve b) DMSO ortamında E_p -f çizimleri	125
Şekil 4.5.2.1. a) ACN'de $4,76 \times 10^{-4}$ M ADM'nin ve b) DMSO'da $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin farklı potansiyel tarama hızlarında (50-1000 mV/s) alınan DV voltamogramları (DV, çalışma elektrodu: ACDE, referans elektrot: Ag/Ag^+ (ACN'de), karşı elektrot: Pt).....	123
Şekil 4.5.2.2. a) ACN'de $4,76 \times 10^{-4}$ M ADM ve b) DMSO'da $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM için E_{pk} -v eğrileri	128
Şekil 4.5.2.3. ADM' nin a) ACN ve b) DMSO ortamında $I_{pk}/v^{1/2}$ -v eğrileri	128
Şekil 4.5.3.1. a) ACN'de $4,76 \times 10^{-4}$ M ADM ve b) DMSO'da $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM için alınan DPP polarogramları (DPP, çalışma elektrodu: DCE, referans elektrot: Ag/Ag^+ (ACN'de), karşı elektrot: Pt, damla ömrü: 1 s, tarama arttırımı: 4 mV).....	129
Şekil 4.5.4.1. a) ACN'de $4,76 \times 10^{-4}$ M ADM ve b) DMSO'da $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM için alınan doğru akım polarogramları (DAP, çalışma elektrodu: DCE, referans elektrot: Ag/Ag^+ (ACN'de), karşı elektrot: Pt, damla ömrü: 1 s, tarama arttırımı: 4 mV).....	130
Şekil 4.6.1.1. a) ACN'de $7,41 \times 10^{-5}$ M DPB'nin ve b) DMSO'da $9,09 \times 10^{-5}$ M DPB'nin 10-120 Hz aralığında alınan KD voltamogramları (çalışma elektrodu: ACDE, referans elektrot: Ag/Ag^+ (ACN'de), karşı elektrot: Pt, tarama arttırımı: 4 mV).....	131
Şekil 4.6.1.2. DPB'nin A) ACN (1. Pik), B) ACN (2. Pik), C) ACN (3. Pik), D) DMSO ortamında I_p -f eğrileri	133
Şekil 4.6.2.1. a) ACN'de $7,41 \times 10^{-5}$ M DPB ve b) DMSO'da $9,09 \times 10^{-5}$ M DPB için 50-1000 mV/s aralığında alınan DV voltamogramları (DV, çalışma elektrodu: ACDE, referans elektrot: Ag/Ag^+ (ACN'de), karşı elektrot: Pt)	134
Şekil 4.6.3.1. a) ACN'de $7,41 \times 10^{-5}$ M DPB'nin ve b) DMSO'da $9,09 \times 10^{-5}$ M DPB'nin DPP polarogramları (DPP, çalışma elektrodu: DCE, referans elektrot: Ag/Ag^+ (ACN'de), karşı elektrot: Pt, damla ömrü: 1 s, tarama arttırımı: 4 mV).....	136
Şekil 4.6.4.1. a) ACN'de $7,41 \times 10^{-5}$ M DPB'nin ve b) DMSO'da $9,09 \times 10^{-5}$ M DPB'nin DAP polarogramları (DAP, çalışma elektrodu: DCE, referans elektrot: Ag/Ag^+ (ACN'de), karşı elektrot: Pt, damla ömrü: 1 s, tarama arttırımı: 4 mV).....	137
Şekil 5.11.1.1. ADP ve ADM için sulu ortamda önerilen indirgenme genel mekanizması	162
Şekil 5.11.2.1. DPB'nin sulu ortamda indirgenmesi için önerilen mekanizma	164
Şekil 5.12.1.1. ADP ve ADM'nin susuz ortamda indirgenmesi için önerilen mekanizma	166
Şekil 5.12.2.1. DPB'nin susuz ortamda indirgenmesi için öne sürülen mekanizma	166

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.14.2.1. 25 °C'ta tersinir proseslerin dönüşümlü voltamogramları için teşhis testleri	26
Çizelge 2.14.2.2. 25 °C'ta tamamen tersinmez sistemler için teşhis testleri.....	27
Çizelge 2.14.2.3. Yarı tersinir sistemler için teşhis testleri	28
Çizelge 3.2.1.3.1. Uygulanan polarografik ve voltametrik teknikler için seçilen deneysel büyüklükler	64
Çizelge 4.1.1.1. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin B-R tamponunda pH 2-12 aralığında alınan kare dalga voltamogramlarındaki 1. katodik sinyalinin pik potansiyeli (E_p) ve pik akımı (I_p) değerleri (KDV, $f = 20$ Hz).....	65
Çizelge 4.1.3.1. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin B-R tamponunda pH 2,0-12,0 aralığında elde edilen dönüşümlü voltamogramlarındaki pik potansiyeli ve pik akımı değerleri (DV, $v = 400$ mV/s).....	73
Çizelge 4.1.3.2. pH = 10, 11 ve 12 için farklı tarama hızlarında ADP'nin esas indirgenme pikine ait bazı elektrokimyasal değerler	78
Çizelge 4.1.4.1. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin farklı pH'lardaki diferansiyel puls polarogramlarından elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri	79
Çizelge 4.1.5.1. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin farklı pH'lardaki doğru akım polarogramlarından elde edilen I_d ve $E_{1/2}$ değerleri	81
Çizelge 4.2.1.1. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin B-R tamponunda pH 2-12 aralığında alınan kare dalga voltamogramlarındaki pik potansiyeli ve pik akımı değerleri (KDV, $f = 20$ Hz).....	82
Çizelge 4.2.2.1. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin B-R tamponunda pH 2,0-12,0 aralığında elde edilen dönüşümlü voltamogramlarındaki pik potansiyeli ve pik akımı değerleri (DV, $v = 400$ mV/s).....	88
Çizelge 4.2.2.2. pH = 10 ve 11 için farklı tarama hızlarında ADM'nin esas indirgenme pikine ait bazı elektrokimyasal değerler	94
Çizelge 4.2.3.1. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin B-R tamponunda (pH 2-12) DPP polarogramlarından elde edilen E_p ve I_p değerleri	95
Çizelge 4.2.4.1. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin B-R tamponunda (pH 2-11) alınan DAP polarogramlarından elde edilen I_d ve $E_{1/2}$ değerleri	97
Çizelge 4.3.1.1. DPB'nin B-R tamponunda pH 2-12 aralığında alınan pik potansiyeli ve pik akım değerleri (KDV, $f = 20$ Hz)	101
Çizelge 4.3.1.2. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'nin BR tamponu pH: 3, 5, 7 ve 9'da farklı frekanslarda (10-120 Hz) elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri	102
Çizelge 4.3.2.1. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'in B-R tamponunda (pH 2,0-12,0) pik potansiyeli ve pik akım değerleri (DV, $v = 400$ mV/s)	105
Çizelge 4.3.2.2. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'in 1. katodik pikinin B-R tamponunda (pH: 3, 5, 7 ve 9) farklı potansiyel tarama hızlarında pik potansiyeli ve pik akımı değerleri (DV).....	108
Çizelge 4.3.2.3. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'in 2. katodik pikinin B-R tamponunda (pH: 3, 5, 7 ve 9) farklı potansiyel tarama hızlarında pik potansiyeli ve pik akımı değerleri (DV)	108
Çizelge 4.3.2.4. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'nin B-R tamponunda (pH 2-12) farklı pH değerleri için elde edilen $I_p/v^{1/2}$ -v çizimlerindeki doğrusal kısımların $v=0$ 'daki $I_p/v^{1/2}$ değerleri ve bunların birbirine oranları	111

Çizelge 4.3.3.1. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'nin B-R tamponunda, farklı pH'larda alınan DPP polarogramlarından elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri	112
Çizelge 4.3.4.1. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'nin farklı pH'lardaki doğru akım polarogramlarından elde edilen I_d ve $E_{1/2}$ değerleri	114
Çizelge 4.4.1.1. $4,76 \times 10^{-4}$ M ADP'nin ACN içerisinde farklı frekanslarda (10-120 Hz) elde edilen pik potansiyeli (E_p) ve pik akımı (I_p) değerleri	116
Çizelge 4.4.1.2. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADP'nin DMSO içerisinde farklı frekanslarda (10-120 Hz) elde edilen pik potansiyeli (E_p) ve pik akımı (I_p) değerleri	117
Çizelge 4.4.2.1. ACN ortamında $4,76 \times 10^{-4}$ M ADP için farklı tarama hızlarında DV verileri	119
Çizelge 4.4.2.2. DMSO ortamında $9,09 \times 10^{-4}$ M ADP için farklı tarama hızlarında DV verileri	120
Çizelge 4.4.3.1. ADP'nin ACN ve DMSO ortamında pik potansiyeli (E_p) ve pik akımı (I_p) değerleri	121
Çizelge 4.4.4.1. ADP'nin ACN ve DMSO ortamında yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$), difüzyon akımı (I_d) ve α_n değerleri	122
Çizelge 4.5.1.1. $4,76 \times 10^{-4}$ M ADM'nin ACN içerisinde farklı frekanslarda (10-120 Hz) elde edilen pik potansiyeli (E_p) ve pik akımı (I_p) değerleri ...	123
Çizelge 4.5.1.2. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin DMSO içerisinde farklı frekanslarda (10-120 Hz) elde edilen pik potansiyeli (E_p) ve pik akımı (I_p) değerleri ...	124
Çizelge 4.5.2.1. ACN ortamında $4,76 \times 10^{-4}$ M ADM için DV verileri	127
Çizelge 4.5.2.2. DMSO ortamında $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM için DV verileri	127
Çizelge 4.5.3.1. ADM'nin ACN ve DMSO ortamında pik potansiyeli (E_p) ve pik akımı (I_p) değerleri	129
Çizelge 4.5.4.1. ADM'nin ACN ve DMSO ortamında yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$), difüzyon akımı (I_d) ve α_n değerleri	130
Çizelge 4.6.1.1. $7,41 \times 10^{-5}$ M DPB'nin ACN içerisinde 10-120 Hz aralığında elde edilen pik potansiyeli (E_p) ve pik akımı (I_p) değerleri	132
Çizelge 4.6.1.2. $9,09 \times 10^{-5}$ M DPB'nin DMSO içerisinde 10-120 Hz aralığında elde edilen pik potansiyeli (E_p) ve pik akımı (I_p) değerleri	132
Çizelge 4.6.2.1. $7,41 \times 10^{-5}$ M DPB için ACN ortamında tersinirlik kriterleri	135
Çizelge 4.6.2.2. $9,09 \times 10^{-5}$ M DPB için DMSO ortamında tersinirlik kriterleri	135
Çizelge 4.6.3.1. DPB'nin ACN ve DMSO ortamında pik potansiyeli (E_p) ve pik akımı (I_p) değerleri	136
Çizelge 4.6.4.1. DPB'nin ACN ve DMSO ortamında yarı-dalga potansiyeli ($E_{1/2}$), difüzyon akımı (I_d) ve α_n değerleri	137
Çizelge 5.2.2.1. ADP'nin DAP polarogramından elde edilen α_n ve p değerleri	143
Çizelge 5.2.2.2. ADP'nin farklı voltametrik ve polarografik tekniklerden elde edilen pik ve yarı-dalga potansiyellerinin pH ile değişim verileri	144
Çizelge 5.4.2.1. ADM'nin B-R tamponu (pH 2 - 11)'nda alınan DAP polarogramlarından hesaplanmış α_n ve p değerleri	147
Çizelge 5.4.2.2. ADM'nin farklı tekniklerden elde edilen pik veya yarı-dalga potansiyellerinin pH ile değişimi	147
Çizelge 5.6.2.1. DPB'nin farklı voltametrik ve polarografik tekniklerden elde edilen pik ve yarı-dalga potansiyellerinin pH ile değişim verileri	151
Çizelge 5.6.2.2. DPB'nin B-R tamponu (pH: 2-12)'nda alınan DAP polarogramlarından hesaplanmış α_n ve p değerleri	151

Çizelge 5.10.1. ADP'nin KDV yönteminde yarı-pik genişliği teorisi kullanılarak farklı pH değerlerinde hesaplanan α değerleri	158
Çizelge 5.10.2. ADM'nin KDV yönteminde yarı-pik genişliği teorisi kullanılarak farklı pH değerlerinde hesaplanan α değerleri	159
Çizelge 5.10.3. DPB'nin KDV yönteminde yarı-pik genişliği teorisi kullanılarak farklı pH değerlerinde hesaplanan α değerleri	159
Çizelge 5.10.4. ADP'nin DV yönteminde farklı pH değerlerinde ($E_p - E_{p/2}$)'den hesaplanan α değerleri (tarama hızı = 400 mV s ⁻¹)	160
Çizelge 5.10.5. ADM' nin DV yönteminde farklı pH değerlerinde ($E_p - E_{p/2}$)'den hesaplanan α değerleri (tarama hızı = 400 mV s ⁻¹)	161
Çizelge 5.10.6. DPB'nin DV yönteminde farklı pH değerlerinde ($E_p - E_{p/2}$)'den hesaplanan α değerleri (tarama hızı = 400 mV s ⁻¹)	161

1. GİRİŞ

1.1. Azo Boyarmaddelerin Önemi

Azo boyar maddeleri,

1. Boya Kimyası
2. İlaç Kimyası
3. Tekstil Kimyası
4. Eser Element Analizleri
5. Endüstriyel Atıklar
6. Gıda Kimyası
7. Biyolojik Araştırmalar (antineoplastikler, antidiabetikler, antiseptikler vb.)
8. Metabolik Reaksiyonların Tanımlanması
9. Polimer Kimyası
10. Dirençli Organik Kirleticiler
11. Elektrokimyasal immunosensör yapımı

gibi birçok alanda kullanılmaları ve kanserojen özellikleri sebebiyle, her zaman araştırılmaya değer olmuşlardır (Patai, 1975; Griffith, 1976; Stradins ve Glezer, 1979, Hart ve Smyth, 1980; Menek, 1994; Karaman, 2009; Smaniotto, 2017).

Azo bileşikleri boya endüstrisinde ve eczacılıkta büyük oranda kullanılan oldukça önemli maddelerdir. Ayrıca organik sentezde ara ürün olarak ve polimer kimyasında başlatıcı olarak da büyük öneme sahiptirler (Stradins ve Glezer, 1979).

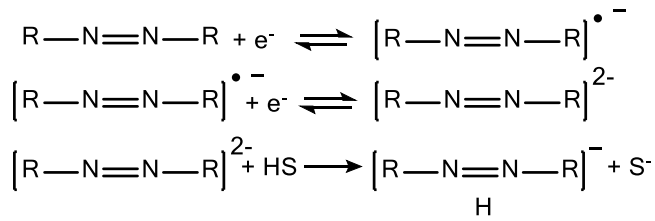
1.1.1. Azo bileşiklerinin elektrokimyası

Genellikle elektrokimyasal metodlar bu bileşikleri içeren reaksiyonlar ve sentez olaylarının kontrolü ve ayrıca hem boya moleküllerinin elektronik yapısı ve hem de moleküller arası kuvvetler tarafından belirlenen boya özellikleri ve elektrokimyasal parametrelerin korelasyonu amaçları için kullanılmaktadırlar (Stradins ve Glezer, 1979).

Aprotik ortamlarda azo bileşiklerinin elektrokimyasal indirgenmesi:

Azobenzen'in asetonitril (ACN) ve dimetilformamit (DMF) 'deki polarografik davranışı birbirine çok benzerdir. Ancak sadece ACN çözeltilerinde elde edilen difüzyon akım değeri DMF çözeltilerinde elde edilen difüzyon akım değerinden daha

yüksektir. Bu durum ACN'nin daha düşük viskoziteye sahip olmasıyla açıklanmıştır. Destek elektrolit olarak tetraalkil amonyum tuzunun kullanıldığı DMF ve ACN'de, azobenzen ve onun türevleri bir kural olarak, onların ilki tersinir olmak üzere iki tane bir elektronlu basamaklarda elektrokimyasal indirgenmeye maruz kalmaktadır. Tersinir olan birinci basamakta bir radikal anyonunun oluşumu gerçekleşir. İkinci dalga ise yavaş bir elektron transfer işleminden dolayı oluşmaktadır. Bu sonuncu indirgenme basamağı, oluşan dianyonun bir protonlanma basamağı neticesinde muhtemelen mono anyon haline dönüştüğü hızlı bir kimyasal reaksiyonu takip eden tersinir 1-elektron transferi olarak temsil edilebilir:

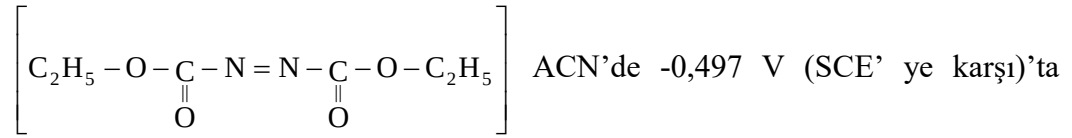


Burada HS proton verici herhangi bir kaynağı temsil etmektedir.

Anyon radikali başlangıç bileşiği ve dianyon veya monoprotonlanmış dianyonun oluşumu ile orantısızlanabilir. ACN'de elde edilen verilere zıt olarak, dianyon veya monoprotonlanmış dianyon DMF'de arilhidrazin oluşumuna karşılık gelen yavaş bir reaksiyonla parçalanır. Proton vericilerin aşırısının varlığında başlangıç azo bileşiğinin indirgenmesinden elde edilen çözeltilerde aril hidrazinin yükseltgenme dalgası görülmez ve indirgenme ürünü bir hidrazo bileşiğidir. Bazı durumlarda indirgenme reaksiyonu örneğin 4,4'-azopiridin ve 4-nitro-azobenzen' de olduğu gibi tersinirlik olabilir. Bu sonuç dianyonun negatif yükünün π, π - veya n, π - konjuge olmuş bağ sistemi boyunca delokalizasyondan kaynaklanmaktadır. Bu nedenle ikinci basamakta üretilmiş dianyon çok zayıf bir bazdır ve diğer durumlardaki gibi çözücünden bir proton alamaz.

4-nitrobenzen'in anyon radikali durumunda, ortaklanmamış elektron spin yoğunluğu azo grubu üzerinde değil, nitro grubu üzerinde yerleşmiş olmalıdır. Çünkü bir kural olarak nitro grubunun spin yoğunluğu azo grubununkinden çok daha büyüktür. Diğer taraftan azobenzen ve nitrobenzen'in DMF'deki birinci dalgalarının yarı-dalga potansiyelleri ($E_{1/2}$) sırasıyla -1,36 ve -1,01 V'tur.

Aromatik olmayan azobileşikler arasında dietilazodikarboksilat



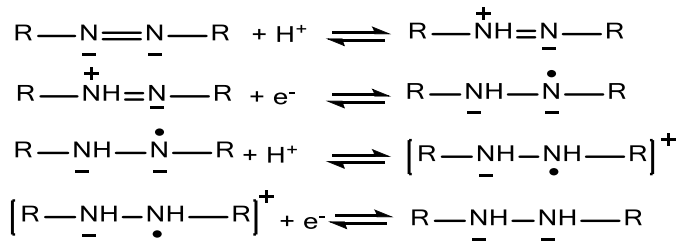
indirgenir. Buna karşılık bu tür azodikarboksilik asit esterleri hem DMF'de hem de alkol-su karışımında indirgenmezler. -2,7 V'a kadar bu sistemlerde indirgenme gözlenmez. Bu tür aromatik olmayan azo bileşikleri azot atom üzerinde artan elektron yoğunluğundan dolayı ileri bir elektron indirgenmesine uğramazlar (Stradins ve Glezer, 1979).

Protik ortamda azo bileşiklerinin elektrokimyasal indirgenmesi:

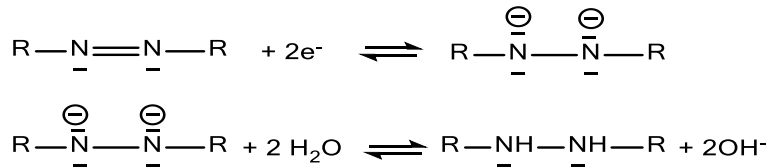
Azobenzen-hidrazo benzen sistemi:

Sulu ortamda azobenzen-hidrazobenzen elektrokimyasal sistemi ilk kez Shikata ve Tachi tarafından ele alınmıştır. pH 1-13 aralığında, azobenzen iki elektron alarak hidrazo benzene indirgenme dalgası verir. Kuvvetli asidik ortamda, hidrazobenzen moleküllerinin kendini oluşturan amini oluşturmak üzere parçalanma belirten bir ikinci dalga görünür. Ortamın çeşitli pH değerleri için, elektrokimyasal indirgenme işlemi aşağıdaki mekanizma ile temsil edilebilir:

Asidik Ortam



Bazik Ortam

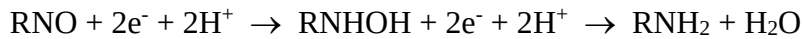
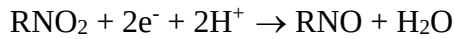


Tersinirlik çözücünün yapısına ve konsantrasyonuna bağlıdır. Bu işlem metanolde etanoldekinden daha tersinirdir. Polarografik ölçümler azobenzen-hidrazobenzen sisteminin formal potansiyeli için $E^{0'} = +0,305 \pm 0,005 \text{ V (NHE' ye karşı)}$ 'luk bir değer verir. $E^{0'}$ deneysel şartlara (alkol ihtivası, iyonik şiddet v.s.) bağlı olduğundan bir termodinamik potansiyel değildir, fakat kıyaslama için çok güvenilirdir.

Azobenzen iki elektron indirgenmesinin ve hidrazobenzen iki elektron yükseltgenmesinin tersinirliği büyük oranda ortamın asitliğine ve madde konsantrasyonuna bağlıdır. Madde tutunması nedeniyle eğrilerin bozulmasından sakınmak için çözeltideki azobenzen konsantrasyonu 5×10^{-5} M'ı geçmemelidir. Azobenzen'in ikinci bir elektrokimyasal indirgenme dalgası yani elektrotta oluşmuş hidrazobenzenin aniline indirgenmesine karşılık gelen dalga sadece pH<5' de oluşmaktadır (Stradins ve Glezer, 1979).

1.1.2. Nitro bileşiklerinin elektrokimyası

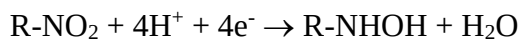
Aromatik nitro bileşiklerinin Pt elektrot üzerinde indirgenme mekanizması ilk kez Haber tarafından önerilmiştir (Rifi ve Covitz, 1974; Menek, 1994):



Nitro grubunun polarografik davranışı:

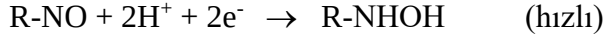
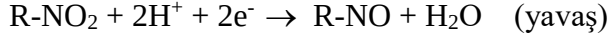
Nitro grubunun polarografik davranışı çevresinden etkilenmesine rağmen, indirgenmesi genel kabul görmüş bir modeli takip etmektedir. Asidik çözeltide, sadece hidroksilamine, önce hidroksilamine ve daha sonra amine olmak üzere iki basamakta veya tek basamakta doğrudan amine indirgenme gerçekleşebilir. İki dalganın olduğu durumlarda, en geniş dalganın daha az negatif bir potansiyelde meydana geldiği ve 4e^- içerdiği görülmüştür. Bu dalganın yüksekliği geniş bir pH aralığında genellikle sabittir ve iyi tanımlanmaktadır. Asidik çözeltilerde (pH<4) daha küçük ve 2e^- indirgenmesine karşılık gelen bir dalga daha negatif potansiyelde oluşur. Bu dalga nötral ve bazik çözeltilerde kaybolur.

Daha az negatif potansiyelde oluşan en geniş dalga nitro grubunun bir hidroksilamine indirgenmesinden dolayıdır ve elektrokimyasal açıdan tersinmezdir. Bu indirgenme olayında yer alan reaksiyon aşağıda görüldüğü gibidir (Browne, 1979; Kemula ve Krygowski, 1979):



Bu indirgenme işlemi normalde 4e^- lu bir indirgenme adımı olarak gözlenmesine rağmen, gerçekte kısa ömürlü bir ara ürün içeren iki ayrı indirgenme basamağının bir birleşimidir. Birinci basamak nitro grubunun bir nitroso grubuna iki elektronlu yavaş bir indirgenmesidir. Nitroso bileşikleri genellikle nitro

bileşiklerinden daha pozitif potansiyelerde indirgenirler. Dolayısıyla bu nitroso bileşiği izole edilemez, fakat derhal 2e⁻'lu hızlı bir reaksiyon ile hidroksilamine indirgenir. Esas dalga bu nedenle aşağıdaki reaksiyonların bir bileşimine aittir.

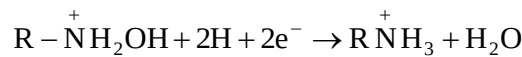


Birkaç bileşik hariç, bu iki dalga tek bir 4e⁻'lu polarografik indirgenme dalgası vermek üzere birleşir. Bu nitro grubu dalgasının polarografik davranışı tüm nitro bileşikleri için sabit değildir, fakat molekül yapısı, pH, destek elektrolitin bileşimi ve damlayan cıva elektrotta damla süresini içeren birçok faktör tarafından yönetilmektedir. İndirgenme potansiyeli küçük konsantrasyon aralıklarında konsantrasyondan bağımsızdır.

Bu temel (ana) nitro grubu indirgenme dalgası aşağıdaki sebeplerden dolayı nitro bileşiklerinin polarografik analizinde yararlıdır:

- 1) Bu dalga sınırlı sayıda diğer polarografik indirgenmelerin gerçekleştiği küçük bir negatif potansiyelde oluşur. Böylece nitro bileşiklerinin belirlenmesinde polarografik analiz seçici bir özelliğe sahip olur. Vücut sıvılarında bu tür ilaçların belirlenmesi için bu tekniğin seçiciliği doğal olarak oluşan maddelere (örneğin proteinlere) kıyasla bazı aromatik nitro bileşiklerinin kuvvetli tutunması ile de artırılabilir.
- 2) Dalga/pik yüksekliği 4e⁻ indirgenme basamağından dolayı nispeten büyüktür, böylece nitro ihtiva eden ilaçların polarografik belirlenmesi hassasiyetle gerçekleşir. Özellikle diferansiyel puls polarografisi (DPP) saf çözeltilerde 1×10⁻⁸ M'ın altında aromatik nitro bileşiklerinin konsantrasyonlarını belirlemek için kullanılmıştır. Elde edilen pikler 60-70 mV' luk yarı-pik genişlikleri ile genellikle iyi tanımlanmışlardır.
- 3) Dalga/pik yüksekliği pH'daki küçük değişimlerden etkilenmez.

Nitro bileşiklerinin indirgenmesi esnasında daha negatif potansiyelerde oluşan daha küçük ikinci dalga bir 2e⁻'lu indirgenme adımını içermektedir. Bu genellikle indirgenebilir protonlanmış hidroksilamine karşılık gelmektedir. İyonlaşmamış hidroksilamin genellikle polarografik olarak inaktiftir. Halbuki katyon amine karşılık gelen 2e⁻'lu bir indirgenme adımında indirgenir:

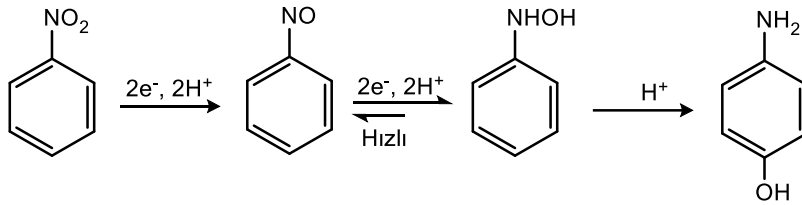


İkinci dalga temel nitro indirgenme dalgasından daha küçük ve pH'ya karşı daha hassas olduğundan nitro bileşiklerin polarografik belirlenmesinde temel indirgenme dalgası daha faydalıdır.

Nitro grubu içeren ilaçların analizi için en faydalı polarografik dalga pek çok diğer bileşiğin polarografik olarak aktif olmadığı genellikle $E_{1/2}$ -0,1 ile -0,4 V (DKE'ye karşı) aralığında oluşmaktadır. Bu dalganın indirgenme potansiyeli analitik amaçlar için yaygın olarak pH' ı 3,5-5,5 aralığında bir tampon çözelti olan destek elektrolitin pH'sı ile belirlenmektedir (Browne, 1979).

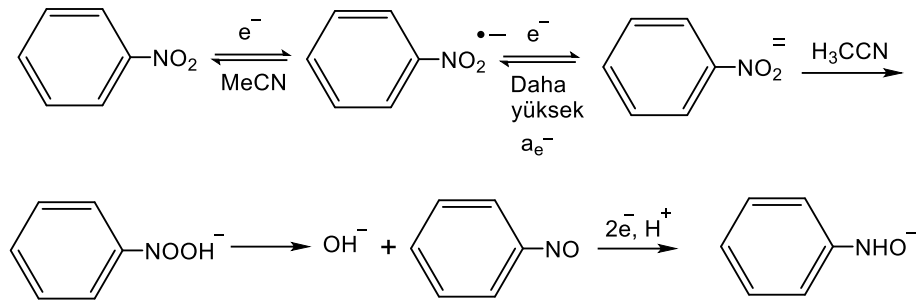
Nitroaromatik bileşiklerden nitrobenzen, fenil hidroksil amin'in oluşumuna neden olan bir $4e^-$ lu indirgenme dalgası göstermektedir. pH 4'ün altında, daha katodik potansiyellerde, fenil hidroksil amin'in anilin'e daha ileri indirgenmesine karşılık gelen bir $2e^-$ lu dalga gözlenir.

Potansiyel kontrollü kulometri nitrobenzen, m-nitroanilin, m-nitrofenol, p-nitroanisol ve 4-nitrotropolan'ın indirgenmesinin $4e^-$ lu yapısını doğrulamıştır. Nitrosobenzen nitrobenzen'in indirgenmesinde tahmin edilen bir ara üründür, fakat bu nitrobenzen'in $E_{1/2}$ 'sinden daha az negatif potansiyellerde indirgendiğinden sadece tek bir tane $4e^-$ dalgası gözlenmektedir.



Nitrobenzen'in indirgenmesi tamamen açıklığa kavuşmuş değildir. Logaritmik grafik eğrileri indirgenmenin geçiş halinde $1e^-$ 'dan az sayıda elektron transferi ile tersinmez olduğunu belirtmektedir. Tersinmezlik için sonuç delil ne hidroksilaminin ne de nitrosobenzenin nitrobenzen'in $E_{1/2}$ değerinde bir anodik dalga göstermemesi gerçeğidir. $E_{1/2}$ -pH grafiği ise geçiş halinin en az 1 proton içerdiğini belirtmektedir. Potansiyel belirleyen basamakta muhtemelen $\phi\text{NOOH}^\cdot$ radikali oluşmaktadır. Daha sonra bu radikal hızlı bir şekilde diğer elektronu alır ve nitrosobenzeni oluşturmak üzere OH^- 'yi kaybeder. Nitrosobenzen ise hızlıca daha ileri bir şekilde indirgenir. $\phi\text{NO}_2^\cdot$ kararsız radikal anyonu nitrobenzen'in diğer indirgenme ara ürün olarak belirtilmektedir. Asetonitrilde tersinir $1e^-$ lu indirgenme $\phi\text{NO}_2^\cdot$ radikal anyonunu

oluşturmaktadır. İkinci dalga ise negatif potansiyellerde gözlenmektedir. Muhtemel mekanizma aşağıdaki gibidir:



Benzer sonuçlar, DMF’de α ve β -nitronaftalin ve nitro-mesitilen için gözlenmiştir (Perrin, 1969).

1.2. Tezin Amacı

Literatürde azo bileşikleri üzerine birçok elektrokimyasal (polarografik ve voltametrik) çalışmalar bulunmaktadır (Menek, 1994; Biçer, 1994; Ertürk, 1994; Uçar, 1998; Karaman, 2009; Başaran Zeyrekli, 2011; Arat, 2016). Bu çalışmalarda azo bileşiklerinin kimyasal yapısı ve substitüent etkileri dikkate alınarak elde edilen sonuçlar temel alınarak ilgili elektrot mekanizmaları önerilmiştir. Mevcut tez çalışmasında ise daha önce literatürde geniş ve yeterli bir elektrokimyasal incelemesi olmayan ve Bölüm 1.3.'de kimyasal yapıları verilen hetero halkalı azo bileşikleri ve elektron çekici nitro grubu içeren piridin azo bileşiğinin (Şekil 1.3.3) sulu ve susuz ortamlarda hem voltametrik hem de polarografik olarak incelenmesi ve elektrot reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılması hedeflenmiştir.

Bu amaç için çalışmalarda;

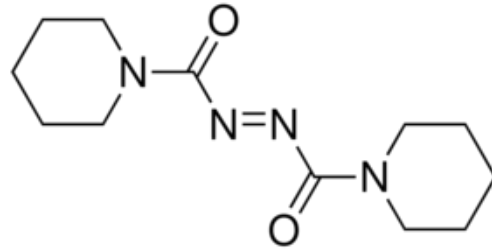
- 1) Kare Dalga Voltametrisi (KDV)
- 2) Dönüşümlü Voltametri (DV)
- 3) Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP)
- 4) Doğru Akım Polarografisi (DAP)

Teknikleri kullanılmıştır. Araştırılan azo boyar maddelerin sulu ve susuz ortamlarda farklı voltametrik ve polarografik tekniklerle indirgenme sinyalleri, özellikle sulu ortamda E_p -pH, $E_{1/2}$ -pH, I_p -pH, αn -pH ve hız belirleyen basamakta harcanan proton sayıları (p) ilişkileri yanı sıra ortama bağlı olarak pik potansiyellerindeki değişimler,

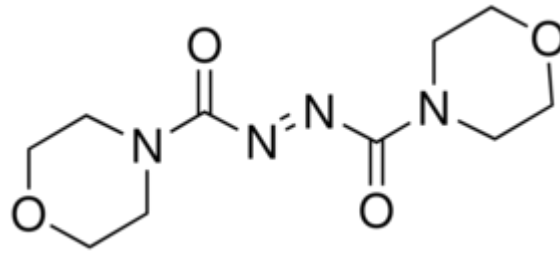
E_p - v ve I_p - v bağıntıları incelenerek indirgenme mekanizmalarına dair bilgiler elde edilmiştir.

1.3. Çalışmalarda Kullanılan Azo Boyarmaddeler

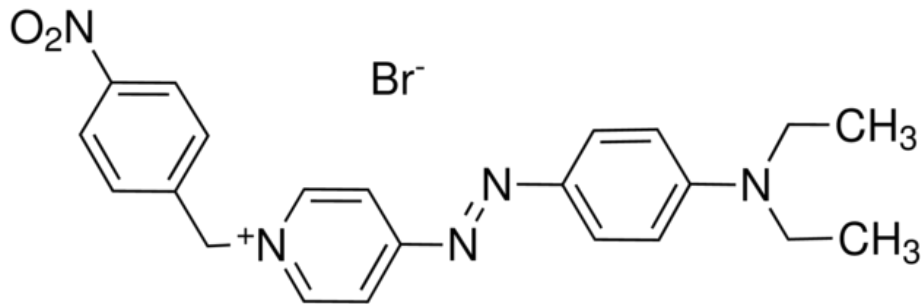
Bu tez çalışmasında kullanılan azo boyar maddelerin kimyasal yapıları Şekil 1.3.1, Şekil 1.3.2 ve Şekil 1.3.3’de verilmiştir.



Şekil 1.3.1. 1,1'-(Azodikarbonil) dipiperidin (ADP)’ in açık formülü



Şekil 1.3.2. Azodikarboksilik dimorfolit (ADM)’in açık formülü

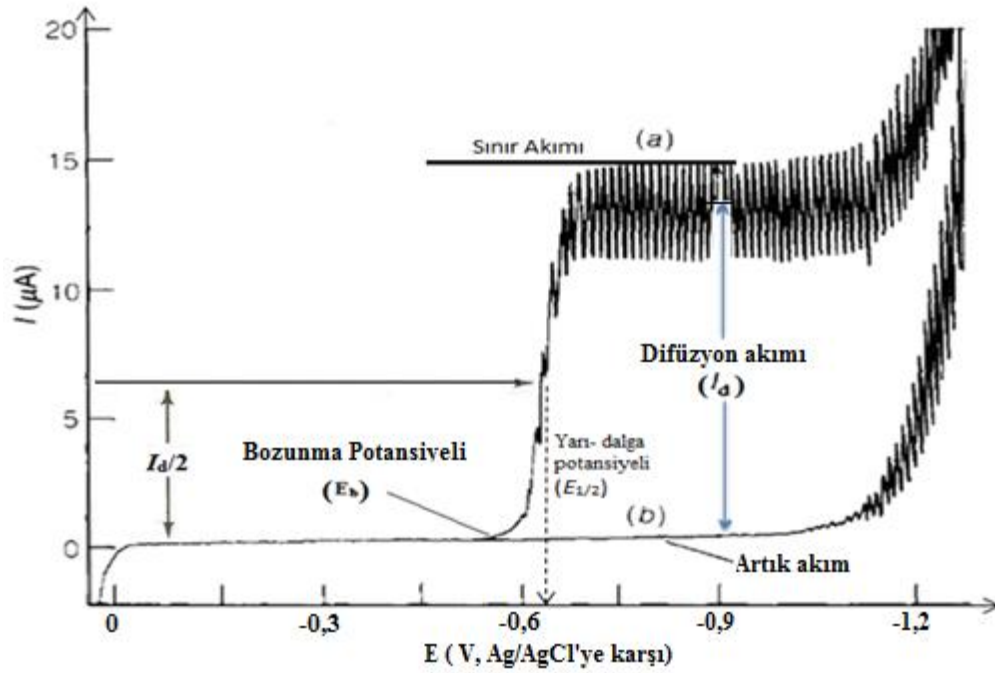


Şekil 1.3.3. 4-(4-Diethylaminofenilazo)1-(4-nitrobenzyl)piridinyum bromür (DPB)’ün açık formülü

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Voltametrik ve Polarografik Yöntemler

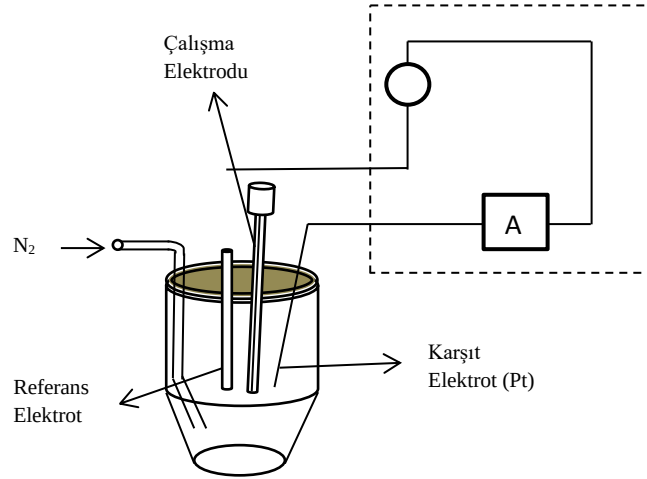
Azo bileşiklerinin elektrokimyasal özellikleri daha çok voltametri ve polarografi teknikleri kullanılarak belirlenmeye çalışılır. *Voltametri*, bir çalışma elektroduna uygulanan potansiyele bağlı olarak akım ölçülmesine dayanılarak analiz edilen madde hakkında bilgilerin edinildiği elektroanalitik metotlara verilen isimdir. Çalışma elektrodu olarak damlayan cıva elektrodu (DCE) kullanılması durumunda teknik *polarografi* adını almaktadır. Çizilen potansiyel-akım eğrilerine genel olarak “*voltamogram* veya *polarogram*” adı verilir (<http://mail.chiangmai.ac.th/~scijjkmn/voltammetry.htm> (Erişim tarihi: 23.11.2012)). Şekil 2.1.1.'de örnek polarogramlar ve bazı terimler verilmiştir.



Şekil 2.1.1. Doğru akım polarogramları. (a) Elektroaktif maddenin, (b) Destek elektrolitin polarogramı

2.2. Hücre Elemanları

Bir voltametri hücresi ve onun elemanları Şekil 2.2.1.'de görülmektedir. Genel olarak hücre elemanları çalışma elektrodu (örneğin durgun cıva damla elektrodu, asılı cıva damla elektrodu ve damlayan cıva elektrot) referans elektrot, yardımcı elektrot, destek elektrolit, azot gazı ve potansiyostattır (Yola, 2009).



Şekil 2.2.1. Voltametrik ölçümlerde kullanılan bir hücrenin şematik görünümü

2.3. Damlayan Cıva Elektrodu

Damlayan cıva elektrodu polarografide çalışma elektrodu olarak kullanılmaktadır. Bu elektrodun avantajları şöyle sıralanabilir :

1. Damlalar çok kolay yeniden üretilir ve böylece tekrarlanabilir sonuçlar elde edilir. Saf cıvanın düzenli damlaması elektrokimyasal prosesin daima taze bir yüzey üzerinde oluşmasını sağlamaktadır. Yüzeyin düzenli olarak yenilenmesi akımın elektroliz süresinden bağımsız ve akım-potansiyel eğrisinin ise aynı olmasını mümkün kılar.
2. Cıvaya karşı hidrojenin çok yüksek aşırı voltajından dolayı damlayan cıva elektrodu hidrojen oluşumundan girişim olmaksızın oldukça geniş bir katodik potansiyel aralığında kullanılabilir.
3. Bir soy metal olarak cıvanın davranışı gözönüne alındığında, nispeten pozitif potansiyeller cıvanın çözünmesi için gerekli olan potansiyel (Normal kalomel elektroda karşı yaklaşık + 0,4 V) aşılmadığı sürece damlayan cıva elektroda uygulanabilir ve elektrot yükseltgenme-indirgenme sistemlerinin incelenmesi için farklı olmayan bir redoks elektrot olarak hizmet edebilir. Bundan başka, cıva yüzeyinin sürekli yenilenmesinden dolayı pasifleşme veya zehirlenme söz konusu değildir. Bu özellik diğer elektrotlarda bulunmamaktadır.
4. Analiz edilen maddelerin sadece küçük miktarları elektroliz esnasında damlayan elektrodun yakınında birikir. Bu sebepten dolayı çözeltideki analiz

edilen maddenin tamamen tüketilmesi yoktur. Deney bir çok kez tekrar edilse bile elde edilen eğriler aynıdır.

5. Polarografinin uygulanması için önemli bir faktör de mikro analizin olmasıdır. Çünkü ince çekilmiş bir kapiler ile çok küçük hacimli (0,01-0,005 mL) elektroliz incelenebilir.
6. Normal kalomel elektroda (NKE) karşı sulu çözeltide + 0,4 V'tan -2,6 V'a kadar olan potansiyel aralığında, susuz çözeltide ise -3,0 V'a kadar gerçekleşen elektrokimyasal prosesler incelenebilir. +0,4 V'tan daha negatif potansiyellerde cıvanın anodik çözünmesi ve -2,6 V (veya -3,0 V)'tan daha negatif potansiyellerde ise suyun veya kullanılan başka bir çözücünün parçalanması gerçekleşir (Zutshi, 2002).

2.4. Referans Elektrot

Polarografi çalışmalarında genellikle referans elektrot olarak Ag/AgCl ya da doygun kalomel elektrot (DKE) kullanılır.

2.5. Yardımcı Elektrot

Polarografik çalışmalarda genellikle yardımcı elektrot olarak platin elektrot kullanılır.

2.6. Destek Elektrolit

Voltametri ve polarografide analiz için kullanılan tüm madde çözeltilerine bir destek elektrolit eklenir. Destek elektrolitler kuvvetli elektrolitlerdir ve elektrolitin iyonları gerekli olan elektrot reaksiyonuna doğrudan katılmamalı, yani inert olmalıdırlar. İki önemli rol üstlenirler:

1) Destek elektrolitin konsantrasyonu hücrenin elektriksel direncini düzenler. Polar çözücü olan suda bile direnç oldukça yüksektir. Aprotik çözücülerde, elektriksel direnç bir destek elektrolit eklenmedikçe elektrolize elverişsiz olacak derecede yüksektir.

2) Destek elektrolit çalışma elektrodu ve karşıt elektrot arasında iyonların göçünü kontrol eder. Analiz edilecek maddenin konsantrasyonundan fazla derecede büyük bir konsantrasyonda bir destek elektrolitin eklenmesi analiz edilen iyonun iyonik göçünü ihmal edilebilecek bir seviyeye düşürür. Genellikle destek elektrolit analiz edilen maddenin konsantrasyonunun en az 10 kat fazlası ve tercihen 100 kat fazlası

(çözünürlüğe bağlı olarak) olacak şekilde eklenir. Potansiyel gradienti altında ana elektrolitte sadece iyonların göçü net transfer olayıdır. Destek elektrolit içeren ve karıştırılmayan bir çözeltide analiz edilecek iyonun elektroda taşınması esnasında baskın olan mekanizma ise difüzyondur. Bu şartlar altında karıştırılmayan çözeltide elektrot yakınında oluşan konsantrasyon gradienti (eğimin tedricen değişimi) difüzyon akımının artmasını sağlar (Riley ve Watson, 1987).

Sulu çözeltilerde kullanılan bazı yaygın destek elektrolitler: KCl, LiClO₄, HCl, HClO₄, KOH, NaOH, zayıf organik asitler ve fosfatlardan hazırlanan tampon çözeltiler.

Aprotik çözücüler (CH₃CN, (CH₃)₂SO ve HCON(CH₃)₂) ve susuz aprotik çözücülerde başlıca yaygın olarak kullanılan destek elektrolitler tetra alkil amonyum tuzlarıdır (R₄N⁺X⁻, burada R = CH₃, C₂H₅, t-C₄H₉; X⁻ = ClO₄⁻, BF₄⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻) (Riley ve Watson, 1987).

2.7. Elektrot Reaksiyonları ve Hücre Kimyası

Bir elektrot reaksiyonu bir yüzeyden veya bir yüzeye (genellikle bir metal veya bir yarı iletken) elektronların aktarılmasını içeren heterojen bir kimyasal işlemdir. Bir elektrot reaksiyonu bir anodik olay (elektronların kaybı ile bir türün yükseltgenmesi) olabilir. Tersine yük taşınması bir katodik olay (bir elektrottan elektronların kazanımı ile bir türün indirgenmesi) de olabilir. Elektroaktif türler organik veya inorganik, nötral veya yüklenmiş olabilir. Ürün ise çözeltide çözünmüş olabilir, elektrot yüzeyi üzerinde bir gaz veya yeni bir faz, çözeltide çözünmüş bir tür, çözücünün kendisi, elektrot yüzeyi üzerinde bir film veya şüphesiz elektrot materyalinin kendisi olabilir. Elektroliz sadece bir anot ve bir katodun birlikte olduğu bir hücrede mümkündür. Toplam yük denkliğinin sağlanmasına ihtiyaç olmasından dolayı, katottaki indirgenme ve anottaki yükseltgenme miktarları birbirine eşit olmalıdır. Toplam kimyasal değişim iki bireysel (ayrı) elektrot reaksiyonunun toplanmasıyla bulunur. Bundan başka, elektroliz olduğu zaman, anot ve katot yüzeylerindeki elektron transferine ek olarak, iyonlar elektrotlar arasındaki çözelti vasıtasıyla geçmelidir ve iki elektrodu birbirine bağlayan harici bağlantılar (dış teller) vasıtasıyla da elektron geçişi sistemin tüm noktalarında elektriksel nötralliği sağlamak için olmalıdır. Böylece dış dolaşım yoluyla geçen akım, I , aşağıdaki eşitlik ile verilir:

$$I = A \cdot J \quad (A, \text{elektrot alanı ve } J \text{ ise akım yoğunluğudur.})$$

Bu akım değeri hücre reaksiyonu hızının elverişli bir ölçümüdür ve bir t periyodu boyunca geçen q yükü meydana gelen kimyasal reaksiyonun toplam miktarını belirtmektedir. Şüphesiz molekül başına n elektronun geçişini içeren bir elektrot reaksiyonunda başlangıç maddesinin m molünü ürüne dönüştürmek için gereken yük Faraday kanunu kullanılarak hesaplanabilir:

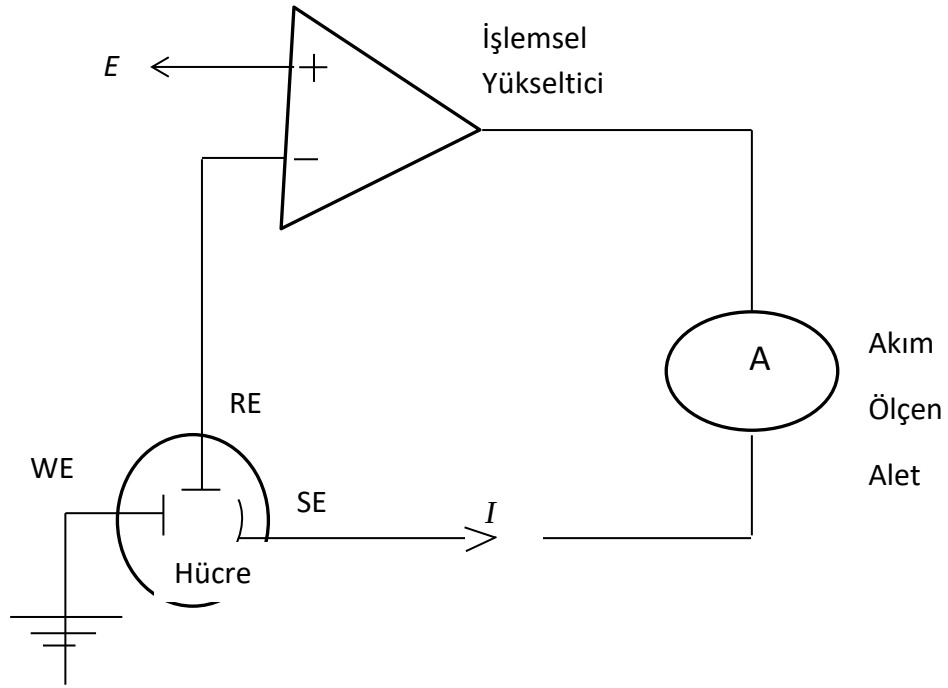
$$q = \int_0^t I \cdot dt = m \cdot n \cdot F$$

Bir redoks reaksiyonunun termodinamik olarak tercih edilebildiği (ya toplam hücre reaksiyonu negatif bir serbest enerjiye sahip ya da dışarıdan uygulanan bir potansiyel vasıtasıyla termodinamik sürücü kuvvetin etki ettirildiği) şartlar olsa bile elektrolizin hızı (yani akım yoğunluğu J) iki elektrot reaksiyonunun kinetiğine bağlı olacaktır. Bir elektrot reaksiyonunun olduğu yerde hızı arttırmak için, yaygın olarak bir aşırı potansiyele, (η), sahip olmak gerekir. Ayrıca, hücredeki elektrolit içerisinde iyonları hareket ettirmek için enerji sağlanmalıdır. Bu nedenle elektrolizle kimyasal değişimi meydana getirmek için gereken toplam hücre potansiyeli (V) aşağıdaki eşitlik ile verilir:

$$V = E_e^c - E_e^A - |\eta_A| - |\eta_C| - IR$$

Bu eşitlikte R elektrotlar arasındaki elektrolitin direncidir. Tüm hücrelerde aşırı potansiyeller ve IR potansiyel düşmesi terimi enerji yetersizliklerini temsil ettiklerinden bunlar azaltılmaya çalışılır. Eğer iki elektrotlu bir hücre kullanılırsa, hem aşırı potansiyeller ve hem de IR terimi akımla ve oldukça farklı biçimlerde değiştiğinden V 'ye karşı I 'nın grafiği hücredeki elektron transferi hakkında bize oldukça az bilgi verir. Bu nedenle elektrotlardan sadece birindeki proseslerin karakteristiği olan bir I - E cevabını veren hücreyi tasarlamak normaldir. Bu durum hücre içine üçüncü bir elektrot olan bir referans elektrodun yerleştirilmesiyle başlar. Çalışma elektrodunun potansiyeli bir geri besleme devresi veya bir potansiyostat kullanılarak referans elektroda karşı kontrol edilir. Bu potansiyostatın genel şeması Şekil 2.7.1'de görünmektedir.

potansiyostat kullanılarak referans elektroda karşı kontrol edilir. Bu potansiyostatın genel şeması Şekil 2.7.1'de görünmektedir.

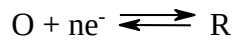


Şekil 2.7.1. Bir potansiyostatın genel şeması (WE: Çalışma elektrodu, RE: referans elektrot, SE: ikincil (karşıt) elektrot)

İşlemsel yükseltici potansiyostatın anahtar bileşeni olup geri besleme devresi çalışma elektrodu (WE) ve ikincil elektrot (SE) arasında akım geçişine izin verir ve böylece referans elektrot (RE) yoluyla akım geçişinin olmamasını temin eder. Böylece ölçülen potansiyele IR düşmesinin katkısı oldukça azaltılmış olur. Ayrıca, çalışma elektrodu (WE) karşıt elektrottan (SE) oldukça küçük olmalıdır. Böylece karşıt elektrodun ciddi bir polarizasyonu oluşmaz ve ayrıca bu elektroda ait reaksiyonunun karakteristikleri hücrenin cevabına katkı sağlamaz (Greef vd, 1990).

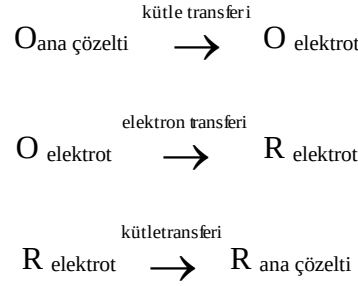
2.8. Elektrot Reaksiyonlarının Tabiatı

En basit elektrot reaksiyonu, elektroaktif bir elektrolitin oldukça aşırı bir miktarını içeren elektroliz ortamında tamamen kararlı ve çözünebilir O ve R iki türünün bir inert yüzeyde birbirine dönüşümüdür:



Bu durumda bile elektrot reaksiyonu oldukça temel basamakların bir serisidir. Bir akımı sürdürmek için reaktif maddeyi (O) elektrot yüzeyine taşımak ve ayrıca yüzeyde elektron akışının sağlanması kadar ürünü (R) de yeterince uzaklaştırmak

gereklidir. Dolayısıyla, O'nun R'ye indirgendiği ortamda, elektrot reaksiyonu başlıca üç basamağa sahip olmalıdır:



İndirgenme hızı ve böylece katodik akım toplam serinin hızıyla belirlendiğinden, ölçülen akım en yavaş basamağın hızına bağlı olmalıdır. Bu yüzden, böyle bir elektrot reaksiyonunun hususiyetlerini anlamak için hem kütle ve hem de elektron taşınmasına dair bilgiye ihtiyaç vardır (Greef vd, 1990).

2.9. Kütle Transferi

Elektrokimyasal sistemlerde genelde başlıca üç tür kütle transferi göz önüne alınmalıdır:

a) *Difüzyon*, bir türün bir konsantrasyon gradientine doğru hareketidir ve bir yüzeyde ne zaman kimyasal bir reaksiyon olursa difüzyon oluşmaktadır. Bir elektrot reaksiyonu başlangıç maddesini (O) ürüne (R) dönüştürür ($O \rightarrow R$) ve böylece daima elektrot yüzeyine yakın bir sınır tabakası (10^{-2} cm kalınlığa kadar) oluşur. Bu tabakada O ve R'nin konsantrasyonları elektrot yüzeyinden uzaklığa bağlıdır. O'nun konsantrasyonu yüzeyde ana çözeltidekinden daha düşüktür. R için durum ise bunun tam tersidir ve bu nedenle O elektroda doğru difüzlenecek ve R ise elektrottan uzaklaşacaktır.

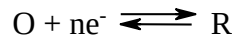
b) *Göç*, yüklü türlerin bir potansiyel gradientinden dolayı hareketidir. Bu durum elektrolit içinden yük geçirilmesiyle gerçekleşen mekanizmadır; dış devre yoluyla elektronların akımı elektrotlar arasındaki çözelti içerisindeki iyonların geçişiyle (katyonların katoda ve anyonların anoda hareketiyle) dengelenmelidir. Bununla birlikte göç, yüklenmiş elektroaktif türler için olsa bile kütle transferinin mutlaka önemli bir biçimi değildir. Göçe neden olan kuvvetler elektrostatiktir ve bu yüzden yük çözeltideki herhangi bir iyonik tür tarafından taşınabilir. Sonuç olarak eğer elektroliz çözeltideki bir inert elektrolitin oldukça aşırısı ile gerçekleştirilirse bu inert

elektrolit yükün en büyük kısmını taşır ve böylece elektroaktif türlerin çok az miktarı göç tarafından taşınmış olur.

c) *Konveksiyon*, bir türün mekanik kuvvetlerden dolayı hareketidir. Kısa bir zaman aralığında (örneğin 10 s'den daha uzun bir zamanda yoğunluk farklarından kaynaklanan doğal konveksiyonu gidermek zordur) karıştırma ve titreşimin olmadığı bir termostatta elektrolizin gerçekleştirilmesiyle elimine edilebilir (Greef vd, 1990)

2.10. Elektron Transferi

Bir elektrokimyasal hücrenin çalışma elektrodundaki elektrot reaksiyonu



biçiminde olsun. Burada, hücrenin karakteristikleri sadece çalışma elektrodundaki davranış ile belirlenir. O ve R'nin düşük konsantrasyonları kullanıldığında elektrotlar arasındaki çözelti boyunca IR düşmesi asla önemli derece olmaz.

Herhangi bir kimyasal işlemde olduğu gibi, hem elektron transfer işleminin termodinamiğini ve hem de kinetiğini düşünmek gerekir. Eğer hücre potansiyeli hücre içerisinde akım geçişine müsaade edilmediğini gösteriyorsa, çalışma elektrodunun potansiyeli hücrenin dengede olduğunu belirten bir kararlı hal değerine ulaşacaktır. Çalışma elektrodunun potansiyeli Nernst eşitliği ile verilir:

$$E_e = E_e^\theta + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_o^\sigma}{C_R^\sigma}$$

Bu eşitlikte denge (veya tersinir) potansiyeli, E_e , sabit sıcaklıkta O/R çiftinin standart potansiyeli E_e^θ ile O ve R'nin yüzey konsantrasyonları olan C_o^σ ve C_R^σ 'ye bağlıdır (O ve R'nin aktiflik katsayılarının 1 olduğu varsayılmıştır). Açıkça standart potansiyel O ve R'nin yüzey konsantrasyonları eşit olduğu zaman özel denge potansiyelidir. Hücrede net akım geçişi ve toplam kimyasal değişim yok iken, çalışma elektrodu yüzeyinde bir dinamik denge kurulur.

Eğer çalışma elektrodunun potansiyeli denge potansiyelinden daha negatif yapılırsa, denge sadece O ve R'nin yüzey konsantrasyonlarının uygulanan potansiyelde Nernst eşitliği ile talep edilen yeni değerleri aldığı zaman tekrar kurulabilir. Bu durum elektrot/çözelti ara yüzeyi boyunca akım geçişini gerektirecektir. Gerçekte, C_o^σ / C_R^σ oranında bir azalma gereklidir ve bu sadece bir katodik akım geçişiyle O'nun R'ye dönüştürülmesiyle mümkün olabilir. Tersine,

eğer çalışma elektrodunun potansiyeli E_e 'den daha pozitif yapılırsa, bir anodik akım gözlenmelidir.

Gerçekte, herhangi bir potansiyelde geçen akımın büyüklüğü elektron transferinin kinetiğine de bağlı olacaktır. Herhangi bir potansiyelde ölçülen akım yoğunluğu ileri ve geri yönlü reaksiyonların kısmi akım yoğunluklarının toplamı olarak $J = \vec{J} + \overleftarrow{J}$ eşitliği ile verilir. (burada $\vec{J}$ negatiftir). Bu kısmi akım yoğunluklarının herbiri sadece elektron transferinin olduğu yerde, yani elektrot yüzeyinde elektroaktif türlerin konsantrasyonuna ve bir hız sabitine bağlıdır. Bu kısmi akım yoğunlukları ise şu eşitliklerle verilir.

$$\vec{J} = -nF \vec{k} C_0^\sigma \quad \text{ve} \quad \overleftarrow{J} = nF \overleftarrow{k} C_R^\sigma$$

Hız sabitleri uygulanılan elektrot potansiyeli ile değişirler:

$$\vec{k} = \vec{k}_0 \exp\left(-\frac{\alpha_c nF}{RT} E\right) \quad \text{ve} \quad \overleftarrow{k} = \overleftarrow{k}_0 \exp\left(\frac{\alpha_A nF}{RT} E\right)$$

Burada α_A ve α_C sırasıyla anodik ve katodik reaksiyonlar için transfer katsayıları olarak bilinen sabitlerdir (0 ile 1 arasında değer alırlar ve genellikle yaklaşık olarak 0,5'tir). Basit bir elektron transferi için $\alpha_A + \alpha_C = 1$ 'dir. WE'nin yüzeyindeki dinamik dengede O'nun indirgenmesi ve R'nin yükseltgenmesi eşit hızlarda birlikte oluşur.

$$-\vec{J} = \overleftarrow{J} = J_0$$

Burada değiş-tokuş akım yoğunluğu olarak bilinen J_0 değeri bir elektron transfer işleminin önemli bir kinetik cihetidir. J_0 değeri yüzeyde hem O'nun ve hem de R'nin konsantrasyonu ile değişir. Standart potansiyelde E_e^θ , elektron transferi için hız sabitinin değeri olan k^θ aşağıdaki eşitlik ile verilir:

$$k^\theta = \frac{J_0}{nF (C_0^\infty)^{\alpha_A} (C_R^\infty)^{\alpha_C}}$$

C_0^∞ ve C_R^∞ sırasıyla O ve R'nin ana çözelti konsantrasyonlarıdır.

Açıkça, bir elektrot reaksiyonunun ($O + ne^- \xrightleftharpoons[k]{k} R$) tersinir veya tersinmez

görünüp görünmemesi hem elektron transfer kinetiğine (örneğin k^θ değerine) hem de kütle taşınması şartlarına bağlıdır. Bir rehber olarak, karıştırılmayan çözeltide bir kararlı hal deneyi için aşağıdaki bilgiler bulunmuştur:

$k^\theta > 2 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ tersinir bir $I-E$ eğrisine kılavuzluk eder

$k^\theta < 5 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ tersinmez bir $I-E$ eğrisine kılavuzluk eder (Greef vd, 1990).

2.11. Susuz Ortam Çalışmalarında Kullanılan Çözücüler

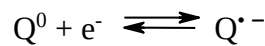
Elektrokimyasal çalışmalar, destek elektrolit içeren çözücüde gerçekleştirilir. Uygun çözücünün seçilmesi, analitin o çözücüdeki çözünürlüğüne, çözündükten sonra kararlılığının korumasına ve redoks aktifliğine, elektriksel iletkenlik, elektrokimyasal aktiflik ve kimyasal reaktiflik gibi çözücü özelliklerine de bağlıdır. Çözücü analit (analiz edilen madde) veya ürünlerle reaksiyona girmemeli, geniş bir potansiyel aralığında elektrokimyasal reaksiyon vermemeli, yeterince destek elektrolit çözebilmeli, kolaylıkla saflaştırılabilmeli, zehirleyici etkisi düşük, çevre dostu ve fiyatı makul olmalıdır.

Genellikle, suyun dışındaki çözücüler (asetonitril (ACN), dimetilformamit (DMF) ve dimetilsülfoksit (DMSO)) aprotik olarak adlandırılırlar. Bu tür çözücüler çoğunlukla istenilen çözücü özelliklerine sahip kılınması için su ya da diğer bazı aprotik çözücüler ile karıştırılırlar. Bu tip çözücüler, karışık çözücüler olarak adlandırılırlar (Izutsu, 2002).

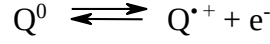
Bu tez çalışmasında susuz ortam çalışmalarında ACN ve DMSO çözücüleri kullanılmıştır.

2.12. Susuz Ortamdaki Redoks Reaksiyonları

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



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



Bu iki reaksiyondaki $Q^{\bullet-}$ ve $Q^{\bullet+}$ sırasıyla radikal anyon ve katyondur. Bunlar, yükleri lokalize olmuş ise son derece reaktiftirler. Ancak, yükleri daha çok veya daha az delokalize olmuş ise radikal iyonlar daha az reaktiftirler (Demirel Özel, 2007).

2.13. Çözeltilerde Çözünmüş Oksijen ve Uzaklaştırılması

Hava ile temasta olan bir çözeltide normal şartlarda çözünmüş O_2 miktarı 2×10^{-4} M'dır. Oksijen elektroaktif olduğundan bu konsantrasyonda belirgin bir polarogram verir. Bu polarogram geniş bir potansiyel aralığında (DKE'ye karşı) -0,5 ile -1,0 V aralığında analizi yapılacak maddenin sinyalini engelleyebilir. Ayrıca O_2 'nin indirgenme reaksiyonundaki ara ürünler (H_2O_2 , OH^-) analiz edilecek madde ile reaksiyona girebilir. Bunun yanı sıra çalışma elektrodu olarak cıva kullanılıyorsa, ortamdaki O_2 cıvayı cıva (I)'e yükseltger. Bu tür sebeplerden dolayı analizi yapılacak maddenin polarogram veya voltamogramı alınmadan önce çözeltide çözünmüş olan O_2 uzaklaştırılmalıdır. Bunu gerçekleştirmek için çözeltiden inert bir gaz (örneğin N_2 gazı) geçirilir (Gündüz, 1999; Riley ve Tomlinson, 1987).

2.14. Voltametrik ve Polarografik Teknikler

2.14.1. Kare dalga voltametrisi (KDV)

Bu yöntem ilk defa 1930 yılında Kemula tarafından tutunma olaylarının incelenmesi için düşünülmüş, ancak analitik kullanımı 1952 yılında Fujinaga ve arkadaşları tarafından fark edilmiştir (Fujinaga ve Ishibashi, 1952). KDV'ne hem teorik hem de cihaz geliştirilmesi bakımından en büyük katkı Barker tarafından yapılmıştır (Barker ve Jenkins, 1952).

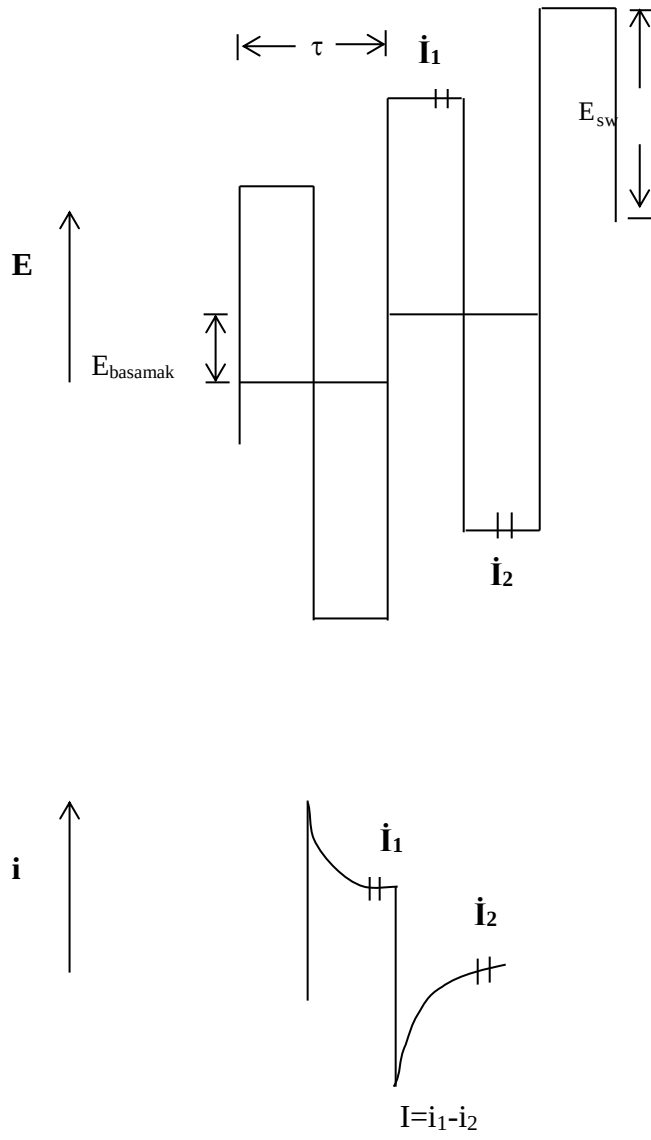
KDV'nde sabit elektrotların teorik ve uygulama bakımından gelişimi 1985 yılında Osteryoung tarafından gerçekleştirilmiştir.

Normal puls veya diferansiyel puls voltametrisi gibi puls voltametrik tekniklerinin temel avantajı kapasitans akımlara karşı ayırım yapabilmeleridir. Sonuç olarak puls teknikleri geleneksel doğru akım (DC) voltametrisine göre yükseltgenme

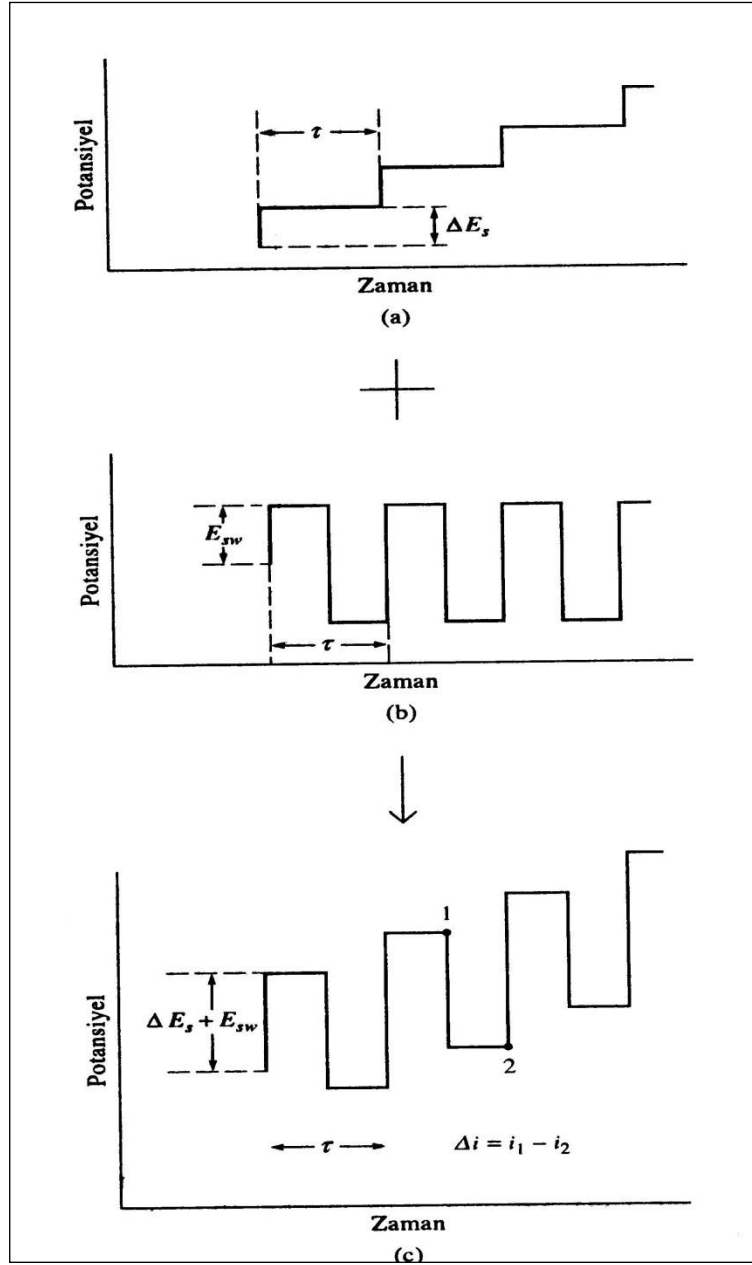
ve indirgenme akımlarına (faradayik akımlara) daha duyarlıdır. Diferansiyel puls voltametri DC veya normal puls tekniklerinde görülen sigmoidal dalga şekillerinden ziyade faradayik akımlar için pikler verir. KDV rutin kantitatif analizler için voltametrik bir teknik olarak artan bir ilgi görmektedir. KDV Barker tarafından uzun bir zaman önce 1957’de telaffuz edilmiş olmasına rağmen, tekniğin uygulanabilirliği elektronik teknoloji tarafından sınırlandırılmıştır. Analog ve dijital elektronikteki yeni gelişmeler PAR model 394 polarografik analizörün içerisine KDV’nin yerleştirilmesini mümkün kılmıştır. KDV 1 ila 10 mV/s tarama oranlarıyla çalışan normal ve diferansiyel puls tekniklerinden daha hızlı bir şekilde deneylerin gerçekleştirilmesinde kullanılabilir. KDV çok daha hızlı tayin sağlayarak 1 V/s veya daha fazla potansiyel tarama oranları sağlar. Normal veya diferansiyel puls teknikleriyle 3 dk süren tipik bir deney KDV ile saniyeler içerisinde gerçekleşebilir. Simetrik bir kare dalga merdiven basamağına benzer dalga biçimi üzerine bindirilmiş olur. Puls yönü tarama yönüyle aynı iken, kare dalganın ileri pulsı merdivene benzer basamakla çıkarılır. Kare dalga voltametrisi için zamanlama ve uygulanılan potansiyel parametreleri Şekil 2.14.1.1’ de gösterilmiştir. τ bir kare dalga çevrimi veya bir dalga vari basamağın saniyeler halindeki zamanıdır. Kare dalga frekansı Hertz cinsinden $1/\tau$ ’ dir. E_{sw} milivolt olarak kare dalga pulsunun yüksekliğidir. $E_{basamak}$ milivolt olarak basamaklı sinyalin potansiyel basamağının büyüklüğüdür. KDV deneyi için tarama oranı aşağıdaki eşitlikle hesaplanır:

$$\text{Tarama Hızı (mV/s)} = E_{basamak} \text{ (mV)} / \tau \text{ (s)}$$

Bu hesaplama göre tarama oranı hızı diğer puls tekniklerinin 1 ila 10 mV/s’ lik oranlarından çok daha hızlıdır. Akım her kare dalga döngüsü süresince iki kere ölçülür. Biri pulsun sonunda ve diğeri ters pulsun sonunda ölçülür (Şekil 2.14.1.2). Bu teknik akım ölçümünü pulsun sonuna kadar geciktirerek şarj edici kapasitif akıma karşı ayırt edilebilir. İki ölçüm arasındaki akım farkları potansiyele karşı grafiği çizilir. Kare dalga voltametrisi faradayik işlemler için pikler üretir. Burdaki pikin yüksekliği de çözeltideki türün konsantrasyonuyla doğru orantılıdır (www.princetonappliedresearch.com (Erişim tarihi:16.04.2017)).

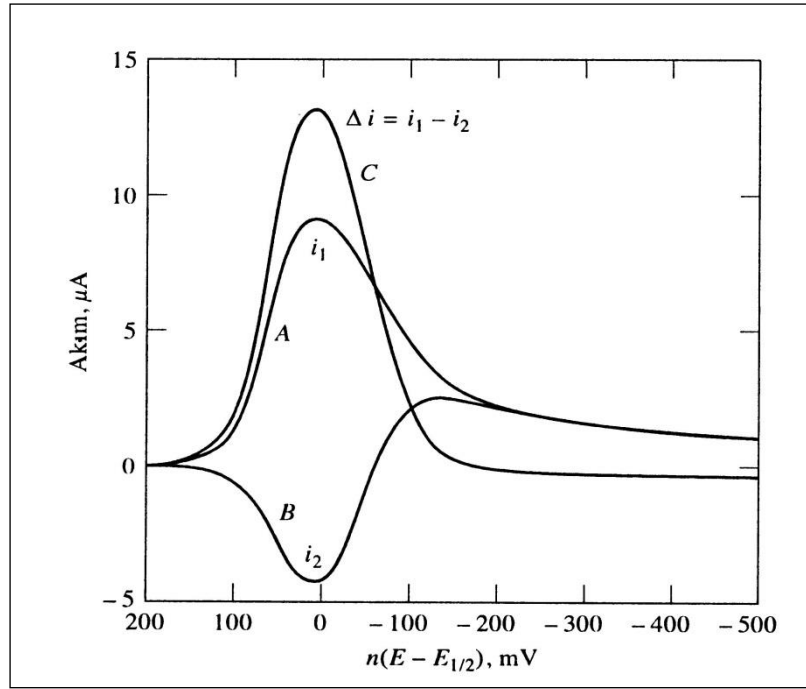


Şekil 2.14.1.1. Kare dalga voltametrisi için uygulanan potansiyel parametreleri



Şekil 2.14.1.2. KDV’de uyarma sinyalinin meydana gelişi (a) Uyarma sinyali, (b) Puls taraması, (c) Kare dalga uyarma sinyalini elde etmek için (a)’nın (b) ile toplamı. Akım cevabı Δi , 1 potansiyelindeki akımdan 2 potansiyelindeki akım çıkarılarak ($i_1 - i_2$) bulunur. ΔE_s : adım yüksekliği, E_{sw} : puls genliği, τ : puls periyodu.

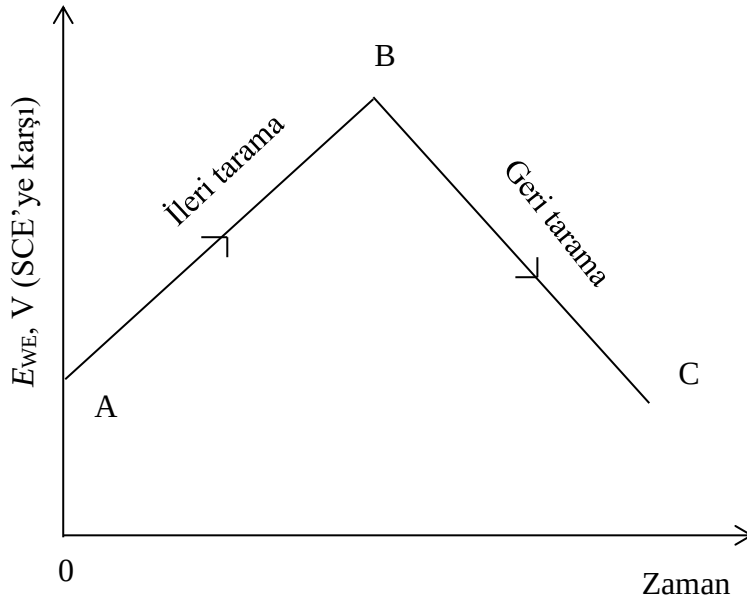
Tersinir bir indirgenme tepkimesinde bir pulsun boyutu, ileri tarama sırasında oluşan ürünün, geri tarama sırasında yükseltgenmesini sağlamaya yetecek kadar büyüktür. KDV'nde akım ölçümleri ileri ve geri pulsların sonuna doğru t_s kadar bir zaman aralığında yapılır. İleri puls için ölçülen akım i_1 , geri puls için ölçülen akım i_2 olmak üzere her bir kare dalganın *net akımı* $\Delta i = i_1 - i_2$ 'ye eşittir ve bu büyüklük *ileri fark akımı* olarak adlandırılır (Şekil 2.14.1.3). Genelde voltamogramları elde etmek için bu akımların farkı (Δi) grafiğe geçirilir. Bu fark derişimle doğru orantılıdır, pik potansiyeli (E_p) de polarografik yarı-dalga potansiyeline ($E_{1/2}$) karşılık gelir. Ölçüm son derece hızlı yapıldığından birkaç voltametrik taramanın sinyal ortalaması alınarak analizin kesinliğini artırmak mümkündür. KDV'nde tayin sınırları 10^{-7} - 10^{-8} M arasındadır (Lovric vd, 1991; O'Dea vd, 1993).



Şekil 2.14.1.3. KDV'nde tersinir bir tepkime için net akım. A: ileri tarama piki, B: geri tarama piki, C: net akım piki.

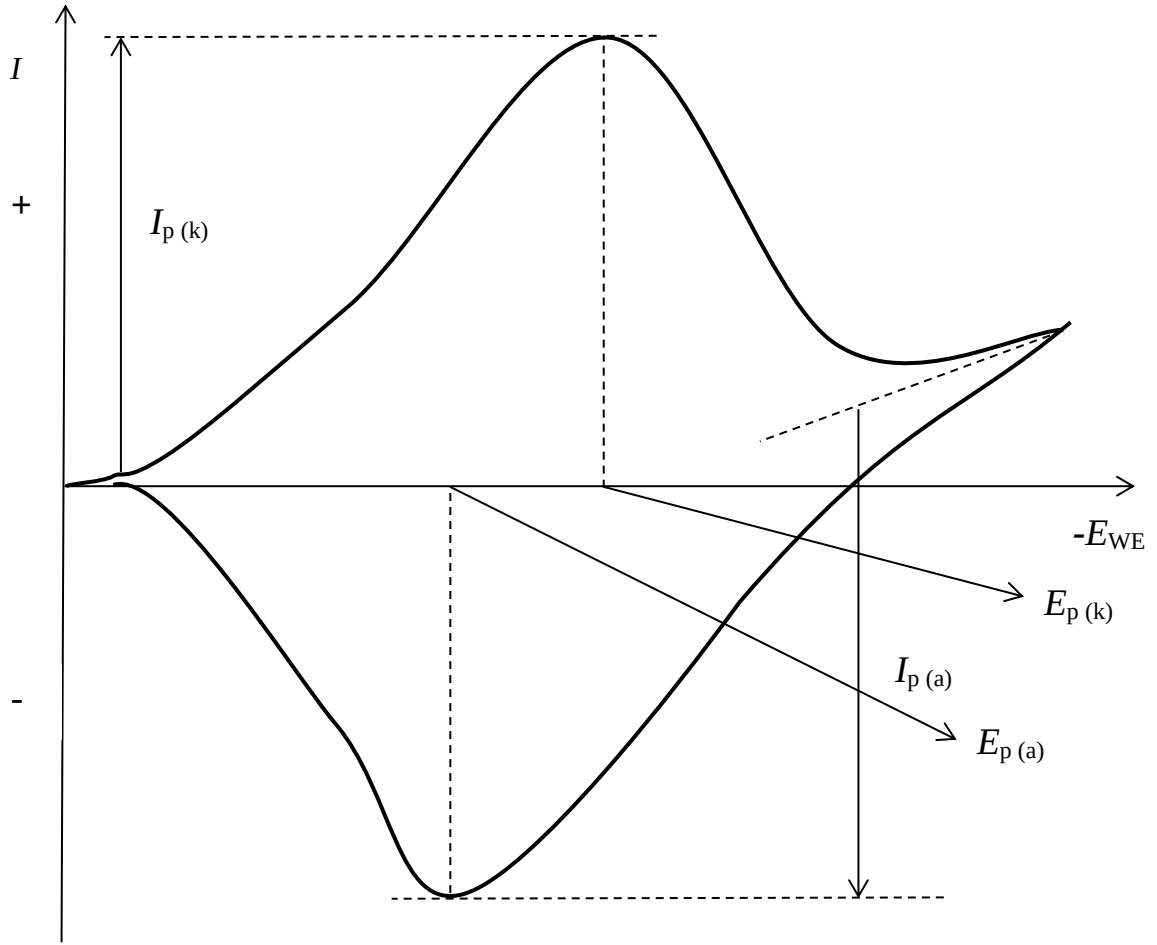
2.14.2. Dönüşümlü voltametri (DV)

Dönüşümlü voltametrde durgun bir çözeltide küçük bir elektroda üçgen biçimli bir uyarma sinyali (Şekil 2.14.2.1) uygulanarak elde edilen akım ölçülür. Şöyle ki, çalışma elektrodunun potansiyeli önce bir yönde doğrusal olarak değiştirilir (Şekil 2.14.2.1'de A' dan B'ye) ve daha sonra bu potansiyel taraması tersine (Şekil 2.14.2.1.'de B'den C'ye) döndürülür (Gündüz, 1999).



Şekil 2.14.2.1. Dönüşümlü Voltametrde kullanılan uyarma sinyali

Ters yönde potansiyel taramasında analiz edilen maddeler yükseltgenebilir veya indirgenebilir. Bu teknikte potansiyel taraması hızlıdır (örneğin $20\text{-}400\text{ mV s}^{-1}$). Çözeltideki elektroaktif bir madde için önerilen bir dönüşümlü voltamogram Şekil 2.14.2.2.'de görülmektedir (Riley ve Tomlinson, 1987).

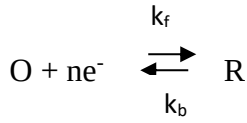


Şekil 2.14.2.2. Örnek bir dönüşümlü voltamogram ($I_{p(k)}$ = katodik akım, $I_{p(a)}$ = anodik akım, $E_{p(k)}$ = katodik pik potansiyeli, $E_{p(a)}$ = anodik pik potansiyeli)

Dönüşümlü voltametri (DV) madde miktarı tayini amacı için pek kullanılmaz. Genellikle reaksiyon mekanizmalarını ve hızlarını araştırmak için kullanılmaktadır. Özellikle organik maddelerin redoks reaksiyonları esnasında ara ürünlerin oluşup oluşmadığını incelemek için de oldukça faydalı bilgiler vermektedir (Gündüz, 1999).

DV’de tarama hızları değiştirilerek pik akımlarının tarama hızı ile değişmesinden akımın karakteri (tutunma, difüzyon) ve elektron aktarım tepkimesinden önce veya sonra kimyasal tepkimelerin olup olmadığı belirlenebilir. Ayrıca ileri ve geri tarama piklerinden tepkimenin mekanizması hakkında fikir edinebildiği gibi ileri taramadan kinetik verilere de erişilebilir.

Tersinir Reaksiyonlar :



Tersinir reaksiyonu için 25 °C'te *Randles Sevcik* eşitliği

$$I_p = -2,69 \times 10^5 n^{3/2} C_0^\infty D_0^{1/2} v^{1/2}$$

olarak verilir. Burada I_p , pik akım yoğunluğu (A cm^{-2}), D_0 difüzyon katsayısı ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), v potansiyel tarama hızı (V s^{-1}) ve C_0^∞ O türünün ana çözelti konsantrasyonu (mol cm^{-3})'dur.

DV verileri ile bir reaksiyonun tersinirlik testi yapılabilir. Eğer $I_p-v^{1/2}$ grafiği doğrusal ise ve orjinden geçerse sistem tersinirdir. Buna ilaveten bir sistemin tersinir olması için diğer bazı özelliklerin de belirlenmesi gerekir. Bunlar Çizelge 2.14.2.1'de verilmiştir (Greef vd, 1990).

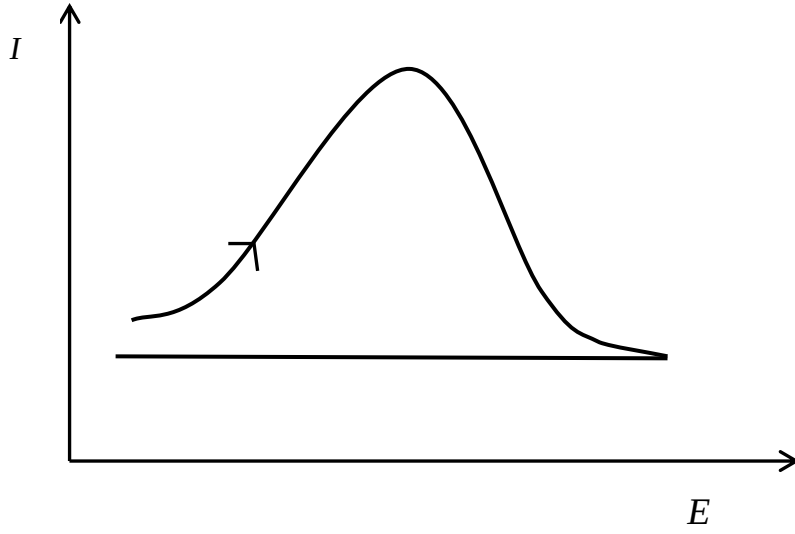
Çizelge 2.14.2.1. 25 °C'ta tersinir proseslerin dönüşümlü voltamogramları için teşhis testleri

1.	$\Delta E_p = E_p^a - E_p^k = 59/n \text{ mV}$
2.	$ E_p - E_{p/2} = 59/n \text{ mV}$
3.	$ I_p^a / I_p^k = 1$
4.	$I_p \propto v^{1/2}$
5.	E_p potansiyel tarama hızı (v)'ndan bağımsızdır.
6.	E_p dışındaki potansiyellerde $I^{-2} \propto t$ 'dir.

Bir sistemin tersinir olması için yukarıdaki kriterlere uyması gereklidir. Yukarıdaki kriterlerden biri veya birkaçı geçerli değilse elektrot reaksiyonu ya tersinmez ya da kabul edilenden daha karmaşık bir mekanizmaya sahiptir.

Tersinmez Reaksiyonlar :

Tersinmez bir reaksiyon için tipik bir DV Şekil 2.14.2.3.'de görülmektedir.



Şekil 2.14.2.3. Tersinmez bir $O + ne^- \rightarrow R$ reaksiyonu için tipik bir dönüşümlü voltamogram

Tersinmez elektrot reaksiyonları için uyulması gereken kriterler Çizelge 2.14.2.2.'de verilmiştir (Greef vd, 1990).

Çizelge 2.14.2.2. 25 °C'ta tamamen tersinmez sistemler için teşhis testleri

-
1. Ters (geri) tarama piki gözlenmez.
 2. $I_p^k \propto v^{1/2}$
 3. E_p^k kayması v 'deki her bir 10 kat artış için $-30/\alpha_C n_\alpha$ mV'dur.
 4. $\left| E_p - E_{p/2} \right| = 48/\alpha_C n_\alpha$ mV'dur.
-

25 °C'ta tersinmez reaksiyonlar için *Randles- Sevcik* eşitliği ise şöyle verilmektedir:

$$I_p = -(2,99 \times 10^5) n (\alpha_C n_\alpha)^{1/2} . C_o^\infty . D_0^{1/2} . v^{1/2}$$

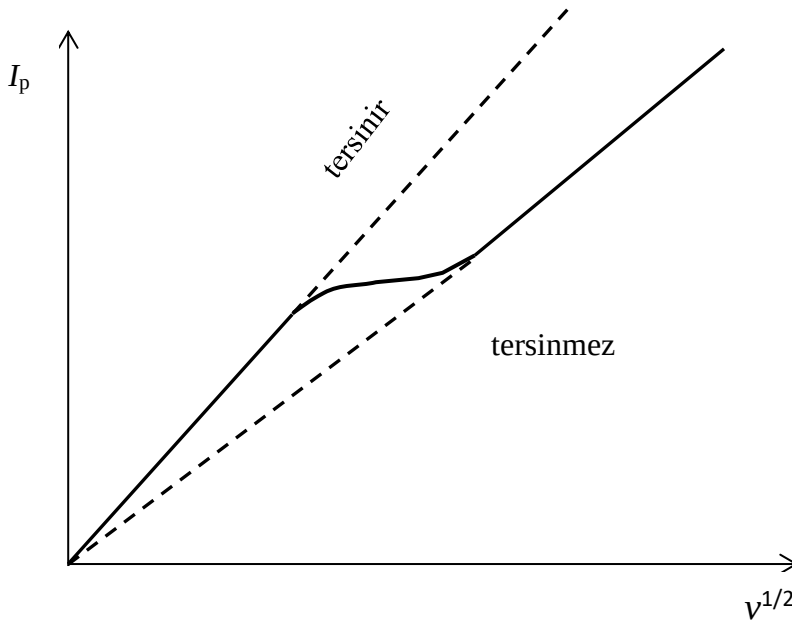
Burada n_α hız belirleyen basamağa kadar ve bu basamağı içeren aktarılan elektronların sayısıdır. Tamamen tersinmez bir sistemin dönüşümlü voltamogramının en belirgin özelliği geri pikin olmamasıdır (Greef vd, 1990).

Yarı Tersinir Reaksiyonlar :

Düşük tarama hızlarında tersinir ve ara değerlerde yarı tersinir olarak bilinen bir bölgeyi geçtikten sonra yüksek tarama hızlarında tersinmez olan olaylar oldukça yaygındır. Tersinirlikten bu geçiş elektrot yüzeyinde *Nernst dengesini* sağlamak için elektron aktarma hızının kütle aktarma hızına göre bağıl olarak yetersiz olduğu zaman oluşur. Yarı-tersinir bölgede, hem ileri hem de geri reaksiyonlar gözlenen akıma bir katkı yapar ve bölge genellikle aşağıdaki sınırlara sahip olarak tanınır:

$$0,3 v^{1/2} \geq k^0 \geq 2 \times 10^{-5} v^{1/2} \text{ cm s}^{-1}$$

Tersinirlikten, yarı-tersinirliğe ve sonunda tersinmez davranışa geçen bu değişim Şekil 2.14.2.4’de olduğu gibi I_p ’nin $v^{1/2}$ nin bir fonksiyonu olarak çiziminden derhal görülebilir.



Şekil 2.14.2.4. Tersinirlikten tersinmez davranışa geçişi gösteren I_p - $v^{1/2}$ grafiği

Yarı tersinir bölgedeki bir sistem için teşhis testleri Çizelge 2.14.2.3’de verilmiştir (Greef vd, 1990).

Çizelge 2.14.2.3. Yarı tersinir sistemler için teşhis testleri

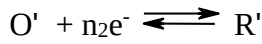
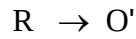
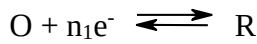
-
1. $|I_p|$, $v^{1/2}$ ile artar, fakat onunla orantılı değildir.
 2. $|I_p^a/I_p^k| = 1$ ’dir (eğer $\alpha_C = \alpha_A = 0,5$ ise).
 3. $\Delta E_p > 59 / n$ mV ve ΔE_p artan v ile artar.
 4. E_p^k , v ’nin artması ile negatif değerlere doğru kayar.
-

2.14.3. DV ile elektrot mekanizmasının incelenmesi

Bir elektrot mekanizması EC (elektron aktarıldıktan sonra kimyasal tepkimenin olması), CE (elektron aktarım basamağından önce kimyasal tepkime olması), ECE, EC_{katalitik} şeklinde olabilir. Elektron transferine eşlik eden kimyasal tepkimelerin varlığının tespitinde DV çok önemli bir yöntemdir. Genellikle ilk mekanizma araştırmaları DV ile yapılır. DV ile mekanizma çalışmalarında mümkün olduğu kadar geniş potansiyel tarama hızı aralıklarında çalışılır (Yola, 2009).

2.14.4. Bazı reaksiyon mekanizmaları:

ECE Mekanizması:

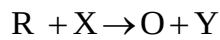
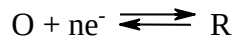


Bu tip reaksiyon organik elektrokimya çoklu elektron transfer proseslerinde yaygındır.

ECE reaksiyonu için testler (Greef vd, 1990):

- 1) $I_p^k / v^{1/2}$ tarama hızı ile değişir. Ancak yüksek ve düşük tarama hızlarında limit (sınır) değerlere ulaşır ve $|I_p^k / v^{1/2}|$ (düşük v) $> |I_p^k / v^{1/2}|$ (yüksek v)
- 2) $|I_p^a / I_p^k|$ oranı, artan tarama hızı (v) ile artar ve yüksek tarama hızlarında 1'e yaklaşır.

Katalitik Mekanizma:

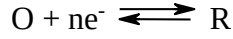
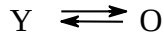


Katalitik reaksiyon için testler (Greef vd, 1990):

- 1) $|I_p^k| / v^{1/2}$ artan v ile azalır.
- 2) I_p^k düşük tarama hızlarında bir sınır değere ulaşır.
- 3) I_p^k değerleri Randles- Sevcik eşitliğinden belirlenenden daha büyüktür.
- 4) $|I_p^a / I_p^k| \ll 1$

CE Mekanizması:

Bu mekanizma aşağıdaki gibi temsil edilebilir.

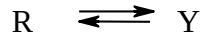
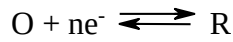


Bu tip sistemlere örnek olarak, sulu çözeltide formaldehidin ve zayıf asitlerin indirgenmesi verilebilir.

CE mekanizması için testler (Greef vd, 1990):

- 1) $I_p^k / v^{1/2}$ oranı v arttıkça azalır.
- 2) $|I_p^a / I_p^k|$ değeri artan v ile artar ve daima 1'den büyük veya 1'e eşittir.

EC Mekanizması:



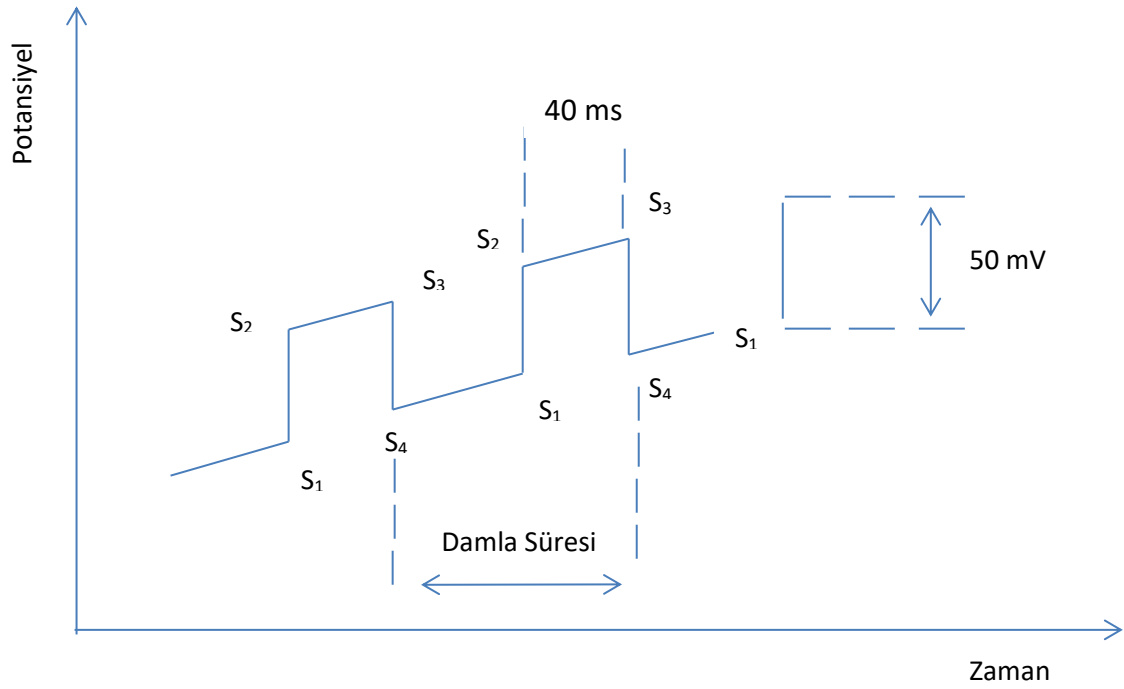
Organik elektrokimyada çok yaygın bir mekanizmadır.

EC mekanizması için testler (Greef vd, 1990):

- 1) $|I_p^a / I_p^k|$ değeri 1'den küçüktür. Fakat v arttıkça 1'e yaklaşır.
- 2) $I_p^k / v^{1/2}$ oranı artan v ile hafifçe azalır.
- 3) E_{pk} artan v ile negatif değerlere kayar ve saf kinetik bölgede v 'deki 10 katlık artış için $30/n$ mV'luk değişim gözlenir (ikinci derece bir reaksiyon için bu değişim $19/n$ mV kadardır).

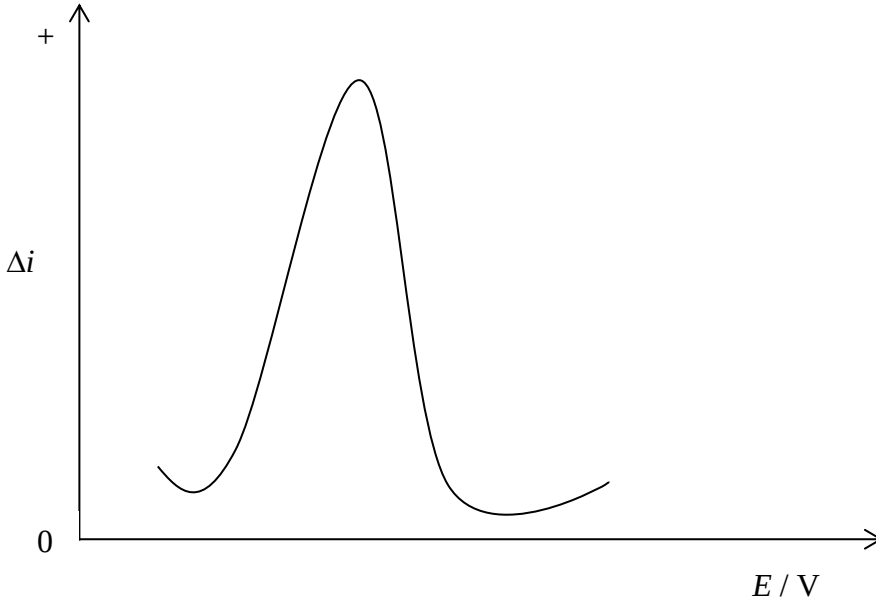
2.14.5. Diferansiyel puls polarografisi (DPP)

Bu polarografi tekniğinde iki türlü doğru akım potansiyeli uygulanır. Bunlardan birincisi doğrusal olarak artan potansiyeldir. İkincisi ise pulslu olarak artan ve doğrusal potansiyelin üzerine bindirilen sabit bir doğru akım potansiyeli (50 mV)' dir (Şekil 2.14.5.1).



Şekil 2.14.5.1. Diferansiyel Puls Polarografisinde uyarma potansiyelleri

Şekil 2.14.5.1’den görüldüğü gibi S_1 noktasında uygulanan puls toplam potansiyeli arttırarak S_2 noktasına getirir. Bu durumda belirli bir süre (örneğin 40 ms) geçtikten sonra potansiyel S_3 noktasına gelir ve bu noktada puls potansiyeli kesilerek potansiyelin S_4 noktasına düşmesi sağlanır. Bir süre (yaklaşık 40 ms) puls potansiyeli uygulanmadan potansiyelin doğrusal artması sağlanarak ikinci bir S_1 noktasına gelinir ve yukarıda bahsedilen işlemler yine tekrarlanır. Bu işlem bitiş potansiyeline kadar sürdürülür. Şekil 2.14.5.1’de uygulanan pulsun başlangıç ve bitiş noktaları sırasıyla S_1 ve S_3 ile gösterilmektedir. Bu polarografi tekniğinde biri puls potansiyeli uygulamasından önce ve diğeri ise puls uygulamasından hemen sonra (damla düşmeden önce) olmak üzere iki akım değeri ölçülür. Puls başına akım farkı ($\Delta i = S_3 - S_1$) uygulanan doğrusal potansiyele karşı grafiğe geçirilerek bir polarogram elde edilir (Şekil 2.14.5.2).



Şekil 2.14.5.2. Diferansiyel Puls polarografisinden elde edilen örnek bir polarogram

DPP tekniği klasik polarografi tekniğine göre yüzlerce kez daha hassastır. Çünkü bu teknikte faradayik olmayan yükleme (kapasitif) akımı azaltılıp faradayik akım arttırılmaktadır (Gündüz, 1999).

2.14.6. Doğru akım polarografisi (DAP)

DAP tekniğinde damlayan cıva elektrot ile elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden limit akımlar ve yarı-dalga potansiyelleri ölçülür. İndirgenme ve yükseltgenme hızı uygulanan potansiyelle değişir (Zuman, 2009). DAP’nde bütün damla ömrü boyunca sabit bir potansiyel uygulanır. Bir akım-potansiyel eğrisi bir seri potansiyel adımlarının uygulanmasıyla oluşturulur. Her basamak düşen damla ile eşleştirilir. Pek çok cihazda doğrusal olarak değişen potansiyel yeterince düşük bir hızda uygulanır (<http://www.tau.ac.il/~advanal/Polarography.htm> (Erişim tarihi: 23.11.2012).

2.14.7. Akım numuneli doğru akım polarografisi (DAP)

Bu polarografi tekniğinde akım sadece cıva damla ömrünün son birkaç saniyesi içinde damlanın kopmasına yakın bir zamanda örneklendirilir. Cam kapillerin ucundan damlaların tekrarlanabilir süreler içinde düşmesini sağlayan mekanik bir düzen ölçüm cihazında bulunmaktadır. Damlanın düşme süresi 0,5-5 s arasında olabilmektedir (Gündüz, 1999; Riley ve Tomlinson, 1987).

Klasik polarografiye benzer olarak bu polarografi tekniğinde de çalışma elektroduna doğrusal olarak artan bir potansiyel uygulanır. Bu potansiyel tarama hızı yaklaşık 5 mV/s olabilir. Bu teknikte, klasik polarografide olduğu gibi potansiyel arttırılırken akım devamlı olarak değil, sadece bir cıva damlasının düşmesinden 5 ms önce ölçülür. Yani her cıva damlasında bir akım ölçümü yapılır. Bu tür ölçüm esnasında akımdaki dalgalanma klasik damlayan cıva elektroda göre hemen hemen yok gibidir. Bu teknikte elde edilen polarogram DAP'nden elde edilene benzer olmasına rağmen, sinyal daha şık görünümlüdür ve duyarlılığı arttırılmıştır (Gündüz, 1999; Riley ve Tomlinson, 1987).

Klasik polarografide görülen testere dişli akım dalgalanmaları bu teknikte çok daha küçük olup daha muntazam bir polarogram elde edilmektedir (Gündüz, 1999).

2.15. Kaynak Araştırması

Boto ve Thomas (Boto ve Thomas, 1971), ACN' de bir çok 4-monosüstitüe azobenzenlerin doğru akım ve alternatif akım polarografik davranışlarını araştırmışlardır. Çalışılan bütün bileşikler için, iki tane tek elektronlu indirgenme basamakları gözlenmiştir. 4-nitrozobenzen hariç her iki indirgenme basamağının tersinirliği ve bu tersinir basamaklara ait yarı-dalga potansiyellerinin doğrudan Hammett substitüent sabitleriyle ilgili olduğu belirlenmiştir. Suyun küçük miktarlarının ikinci indirgenme basamağına ait difüzyon akımını ve yarı-dalga potansiyelini dikkate değer derecede etkilediği de ifade edilmiştir.

Florence tarafından çalışmada (Florence, 1974), su ve su-etanol karışımlarında heterohalkalı azo bileşiklerinin geniş bir serisinin polarografisi incelenmiştir. Bu boyalar aromatik benzerliklerine göre, özellikle de indirgenme işleminde hidrazo ara ürününün dayanıklılığıyla ilgili oldukça farklı polarografik davranışlar göstermişlerdir. Hidrazo ara ürününün orantısızlanma mekanizması, elektrot reaksiyonlarına pH ve etanolün etkisi, limit (sınır) akım ve yarı-dalga potansiyeline çeşitli süstitüent gruplarının etkisi ele alınmıştır. Ayrıca metal iyonu varlığında yarı-dalga potansiyeli kayması ve verici gruplar arasındaki bağlantı araştırılmıştır.

Florence ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada (Florence vd, 1974), piridilazo ve thiazolilazo boyalarının geniş bir serisinin polarografik davranışları incelenmiştir. Piridil ve thiazolilazo boyalarının indirgenmesi ve benzen analoglarıyla bu maddelerin polarografik davranışları karşılaştırılarak incelenmiştir.

Pek çok davranış farklılıkları, bu heterohalkalı bileşiklerin elektrot reaksiyonları ve onların benzen ve naftalin benzerleri arasında gözlenmiştir. Yarı dalga potansiyeli üzerine süstitüent etkisi ve elektrot reaksiyonlarında gerekli elektronların sayısı değerlendirilmiştir.

Barek ve arkadaşları (Barek vd,1991), asetik asit % 40 (h/h) ortamında dönen ve sabit camı karbon disk elektrotlarda N,N-dimetil-4-aminoazobenzen'in yükseltgenmesini, bu maddenin gen zehirleyici türevlerinin bozulmasının tesirini belirlemeye çalışmışlardır. Çalışmada doğru akım ve diferansiyel puls voltametri kullanılarak belirleme (tayin) için gerekli koşullar bulunmuştur. Benzer koşullar gen zehirleyici azobileşiklerinin muhtemel indirgenme ürünlerini temsil eden model maddeler olarak N,N-dimetil-p-fenilendiamin, N,N-dimetilanilin ve anilini belirlemede kullanılmıştır.

Biçer yaptığı çalışmada (Biçer, 1994), üriner enfeksiyonlarda analjezik etkiye sahip olan fenazopiridin hidroklorürün (piridium) elektrot reaksiyonunu, B-R (pH=2,00-12,00), asetat (pH=3,50-5,60), fosfat (pH=6,00-8,00) ve borat (pH=8,00-12,00) tamponlarında KDV, DV, DAP ve DPP tekniklerini kullanarak incelemiştir. Potansiyel kontrollü kulometri tekniği kullanılarak piridiumun indirgenmesi sırasında aktarılan elektron sayısı belirlenmiştir. Piridiumun elektrot reaksiyonunun pH=2,00-10,50 arasında tersinmez ve pH=11,00-12,00 arasında tersinir olduğu gözlenmiştir.

Ertürk çalışmasında (Ertürk, 1994), metalokromik indikatör olarak bilinen Eriochrome Black T'nin elektrot reaksiyonunu B-R (pH=2-12) fosfat (pH=6-8) ve amonyak (pH=8,5-10,5) tamponlarında DAP, DPP, KDV ve DV yöntemlerini kullanarak incelemiştir. İndirgenme sırasında aktarılan elektron sayısı potansiyel kontrollü kulometri yöntemiyle tayin edilmiştir. DV yöntemi ile Eriochrome Black T'nin elektrot reaksiyonunun tersinmez olduğu sonucuna varılmıştır. Eriochrome Black T'nin mangan, kobalt, bakır ve çinko ile 1:1 kompleksler verdiği, nikel ile ise 1:1 veya 1:2 kompleksi oluşturduğu tespit edilmiştir. Eriochrome Black T'nin mangan, kobalt, çinko komplekslerinin amonyak tamponunda (pH=9,50) nikel ve bakır komplekslerinin ise fosfat tamponunda (pH=6,00) yukarıda belirtilen yöntemler kullanılarak kompleks kararlılık sabitleri belirlenmiştir.

Menek çalışmasında (Menek, 1994), bazı azo boyar maddelerin (4-N,N-dimetilamino azobenzen, 4-nitro-4'-hidroksi azobenzen, 4-nitro-3'-ter-büti1-4'-

hidroksi azobenzen, 4-nitro-2'-hidroksi-5'-terbütil azobenzen ve 4-nitro-2',4'-dihidroksi azobenzen) polarografik ve voltametrik davranışlarını DPP, KDV, DV, DTV ve DAP tekniklerini kullanarak incelemiştir. DPP ve KDV teknikleriyle çalışılan azo boyar maddelerde elektroaktif azo ve nitro grupları için E_p -pH ve I_p -pH ilişkileri incelenmiştir. DV tekniğinden elde edilen sonuçlardan pik akımının tarama hızına bağımlılığı belirlenmeye çalışılmıştır. DTV tekniğinde de DV' de olduğu gibi, pik akımının tarama hızı ve derişimle bağlantısı incelenmiştir.

Uçar çalışmasında (Uçar, 1998), (2', 3' ve 4')-halojen-4-N,N-dimetilaminoazobenzen ve (2', 3' ve 4')-halojen-metoksiazobenzen türevlerinin elektrokimyasal davranışları çeşitli elektroanalitik teknikler (Akım Örnekli Polarografi (SCP), DPP, DV, Kronoamperometri (CA), Kronokulometri (CC) ve Sabit Potansiyelli Kulometri (BE) kullanarak etanol-su ortamında incelenmiştir. Çalışılan türevlerin cıva elektrot yüzeyinde, tutunma özellikleri ve elektrot reaksiyonlarının niteliği aydınlatılmıştır. Hem 4-metoksiazobenzen hem de 4-N,N-dimetiaminozobenzen türevlerinin heterojen hız sabitleri, transfer katsayıları, aktarılan elektron sayıları, difüzyon katsayıları ve elektrot yüzeyinde tutunan miktarları bulunmuştur. Moleküllerin elektrot yüzeyinde tutunma özelliği göstermelerinden dolayı DV ve CC teknikleri ile tutunma özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Karaman çalışmasında (Karaman, 2009), 6'-bütoksi-2,6-diamino-3,3'-azodipiridin (BADP), 2-(5-brom-2-piridilazo)-5-[N-propil-N-(3-sülfopropil)amino]fenol disodyum tuzu dihidrat (5-Br-PAPS), 4-metil-5-(sülfometilamino)-2-(2-tiazolazo)benzoik asit (TAMSMB) ve 1-(1-hidroksi-4-metil-2-fenilazo)-2-naftol-4-sülfonik asit (HMFNS) boyarmaddelerinin farklı elektrolit ortamlarında elektrokimyasal davranışlarını ve reaksiyon mekanizmalarını belirlemesini amaçlamıştır. Bu amaçla, çalışılan azo boyarmaddelerinin B-R (pH: 2,0-12,0), asetat (pH: 3,5-6,0), fosfat (pH: 6,0-8,0) ve borat (pH: 8,0-10,0) tamponlarında KDV, DPP, DAP ve DV teknikleri kullanılarak, cıva elektrotteki elektrokimyasal davranışları incelenerek karşılaştırmalar yapılmıştır.

Başaran Zeyrekli çalışmasında (Başaran Zeyrekli, 2011), analog seri olarak mono, di, tri azo grubu içeren sırasıyla Mordant Boya (C.I. 17135) Asit Siyahı 1 (C.I. 20470) ve Direkt Boya (C.I. 31793) boyarmaddelerini farklı elektrot ortamında, farklı teknikler kullanılarak elektrokimyasal özelliklerini karşılaştırılmalı olarak

incelemiştir. Boyarmaddelerin B-R tamponunda (pH: 2,0-12,0) KDV, DPP, DAP ve DV teknikleri kullanılarak damlayan cıva (DCE), durgun cıva damla (DCDE), asılı cıva damla (ACDE), camsı karbon (CK) ve gümüş (Ag) elektrotlar üzerindeki elektrokimyasal davranışları araştırılmıştır. Mordant boyarmaddesinde cıva çalışma elektrotta KDV, DPP, DAP ve DV tekniklerinde tek katodik pik elde edilmiştir. Fakat anodik pik gözlenmemiştir. dE/dpH değişimi gibi deneysel sonuçlar Mordant boyarmaddesinin $2e^-/2H^+$ iştirakiyle elektrokimyasal indirgendiğini ve elektrot reaksiyon mekanizması ile birlikte tutunma olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak Mordant azo boyarmadde için elektrot reaksiyon mekanizması karşılık gelen aminlere indirgenme şeklinde önerilmiştir. Asit siyahı 1 (AS 1) boyarmaddesinin formülüne bakıldığında Mordant boyarmaddeden farklı olarak üç elektroaktif grubu bulunmaktadır. Bunlardan ikisi azo, diğeri nitro grubudur. AS 1’de iki katodik pik oluşmuştur. Bunlardan ilkinin Mordant boyarmaddesindeki gibi azo grubuna, diğerinin ise diğer azo ve nitro grubuna ait olduğu belirlenmiştir. Pik potansiyellerinin negatif değerlere kaydığı ve buna göre hız belirleyen basamakta proton olduğu belirlenmiştir. Mordant boyarmaddede olduğu gibi tersinmez elektrot reaksiyonunun yanında, tutunmanın varlığı da gözlenmiştir. Elde edilen verilerden boyarmadde için toplam elektrot reaksiyon mekanizması önerilmiştir. Direkt boyarmaddede azodan oluşan üç elektroaktif grup vardır. Direkt boyarmaddenin Mordant ve AS 1 boyarmaddeleri ile benzerlik göstermesi nedeniyle elde edilen polarogram ve voltamogramlar dikkate alınarak değerlendirmeler yapılmıştır.

Arat yaptığı çalışmada, (Arat, 2016), çift azo grubu içeren Evans mavisi (EM), Tripan mavisi (TM) ve Sülfonazo III (SA III)’ün elektrokimyasal davranışlarını ve reaksiyon mekanizmalarını sulu ve susuz ortamlarda araştırmıştır. Bu amaç için bazı elektrokimyasal teknikler DV, KDV, DTV, DAP ve DPP ve spektroskopik teknikler (infrared ve UV-Gör. bölge spektroskopisi) kullanmıştır. Deneysel ölçümler için, sulu ortamda destek elektrolit olarak B-R tampon çözeltisi (pH: 2,0-12,0) seçilirken, susuz ortamda (DMF ve DMSO’da) destek elektrolit olarak tetrabutilamonyum tetrafluoroborat (TBATFB) çözeltisi seçilmiştir. Sulu ve susuz ortamlardaki bütün veriler kullanılarak, çalışılan azo bileşikleri için toplam elektrot reaksiyon mekanizmaları önerilmiştir.

Menek ve arkadaşları (Menek vd, 2004), çeşitli elektrokimyasal teknikleri (DV, DAP, DPP ve KDV) kullanarak oda sıcaklığında 3-allil-4-hidroksi azobenzenin

polarografik ve voltametrik davranışlarını araştırmışlardır. Asidik ortamda azo grubunun amino grubuna indirgendiği, nötral ve bazik ortamda ise hidrazo basamağına erişildiği gözlenmiştir.

Mandic ve arkadaşları (Mandic vd, 2004), 2-hidroksi-5-[(4-sülfofenil)azo]benzoik asit, 2-hidroksi-5-[(3-sülfofenil)azo]benzoik asit, 2-hidroksi-5-[(2-sülfofenil)azo]benzoik asit ve 2-hidroksi-5-azo-benzoik asidin elektrokimyasal indirgenmelerini kronoamperometri ve DV teknikleri ile camı karbon elektrot kullanarak sulu çözeltilerde incelemişlerdir. Çözelti pH'sının yanı sıra azo köprüsüne bağlı sülfö sübstütüentlerin konumunun bu bileşiklerin elektrokimyasal davranışlarını önemli oranda etkilediği gözlenmiştir. Bu bileşiklerin baskın bir şekilde hidrazo tautomerleri olarak uygun hidrazo bileşiklerine indirgendiği önerilmiştir. Elektrokimyasal indirgenme boyunca DISP2 mekanizması takip edilerek sonuçta 5-amino salisilik asit ve sülfonik asit oluştuğu rapor edilmiştir. Hız belirleme basamağında 5-amino salisilik asit kinonimin ve ara ürün hidrazo bileşiği arasında homojen redoks reaksiyonu meydana geldiği belirtilmiştir.

Menek ve Karaman (Menek ve Karaman, 2005), 8-hidroksi-7-(4-sülfo-1-naftilazo)-5-kinolin sülfonik asidin DCDE ve ACDE'daki davranışını DV, DAP, DPP ve KDV teknikleriyle incelemiştir. Kaydedilen akım-potansiyel (*I-E*) eğrileri elektrot reaksiyon mekanizması hakkında bilgi sağlamıştır. 4e⁻ ve 2 pik (dalga) içerecek şekilde önceden protonlanan azo grubunun indirgenmesi asidik çözeltilerde amin türevlerini vermiştir. Bazik çözeltilerde indirgenme işlemi dayanıklı hidrazo bileşiğinin oluşmasıyla daha negatif potansiyelde meydana gelmiştir.

Menek ve Karaman (Menek ve Karaman, 2006), su-etanol ortamında ACDE üzerinde 6'-bütoksi-2,6-diamino-3,3'-azodipiridin'in voltametrik ve polarografik indirgenmesini KDV, DPP, DAP ve DV tekniklerini kullanarak incelemişlerdir. Etanol/su oranına bağlı olarak azo bileşiğinin elektrokimyasal davranışı araştırılmıştır. Polarografik ve voltametrik verilerden, elektrokimyasal indirgenme mekanizması önerilmiştir. Azo bileşiğinin adsorpsiyon etkisi farklı pH değerlerinde araştırılmıştır. Polarografik ve voltametrik belirlemeler için optimum şartlar verilmiştir.

Panizza ve Cerisola (Panizza ve Cerisola, 2007), azo grubu içeren metil kırmızısının yükseltgenmesi için kullanılan boron-katkılı elmas anotlar, kurşun

dioksit, platin, Ti-Ru-Sn olmak üzere üç kısımdan oluşan oksitlerin elektrokatalitik özelliklerini potansiyodinamik ölçümler ve bulk elektroliz yoluyla karşılaştırmıştır. DV sonuçlarından polimerik malzemelerin dayanıklılığının destek elektrolitin potansiyel bölgesinde olduğu görülmüştür ki bu elektrodun aktifliğinin giderilmesiyle sonuçlanır. Ti-Ru-Sn üçlü oksitler ve platin polarizasyonla başlangıç aktifliklerini yenileyememişlerdir. Kurşun dioksit ve boron-katkılı elmas anotlar, hidroksil radikallerinin elektriksel üretilmesiyle elektrolit bozunmasının potansiyel bölgelerinde elektroliz vasıtasıyla tekrar aktiflenebilmişlerdir. Ti-Ru-Sn üçlü oksitler ve platin sadece metil kırmızısının kısmi bir yükseltgenmesine izin verirken, renk giderilmesi ve kimyasal oksijen talebi tamamlanması göstermiştir ki bulk elektroliz sadece kurşun dioksit ve boron-katkılandırılmış elmas kullanılarak başarılmıştır.

Balamurugan ve Chen (Balamurugan ve Chen, 2008), 4-fenil azo anilin (4-FAA)' in elektriksel biriktirilmesiyle modifiye edilen poli (3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) elektrodunu DV işlemiyle hazırlamışlardır. Modifiye elektrot 4-FAA/PEDOT/GC olarak temsil edilmiştir. 4-FAA/PEDOT/GC modifiye elektrodun redoks özelliklerine pH'nın etkisi ve elektrokimyasal özellikleri DV ile çalışılmış ve pH'ya bağlı elektrot olduğu bulunmuştur. Voltamogramdan 4-FAA/PEDOT/GC modifiye elektrodun potasyum hidrojen ftalat (PHF) tampon çözeltisinde yüzeyde sınırlanmış özelliğe sahip olduğu görülmüştür. 4-FAA/PEDOT/GC modifiye elektrot sade elektrottan 400 mV daha düşük bir aktifleşme aşırı potansiyeliyle dihidronikotinamid adenin dinükleotid (NADH)'in yükseltgenmesine karşı elektrokatalitik aktiflik göstermiştir.

Biçer ve Arat (Biçer ve Arat, 2008), Asit Kırmızısı 1 (AK 1)'in Zn(II) ve Ni(II) iyonlarıyla $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ tampon çözeltisinde ($\text{pH} = 9,20$) etkileşimini KDV ve DV teknikleriyle araştırmışlar ve oluşan komplekslerin voltametrik davranışlarını tartışmışlardır. Elde edilen sonuçlardan komplekslerin toplam dayanıklılık sabitleri, kompleksleşme işleminin niteliğine uygun farklı eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır. Ni (II)-AK 1 kompleksinin indirgenmesinin AK 1' in yokluğunda serbest Ni(II)'nin indirgenmesinden (-0,910 V) daha pozitif potansiyelde (-0,768 V) olduğu görülmüştür. Toplam dayanıklılık sabitinin logaritması ve AK1 ile Ni (II)'nin kompleksleşme stokiyometrisinin sırasıyla 9,30 ve 1:2 olabileceği belirlenmiştir.

Demirel Özel ve Kılıç (Demirel Özel ve Kılıç, 2008), 4-[(2-hidroksi-1-naftil)azo]benzensülfonik asit sodyum tuzu (Portakal II)'nun elektrokimyasal

davranışını sulu ortamda camı karbon elektrot (CKE)'ta araştırmışlardır. Portakal II tek keskin katodik DV piki vermiştir, bunun her bir molekül başına 4 elektrona karşılık geldiği tespit edilmiştir. Difüzyon katsayısı kronoamperometrik veriler yoluyla hesaplanmıştır. Aktarılan elektron sayısı potansiyel kontrollü elektroliz ve indirgenme için standart hız sabiti Klingler-Kochi tekniğiyle hesaplanmıştır. Kullanılan bu tekniklerle elde edilen elektrokimyasal veriler ve değişen pH'ların sulu çözeltilerdeki ince tabaka kromatografisinden azo boyası için uygun bir indirgenme mekanizması önerilmiştir.

Biçer ve Arat (Biçer ve Arat, 2009), yaptıkları araştırmada Asit Kırmızısı 1 (AK 1)'in sulu elektrokimyasını B-R tamponunda (pH = 2-12) KDV ve DV tekniklerini kullanarak incelemişlerdir. AK 1 için görülen 1 tane tersinmez pik geniş pH aralığında azo gruplarının indirgenmesiyle açıklanmıştır. Fakat, KDV'de AK 1 molekülündeki azo grubunun indirgenme piki hariç, 2 tane tutunma piki görülmüştür. pH 3 - 11,5 aralığında, ilk adsorpsiyon piki azo grubundan daha pozitif potansiyelde görülmüştür. Elde edilen voltametrik verilere göre AK 1'in indirgenmesi için makul bir mekanizma önerilmiştir. Ayrıca, cıva-elektrolit ara yüzeyinde AK 1'in tutunması farklı pH değerlerinde araştırılmıştır. Henry izotermi pH = 4'deki deneysel verileri doğrulamada Langmuir izotermi ise pH = 7 ve 10'daki veriler için kullanılmıştır. Adsorpsiyon Gibbs Serbest Enerji değerleri hesaplanmıştır.

Zeybek ve arkadaşları (Zeybek vd, 2009), N-(2-benzilbenzoksazol-5-il) benzamit (B1), N-(2-benzilbenzoksazol-5-il)-4-nitrobenzamit (B2) ve N-(2-(4-klorobenzil) benzoksazol-5-il)-4-nitrobenzamit (B3) maddelerinin elektrokimyasal davranışlarını 0,1 M TBATFB içeren DMSO içinde bulk elektroliz tekniği, kronoamperometri (KA), diferansiyel puls voltametrisi (DPV), KDV ve DV teknikleri ile araştırmışlardır. Difüzyon katsayısı ve transfer edilen elektron sayısı bulk elektroliz ve KA teknikleri kullanılarak, elektrokimyasal indirgenme için standart heterojen hız sabiti ise Klingler-Kochi tekniği ile hesaplanmıştır. Benzoksazollerin miktarlarının belirlenmesi işlemi elde edilen verilerden DPV ve KDV ile hızlı ve hassas bir şekilde yapılmıştır.

Uçar ve arkadaşları (Uçar vd, 2010), 2'-holojenlenmiş-4-metoksiazobenzen türevlerinin elektrokimyasal davranışını hem polarografi hem de voltametri metotlarını kullanarak araştırmışlardır. Aktarılan elektron sayısı, standart hız sabiti ve difüzyon katsayısı ölçülmüştür. Standart hız sabiti Laviron tekniği veya Nicholson

ve Klingler-Kochi tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Difüzyon katsayıları Garrido tarafından geliştirilen metot kullanılarak DV verilerinden hesaplanmıştır. Kronokulometri tekniği kullanılarak elektrot yüzeyine adsorplanan madde miktarları bulunmuştur. Aktarılan elektronların sayısı çalışılan bütün türevler için 4 ($\text{pH} < 4$ 'te) ve 2 ($\text{pH} > 4$ 'te) olabileceği bulunmuştur.

Topçu çalışmasında (Topçu, 2004), yapısında piridil ve tiazol grubu bulunduran heterohalkalı azo boyarmaddelerin ve metal komplekslerinin termodinamik özelliklerinin belirlenmesini amaçlamıştır. Çalışmada 2-[(5-bromo-2-piridilazo)]-dietilamino fenol, 4-(2-tiazolazo)-rezorsinol, 5-metil-4-(2-tiazolazo)-rezorsinol ve 4-(2-tiazolazo)-*p*-krezol'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin elektrokimyasal ve spektroskopik özellikleri araştırılmıştır. Bu maddelerin elektrokimyasal davranışları etanol içeren B-R tamponunda pH 2-12 aralığında KDV, DPP, DAP ve DV teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Boyarmaddelerin cıva elektrodu üzerindeki indirgenme reaksiyonları için mekanizmalar önerilmiştir. Aynı ortamda metal iyonu-boyarmadde kompleksleri farklı pH değerlerinde çalışılarak komplekslerin elektrokimyasal davranışları ve kompleks oluşum oranları belirlenmiştir. Spektroskopik metotlarla boyarmaddelerin pK_a değerleri, kompleks oluşum oranları ve sabitleri belirlenmiş, bu değerlerden yararlanılarak komplekslerin ΔG , ΔH ve ΔS termodinamik büyüklükleri hesaplanmıştır.

Hart ve Symth çalışmalarında (Hart ve Symth, 1980), CI direkt portakal 34, asit kırmızısı 73, direkt mavi 84 ve direkt kırmızı 80 azo boyalarının pH 1-13 aralığında polarografik davranışlarını incelemişlerdir. Kalibrasyon grafiklerinden çıkarılan uygun lineer aralıklar ve DPP ile boyaları belirlemek için optimum pH aralıkları seçilmiştir. Boyaların indirgenme mekanizmaları önerilmiştir. Asidik çözeltide dört azo boyası uygun aminlere indirgenmiştir. Fakat, $\text{pH} \geq 6$ 'da CI direkt portakal 34, CI asit kırmızısı 73 ve CI direkt kırmızısı 80 sadece hidrazo türevlerine indirgenmiştir.

Xie ve arkadaşları (Xie vd, 2010), azo bileşiklerinin elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesi için bizmut/poli (p-aminobenzen sülfonik asit) (Bi/poli(p-ABSA)) kompozit film kaplı camsı karbon elektrodun (CKE) uygulanmasını, tanımlanmasını ve üretimini çalışmışlardır. Bu elektrot -0,9 V'ta poli(p-ABSA) modifiye elektrot üzerinde bizmutun biriktirilmesiyle üretilmiştir. 1-

(2-piridilazo)-2-naftol (PAN), 4-(2-piridilazo)-rezorsinol (PAR) ve azobenzen gibi azo bileşikleri bu elektrot üzerinde DPV tekniğiyle belirlenmiştir. Bu yeni elektrodun oldukça belirgin, tekrar edilebilir ve keskin sinyalleri tespit edilmiştir. Sonuçlar bizmut film elektrotla karşılaştırıldığında Bi/poli(p-ABSA) elektrodun yüksek kaliteli sıyırma performansı verdiği doğrulanmıştır.

Özdemir ve arkadaşları (Özdemir vd, 2011), çalışmalarında sığır serum albumini (SSA) ve bir azo boyar madde olan Janus Yeşil B (JYB) arasındaki etkileşmeyi voltametrik ve spektroskopik metotlarla araştırmışlardır. Çalışmada B-R tampon çözeltisinde (pH 7,0)'de KDV tekniği kullanılmıştır. JYB ve SSA'nın bağlanma sabiti voltametrik verilerden elde edilmiştir. SSA varlığında JYB'nin UV-Gör. absorpsiyon spektrumu artan SSA konsantrasyonlarıyla zayıflamıştır.

Kumara ve arkadaşları (Kumara vd, 2012), belli pirazolin-5-birlerin elektrokimyasal davranışlarını DAP kullanarak damlayan cıva elektrotta (DCE'de) araştırmışlardır. Bütün bileşiklerin oldukça belirgin iki polarografik dalga verdiği gözlenmiştir. Elektrot prosesi için mekanizma bazik ortamın yanı sıra asidik ortamda da önerilmiştir.

Squella ve arkadaşları (Squella vd, 1996), yaptıkları çalışmada nifuroksazid'in elektrokimyasal özelliklerini su ve su-DMF karışımı çözücülerde araştırmışlardır. Sulu ortamdaki elektrot reaksiyonu için tek bir tersinmez 4 elektronlu indirgenmeyle hidroksilamin türevlerinin oluşması gerçekleşirken, karışık ortamda nitroradikal anyonun rol aldığı tersinir 1 elektronlu indirgenme gerçekleşmiştir.

Fotouhi ve Faramarzi (Fotouhi ve Faramarzi, 2004), furazolidon'nun elektrokimyasal davranışını araştırmışlardır. Çalışma CKE ve Hg üzerinde farklı pH değerlerinde, DMF ve su karışımlarında gerçekleştirilmiştir.

Kotoucek ve Opravilova (Kotoucek ve Opravilova, 1996), % 10-20 DMF veya % 47-49 alkol ortamında DCDE ve DCE kullanarak beş adet nitropestisit in indirgenme mekanizmasını incelemişlerdir. Klasik DAP ve hızlı taramalı DPV teknikleriyle nitro gruplarının çözelti asitliği ve bileşiğin tipine bağlı olarak uygun aminlere veya hidroksilamin türevlerine indirgendiği belirlenmiştir.

Nunez-Vergara ve arkadaşları (Nunez-Vergara vd, 2005), yaptıkları çalışmada, C-4 nitrofenil 1,4 DHP'ler ve onlara takabül eden nitrosofenil 1,4 DHP'lerin protik ortamda elektrokimyasal indirgenmelerini kapsamlı olarak incelemişlerdir.

Sentezlenen aromatik nitro bileşiklerinin indirgenme potansiyelleri tekabül eden nitroso bileşikleriyle karşılaştırılmıştır. Nitroso bileşiklerinin önemli bir kısmı daha pozitif potansiyellerde indirgenmiştir. Arilhidroksilaminler asidik pH'da protonlanabilen nitrofenil 1,4 DHP'lerin 4 elektronla indirgenmesinden oluşmaktadır. pH 12'de nitroradikal anyonları vermek için $1e^-$ la indirgenen bazı bileşikler dönüşümlü voltamogramlardan anlaşılmıştır. Orto-nitro türevleri meta ve para türevlerinden daha negatif potansiyellerde indirgenmiştir. Nitrosofenil 1,4 DHP'ler $2e^-$ ve $2 H^+$ ile hidroksilamin türevini vermek için cıvada yarı tersinir işlemle indirgenmiştir.

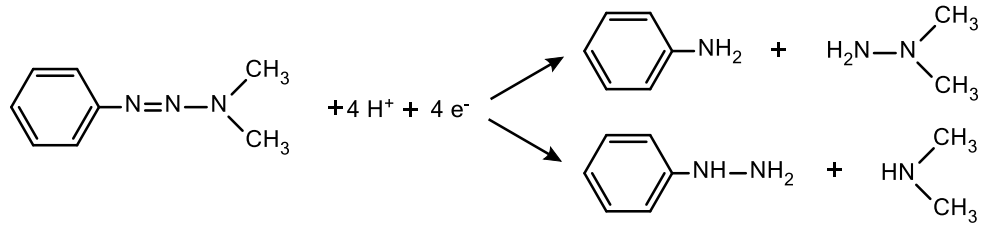
Bollo ve arkadaşları (Bollo vd, 2010), 1-metil ve 1-H-4-imidazol bileşiklerinin voltametrik indirgenmesini, indirgenme mekanizmasındaki N-1 değişikliğinin etkisini, nitro grubun indirgenmeye duyarlılığını ve nitro radikal anyonunun kararlılığını araştırmak için değişik protik ve aprotik ortamlarda araştırmışlardır. Bunların voltametrik davranışı cıva elektrodundaki iki değişik karışık ortam (BR-Etanol (70/30) ve DMF/Sitrat (60/40)) ve bir aprotik ortam (DMF) kullanılarak DPP ve DV teknikleri ile araştırılmıştır. İndirgenme mekanizmasının güçlü bir şekilde hem N-1 konumundaki değişikliğe hem de ortamın yapısına bağlı olduğu belirlenmiştir. Bütün ortamlarda metil eklenmiş bileşik (M-4-NiMOH) metil uzaklaştırılmış olandan her zaman çok daha kolay indirgenmiştir. Fakat bunun yanında metil grubu eklenmiş olan nitro radikal anyonun dimetil eklenmiş nitro radikal anyonundan daha kararlı olduğu ifade edilmiştir.

Bautista-Martinez ve arkadaşları (Bautista-Martinez vd, 2004), ACN içerisindeki o-, m- ve p-nitroglabasinamitlerin karşılaştırmalı bir voltametrik değerlendirmesini sunmuşlardır. Bu bileşikler üç indirgenme dalgası göstermiştir. Bunların ikisi proton verici grubu olmayan nitro bileşiklerin indirgenmesinde görülenlere benzerdir. Yeni diğer bir dalga ise kendisinin protonlanmasından oluşan nitro bileşiğinin hidroksilamine indirgenmesiyle birlikte daha az negatif potansiyellerde görülür.

Yu ve arkadaşları (Yu vd, 2004), bir CKE'de 4 farklı azo boyar maddenin voltametrik davranışını karşılaştırmışlardır. Azo grubuna göre orto konumunda bir hidroksil grubu içeren azo boyar maddeler (Reaktif parlak kırmızı (RPK) x-3b ve Asit Kırmızısı 6b) pH 2-12 aralığında yükseltgenme ve indirgenme olayı için iyi bariz tersinmez pikler vermişlerdir. Hidroksil grubu içermeyen azo boyar madde

(Reaktif sarısı (RS) x-rg) veya bir meta hidroksil grubu içeren azo boyar madde (Reaktif portakal (RP) x-gn) durumunda, yükseltgenmeye karşı daha büyük bir dayanıklılık söz konusu olduğu ve pikin tam olarak net olmadığı veya hatta kabul edilebilir potansiyel aralığında görünmez olduğu belirtilmiştir. RPK x-3b'nin elektrokimyasal yükseltgenme mekanizması AK 6b'nin mekanizması kadar iyi bir şekilde önerilmiştir. RS x-rg ve RP x-gn boyar maddeleri için indirgenme basamakları sadece pH<8 olduğu zaman kabul edilebilir özellikte olduğu belirtilmiştir. Substitue hidroksil grubu içeren boyar maddeler için, ard arda yapılan potansiyel taramalarında indirgenme ürünleri olan amin veya hidrazo ara maddelerinin yükseltgenmesinden dolayı tekrar yükseltgenme pikleri elde edilmiştir.

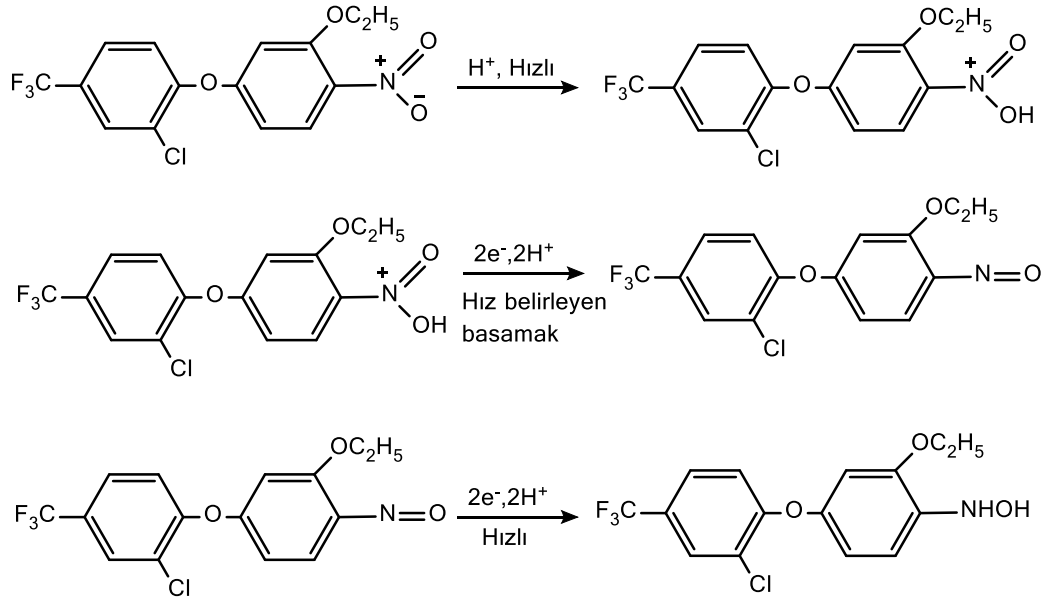
Ignjatović ve arkadaşları (Ignjatović vd, 2007) , 1,1'-dimetil-3-feniltiazin'nin polarografik davranışını araştırmışlar ve bir DCDE'de 1×10^{-4} - 1×10^{-7} M konsantrasyon aralığında örneklenmiş DAP ve DPP ile tayini için optimum şartları bulmuşlardır. Tiazin grubunun indirgenmesi için amino ve hidrazo bileşiğinin oluşumu ile sonuçlanacak şekilde 4 elektronun gerektiğini belirlemişlerdir. Oluşan ürünler belirlenmiş ve aşağıdaki indirgenme mekanizması önerilmiştir.



Maslowska ve Janiak (Maslowska ve Janiak, 1996), bir gıda renklendiricisi ve azo bileşiği olan tartrazin'in absorpsiyon bandlarını ve absorpsiyonun konsantrasyona bağlılığını spektrofotometrik metod ile incelemişlerdir. 1×10^{-5} - 5×10^{-5} M konsantrasyon aralığı için bir doğrusal bağıntı elde etmişlerdir. Farklı destek elektrolit çözeltilerinde tartrazin'in indirgenmesini DPP ile incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre bu boyar maddelerin kantitatif belirlenmesi için yeni bir metod geliştirmişlerdir. B-R tamponu pH 4,10'da 5×10^{-6} - 5×10^{-4} M konsantrasyon aralığı içinde voltametrik pik akımının konsantrasyonla doğrusal bir bağıntısını elde etmişlerdir. Bu boyanın indirgenmesinin iki basamakta gerçekleştiğini belirtmişlerdir. İlk basamakta ($E' = 2\text{H}^+$, 2e^-) bir hidrazin bileşiğinin ve ikinci basamakta ($E'' = 2\text{H}^+$, 2e^-) ise iki aromatik amin molekülünün olduğu görülmüştür.

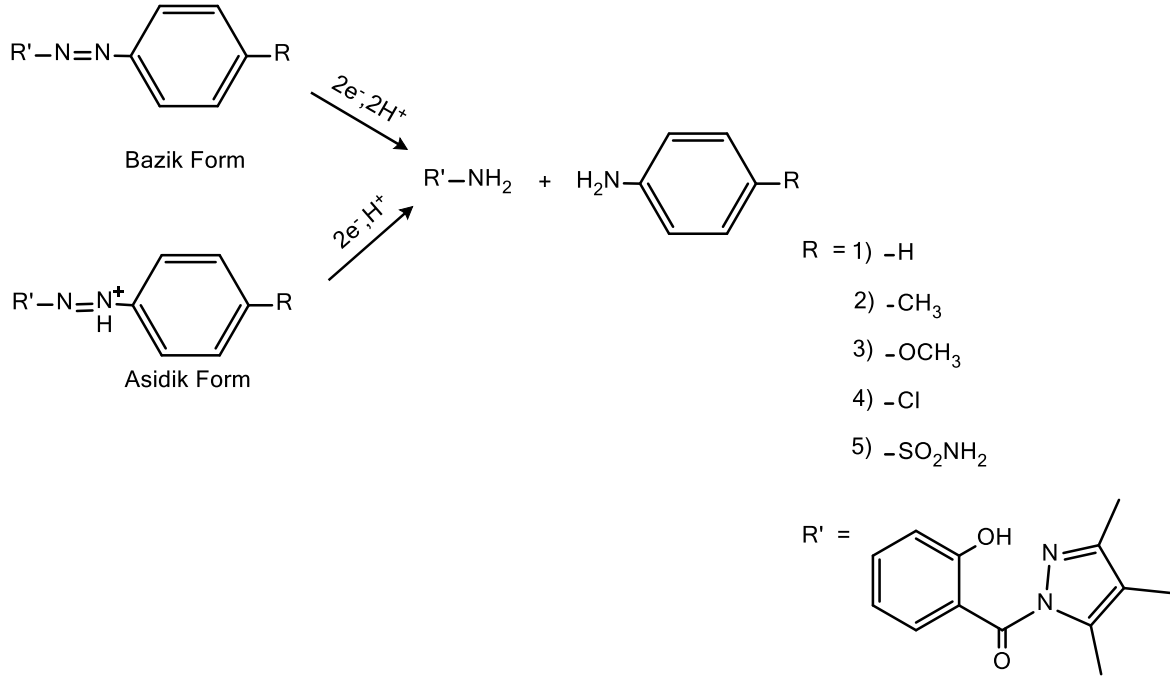
Jain ve Pardasani (Jain ve Pardasani, 1996), 4-hidroksi-2-merkapt-6-metil-5-sülfonamoylazo pirimidin'in % 30 DMF içeren B-R tamponu pH 2-12 aralığındaki destek elektrolit çözeltilerinde elektrokimyasal davranışını incelemişlerdir. Bu bileşiğin incelenilen tüm pH aralığında yüksekliği pratik olarak sabit olan iyi belirlenmiş bir polarografik dalga verdiğini belirlemişlerdir. Elde edilen dalganın yarı-dalga potansiyelinin pH 8,1'e kadar artan pH ile doğrusal olarak daha negatif değerlere doğru kaydığını rapor söylemişlerdir. pH 8,1'in üzerinde ise $E_{1/2}$ 'nin pH'tan bağımsız olduğu bulunmuştur. pH 2-12 aralığında bu bileşiğin CKE'de dönüşümlü voltamogramlarında sadece tersinmez bir indirgenme piki görülmüştür. Bu tersinmez özellik moleküldeki pirimidin substitüentine atfedilmiştir. Çünkü Nygard (Nygard, 1966) azo benzenin düşük pH ve düşük konsantrasyonda tersinir bir 2-elektronlu indirgenme verdiğini ifade etmiştir. Bileşiğin indirgenirken iki elektronun ve hız belirleyen basamakta ise bir protonun harcandığı önerilmiştir. pH 8,1'in üzerinde ise birinci elektronun alımından sonra H^+ 'ların katılmasının ve ikinci elektronun alınımının hızlı olduğu önerilmiştir. Yine bazı araştırmacılar (Hilson ve Birnbaum, 1952; Shikata ve Tachi, 1931) azo bileşiklerinin indirgenmesinin $-N=N-$ grubunun hidrazo türevi oluşturmak üzere 2 elektronlu bir indirgenme dalgası ile gerçekleştiğini rapor etmişlerdir.

Pushpalatha ve arkadaşları (Pushpalatha vd, 2012), bir nitro bileşiği olan oksifluorfen (2-kloro- α,α,α -trifluoro-p-tolil-3-etoksi-4-nitrofenil eter)'in voltammetrik davranışını DMF-su karışımlarında ve pH 2-12 aralığındaki farklı destek elektrolitlerde çeşitli voltammetrik teknikler kullanarak incelemişlerdir. Adsorpsiyon karışıklıkları alternatif akım polarografisi ile gözlenmiştir. İndirgenme olayındaki elektronların sayısının belirlenmesi için mikrokulometri kullanılmış ve kinetik parametreler belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara dayanarak aşağıdaki indirgenme mekanizması önerilmiştir.

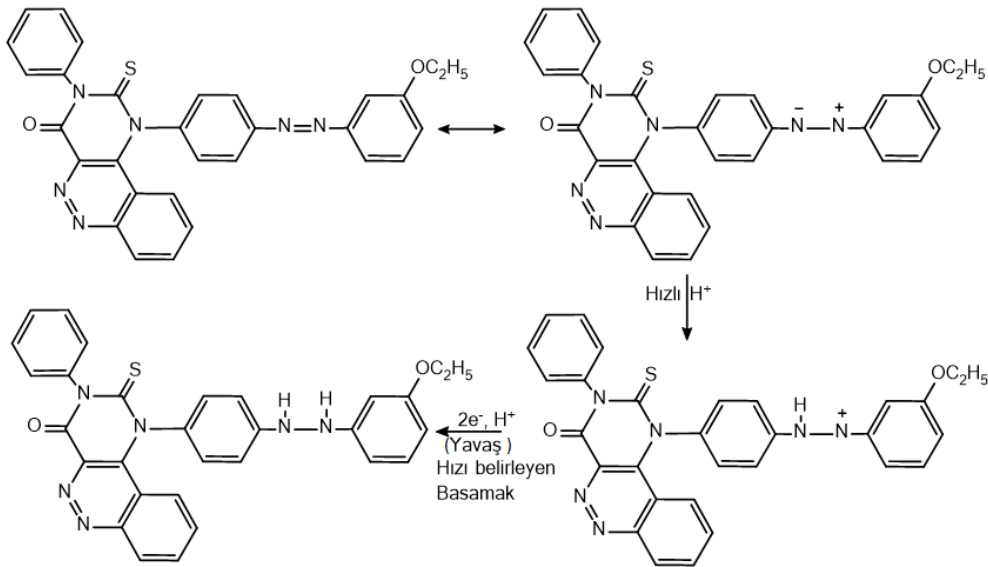


Reddy ve arkadaşları (Reddy vd, 2011), nitro grubu ihtiva eden dinitroamin, brometalin ve izopropalin pestisitlerinin indirgenme potansiyelleri üzerine fonksiyonel grupların etkisini incelemişlerdir. İndirgenme potansiyellerinin ve elektrot mekanizmalarının belirlenmesinde DPP, DV, mikrokulometri ve potansiyel kontrollü elektroliz tekniklerini kullanmışlardır. Çalışma elektrodu olarak DCE'yi ve destek elektrolit olarak universal tamponu kullanmışlardır.

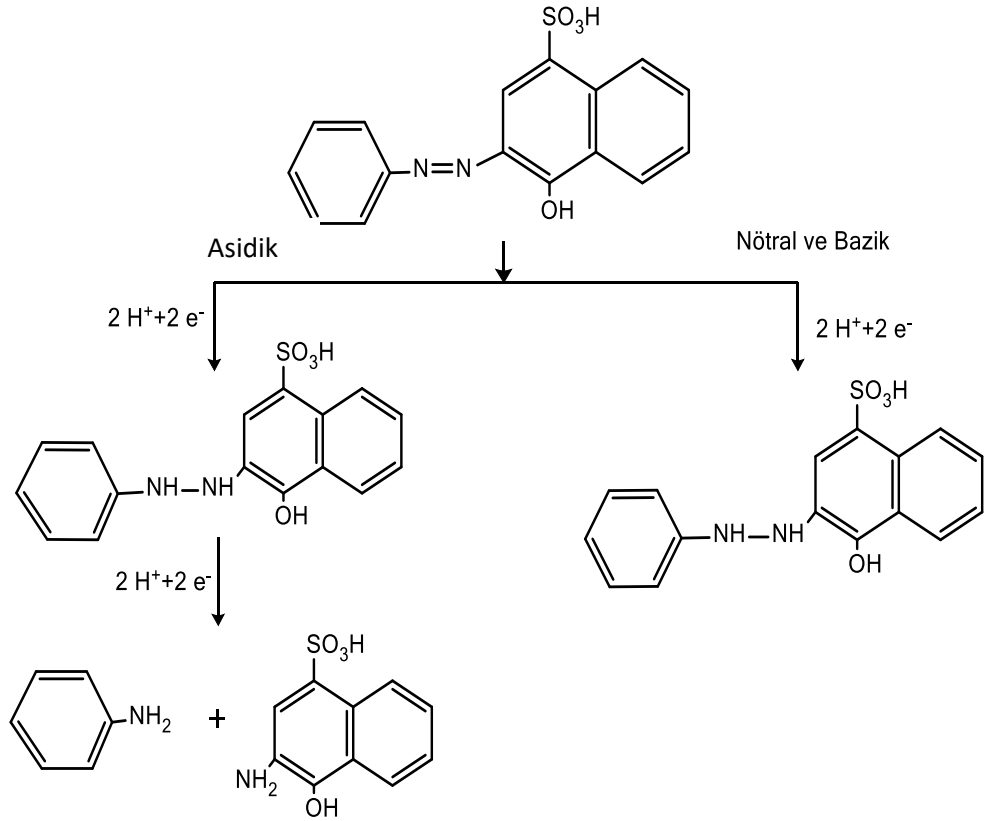
Nagaraju ve arkadaşları (Nagaraju vd, 2010), N'-(2-hidroksibenzoil)-3,5-dimetil-4-(4'-substitue aril azo) pirazollerin DCE ve CKE'de elektrokimyasal davranışlarını DAP, DV ve kulometri kullanarak pH 2-10 aralığındaki tampon çözeltilerde araştırmışlardır. Potansiyel kontrollü elektroliz sonuçları indirgenme işleminde iki elektronun gerekli olduğunu ortaya çıkarmıştır. Elde edilen sonuçlara göre indirgenme mekanizması aşağıdaki gibi önerilmiştir:



Sharma ve arkadaşları (Sharma vd, 2011), 2-fenil-4-[4'-(3"-etoksi)fenilazo fenil]-3-tiyokso-3,4-dihidro-2H,2,4,9,10-tetrazo fenantren-1-on'un sentezi için yeni kolay bir metod geliştirmişlerdir. Bu bileşiğin pH 2-12 aralığında DCE ve CKE'de difüzyon kontrollü ve 2 elektron transferini içeren tersinmez bir dalga vererek indirgendüğünü belirlemişlerdir. DV, polarografi ve kulometri çalışmalarının sonuçlarına dayanılarak makul bir indirgenme mekanizması önerilmiştir. Kinetik değerler, örneğin yük transfer katsayısı (αn) ve ileri reaksiyon hız sabiti ($K^0_{f,h}$) de hesaplanmıştır. Önerilen mekanizma aşağıdaki gibidir:



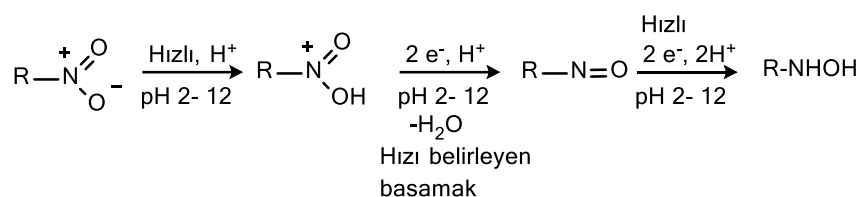
Swati ve arkadaşları (Swati vd, 2011) 2-fenilazo-1-naftol-4-sülfonik asidi (FANS) sentezlemişler ve IR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektral analizleri ile tanımlamışlardır. FANS'ın elektrokimyasal davranışını DV ve sabit akım elektrolizini kullanarak incelemişlerdir. İndirgenme pikleri üzerine tarama hızı ve pH'nın etkisini araştırmışlardır. Asidik, nötral ve bazik ortamlarda farklı tarama hızlarında CKE'de kaydedilmiş voltamogramlar ortamın pH'sına bağlı olarak bir veya iki katodik pik sergilemiştir. Asidik ortamda iki tersinmez katodik pik elde etmişlerdir. Kinetik parametreler de hesaplanmış ve olayın difüzyon kontrollü olduğu bulunmuştur. Elde edilen voltamogramlar ve sabit akım elektroliz verilerine dayanılarak aşağıdaki indirgenme mekanizması ileri sürülmüştür.



Magboal ve arkadaşları (Magboal vd, 2013), anilin ve türevlerini kullanarak on tane cardanol azo boyar madde sentezi için etkin bir metod tanımlamışlardır. Tüm boyar maddeleri FT-IR, NMR, UV-Vis. ve kütle spektroskopisi teknikleri ile tanımlamışlardır. Bu azo boyar maddelerin elektrokimyasal davranışını ise destek elektrolit olarak H_2SO_4 kullanarak DV tekniği ile araştırmışlardır. Ayrıca boyaların elektrokimyasal sinyalleri üzerine potansiyel tarama hızının etkisine dair veriler tek basamakta difüzyon kontrollü ve tersinmez 2e^- indirgenmenin gerçekleştiğini

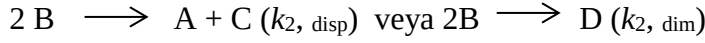
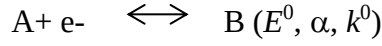
göstermiştir. Tarama hızındaki artışla pik potansiyelinin katodik yönde kaydığı bulunması elektrot reaksiyonunun tersinmez özelliğini belirtmiştir.

Reddy (Reddy, 2010), bir nitro bileşiği olan nitrendipin'in elektrokimyasal indirgenme davranışını DAP, DV ve DPP tekniklerini kullanarak bir cıva elektrotta (DCE/ACDE) geniş bir pH aralığında incelemiştir. Transfer ve difüzyon katsayıları ve heterojen ileri reaksiyon hız sabitleri gibi kinetik büyüklükleri belirlemiştir. Kantitatif ölçümler için DPP'yi kullanmıştır. Aşağıdaki elektrot mekanizmasını önermiştir:



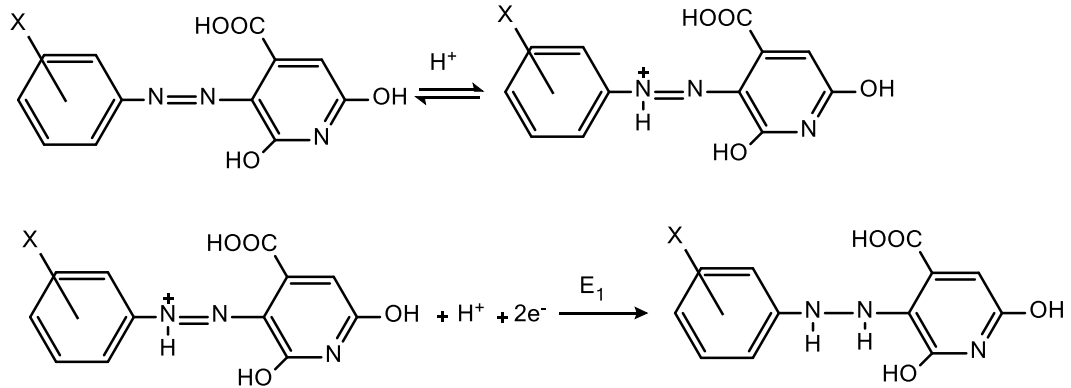
Sreedevi ve arkadaşları (Sreedevi vd, 2014), bazı yeni (2-metil-5-nitro-4-süstitüe fenilazo-imidazol-1-il)-asetik asit benziliden-hidrazitlerin polarografik ve dönüşümlü voltametrik davranışını incelemişlerdir. Polarografik davranışını ACDE' ta incelemişlerdir. Dönüşümlü voltametrik davranışını ise hem ACDE'ta hem de modifiye edilmiş karbon pasta elektrotta araştırmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre hem bazik hem de asidik ortamda indirgenme mekanizması önermişlerdir. Bu birleşikler asidik çözeltilerde (pH: 1,1 – 6,1) üç indirgenme dalgası ve bazik çözeltilerde (pH: 8,1 – 10,1) dört indirgenme dalgası vermişlerdir. Bu indirgenme dalgalarının sırasıyla azo, nitro ve azometin (imin) gruplarından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Bileşiklerdeki bu grupların indirgenmelerinin tersinmez olduğunu önermişlerdir.

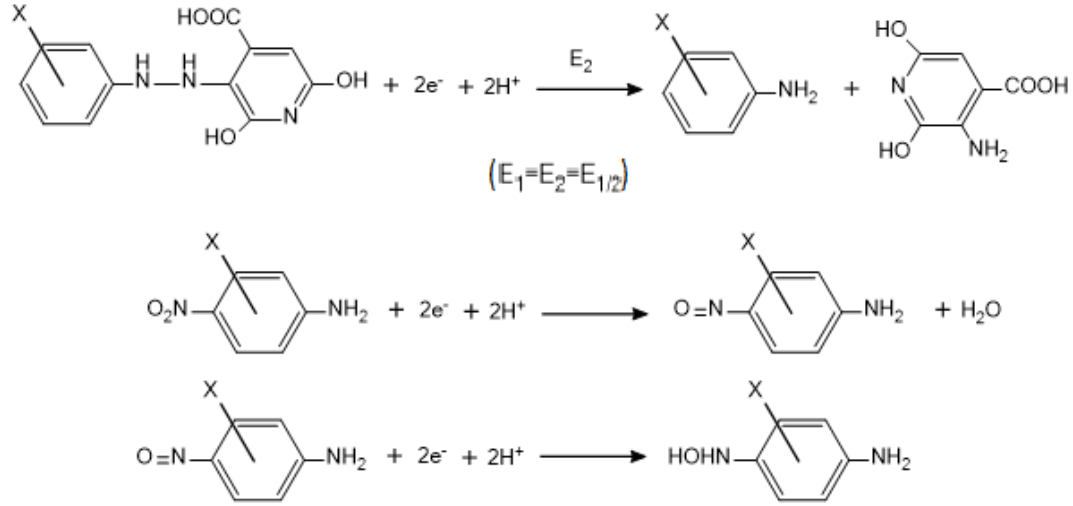
Bollo ve arkadaşları (Bollo vd, 2004), 2-nitro-6-(4-trifluorometoksi-benziloksi)-6,7-dihidro-5H-imidazo[2,1-b][1,3]oksazin (PA-824) ve metronidazol bileşiklerinin elektrokimyasal davranışlarını aprotik ortamda (DMSO + 0,1 M tetrabütil amonyum hekzaflorofosfat) DV ile incelemişlerdir. Elektrot mekanizmasının aprotik ortamda kimyasal basamak olarak dimerleşme reaksiyonu içeren bir EC2 mekanizmasına uyduğunu belirlemişlerdir. PA-824 ve metronidazol'den oluşan nitro radikal anyonu için yarı ömür süresi ($t_{1/2}$) ve ikinci derece dimerleşme sabitleri ($k_{2,\text{dim}}$) hesaplanmıştır. Simülasyon için kullandıkları toplam mekanizma aşağıdaki gibi verilmiştir:



A ve B sırasıyla nitro ve nitro radikal anyon türevleridir ($\text{ArNO}_2/\text{ArNO}_2^-$).

Yasin yaptığı çalışmada (Yasin, 2006), sitrazinik asit türevlerinin (I-V) elektrokimyasal davranışlarını DAP ve DV tekniklerini kullanarak %10 (h/h) DMF ihtiva eden sulu tampon çözeltilerde incelemiştir. Doğru akım polarogramları elektrolit çözeltisinin pH'sına ve substituentin yapısına bağlı olarak bir veya iki indirgenme dalgası sergilemiştir. Elektrot yüzeyindeki indirgenme olayı bileşik I için molekül başına $4e^-$ ve II-V nolu bileşikler için ise molekül başına $8e^-$ alınarak tersinmez ve difüzyon kontrollü olarak gerçekleşmiştir. Kaydedilen dönüşümlü voltamogramlarda farklı pH değerlerinde iki tersinmez katodik pik görülmüştür. α_n , heterojen hız sabiti (k_s) ve aktifleşme enerjisi ($\Delta G^\#$) gibi elektrot olayının kinetik büyüklükleri DV'den elde edilmiş ve tartışılmıştır. Ayrıca elektrot reaksiyonu mekanizması önerilmiş ve tartışılmıştır. İndirgenme olayının yarı-dalga potansiyeli üzerine süstitüentlerin etkisi araştırılmıştır. Aktifleşme enerjisi ($\Delta G^\#$), entalpi değişimi ($\Delta H^\#$) ve entropi değişimi ($\Delta S^\#$) gibi farklı termodinamik büyüklükler elektrot reaksiyonunun endergonik yapısını belirtmiştir. İncelenilen bu azo boyar maddelerin (I-V) indirgenme mekanizmaları aşağıdaki gibi önerilmiştir:



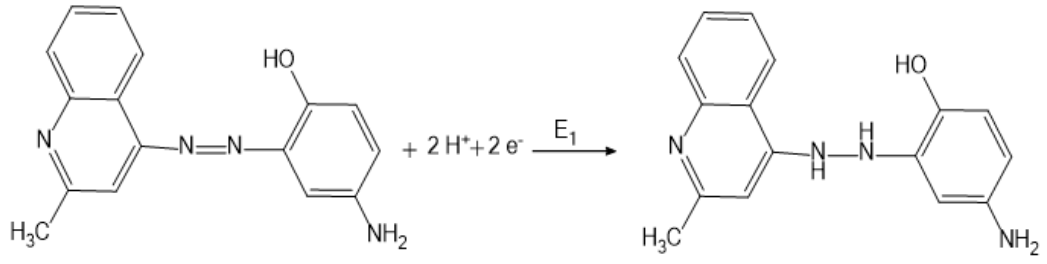


X= 2,4-dimetil (I), 2,6-dikloro-4-nitro (II), 2-siyano-4-nitro (III), 2-kloro-4-nitro (IV), 2,6-dibromo-4-nitro (V)

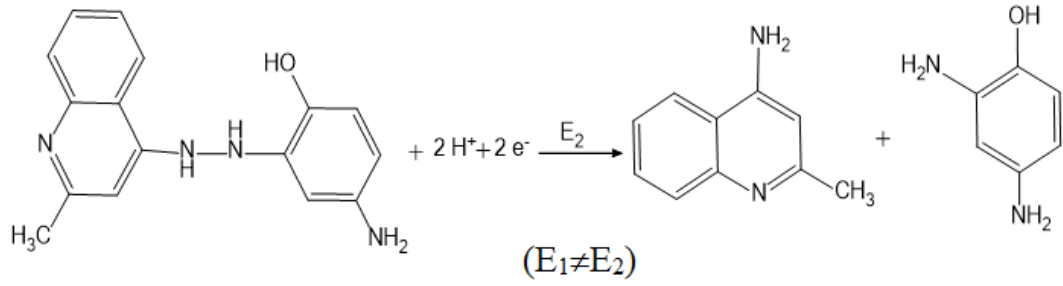
Běluša ve arkadaşları (Běluša vd, 1972), 4-substitue 2-nitro benzendiazonyumun p-krezol ile reaksiyonundan 4-substitue 2-nitro-2'-hidroksi-5'-metilazo benzenleri hazırlamışlardır. pH 3-12 aralığında azo ve nitro grubunun indirgenme yarı-dalga potansiyellerini belirlemişlerdir. Anodik akımın pH, madde konsantrasyonu, frekans ve sıcaklığa bağlılığını araştırmışlardır.

El-Attar ve arkadaşları (El-Attar vd, 2012), 4-amino-2-metilkinolinden (1) türemiş 2-metil-4-(5-amino-2-hidroksi-fenilazo)-kinolin (2) ve 2-metil-4-(2-hidroksi-5-nitro fenilazo)-kinolin (3) azo boyar maddelerini sentezlemişler ve onların kimyasal yapılarını elementel, kimyasal analiz, IR, ^1H NMR ve kütle spektrometrisi teknikleri yardımıyla ortaya koymuşlardır. Başlangıç maddesi ve sentezlenmiş iki azo boyar maddesinin elektrokimyasal davranışını DAP, DV ve potansiyel kontrollü kulometri kullanarak % 40 (h/h) etanol ihtiva eden çeşitli pH değerlerindeki (2-11,5) B-R tamponu içerisinde cıva elektrotta incelemişlerdir. 2 no.lu azoboyar maddenin elektrot reaksiyonunu aşağıdaki gibi önermişlerdir:

Birinci basamak

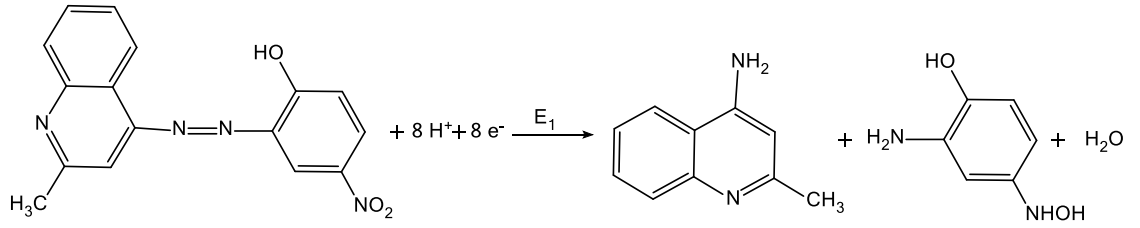


İkinci basamak

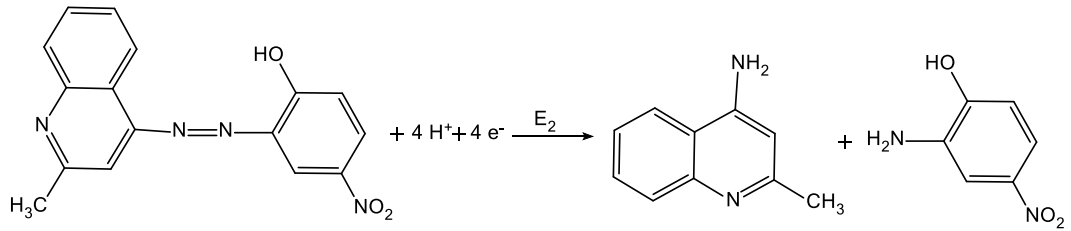


3 no.lu azo boyar maddenin elektrot reaksiyonunu ise aşağıdaki gibi belirlemiştir:

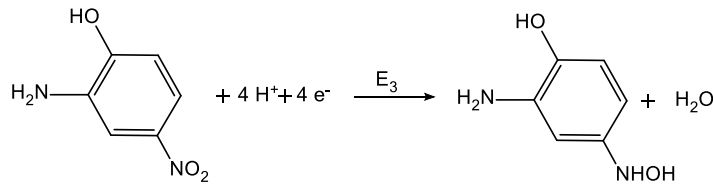
Tek basamak (pH 2-10):



Birinci Basamak (pH>10) :

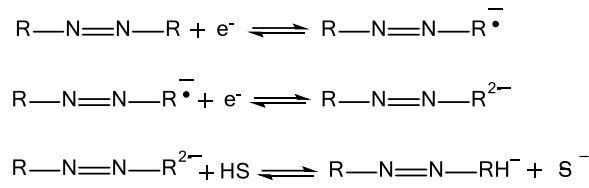


İkinci Basamak (pH>10) :



(E₁ ≠ E₂ ≠ E₃)

Sadler ve Bard (Sadler ve Bard, 1968), bir seri aromatik azo bileşiğinin DMF’de elektrokimyasal davranışlarını polarografi, DV, potansiyel kontrollü kulometri, ESR ve UV spektroskopisi teknikleri ile incelemişlerdir. Bu bileşiklerin elektrokimyasal indirgenmesinin aprotik ortamlarda aromatik hidrokarbonların indirgenmesine genellikle benzediğini belirlemişlerdir. İndirgenmenin tek elektronlu iki basamakta gerçekleştiğini rapor etmişlerdir. Birinci elektron transferinin ürünü kararlı bir anyon radikalidir. İkinci elektron transferini ise bir kimyasal reaksiyon takip etmiştir. Voltametrik sonuçlara göre aşağıdaki mekanizma önerilmiştir:



Burada HS herhangi bir proton kaynağıdır.

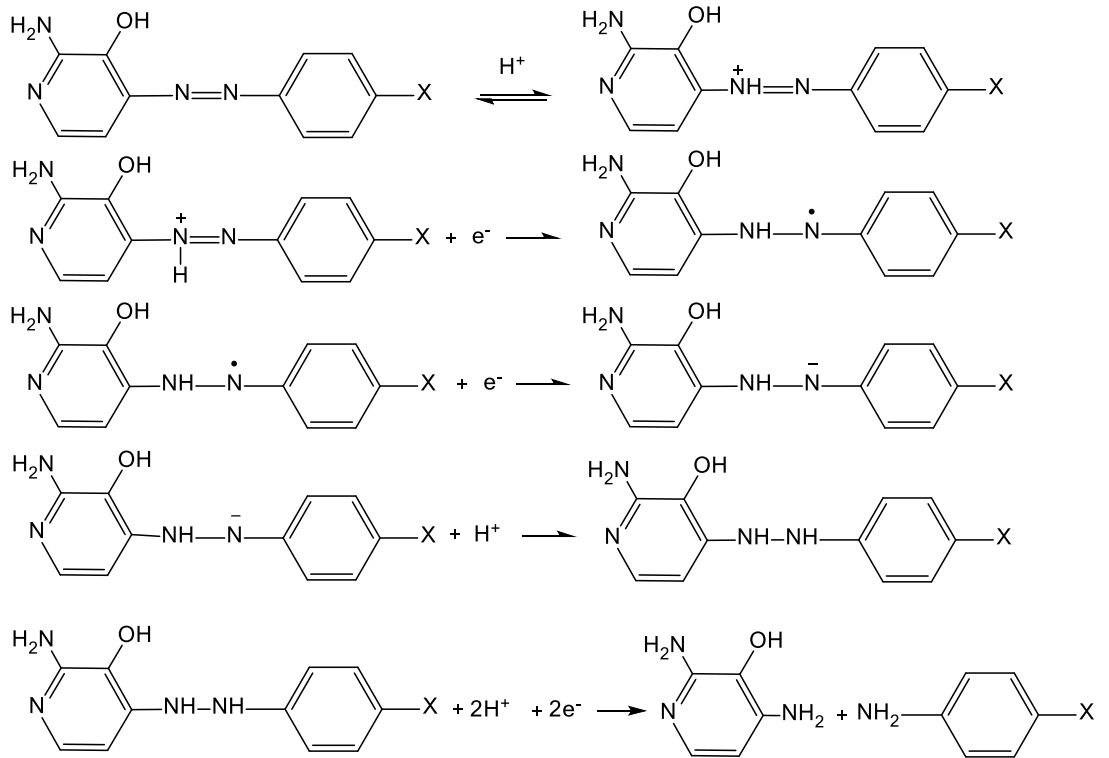
Peng ve arkadaşları (Peng vd, 1992), asidik ortamlarda 4 farklı azo boyar maddenin elektrokimyasal indirgenmesini DPP, DV ve sabit potansiyel kulometri metotları ile incelemişlerdir. Azo gruplarına ait elektrokimyasal indirgenmelerin pH<2 olduğu durumda tersinmez tek basamaklı ve 4-elektron indirgenmesi olduğunu belirlemişlerdir. Orto ve para konumunda elektron çekici substitüentlerin (örneğin – CO₂Bu-n) azo gruplarının meta analoglarına göre daha kolay indirgenmelerine neden olduklarını gözlemlemişlerdir. Hem azo hem de nitro grubu içeren bileşiklerde, azo grubunun nitro grubuna (6 elektronlu indirgenme dalgasına ve dolayısıyla daha yüksek pik akımına sahip olan) göre daha önce indirgendığını ifade etmişlerdir.

Mabrouk ve arkadaşları (Mabrouk vd, 2016), 2-amino-3-hidroksipiridin’den türemiş bazı azo bileşiklerinin % 20 (h/h) etanol içeren B-R tamponunda elektrokimyasal davranışları, elektrot reaksiyon mekanizmasının önerilmesi ve indirgenme olayı üzerine substitüentlerin ve ortamın etkisini belirlemek için farklı teknikler (DAP, DV ve DPP) kullanarak cıva elektrotta araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlar bu bileşiklerin tüm pH aralığı içinde N=N merkezinin kırılmasına öncülük eden 4-elektronlu tersinmez polarografik dalga vererek indirgendığını belirtmiştir. NO₂ türevi ise tek bir 8 elektronlu dalga ile indirgenmiş ve hidroksilamin grubu elde edilmiştir. DV verileri azo bileşiği (II) için tüm pH’larda nitro grubunun olduğu kadar azo merkezinin indirgenmesini de iyi şekilde temsil eden tek bir katodik pik

elde edildiğini göstermiştir. İndirgenmede yer alan toplam elektron sayısı potansiyel kontrollü kulometri ile belirlenmiştir. Bu bileşiklerin ayrışma sabiti değerleri (pK_a) oda sıcaklığında spektroskopik ve potansiyometrik olarak belirlenmiştir. Bu bileşiklerin indirgenme mekanizmaları aşağıdaki gibi önerilmiştir.

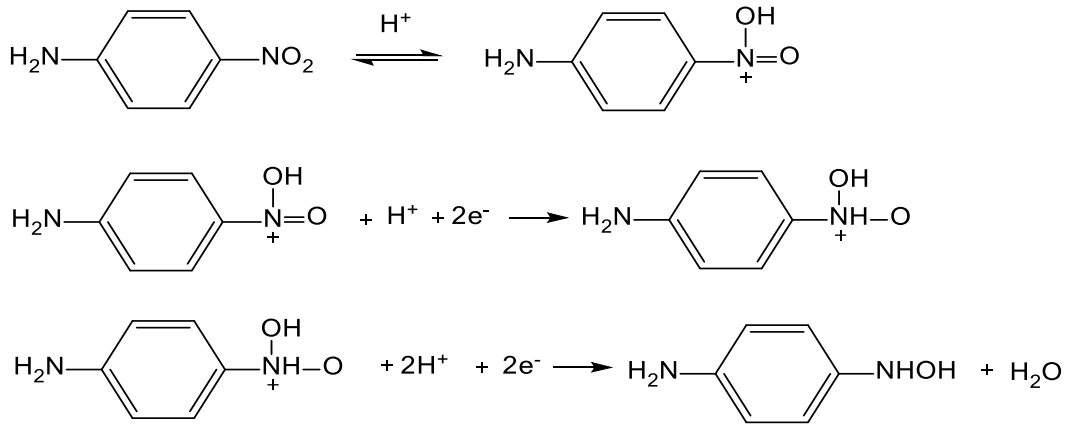
Özdemir ve Biçer (Özdemir ve Biçer, 2017) ADM ve ADP azo bileşikleriyle α ve β cyclodextrinlerin (α -CD ve β -CD) bağlanma özelliklerini UV-Gör. Spektroskopi ve KDV ile farklı pH'larda (4, 7,4 ve 10) incelemişlerdir. Bağlanma sabitleri bağlanma stokiyometrilere KDV tekniğiyle belirlenmiştir. Bu bağlanmalar çözeltide 1:1 stokiyometrisiyle oluşmuştur. Bu azo boyaların (1:1 molar oranı ile) karışımlarından elde edilmiş katı numuneler FT-IR spektroskopi ve termal analiz metodlarıyla analiz edilmiştir. Termal analiz sonuçlarına göre ADM ve ADP'nin α -CD ile inklüzyon kompleksleri oluşturmuş, fakat β -CD ile bağlanması inklüzyon olmayan kompleksler vermiştir.

a) Azo grubunun indirgenmesi



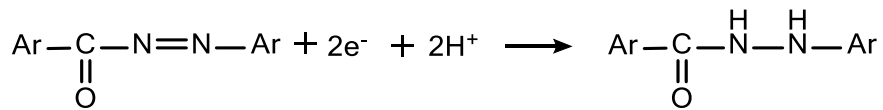
X= H (I), p-NO₂ (II), p-COOH (III), p-OCH₃ (IV)

b) Nitro grubunun indirgenmesi



Ram ve arkadaşları (Ram vd, 1987), 3,5-dimetil-4-(2'-nitrobenzen azo) isoksazol ve 3,5-dimetil-4-(4'nitrobenzenazo)isoksazol'ün polarografik davranışını % 50 DMF içeren B-R tamponu (pH 2-10) çözeltilerinde incelemiştir. Bileşikler incelenilen tüm pH aralığında iki dalga vermişlerdir. Dalgalar difüzyon kontrollü ve tersinmez özellikte olmakla birlikte yarı-dalga potansiyellerinin pH'ya bağlı olduğu bulunmuştur. Birinci dalganın azo grubunun 2e^- 'lu indirgenmesine, ikinci dalganın ise nitro grubunun asidik pH'larda 6e^- 'lu, bazik pH'larda ise 4e^- 'lu indirgenmesine ait olduğu belirtilmiştir.

Larkins ve arkadaşları (Larkins vd, 1970), bazı substitue N-aroil-N'-fenil diimidler ve N-benzoil-N'-aril diimidlerin 0,1 M KCl destek elektroliti içeren % 70 sulu etanolde 30°C 'de polarografik davranışlarını incelemiştir. Bu bileşiklerin iki elektronlu bir indirgenmeye uğradığını ifade etmişlerdir. İndirgenme reaksiyonunun muhtemelen aşağıdaki gibi olduğu öne sürülmüştür:



Menek ve arkadaşları (Menek vd, 1992), 4-nitro-4'-hidroksi azobenzenin cıva damla elektrotta iki pik vererek indirgendiğini polarografik olarak belirlemişlerdir. Piklerden birinin $-\text{N}=\text{N}-$ grubuna, diğerinin ise NO_2 grubuna ait olduğunu belirtmişlerdir. NO_2 grubuna ait pikin pH 6,5'un üzerinde görünmediği belirtilmiştir. $-\text{N}=\text{N}-$ grubuna ait pikin pH 7' ye kadar kinetik kontrollü, daha yüksek pH'larda ise difüzyon kontrollü olduğu bulunmuştur.

Carbajo ve arkadaşları (Carbajo vd, 2002), etanol içeren 0,1 M B-R tamponu + 0,3 M KCl protik ortamında ayrıntılı DV çalışmasını uygulamak için nitroimidazolik bileşiklerinin prototipi olarak 4-nitroimidazol (4-NIM) bileşiğini seçmişlerdir. Alkali pH ve protik ortamda 4-NIM'in bir elektronla indirgenmesi sonunda kararlı nitro radikal anyonu üretilmiştir. Bu nitro radikal anyonu kenetlenmiş kimyasal reaksiyona göre bozulmuştur. Nitro radikal anyonu oluşturmak için 4-NIM'in bir elektronlu indirgenmesi ve radikalın daha sonraki reaksiyonu bir EC2 mekanizmasına uymaktadır ki Olmstead ve Nicholson tarafından tarif edilen bu orantısızlanma reaksiyonları DV ile takip edilmiştir. Protik ortamda bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre nitro radikal anyonun kararlı olmaması aprotik ortamdaki önceki çalışmalardan elde edilen sonuçlara kıyasla önemli derecede ayrılmaktadır.

Ribeiro ve arkadaşları (Ribeiro vd, 2014), Nimesulid (NIM) ve Ofloksasin (OFX)'in analitiksel incelemesini ve elektrokimyasal davranışlarını DCE ile birleştirilmiş KDV tekniğini kullanarak değerlendirmişlerdir. Bütün deneysel ve voltametrik şartlar indirgenme piklerinin görünümü ve yoğunluklarına göre en iyi analitik sinyali elde etmek için önceden ayarlanmıştır. NIM için nitro grubunun dayanıklı radikal anyona bir elektronla indirgenmesiyle ilgili pik akımları, nitroso anyonun birbirini izleyen oluşumuyla bir protonlanma basamağı ve bir elektron transferiyle takip edilmiştir. Voltametrik sonuçlar OFX'in indirgenmesinin $2e^-$ ve $2H^+$ aktarılarak tersinmez bir reaksiyonla karbonil grubunun alkol grubuna dönüşümünden ibaret olduğunu göstermiştir.

Karaman ve Menek (Karaman ve Menek, 2012) 2-(5-brom-2-piridilazo)-5-[N-propil-N-(3-sülfopropil)amino]fenol disodyum tuzunun (5-Br-PAPS) asılı ve durgun cıva damla elektrotlarında (ACDE ve DCDE) voltametrik ve polarografik davranışlarını KDV, DPP, DAP ve DV tekniklerini kullanarak incelemişlerdir. ACDE ve DCDE'de kaydedilmiş akım-potansiyel eğrilerinden elektrot reaksiyon mekanizması hakkında bilgiler elde etmişlerdir. Farklı elektrolit ortamlarında azo bileşiğinin elektrokimyasal indirgenme mekanizmasını KDV, DPP, DAP ve DV tekniklerini kullanarak önermişlerdir.

Sreenivasulu ve diğerleri (Sreenivasulu vd, 2013) N'-(p-toluensulfonil)-3,5-dimetil-4-(4'-substitue arilazo) pirazollerin DCE ve CKE üzerinde elektrokimyasal indirgenmesini tampon çözeltilerde (pH: 2-10), DAP ve DV tekniklerini kullanarak araştırmışlardır. Bu bileşiklerin incelenilen pH aralığında iyi belirlenmiş bir

pik/dalga verdiklerini rapor etmişlerdir. İndirgenme reaksiyonunun tersinmez ve difüzyon kontrollü olduğunu belirlemişlerdir. Potansiyel kontrollü kulometri ile indirgenme prosesinde iki elektronun gerektiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca indirgenme mekanizması üzerine çözücü kompozisyonu, katyonlar, sıcaklık ve substituent etkilerini de incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlara dayanarak elektrokimyasal indirgenme mekanizması önermişlerdir.

Al-Owais ve El-Hallag (Al-Owais ve El-Hallag, 2016) kinolon azo boya maddesinin cıva elektrotta % 50 (h/h) etanol içeren B-R tamponu çözeltilerinde (pH: 2,5-12,0) elektrokimyasal davranışını ve elektrot reaksiyonunu DV tekniğini kullanarak incelemişlerdir. Asidik ve bazik çözeltilerde $4e^-$ 'lu yavaş indirgenme dalgasının N=N merkezinin daha kolaylıkla indirgenmesine karşılık geldiğini gözlemlemişlerdir. Daha katodik potansiyelde ikinci bir $2e^-$ 'lu, tersinmez ve pH'ya bağlı dalganın ise kinolon halkasının indirgenmesini temsil ettiğini rapor etmişlerdir. Elektroaktif türlerin kinetik parametrelerini belirlemişlerdir. Elektrot reaksiyonunda kullanılan toplam elektronların sayısını hesaplamak için potansiyel kontrollü kulometri tekniğini kullanmışlardır.

Özkütük ve diğerleri (Özkütük vd, 2016) yeni sentezlenmiş yedi adet tiyazolil azo dispers boyalarının CKE'da, DMSO ortamında 0,1 M TBATFB destek elektrolitinde elektrokimyasal davranışlarını DV ve kronoamperometri tekniklerini kullanarak incelemişlerdir. Difüzyon katsayısını ve aktarılan elektron sayılarını elektrokimyasal metotlarla belirlemişlerdir. Bütün boyalar için bir adet yükseltgenme piki ve iki adet indirgenme piki gözlemlemişlerdir.

Sürücü ve diğerleri (Sürücü vd, 2016) yeni sentezlenmiş (E)-1-(4-((4-fenilamino) fenil) diazenil) fenil) etanon (DPA)'un elektrokimyasal karakterizasyonunu ilk kez gerçekleştirmişlerdir. Kurşun kalem grafit elektrotta DPA'nın elektrokimyasal davranışını ve elektrokatalitik etkisini araştırmak için DV, KDV ve kronoamperometri tekniklerini kullanmışlardır. DV tekniğini pik akımı ve pik potansiyeli üzerine pH ve tarama hızının etkisini incelemek için kullanmışlardır. Difüzyon sabiti ve adsorpsiyon izotermelerinin türünü belirlemek için kronoamperometri tekniğini kullanmışlardır. Kinetik parametreler olan elektron transfer hız sabitini ve yük transfer katsayılarını hesaplamışlardır. KDV tekniğini DV tekniğinden elde edilen sonuçları doğrulamak için kullanmışlardır. DPA'nın $2e^-$ ve $2H^+$ almak üzere tersinir olarak indirgendiğini önermişlerdir.

Momeni ve Nematollahi (Momeni ve Nematollahi, 2017) bir azo benzen türevi olan Asit portakal 7'nin elektrokimyasal davranışını bir camı karbon disk elektrodunda farklı pH değerlerine sahip sulu çözeltilerde DV ve sabit akım kulometrisini kullanarak incelemişlerdir. Bu çalışma Asit portakal 7'nin hem elektrokimyasal yükseltgenmesi hem de indirgenmesindeki ara ürünler, pH bağımlılığı gibi mekanizma detayları hakkında yeni bulgular sağlamıştır. Elde edilen sonuçlar aynı redoks çiftinin (1-iminonaftalin-2 (1H)-on/1- amino naftalin-2-ol) asit portakal 7'nin hem yükseltgenme ve hem de indirgenmesinde oluştuğunu göstermiştir. Ayrıca bu çalışmada nükleofil olarak aril sülfonik asitlerin varlığında Asit portakal 7'nin sabit akım elektrolizi altında elektrokimyasal yükseltgenmesi (ve indirgenmesi) yoluyla üç yeni kimyasal maddenin elektrokimyasal sentezi de gerçekleştirilmiştir.

Şen (Şen, 2014) tetra sodyum 3-[[4-[[4-[(6-amino-1-hidroksi-3-sülfonato-2-naftilazo)]-6-sülfonato-1-naftil]azo]-1-naftil]azo] naftalin-1,5 disülfonat (Direct blue 71) azo boyar maddesinin elektrokimyasal davranışlarını B-R tamponunda KDV, DPP, DV ve örneklemeli akım polarografisi ile geniş bir pH aralığında (2-12) araştırmıştır. Direct blue 71'in elektrot reaksiyonunun pH'ya bağımlı olduğunu, asidik pH'larda elektrot yüzeyine adsorplandığını ve tersinmez olarak indirgenme reaksiyonu verdiğini gözlemlemiştir. Direct blue 71'in karmaşık bir elektrot reaksiyonu ile indirgendiğini belirlemiştir.

Kemula ve Krygowski (Kemula ve Krygowski, 1979) bir çok alifatik ve aromatik nitro bileşiklerinin sulu ve susuz çözeltilerdeki polarografik ve voltametrik davranışları hakkında elde edilen sonuçları karşılaştırmalı ve özet olarak rapor etmişlerdir.

Mohammed (Mohammed, 2017) 3-(4-N-piridin-2-il benzene sülfonamit azo)-1-nitroso naftol (PBSAN) ve onun Co (II) ile kompleksinin elektrokimyasal davranışı camı karbon disk elektrotta ve farklı destek elektrolitlerde incelemişlerdir. PBSAN'daki azo grubunun amin bileşiklerini oluşturmak üzere tersinmez olarak indirgendiğini önermişlerdir. PBSAN'ı nano parçacıklar üzerinde ligand değişim reaksiyonu vasıtasıyla nano kobalt oksidin özelliklerini arttırmak için kullanmışlardır.

Goyal ve Tyagi (Goyal ve Tyagi, 1978) 3-arilazo-3-bromo pentan-2,4-diketonların polarografik indirgenmesini farklı konsantrasyonlarda ve farklı pH'larda incelemişlerdir. Bu bileşikler sadece bir adet $2e^-$ aktarımını içeren ve iyi belirlenmiş difüzyon kontrollü tersinmez dalgalar vermişlerdir. 14 substitüentin (elektron-verici ve elektron-alıcı) etkisini belirlemişlerdir. Yarı-dalga potansiyeli ve Hammett substitüent sabiti arasında bir korelasyon elde etmişlerdir.

Abd El-kader ve arkadaşları (Abd El-Kader vd, 1985) elektroaktif sadece azo ve hem azo hem de nitro grubu içeren bazı azo-triazol boyaların (C.I. Asit kırmızısı, C.I. Asit yeşili 12, dimetil anilin azo nitro benzotriazol, H-asit azonitro-benzotriazol) % 50 etanol içeren B-R tamponu çözeltilerinde polarografik davranışlarını incelemişlerdir. Elektroaktif azo grubu içeren C.I. Asit kırmızısı asit, nötral ve bazik ortamlarda bir tane indirgenme dalgası vermiştir. Bu dalganın $E_{1/2}$ değeri pH'ya bağımlı olup artan pH ile daha negatif değerlere doğru kaymıştır. Sınır akım değeri ise hemen hemen sabit olup pH'ya bağımlı olmamıştır. Hem N=N hem de NO_2 elektroaktif gruplarına sahip C.I. Asit yeşili 12'de ise pH'daki artış tek dalganın 2 tersinmez indirgenme dalgaya ayrılmasına neden olmuştur. Dimetil anilin azonitrobenzotriazol ise düşük pH'da üç polarografik dalga vermiştir. Birinci ve üçüncü dalgaların ikinci dalgadan daha yüksek sınır akımına sahip olduğu belirlenmiştir. H-asit azonitro benzotriazol'un polarografik davranışı ise oldukça farklılık göstermiştir. Düşük pH'larda tek bir dalga verirken, ortamın pH değerinin artması ile diğer dalga görünmeye başlamıştır. Kuvvetli bazik ortamda bu dalga yükseklikleri eşit olmayan iki dalgaya ayrılmıştır. Ayrıca bu maddenin indirgenme dalgalarının tersinmez ve difüzyon kontrollü olduğu da belirlenmiştir.

Gupta ve Raina (Gupta ve Raina, 1985) 25 °C'lık sabit sıcaklıkta ve pH: 2-12 aralığında çeşitli tampon çözeltilerde $-OH$, $-SO_3H$ ve $-NO_2$ substituentlerini içeren bazı tek azo gruplu bileşiklerin polarografik indirgenme mekanizmasını araştırmışlardır. $E_{1/2}$ -pH bağıntılarını değerlendirmişlerdir. Difüzyon kontrollü indirgenme davranışı gözlemlemişlerdir. Önerilmiş reaksiyon mekanizması harcanan elektronlarla birlikte ürün oluşumlarını açıkça belirtmiştir.

Issa ve arkadaşları (Issa vd, 1973) bazı tek azo bileşiklerinin sulu çözeltideki polarografik davranışlarını değişen pH ile incelemişlerdir. Bazik ortamdaki indirgenme akımının asidik çözeltideki sınır değerinin hemen hemen yarısı olması indirgenme mekanizmasındaki değişimi belirtmiştir. Bazik ve asidik ortamlardaki

indirgenme prosesi için genel bir mekanizma $1e^-$ 'lu bir hız belirleyen basamağı içerecek şekilde önerilmiştir. Substituentlerin etkisi açıklanmıştır.

Uçar ve diğer çalışma arkadaşları (Uçar vd, 2002a) 4'-halojen-N,N-dimetil-4-türevlerinin elektrokimyasal davranışlarını çeşitli polarografik ve voltametrik metotlar kullanarak araştırmışlardır. Bu türevlerin pik potansiyallerinin pH'daki artış ile daha negatif değerlere doğru kaydığını gözlemlemişlerdir. Standart hız sabitlerini, difüzyon katsayılarını, adsorplanmış madde miktarlarını ve elektron transferi için transfer katsayılarını belirlemişlerdir. Bu bileşikler DPP ile 1×10^{-5} - 2×10^{-7} M aralığında kantitatif olarak belirleyebilmişlerdir.

Uçar ve diğerleri (Uçar vd, 2002b) 2'-halojen-N,N-dimetil-4-aminoazobenzen türevlerinin elektrokimyasal davranışlarını polarografik ve voltametrik metotlar kullanarak incelemişlerdir. Bu türevlerin pik potansiyellerinin artan pH ile daha negatif değerlere doğru kaydığını gözlemlemişlerdir. Su-etanol karışımlarında azo grubunun indirgenmesinin pH>4'te iki elektron vasıtasıyla, fakat pH<4'te dört elektron ile gerçekleştiğini belirlemişlerdir. Standart hız sabitlerini Laviron ve Nicholson teknikleri ile belirlemişlerdir. Difüzyon katsayılarını DV verilerinden, Garrido tarafından geliştirilen metot ile adsorplanmış madde miktarlarını ve elektron transfer katsayılarını da belirlemişlerdir. Elektrot reaksiyonu için bir mekanizma önermişlerdir. DPP ve DV ile bu bileşikler 1×10^{-5} - 1×10^{-7} M aralığında tayin etmişlerdir.

Malik ve arkadaşları (Malik vd, 1978) yaptıkları çalışmada 2-amino-4-aril-5-fenilazotiyazollerin polarografik indirgenmesinin pH: 2-10 aralığında difüzyon kontrollü tersinmez bir dalga vererek 2-elektron aktarımı ile gerçekleştiğini rapor etmişlerdir. Tiyazol kısmının 4-pozisyonundaki substituentlerin konjugasyon yoluyla yarı-dalga potansiyelini kaydırması tespit edilmiştir. Yarı-dalga potansiyelinin Brown ve Hammett substituent sabiti ile korelasyonu da belirlenmiştir.

Literatürde ADM'nin pentafluorofenildifenilfosfin ile reaksiyonundan fosfin oksit elde edildiği rapor edilmiştir (Allen, 2006). Ayrıca ADP'nin trifenil fosfinler ile reaksiyon mekanizması kinetik model kullanılarak incelenmiştir. Reaksiyon süresince katyonik ve anyonik radikallerin oluştuğu bildirilmiştir (Sung vd, 1999). Bunun yanı sıra ADP optikçe aktif özelliğe sahip α,α -disubstitue amino asitlerin

sentezinde de kullanılmıştır (Green vd, 2009). Mitsunobu reaksiyonlarında ADP'nin alternatif bir kimyasal bileşik olduğu belirtilmiştir (Aaseng, 2010).

Boulos ve diğeri (Boulos vd, 2012) tris (dimetilamino) fosfin, trialkil fosfitler ve Lavesson belirteçleri ile ADP'nin reaksiyonundan yeni bileşikler sentez edip bu bileşiklerin antibakteriyal ve antifungal aktivitelerini rapor etmişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler aşağıda belirtilmiştir.

Kimyasal Madde	Üretici Firma
1,1'-Azodikarbonil dipiperidin (ADP)	Sigma
Azodikarboksilik dimorfolit (ADM)	Sigma
4-(4-Dietilaminofenilazo)1-(4-nitrobenzil)piridinyum bromür (DPB)	Sigma
Cıva (Hg)	Merck
Asetik asit (CH ₃ COOH)	Merck
Borik asit (H ₃ BO ₃)	Merck
Fosforik asit (H ₃ PO ₄)	Merck
Sodyum hidroksit (NaOH)	Merck
Dimetil sülfoksit (DMSO)	Sigma-Aldrich
Asetonitril (ACN)	Sigma-Aldrich
Tetrabutil amonyum tetra fluoro borat (TBATFB)	Merck

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Deneyisel çalışmalarda kullanılan çözeltiler MP MINIPURE Dest Up marka cihaz (Şekil 3.1.2.1)'dan elde edilen ultra saf su (öz-direnç = 18,2 MΩ cm) ile hazırlanmıştır.



Şekil 3.1.2.1. MP MINIPURE Dest Up marka ultra saf su cihazı

Voltametrik çalışmalarda üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Bu üç elektrot sırasıyla karışıt elektrot (Pt elektrot), referans elektrot ($\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}_{\text{doygun}}$ elektrot) ve çalışma elektrodu asılı civa damla elektrodu (ACDE)'dur. Voltametrik ölçümler EGveG PARC Model 303A SMDE polarografik hücreye (Princeton, NJ, USA) bağılı EGveG PAR Model 384B polarografik analizör cihazı ile yapılmıştır (Şekil 3.1.2.2).



Şekil 3.1.2.2. EGveG PARC Model 303A SMDE polarografik hücreye (Princeton, NJ, USA) bağılı EGveG PAR Model 384B polarografik analizör cihazı

Hücredeki çözeltinin karıştırılması ve kullanılan azot gazının hücreden geçirilmesi otomatik olarak yapılabilmektedir. Deneyden önce her seferinde, çözeltideki çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için azot gazı bir basınç düzenleyici yardımıyla sabit akış hızında 5 dakika süre ile voltametrik hücrede bulunan çözelti içerisinde geçirilmiştir. Ayrıca deney süresince de azot gazı devamlı olarak çözelti yüzeyine gönderilerek ortamın oksijenlenmesi önlenmiştir.

3.2. Yöntemler

ADM, ADP ve DPB'nin elektrokimyasal davranışları DV, KDV, DAP ve DPP teknikleriyle sulu ve susuz ortamlarda incelenmiştir.

3.2.1. Voltametrik ve polarografik çalışmalar

3.2.1.1. Sulu ortamdaki çalışmalar

ADM, ADP ve DPB'nin voltametrik ve polarografik davranışlarının incelenmesinde B-R tamponu pH 2,0–12,0 destek elektrolit olarak kullanılmıştır. Maddelerin stok çözeltileri ultra saf su ile hazırlanmıştır. B-R tampon çözeltisi 0,5 M asetik asit, 0,5 M fosforik asit ve 0,5 M borik asit kullanılarak 0,04 M olarak hazırlanmıştır. B-R tampon çözeltisinin pH'sının istenilen değere ayarlanması için 0,5 M sodyum hidroksit çözeltisi kullanılmıştır. Voltametri hücresine her seferinde ilave edilen 10 mL destek elektrolitin pH değeri 1 birim arttırılarak daha sonra 300 s azot gazı geçirilerek önce destek elektrolitin voltamogramları (kör) alınmıştır. Daha sonra destek elektrolit içerisine $1,0 \times 10^{-2}$ M'lık boyarmadde stok çözeltisinden belirli hacimlerde (mikro pipet yardımıyla) eklenerek çözeltinin voltamogramları alınmıştır. Böylece pik akımı (I_p) ve pik potansiyeli (E_p) üzerine pH'nın etkisi değerlendirilmiştir. Ayrıca KDV tekniği ile boyarmaddelerin pik akımına ve pik potansiyeline 10-120 Hz aralığında frekansın etkisi, DV tekniği ile potansiyel tarama hızının etkisi 50-1000 mV/s aralığında incelenmiştir. Tüm sulu ortam çalışmaları oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

3.2.1.2. Susuz ortamdaki çalışmalar

Cıva elektrotta, susuz ortam çalışmalarında referans elektrot olarak Ag/Ag⁺ (ACN'de 0,01 M AgNO₃) olarak seçilmiştir. Destek elektrolit TBATFB tuzunun ACN ve DMSO içinde çözünmesiyle 1×10^{-2} M olarak hazırlanmıştır. ADP ve ADM'nin 1×10^{-2} M, DPB'nin 1×10^{-3} M stok çözeltileri de bu çözücülerle hazırlanmıştır. ADP, ADM ve DPB'nin susuz ortamdaki elektrokimyasal davranışlarını ve indirgenme mekanizmalarını anlamak için KDV, DV, DPP ve DAP teknikleri uygulanmıştır. Pik potansiyeline (E_p) ve pik akımına (I_p) frekansın etkisini görmek için KDV, pik potansiyeline (E_p) ve pik akımına (I_p) potansiyel tarama hızının (v) etkisini görmek için DV tekniği uygulanmıştır. Susuz ortamdaki deneysel çalışmalar da oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

3.2.1.3. Uygulanan polarografik ve voltametrik tekniklerde deneysel büyüklükler

Uygulanan polarografik ve voltametrik teknikler için seçilen başlıca deneysel büyüklükler Çizelge 3.2.1.3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.2.1.3.1 Uygulanan polarografik ve voltametrik teknikler için seçilen deneysel büyüklükler

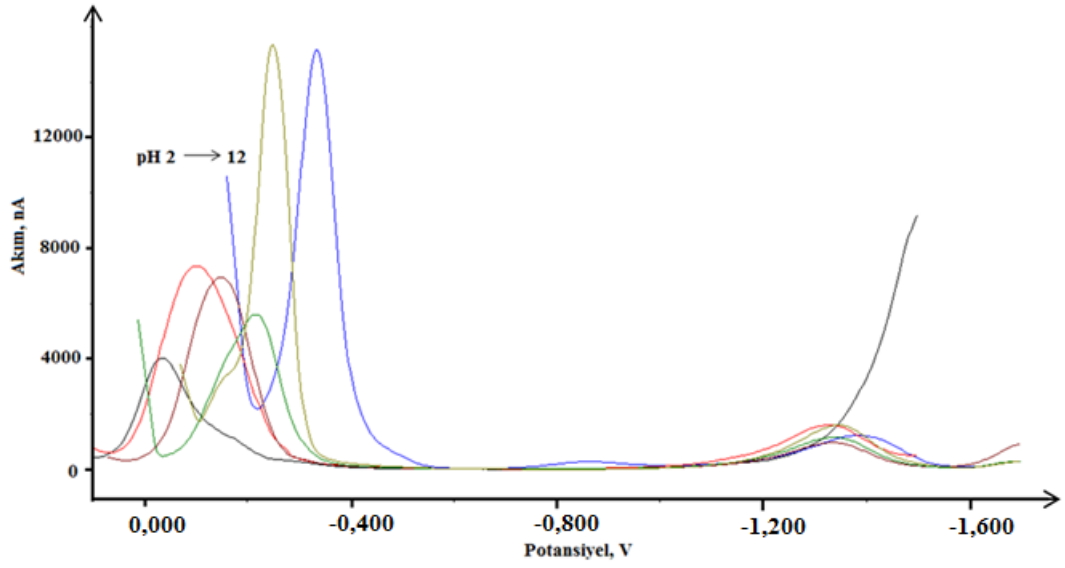
KDV		DV	
Denge zamanı	5 s	Denge zamanı	5 s
Azot gazı geçirme süresi	300 s	Azot gazı geçirme süresi	300 s
Damla boyutu	orta	Damla boyutu	orta
Frekans	10-120 Hz	Potansiyel tarama hızı	50-1000 mV/s
Puls yüksekliği	25 mV		
Çalışma elektrodu	ACDE	Çalışma elektrodu	ACDE
DPP		DAP	
Denge zamanı	5 s	Denge zamanı	5 s
Azot gazı geçirme süresi	300 s	Azot gazı geçirme süresi	300 s
Damla boyutu	orta	Damla boyutu	orta
Potansiyel tarama arttırımı	4 mV	Potansiyel tarama arttırımı	4 mV
Damla süresi	1 s	Damla süresi	1 s
Çalışma elektrodu	DCE	Çalışma elektrodu	DCE

4. DENEYSEL BULGULAR

4.1. ADP'nin Sulu Ortamdaki Voltametrik ve Polarografik Davranışlarının İncelenmesi

4.1.1. ADP'nin KDV davranışının incelenmesi

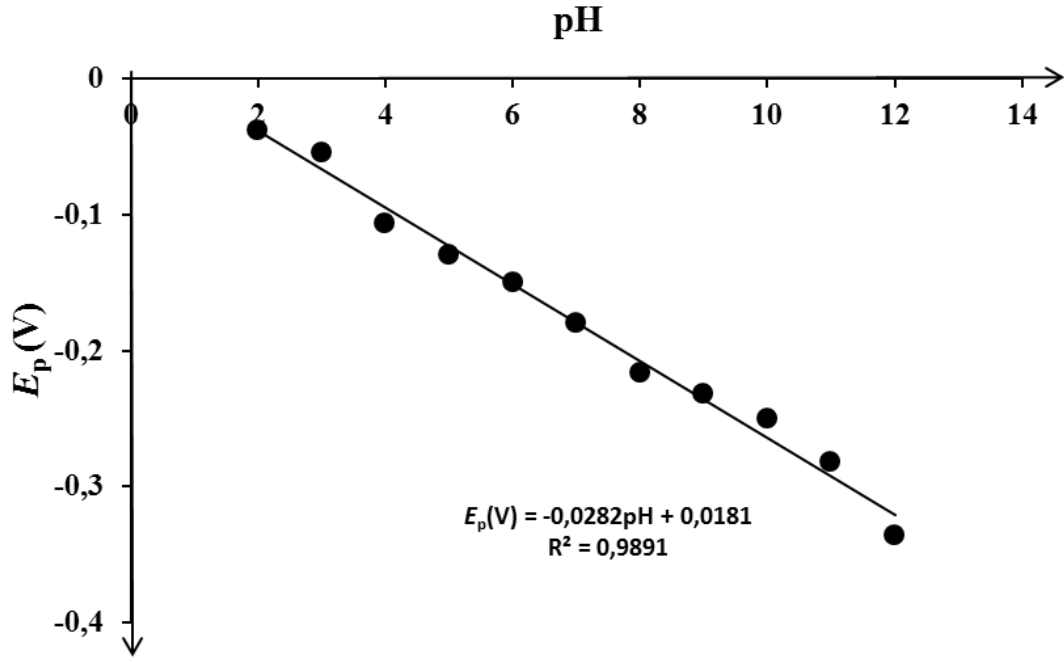
ADP'nin pH 2,0-12,0 aralığında alınan KD voltamogramları Şekil 4.1.1.1.'de, 1. katodik pike ait pik potansiyeli ve pik akımının belirtilen pH'lardaki değerleri Çizelge 4.1.1.1.'de, pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişim grafikleri ise sırasıyla Şekil 4.1.1.2. ve Şekil 4.1.1.3.'de verilmiştir.



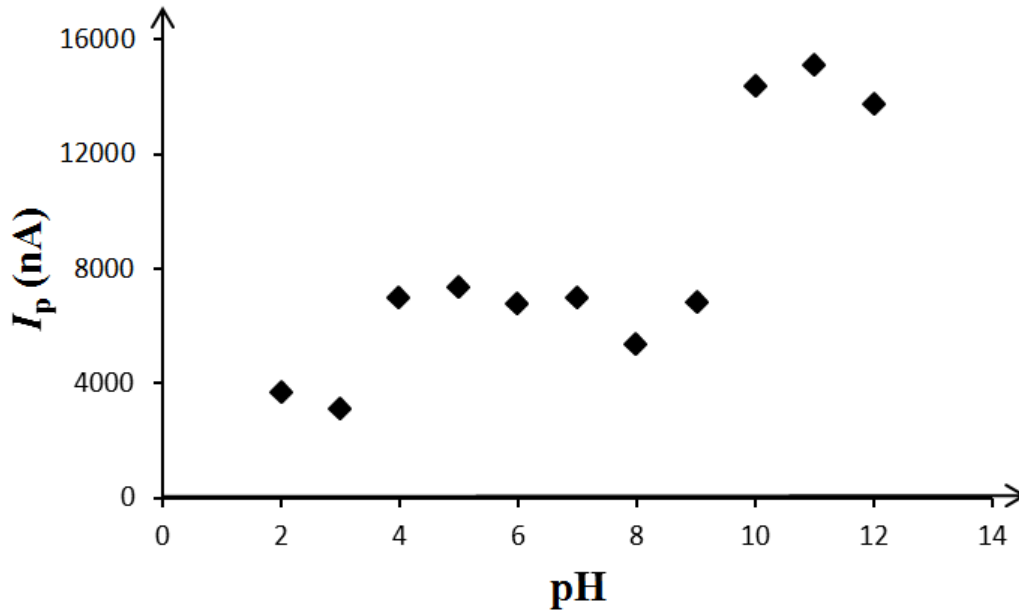
Şekil 4.1.1.1. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin B-R tamponunda pH 2,0, 4,0, 6,0, 8,0, 10,0 ve 12,0'de alınan kare-dalga voltamogramları (KDV, çalışma elektrodu: ACDE, referans elektrot: Ag/AgCl/KCl_{doygun}, karşıt elektrot: Pt, f : 20 Hz tarama arttırımı: 4 mV)

Çizelge 4.1.1.1. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin B-R tamponunda pH 2-12 aralığında alınan kare dalga voltamogramlarındaki 1. katodik sinyalinin pik potansiyeli (E_p) ve pik akımı (I_p) değerleri (KDV, f = 20 Hz)

pH	$-E_p$ (V)	I_p (nA)	pH	$-E_p$ (V)	I_p (nA)
2	0,0380	3687	8	0,2160	5285
3	0,0540	3104	9	0,2320	6824
4	0,1060	6922	10	0,2500	14370
5	0,1300	7319	11	0,2820	15090
6	0,1500	6730	12	0,3360	13690
7	0,1800	6942			

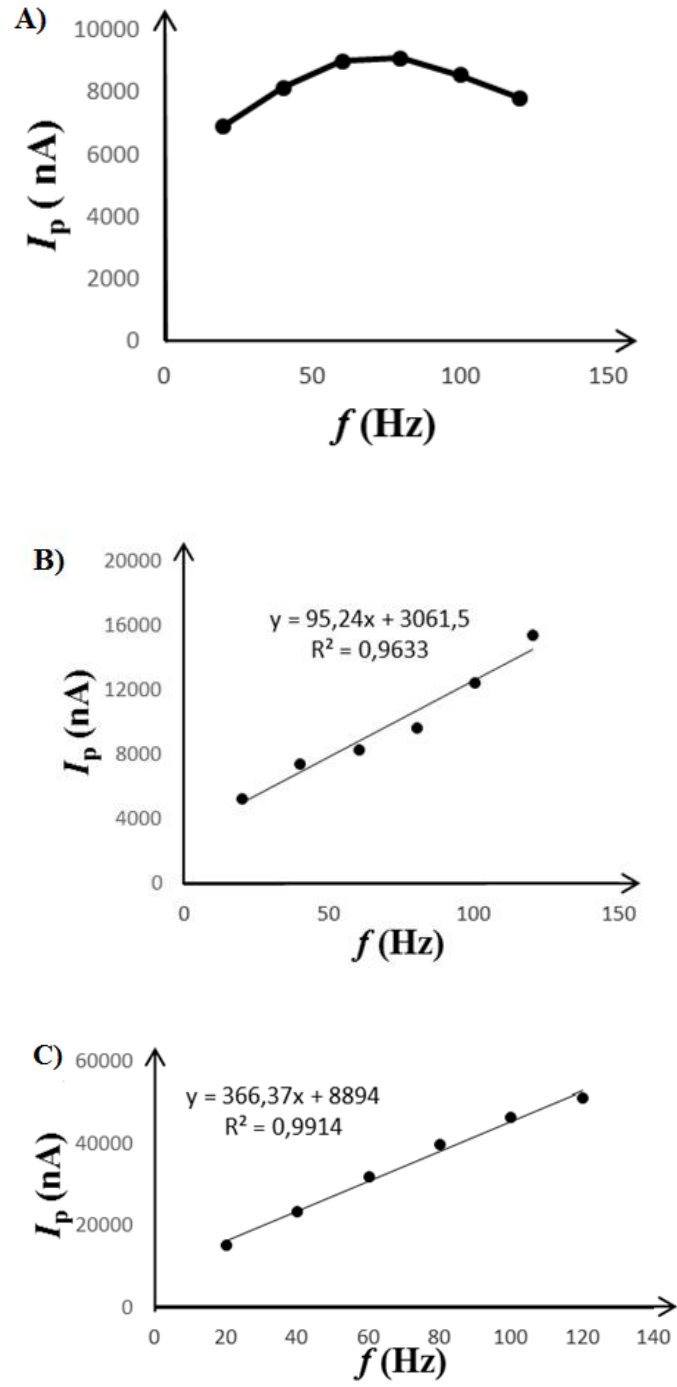


Şekil 4.1.1.2. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin 1. katodik sinyalinin pik potansiyelinin (E_p) pH ile değişimi (KDV, $f = 20$ Hz)



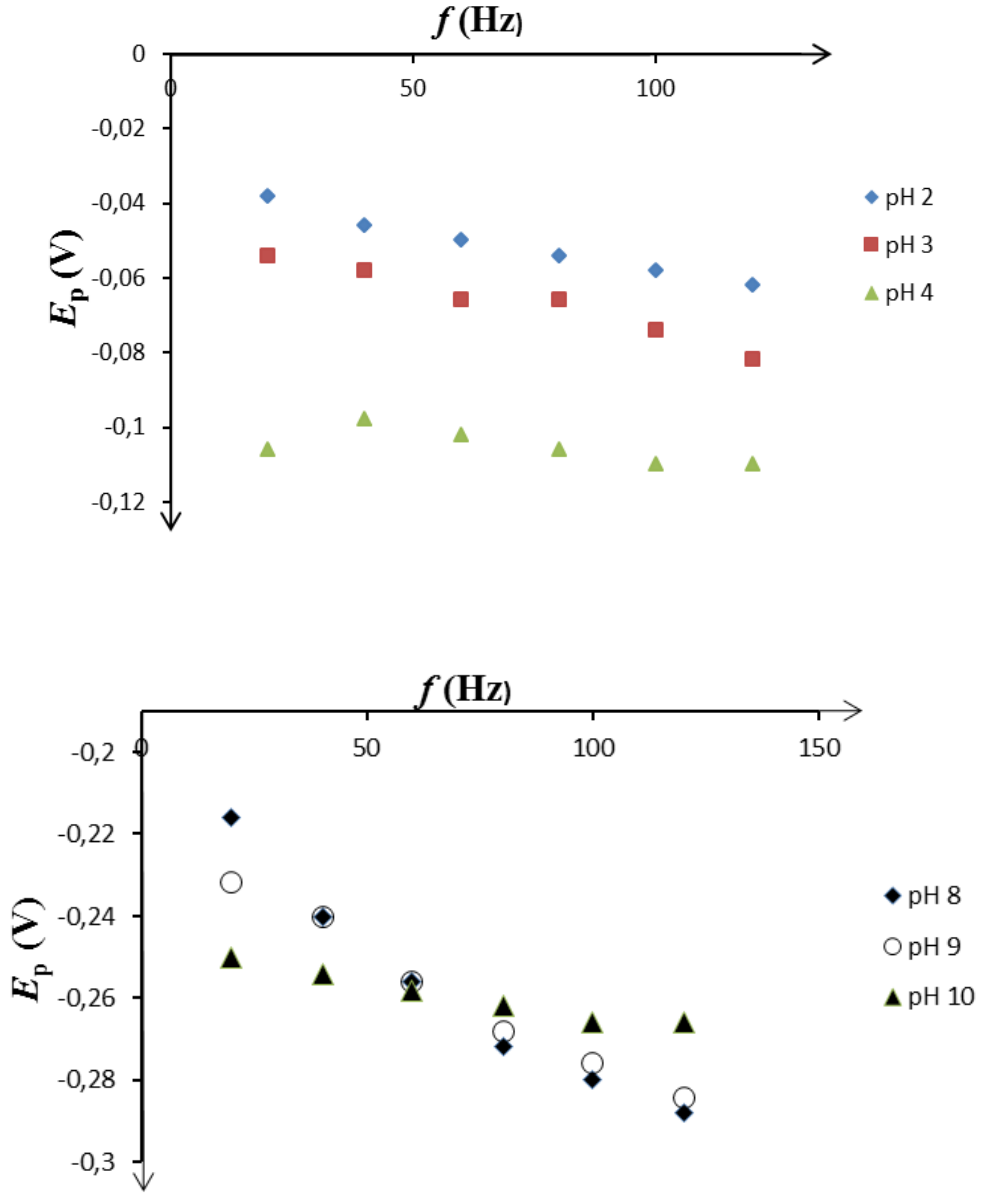
Şekil 4.1.1.3. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin 1. katodik sinyalinin pik akımının (I_p) pH ile değişimi (KDV, $f = 20$ Hz)

Farklı pik akımının pH'larla (I_p) frekans (f) ile değişimi ise sırasıyla Şekil 4.1.1.4'de gösterilmiştir.



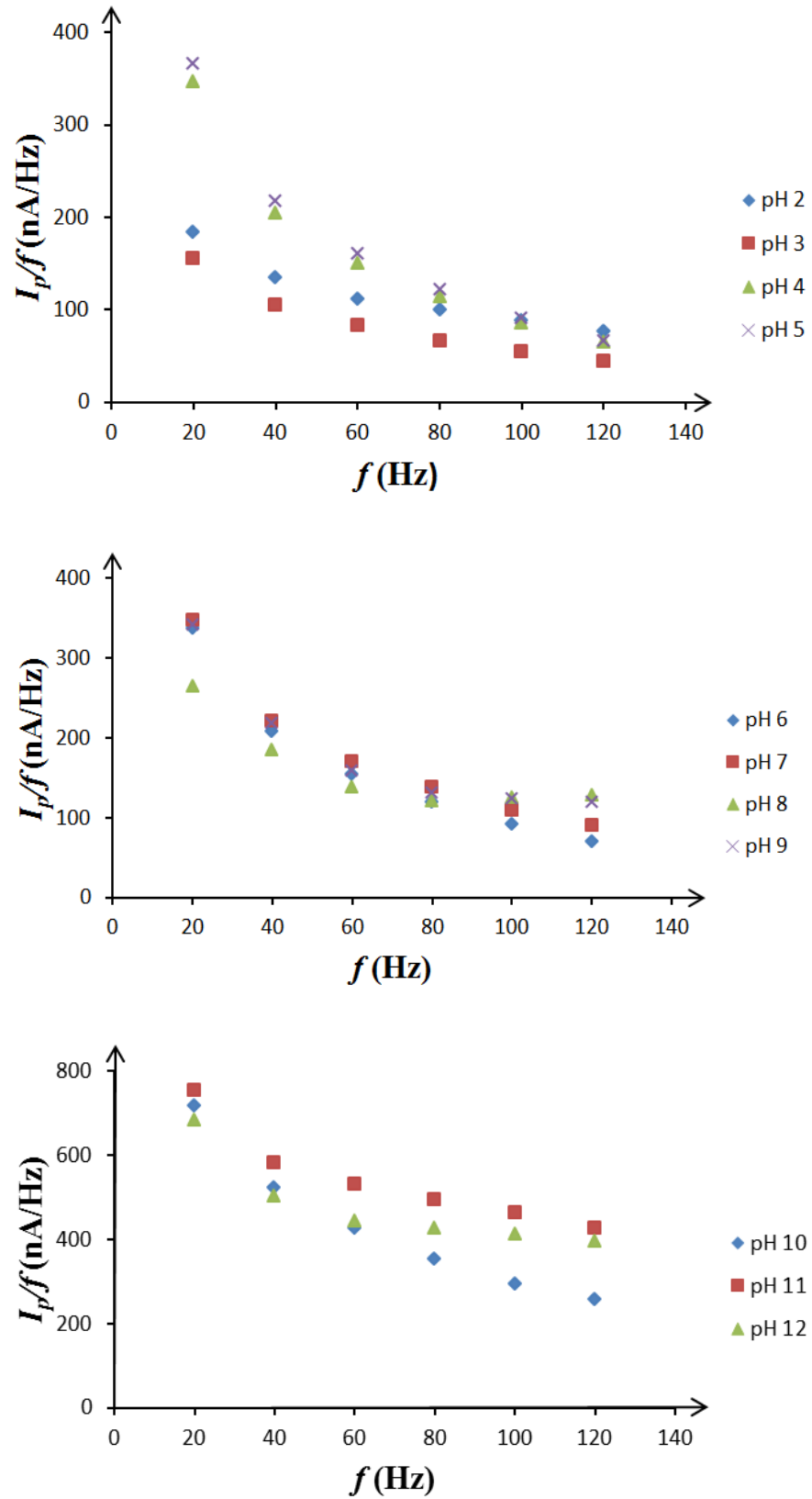
Şekil 4.1.1.4. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin 1. katodik pik akımının (I_p) kare dalga frekansı (f) ile değişimi A) pH 4, B) pH 8, C) pH 11

$3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin 1. katodik pikine ait potansiyel değerlerinin farklı pH'larda kare-dalga frekansı ile değişimi Şekil 4.1.1.5'de verilmiştir.



Şekil 4.1.1.5. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin 1. katodik pik potansiyelinin (E_p) farklı pH'larda kare dalga frekansı (f) ile değişimi

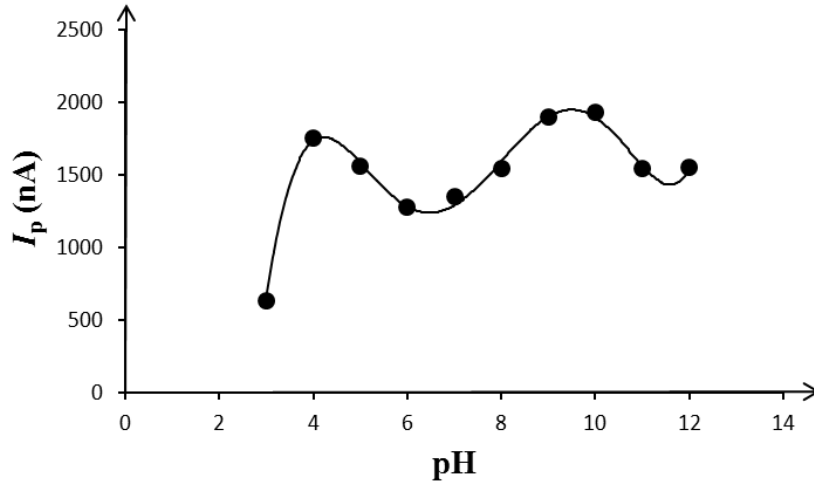
$3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin 1. katodik pikinin farklı pH'larda kare dalga frekansına (f) karşı pik akımı/frekans (I_p/f) oranının değişimi ise Şekil 4.1.1.6'da görülmektedir.



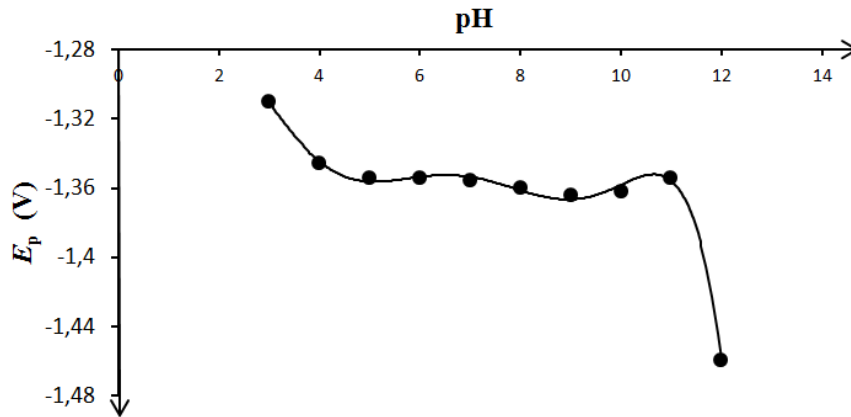
Şekil 4.1.1.6. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin farklı pH'larda 1. katodik piki için kare dalga frekansına (f) karşı pik akımı/frekans (I_p/f) grafikleri

4.1.2. ADP'nin 2. katodik sinyalinin voltametrik incelemesi

ADP'ye ait 2. pikin voltametrik incelemesi için pik potansiyelinin (E_p) ve pik akımının (I_p) pH ile değişimi izlenmiştir. Pik akımı ve pik potansiyeli üzerine pH'nın etkisi Şekil 4.1.2.1 ve Şekil 4.1.2.2.'de verilmiştir.

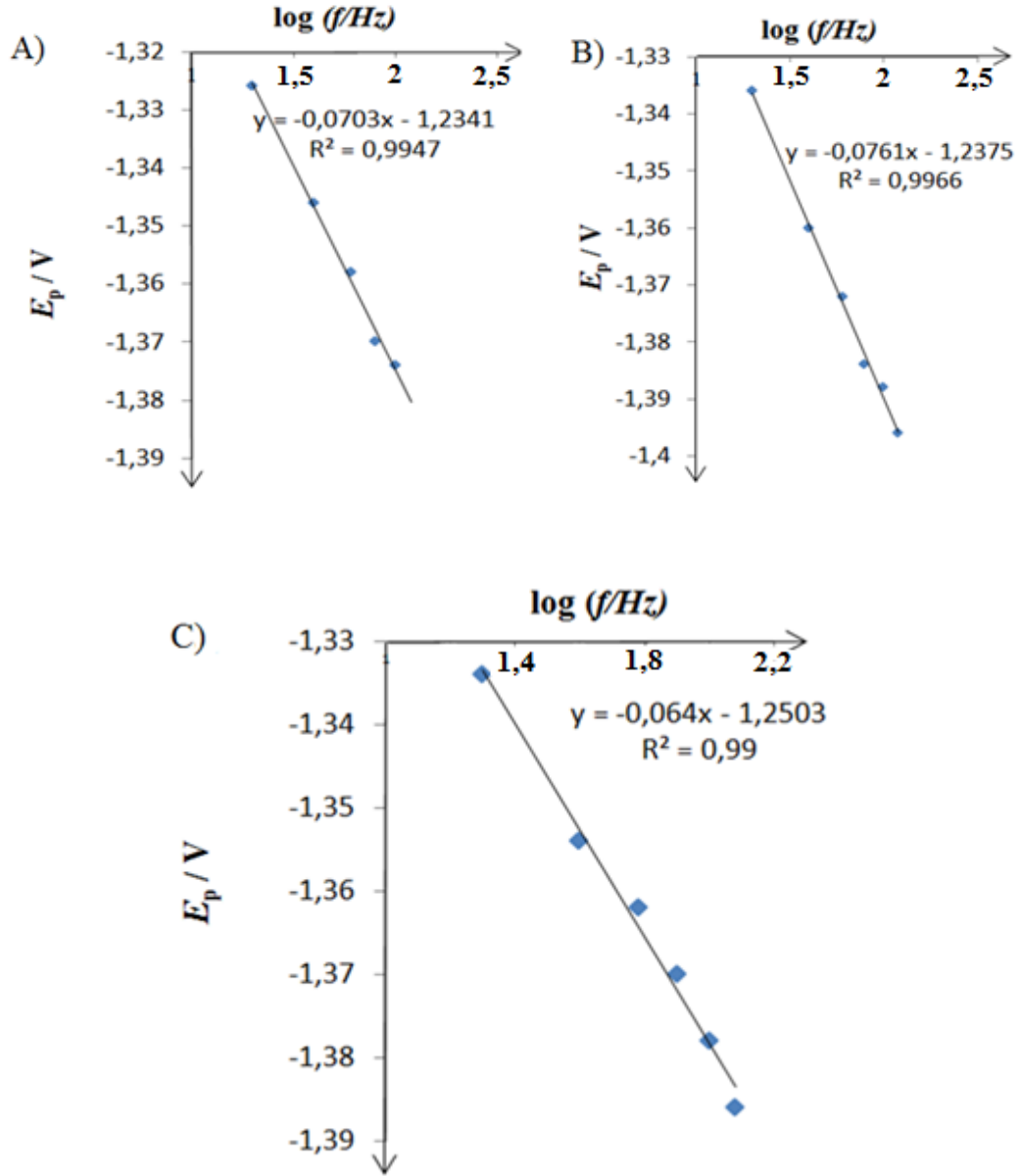


Şekil 4.1.2.1. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin 2. pik akımının (I_p) pH ile değişimi (KDV, $f = 40$ Hz)



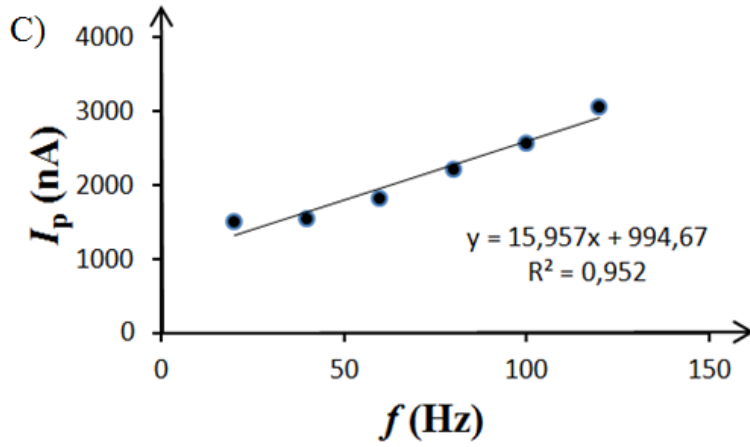
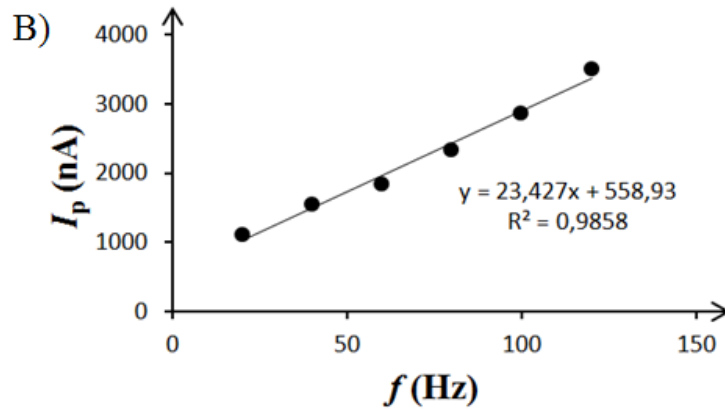
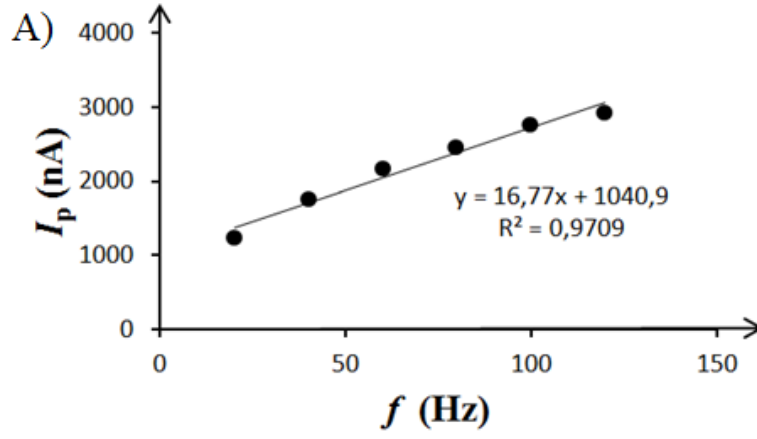
Şekil 4.1.2.2. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin 2. pik potansiyelinin (E_p) pH ile değişimi (KDV, $f = 40$ Hz)

ADP'nin 2. pik potansiyeline frekansın etkisi örnek olarak pH 4, 8 ve 11 için Şekil 4.1.2.3.'de verilmiştir.



Şekil 4.1.2.3. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin 2. pik potansiyelinin (E_p) kare dalga frekansının logaritması ($\log f$) ile değişimi A) pH 4, B) pH 8 ve C) pH 11

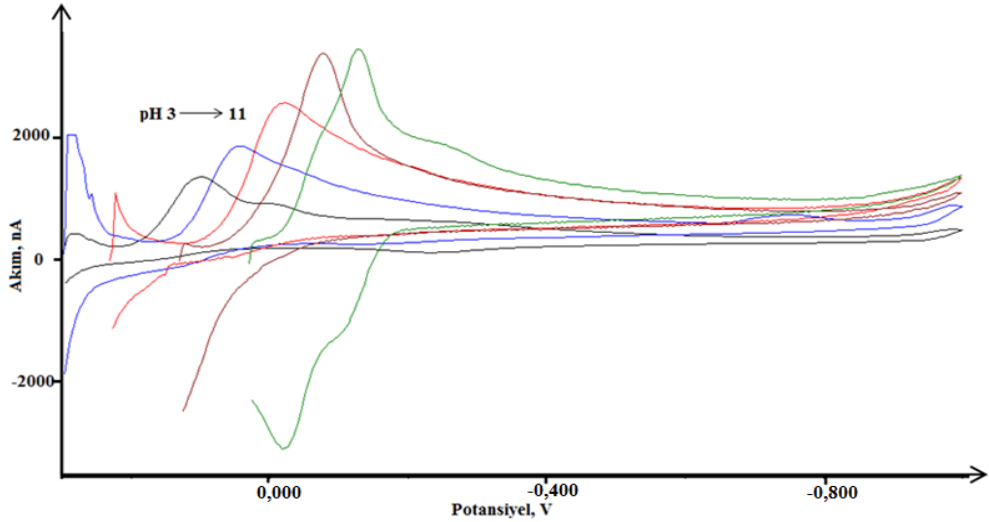
1. pik akımının (I_p) frekans (f) ile değişimi ise Şekil 4.1.2.4'de verilmiştir.



Şekil 4.1.2.4. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin 2. pik akımının (I_p) kare dalga frekansı (f) ile değişimi A) pH 4, B) pH 8 ve C) pH 11

4.1.3. ADP'nin DV davranışının incelenmesi

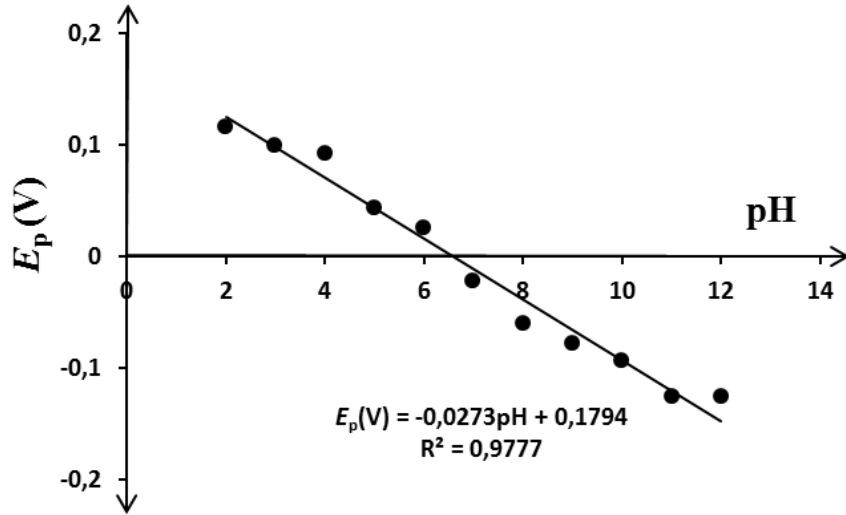
pH değeri 2.0'den itibaren 1 birim arttırılarak pik potansiyeli (E_p)–pH ve pik akımı (I_p)–pH ilişkileri araştırılmıştır. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4.1.3.1.'de, ölçülen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri ise Çizelge 4.1.3.1.'de, pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi sırasıyla Şekil 4.1.3.2. ve Şekil 4.1.3.3.'de verilmiştir.



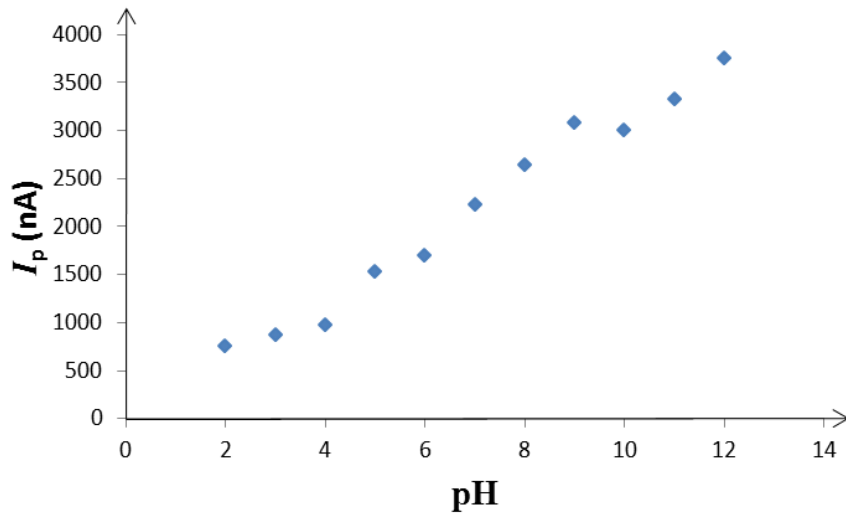
Şekil 4.1.3.1. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin B-R tamponunda pH 3,0, 5,0, 7,0, 9,0, 11,0'de elde edilen dönüşümlü voltamogramları (DV, çalışma elektrodu: ACDE, referans elektrot: Ag/AgCl/KCl_{doygun}, karşıt elektrot: Pt, v : 400 mV/s)

Çizelge 4.1.3.1. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin B-R tamponunda pH 2,0-12,0 aralığında elde edilen dönüşümlü voltamogramlarındaki pik potansiyeli ve pik akımı değerleri (DV, $v = 400$ mV/s)

pH	E_p (V)	I_p (nA)	pH	E_p (V)	I_p (nA)
2	0,1160	757	8	-0,0600	2640
3	0,1000	868	9	-0,0780	3073
4	0,0920	966	10	-0,0940	3002
5	0,0440	1524	11	-0,1260	3328
6	0,0260	1695	12	-0,1260	1327
7	-0,0220	2220			

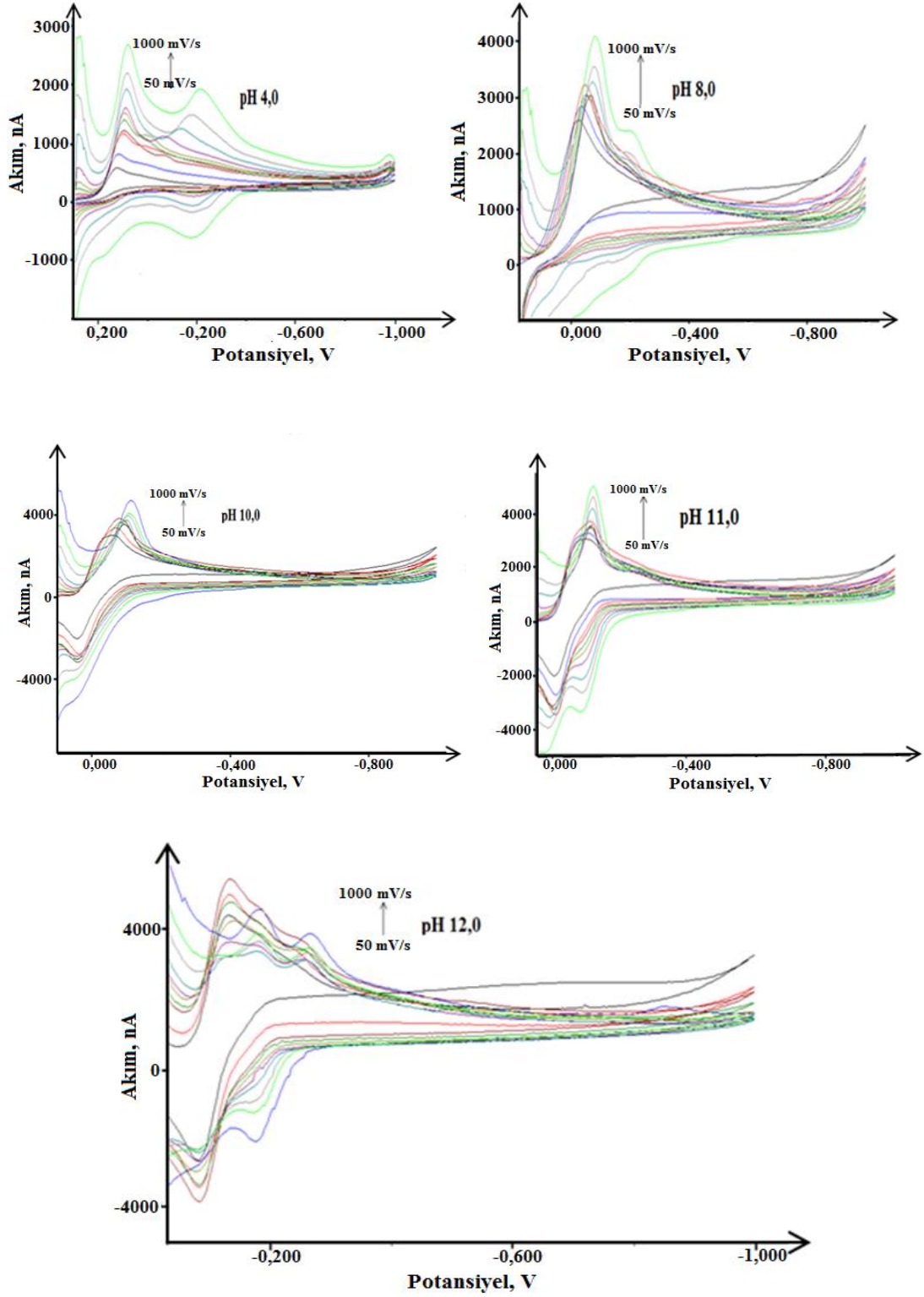


Şekil 4.1.3.2. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin pik potansiyelinin (E_p) pH ile değişimi (v: 400 mV/s)



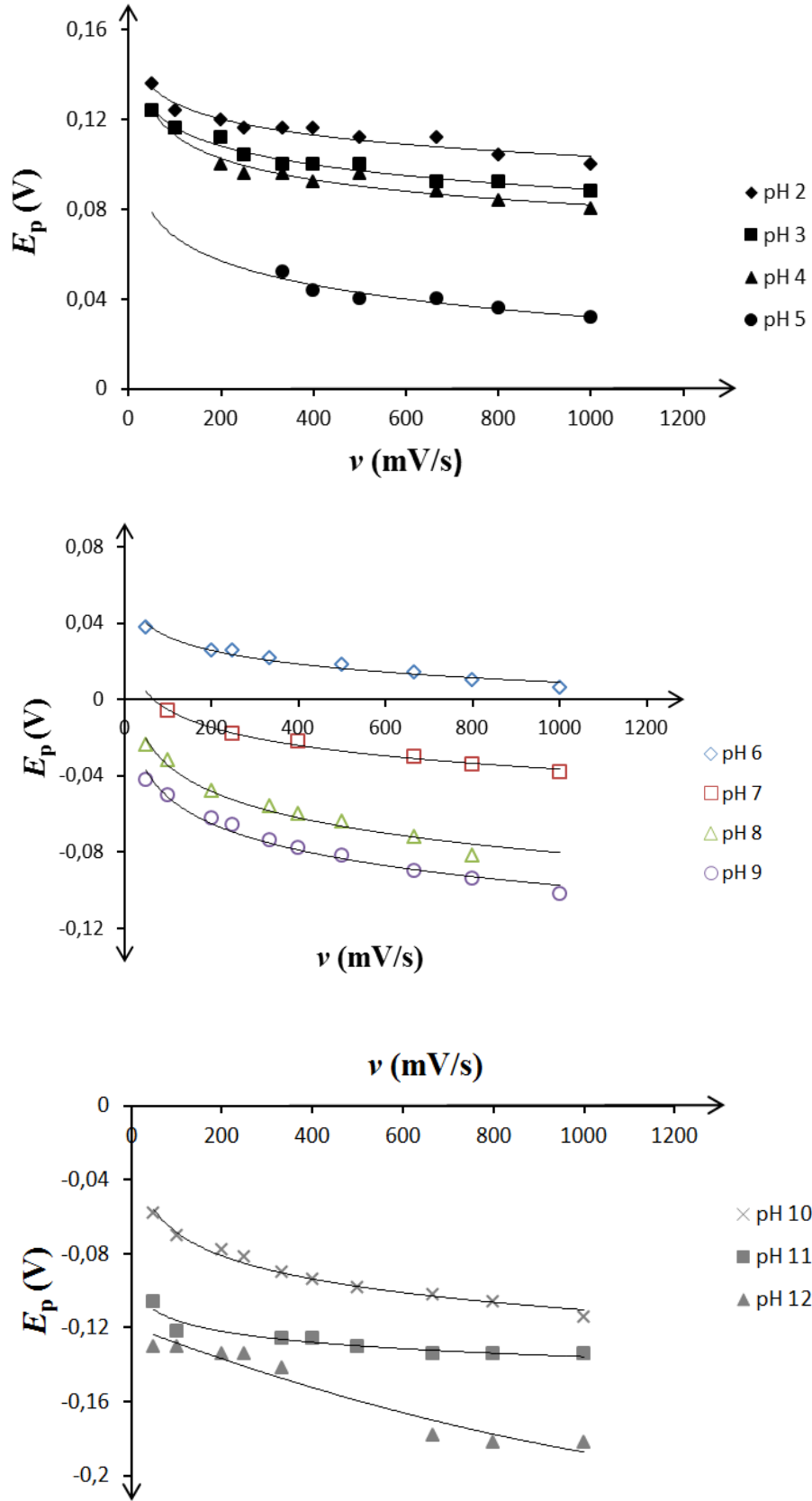
Şekil 4.1.3.3. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP pik akımının (I_p) pH ile değişimi (v: 400 mV/s)

ADP'nin pik potansiyeline ve pik akımına potansiyel tarama hızının etkisi B-R tamponunda pH 2,0-12,0 aralığında incelendi. pH 4,0 8,0, 10,0, 11,0 ve 12,0'de farklı potansiyel tarama hızlarında (50-1000 mV/s) alınan voltamogramlar Şekil 4.1.3.4.'de gösterilmiştir.



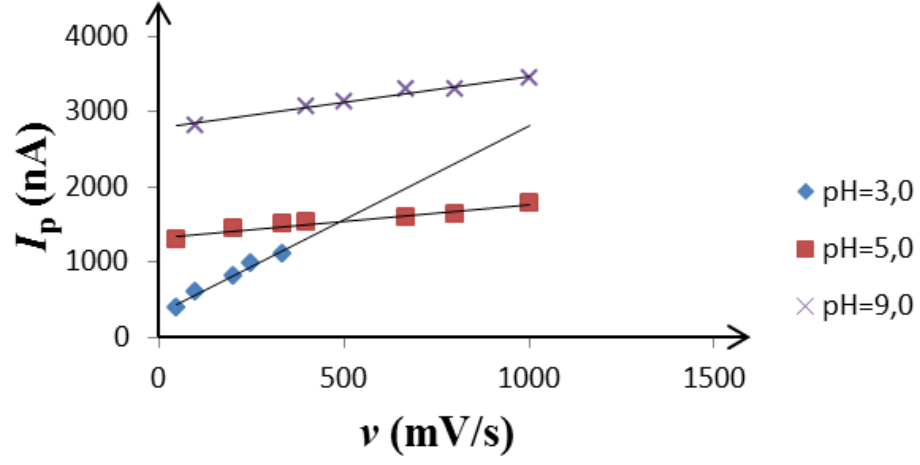
Şekil 4.1.3.4. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin B-R tamponunda pH 4,0, 8,0, 10,0, 11,0 ve 12,0'de $v = 50-1000$ mV/s aralığında alınan dönüşümlü voltamogramları (DV, çalışma elektrodu: ACDE, referans elektrot: Ag/AgCl/KCl_{doygun}, karşıt elektrot: Pt)

$3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin B-R tamponunda pik potansiyelinin pH ile değişim grafikleri Şekil 4.1.3.5'de verilmiştir.

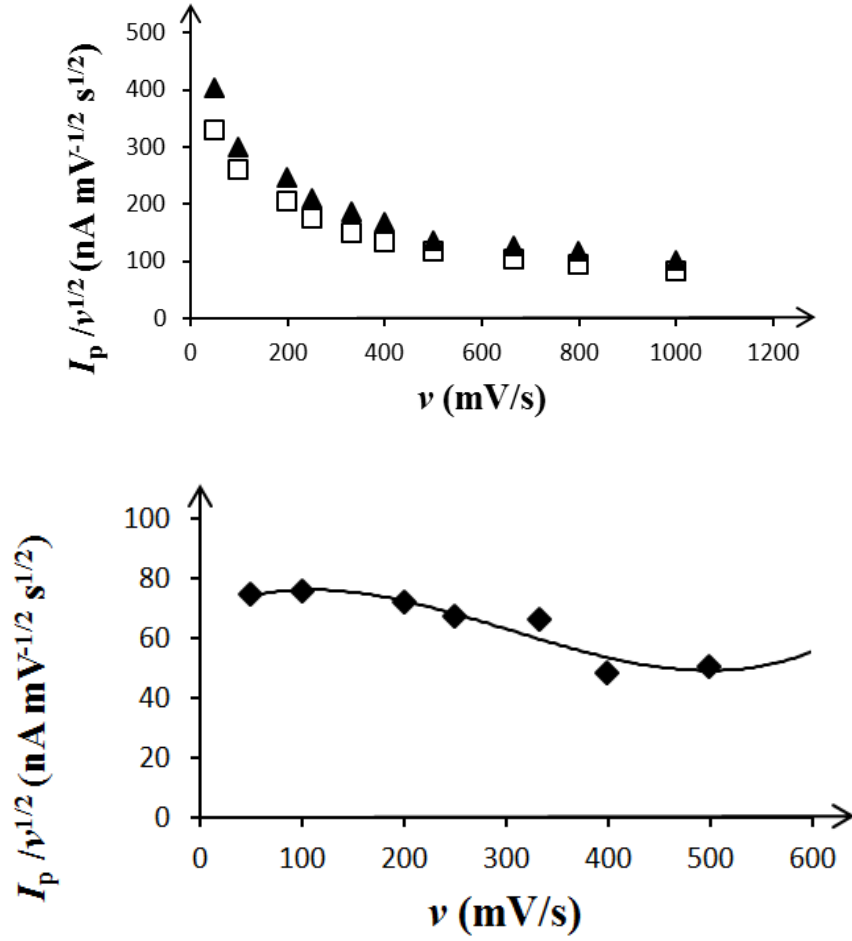


Şekil 4.1.3.5. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin B-R tamponunda (pH 2-12) pik potansiyelinin (E_p) potansiyel tarama hızı (v) ile değişimi

ADP'nin farklı pH değerlerinde elde edilen, I_p - v ve $I_p/v^{1/2}$ - v grafikleri ise sırasıyla Şekil 4.1.3.6 ve Şekil 4.1.3.7.'de verilmiştir.



Şekil 4.1.3.6. ADP'nin B-R tamponunda I_p - v değişimi



Şekil 4.1.3.7. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP için pH 4 (♦), 8 (□) ve 11 (▲)'de elde edilen $I_p/v^{1/2}$ oranının tarama hızı v ile değişimi

pH 10-12 aralığında ADP'nin esas indirgenme pikine karşılık gelen belirgin anodik pik gözlenmiş olup bu pikin tarama hızı ile karakterizasyonuna ait sonuçlar Çizelge 4.1.3.2'de verilmiştir.

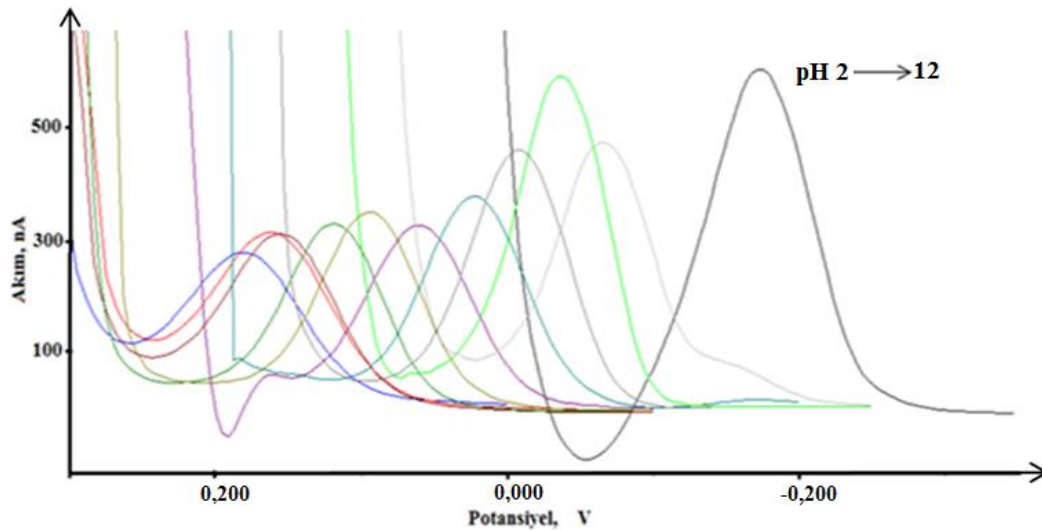
Çizelge 4.1.3.2. pH = 10, 11 ve 12 için farklı tarama hızlarında ADP'nin esas indirgenme pikine ait bazı elektrokimyasal değerler

	pH=10			pH=11			pH=12		
Tarama Hızı (mV/s)	E_{pk}/V	$\Delta E_p/V$	$ I_{pa}/I_{pk} $	E_{pk}/V	$\Delta E_p/V$	$ I_{pa}/I_{pk} $	E_{pk}/V	$\Delta E_p/V$	$ I_{pa}/I_{pk} $
50	-0,058	0,096	0,54	-0,106	0,078	0,51	-0,130	0,048	0,77
100	-0,070	0,100	0,57	-0,122	0,088	0,59	-0,130	0,044	0,98
200	-0,078	0,112	0,51	-0,126	0,092	0,57	-0,134	0,048	0,94
250	-0,082	0,116	0,47	-0,126	0,096	0,52	-0,134	0,048	0,74
333	-0,090	0,120	0,43	-0,126	0,100	0,47	-0,142	0,060	0,75
400	-0,094	0,128	0,37	-0,126	0,100	0,35	-0,126	0,040	1,10
500	-0,098	0,136	0,32	-0,130	0,108	0,32	-0,130	0,044	1,53

$\Delta E_p (V) = E_{pa} - E_{pk}$. E_{pa} : anodik pik potansiyeli.

4.1.4. ADP'nin DPP davranışının incelenmesi

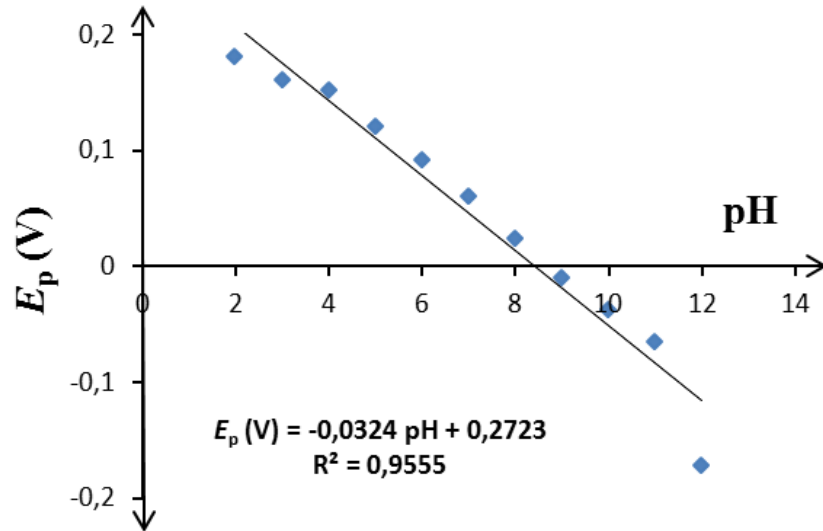
ADP'nin farklı pH değerlerinde DPP tekniğiyle yapılan çalışmada elde edilen polarogramlar Şekil 4.1.4.1'de, pik potansiyeli ve pik akımı değerleri Çizelge 4.1.4.1.'de, pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimleri ise sırasıyla Şekil 4.1.4.2 ve Şekil 4.1.4.3.'de verilmiştir.



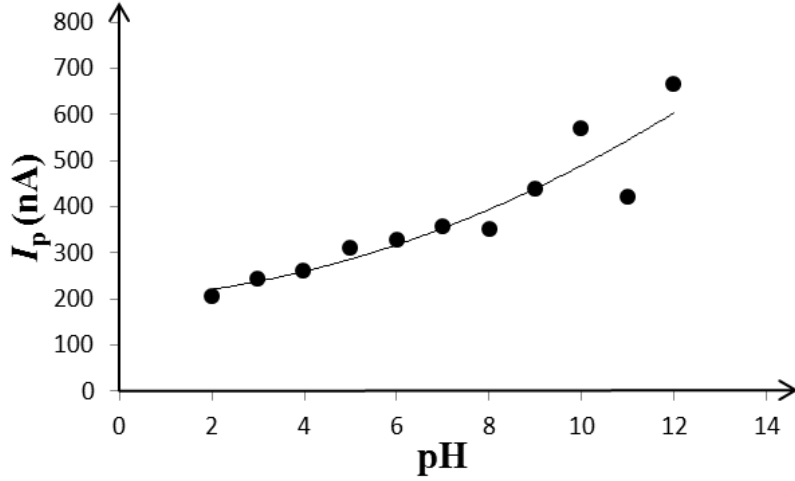
Şekil 4.1.4.1. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin pH 2,0-12,0'de elde edilen diferansiyel puls polarogramları (DPP, çalışma elektrodu: DCE, referans elektrot: Ag/AgCl/KCl_{doygun}, karşıt elektrot: Pt, damla ömrü: 1 s, tarama arttırımı: 4 mV).

Çizelge 4.1.4.1. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin farklı pH'lardaki diferansiyel puls polarogramlarından elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri

pH	DPP	
	E_p (V)	I_p (nA)
2	0,1800	204,9
3	0,1600	242,6
4	0,1520	261,2
5	0,1200	309,9
6	0,0920	329,4
7	0,0600	356,3
8	0,0240	352,1
9	-0,0100	439,2
10	-0,0380	569,3
11	-0,0660	419,1
12	-0,1720	666,8



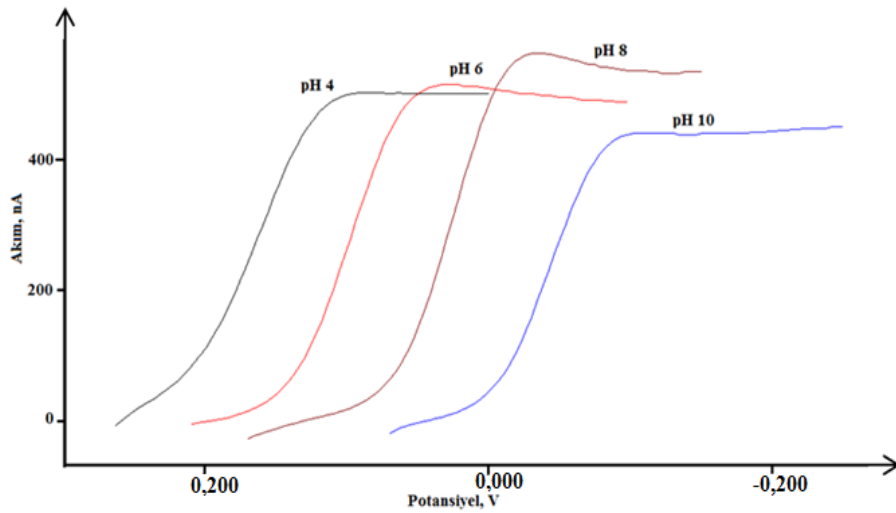
Şekil 4.1.4.2. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin pH 2-12 aralığında pH' ya karşı E_p çizimi



Şekil 4.1.4.3. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin pH 2,0-12,0 aralığında pH'ya karşı I_p çizimi

4.1.5. ADP'nin DAP davranışının incelenmesi

ADP'nin DAP tekniğiyle farklı pH'larda elde edilen polarogramları Şekil 4.1.5.1.'de, yarı-dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) ve difüzyon akımı (I_d) değerleri Çizelge 4.1.5.1.'de, $E_{1/2}$ ve I_d 'nin pH ile değişimleri ise sırasıyla Şekil 4.1.5.2. ve Şekil 4.1.5.3.'de verilmiştir.

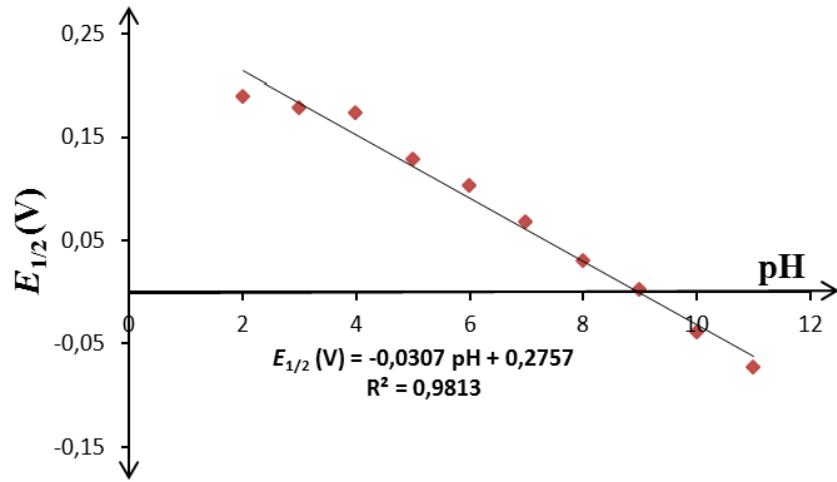


Şekil 4.1.5.1. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin B-R tamponunda pH 4,0, 6,0, 8,0 ve 10,0'da elde edilen doğru akım polarogramları (DAP, çalışma elektrodu: DCE, referans elektrot: Ag/AgCl/KCl_{doygun}, karşıt elektrot: Pt, damla ömrü: 1 s, tarama arttırımı: 4 mV)

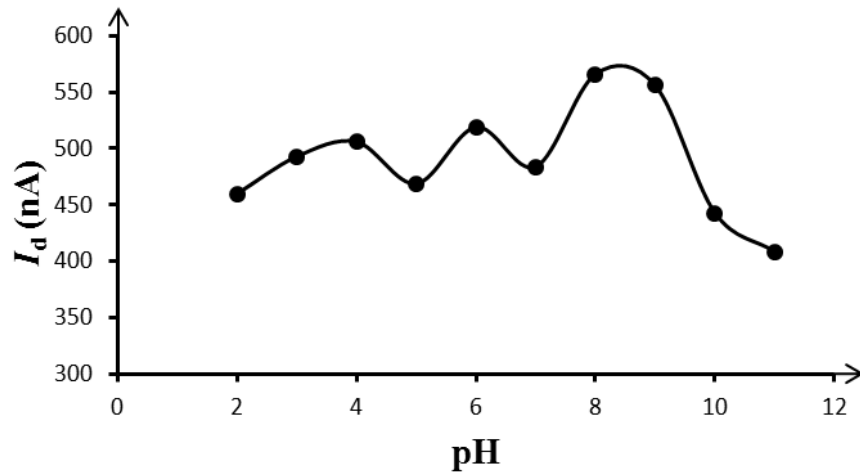
I_d değerleri elde edilen sigmoidal sinyalin minimum ve maksimum plato bölgelerindeki akımlar arasındaki fark alınarak bulunmuştur.

Çizelge 4.1.5.1. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin farklı pH'lardaki doğru akım polarogramlarından elde edilen I_d ve $E_{1/2}$ değerleri

pH	I_d (nA)	$E_{1/2}$ (V)
2	460	0,1893
3	493	0,1781
4	506	0,1735
5	469	0,1277
6	519	0,1029
7	484	0,0681
8	566	0,0300
9	556	0,0017
10	443	-0,0387
11	409	-0,0737



Şekil 4.1.5.2. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin pH 2,0-12,0 aralığında $E_{1/2}$ -pH çizimi

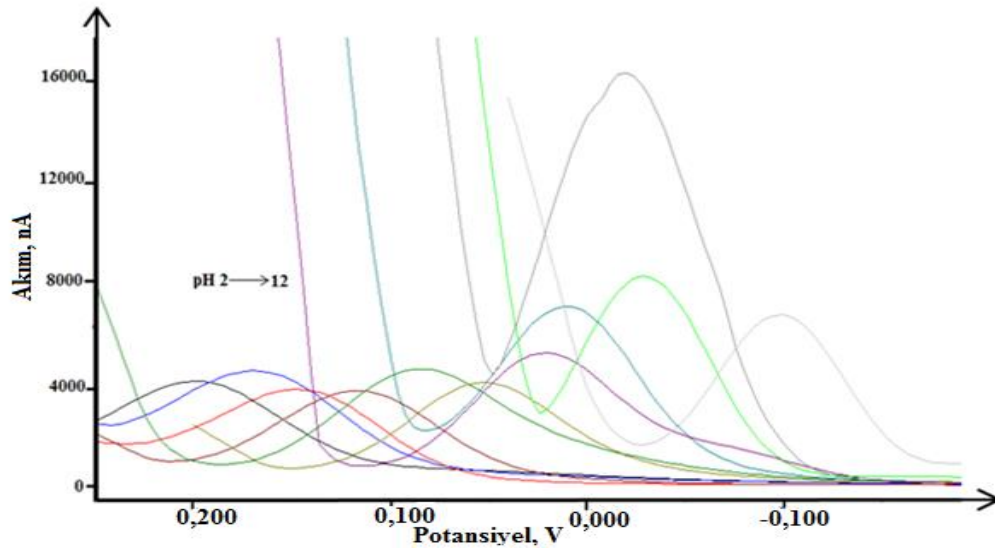


Şekil 4.1.5.3. $3,85 \times 10^{-4}$ M ADP'nin pH 2,0-12,0 aralığında I_d -pH çizimi

4.2. ADM'nin Sulu Ortamdaki Voltametrik ve Polarografik Davranışlarının İncelenmesi

4.2.1. ADM'nin KDV davranışının incelenmesi

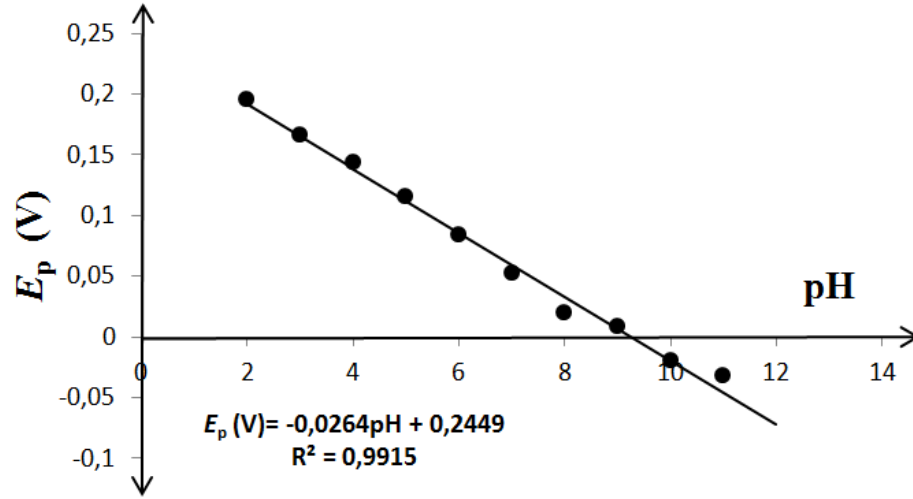
ADM'nin pH 2,0-12,0 aralığında KDV tekniği ile alınan voltamogramları Şekil 4.2.1.1.'de, pik potansiyeli ve pik akımının belirtilen pH'lardaki değerleri Çizelge 4.2.1.1.'de, pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi sırasıyla Şekil 4.2.1.2. ve Şekil 4.2.1.3.'de verilmiştir.



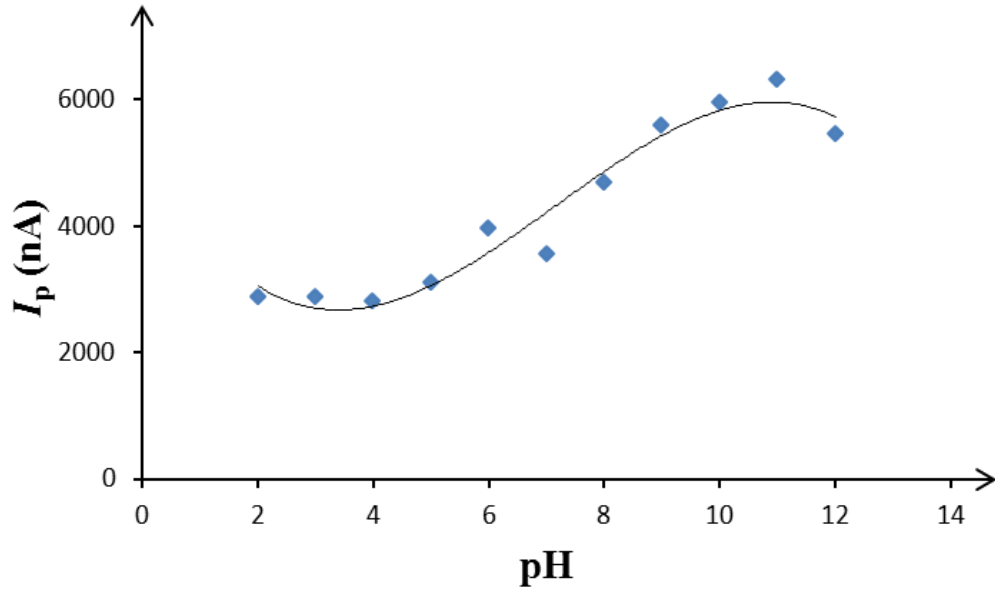
Şekil 4.2.1.1. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin B-R tamponunda pH 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0 ve 12,0'de elde edilen kare-dalga voltamogramları (KDV, çalışma elektrodu: ACDE, referans elektrot: Ag/AgCl/KCl_{doygun}, karşıt elektrot: Pt, f : 20, Hz tarama arttırımı : 4 mV)

Çizelge 4.2.1.1. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin B-R tamponunda pH 2-12 aralığında alınan kare dalga voltamogramlarındaki pik potansiyeli ve pik akımı değerleri (KDV, $f = 20$ Hz)

pH	E_p (V)	I_p (nA)	pH	E_p (V)	I_p (nA)
2	0,1960	2883	8	0,0200	4681
3	0,1660	2877	9	0,0080	5598
4	0,1440	2804	10	-0,0200	5950
5	0,1160	3107	11	-0,0320	6308
6	0,0840	3965	12	-0,1000	5461
7	0,0520	3552			

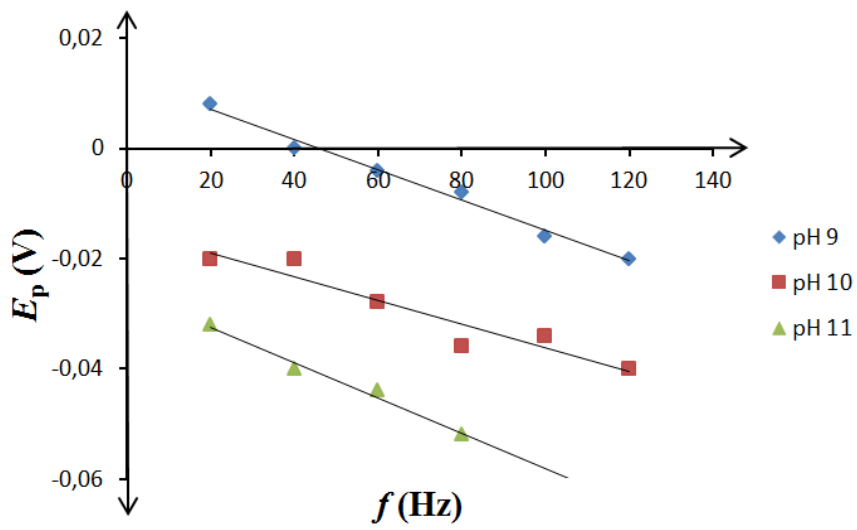
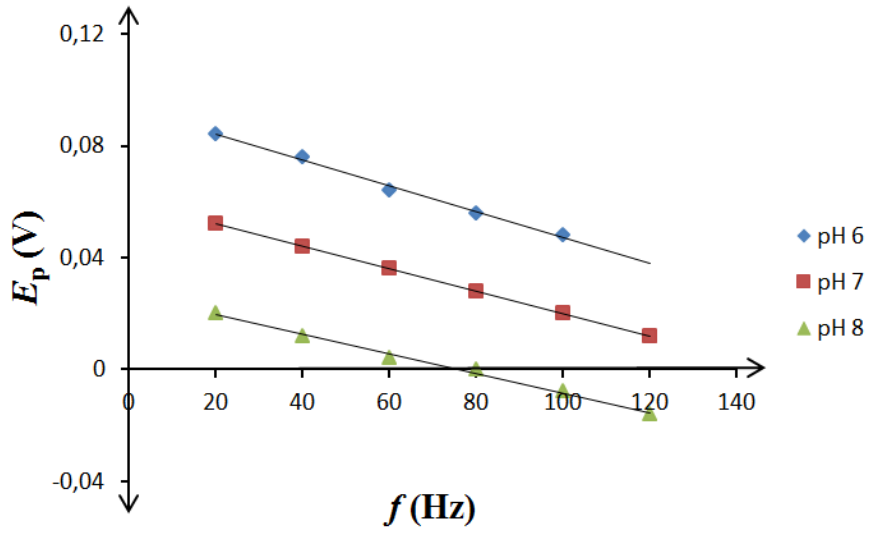
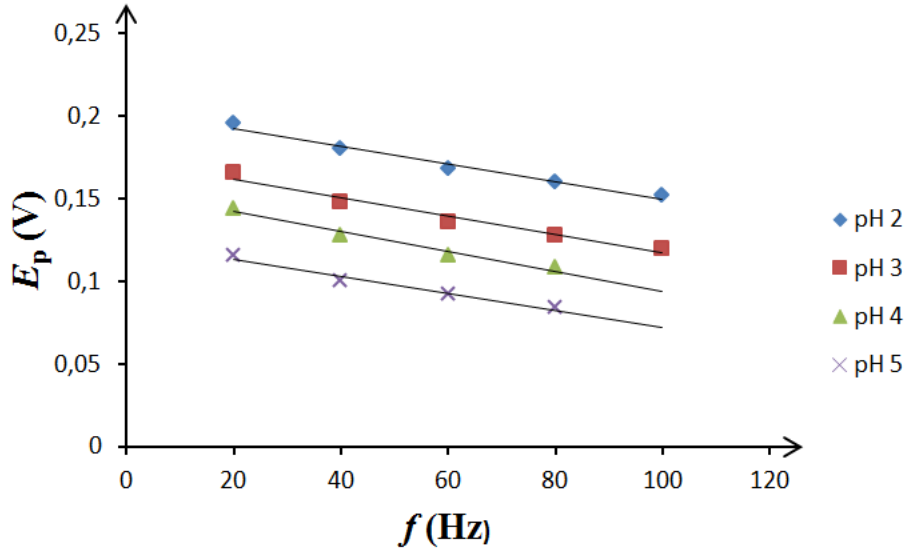


Şekil 4.2.1.2. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin pik potansiyelinin (E_p) pH ile değişimi

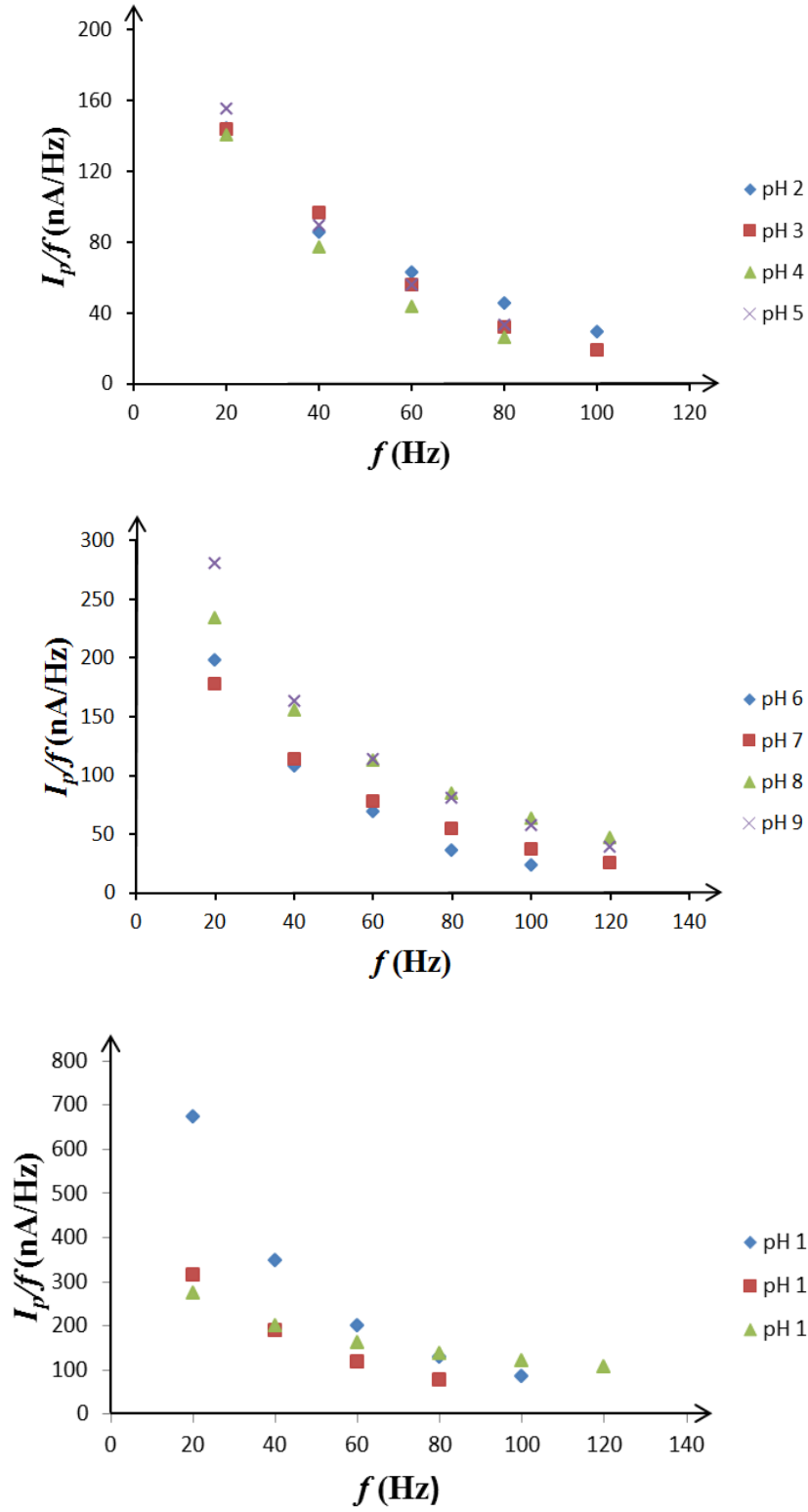


Şekil 4.2.1.3. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin pik akımının (I_p) pH ile değişimi

ADM'nin pik potansiyelinin (E_p) farklı pH değerlerinde kare dalga frekansı (f) ile değişimi Şekil 4.2.1.4'te görülmektedir. Ayrıca I_p/f oranının f ile değişimi ise Şekil 4.2.1.5'te sunulmuştur.

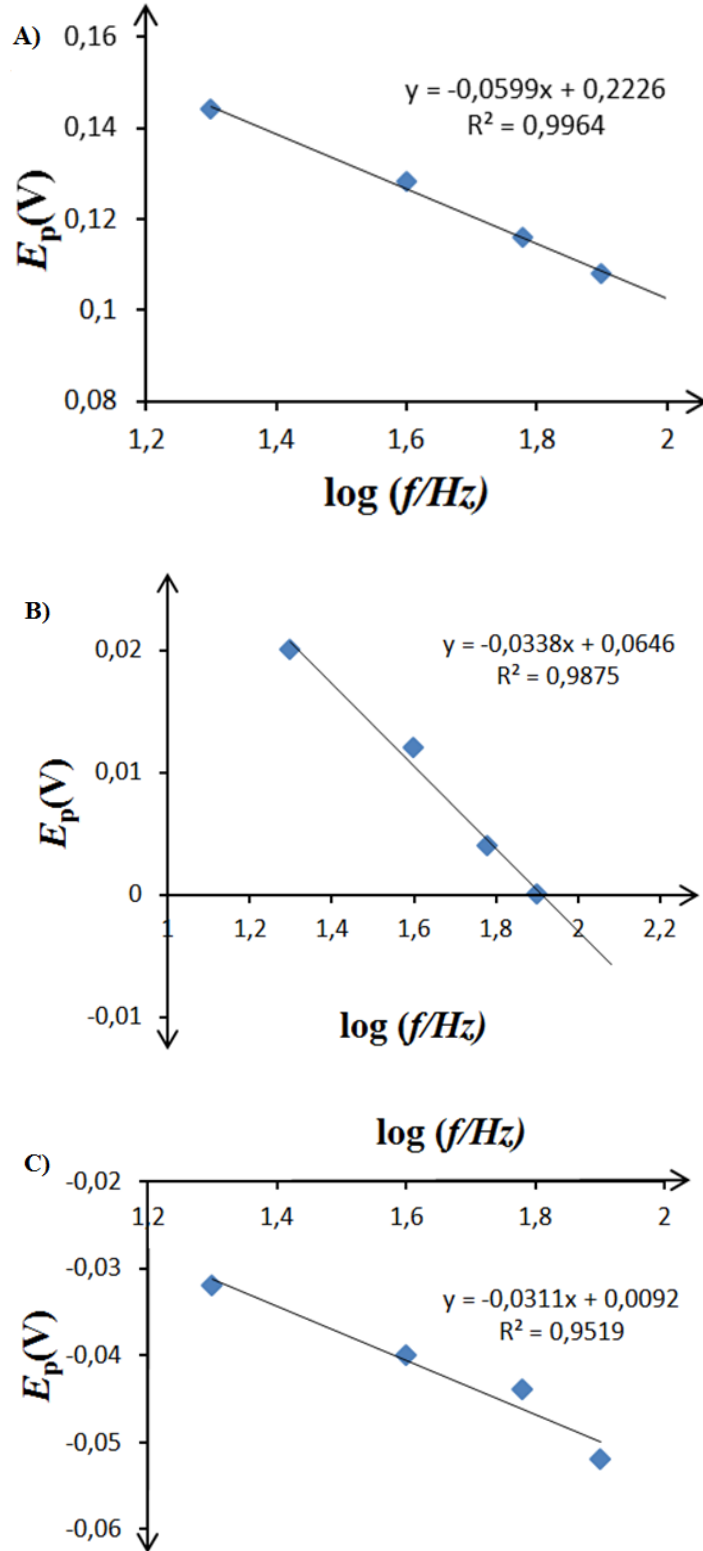


Şekil 4.2.1.4. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin farklı pH'larda pik potansiyelinin (E_p) frekansa (f) karşı değişimi



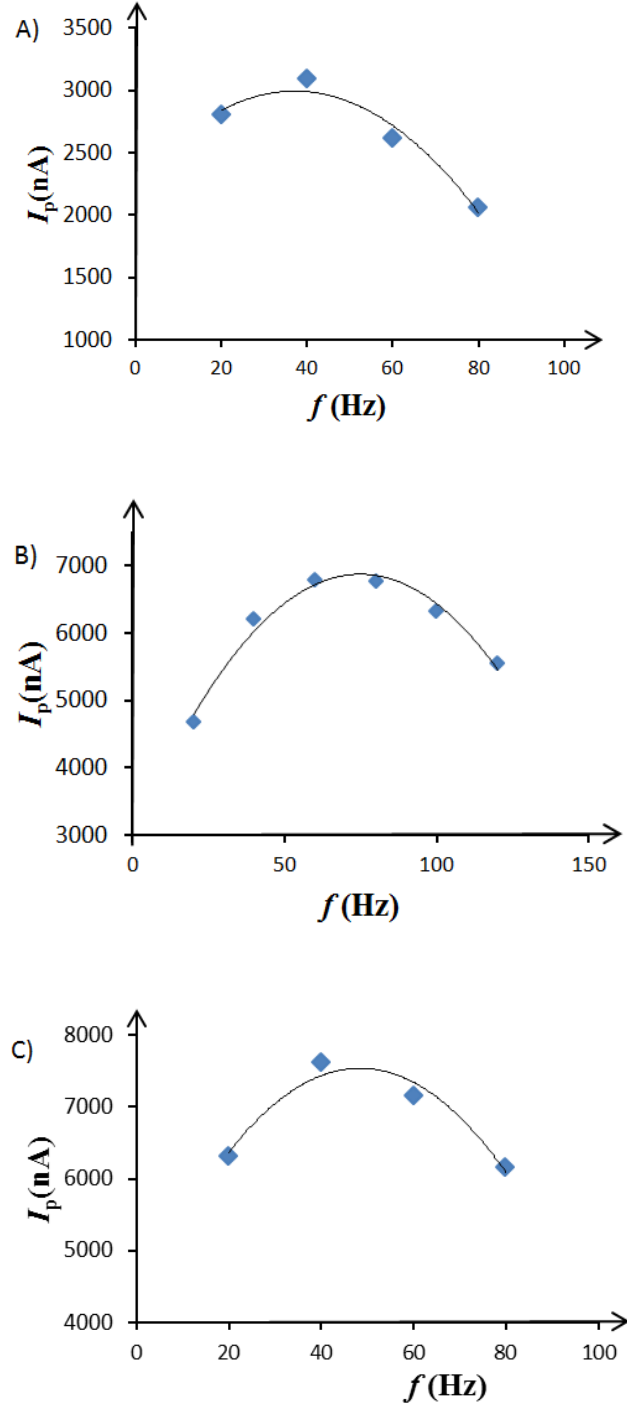
Şekil 4.2.1.5. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin farklı pH'larda frekansa (f) karşı pik akımı/frekans (I_p/f) oranının değişimi

Farklı pH'larda ADM'nin E_p değerinin $\log f$ ile değişimi Şekil 4.2.1.6'da verilmiştir.



Şekil 4.2.1.6. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin pik potansiyelinin (E_p) kare dalga frekansının logaritması ($\log f$) ile değişimi A) pH 4, B) pH 8, C) pH 11

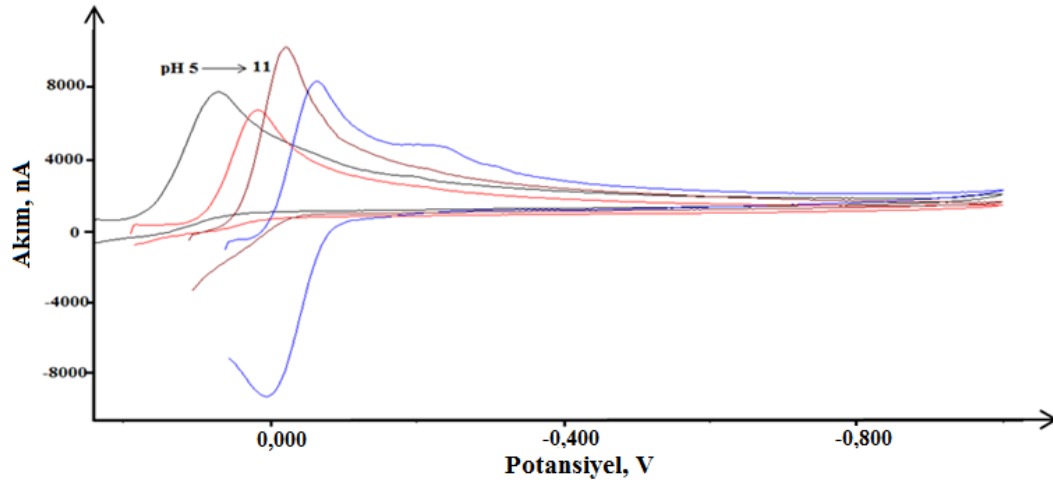
Farklı pH'larda ADM'nin I_p değerin f ile değişimi Şekil 4.2.1.7'de sunulmuştur.



Şekil 4.2.1.7. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin pik akımının (I_p) kare dalga frekansı (f) ile değişimi
A) pH 4, B) pH 8, C) pH 11

4.2.2. ADM'nin DV davranışının incelenmesi

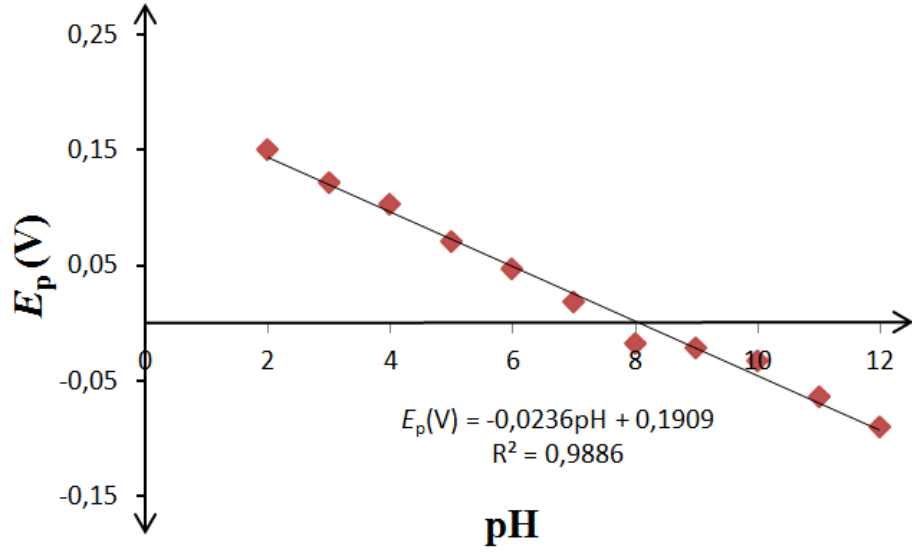
pH değeri 2,0'den itibaren 1'er birim artırılmış ve pik potansiyeli (E_p)–pH ve pik akımı (I_p)–pH ilişkileri araştırılmıştır. Örnek voltamogramlar Şekil 4.2.2.1.'de, elde edilen akım ve potansiyel değerleri ise Çizelge 4.2.2.1.'de, pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimi sırasıyla Şekil 4.2.2.2. ve Şekil 4.2.2.3.'de verilmiştir.



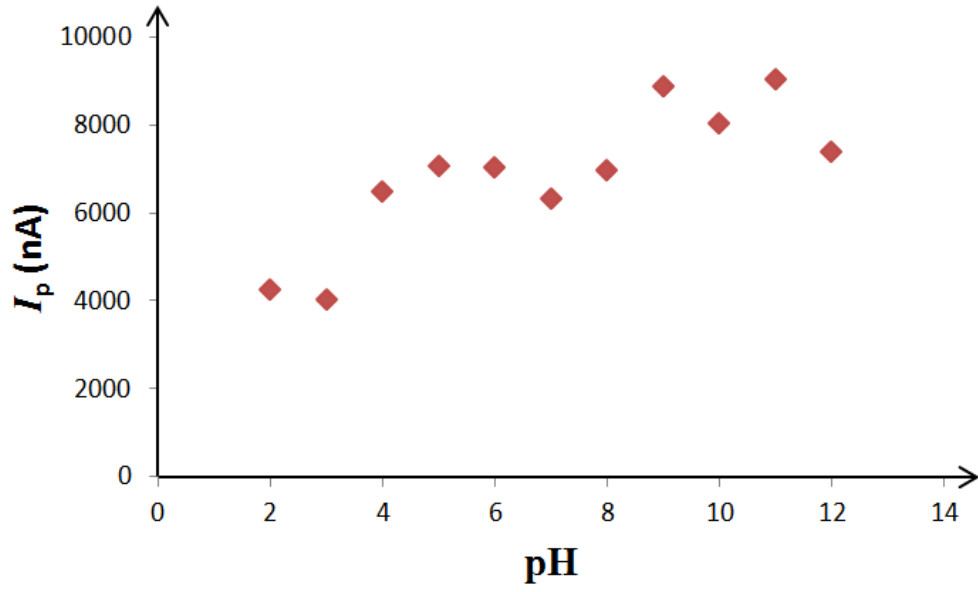
Şekil 4.2.2.1. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin B-R tamponunda pH 5,0, 7,0, 9,0, 11,0'de elde edilen dönüşümlü voltamogramları (DV, çalışma elektrodu: ACDE, referans elektrot: Ag/AgCl/KCl_{doğgun}, karşıt elektrot: Pt, v : 400 mV/s)

Çizelge 4.2.2.1. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin B-R tamponunda pH 2,0-12,0 aralığında elde edilen dönüşümlü voltamogramlarındaki pik potansiyeli ve pik akımı değerleri (DV, v = 400 mV/s)

pH	E_p (V)	I_p (nA)	pH	E_p (V)	I_p (nA)
2	0,1500	4242	8	-0,0180	6951
3	0,1220	4000	9	-0,0220	8861
4	0,1020	6475	10	-0,0340	8023
5	0,0700	7038	11	-0,0640	9006
6	0,0460	7030	12	-0,0900	7386
7	0,0180	6321			

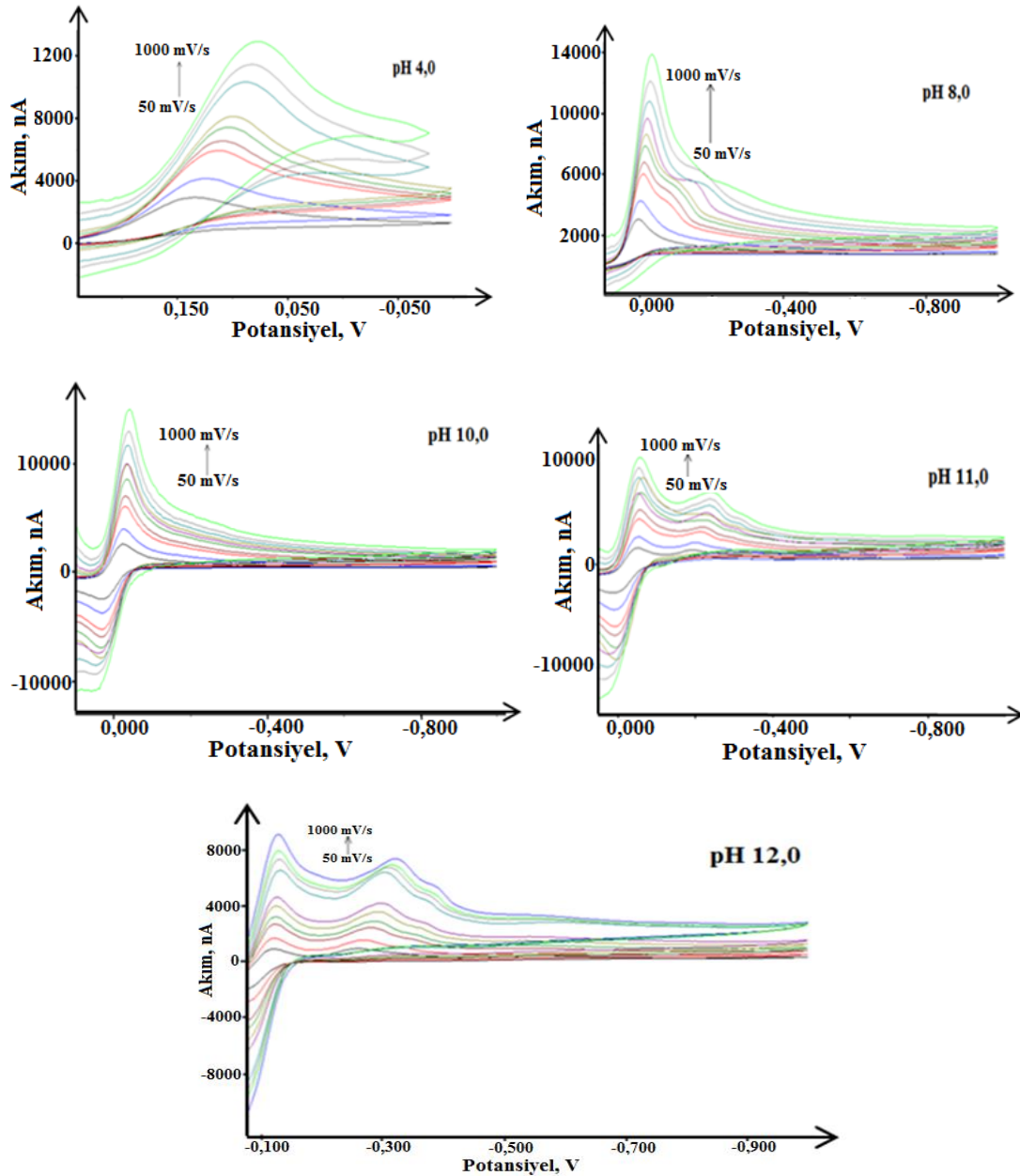


Şekil 4.2.2.2. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin pik potansiyelinin (E_p) pH ile değişimi (Tarama hızı: 400 mV/s)

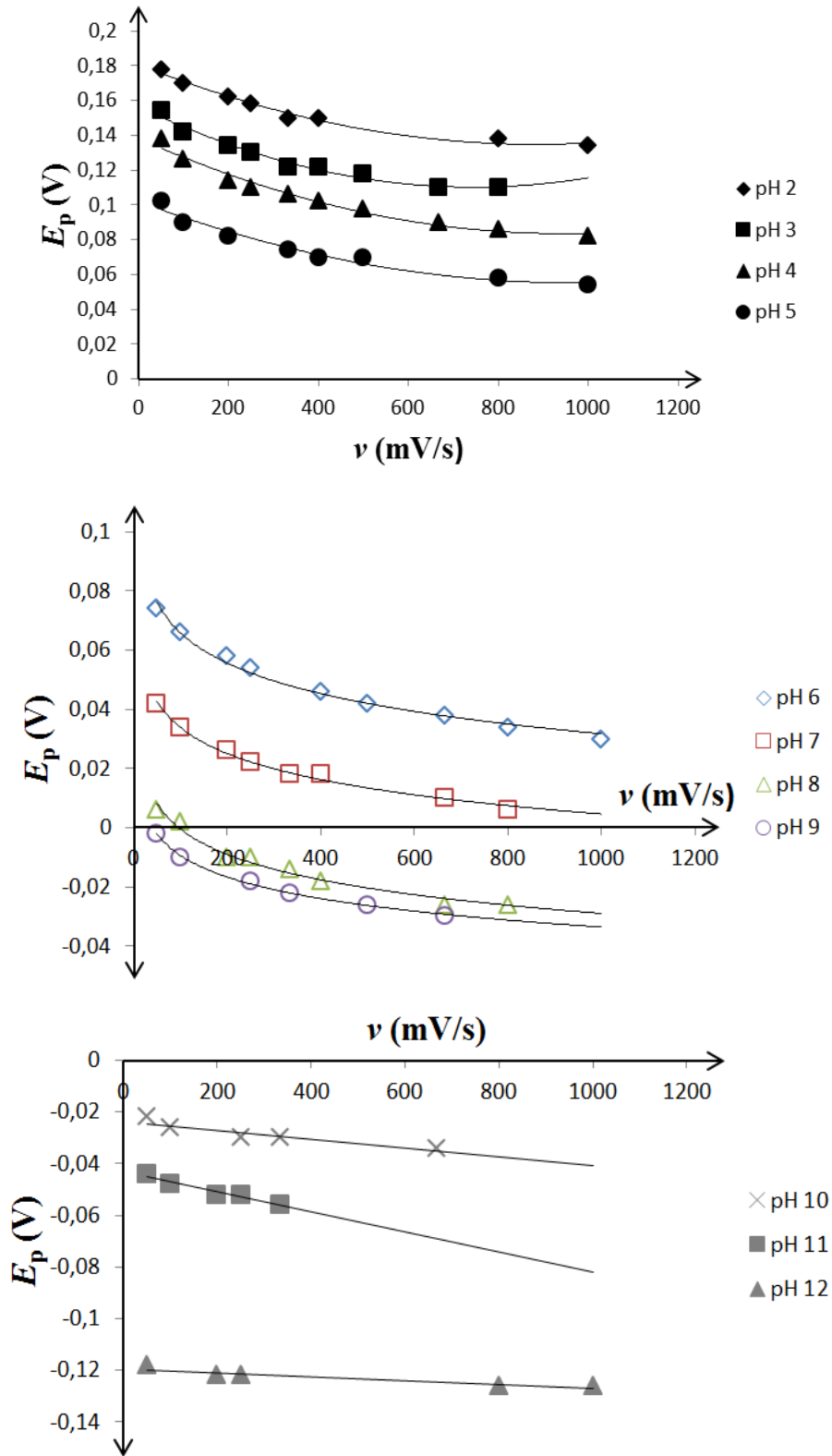


Şekil 4.2.2.3. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin pik akımının (I_p) pH ile değişimi

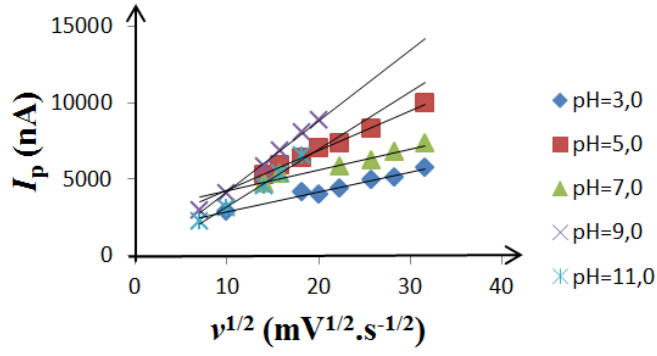
ADM'nin pik potansiyeline ve pik akımına potansiyel tarama hızının etkisi B-R tamponunda pH 2,0-12,0 aralığında incelenmiştir. pH 4,0 8,0, 10,0, 11,0 ve 12,0'de farklı potansiyel tarama hızlarında (50-1000 mV/s) alınan dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.2.2.4.'de gösterilmiştir. Potansiyel tarama hızına (v) karşı pik potansiyelinin (E_p), potansiyel tarama hızının kareköküne ($v^{1/2}$) karşı pik akımı (I_p), potansiyel tarama hızı logaritmasına ($\log v$) karşı pik akım logaritması ($\log I_p$)'nın değişimleri ve tarama hızı v ile $I_p / v^{1/2}$ 'nin değişimi sırasıyla Şekil 4.2.2.5., Şekil 4.2.2.6., Şekil 4.2.2.7. ve Şekil 4.2.2.8.'de verilmiştir.



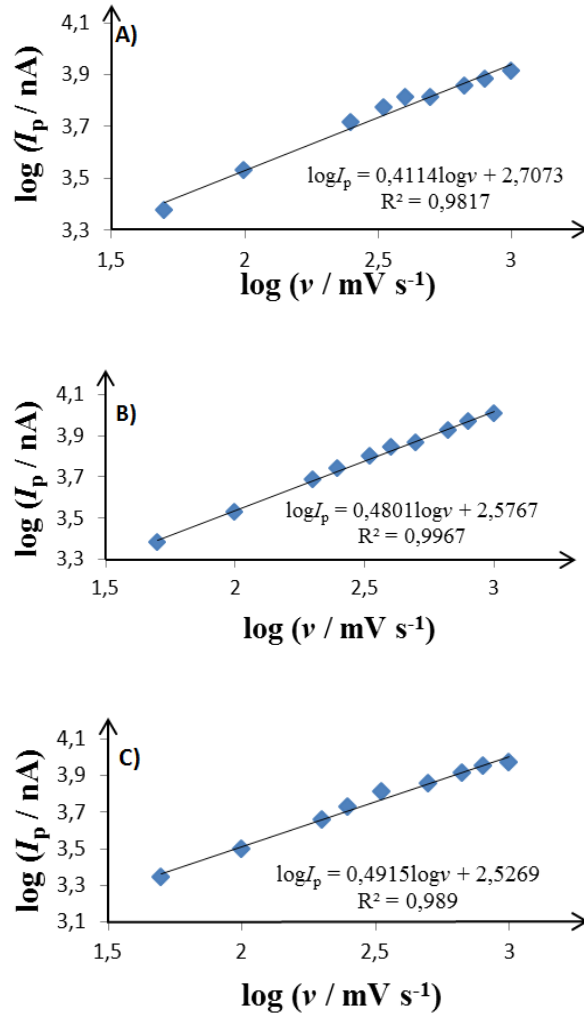
Şekil 4.2.2.4. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin B-R tamponunda pH 4,0, 8,0, 10,0, 11,0 ve 12,0'de ($v = 50-1000$ mV/s) aralığında alınan dönüşümlü voltamogramları (DV, çalışma elektrodu: ACDE, referans elektrot: Ag/AgCl/KCl_{doygun}, karşıt elektrot: Pt)



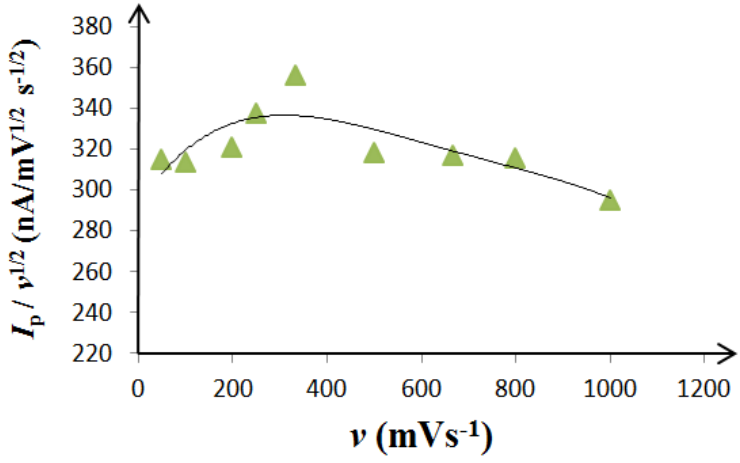
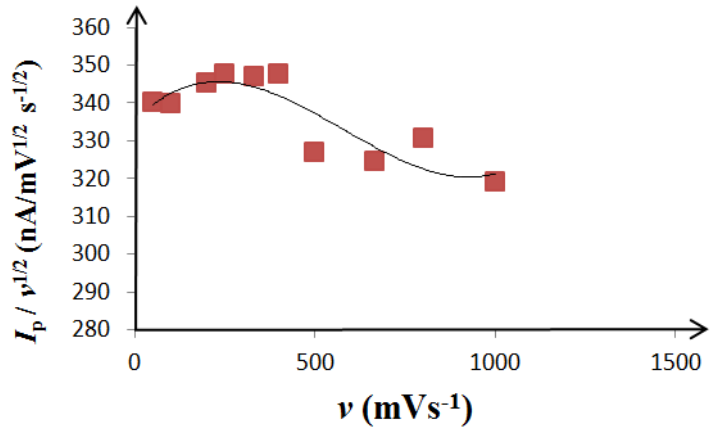
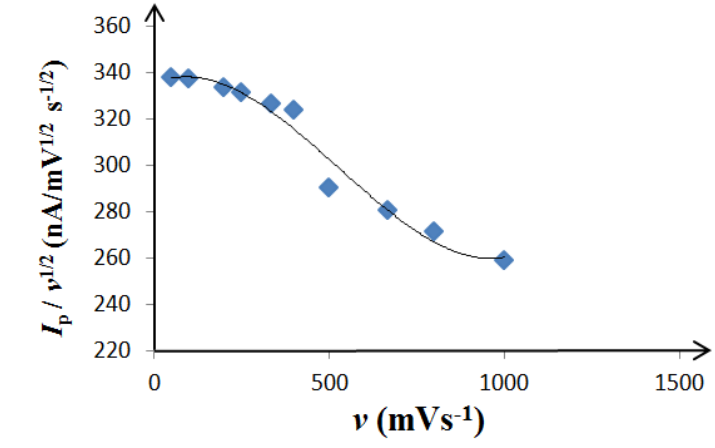
Şekil 4.2.2.5. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin B-R tamponunda potansiyel tarama hızı (v) ile pik potansiyeli (E_p)'nin değişimi



Şekil 4.2.2.6. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin B-R tamponunda I_p - $v^{1/2}$ çizimi (DV)



Şekil 4.2.2.7. A) pH 4, B) pH 8 ve C) pH 11'de $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'in potansiyel tarama hızı logaritmasına ($\log v$) karşı pik akımı logaritması ($\log I_p$)'nın çizimi



Şekil 4.2.2.8. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM için pH 4 $\blacklozenge$, 8 $\blacksquare$ ve 11 $\blacktriangle$ ’ de tarama hızı v ile $I_p / v^{1/2}$ ’ nin değişimleri

pH 10 ve pH 11’de ADM’nin esas indirgenme pikine karşılık gelen belirgin anodik pik gözlenmiş olup bu pikin tarama hızı ile karakterizasyonuna ait sonuçlar Çizelge 4.2.2.2’de verilmiştir.

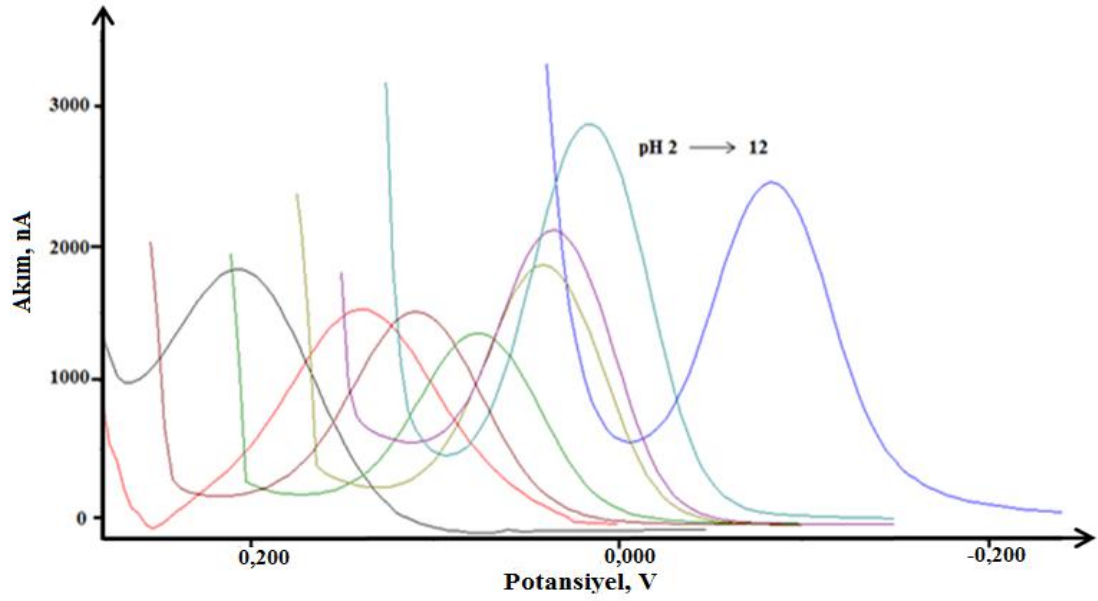
Çizelge 4.2.2.2. pH = 10 ve 11 için farklı tarama hızlarında ADM’nin esas indirgenme pikine ait bazı elektrokimyasal değerler

Tarama Hızı (mV/s)	pH=10			pH=11		
	E_{pk} / V	$\Delta E_p / V$	$ I_{pa}/I_{pk} $	E_{pk} / V	$\Delta E_p / V$	$ I_{pa}/I_{pk} $
50	-0,022	0,044	0,54	-0,044	0,040	0,71
100	-0,026	0,048	0,54	-0,048	0,044	0,85
200	-0,026	0,048	0,64	-0,052	0,048	0,80
250	-0,030	0,052	0,62	-0,052	0,048	0,76
333	-0,030	0,052	0,60	-0,056	0,052	0,72
400	-0,034	0,060	0,58	-0,064	0,056	0,54

$\Delta E_p (V) = E_{pa} - E_{pk}$. E_{pa} : anodik pik potansiyeli.

4.2.3. ADM’nin DPP davranışının incelenmesi

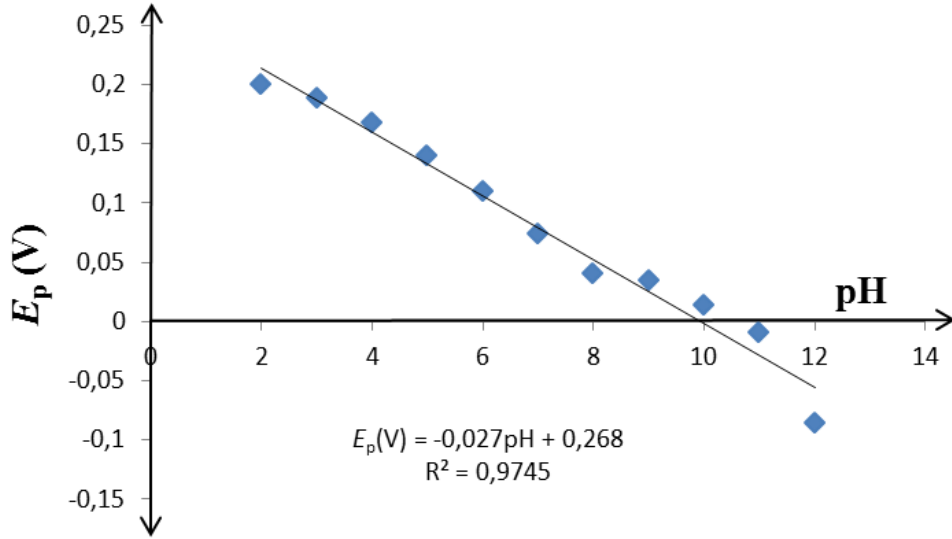
ADM’nin farklı pH’larda DPP tekniğiyle yapılan çalışmasında elde edilen örnek polarogramlar Şekil 4.2.3.1.’de, pik potansiyeli ve pik akımı değerleri Çizelge 4.2.3.1.’de, pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimleri sırasıyla Şekil 4.2.3.2 ve Şekil 4.2.3.3.’de gösterilmiştir.



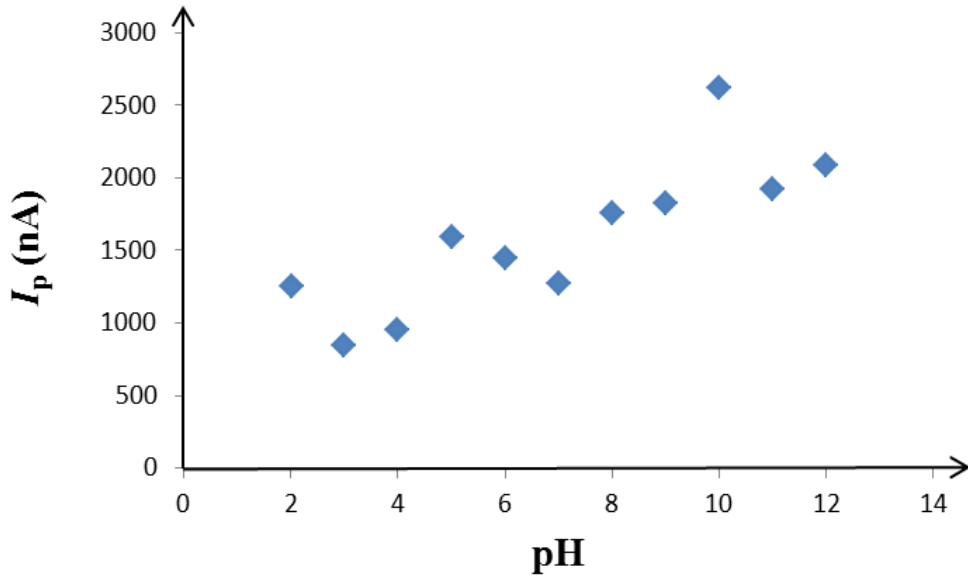
Şekil 4.2.3.1. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin B-R tamponunda pH 2-12'de kaydedilen diferansiyel puls polarogramları (DPP, çalışma elektrodu: DCE, referans elektrot: Ag/AgCl/KCl_{doğgun}, karşıt elektrot: Pt, damla ömrü: 1 s, tarama arttırımı: 4 mV)

Çizelge 4.2.3.1. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin B-R tamponunda (pH 2-12) DPP polarogramlarından elde edilen E_p ve I_p değerleri

pH	DPP	
	E_p (V)	I_p (nA)
2	0,200	1252
3	0,188	843
4	0,168	956
5	0,140	1593
6	0,110	1447
7	0,074	1276
8	0,040	1758
9	0,034	1826
10	0,014	2625
11	-0,010	1919
12	-0,086	2088



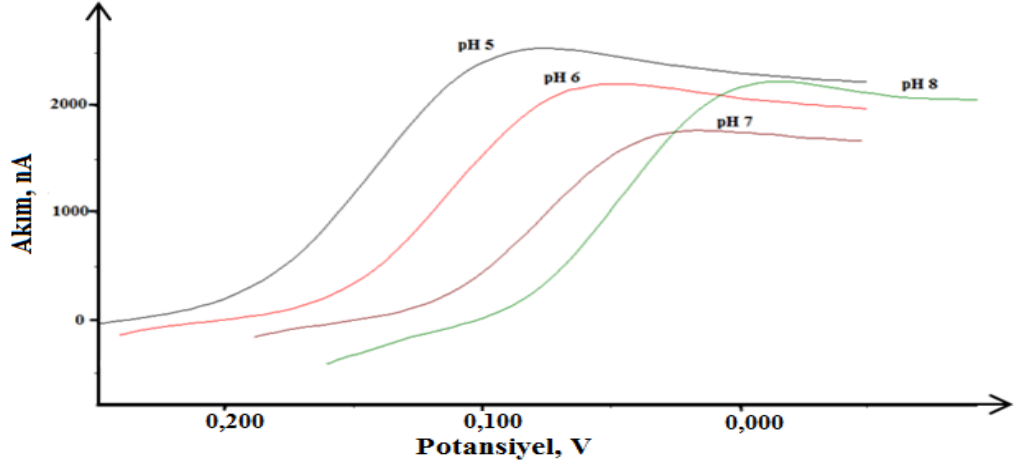
Şekil 4.2.3.2. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin pH 2-12 aralığında pH'ya karşı E_p çizimi



Şekil 4.2.3.3. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin pH 2-12 aralığında pH'ya karşı I_p çizimi

4.2.4. ADM'nin DAP davranışının incelenmesi

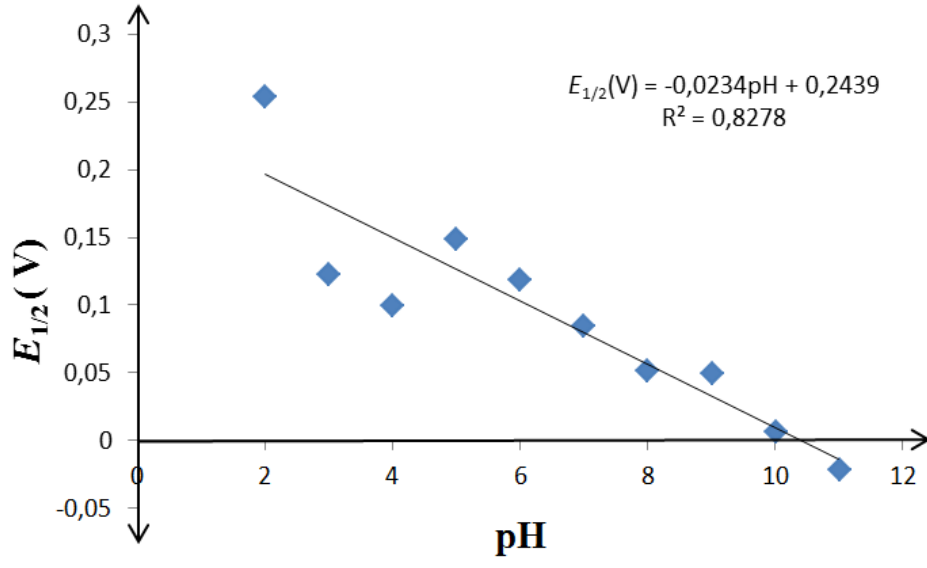
ADM'nin DAP tekniğiyle elde edilen örnek polarogramları Şekil 4.2.4.1.'de, farklı pH değerlerindeki yarı-dalga potansiyelleri ve difüzyon akımı değerleri ise Çizelge 4.2.4.1.'de verilmiştir. Ayrıca, yarı-dalga potansiyeli ve difüzyon akımının pH ile değişimleri ise sırasıyla Şekil 4.2.4.2. ve Şekil 4.2.4.3.'de görülmektedir.



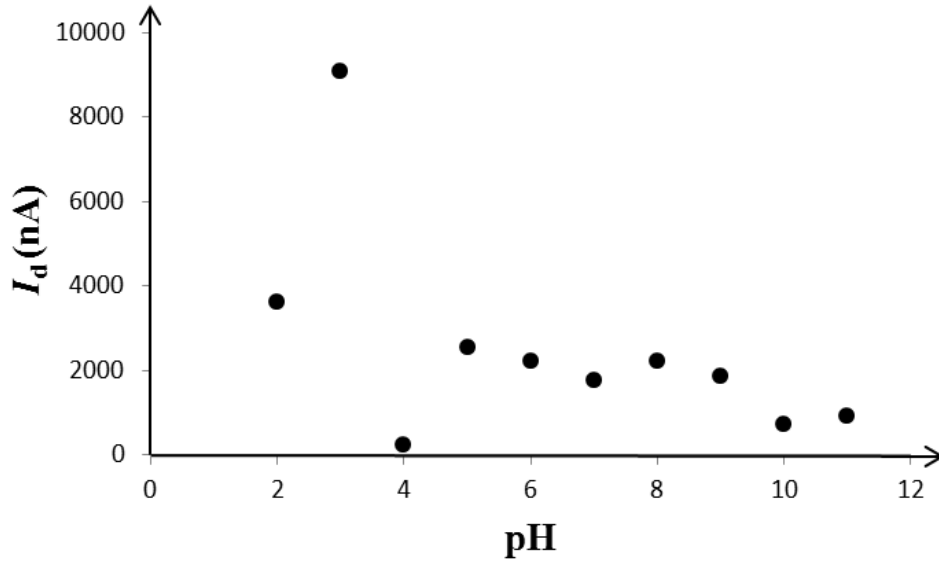
Şekil 4.2.4.1. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin pH 5,0, 6,0, 7,0, ve 8,0'de elde edilen doğru akım polarogramları (DAP, çalışma elektrodu: DCE, referans elektrot: Ag/AgCl/KCl_{doygun}, karşıt elektrot: Pt, damla ömrü: 1 s, tarama arttırımı: 4 mV)

Çizelge 4.2.4.1. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin B-R tamponunda (pH 2-11) alınan DAP polarogramlarından elde edilen I_d ve $E_{1/2}$ değerleri

pH	I_d (nA)	$E_{1/2}$ (V)
2	3627	0,2544
3	9072	0,1231
4	251	0,1002
5	2540	0,1484
6	2213	0,1183
7	1773	0,0847
8	2234	0,0512
9	1846	0,0498
10	728	0,0072
11	910	-0,0208



Şekil 4.2.4.2. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin pH 2-11 aralığında elde edilen pH - $E_{1/2}$ çizimi

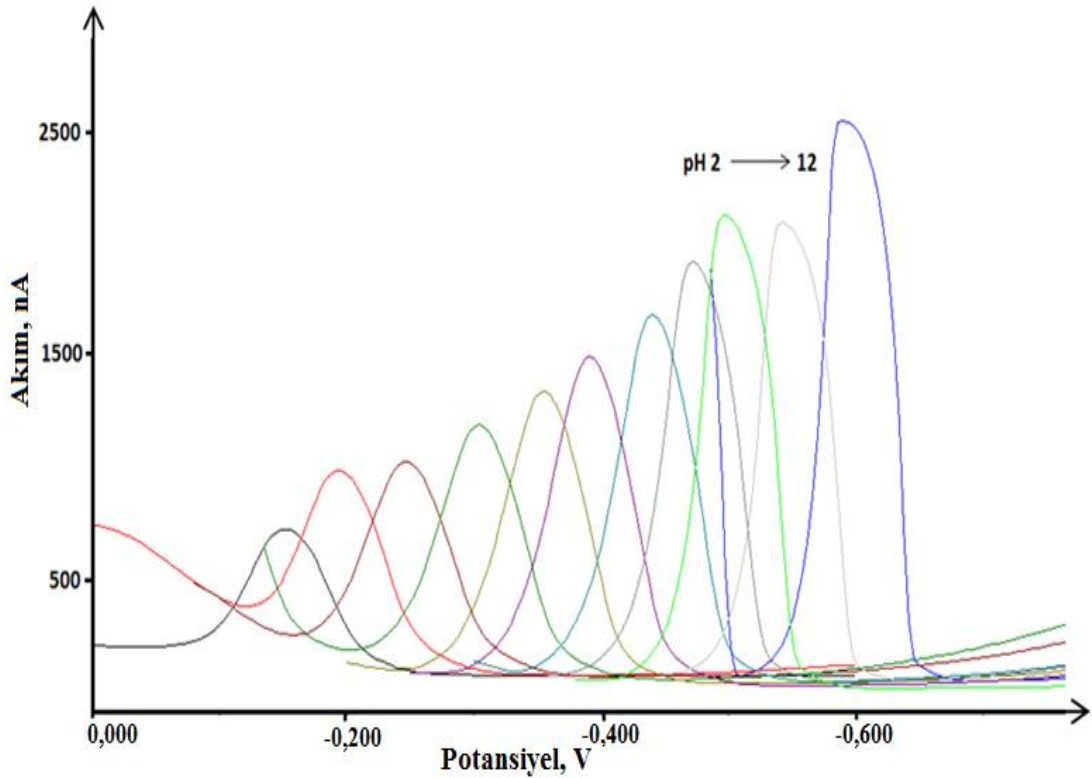


Şekil 4.2.4.3. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin pH 2-11 aralığında elde edilen pH - I_d çizimi

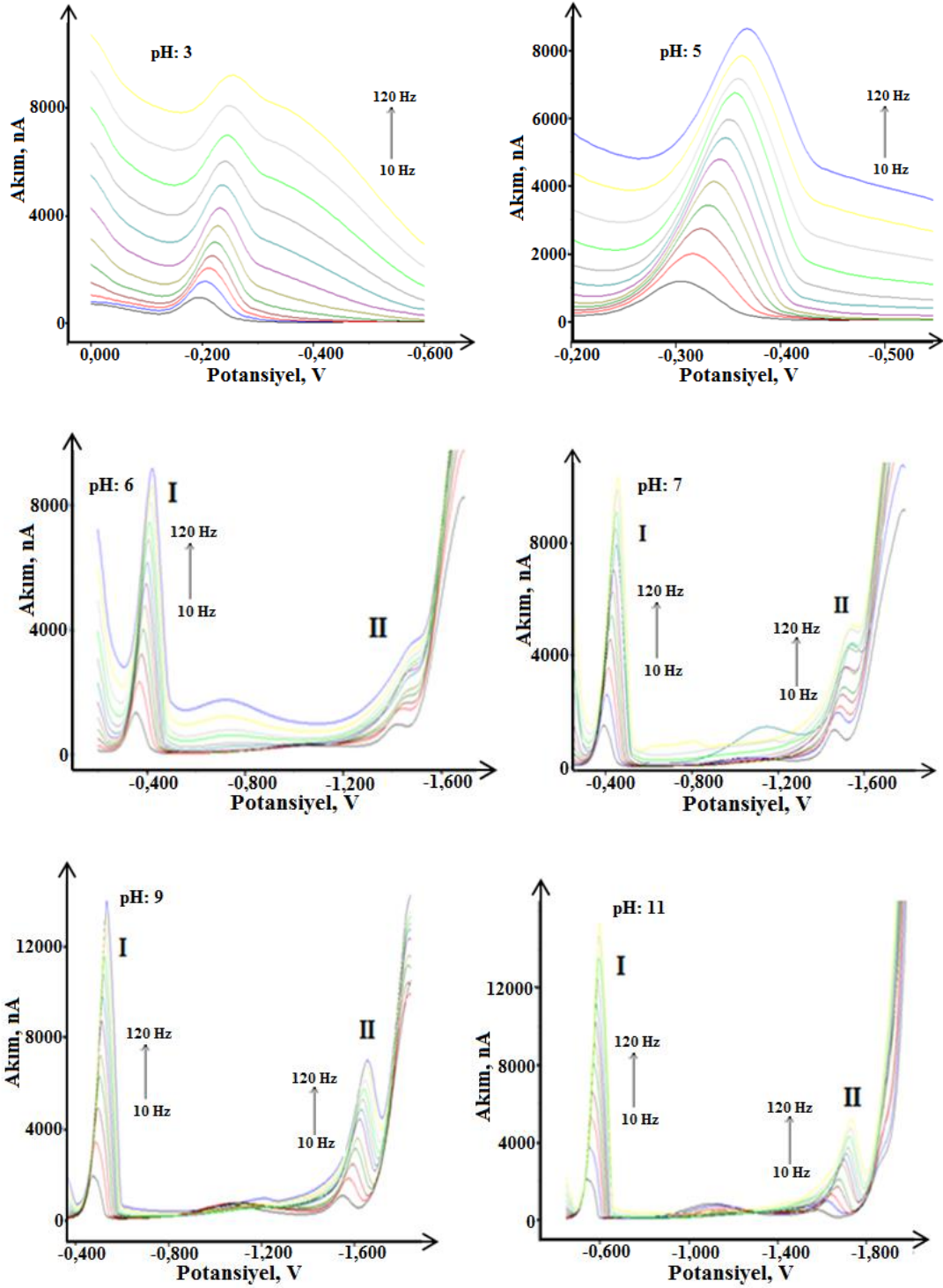
4.3. DPB'nin Sulu Ortamdaki Voltametrik ve Polarografik Davranışlarının İncelenmesi

4.3.1. DPB'nin KDV davranışının incelenmesi

DPB'nin pH 2,0-12,0 aralığında KDV tekniği ile alınan voltamogramları Şekil 4.3.1.1. ve Şekil 4.3.1.2.'de, belirtilen pH'lardaki pik potansiyeli ve akımı değerleri Çizelge 4.3.1.1.'de, pik potansiyeli ve akımının pH ile değişimleri ise sırasıyla Şekil 4.3.1.3. ve Şekil 4.3.1.4.'de verilmiştir.



Şekil 4.3.1.1. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'nin 1. katodik piki için B-R 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 kare dalga voltamogramları (KDV, çalışma elektrodu: ACDE, referans elektrot: Ag/AgCl/KCl_{doğgun}, karşıt elektrot: Pt, f : 10 Hz, tarama arttırımı : 4 mV)

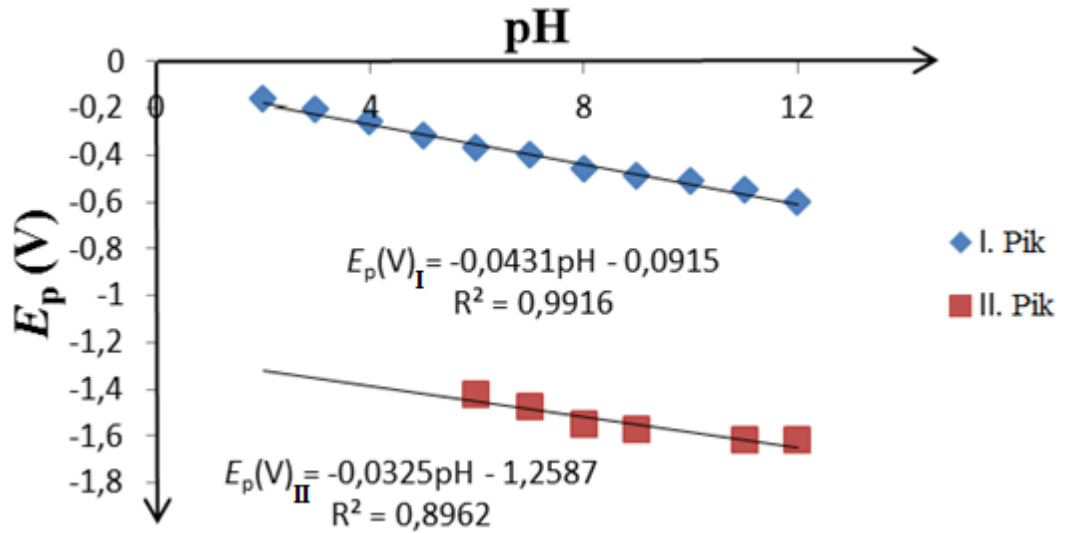


Şekil 4.3.1.2. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB' nin B-R tamponunda pH: 3,0, 5,0, 6,0, 7,0, 9,0 ve 11,0'de farklı frekanslarda (10-120 Hz) alınan KD voltamogramları (KDV, çalışma elektrodu: ACDE, referans elektrot: Ag/AgCl/KCl_{doygun}, karşıt elektrot: Pt, tarama arttırımı : 4 mV)

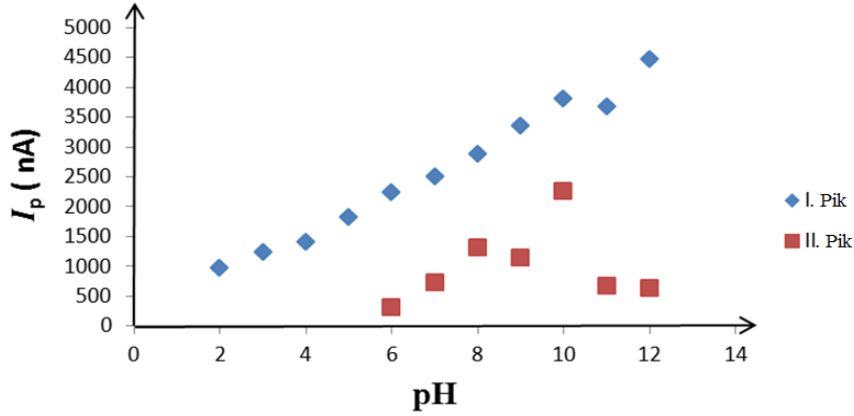
Elde edilen voltamogramlarda pH: 3-5 aralığında tek bir indirgenme piki görülürken, pH: 6-12 aralığında iki indirgenme piki görülmektedir.

Çizelge 4.3.1.1. DPB'nin B-R tamponunda pH 2-12 aralığında alınan pik potansiyeli ve pik akım değerleri (KDV, $f = 20$ Hz)

pH		$-E_p$ (V)	I_p (nA)	pH		$-E_p$ (V)	I_p (nA)
2	1. pik	0,1640	959	8	1. pik	0,4560	2879
					2. pik	1,5520	1308
3	1. pik	0,2080	1236	9	1. pik	0,4840	3357
					2. pik	1,5760	1133
4	1. pik	0,2600	1407	10	1. pik	0,5080	3801
					2. pik	1,8280	2257
5	1. pik	0,3160	1822	11	1. pik	0,5540	3679
					2. pik	1,6220	663
6	1. pik	0,3680	2238	12	1. pik	0,6020	4464
	2. pik	1,4280	308		2. pik	1,6220	620
7	1. pik	0,4060	2508				
	2. pik	1,4740	720				



Şekil 4.3.1.3. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'nin B-R tamponunda E_p -pH çizimi (KDV, $f = 20$ Hz)

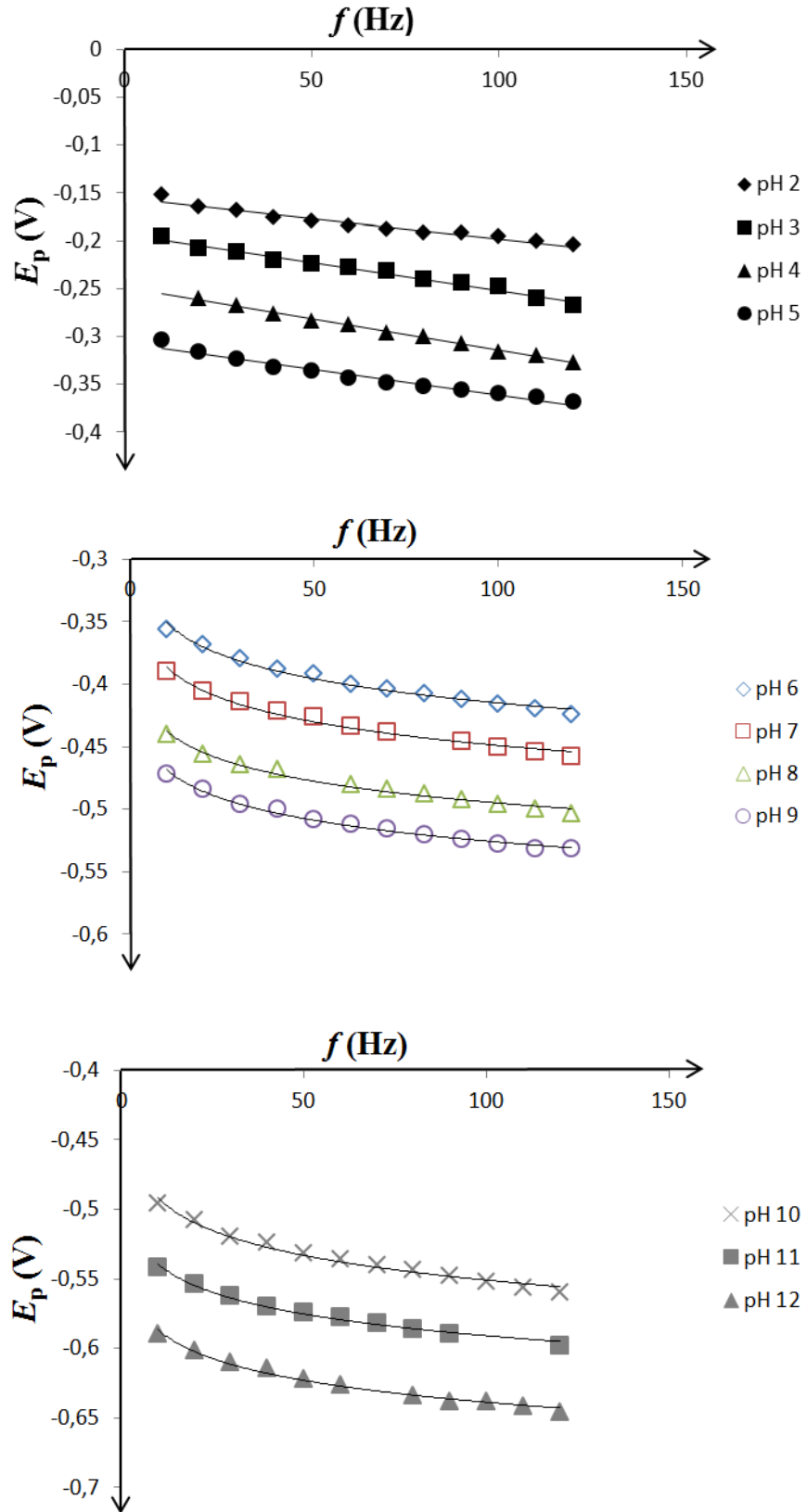


Şekil 4.3.1.4. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB' nin B-R tamponunda I_p -pH çizimi (KDV, $f=20$ Hz)

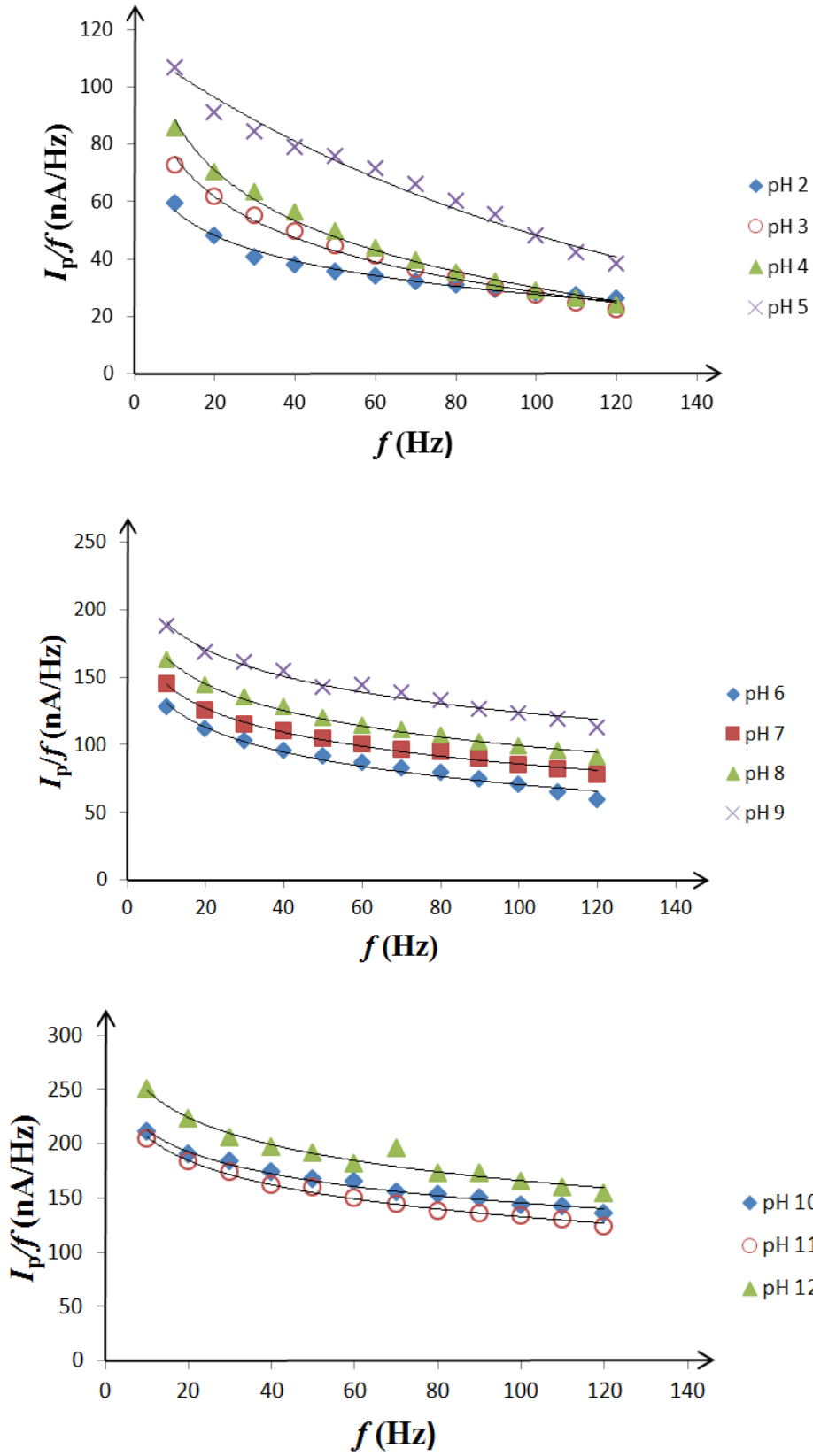
$4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'nin B-R tamponunda (pH : 3, 5, 7 ve 9) farklı frekanslarda (10-120 Hz) elde edilen E_p ve I_p değerleri Çizelge 4.3.1.2'de, E_p - f ve I_p/f - f grafikleri ise sırasıyla Şekil 4.3.1.5 ve Şekil 4.3.1.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.3.1.2. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'nin BR tamponu pH: 3, 5, 7 ve 9'da farklı frekanslarda (10-120 Hz) elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri

	pH=3 1. pik		pH=5 1. pik		pH=7 1. pik		pH=9 1. pik		pH=7 2. pik		pH=9 2. pik	
f (Hz)	$-E_p$ (V)	I_p (nA)	$-E_p$ (V)	I_p (nA)	$-E_p$ (V)	I_p (nA)	$-E_p$ (V)	I_p (nA)	$-E_p$ (V)	I_p (nA)	$-E_p$ (V)	I_p (nA)
10	0,1960	728	0,3040	1067	0,3900	1450	0,4720	1875	1,458	600	1,552	628
20	0,2080	1236	0,3160	1822	0,4060	2508	0,4840	3357	1,474	720	1,576	1133
30	0,2120	1651	0,3240	2535	0,4140	3434	0,4960	4839	1,482	717	1,592	1575
40	0,2200	1979	0,3320	3164	0,4220	4389	0,5000	6190	1,490	769	1,608	2000
50	0,2240	2237	0,3360	3791	0,4260	5217	0,5080	7103	1,498	757	1,616	2304
60	0,2280	2454	0,3440	4285	0,4340	6024	0,5120	8616	1,502	909	1,628	2606
70	0,2320	2550	0,3480	4635	0,4380	6753	0,5160	9659	1,510	804	1,632	2891
80	0,2400	2700	0,3520	4799	0,4500	7548	0,5200	10600	1,534	1100	1,640	3065
90	0,2440	2728	0,3560	5008	0,4460	8063	0,5240	11380	1,518	852	1,644	3265
100	0,2480	2741	0,3600	4798	0,4500	8485	0,5280	12330	1,522	765	1,648	3337
110	0,2600	2724	0,3640	4643	0,4540	9022	0,5320	13050	1,526	863	1,652	3518
120	0,2680	2677	0,3680	4609	0,4580	9341	0,5320	13500	1,526	764	1,656	3336



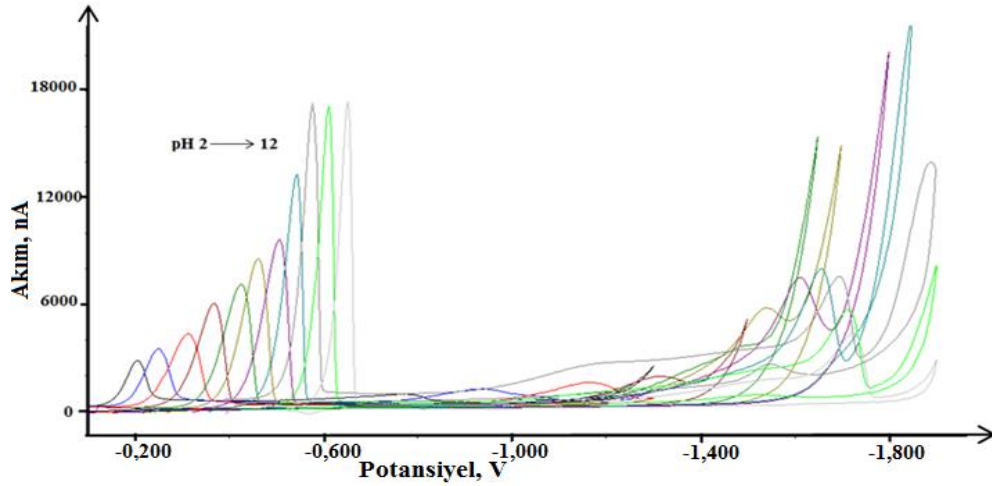
Şekil 4.3.1.5. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'nin 1. katodik pikine ait pik potansiyelinin (E_p) frekans (f) ile çizimi



Şekil 4.3.1.6. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'nin 1. katodik pikinin frekansa (f) karşı pik akımı/frekans (I_p/f) oranının çizimi

4.3.2. DPB'nin DV davranışının incelenmesi

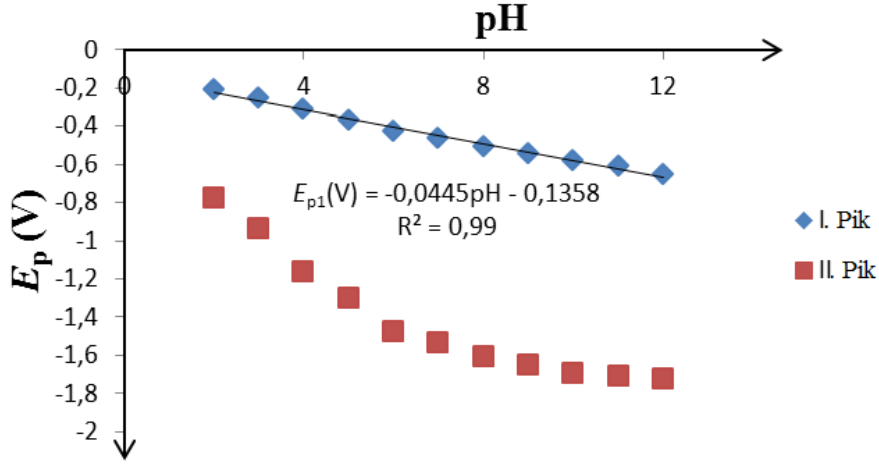
pH değeri 2.0'den itibaren 1'er birim arttırılarak DPB'nin B-R tamponunda pik potansiyeli (E_p)-pH ve pik akımı (I_p)-pH ilişkileri DV tekniği kullanılarak araştırılmıştır. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4.3.2.1.'de, belirlenen akım ve potansiyel değerleri Çizelge 4.3.2.1.'de, pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimleri sırasıyla Şekil 4.3.2.2. ve Şekil 4.3.2.3.'de verilmiştir.



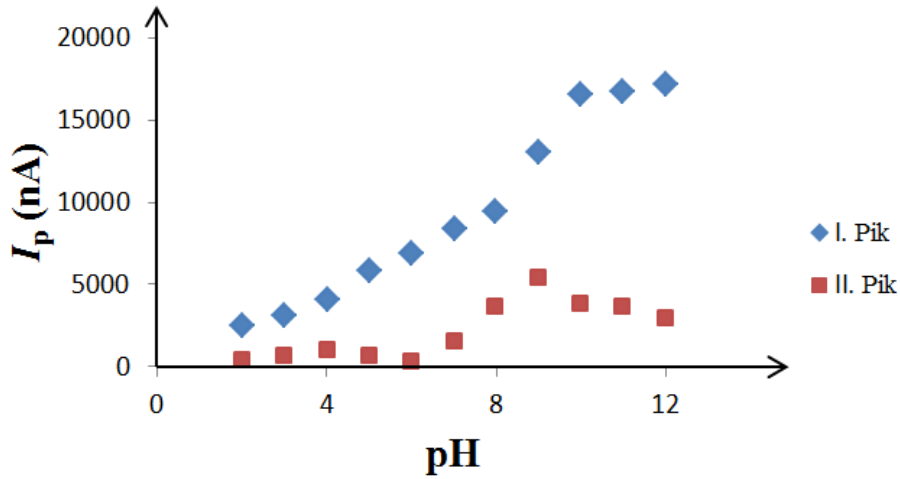
Şekil 4.3.2.1. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB' in B-R tamponunda pH: 2,0-12,0 aralığında elde edilen dönüşümlü voltamogramları (DV, çalışma elektrodu: ACDE, referans elektrot: Ag/AgCl/KCl_{doğru}, karşıt elektrot: Pt, v : 400 mV/s)

Çizelge 4.3.2.1. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'in B-R tamponunda (pH 2,0-12,0) pik potansiyeli ve pik akım değerleri (DV, v = 400 mV/s)

	1. pik		2. pik			1. pik		2. pik	
pH	E_p (V)	I_p (nA)	E_p (V)	I_p (nA)	pH	E_p (V)	I_p (nA)	E_p (V)	I_p (nA)
2	-0,2080	2493	-0,7760	422	8	-0,5080	9445	-1,6080	3630
3	-0,2520	3169	-0,9360	715	9	-0,5460	13050	-1,6540	5417
4	-0,3120	4065	-1,1600	985	10	-0,5780	16510	-1,6940	3841
5	-0,3680	5829	-1,3040	657	11	-0,6120	16770	-1,7120	3612
6	-0,4240	6905	-1,4756	353	12	-0,6520	17210	-1,7240	2969
7	-0,4620	8382	-1,5340	1516					

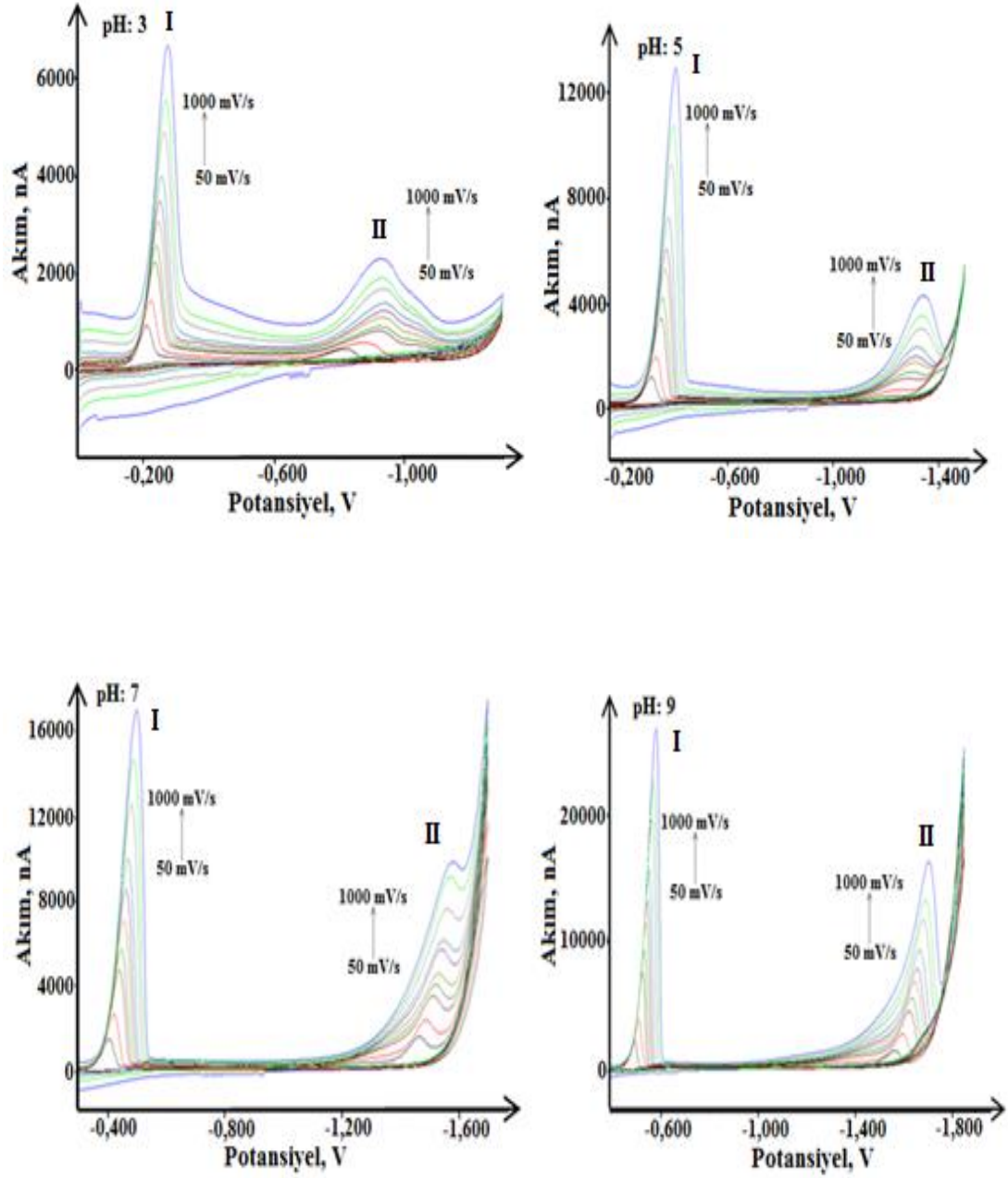


Şekil 4.3.2.2. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB' in 1. ve 2. katodik pikleri için B-R tamponunda E_p -pH çizimi (DV, $v = 400$ mV/s)



Şekil 4.3.2.3. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB' in 1. ve 2. katodik pikleri için B-R tamponunda I_p -pH çizimi (DV, $v = 400$ mV/s)

DPB' nin farklı pH'lardaki indirgenme reaksiyonlarına ait pik potansiyelleri ve pik akımı üzerine potansiyel tarama hızının etkisi araştırılarak elde edilen örnek voltamogramlar Şekil 4.3.2.4'te ve bu voltamogramlardaki E_p ve I_p değerlerinin tarama hızı ile değişim değerleri sırasıyla Çizelge 4.3.2.2. ve Çizelge 4.3.2.3'de verilmiştir. E_p - v ve $I_p/v^{1/2}$ - v çizimleri ise sırasıyla Şekil 4.3.2.5 ve Şekil 4.3.2.6.'da sunulmuştur. DPB'nin birinci indirgenme pikinin $I_p/v^{1/2}$ - v eğrilerinde iki doğrusal kısım (I ve II) gözlenmektedir (Şekil 4.3.2.6). Bu doğrusal kısımların $v = 0$ noktasına uzatılmasından elde edilen değerler ise Çizelge 4.3.2.4'de verilmiştir.



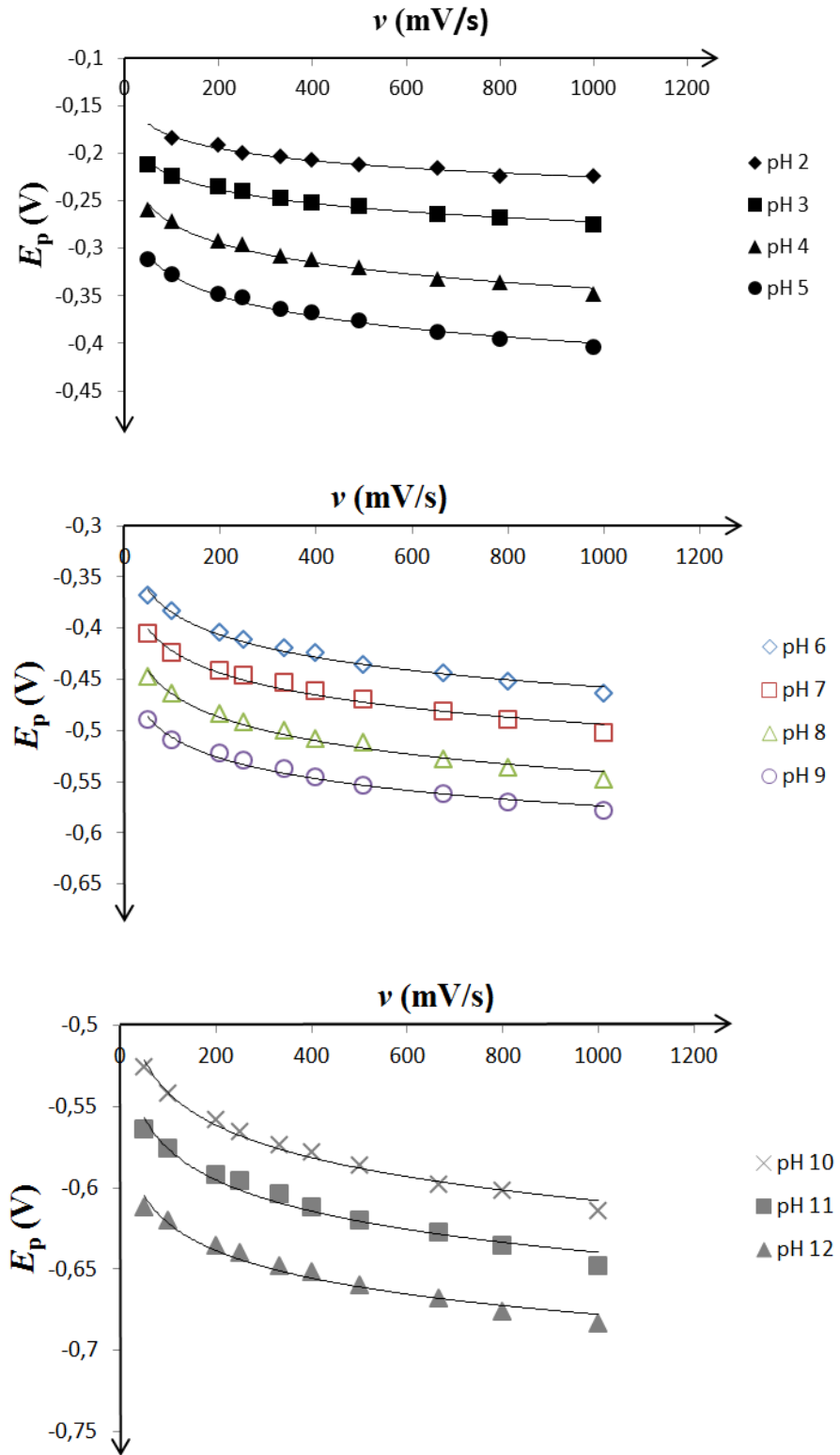
Şekil 4.3.2.4. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'in B-R tamponunda (pH: 3, 5, 7 ve 9) farklı potansiyel tarama hızlarında (50-1000 mV/s) alınan dönüşümlü voltamogramları (DV, çalışma elektrodu: ACDE, referans elektrot: Ag/AgCl/KCl_{doğun}, karşıt elektrot: Pt)

Çizelge 4.3.2.2. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'in 1. katodik pikinin B-R tamponunda (pH: 3, 5, 7 ve 9) farklı potansiyel tarama hızlarında pik potansiyeli ve pik akımı değerleri (DV)

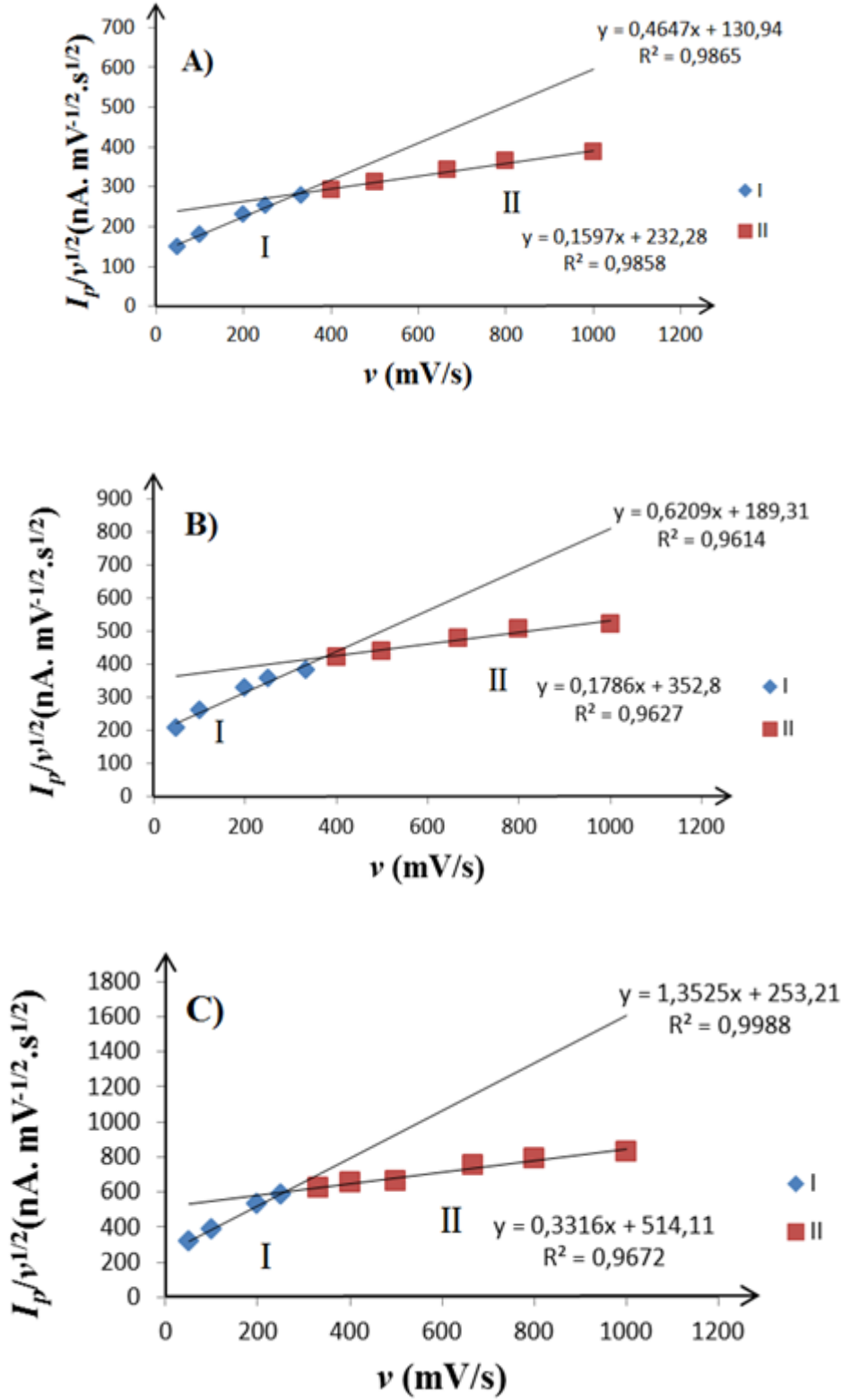
	pH = 3		pH = 5		pH = 7		pH = 9	
$v/mV s^{-1}$	E_p (V)	I_p (nA)	E_p (V)	I_p (nA)	E_p (V)	I_p (nA)	E_p (V)	I_p (nA)
50	-0,2120	803	-0,3120	1047	-0,4060	1452	-0,4900	2254
100	-0,2240	1282	-0,3280	1798	-0,4240	2582	-0,5100	3894
200	-0,2360	2021	-0,3480	3242	-0,4420	4627	-0,5220	7484
250	-0,2400	2332	-0,3520	3994	-0,4460	5607	-0,5300	9281
333	-0,2480	2795	-0,3640	5088	-0,4540	6950	-0,5380	11360
400	-0,2520	3169	-0,3680	5829	-0,4620	8382	-0,5460	13050
500	-0,2560	3602	-0,3760	7003	-0,4700	9835	-0,5540	14720
666	-0,2640	4338	-0,3880	8858	-0,4820	12340	-0,5620	19500
800	-0,2680	4811	-0,3960	10300	-0,4900	14330	-0,5700	22360
1000	-0,2760	5657	-0,4040	12240	-0,5020	16500	-0,5780	26330

Çizelge 4.3.2.3. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'in 2. katodik pikinin B-R tamponunda (pH: 3, 5, 7 ve 9) farklı potansiyel tarama hızlarında pik potansiyeli ve pik akımı değerleri (DV)

	pH = 3		pH = 5		pH = 7		pH = 9	
$v/mV s^{-1}$	E_p (V)	I_p (nA)	E_p (V)	I_p (nA)	E_p (V)	I_p (nA)	E_p (V)	I_p (nA)
50	-0,8200	239	-1,1840	47	-1,4620	754	-1,5660	1012
100	-0,8760	285	-1,2200	104	-1,4820	975	-1,5940	1875
200	-0,9200	441	-1,2560	230	-1,5060	1127	-1,6220	3184
250	-0,9240	488	-1,2800	321	-1,5140	1208	-1,6340	3474
333	-0,9280	625	-1,2920	482	-1,5220	1130	-1,6460	4753
400	-0,9360	715	-1,3040	657	-1,5340	1516	-1,6540	5417
500	-0,9440	821	-1,3120	952	-1,5340	1360	-1,6660	6333
666	-0,9320	1014	-1,3280	1383	-1,5460	1590	-1,6820	7683
800	-0,9280	1155	-1,3360	1803	-1,5580	1948	-1,6900	8689
1000	-0,9240	1335	-1,3400	2434	-1,5620	1740	-1,7020	10270



Şekil 4.3.2.5. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'nin 1. katodik pikine ait pik potansiyelinin (E_p) potansiyel tarama hızı (v)'na karşı çizimi

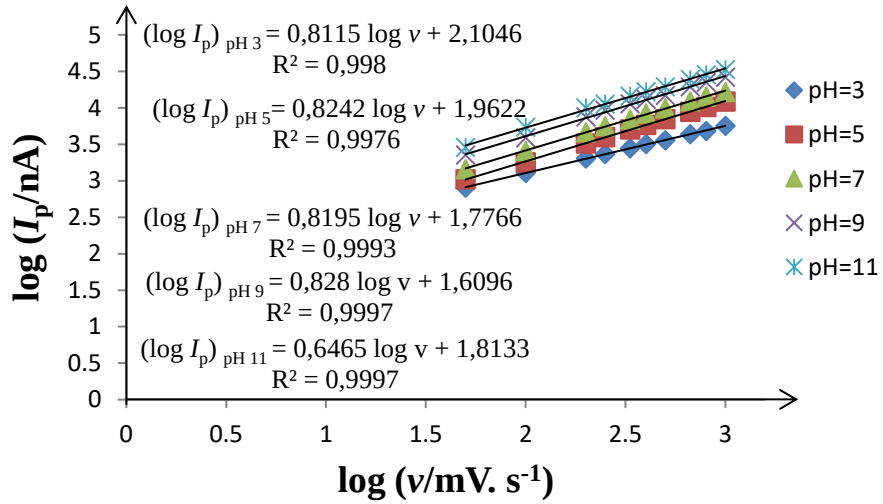


Şekil 4.3.2.6. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'nin 1. katodik piki için potansiyel tarama hızına (v) karşı pik akımı/tarama hızı karekökü ($I_p/v^{1/2}$) oranının çizimi A) pH 5, B) pH 7, C) pH 9

Çizelge 4.3.2.4. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'nin B-R tamponunda (pH 2-12) farklı pH değerleri için elde edilen $I_p/v^{1/2}-v$ çizimlerindeki doğrusal kısımların $v=0$ 'daki $I_p/v^{1/2}$ değerleri ve bunların birbirine oranları

pH	II. doğru için $v=0$ 'da ($I_p/v^{1/2}$) _{II} /nA mV ^{-1/2} s ^{1/2}	I. doğru için $v=0$ 'da ($I_p/v^{1/2}$) _I /nA mV ^{-1/2} s ^{1/2}	$v=0$ 'da ($I_p/v^{1/2}$) _{II} /($I_p/v^{1/2}$) _I
2	106	78	1,36
3	143	108	1,32
4	171	123	1,39
5	232	131	1,77
6	281	162	1,73
7	353	189	1,87
8	366	199	1,84
9	514	253	2,03
10	652	374	1,74
11	637	324	1,97
12	740	477	1,55

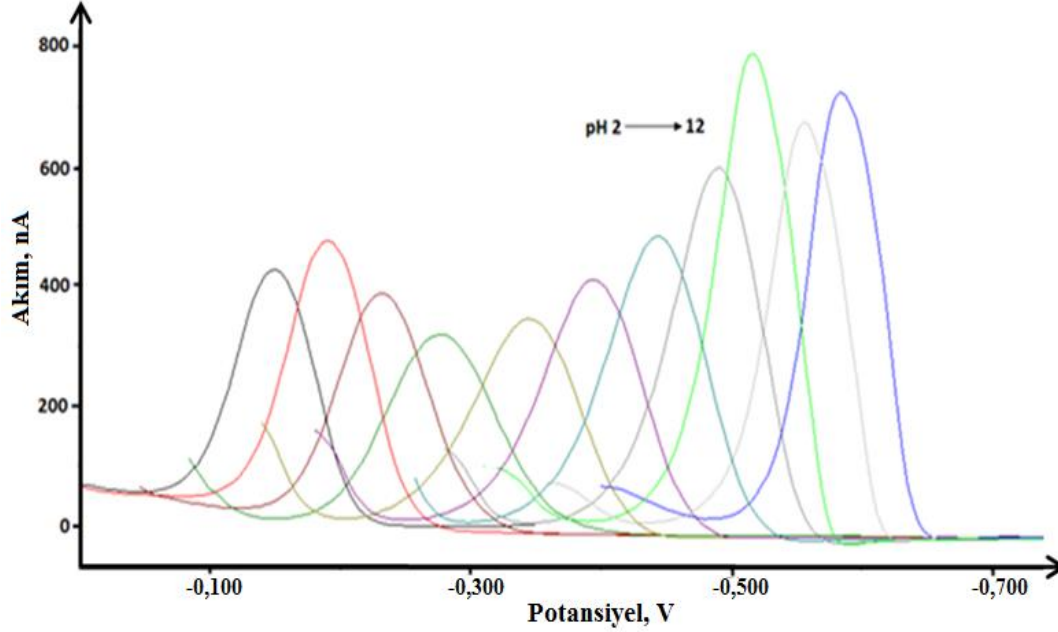
DPB'nin pik akımı logaritmasının ($\log I_p$) tarama hızı logritması ($\log v$) ile doğrusal değişimi farklı pH değerleri için belirlenerek Şekil 4.3.2.7'de sunulmuştur.



Şekil 4.3.2.7. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'nin 1. katodik piki için BR tamponunda $\log I_p - \log v$ çizimi (DV)

4.3.3. DPB'nin DPP davranışının incelenmesi

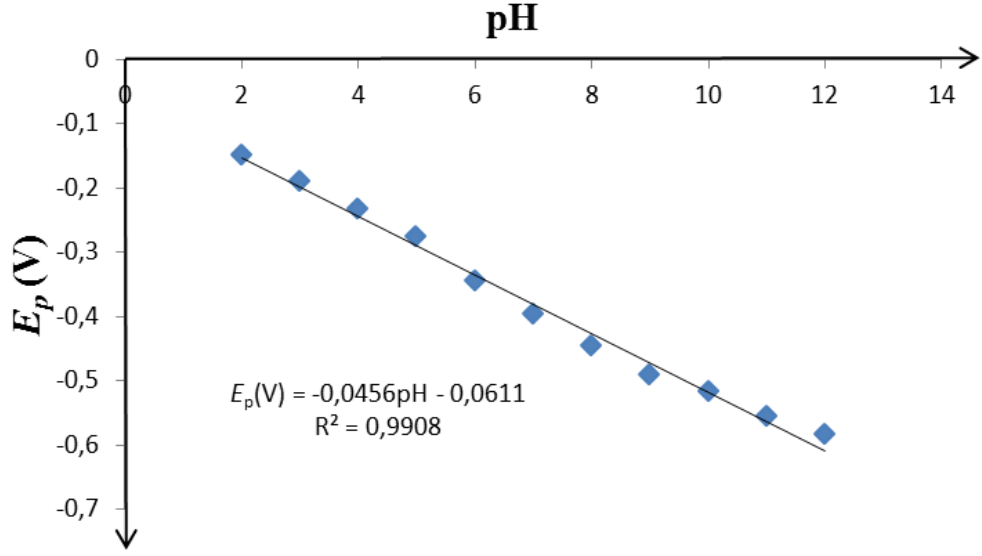
DPB'nin DPP tekniğiyle yapılan çalışmada elde edilen polarogramları Şekil 4.3.3.1.'de, pik potansiyeli ve pik akımı değerleri Çizelge 4.3.3.1.'de, pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimleri sırasıyla Şekil 4.3.3.2 ve Şekil 4.3.3.3.'de verilmiştir.



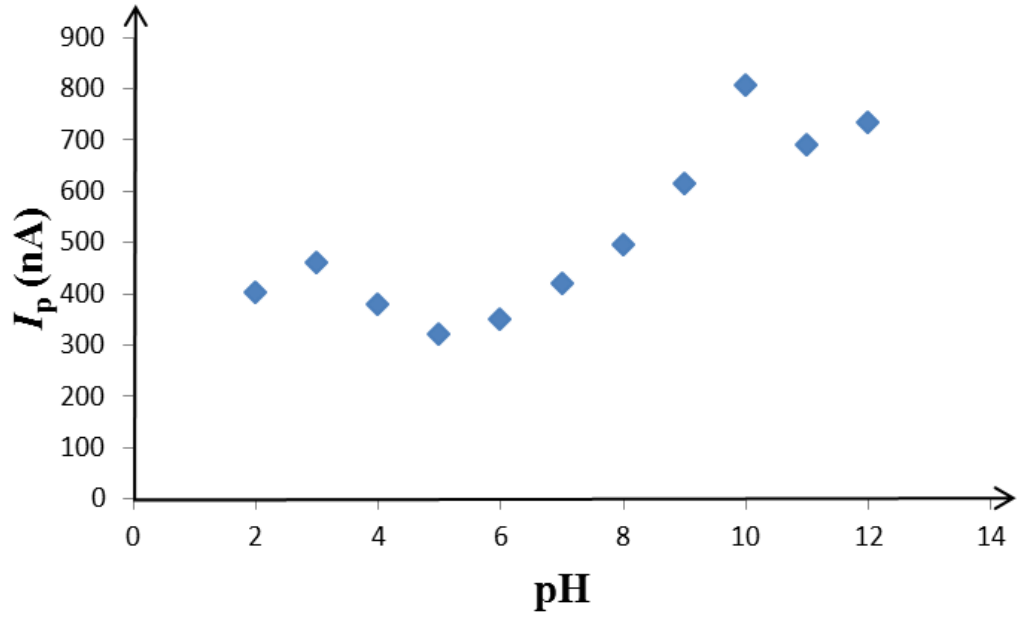
Şekil 4.3.3.1. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'nin B-R tamponunda pH: 2-12 aralığında elde edilen diferansiyel puls polarogramları (DPP, çalışma elektrodu: DCE, referans elektrot: Ag/AgCl/KCl_{doğgun}, karşıt elektrot: Pt, damla ömrü: 1 s, tarama arttırımı: 4 mV)

Çizelge 4.3.3.1. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'nin B-R tamponunda, farklı pH'larda alınan DPP polarogramlarından elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri

pH	E_p (V)	I_p (nA)	pH	E_p (V)	I_p (nA)
2	-0,1500	402,4	8	-0,4460	495,6
3	-0,1900	460,4	9	-0,4920	615,1
4	-0,2340	379,5	10	-0,5180	806,5
5	-0,2760	319,8	11	-0,5560	689,1
6	-0,3440	350,7	12	-0,5840	732,0
7	-0,3960	418,2			



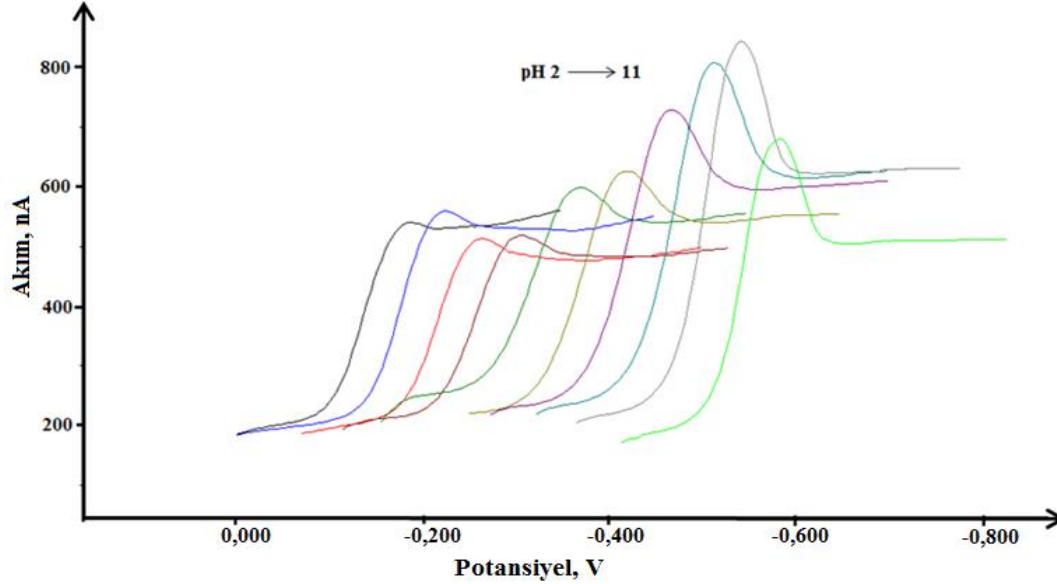
Şekil 4.3.3.2. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'nin pH 2-12 aralığında E_p -pH çizimi



Şekil 4.3.3.3. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'nin pH 2-12 aralığında pH - I_p çizimi

4.3.4. DPB'nin DAP davranışının incelenmesi

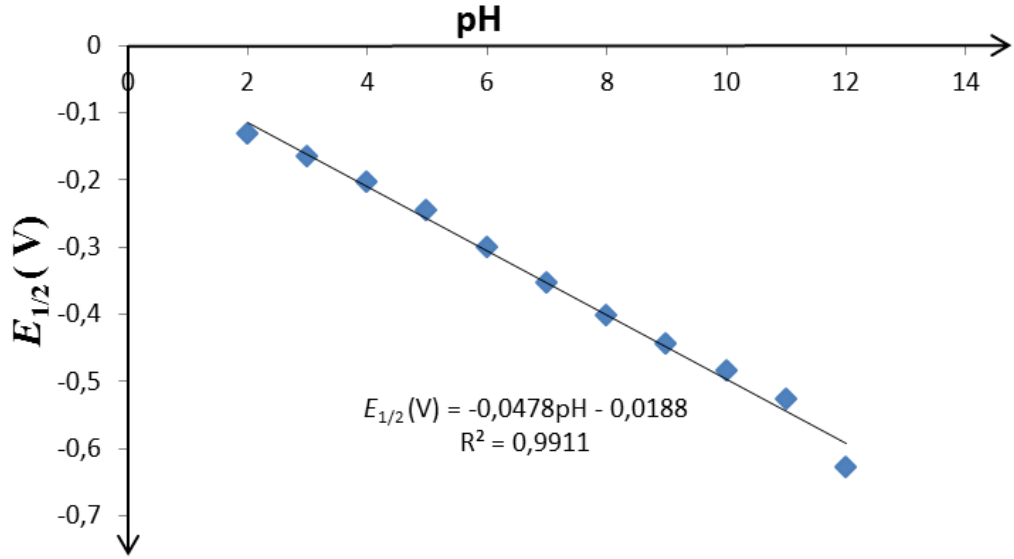
DPB'nin DAP tekniğiyle elde edilen polarogramları Şekil 4.3.4.1.'de, elde edilen difüzyon akımı ve yarı-dalga potansiyelleri Çizelge 4.3.4.1'de, pH - $E_{1/2}$ çizimi Şekil 4.3.4.2.'de ve I_d -pH çizimi ise Şekil 4.3.4.3'de verilmiştir.



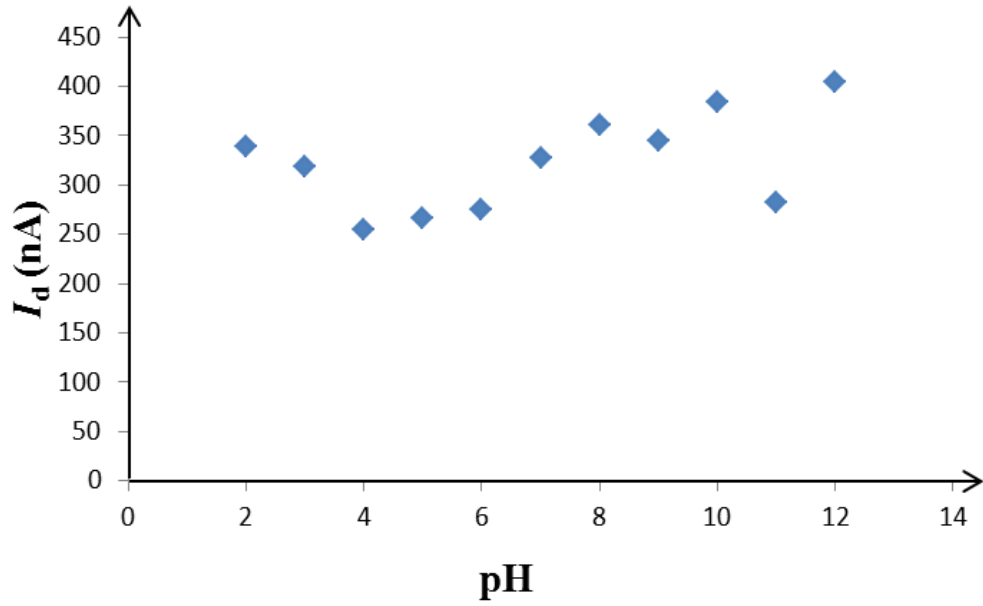
Şekil 4.3.4.1. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'nin B-R tamponu içinde pH: 2-11'de elde edilen doğru akım polarogramları (DAP, çalışma elektrodu: DCE, referans elektrot: Ag/AgCl/KCl_{doygun}, karşıt elektrot: Pt, damla ömrü: 1 s, tarama arttırımı: 4 mV)

Çizelge 4.3.4.1. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'nin farklı pH'lardaki doğru akım polarogramlarından elde edilen I_d ve $E_{1/2}$ değerleri

pH	I_d (nA)	$E_{1/2}$ (V)
2	339	-0,1323
3	318	-0,1662
4	255	-0,2030
5	266	-0,2461
6	275	-0,3008
7	328	-0,3536
8	361	-0,4020
9	345	-0,4446
10	384	-0,4841
11	282	-0,5267
12	404	-0,6271



Şekil 4.3.4.2. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'nin pH 2-12 aralığında pH - $E_{1/2}$ çizimi



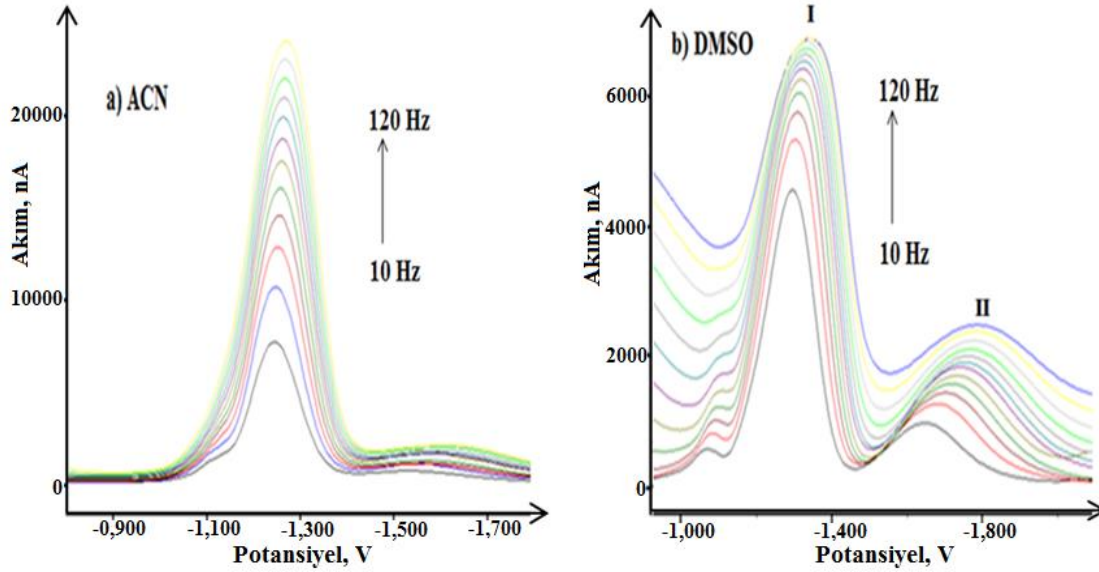
Şekil 4.3.4.3. $4,76 \times 10^{-5}$ M DPB'nin pH 2-12 aralığında pH - I_d çizimi

4.4. ADP'nin Susuz Ortamdaki Voltametrik ve Polarografik Davranışlarının İncelenmesi

ADP'nin susuz ortamdaki elektrokimyasal davranışlarını ve indirgenme mekanizmalarını anlamak için ACN ve DMSO çözücülerini ile hazırlanan çözeltilerine KDV, DV, DPP ve DAP teknikleri uygulanmıştır.

4.4.1. ADP'nin KDV davranışının incelenmesi

ADP' nin ACN ve DMSO içerisinde farklı frekanslarda (10-120 Hz) alınan KDV voltamogramları Şekil 4.4.1.1.'de gösterilmiştir. ADP'nin ACN ve DMSO içerisinde farklı frekanslarda (10-120 Hz) elde edilen pik potansiyeli (E_p) ve pik akımı (I_p) değerleri sırasıyla Çizelge 4.4.1.1 ve Çizelge 4.4.1.2' de verilmiştir. Pik akımının (I_p) ve pik potansiyelinin (E_p) frekans (f) ile değişimleri sırasıyla Şekil 4.4.1.2 ve Şekil 4.4.1.3'de verilmiştir.



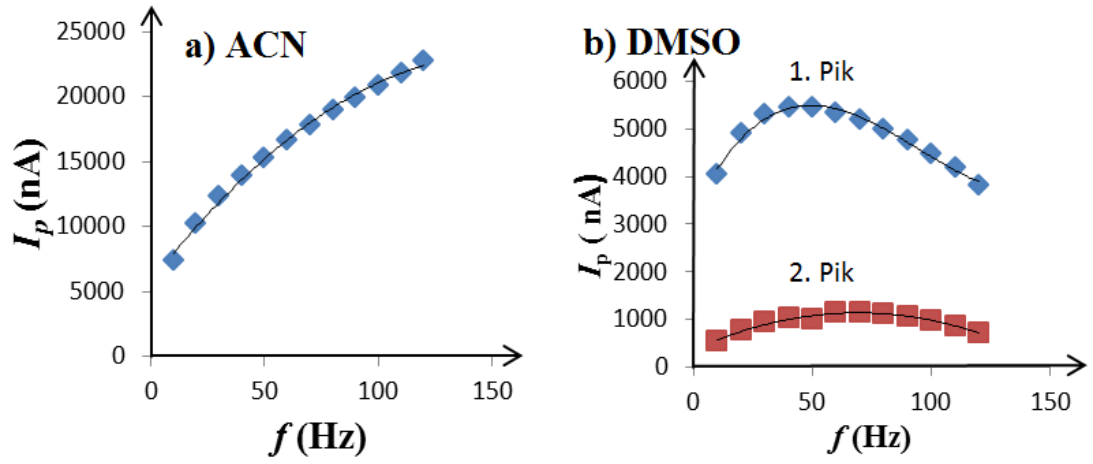
Şekil 4.4.1.1. a) ACN'de $4,76 \times 10^{-4}$ M ADP ve b) DMSO'da $9,09 \times 10^{-4}$ M ADP' nin farklı frekanslarda ($f = 10 - 120$ Hz) alınan KDV voltamogramları (çalışma elektrodu: ACDE, referans elektrot: Ag/Ag^+ (ACN'de), karşıt elektrot: Pt, tarama arttırımı: 4 mV)

Çizelge 4.4.1.1. $4,76 \times 10^{-4}$ M ADP'nin ACN içerisinde farklı frekanslarda (10-120 Hz) elde edilen pik potansiyeli (E_p) ve pik akımı (I_p) değerleri

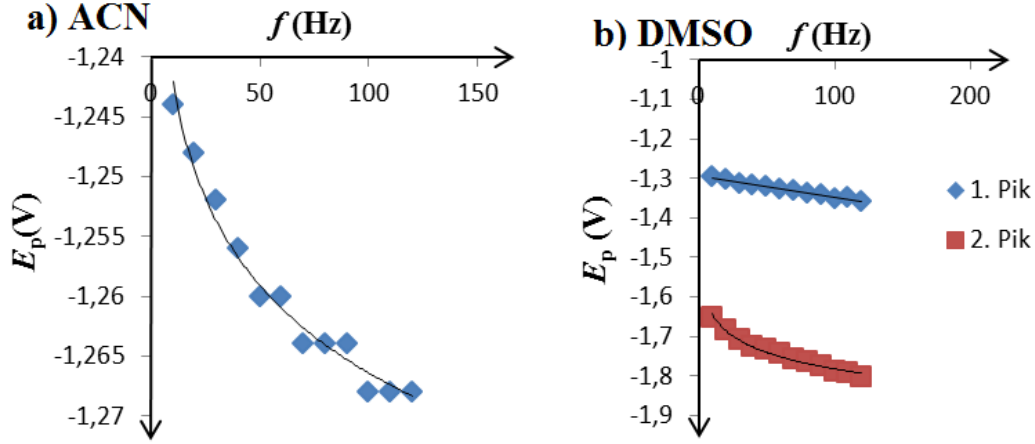
f / Hz	$E_p (\text{V})$	$I_p (\text{nA})$	f / Hz	$E_p (\text{V})$	$I_p (\text{nA})$
10	-1,2440	7343	70	-1,2640	17820
20	-1,2480	10200	80	-1,2640	18950
30	-1,2520	12310	90	-1,2640	19930
40	-1,2560	13950	100	-1,2680	20860
50	-1,2600	15330	110	-1,2680	21840
60	-1,2600	15330	120	-1,2680	22750

Çizelge 4.4.1.2. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADP' nin DMSO içerisinde farklı frekanslarda (10-120 Hz) elde edilen pik potansiyeli (E_p) ve pik akımı (I_p) değerleri

1. Pik		2. Pik		f (Hz)	1. Pik		2. Pik	
E_p (V)	I_p (nA)	E_p (V)	I_p (nA)		E_p (V)	I_p (nA)	E_p (V)	I_p (nA)
-1,2960	4203	-1,6520	773	10	-1,3320	5551	-1,7560	1409
-1,3040	4836	-1,6840	1021	20	-1,3360	5390	-1,7640	1356
-1,3120	5175	-1,7080	1180	30	-1,3400	5191	-1,7760	1301
-1,3160	5402	-1,7240	1295	40	-1,3520	4950	-1,7880	1191
-1,3200	5673	-1,7320	1257	50	-1,3480	4668	-1,7920	1058
-1,3280	5611	-1,7440	1382	60	-1,3600	4342	-1,8040	893

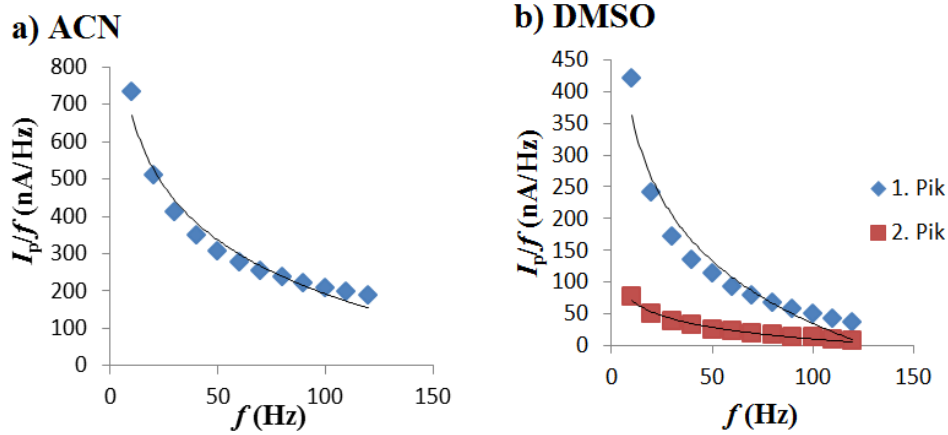


Şekil 4.4.1.2. ADP' nin a) ACN ve b) DMSO ortamında I_p - f çizimleri



Şekil 4.4.1.3. ADP' nin a) ACN ve b) DMSO ortamında E_p - f çizimleri

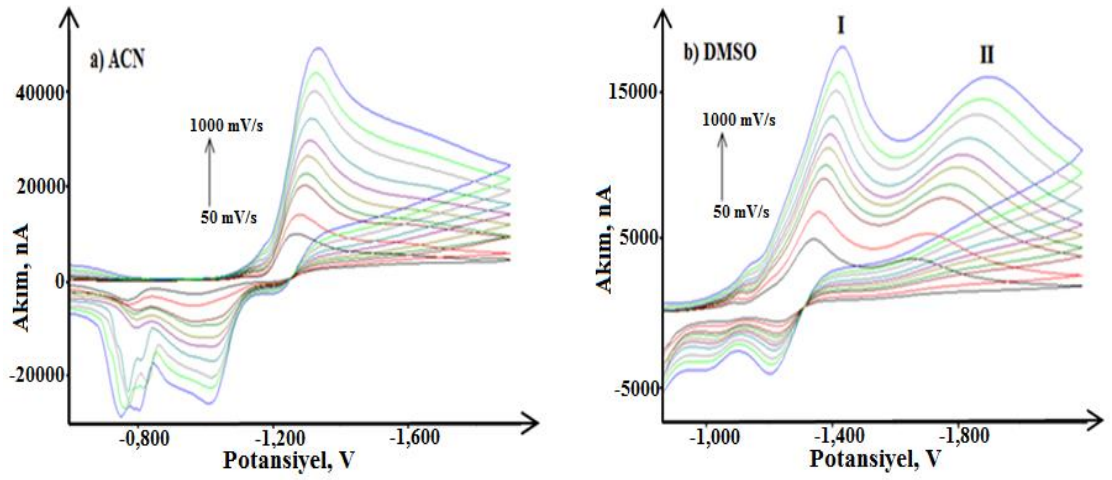
ADP'nin ACN ve DMSO ortamında f 'ye karşı I_p/f çizimleri ise Şekil 4.4.1.4.'de sunulmuştur.



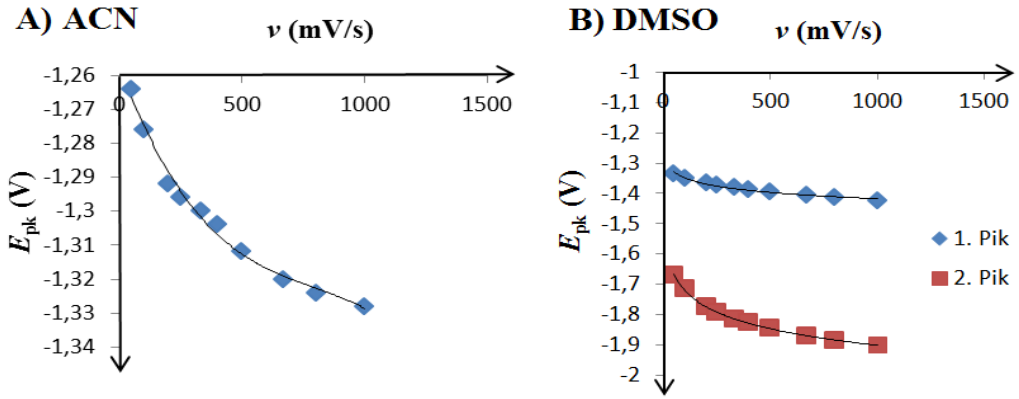
Şekil 4.4.1.4. ADP' nin a) ACN ve b) DMSO ortamında f - I_p/f çizimleri

4.4.2. ADP'nin DV davranışının incelenmesi

ADP'nin ACN ve DMSO ortamında farklı potansiyel tarama hızlarında (50-1000 mV/s) alınan DV voltamogramları Şekil 4.4.2.1.'de gösterilmiştir. Potansiyel tarama hızına (v) karşı pik potansiyeli (E_p)'nin değişimi Şekil 4.4.2.2'de verilmiştir. ACN ve DMSO ortamında elde edilen bazı dönüşümlü voltametri verileri sırasıyla Çizelge 4.4.2.1 ve Çizelge 4.4.2.2'de özet olarak verilmiştir.



Şekil 4.4.2.1. a) ACN’de $4,76 \times 10^{-4}$ M ADP’nin ve b) DMSO’da $9,09 \times 10^{-4}$ M ADP’nin 50 - 1000 mV/s aralığında alınan dönüşümlü voltamogramları (DV, çalışma elektrodu: ACDE, referans elektrot: Ag/Ag⁺ (ACN’de), karşıt elektrot: Pt)



Şekil 4.4.2.2. ADP’nin a) ACN ve b) DMSO ortamında farklı potansiyel tarama hızlarına (50-1000 mV/s) karşı E_{pk} ’nın değişimi

Çizelge 4.4.2.1. ACN ortamında $4,76 \times 10^{-4}$ M ADP için farklı tarama hızlarında DV verileri

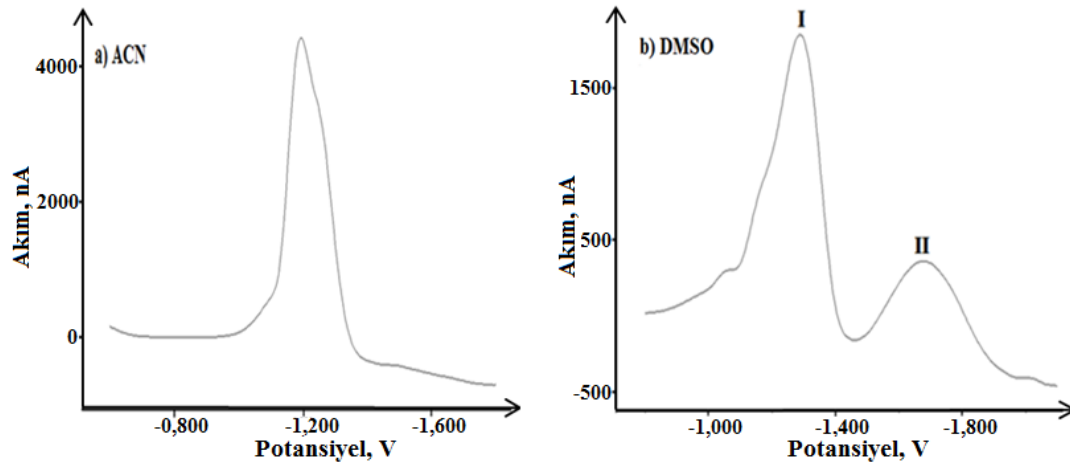
Tarama Hızı (mVs ⁻¹)	E_{pk} / V	$I_{pk}/v^{1/2}$ (nA·mV ^{-1/2} ·s ^{1/2})
50	-1,2640	1186,67
100	-1,2760	1191,00
200	-1,2920	1192,18
250	-1,2960	1238,98
333	-1,3000	1230,25
400	-1,3040	1249,50
500	-1,3120	1291,55
667	-1,3200	1296,55
800	-1,3240	1286,23
1000	-1,3280	1280,09

Çizelge 4.4.2.2. DMSO ortamında $9,09 \times 10^{-4}$ M ADP için farklı tarama hızlarında DV verileri

Tarama Hızı (mVs^{-1})	1. Pik				2. Pik	
	E_{pk} / V	$I_{\text{pk}}/v^{1/2}$ ($\text{nA} \cdot \text{mV}^{-1/2} \cdot \text{s}^{1/2}$)	$ I_{\text{pa}}/I_{\text{pk}} $	$\Delta E_p / \text{V}$	E_{pk} / V	$I_{\text{pk}}/v^{1/2}$ ($\text{nA} \cdot \text{mV}^{-1/2} \cdot \text{s}^{1/2}$)
50	-1,3340	432,18	0,26	0,096	-1,6700	130,40
100	-1,3500	410,90	0,27	0,112	-1,7140	153,00
200	-1,3660	374,70	0,30	0,128	-1,7740	180,60
250	-1,3740	367,46	0,31	0,144	-1,7940	183,98
333	-1,3780	352,03	0,32	0,148	-1,8140	183,63
400	-1,3860	346,65	0,33	0,156	-1,8260	181,20
500	-1,3940	339,30	0,34	0,168	-1,8460	174,86
667	-1,4060	329,56	0,35	0,184	-1,8700	164,72
800	-1,4140	323,75	0,36	0,192	-1,8860	156,06
1000	-1,4260	316,86	0,37	0,212	-1,9020	145,50

4.4.3. ADP'nin DPP davranışının incelenmesi

ADP'nin ACN ve DMSO ortamında alınan DPP polarogramları Şekil 4.4.3.1.'de, pik potansiyeli (E_p) ve pik akımı (I_p) değerleri Çizelge 4.4.3.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.4.3.1. a) ACN'de $4,76 \times 10^{-4}$ M ADP'nin ve b) DMSO'da $9,09 \times 10^{-4}$ M ADP için alınan DPP polarogramları (DPP, çalışma elektrodu: DCE, referans elektrot: Ag/Ag^+ (ACN'de), karşıt elektrot: Pt, damla ömrü: 1 s, tarama arttırımı: 4 mV)

Çizelge 4.4.3.1. ADP'nin ACN ve DMSO ortamında pik potansiyeli (E_p) ve pik akımı (I_p) değerleri

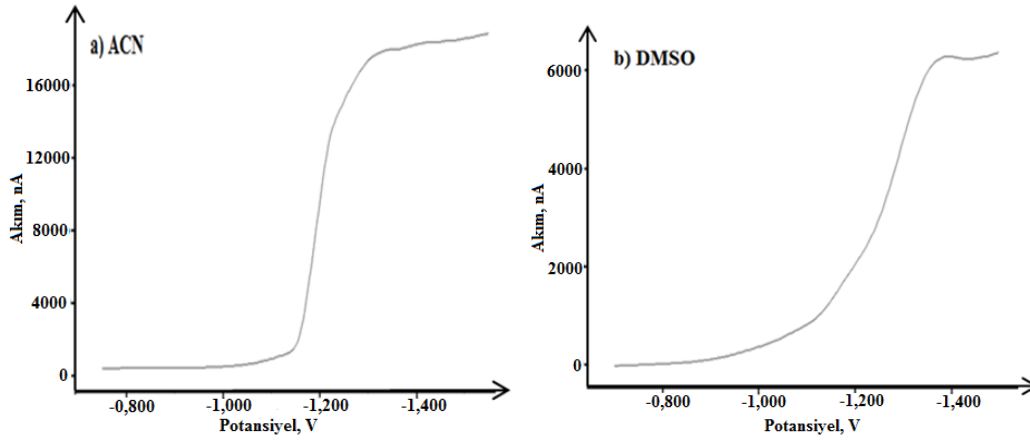
ACN		DMSO	
E_p (V)	I_p (nA)	E_p (V)	I_p (nA)
-1,1960	4658	(E_{p1}) -1,2920	(I_{p1}) 1867
		(E_{p2}) -1,6880	(I_{p2}) 621

4.4.4. ADP'nin DAP davranışının incelenmesi

ADP 'nin ACN ve DMSO ortamında alınan DAP polarogramları Şekil 4.4.4.1.'de, yarı-dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) ve difüzyon akımı (I_d) değerleri Çizelge 4.4.4.1.'de verilmiştir. Yarı dalga potansiyeli $E_{1/2}$ ve αn değerleri Heyrovský-Ilkovič denkleminde hesaplanmaktadır. Tersinir bir elektrot reaksiyonu için Heyrovský-Ilkovič denklemi eşitlik 4.1'de verilmiştir.

$$E = E_{1/2} - (RT/nF) \ln [I/(I_d - I)] \quad (4.1)$$

DAP polarogramlarından her bir potansiyele karşılık gelen akımın (I) değeri belirlenir. Daha sonra elde edilen bu değerler Heyrovský-Ilkovič denkleminde (eşitlik 4.1) yerine yazılarak $\log (I/(I_d - I))$ ye karşı çalışma elektrodu potansiyeli ($E_{\text{çe}}$) grafiği çizilir. Çizilen grafikte $\log (I/(I_d - I)) = 0$ olduğu durumda potansiyel ekseninin değeri $E_{1/2}$ 'ye, elde edilen doğrunun eğimi ise 25 °C' ta $-0,059/\alpha n$ 'e eşittir (Karaman, 2009).



Şekil 4.4.4.1. a) ACN’de $4,76 \times 10^{-4}$ M ADP’nin ve b) DMSO’da $9,09 \times 10^{-4}$ M ADP’nin DAP polarogramları (DAP, çalışma elektrodu: DCE, referans elektrot: Ag/Ag⁺ (ACN’de), karşıt elektrot: Pt, damla ömrü: 1 s, tarama arttırımı: 4 mV)

Çizelge 4.4.4.1. ADP’nin ACN ve DMSO ortamında yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$), difüzyon akımı (I_d) ve αn değerleri

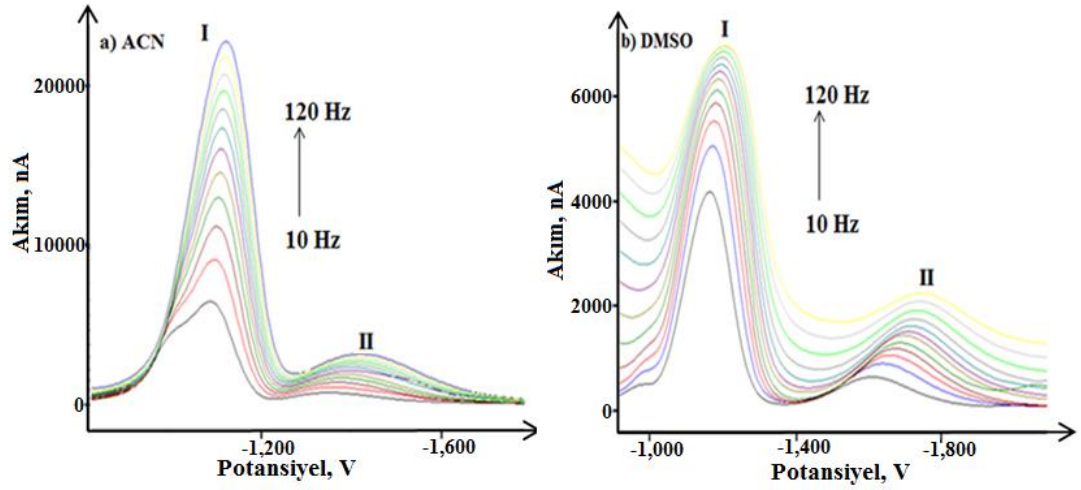
ACN			DMSO		
$E_{1/2} / V$	I_d / nA	αn	$E_{1/2} / V$	I_d / nA	αn
-1,2130	17220	1,07	-1,2311	6047	0,46

4.5. ADM’nin Susuz Ortamdaki Voltametrik ve Polarografik Davranışlarının İncelenmesi

ADM’nin susuz ortamdaki elektrokimyasal davranışını ve indirgenme mekanizmasını anlamak için ACN ve DMSO çözücülerini ile hazırlanan çözeltilerine KDV, DV, DPP ve DAP teknikleri uygulanmıştır.

4.5.1. ADM’nin KDV davranışının incelenmesi

ADM’nin ACN ve DMSO içerisinde farklı frekanslarda (10-120 Hz) alınan KDV voltamogramları Şekil 4.5.1.1’de gösterilmiştir. ADP’nin ACN ve DMSO içerisinde farklı frekanslarda (10-120 Hz) elde edilen pik potansiyeli (E_p) ve pik akımı (I_p) değerleri Çizelge 4.5.1.1 ve Çizelge 4.5.1.2’de verilmiştir. Frekans (f) ile pik akımı (I_p) ve pik potansiyeli (E_p)’nin değişimi sırasıyla Şekil 4.5.1.2 ve Şekil 4.5.1.3’de sunulmuştur.



Şekil 4.5.1.1. a) ACN’de $4,76 \times 10^{-4}$ M ADM’nin ve b) DMSO’da $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM’nin farklı frekanslarda (10-120 Hz) alınan KDV voltamogramları (çalışma elektrodu: ACDE, referans elektrot: $\text{Ag}/\text{Ag}^+_{(\text{ACN'de})}$, karşıt elektrot: Pt, tarama arttırımı: 4 mV)

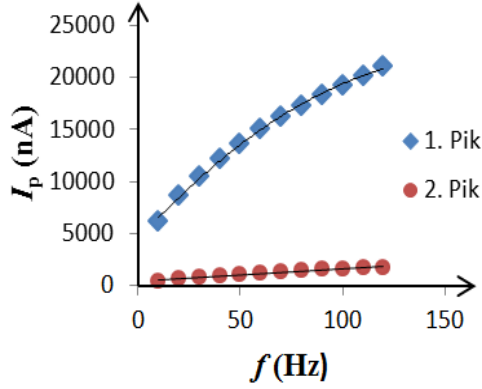
Çizelge 4.5.1.1. $4,76 \times 10^{-4}$ M ADM’nin ACN içerisinde farklı frekanslarda (10-120 Hz) elde edilen pik potansiyeli (E_p) ve pik akımı (I_p) değerleri

	1. Pik		2. Pik			1. Pik		2. Pik	
f (Hz)	E_{p1} (V)	I_{p1} (nA)	E_{p2} (V)	I_{p2} (nA)	f (Hz)	E_{p1} (V)	I_{p1} (nA)	E_{p2} (V)	I_{p2} (nA)
10	-1,084	6153	-1,3560	468	70	-1,1120	16190	-1,4160	1326
20	-1,096	8605	-1,3720	655	80	-1,1160	17300	-1,4160	1426
30	-1,100	10550	-1,3800	830	90	-1,1160	18340	-1,4240	1528
40	-1,1040	12200	-1,3920	989	100	-1,1200	19240	-1,4240	1589
50	-1,1080	13660	-1,3960	1111	110	-1,1200	20180	-1,4280	1672
60	-1,1120	15020	-1,4160	1222	120	-1,1200	21100	-1,4360	1736

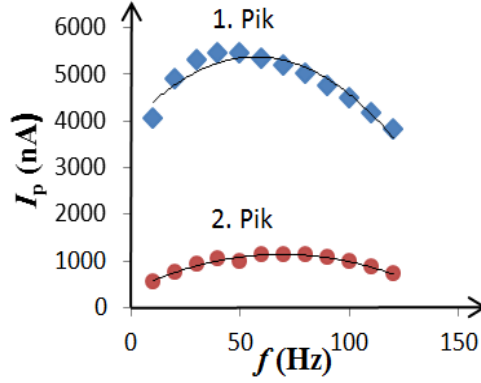
Çizelge 4.5.1.2. $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM'nin DMSO içerisinde farklı frekanslarda (10-120 Hz) elde edilen pik potansiyeli (E_p) ve pik akımı (I_p) değerleri

1. Pik		2. Pik		1. Pik		2. Pik	
f (Hz)	E_p (V)	I_p (nA)	E_p (V)	I_p (nA)	f (Hz)	E_p (V)	I_p (nA)
10	-1,1680	4060	-1,6120	539	70	-1,2000	5194
20	-1,1760	4902	-1,6440	767	80	-1,2040	5008
30	-1,1800	5301	-1,7080	1180	90	-1,2120	4760
40	-1,1840	5446	-1,6720	1043	100	-1,2200	4486
50	-1,1880	5445	-1,6880	997	110	-1,2240	4177
60	-1,1960	5336	-1,6960	1145	120	-1,2200	3823

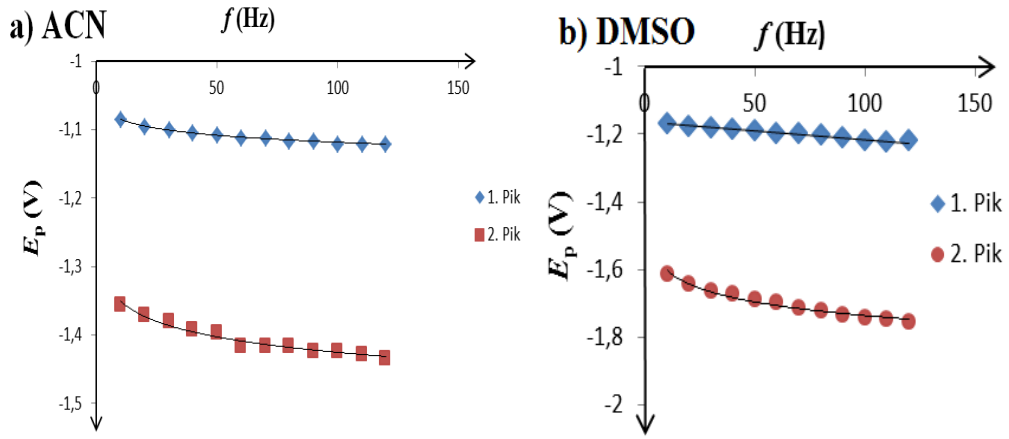
a) ACN



b) DMSO



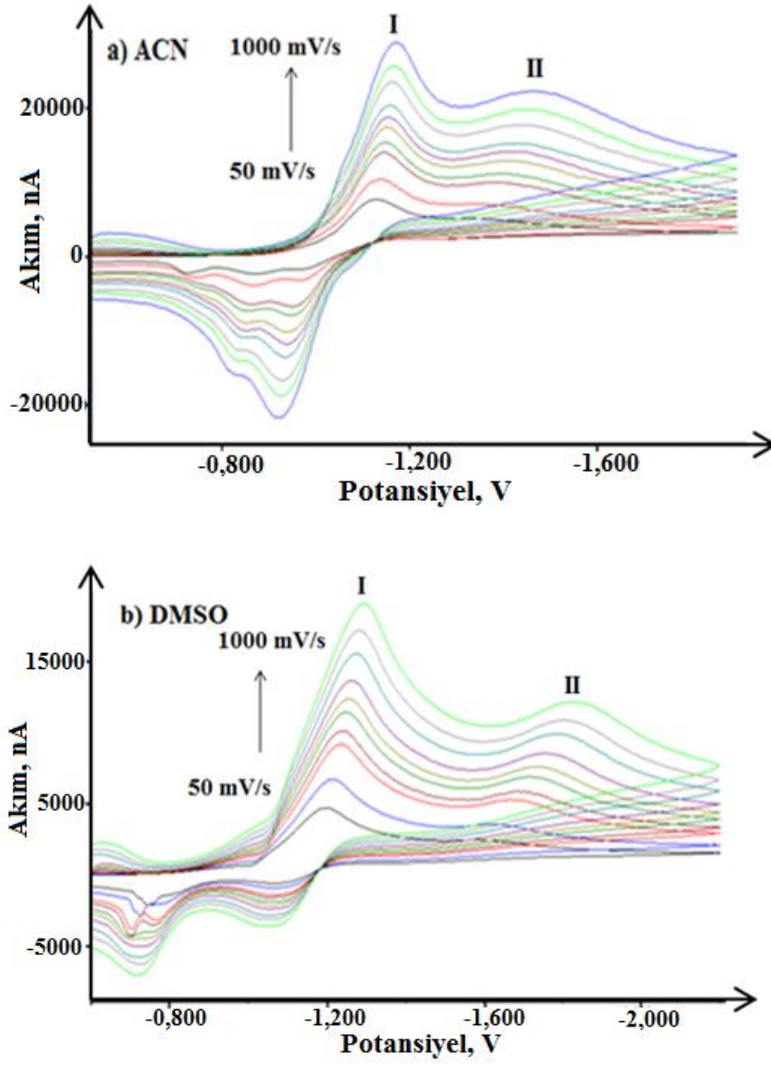
Şekil 4.5.1.2. ADM' nin a) ACN ve b) DMSO ortamında I_p - f çizimleri



Şekil 4.5.1.3. ADM' nin a) ACN ve b) DMSO ortamında E_p - f çizimleri

4.5.2. ADM'nin DV davranışının incelenmesi

ADM'nin ACN ve DMSO ortamında farklı potansiyel tarama hızlarında (50-1000 mV/s) alınan DV voltamogramları Şekil 4.5.2.1.'de gösterilmiştir. ACN ve DMSO ortamında farklı tarama hızlarında elde edilen bazı veriler ise Çizelge 4.5.2.1 ve Çizelge 4.5.2.2' de verilmiştir. Potansiyel tarama hızına (v) karşı pik potansiyeli (E_p) ve pik akımının tarama hızının kareköküne oranının ($I_p/v^{1/2}$) değişimleri ise sırasıyla Şekil 4.5.2.2 ve Şekil 4.5.2.3'de verilmiştir.



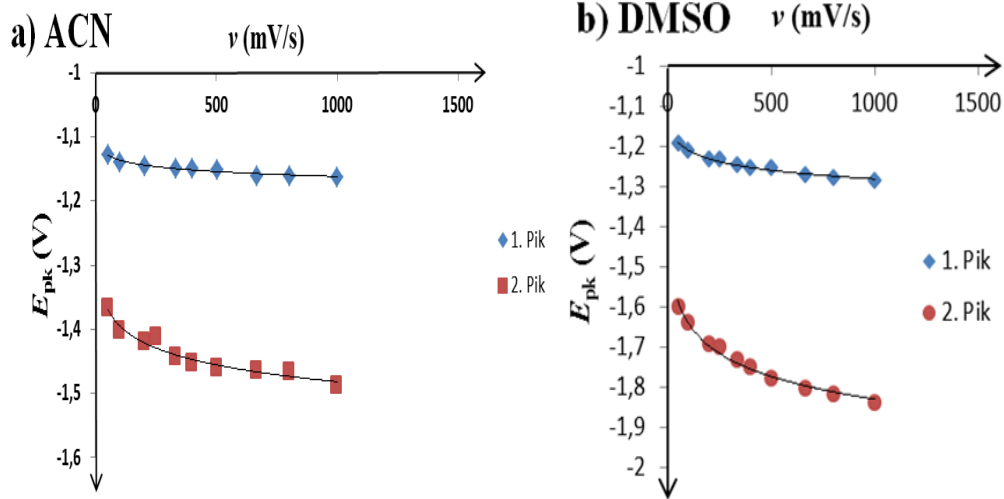
Şekil 4.5.2.1. a) ACN’de $4,76 \times 10^{-4}$ M ADM’nin ve b) DMSO’da $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM’nin farklı potansiyel tarama hızlarında (50-1000 mV/s) alınan DV voltamogramları (DV, çalışma elektrodu: ACDE, referans elektrot: Ag/Ag^+ (ACN’de), karşıt elektrot: Pt)

Çizelge 4.5.2.1. ACN ortamında $4,76 \times 10^{-4}$ M ADM için DV verileri

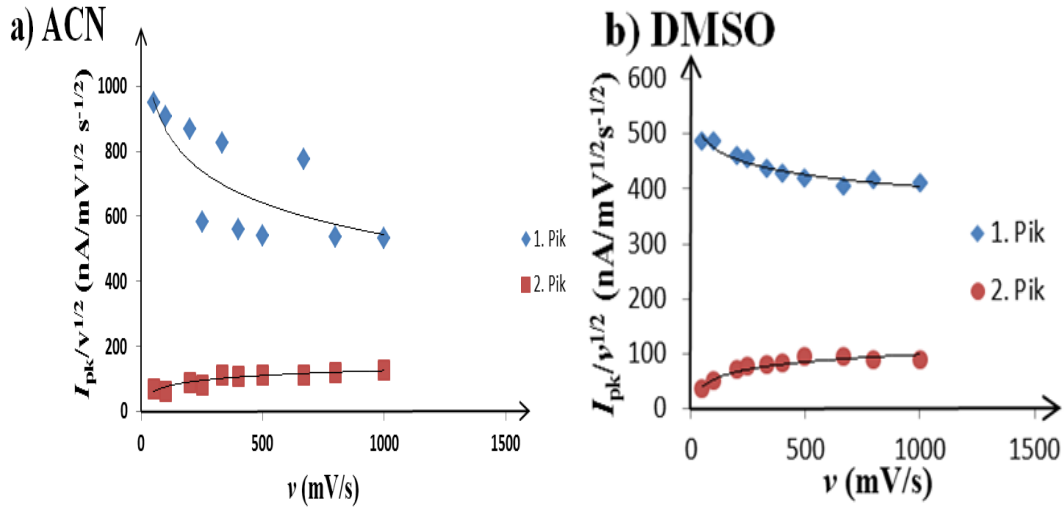
	1. Pik				2. Pik	
Tarama Hızı (mVs⁻¹)	E_{pk1} / V	$I_{pk1}/v^{1/2}$ (nA·mV^{-1/2}·s^{1/2})	ΔE_{p1}	I_{pa}/I_{pk}	E_{pk2}/V	$I_{pk2}/v^{1/2}$ (nA·mV^{-1/2}·s^{1/2})
50	-1,1280	946,53	0,140	0,157	-1,3668	73,14
100	-1,1400	906,90	0,160	0,164	-1,4040	63,59
200	-1,1440	868,33	0,180	0,300	-1,4200	91,92
250	-1,1480	582,30	0,184	0,476	-1,4120	83,35
333	-1,1480	828,02	0,192	0,380	-1,4440	111,19
400	-1,1480	557,50	0,200	0,630	-1,4520	109,35
500	-1,1520	539,34	0,212	0,738	-1,4600	113,19
667	-1,1600	775,37	0,228	0,880	-1,4640	114,70
800	-1,1600	537,05	0,228	1,290	-1,4680	121,09
1000	-1,1640	535,37	0,240	1,330	-1,4880	129,37

Çizelge 4.5.2.2. DMSO ortamında $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM için DV verileri

	1. Pik				2. Pik	
Tarama Hızı (mVs⁻¹)	$E_{pk} (V)$	$I_{pk}/v^{1/2}$ (nA·mV^{-1/2}·s^{1/2})	$\Delta E_p (V)$	I_{pa}/I_{pk}	$E_{pk} (V)$	$I_{pk}/v^{1/2}$ (nA·mV^{-1/2}·s^{1/2})
50	-1,1920	485,92	0,096	0,22	-1,6000	35,79
100	-1,2120	486,70	0,112	0,23	-1,6400	50,29
200	-1,2320	459,76	0,128	0,25	-1,6920	69,13
250	-1,2320	454,67	0,132	0,25	-1,7000	75,20
333	-1,2440	437,14	0,148	0,27	-1,7320	78,91
400	-1,2520	427,50	0,156	0,28	-1,7480	82,00
500	-1,2560	418,10	0,164	0,28	-1,7760	87,43
667	-1,2700	406,87	0,180	0,29	-1,8020	92,15
800	-1,2780	416,49	0,188	0,28	-1,8180	89,20
1000	-1,2860	409,51	0,200	0,29	-1,8420	89,02



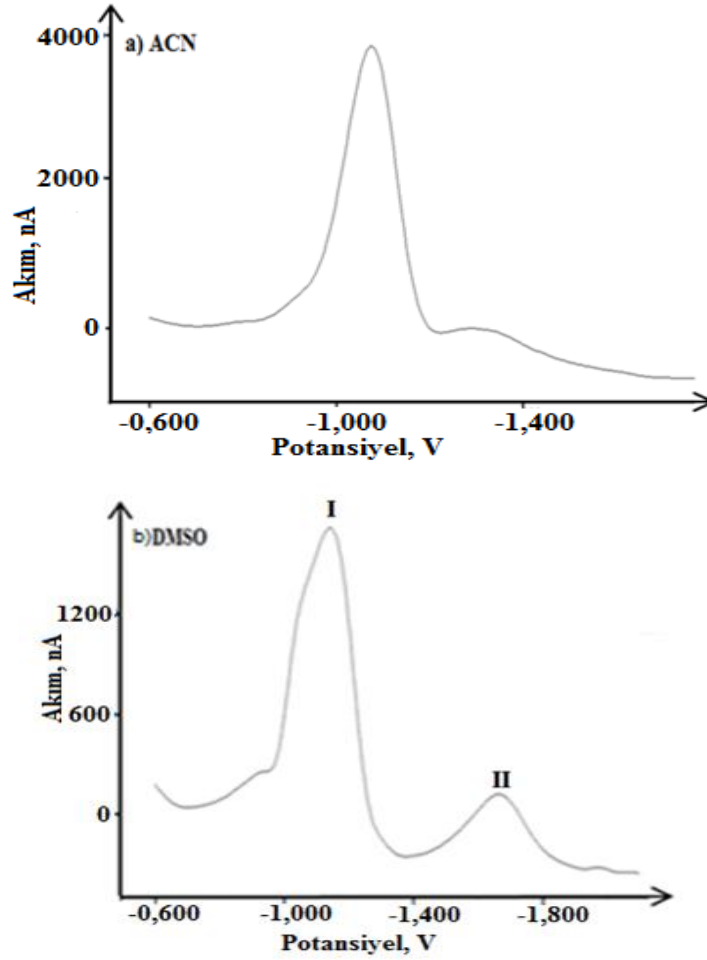
Şekil 4.5.2.2. a) ACN’de $4,76 \times 10^{-4}$ M ADM ve b) DMSO’da $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM için E_{pk} - v eğrileri



Şekil 4.5.2.3. ADM' nin a) ACN ve b) DMSO ortamında $I_{pk}/v^{1/2}$ - v eğrileri

4.5.3. ADM'nin DPP davranışının incelenmesi

ADM'nin ACN ve DMSO ortamında alınan DPP polarogramları Şekil 4.5.3.1.'de, pik potansiyeli (E_p) ve pik akımı (I_p) değerleri Çizelge 4.5.3.1.'de verilmiştir.



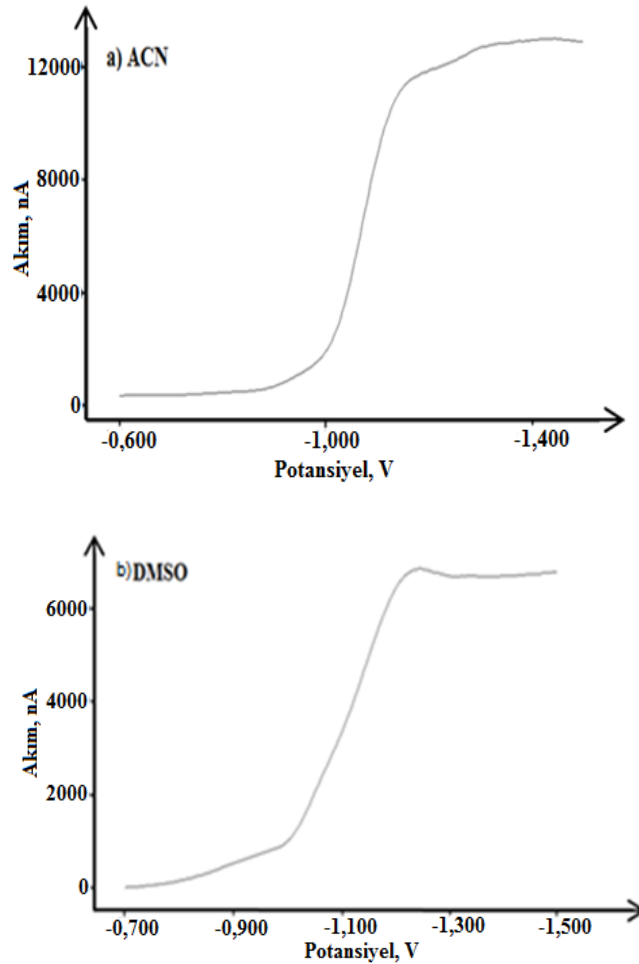
Şekil 4.5.3.1. a) ACN'de $4,76 \times 10^{-4}$ M ADM ve b) DMSO'da $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM için alınan DPP polarogramları (DPP, çalışma elektrodu: DCE, referans elektrot: Ag/Ag^+ (ACN'de), karşıt elektrot: Pt, damla ömrü: 1 s, tarama arttırımı: 4 mV)

Çizelge 4.5.3.1. ADM'nin ACN ve DMSO ortamında pik potansiyeli (E_p) ve pik akımı (I_p) değerleri

ACN		DMSO	
E_p (V)	I_p (nA)	E_p (V)	I_p (nA)
-1,0760	3824	(E_{p1}) -1,1440	(I_{p1}) 1870
		(E_{p2}) -1,6680	(I_{p2}) 412

4.5.4. ADM'nin DAP davranışının incelenmesi

ADM 'nin ACN ve DMSO ortamında alınan DAP polarogramları Şekil 4.5.4.1.'de, yarı-dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) ve difüzyon akımı (I_d) değerleri Çizelge 4.5.4.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.5.4.1. a) ACN'de $4,76 \times 10^{-4}$ M ADM ve b) DMSO'da $9,09 \times 10^{-4}$ M ADM için alınan doğru akım polarogramları (DAP, çalışma elektrodu: DCE, referans elektrot: Ag/Ag⁺ (ACN'de), karşıt elektrot: Pt, damla ömrü: 1 s, tarama arttırımı: 4 mV)

Çizelge 4.5.4.1. ADM'nin ACN ve DMSO ortamında yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$), difüzyon akımı (I_d) ve αn değerleri

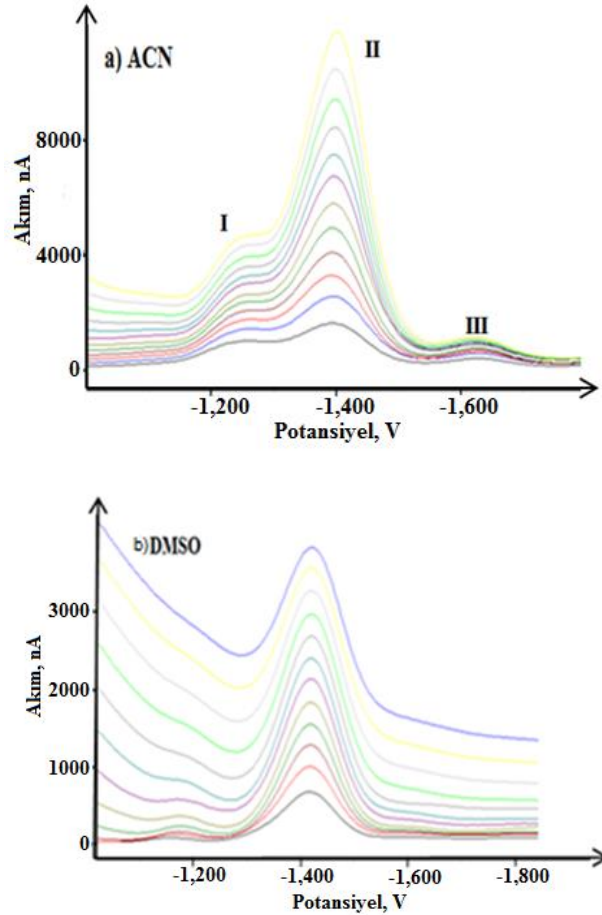
ACN			DMSO		
$E_{1/2} / V$	I_d / nA	αn	$E_{1/2} / V$	I_d / nA	αn
-1,0600	11296	0,75	-1,0957	6469	0,41

4.6. DPB'nin Susuz Ortamdaki Voltametrik ve Polarografik Davranışlarının İncelenmesi

DPB'nin susuz ortamdaki elektrokimyasal davranışını ve indirgenme mekanizmasını anlamak için ACN ve DMSO çözücülerini ile hazırlanan çözeltilerine KDV, DV, DPP ve DAP teknikleri uygulanmıştır.

4.6.1. DPB'nin KDV davranışının incelenmesi

DPB'nin ACN ve DMSO içerisinde farklı frekanslarda (10-120 Hz) alınan KDV voltamogramları Şekil 4.6.1.1.'de gösterilmiştir. DPB'nin ACN ve DMSO içerisinde farklı frekanslarda (10-120 Hz) elde edilen pik potansiyeli (E_p) ve pik akımı (I_p) değerleri sırasıyla Çizelge 4.6.1.1 ve 4.6.1.2' de verilmiştir. Pik akımının (I_p), frekans (f) ile değişimi Şekil 4.6.1.2'de verilmiştir.



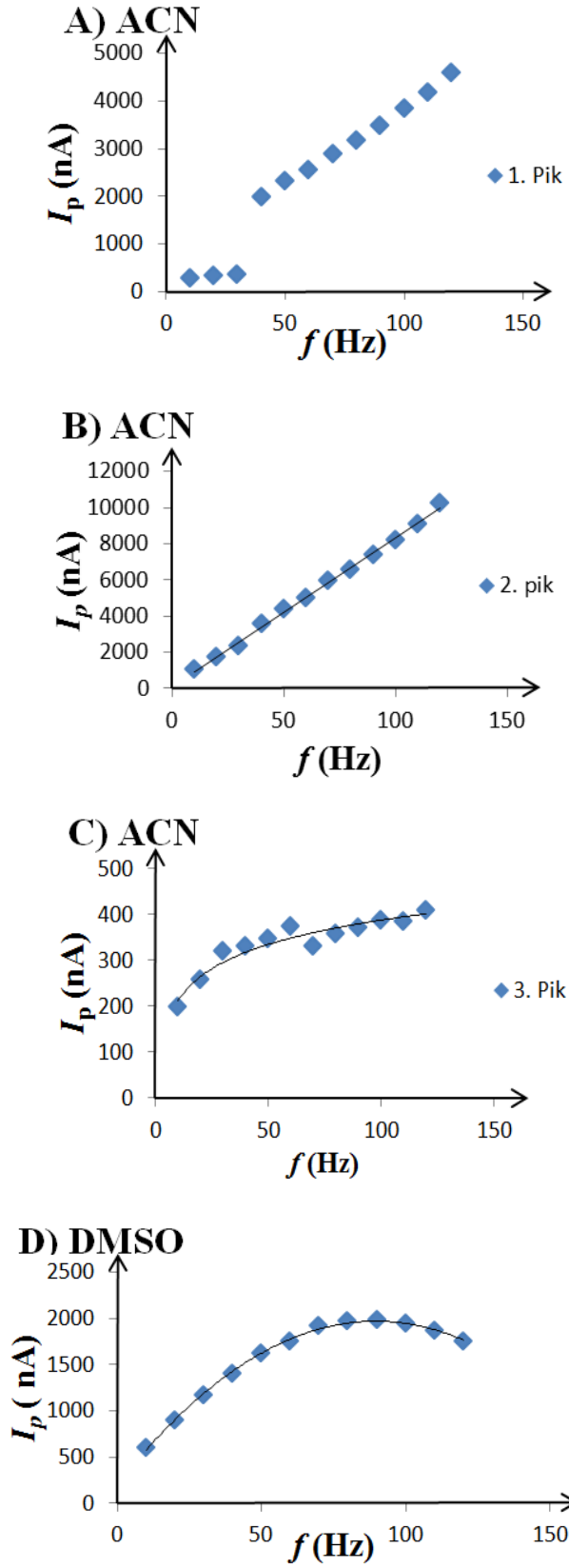
Şekil 4.6.1.1. a) ACN'de $7,41 \times 10^{-5}$ M DPB'nin ve b) DMSO'da $9,09 \times 10^{-5}$ M DPB'nin 10-120 Hz aralığında alınan KD voltamogramları (çalışma elektrodu: ACDE, referans elektrot: Ag/Ag^+ (ACN'de), karşıt elektrot: Pt, tarama arttırımı: 4 mV)

Çizelge 4.6.1.1. $7,41 \times 10^{-5}$ M DPB'nin ACN içerisinde 10-120 Hz aralığında elde edilen pik potansiyeli (E_p) ve pik akımı (I_p) değerleri

Frekans, f (Hz)	1. Pik		2. Pik		3. Pik	
	E_{p1} (V)	I_{p1} (nA)	E_{p2} (V)	I_{p2} (nA)	E_{p3} (V)	I_{p3} (nA)
10	-1,2340	271	-1,3980	1033	-1,6300	197
20	-1,2340	337	-1,3980	1739	-1,6340	257
30	-1,2380	369	-1,3980	2359	-1,6340	320
40	-1,2420	1993	-1,3940	3604	-1,6300	332
50	-1,2462	2311	-1,3940	4372	-1,6340	348
60	-1,2462	2563	-1,3980	5034	-1,6300	374
70	-1,2420	2880	-1,3980	5941	-1,6300	331
80	-1,2420	3184	-1,3980	6601	-1,6300	359
90	-1,2452	3486	-1,3980	7395	-1,6300	373
100	-1,2420	3844	-1,3980	8223	-1,6300	389
110	-1,2409	4189	-1,4020	9106	-1,6300	385
120	-1,2430	4595	-1,4020	10250	-1,6300	409

Çizelge 4.6.1.2. $9,09 \times 10^{-5}$ M DPB'nin DMSO içerisinde 10-120 Hz aralığında elde edilen pik potansiyeli (E_p) ve pik akımı (I_p) değerleri

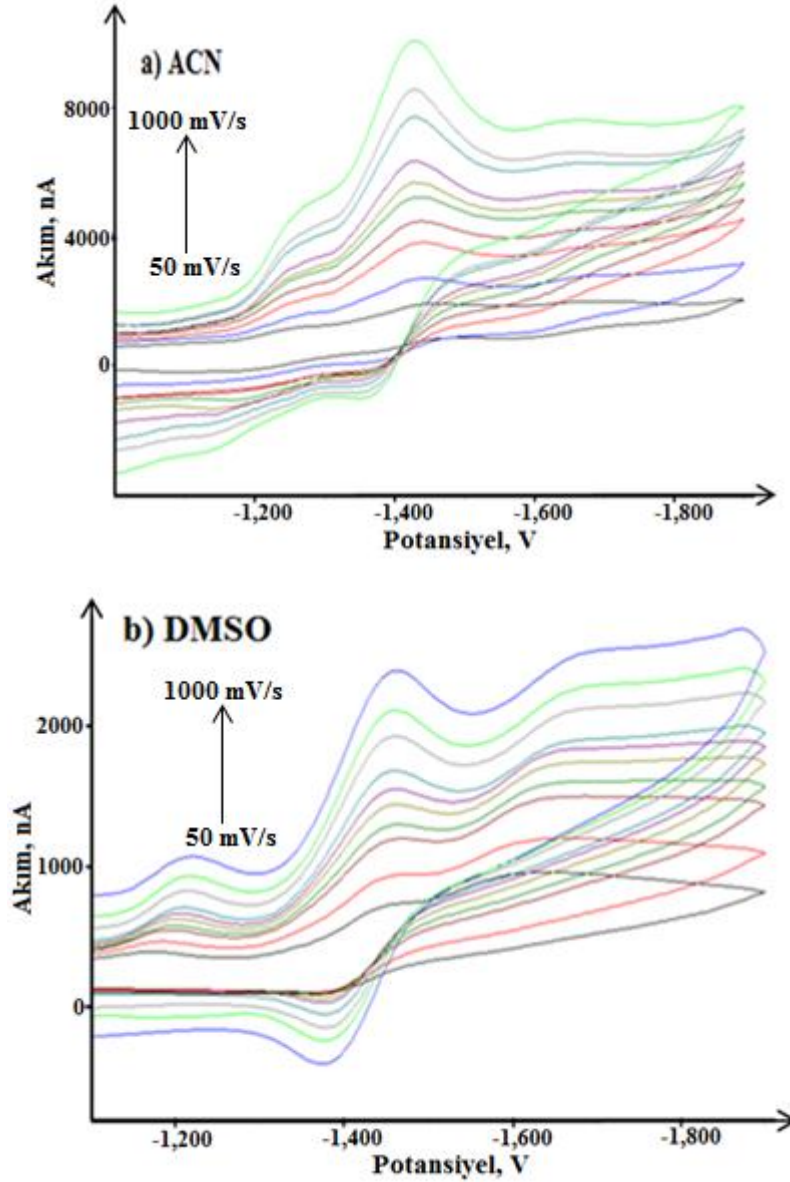
f / Hz	E_p (V)	I_p (nA)	f / Hz	E_p (V)	I_p (nA)
10	-1,4160	605	70	-1,4200	1915
20	-1,4200	894	80	-1,4200	1975
30	-1,4200	1175	90	-1,4240	1987
40	-1,4200	1408	100	-1,4240	1951
50	-1,4200	1620	110	-1,4200	1868
60	-1,4200	1747	120	-1,4240	1755



Şekil 4.6.1.2. DPB'nin A) ACN (1. Pik), B) ACN (2. Pik), C) ACN (3. Pik), D) DMSO ortamında I_p - f eğrileri

4.6.2. DPB'nin DV davranışının incelenmesi

DPB'nin ACN ve DMSO ortamında farklı potansiyel tarama hızlarında (50-1000 mV/s) alınan DV voltamogramları Şekil 4.6.2.1.'de gösterilmiştir. ACN ve DMSO ortamında elde edilen tersinirlik kriterleri Çizelge 4.6.2.1 ve 4.6.2.2 ' de verilmiştir.



Şekil 4.6.2.1. a) ACN'de $7,41 \times 10^{-5}$ M DPB ve b) DMSO'da $9,09 \times 10^{-5}$ M DPB için 50-1000 mV/s aralığında alınan DV voltamogramları (DV, çalışma elektrodu: ACDE, referans elektrot: Ag/Ag^+ (ACN'de), karşıt elektrot: Pt)

Çizelge 4.6.2.1. $7,41 \times 10^{-5}$ M DPB için ACN ortamında tersinirlik kriterleri

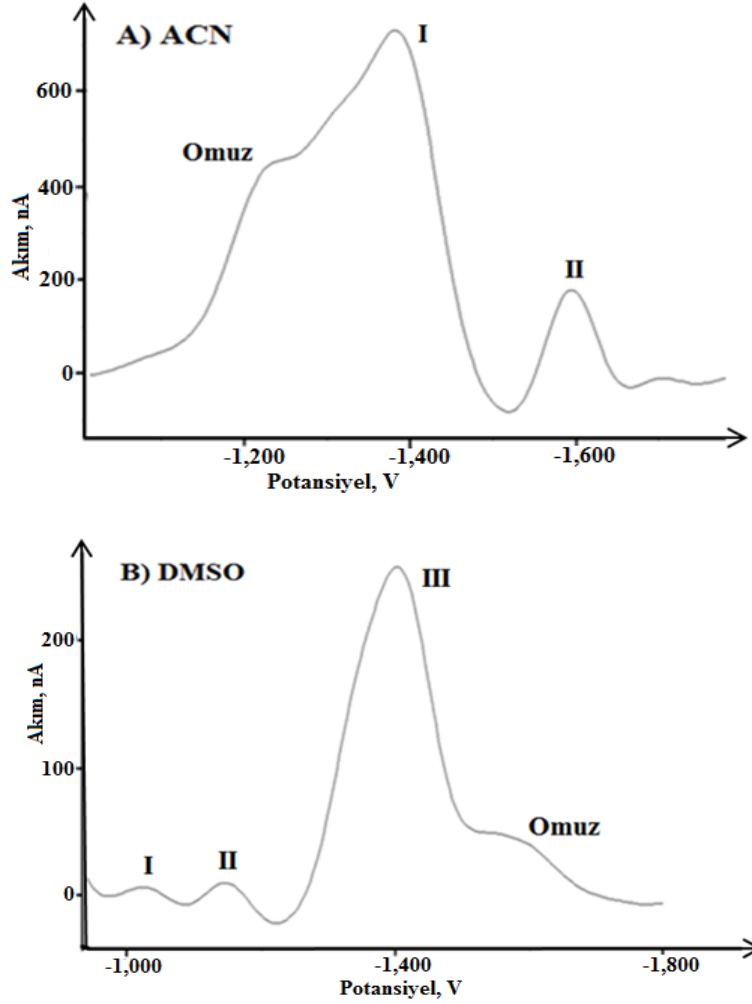
Tarama Hızı (mVs^{-1})	E_{pk} / V	$\Delta E_{\text{p}} / \text{V}$	$ I_{\text{pa}}/I_{\text{pk}} $
50	-1,4400	0,060	0,26
100	-1,4320	0,050	0,24
200	-1,4280	0,050	0,13
250	-1,4280	0,050	0,04
333	-1,4280	0,050	0,08
400	-1,4280	0,060	0,09
500	-1,4240	0,050	0,13
667	-1,4200	0,040	0,11
800	-1,4240	0,050	0,38
1000	-1,4240	0,050	0,39

Çizelge 4.6.2.2. $9,09 \times 10^{-5}$ M DPB için DMSO ortamında tersinirlik kriterleri

Tarama Hızı (mVs^{-1})	E_{pk} / V	$\Delta E_{\text{p}} / \text{V}$	$ I_{\text{pa}}/I_{\text{pk}} $
200	-1,4440	0,056	1,22
250	-1,4440	0,056	1,00
333	-1,4440	0,056	1,34
400	-1,4440	0,056	1,15
500	-1,4440	0,056	1,09
667	-1,4480	0,060	1,03
800	-1,4480	0,060	0,93
1000	-1,4520	0,068	0,99

4.6.3. DPB'nin DPP davranışının incelenmesi

DPB'nin ACN ve DMSO ortamında alınan DPP polarogramları Şekil 4.6.3.1.'de, pik potansiyeli (E_p) ve pik akımı (I_p) değerleri Çizelge 4.6.3.1.'de verilmiştir.



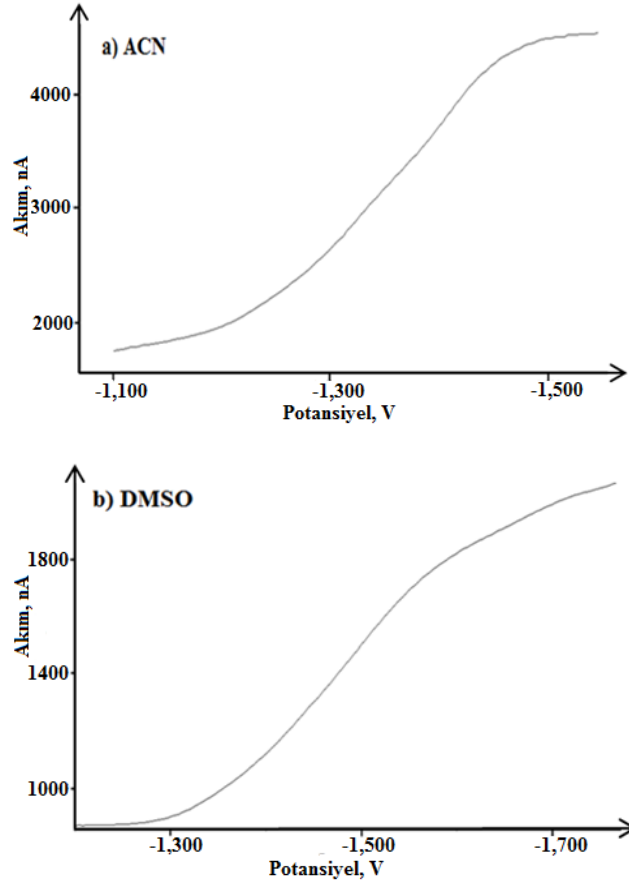
Şekil 4.6.3.1. a) ACN'de $7,41 \times 10^{-5}$ M DPB'nin ve b) DMSO'da $9,09 \times 10^{-5}$ M DPB'nin DPP polarogramları (DPP, çalışma elektrodu: DCE, referans elektrot: Ag/Ag^+ (ACN'de), karşıt elektrot: Pt, damla ömrü: 1 s, tarama arttırımı: 4 mV)

Çizelge 4.6.3.1. DPB'nin ACN ve DMSO ortamında pik potansiyeli (E_p) ve pik akımı (I_p) değerleri

ACN		DMSO	
E_p (V)	I_p (nA)	E_p (V)	I_p (nA)
(E_{p1}) -1,3840	(I_{p1}) 796	(E_{p1}) -1,0280	(I_{p1}) 10
(E_{p2}) -1,5920	(I_{p2}) 235	(E_{p2}) -1,1480	(I_{p2}) 24
		(E_{p3}) -1,4000	(I_{p3}) 278

4.6.4. DPB'nin DAP davranışının incelenmesi

DPB'nin ACN ve DMSO ortamında alınan DAP polarogramları Şekil 4.6.4.1.'de, yarı-dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) ve difüzyon akımı (I_d) değerleri Çizelge 4.6.4.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.6.4.1. a) ACN'de $7,41 \times 10^{-5}$ M DPB'nin ve b) DMSO'da $9,09 \times 10^{-5}$ M DPB'nin DAP polarogramları (DAP, çalışma elektrodu: DCE, referans elektrot: Ag/Ag^+ (ACN'de), karşıt elektrot: Pt, damla ömrü: 1 s, tarama arttırımı: 4 mV)

Çizelge 4.6.4.1. DPB'nin ACN ve DMSO ortamında yarı-dalga potansiyeli ($E_{1/2}$), difüzyon akımı (I_d) ve αn değerleri

ACN			DMSO		
$E_{1/2} / \text{V}$	I_d / nA	αn	$E_{1/2} / \text{V}$	I_d / nA	αn
-1,3429	2704	0,50	1,4959	1211	0,37

5. TARTIŞMA VE YORUM

Bu çalışmada, bir azo grubu içeren ADP, ADM ve DPB'nin sulu ve susuz ortamdaki voltametrik davranışları DV ve KDV teknikleriyle, polarografik davranışları DAP ve DPP teknikleriyle incelenmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıdaki başlıklar altında tartışılmıştır.

5.1. ADP'nin, Sulu Ortamdaki Voltametrik ve Polarografik Davranışlarının İncelenmesi

5.1.1. ADP'nin KDV çalışmaları

ADP'nin voltametrik davranışı B-R tamponu pH 2,0 – 12,0 aralığında KDV tekniği ile incelenmiştir. Bahsedilen pH aralığı içinde, Şekil 4.1.1.1.'den görüldüğü gibi ADP'nin KD voltamogramında iki tane indirgenme pikine rastlanmıştır. Elde edilen pik akım ve potansiyel değerleri Çizelge 4.1.1.1.'de verilmiştir.

5.1.1.1. ADP'nin 1. katodik sinyalinin voltametrik incelemesi

ADP'nin 1. katodik sinyaline ait pik akımı ve pik potansiyeli üzerine pH'nın etkisi incelenmiştir. Şekil 4.1.1.2 ve 4.1.1.3.'de sırasıyla pik potansiyeli ve pik akımının pH ile değişimleri görülmektedir. Şekil 4.1.1.3'de pik akımının pH'ya bağlı olduğu görülmekte olup, pH 2, 5 ve 11'de pik akımı için maksimum değerler elde edilmiştir. Diğer taraftan Şekil 4.1.1.2'de ise artan pH ile pik potansiyelinin daha negatif değerlere doğru kaydığı görülmüştür. Bu sonuç ADP'nin indirgenme reaksiyonunun hız belirleyen basamağında H^+ iyonlarının rol aldığını belirtmektedir (Ghoneim vd, 2007, Karaman, 2014, Biçer ve Arat, 2009).

Şekil 4.1.1.4'te görüldüğü gibi pik akımının da frekans ile değiştiği görülmektedir. Bazik pH'larda bu değişim doğrusal olmasına rağmen asidik pH'larda ise tamamen doğrusal bir bağıntı elde edilememiştir. Kare dalga voltametrisinde potansiyel tarama arttırımı volt olarak sabit kaldığında artan frekans ile potansiyel tarama hızı da artmaktadır. Bu nedenle artan frekans ile ADP'nin pik potansiyelinin negatif değerlere doğru gitmesi ADP'nin indirgenme reaksiyonunun tersinmez olduğunun bir işareti olarak düşünülebilir (Şekil 4.1.1.5) (Greef vd, 1990). İncelenen tüm pH aralığında I_p/f nin f ile değişim grafiği üstel olarak azalmaktadır (Şekil 4.1.1.6). Bu sonuç sadece katalitik parametre etkisini belirtmektedir (Smarzewska vd, 2014).

5.1.1.2. ADP'nin 2. katodik sinyalinin voltametrik incelemesi

ADP'nin 2. katodik sinyalinin 1. katodik pikine göre oldukça negatif potansiyelde gözlenmesi ve pik akımının temel indirgenme (1. pik) akımına göre oldukça küçük olması nedeniyle bu sinyalin ADP'nin elektrot prosesindeki bir ara ürünün indirgenmesine karşılık gelmediği düşünülebilir. Fakat bu pikin katalitik hidrojen dalgası olabileceği düşüncesi ile pH ve frekans etkileri incelenmiştir.

Şekil 4.1.2.1 ve Şekil 4.1.2.2'de ADP'ye ait 2. pikin akımı ve potansiyeli üzerine pH'nın etkisi görülmektedir. Bu verilere göre (Şekil 4.1.2.1) oldukça negatif değerlerde gözlenen bu pikin akımı pH'dan etkilenmekte olup pH 4, 9 ve 10'da maksimum değerlerine ulaşmıştır. Şekil 4.1.2.2'de görüldüğü gibi pH 3 ve 12'deki değerler hariç pH 4-11 gibi geniş bir pH aralığında pik potansiyelinde kayda değer bir değişme gözlenmemiştir.

Katalitik hidrojen indirgenmesinde artan pH ile (azalan H^+ iyonu derişimi nedeniyle) pik akımının genellikle azalması (Alvarez-Lueje vd, 2000) beklendiğinden Şekil 4.1.2.1'de böyle bir eğilim gözlenmemiştir.

Şekil 4.1.2.3'te görüldüğü gibi ADP'nin 2. pik potansiyelinin artan frekansla daha negatif değerlere kaydığı tesbit edilmiştir. Bununla birlikte Şekil 4.1.2.4'de frekans artışıyla pik akımının doğrusal olarak değiştiği gözlenmiştir.

Sonuç olarak bu ikinci pikin muhtemel bir adsorpsiyon olayından (Rezaei vd, 2011) kaynaklandığı düşünülmüştür.

5.1.2. ADP'nin DV çalışmaları

ADP'nin dönüşümlü voltamogramlarında (Şekil 4.1.3.1.) incelenilen potansiyel aralığı için artan pH ile pik potansiyeli negatif değerlere doğru giden katodik bir pik elde edilmiştir (Çizelge 4.1.3.1). Oldukça bazik pH değerinde (Şekil 4.1.3.1, pH: 11) ise anodik bir pik de görülmektedir. Katodik pik potansiyelinin pH ile değişimini gösteren (Şekil 4.1.3.2) doğrusal bir bağıntı elde edilmiştir. Buna göre ADP'nin ana katodik sinyaline karşılık gelen indirgenme reaksiyonunda H^+ iyonlarının etkili olduğu (Ghoneim vd, 2007) söylenebilir. Diğer taraftan, katodik pik akımının (I_{kp}) artan pH ile hemen hemen doğrusal olarak arttığı da gözlenmiştir (Şekil 4.1.3.3.).

ADP'nin Şekil 4.1.3.4.'deki dönüşümlü voltamogramlarında düşük tarama hızlarında bir tane katodik sinyali olmasına rağmen yüksek tarama hızlarında daha negatif potansiyelde ikinci bir pik veya omuz şeklinde bir dalga görülmektedir. Bu

yüzden yüksek tarama hızlarında indirgenme reaksiyonunun iki basamakta gerçekleştiği söylenebilir. Ayrıca, düşük tarama hızları için asidik ve nötrale yakın pH'larda tersinmez bir katodik sinyal gözlenirken, oldukça bazik pH'larda ($\text{pH} \geq 10$) tersinir bir katodik pik gözlenmiştir.

ADP'nin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarında daima gözlenen katodik sinyali için pik potansiyelinin (E_p) artan tarama hızıyla daha negatif değerlere ulaştığı gözlenmiştir (Şekil 4.1.3.5.). Bu durum aynı zamanda bu pikin pH'ya bağlı olarak tersinmez veya yarı-tersinir özellikte oluşunu da desteklemektedir. Çünkü tam tersinir bir sinyalin pik potansiyelinin tarama hızı ile değişmediği bilinmektedir (Greef vd, 1990).

Şekil 4.1.3.6'da ise pik akımının da tarama hızından etkilendiğini görülmektedir. Genel olarak artan tarama hızı ile pik akımın arttığı söylenebilir. Literatür araştırmaları göstermiştir ki, tersinmez sistemler için akım fonksiyonu ($I_{pk}/v^{1/2}$) tarama hızından (v) bağımsız olabilir. Halbuki pik potansiyeli (E_{pk}) artan tarama hızıyla daha negatif değerlere gitmektedir. Literatür sonuçları tersinmez sistemler için katodik pik potansiyelinin tarama hızı arttıkça negatif olarak değiştiğini ve akım fonksiyonunun ($I_{pk}/v^{1/2}$) tarama hızından bağımsız olabildiğini göstermiştir (La-Scalea vd, 1999). pH 4'de akım fonksiyonu üzerine tarama hızının küçük bir etkisi gözlenmektedir. Bu durum civa elektrot üzerinde ADP'nin zayıf tutunmasını belirtmektedir. Aynı zamanda da elektrot reaksiyonunun tersinmezliğini göstermektedir. Diğer pH değerlerinde (örneğin pH 8 ve 11'de) akım fonksiyonunun artan tarama hızıyla fark edilir derecede azaldığı bulunmuştur. Bu sonuca göre ADP'nin elektrot reaksiyonu tersinmez bir kimyasal reaksiyonla takip edilen bir yük transfer basamağından oluştuğu (EC_i mekanizması) söylenebilir (La-Scalea vd, 1999).

Yüksek tarama hızlarında farklı pH'larda daha negatif potansiyellerde yeni anodik ve katodik dalgalar görülmektedir. Muhtemelen bu durum incelenilen azo boyar maddesinin elektrot yüzeyinde tutunmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 4.1.3.4.). Hatta pH 4' te bu yeni anodik ve katodik pikler için $E_{pa}=E_{pk}$ olduğundan bu pH'daki adsorpsiyonun Langmuir izotermi ile tanımlanabileceği de söylenilebilir (Bond, 1980).

ADP'nin pH 10, 11 ve 12' de alınan voltamogramlarında anodik taramada yükseltgenmeye ait sinyalin gözlenmesi nedeniyle indirgenme reaksiyonunun tersinir karakterde olduğu düşünülmüştür. Bu nedenle bu pH'larda elektrot reaksiyonunun karakterini belirlemek için farklı tarama hızlarında katodik pik potansiyeli (E_{pk}), katodik ve anodik pik potansiyeli arasındaki fark (ΔE_p) değerleri belirlenerek Çizelge 4.1.3.2'de verilmiştir.

Literatürde tersinir reaksiyonların pik potansiyellerinin tarama hızıyla değişmediği ve ΔE_p değerinin 59/n mV olduğu bilinmesinin yanı sıra yarı-tersinir reaksiyonlar için pik potansiyelinin artan tarama hızıyla daha negatif değerlere kaydığı, ΔE_p değerinin de 59/n mV değerinden daha büyük olduğu ve artan tarama hızıyla arttığı da bilinmektedir. Çizelge 4.1.3.2'de pH 10 da ve pH 11'de tarama hızının 10 kat artışıyla pik potansiyellerinin sırasıyla 40 mV ve 24 mV kaydığı görülmektedir. Halbuki pH 12'de tarama hızının 10 kat artışına karşılık katodik pik potansiyeli ve katodik pik potansiyeli arasındaki farkın hemen hemen fark edilir ölçüde değişmediği söylenebilir. Bu sonuçlara göre pH 10 ve pH 11 de ADP'nin elektrot reaksiyonunun yarı-tersinir olduğu, pH 12'de ise tamamen tersinir karakterde olduğu söylenilebilir (Greef vd, 1990).

5.2. ADP'nin Polarografik Davranışının İncelenmesi

5.2.1. ADP'nin DPP çalışmaları

ADP'nin polarografik davranışları B-R tamponu pH 2,0 – 12,0 aralığında DPP tekniği ile de incelenmiştir. Bahsedilen pH aralığı içinde alınan ADP'nin örnek DPP polarogramları Şekil 4.1.4.1.'de verilmiştir. Şekil 4.1.4.1.'den görüldüğü gibi pH 2,0-12,0 aralığında bir tane indirgenme pikine rastlanmıştır. Çizelge 4.1.4.1 ile Şekil 4.1.4.2 ve 4.1.4.3.'de pik akımı ve pik potansiyelinin pH ile değişimi görülmektedir. Buradan pik akımının pH 11 hariç artan pH ile arttığı söylenebilir (Şekil 4.1.4.3). Diğer taraftan ise artan pH ile pik potansiyelinin daha negatif değerlere doğrusal olarak gittiği tespit edilmiştir (Şekil 4.1.4.2). Bu netice ADP'nin indirgenme reaksiyonunda hidrojen iyonlarının yer aldığını teyit etmektedir (Ghoneim vd, 2007).

5.2.2. ADP' nin DAP çalışmaları

ADP'nin DAP çalışmaları sonuçlarına göre söz konusu pH 2,0-11,0 aralığında bir indirgenme dalgası gözlenmiştir (Şekil 4.1.5.1). Bu indirgenme dalgasına ait yarı-dalga potansiyelinin artan pH ile negatif değerlere kaydığı belirlenmiş olup (Çizelge

4.1.5.1 ve Şekil 4.1.5.2) difüzyon akımının da pH ile değiştiği gözlenmiştir (Şekil 4.1.5.3). Elde edilen doğru akım polarogramlarındaki veriler kullanılarak $\log [I/(I_d - I)]$ 'ye karşı çizilen E grafiklerinin ($E = E_{1/2} - (0,059/an) \log [I/(I_d - I)]$) (Belgaied ve Trabelsi, 2002; Abd El Kader vd, 1985) eğiminden bulunan an değerleri Çizelge 5.2.2.1 'de verilmiştir.

Elektrot reaksiyon mekanizmasına eşlik eden proton sayısı, p , aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanabilir (Riley ve Watson, 1987; Meites, 1965):

$$d(E_{1/2}) / d(pH) = -(0,05915) p / an_\alpha \quad (5.1)$$

burada, α elektron transfer sabiti, n_α hız belirleyen basamakta aktarılan elektron ve $E_{1/2}$ yarı-dalga potansiyelidir. DAP'da yarı dalga potansiyelleri ($E_{1/2}$) her bir pH'da elde edilen sigmoidal DAP polarogramlarındaki değerlerle $\log I/I_d - I$ 'ya karşı potansiyel (E) grafiği çizilerek ve $E = E_{1/2} - (0,059/an) \log [I/(I_d - I)]$ bağıntısı yardımıyla $I = I_d/2$ olduğunda $E = E_{1/2}$ olarak belirlenmiştir.

$E_{1/2}$ 'nin pH'ya karşı grafiğinin eğiminden elde edilen (p/an) değerlerinden de yararlanılarak elektrot reaksiyonunun hız belirleyen basamağı için hesaplanmış hidrojen iyonu sayıları (p) da Çizelge 5.2.2.1'de verilmiştir. Çizelge 5.2.2.1'deki verilere göre ADP'nin elektrot reaksiyonunun hız belirleyen basamağındaki muhtemel elektron sayısının 2 ve H^+ iyonu sayısının yaklaşık 1 olduğu söylenebilir.

Çizelge 5.2.2.1. ADP'nin DAP polarogramından elde edilen an ve p değerleri

pH	an	α		p
		(n = 1 için)	(n = 2 için)	
2	1,17	*1,17	0,59	0,60
3	1,12	*1,12	0,56	0,58
4	1,14	*1,14	0,57	0,59
5	1,48	*1,48	0,74	0,77
6	1,34	*1,34	0,67	0,70
7	1,46	*1,46	0,73	0,76
8	1,55	*1,55	0,78	0,81
9	1,50	*1,50	0,75	0,78
10	1,44	*1,44	0,72	0,75
11	1,57	*1,57	0,79	0,82

*: Beklenmeyen yüksek değerler, α : elektron transfer katsayısı, n: elektron sayısı ve p: proton sayısı

Bununla birlikte ADP için yapılan voltametrik ve polarografik çalışmalarda pik ve yarı-dalga potansiyellerinin pH ile değişim grafiklerinin eğiminin birbirine yakın değerler verdiği de tespit edilmiştir (Çizelge 5.2.2.2).

Çizelge 5.2.2.2. ADP'nin farklı voltametrik ve polarografik tekniklerden elde edilen pik ve yarı-dalga potansiyellerinin pH ile değişim verileri

Teknik	Denklem	Doğrusal regresyon katsayısı (R^2)
KDV	$E_p(V) = -0,0282 \text{ pH} + 0,0181$	0,9891
DV	$E_p(V) = -0,0273 \text{ pH} + 0,1794$	0,9777
DPP	$E_p(V) = -0,0324 \text{ pH} + 0,2723$	0,9555
DAP	$E_{1/2}(V) = -0,0307 \text{ pH} + 0,2757$	0,9813

5.3. ADM'nin Voltametrik Davranışının İncelenmesi

5.3.1. ADM'nin KDV çalışmaları

ADM'nin farklı pH'larda alınan kare-dalga voltamogramlarında (Şekil 4.2.1.1, Çizelge 4.2.1.1) katodik elde edilen sinyalin hem potansiyel hem de akım değerinin pH'dan etkilendiği söylenebilir.

ADM için elde edilen Şekil 4.2.1.2 ve 4.2.1.3'deki grafiklere bakıldığında, pik akımının genel itibarıyla artan pH ile arttığı, pik potansiyelinin ise daha negatif değerlere kaydığı görülmektedir. Artan pH ile ortamdaki hidrojen iyonu konsantrasyonunun azalması nedeniyle ADM'nin indirgenme reaksiyonu zor olacağından (indirgenme için gerekli olan enerjinin artmasından dolayı) indirgenme pik potansiyeli daha katodik değerlere doğru kaymıştır (Çizelge 4.2.1.1.) (Riley ve Watson, 1987). Şekil 4.2.1.4 ve Şekil 4.2.1.6'da ADM'nin indirgenme pik potansiyeli üzerinde frekansın etkili olduğu ve pik potansiyelinin artan frekans ile daha negatif değerlere gittiği gözlenmiştir. Şekil 4.2.1.7.'deki grafiklere göre artan frekans ile belli bir frekans değerine kadar (pH 4 ve 11 için 40 Hz, pH 8 için 60 Hz) önce ADM'nin elektrot yüzeyinde adsorplandığı (artan pik akımından dolayı) ve daha sonra ise elektrot yüzeyinden desorbe olduğu (azalan pik akımından dolayı) söylenebilir. İncelenen tüm pH aralığında I_p/f 'nin f ile değişim grafiği üstel olarak azalmaktadır (Şekil 4.2.1.5). Bu sonuç sadece katalitik parametre etkisini belirtmektedir (Smarzewska vd, 2014).

5.3.2. ADM' nin DV çalışmaları

Farklı pH değerlerinde ADM'nin örnek olarak verilmiş dönüşümlü voltamogramlarında (Şekil 4.2.2.1) bir tane katodik indirgenme piki gözlenmiştir ve bu pik artan pH değeri ile daha negatif değerlere kaymıştır. Oldukça bazik ortamda (Şekil 4.2.2.1, pH: 11) anodik sinyalin gözlenmesi ise bu pH değerinde tersinir elektrot reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir.

ADM'nin farklı tarama hızlarında ($50-1000 \text{ mVs}^{-1}$) B-R tamponu pH 2-12 aralığında elde edilen dönüşümlü voltamogramlarından (Şekil 4.2.2.4) görüldüğü gibi asidik ve nötrale yakın pH değerlerinde tersinmez, bazik pH değerlerinde ise tersinir bir pik elde edilmiştir. Ayrıca nötrale yakın ve bazik pH değerlerinde artan tarama hızı ile ana indirgenme pikine göre biraz daha negatif potansiyelde ayrı bir pik veya omuz şeklinde yeni küçük katodik pik gözlenmiştir. Bu yeni küçük katodik pikler muhtemelen ADM'nin cıva elektrot yüzeyinde adsorpsiyonundan kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.2.2.2'de görüldüğü gibi ADM'nin pik potansiyeli (E_p) artan pH ile daha negatif değerlere doğru doğrusal olarak kaymıştır. Ayrıca pik akımı da artan pH ile değişmiştir (Şekil 4.2.2.3). pH 3' de pik akımı minimum değere sahip iken pH 11'de maksimum değere sahip olmuştur. ADM'nin pik potansiyelinin (E_p) potansiyel tarama hızı ile değiştiği belirlenmiştir (Şekil 4.2.2.5). Artan tarama hızına (v) karşılık pik potansiyelinin daha negatif değerlere doğru gittiği belirlenmiştir (Şekil 4.2.2.5). Diğer taraftan tarama hızının kareköküyle ($v^{1/2}$) pik akımının (I_p) doğrusal olarak değişmesi elektrot olayının difüzyon kontrollü olduğuna işaret etmektedir (Şekil 4.2.2.6). Pik akımı (I_p) tarama hızı (v) ile $I_p = Bv^x$ eşitliğine göre değişir (B sabit). Difüzyon kontrollü reaksiyonlar için $x = 0,5$ iken, tutunma kontrollü reaksiyonlar için $x = 1$ ' dir (Belgaied ve Trabelsi, 2002). ADM için çizilen $\log I_p - \log v$ grafiklerinin (Şekil 4.2.2.7) eğim değerleri (x) 0,5 değerine çok yakın olduğu için ADM'in indirgenme reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğu söylenebilir.

Bazik pH değerlerinde ($\text{pH} \geq 10$) ADM'nin esas indirgenme pikine karşılık gelen belirgin anodik pik gözlenmiştir (Şekil 4.2.2.4.). Bu pH değerlerinde elektrot reaksiyonunun anlaşılması için tarama hızı ile anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark (ΔE_p) üzerine bazı veriler elde edilmiştir (Çizelge 4.2.2.2). Çizelge 4.2.2.2'de bu redoks çiftine ait verilere göre artan tarama hızıyla pik potansiyelleri arasındaki farkın (ΔE_p) arttığı görülmektedir. Çizelge 4.2.2.2'de görüldüğü gibi pH

10 ve pH 11’de ADM’nin katodik pik potansiyelinin tarama hızının 8 kat artışıyla sırasıyla 12 ve 20 mV daha negatif değerlere kaydığı ve anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki farkın ise 16 mV kadar değiştiği belirlenmiştir. pH 10 ve pH 11’de katodik pik potansiyelinin artan tarama hızıyla daha negatif değerlere gitmesi ise indirgenme reaksiyonunun yarı-tersinir olduğunu belirtmektedir. Şekil 4.2.2.8’da görüldüğü gibi artan tarama hızı (v)’na karşılık $I_p/v^{1/2}$ ’nin değişim grafiğinde genellikle yaklaşık 400 mV/s tarama hızından sonra polinomial bir fonksiyon olarak azalma gözlenmektedir. DV’den elde edilen sonuçlara göre şöyle ki ($E_{pk}-v$), ($I_{pk}/v^{1/2}-v$) grafiklerindeki değişimlerden ve ayrıca artan tarama hızı ile pik potansiyelinin daha negatif değerlere kaymasından dolayı ADM’nin elektrot reaksiyonunun da EC mekanizmasına uyduğu anlaşılmıştır (Bond, 1980).

5.4. ADM’nin Polarografik Davranışının İncelenmesi

5.4.1. ADM’nin DPP çalışmaları

ADM’nin polarografik davranışları B-R tamponu pH 2,0 – 12,0 aralığında DPP tekniği ile incelenmiştir. Bahsedilen pH aralığı içinde alınan ADM’nin örnek DPP polarogramları Şekil 4.2.3.1.’de verilmiştir. Bu polarogramlarda bir indirgenme piki görülmüş (Şekil 4.2.3.1) ve ADM’nin esas indirgenme pikinin potansiyel ve akım değerlerinin pH ile değiştiği de gözlenmiştir (Şekil 4.2.3.2 ve 4.2.3.3). Pik akımı pH 2, 5 ve 10’da maksimum değerlere sahiptir (Şekil 4.2.3.3). Artan pH ile pik potansiyeli daha negatif değerlere kaymıştır (Çizelge 4.2.3.1 ve Şekil 4.2.3.2). Bu sonuç ADM’nin indirgenme reaksiyonuna hidrojen iyonlarının katıldığını işaret etmektedir (Ghoneim vd, 2007).

5.4.2. ADM’nin DAP çalışmaları

ADM’nin DA polarogramlarında pH 2 – 11 aralığında bir indirgenme dalgası gözlenmiştir (Şekil 4.2.4.1). ADM’nin başlıca indirgenme dalgasına ait yarı-dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) artan pH ile daha negatif değerler almış olup (Çizelge 4.2.4.1 ve Şekil 4.2.4.2) difüzyon akımı da pH ile değişmiştir (Çizelge 4.2.4.1. ve Şekil 4.2.4.3). Difüzyon akımı pH 3’ te bir maksimum vermiştir. Elde edilen doğru akım polarogramlarındaki veriler kullanılarak çizilen $\log [I/(I_d-I)]$ ’ye karşı E grafiklerinden bulunan $E_{1/2}$ değerleri Çizelge 4.2.4.1’de görülmektedir. Elektrot reaksiyon mekanizmasına eşlik eden proton sayısı, p , ise eşitlik (5.1) yardımıyla hesaplanmıştır. $E_{1/2}$ ’nin pH’ya karşı grafiğinin eğiminden elde edilen (p/an) değerlerinden de yararlanılarak elektrot reaksiyonunun hız belirleyen basamağı için

hesaplanmış hidrojen iyonu sayıları (p) da Çizelge 5.4.2.1’de verilmiştir. Çizelge 5.4.2.1’deki verilere göre ADM’nin elektrot reaksiyonunun hız belirleyen basamağında da tüketilen elektron sayısının 2 ve H^+ iyonu sayısının yaklaşık 1 olduğu söylenebilir.

Çizelge 5.4.2.1. ADM’nin B-R tamponu (pH 2 - 11)’nda alınan DAP polarogramlarından hesaplanmış αn ve p değerleri

pH	αn	α		p
		(n = 1 için)	(n = 2 için)	
2	0,72	0,72	0,36	0,29
3	0,83	0,83	0,42	0,33
4	1,03	*1,03	0,52	0,41
5	1,19	*1,19	0,60	0,47
6	1,40	*1,40	0,70	0,55
7	0,87	0,87	0,44	0,34
8	1,54	*1,54	0,77	0,61
9	0,78	0,78	0,39	0,31
10	1,49	*1,49	0,75	0,59
11	1,70	*1,70	0,85	0,67

*: Beklenmeyen yüksek değerler, α : elektron transfer katsayısı, n: elektron sayısı ve p: proton sayısı

Bununla birlikte ADM için yapılan voltametrik ve polarografik çalışmalarda pik ve yarı-dalga potansiyellerinin pH ile değişim grafiklerinin eğiminin birbirine yakın olduğu da tespit edilmiştir (Çizelge 5.4.2.2).

Çizelge 5.4.2.2. ADM’nin farklı tekniklerden elde edilen pik veya yarı-dalga potansiyellerinin pH ile değişimi

Teknik	Denklem	Doğrusal regresyon katsayısı (R^2)
KDV	$E_p (V) = - 0,0264 \text{ pH} + 0,2449$	0,9915
DV	$E_p (V) = - 0,0236 \text{ pH} + 0,1909$	0,9886
DPP	$E_p (V) = - 0,0270 \text{ pH} + 0,2680$	0,9745
DAP	$E_{1/2} (V) = - 0,0234 \text{ pH} + 0,2439$	0,8278

5.5. DPB’nin Voltametrik Davranışının İncelenmesi

5.5.1. DPB’nin KDV çalışmaları

DPB’ nin cıva elektrotta elektrokimyasal reaksiyon mekanizmasının aydınlatılması için önce KDV çalışmaları gerçekleştirilmiştir. DPB’nin B-R tamponunda pH 2-5 aralığında alınan kare dalga voltamogramlarında tek bir indirgenme piki vardır (Şekil

4.3.1.2). pH 6-12 aralığında alınan kare dalga voltamogramlarında ise iki indirgenme piki görülmektedir (Şekil 4.3.1.2). Bu kare dalga piklerine pH ve frekansın etkisi incelenmiştir. Şekil 4.3.1.1’de esas indirgenme pikinin pik potansiyelinin 10 Hz’de artan pH ile daha negatif değerlere doğru kaydığı görülmektedir.

Şekil 4.3.1.3 ve Şekil 4.3.1.4.’de ise 20 Hz’lik frekansta DPB’nin pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimi görülmektedir. KDV ile elde edilen sonuçlara (Şekil 4.3.1.4) göre DPB’nin esas indirgenme pikine (I) ait akım değeri pH 2-12 aralığında genel olarak artan pH ile artmaktadır. Diğer indirgenme pikinin (II) akımı ise pH 6-10 aralığında artarken pH 10’dan sonra azalmaktadır (Şekil 4.3.1.4.). Dolayısı ile indirgenme reaksiyonu akım değerleri pH’ya bağlıdır. Şekil 4.3.1.3’de görüldüğü gibi pik potansiyelleri destek elektrolitin pH’sına bağlıdır. DPB’nin pik potansiyeli değerlerinin pH 2-12 aralığında artan pH ile orantılı biçimde negatif değerlere kaydığı gözlenmiştir. DPB’nin pH 2-12 aralığında, indirgenme piklerine ait potansiyel değerlerinin pH’ya bağlılığı bu maddenin indirgenme işleminde hidrojen iyonlarının rol aldığını açıkça göstermektedir (Heyrovský ve Kůta, 1966; Perrin, 1969; Meites, 1965; Menek vd, 2004). pH arttıkça pik potansiyeli değerlerinin daha negatif potansiyellere doğru kayması (Şekil 4.3.1.3, Çizelge 4.3.1.1) aşağıdaki gibi doğrusal bir ilişkiyi göstermektedir:

$$E_p (V) = -0,0431 \text{ pH} - 0,0915 \quad R^2 = 0,9916 \quad (\text{pH 2-12 aralığında}) \quad (5.2)$$

Eşitlik (5.2) DPB’nin esas indirgenmesine ait (I. pik) elektrot reaksiyonu mekanizmasına protonun eşlik ettiğini göstermektedir. Elektrot reaksiyon mekanizmasına eşlik eden proton sayısı p Eşitlik 5.1’de $E_{1/2}$ yerine E_p ’nin alınmasıyla hesaplanabilir.

10 Hz’lik frekansta pH 3’de -0,1960 V’da, pH 5’te -0,3040 V’da tek bir indirgenme piki görülürken pH 7’de -0,3900 V ve -1,4580 V’da, pH 9’da ise -0,4720 V ve -1,5520 V’da iki indirgenme piki görülmüştür (Şekil 4.3.1.1, Çizelge 4.3.1.2). Şekil 4.3.1.5’te görüldüğü gibi artan frekansla (f) pik potansiyellerinin (E_p) daha negatif değerlere kaydığı görülmüştür. Şekil 4.3.1.6’da ise artan frekans (f) ile I_p/f oranının logaritmik olarak azaldığı belirlenmiştir.

ADP ve ADM’den farklı olarak, DPB benzen halkasına bağlı nitro grubu içermektedir. Nitro grubu bileşiklerin indirgenme potansiyelinin azo grubu bileşiklerin indirgenme potansiyeli aralığına düştüğü bilinmektedir. Bu nedenle DPB

maddesinin 1. katodik pikinin hem azo grubu hem de nitro grubunun beraberce indirgenmesine karşılık geldiği söylenilebilir (Perrin, 1969).

pH 6 ve sonrasında oldukça negatif potansiyelde görülen II. pik ise N-alkil piridinyum katyonunun indirgenmesinden kaynaklanabilir. Çünkü DPB'nin ikinci indirgenme piki için gözlenen pik potansiyeli değerleri (-1,428 V ile -1,622 V arasında) örneğin nitrobenzen için literatürde bazik ortamlarda rapor edilmiş ikinci indirgenme dalgasına ait yarı-dalga potansiyelinden (pH 9,1 için -1,05 V, pH 14,0 için -0,95 V (Rifi ve Covitz, 1974)) bile daha negatif potansiyellerdedir.

5.5.2. DPB'nin DV çalışmaları

B-R tamponunda pH: 2–12 aralığında alınan CV voltamogramlarında, DPB'nin katodik taramasında iki indirgenme piki gözlenirken anodik taramada herhangi bir yükseltgenme pikine rastlanılmamıştır (Şekil 4.3.2.1). Bu sonuç, DPB' nin elektrot mekanizmasının tersinmez olduğunu göstermektedir. Şekil 4.3.2.2.'den görüldüğü gibi artan pH değeri ile indirgenme pik potansiyelleri daha negatif değerlere doğru kaymıştır. Bu sonuçlar DPB'nin indirgenme reaksiyonunun pH'ya bağlı olduğuna delildir. DPB'nin 1. pikinin indirgenmesine ait pik potansiyelinin pH ile değişim grafiği (Şekil 4.3.2.2) pH: 2-12 aralığında doğrusallık göstermiştir. Bu durum 1. pikin pH: 2-12 aralığındaki elektrot reaksiyonunun aynı p/α değerini içerdiğini belirtmektedir. 2. pik ise eğimleri farklı olan iki doğrusal kısım sergilemektedir. I. doğrusal kısım pH: 2-6 aralığında iken, 2. doğrusal kısım pH: 6-12 aralığında görülmektedir. Eğim değerlerindeki farklılık ise p/α değerlerinin bu doğrusal kısımlarda farklı olduğunu göstermektedir. Şekil 4.3.2.3' de I_p -pH grafiğinde ise 1. katodik pik için pH 10'a kadar akım değerleri hızla artmakta, pH10-12 aralığında ise artış yavaşlamaktadır. 2. pik için akım değerinde en belirgin değişimler pH 6-12 aralığında tespit edilmiştir. pH: 6-9 aralığında pik akımında hızlı bir artış ve pH: 9-12 aralığında ise artan pH ile pik akımında azalma belirlenmiştir. Şekil 4.3.2.4'de ise artan potansiyel tarama hızı ile her iki indirgenme pikinin akım değerinin arttığı gözlenmiştir. Farklı pH değerlerinde DPB'nin 1. pik akımının logaritması ($\log I_p$)' nin tarama hızının logaritması ($\log v$) ile orantılı olarak değiştiği belirlenmiştir (Şekil 4.3.2.7). İlgili doğrunun eğim değerinin 0,5' den büyük olması (Şekil 4.3.2.7) 1.pike ait elektrot reaksiyon mekanizmasının adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Yola ve Özaltın, 2011).

1. katodik pikin potansiyeli ile potansiyel tarama hızı arasındaki ilişki (E_p-v) pH 2-12 aralığında incelenmiştir (Şekil 4.3.2.5). Bu pH aralığında tarama hızı arttırıldıkça 1. indirgenme pikine ait potansiyelin daha negatif değerlere kaydığı gözlenmiştir (Şekil 4.3.2.5). Bu davranış reaksiyonun tersinmezliğini göstermektedir (Bond, 1980; Çetinkaya, 2008). 1. katodik pik için akım fonksiyonunun ($I/v^{1/2}$) tarama hızıyla (v) değişimi grafikleri incelenen pH aralığında iki doğrusal kısım göstermektedir (Şekil 4.3.2.6.). Bu durum farklı tarama hızlarında gerçekleşen iki basamaklı indirgenme olayının gerçekleştiğini göstermektedir. $v = 0$ noktasına ekstrapole edilen doğruların kesim noktalarının birbirine oranının yaklaşık olarak 1:2 olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.3.2.4). Bu sonuç 1. katodik pik için toplam elektrot prosesindeki elektron sayısının birinci basamakta harcanan elektron sayısının 2 katı olduğunu ve her iki basamaktaki e^- sayılarının da birbirine eşit olması gerektiğini belirtmektedir (Kapetanovic vd, 2000).

5.6. DPB'nin Polarografik Davranışının İncelenmesi

5.6.1. DPB'nin DPP çalışmaları

DPB'in B-R tamponu pH: 2-12 aralığında alınan polarogramlarında tek bir katodik pik görülmüştür (Şekil 4.3.3.1). Pik potansiyeli artan pH ile birlikte daha negatif değerlere kaymıştır (Çizelge 4.3.3.1). pH'ya karşı pik potansiyeli değişim grafiği (Şekil 4.3.3.2) incelendiğinde, KDV, DV ve DAP tekniklerinde olduğu gibi, çalışılan tüm pH aralığında orantılı bir değişim gözlenmiştir. Pik akımları ise pH: 2-3 aralığında artmış pH: 4-5'de aniden azalmış pH: 6-10 aralığında tekrar artmış, pH: 11'de azalmış ve pH: 12'de yeniden artmıştır.

5.6.2. DPB'nin DAP çalışmaları

DPB'nin B-R tamponu pH: 2-12 aralığında alınan DAP polarogramlarında tek bir katodik dalga elde edilmiştir (Şekil 4.3.4.1). Bu katodik dalganın difüzyon akımı artan pH ile değişim göstermiştir. pH: 2-4 aralığında I_d değeri azalırken, pH: 4-12 aralığında (pH: 11 hariç) genel itibariyle bir artış göstermiştir. pH: 2-12 aralığında elde edilen katodik dalgalar; KDV ve DV'de elde edilen voltamogramlardaki pikler gibi artan pH değeriyle negatif potansiyellere kaymıştır. $E_{1/2}$ değeri artan pH ile birlikte daha eksi değerlere kaymıştır (Şekil 4.3.4.2). Çizilen $E_{1/2}$ ve pH grafiği incelendiğinde, KDV, DV ve DPP tekniklerinde olduğu gibi, bütün pH değerlerinde bu katodik indirgenme için orantılı bir değişim görülmüştür (Şekil 4.3.4.2). Bu

doğrusal eşitliklerin eğim değerleri birbirine oldukça yakın çıkmıştır (Çizelge 5.6.2.1.).

Çizelge 5.6.2.1. DPB'nin farklı voltametrik ve polarografik tekniklerden elde edilen pik ve yarı-dalga potansiyellerinin pH ile değişim verileri

Teknik	Denklem	Doğrusal regresyon katsayısı (R ²)
KDV	$E_p(V) = -0,0431 \text{ pH} - 0,0915$	0,9916
DV	$E_p(V) = -0,0445 \text{ pH} - 0,1358$	0,9900
DPP	$E_p(V) = -0,0456 \text{ pH} - 0,0611$	0,9908
DAP	$E_{1/2}(V) = -0,0478 \text{ pH} - 0,0188$	0,9911

DPB'nin B-R tamponunda alınan DAP polarogramlarından hesaplanmış α n ve p değerleri ise Çizelge 5.6.2.2.'de verilmiştir.

Çizelge 5.6.2.2. DPB'nin B-R tamponu (pH: 2-12)'nda alınan DAP polarogramlarından hesaplanmış α n ve p değerleri

pH	α n	α		p
		(n = 1 için)	(n = 2 için)	
2	1,03	*1,03	0,52	0,83
3	1,38	*1,38	0,69	1,11
4	1,30	*1,30	0,65	1,05
5	1,66	*1,66	0,83	1,34
6	1,57	*1,57	0,79	1,27
7	1,48	*1,48	0,74	1,20
8	1,50	*1,50	0,75	1,21
9	1,56	*1,56	0,78	1,26
10	1,74	*1,74	0,87	1,40
11	1,60	*1,60	0,80	1,29
12	1,76	*1,76	0,88	1,42

*: Beklenmeyen yüksek değerler, α : elektron transfer katsayısı, n: elektron sayısı ve p: proton sayısı

5.7. ADP'nin Susuz Ortamdaki Voltametrik ve Polarografik Davranışlarının İncelenmesi

KDV voltamogramlarından (Şekil 4.4.1.1) görüldüğü üzere ACN ortamında DMSO'ya göre ADP'nin daha kolay indirgendiği görülmektedir. ACN'de -1,2480 V'ta bir katodik pik, DMSO'da sırasıyla -1,3040 V ve -1,6840 V'ta iki katodik sinyal gözlenmiştir. Şekil 4.4.1.2'ye göre I_p - f grafiğinde, ACN ortamında frekans arttıkça I_p değeri logaritmik bir oranda doğrusal bir şekilde artmıştır. DMSO'da ise 60 Hz'lik frekansa kadar 1. ve 2. pikler güçlenmiş, 60 Hz'den sonra zayıflamıştır. Buna göre DMSO ortamında ADP'nin 60 Hz'lik frekansa kadar cıva elektrot yüzeyinde adsorbe olduğu ve 60 Hz'den daha yüksek frekanslarda ise desorbe olduğu söylenebilir. Şekil 4.4.1.3'te görüldüğü gibi ACN ve DMSO ortamlarında, frekans (f) artışı ile pik potansiyellerinin (E_p) daha negatif değerlere doğru kaydığı gözlenmiştir.

ADP'nin ACN ve DMSO'da I_p/f oranı artan frekans değeri ile logaritmik olarak azaldığı tespit edilmiştir (Şekil 4.4.1.4.). Bu sonuç ADP'nin elektrot reaksiyonlarının bu ortamlarda elektrokatalitik özellikte olduğunu göstermektedir (Smarzewska vd, 2014).

KDV'de olduğu gibi dönüşümlü voltamogramlarından da ADP'nin ACN ortamında daha kolay indirgendiği (DMSO'dakine göre daha pozitif indirgenme potansiyelinde) görülmektedir (Şekil 4.4.2.1.). İndirgenme potansiyellerindeki bu farklılığın kullanılan çözücülerin donör sayılarının farklılığından kaynaklandığı düşünülmüştür. Literatürde DMSO'nun donör etkisinin (29,8) ACN'nin donör etkisine (14,1) göre oldukça büyük olduğu rapor edilmiştir (Bodini vd, 1998, Sawyer vd, 1995). Ayrıca DMSO ve ACN'nin verici (donör) sayıları ise sırayla 0,77 ve 0,36'dır (Gosser, 1993). DMSO'nun donör sayısının (etkisinin) büyük olması nedeniyle bu ortamda ADP'nin elektron alarak indirgenmesi biraz engellenmiş olduğundan ACN ortamındaki durumuna göre daha negatif potansiyelde indirgenmesi beklenir.

DMSO ortamında katodik taramada daha negatif potansiyelde gözlenen ikinci pikin artan tarama hızı ile pik akımının arttığı ve daha belirgin hale geldiği gözlenmiştir. Tarama hızı ile pik akımının orantılı olduğu ve pik potansiyelinin negatif değerlere doğru kaydığı görülmüştür. ACN ortamında gözlenmeyen bu pikin ADP'nin DMSO ortamında cıva elektrot yüzeyindeki indirgenme reaksiyonu ürününün kuvvetlice adsorpsiyonundan kaynaklanan bir sinyal olduğu önerilmiştir

(Bond, 1980). ADP'nin ACN ve DMSO'daki esas indirgenme piklerine ait potansiyel değerlerinin artan tarama hızıyla negatif değerlere kaydığı (Çizelge 4.4.2.1 ve Çizelge 4.4.2.2) gözlenmiştir. Ayrıca DMSO ortamında anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki farkın 59/n mV'dan daha büyük olduğu, potansiyel farkının (ΔE_p) ve I_{pa}/I_{pk} oranının artan tarama hızı ile arttığı belirlenmiştir (Çizelge 4.4.2.2). ADP'nin ACN ortamında yüksek tarama hızlarında bile esas indirgenme sinyaline karşılık gelen (-1,2 V civarında) belirgin bir anodik sinyal gözlenmemiştir. Fakat esas indirgenme pikine göre oldukça negatif potansiyellerde, yüksek tarama hızlarında daha bariz anodik pikler gözlenmiştir. Bu pikler ADP'nin ACN'deki indirgenme ürününün bu ortamda bozunmasından veya adsorpsiyonundan kaynaklanabilir. DMSO ortamında da yüksek tarama ADP'nin esas yükseltgenmesinden kaynaklanan pike göre daha pozitif potansiyelde belirgin olarak gözlenen ikinci bir anodik pik (-1,0 V civarında) daha gözlenmiş olup bu pikin ise ADP'nin bu ortamdaki adsorpsiyonundan kaynaklandığı söylenebilir. Sonuç olarak ADP'nin ACN ortamında tersinmez olarak indirgendiği ve DMSO ortamında ise yarı-tersinir olarak indirgendiği söylenebilir. Çizelge 4.4.2.1'den görüldüğü gibi ACN ortamında ADP'nin akım fonksiyonu ($I_p/v^{1/2}$) artan tarama hızı ile artmaktadır. Bu durum zayıf bir adsorpsiyonun varlığını belirtmektedir (Laiju vd, 2010).

Çizelge 4.4.2.2'den görüldüğü gibi DMSO ortamında ADP'nin esas indirgenmesine (1. pik) ait $I_p/v^{1/2}$ değeri artan tarama hızı ile genel itibariyle azalmaktadır. Bu sonuç ADP'nin DMSO ortamında bir kimyasal reaksiyonu takip eden bir indirgenme reaksiyonunun beraberce gerçekleştiğini göstermektedir (Castilho vd, 2000). Bu ortamda 2. pike ait akım fonksiyonu değeri için artan tarama hızı ile önce bir artış sonra bir azalma gözlenmiştir.

Şekil 4.4.3.1'de görülen diferansiyel puls polarogramlarında ADP'nin tıpkı KDV ve DV voltamogramlarında olduğu gibi katodik taramada ACN'de tek bir katodik sinyal ve DMSO'da ise iki katodik sinyal elde edilmiştir. DMSO'daki ikinci pik yine benzer olarak birinci pike göre daha düşük akımda ve daha negatif potansiyeldedir (Çizelge 4.4.3.1). ADP'nin ACN ve DMSO ortamlarında alınan DAP polarogramlarında esas indirgenmesine karşılık gelen sigmoidal sinyaller elde edilmiştir. Bu indirgenme dalgalarna ait yarı-dalga potansiyelleri ise Çizelge 4.4.4.1'de görülmektedir. ADP'nin susuz ortamdaki DPP ve DAP polarogramlarındaki indirgenme sinyalleri karşılaştırıldığında çözücülerin donör

etkisinden dolayı ACN’de DMSO’dan daha kolay indirgendiği söylenebilir. Diğer taraftan ADP için sulu ve susuz ortamlardaki indirgenme potansiyelleri karşılaştırıldığında bu maddenin susuz ortamda daha negatif potansiyellerde indirgendiği görülmektedir. Bu durum susuz ortamlarda ADP’nin indirgenmesinin zorlaştığını belirtmektedir. Elde edilen tüm sonuçlara göre ADP’nin indirgenme reaksiyonu üzerine çözücü ortamının oldukça etkili olduğu belirlenmiştir.

5.8. ADM'nin Susuz Ortamdaki Voltametrik ve Polarografik Davranışlarının İncelenmesi

ADM’nin ACN ve DMSO’daki KDV voltamogramlarında iki katodik pik gözlenmiştir. Her iki ortamda da ikinci pikler birinci pike göre oldukça düşük akım değerlerine sahiptirler (Şekil 4.5.1.1.). Özellikle ACN’deki 2. pik 1. katodik pike göre önemsenmeyecek ölçüde zayıftır. Her iki ortamdaki 2. katodik sinyaller ve faradayik olmayan, ancak adsorpsiyondan kaynaklanan pikler olarak atıfta bulunulmuştur. Her iki ortamdaki her iki sinyale ait olan potansiyel ve akım değerleri uygulanan frekansla değişmiştir (Çizelge 4.5.1.1 ve Çizelge 4.5.1.2.). Şekil 4.5.1.2’deki I_p-f eğrilerine bakıldığında, ACN’de ADM’nin 1. ve 2. piklerine ait akımların frekansla doğrusal ve logaritmik olarak arttığı görülmektedir. Bu durum faradayik olan 1. katodik pikin de elektrot reaksiyonunda adsorpsiyon karakteri içerdiğini (adsorpsiyon kontrollü olduğunu) göstermektedir (Goyal vd, 2010).

Yüzey olayları ile karmaşık bu davranış DMSO ortamındaki I_p-f grafiklerinde daha iyi görülmektedir (Şekil 4.5.1.2). DMSO ortamında 50-60 Hz’lik frekansa kadar pik akımlarının arttığı ve daha yüksek frekanslarda azaldığı belirlenmiştir. Bu durum DMSO ortamında ADM’nin önce belli bir frekans değerine kadar (50-60 Hz) elektrot yüzeyine tutunduğunu ve daha yüksek frekanslarda ise elektrot yüzeyini terk ettiğini göstermektedir. Şekil 4.5.1.3’deki E_p-f değişimlerine bakıldığında ise artan frekans ile pik potansiyellerinin her iki ortamda da daha negatif değerlere gittiği gözlenmektedir. Potansiyel arttırımının sabit olduğu KDV ölçümlerinde, frekansın arttırılması aynı zamanda potansiyel tarama hızının artması anlamına da gelmektedir. Bu nedenle gözlenen davranış ACN ve DMSO ortamlarında ADM’nin elektrot reaksiyonunun tam tersinir olmadığını göstermektedir (Bond, 1980).

ADM'nin Şekil 4.5.2.1'deki dönüşümlü voltamogramlarında hem ACN'de hem de DMSO'da iki katodik pik gözlenmiştir. Her iki ortamdaki ikinci katodik pik artan tarama hızı ile biraz daha gözlenebilir hale gelmesine rağmen, yine de pik akımı birinci katodik pike göre küçüktür. Çizelge 4.5.2.1 ve Çizelge 4.5.2.2'deki veriler artan tarama hızı ile söz konusu bu katodik piklerin akımlarının arttığını ve pik potansiyellerinin ise daha negatif değerlere kaydığını belirtmektedir. KDV voltamogramlarında olduğu gibi bu ikinci katodik pikler faradayik olmayan ve tamamen adsorpsiyon karakterli pikler olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca Çizelge 4.5.2.2'de ikinci pike ait akım fonksiyonunun ($I_p/v^{1/2}$) artan tarama hızı ile artması da bunu desteklemektedir. ADM'nin ACN ve DMSO'daki birinci katodik pikleri ise maddenin indirgenmesine karşılık gelen faradayik pikler olup, Çizelge 4.5.2.1. ve 4.5.2.2'deki veriler akım fonksiyonu değerinin ($I_p/v^{1/2}$) artan tarama hızı ile azaldığını göstermektedir. Bu durum tersinmez bir kimyasal reaksiyonu takip eden bir elektrot reaksiyonuna (EC_i) işaret etmektedir (Smarzewska vd, 2014). Anodik taramada ise bu faradayik indirgenme reaksiyonuna karşılık gelen yükseltgenme pikleri görünse de pik potansiyelleri arasındaki farkın ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk}$) 59/n mV değerinden oldukça büyük olduğu (Çizelge 4.5.2.1 ve Çizelge 4.5.2.2) gözlenmiş olup bu potansiyel farklarının artan tarama hızı ile artmış olması elektrot reaksiyonunun yarı-tersinir olduğunu belirtmektedir. Ayrıca DMSO ortamında esas anodik pikten daha pozitif potansiyelde bir pik daha gözlenmiş olması, bu çözücü ortamında yükseltgenme ürününün elektrot yüzeyinde kuvvetlice adsorplanmasından kaynaklandığını da göstermektedir. ADM'nin ACN ve DMSO ortamlarındaki diferansiyel puls polarogramlarında da ana indirgenme reaksiyonlarına ait katodik piklerin haricinde daha negatif potansiyellerde adsorpsiyondan kaynaklanan ikinci katodik pikler de gözlenmiştir (Şekil 4.5.3.1.). Hatta ACN ortamında bu ikinci pik daha belirgindir. Benzer davranış ADM'nin bu ortamlardaki voltamogramlarında da gözlenmiştir. Diferansiyel puls polarogramlarındaki esas indirgenmeye ait (birinci katodik pik) pik potansiyelleri karşılaştırıldığında (Çizelge 4.5.3.1.) ise ACN ortamında daha kolay indirgendiği anlaşılmaktadır. Bu davranış muhtemelen bu çözücülerin donör sayıları ile ilişkilidir.

ADM'nin DAP polarogramlarında (Şekil 4.5.4.1) ise ACN ve DMSO ortamlarında esas indirgenme reaksiyonlarına ait sigmoidal (S-şekilli) sinyaller elde edilmiştir. Bu sinyallerin yarı-dalga potansiyelleri (Çizelge 4.5.4.1)

karşılaştırıldığında ACN’de indirgenme reaksiyonunun daha kolay gerçekleştiği (daha az negatif potansiyelde) tespit edilmiştir. Bu durum muhtemelen çözücülerin donör sayıları ile ilişkilidir (Bodini vd, 1998). Ayrıca α değeri ACN ve DMSO için sırasıyla 0,75 ve 0,41 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.5.4.1). Buna göre bu ortamlarda ADM’nin indirgenme reaksiyonundaki elektron sayısı (n) aynı olmak şartıyla, ACN’deki yük transfer katsayısının yani α değerinin daha büyük olduğu söylenebilir.

5.9. DPB’nin Susuz Ortamdaki Voltametrik ve Polarografik Davranışlarının İncelenmesi

Şekil 4.6.1.1.’deki KD voltamogramlarında DPB, DMSO’da -1,4200 V’ta tek bir katodik pik verirken; ACN’de sırasıyla -1,2340 V, -1,3980 V ve -1,6300 V’ta olmak üzere üç katodik pik vermiştir. I_p - f grafiğinde, Şekil 4.6.1.2’ye göre ACN’nin 2. pikine ait I_p değeri frekans arttıkça düzgün doğrusal bir artış göstermiştir. ACN’nin 1. ve 3. pikine ait I_p değerlerinin de frekans arttıkça sırasıyla doğrusal ve logaritmik artışların olduğu Şekil 4.6.1.2’de görülmektedir. Hatta 3. pikin I_p değeri yüksek frekanslarda bir plato bölgesi vermektedir. DMSO ortamında ise 80 Hz’e kadar frekansla pik akımı artmış, 80 Hz’den sonra azalmıştır. ACN ortamında I. pik omuz şeklinde ve III. pik ise oldukça yayvan şekilli olup pik akımları esas indirgenme pikine (II. pik) göre daha düşüktür. Bunlar (I. ve III. pikler) sırasıyla DPB’nin kendisinin ve elektrot reaksiyonu ürününün cıva elektrot üzerinde kuvvetlice adsorpsiyonundan kaynaklanan faradayik olmayan piklere atfedilmiştir. Ayrıca 2. pikin akım değerinin artan frekansla artması bu pike ait elektrot reaksiyonunda da adsorpsiyonun bir katkısının olduğu (adsorpsiyon kontrollü olduğu) belirlenmiştir. Diğer taraftan DMSO’da ise DPB’nin pik akımının belli bir frekans değerine kadar artan frekans ile artmış olması madde adsorpsiyonunun elektrot yüzeyinde artması, daha sonra yüksek frekanslarda akımının azalması ise elektrot yüzeyinden bu maddenin desorbe olması ile ilişkilendirilmiştir. DPB’nin ACN ve DMSO ortamlarındaki dönüşümlü voltamogramlarında katodik taramada temel indirgenme reaksiyonuna ait pikin yanı sıra daha negatif ve daha pozitif potansiyellerde olmak üzere faradayik olmayan, ancak sırasıyla maddenin (ön-pik) ve elektrot reaksiyonu ürününün (son-pik) cıva elektrot üzerinde kuvvetlice adsorpsiyonundan kaynaklanan iki ilave katodik pik daha gözlenmiştir (Şekil 4.6.2.1.). Her iki ortamda da esas indirgenme reaksiyonuna karşılık gelen ve anodik taramada pratik olarak gözlenen

bir yükseltgenme piki gözlenmiştir. Bu esas indirgenme reaksiyonuna tersinirlik kriterleri uygulandığında (Çizelge 4.6.2.1.) artan tarama hızı ile katodik pik potansiyellerinin pratik olarak hemen hemen değişmediği varsayılabilir ve bunun yanı sıra $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk}$ değerlerinin de ACN’de yaklaşık 50 mV ve DMSO’da ise yaklaşık 60 mV olduğu belirlenmiş olup tarama hızı ile bu değerlerin hemen hemen değişmediği söylenebilir. Öyleyse bu koşullarda indirgenme reaksiyonu tersinir karakterdedir. Buna göre hız belirleyen basamaktaki elektron sayısı ($\Delta E_p = 59/n$ mV eşitliğinden) yaklaşık 1 olmaktadır (Greef vd, 1990). DPP polarogramlarında (Şekil 4.6.3.1) DPB’nin esas indirgenme reaksiyonunun yanı sıra omuz veya pik şeklinde adsorpsiyondan kaynaklanan pikler gözlenmiştir. Ayrıca esas indirgenme piklerinin potansiyelleri karşılaştırıldığında (Çizelge 4.6.3.1) ise ACN ortamında DPB’nin daha kolay indirgendiği gözlenmiştir. DAP tekniğiyle de ACN ve DMSO ortamında DPB’nin polarografik davranışı incelenerek sigmoidal şeklinde esas indirgenme reaksiyonlarına ait dalgalar gözlenmiştir. ACN ve DMSO ortamında (Çizelge 4.6.4.1) yarı-dalga potansiyelleri sırasıyla -1,3429 ve -1,4959 V’dur. Difüzyon akımı ise ACN ve DMSO ortamında sırasıyla 2704 ve 1211 nA’dır. ACN ortamında DPB hem daha kolay indirgenmektedir hem de difüzyon akımı daha büyüktür. ACN için α_n değeri 0,5 ve DMSO için ise 0,37 olarak bulunmuştur.

5.10. ADP, ADM ve DPB’nin Sulu Ortamdaki İndirgenme Reaksiyonlarına ait α_n ve n Değerlerinin Belirlenmesi

İncelenen maddelerin sulu ortamda (B-R tamponu pH: 2-12) esas indirgenmelerine ait α_n değerleri KDV ve DV yöntemleri kullanılarak elde edilen verilerden iki farklı şekilde bulunmuştur:

- 1) Kare dalga voltamogramında net pik akımının yarı yüksekliğindeki pik genişliği ‘Yarı-pik genişliği ($W_{1/2}$)’ olarak tanımlanır.

Tersinir sistemler için;

$$W_{1/2} \text{ (mV)} = 90,6 / n \quad (5.3)$$

Tersinmez sistemler için;

$$W_{1/2} \text{ (mV)} = 62,4 / \alpha n \quad (5.4)$$

olarak verilmektedir (O'Dea vd, 1993).

‘Yarı-pik genişliği ($W_{1/2}$)’ teorisi kullanılarak aktarılan elektron sayısı (n) hesaplanmıştır. Bilindiği gibi tersinmez sistemlerde α değerleri 0,5’e yakın çıkmalıdır (Adrian, 1997). Elde edilen yarı pik genişliklerinden αn değerleri hesaplanarak α ’nın 0,5’e yakın olduğu durumda aktarılan elektron sayısı (n) 2 olarak bulunmuştur (Çizelge 5.10.1, Çizelge 5.10.2 ve Çizelge 5.10.3).

Çizelge 5.10.1. ADP’nin KDV yönteminde yarı-pik genişliği teorisi kullanılarak farklı pH değerlerinde hesaplanan α değerleri

pH	$W_{1/2}$ (mV)	α ($n = 1$ için)	α ($n = 2$ için)
2,0	78	0,80	0,40
3,0	64	0,98	0,49
4,0	96	0,65	0,33
5,0	82	0,76	0,38
6,0	66	0,95	0,48
7,0	60	*1,04	0,52
8,0	56	*1,11	0,56
9,0	54	*1,16	0,58
10,0	40	*1,56	0,78
11,0	50	*1,25	0,63
12,0	50	*1,25	0,63

*: Beklenmeyen yüksek değerler

Çizelge 5.10.2. ADM'nin KDV yönteminde yarı-pik genişliği teorisi kullanılarak farklı pH değerlerinde hesaplanan α değerleri

pH	$W_{1/2}$ (mV)	α (n = 1 için)	α (n = 2 için)
2,0	70	0,89	0,45
3,0	70	0,89	0,45
4,0	56	*1,11	0,56
5,0	56	*1,11	0,56
6,0	60	*1,04	0,52
7,0	54	*1,16	0,58
8,0	50	*1,25	0,63
9,0	60	*1,04	0,52
10,0	54	*1,16	0,58
11,0	58	*1,08	0,54
12,0	50	*1,25	0,63

*:Beklenmeyen yüksek değerler

Çizelge 5.10.3. DPB'nin KDV yönteminde yarı-pik genişliği teorisi kullanılarak farklı pH değerlerinde hesaplanan α değerleri

pH	$W_{1/2}$ (mV)	α (n = 1 için)	α (n = 2 için)
2,0	52	*1,20	0,60
3,0	60	*1,04	0,52
4,0	52	*1,20	0,60
5,0	46	*1,36	0,68
6,0	40	*1,56	0,78
7,0	40	*1,56	0,78
8,0	40	*1,56	0,78
9,0	40	*1,56	0,78
10,0	44	*1,42	0,71
11,0	64	0,98	0,49
12,0	44	*1,42	0,71

*:Beklenmeyen yüksek değerler

2) DV yönteminde tersinmez sistemler için geçerli olan ve Çizelge 2.14.2.2’de verilen

$$E_p - E_{p/2} = 48/\alpha_c n \alpha \text{ mV} \quad (5.5)$$

eşitliği kullanılarak α n değerleri hesaplanabilir.

Eşitlik (5.5) vasıtasıyla $E_p - E_{p/2}$ farklarından α n değerleri hesaplanarak α ’nın 0,5’e yakın olduğu durumda aktarılan elektron sayısı 2 olarak bulunmuştur (Çizelge 5.10.4, Çizelge 5.10.5 ve Çizelge 5.10.6).

Çizelge 5.10.4. ADP’nin DV yönteminde farklı pH değerlerinde ($E_p - E_{p/2}$)’den hesaplanan α değerleri (tarama hızı = 400 mV s⁻¹)

pH	α (n = 1 için)	α (n = 2 için)
2,0	0,60	0,30
3,0	0,67	0,34
4,0	0,67	0,34
5,0	0,80	0,40
6,0	0,89	0,45
7,0	0,75	0,38
8,0	0,71	0,36
9,0	0,77	0,39
10,0	0,63	0,32
11,0	0,73	0,37
12,0	0,32	0,36

Çizelge 5.10.5. ADM' nin DV yönteminde farklı pH değerlerinde ($E_p - E_{p/2}$)'den hesaplanan α değerleri (tarama hızı = 400 mV s⁻¹)

pH	α (n = 1 için)	α (n = 2 için)
2,0	0,57	0,29
3,0	*1,60	0,80
4,0	0,73	0,37
5,0	0,83	0,42
6,0	0,96	0,48
7,0	*1,14	0,57
8,0	*1,04	0,52
9,0	*1,20	0,60
10,0	*1,20	0,60
11,0	*1,33	0,67
12,0	*1,70	0,85

*:Beklenmeyen yüksek değerler

Çizelge 5.10.6. DPB'nin DV yönteminde farklı pH değerlerinde ($E_p - E_{p/2}$)'den hesaplanan α değerleri (tarama hızı = 400 mV s⁻¹)

pH	α (n = 1 için)	α (n = 2 için)
2,0	*1,33	0,67
3,0	*1,20	0,60
4,0	*1,00	0,50
5,0	*1,09	0,55
6,0	*1,09	0,55
7,0	*1,14	0,57
8,0	*1,14	0,57
9,0	*1,41	0,71
10,0	*1,71	0,86
11,0	*1,50	0,75
12,0	*1,50	0,75

*:Beklenmeyen yüksek değerler

Her iki yöntemden elde edilen bulgulara göre ADP, ADM ve DPB'nin indirgenmesi sırasında hız belirleyen basamakta aktarılan elektron sayısının 2 olduğu belirlenmiştir.

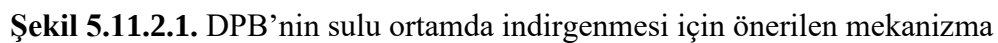
Ayrıca ADP ve ADM'nin polarografik ve voltametrik deney sonuçlarından (Bölüm 4.1 ve Bölüm 4.2) indirgenme reaksiyonunun genel olarak EC mekanizması ile gerçekleştiği ve hız belirleyen basamakta (yavaş basamak) indirgenme reaksiyonunun aslında $2e^-$, $1 H^+$ içerdiği (Bölüm 5.1-5.4) belirlenmiştir. Öyleyse ikinci bir protonun alınımının (C) ise hızla gerçekleşeceği de söylenebilir.

5.11.2. DPB'nin sulu ortamdaki reaksiyon mekanizması

DPB'nin voltametrik ve polarografik ölçümlerinde genellikle molekülün esas indirgenme reaksiyonuna ait bir katodik sinyal incelenilen tüm pH aralığında (pH: 2-12) gözlenmiştir (Bölüm 4.3.). Ancak molekülün kimyasal yapısına (Bölüm 1.3.) bakıldığında elektroaktif özelliğe sahip $-N=N-$ ve $-NO_2$ gruplarının olduğu ilk etapta göze çarpmaktadır. $-NO_2$ grubunun indirgenme potansiyeli aralığının $-N=N-$ grubunun indirgenme potansiyeli aralığı içinde olması (Perrin, 1969) sebebiyle bu esas indirgenmeye karşılık gelen katodik potansiyelde hem $-N=N-$ grubunun hemde $-NO_2$ grubunun beraberce indirgendikleri öne sürülebilir.

Ayrıca DPB'nin voltamogramlarında oldukça negatif potansiyelde gözlenen ve pik potansiyelinin pH'ya bağlı olduğu diğer bir katodik sinyal daha gözlenmiştir. Bu gözlenen katodik sinyalin molekülün yapısındaki $C-N^+$ grubundan kaynaklandığı düşünülmüştür. Çünkü literatürde $C-N^+$ grubu içeren pridinyum bileşiklerinin indirgenme yarı-dalga potansiyellerinin oldukça negatif potansiyellerde (örneğin dietil malonester piridiniumilid pH 9,4' de doymuş kalomel elektroduna karşı -1,50 V'ta ($E_{1/2}$) indirgenmektedir) olduğu bilinmektedir (Zuman, 1970). Dolayısıyla bu katodik sinyalin N-alkilpiridinyum iyonlarının indirgenmesinde belirtildiği üzere (Perrin, 1969) $2e^-$, H^+ katılımıyla gerçekleşeceği düşünülmüştür.

Mevcut verilere dayanarak DPB'nin sulu ortamdaki indirgenme reaksiyonu için Şekil 5.11.2.1'deki mekanizma önerilmiştir.

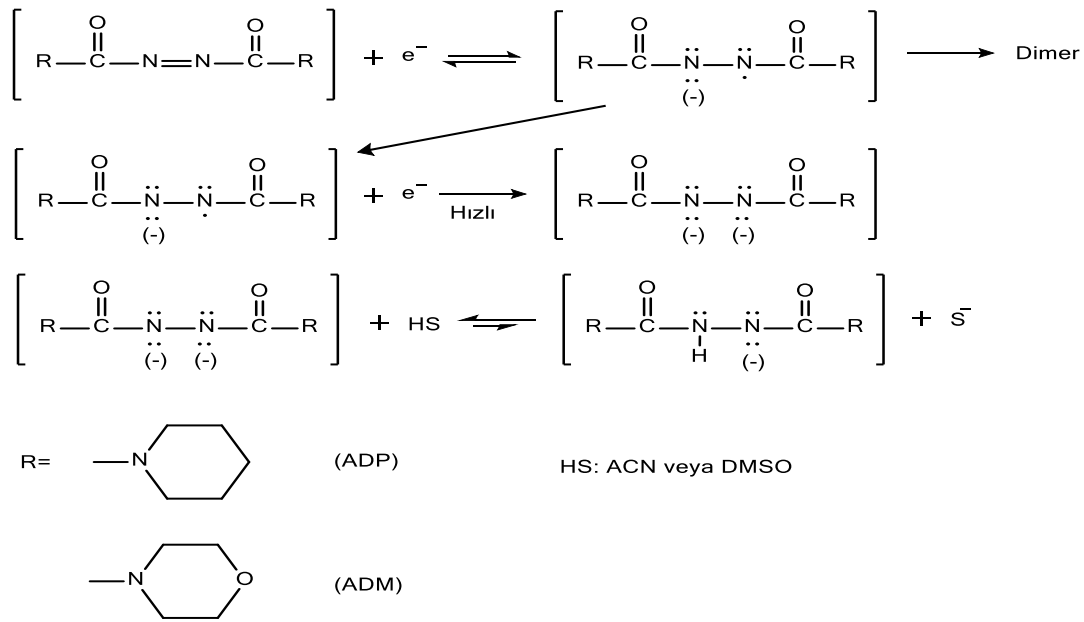


Şekil 5.11.2.1’den görüldüğü gibi elde edilen sonuçlarla uyumlu olmak üzere -NO₂ ve -N=N- gruplarının indirgenme reaksiyonu iki basamakta gerçekleşmektedir ve bu basamaklardaki elektron sayıları birbirine eşittir. Aynı zamanda birinci basamaktaki elektron sayısı toplam elektron sayısının yarısıdır. Ayrıca hız belirleyen basamaktaki proton sayısının yaklaşık 1 olduğu Çizelge 5.6.2.2’de görülmektedir.

5.12. ADM, ADP ve DPB’in Susuz Ortamda İndirgenme Reaksiyon Mekanizmaları

5.12.1. ADP ve ADM’nin susuz ortam indirgenme reaksiyon mekanizması

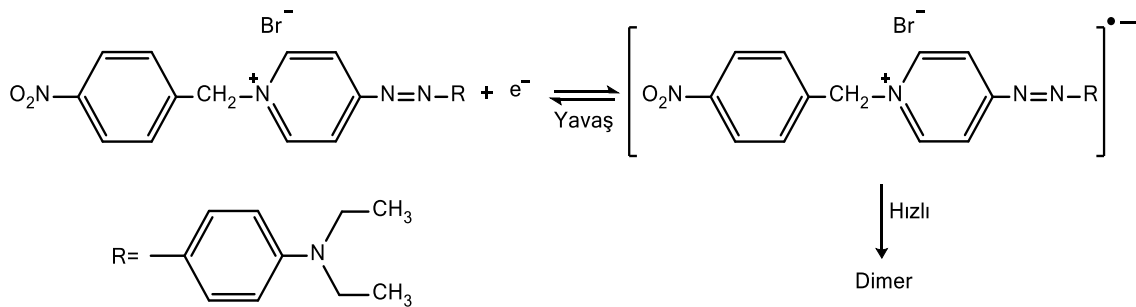
ADP ve ADM’nin susuz ortam çalışmaları sonucunda akım fonksiyonunun artan tarama hızı ile azalması (ADP’nin ACN’deki sonucu hariç), pik potansiyelinin artan tarama hızı ile negatif değerlere kayması, I_{pa}/I_{pk} oranının 1’den küçük olması ve artan tarama hızı ile artması sonuçları ADP ve ADM’nin susuz ortamdaki elektrot reaksiyonunun EC mekanizması ile gerçekleşebileceğini göstermektedir. DV voltamogramlarında yarı-tersinir özelliklerin gözlenmesi ve DAP polarogramlarında hesaplanan ön değerleri de göz önüne alındığında hız belirleyen basamakta $1e^-$ alınarak indirgenmenin gerçekleşeceği söylenebilir. Ayrıca azo bileşikleri için öne sürülmüş susuz ortamdaki indirgenme reaksiyon mekanizmaları da (Stradins ve Glezer, 1979; Barek vd, 1985) göz önünde bulundurularak ADP ve ADM için susuz ortam indirgenme olayı için aşağıdaki reaksiyon mekanizması önerilmiştir.



Şekil 5.12.1.1. ADP ve ADM'nin susuz ortamda indirgenmesi için önerilen mekanizma

5.12.2. DPB'nin susuz ortam indirgenme mekanizması

DPB'nin dönüşümlü voltametri çalışmalarında (Kısım 4.3.2.) pik potansiyeli değerinin artan tarama hızı ile genelde değişmediği kabul edildiğinden ve pik potansiyeli farkının ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk}$) yaklaşık olarak 50 - 60 mV arasında olması indirgenmenin tersinir özellikte olduğunu (Greef vd, 1990) göstermektedir. $\Delta E_p = 59/n$ mV eşitliğinden ve DAP polarogramlarından hesaplanan n değerlerine göre hız belirleyen basamaktaki elektron sayısı yaklaşık 1'dir. Bu bulgulara göre DPB'nin susuz ortamda indirgenmesi için aşağıdaki mekanizma önerilmiştir:



Şekil 5.12.2.1. DPB'nin susuz ortamda indirgenmesi için önerilen mekanizma

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada elektroaktif azo grubu içeren 1,1'-(Azodikarbonil)dipiperidin (ADP), Azodikarboksilik dimorfalid (ADM) ve 4-(4-Dietilaminofenilazo)1-(4-nitrobenzil) pridinyum bromür (DPB) boyar maddelerinin sulu (protik) ve susuz (aprotik) çözücü ortamlarında ve cıva çalışma elektrodunda elektrokimyasal davranışları KDV, DV, DPP ve DAP teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar çeşitli deneysel parametrelere göre aşağıda sunulmuştur.

pH Etkisi:

ADP, ADM ve DPB'nin cıva elektrot üzerinde indirgenme reaksiyonuna pH etkisi B-R tamponunda pH: 2-12 aralığında araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre bu boyar maddelerin elektrot reaksiyonlarının pH'ya bağlı olduğu bulunmuştur. Artan pH ile temel indirgenme piklerine veya dalgalarına ($-N=N-$ ve $-N=N-/-NO_2$ indirgenmesi) ait pik veya yarı-dalga potansiyellerinin artan pH ile daha negatif değerlere doğru kaydığı belirlenmiştir. Bu bulgu söz konusu boyar maddelerin indirgenme reaksiyonlarının hız belirleyen basamağında hidrojen iyonlarının yer almasından kaynaklanmaktadır. İndirgenme için uygulanan potansiyelin daha negatif olması indirgenme işleminin zorlaştığını yani daha fazla enerji gerektirdiğini göstermektedir. Bu durum ortamdaki hidrojen iyonunun artan pH ile azalmasından kaynaklanmaktadır.

Kimyasal yapıları birbirine oldukça benzer olan ADP ve ADM'nin asidik pH'larda aminlere kadar indirgendiği, bazik pH'larda ise hidrazo basamağına kadar indirgendiği önerilmiştir. DPB'nin ise incelenilen pH aralığında iki temel indirgenme reaksiyonunun olduğu, bunlardan ilkinde tekabül eden katodik pikin $-N=N-$ ve $-NO_2$ gruplarının beraberce indirgenmesine karşılık geldiği, diğerinin ise $C - \overset{+}{N}$ grubunun indirgenmesinden kaynaklandığı önerilmiştir.

Frekans Etkisi:

İncelenilen boyar maddelerin asıl indirgenme reaksiyonuna ait I_p değerleri üzerine kare-dalga frekansının etkisi çözücü ortamına, pH'ya ve boyar maddeye göre farklılıklar göstermiştir.

ADP’de sulu ortamda nötrale yakın ve bazik pH’larda frekans artışı pik akımlarını doğrusal olarak arttırırken asidik pH’da ise pik akımı önce artmış ve daha sonra azalmıştır. I_p - f grafiklerindeki doğrusal artış bu maddenin cıva elektrot yüzeyinde adsorpsiyonu ile ilişkilendirilirken azalma ise adsorplanmış maddenin cıva elektrot yüzeyinden desorpsiyonu ile ilişkilendirilmiştir. ADP’nin asıl indirgenme reaksiyonunun I_p değeri artan frekans ile ACN çözücü ortamında artış gösterirken DMSO’da ise önce bir artış daha sonra bir azalma göstermiştir.

ADM’nin sulu ortamda incelenilen pH aralığında I_p değeri artan frekans ile önce belirli bir frekans değerine kadar artmış ve daha sonra azalmıştır. Düşük frekans değerleri ADM’nin cıva elektrot yüzeyinde adsorpsiyonuna yüksek frekans değerleri ise elektrot yüzeyinden ayrılmasına neden olmuştur. Buna göre ADM’nin sulu ortamda KDV tekniğiyle analitiksel tayini düşünülecek ise yüksek frekans değerlerinin kullanılmaması gerektiği söylenebilir. ADM’nin I_p değeri frekans artışı ile ACN ortamında logaritmik bir artış sergilerken, DMSO’da önce bir artış ve daha sonra desorpsiyon nedeniyle bir azalma sergilemiştir.

DPB’nin asıl indirgenme reaksiyonuna ait I_p değeri sulu ortamda incelenilen pH aralığında artan frekans ile artış göstermiştir (Çizelge 4.3.2.2). Bu sonuç sulu ortamda incelenilen koşullarda DPB’nin elektrot reaksiyonunun adsorpsiyon karakterine sahip olduğunu yani DPB’nin elektrot yüzeyinde adsorplandığını belirtmektedir. Susuz çözücülerdeki davranışı ise farklılık göstermiştir. Şöyle ki, ACN ortamında I_p değeri artan frekans ile doğrusal olarak artarken, DMSO ortamında I_p değeri önce belli bir frekansa kadar artmış ve daha sonra azalmıştır. Bu azo boyar maddelerin E_p değerleri üzerine frekans etkisi ise benzer sonuçlar göstermiştir. Genel olarak artan frekans ile E_p değeri daha negatif potansiyellere doğru kaymıştır.

Potansiyel Tarama Hızı Etkisi:

Potansiyel tarama hızının I_p üzerine etkisi sonuçlarına bakıldığında ADP’nin sulu ortamdaki I_p değerinin incelenilen pH aralığında tarama hızı ile doğrusal olarak arttığı görülmüştür (Şekil 4.1.3.6). Bu sonuç sulu ortamda ADP’nin elektrot reaksiyonunda adsorpsiyon etkisinin olduğu yani maddenin elektrot yüzeyinde adsorplandığını göstermiştir.

ACN ortamında ADP'nin akım fonksiyonu ($I_p/v^{1/2}$) artan tarama hızı ile artarken, DMSO ortamında ise azalmıştır. Bu sonuç ADP'nin ACN çözücü ortamında elektrot yüzeyine zayıfça adsorplandığını, DMSO ortamında ise bir kimyasal reaksiyonu takip eden bir indirgenme reaksiyonunun birlikte gerçekleştiğini göstermiştir.

ADM'nin indirgenme reaksiyonuna ait I_p değeri pH: 2-12 aralığında potansiyel tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) ile doğrusal olarak artmıştır. $I_p-v^{1/2}$ ve $\log I_p-\log v$ grafiklerinden elde edilen sonuçlar ADM'nin sulu ortamda incelenilen pH aralığındaki elektrot reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu yani aynı zamanda çözelti içinde ADM'nin cıva elektrot yüzeyine taşınımının saf difüzyon kontrolü ile gerçekleştiğini göstermiştir. ADM'nin hem ACN hem de DMSO ortamlarında asıl indirgenme reaksiyonuna ait akımın fonksiyonu artan tarama hızı ile azaldığı görülmüştür. Bu durum tersinmez bir kimyasal reaksiyonu takip eden bir elektron aktarımı yani EC mekanizmasını belirtmiştir. Potansiyel tarama hızının katodik indirgenme reaksiyonunun E_p değeri üzerine etkisi ADP, ADM ve DPB için genel olarak birbirine benzer olmuştur. Artan tarama hızı ile E_p değeri daha negatif değerlere doğru kaymıştır (ADP ve ADM için oldukça bazik ortamın pH 12 durumu hariç). Bu bulgu boyar maddelerin elektrot reaksiyonlarının tamamen tersinir karakterde olmadığını (tersinmez veya yarı-tersinir karakterde olduğunu) göstermektedir.

Çözücü Etkisi:

ADP, ADM ve DPB'nin voltametrik ve polarografik davranışları üzerine çözücü etkisi pik veya yarı-dalga potansiyellerinde bariz olarak görülmektedir. Bu boyar maddelerin indirgenme pik veya yarı-dalga potansiyelleri susuz ortamda (ACN ve DMSO'da) sulu ortamdakine (B-R tamponu pH: 2-12) göre daha negatif potansiyellerde olduğu belirlenmiştir. Bu durum boyar maddelerin susuz ortamda daha zor indirgendiğini (daha fazla enerji gerektirdiğini) göstermektedir. Susuz ortamlardaki E_p değerlerinin kendi aralarında karşılaştırılması durumunda ise DMSO ortamında indirgenmesinin ACN ortamdakine göre daha zor olduğu tespit edilmiştir. Söz konusu davranış muhtemelen bu çözücülerin verici (donör) sayılarından (etkilerinden) kaynaklanmaktadır. DMSO ve ACN'nin donör sayıları sırasıyla 0,77 ve 0,36'dır (Gosser, 1993). Yine DMSO ve ACN'nin donör etkileri

sırasıyla 29,8 ve 14,1'dir (Bodini vd, 1998; Sawyer vd, 1995). DMSO'nun verici (donör) sayısı (veya verici etkisi) daha büyük olduğundan boyar maddenin elektron ihtiyacını bir dereceye kadar büyük ölçüde karşıladığından indirgenme prosesi daha negatif potansiyellerde mümkün olmaktadır.

Sulu ve susuz ortamlardaki E_p veya $E_{1/2}$ değerlerindeki büyük fark ise muhtemelen bu çözücülerin alıcı (akseptör) sayıları ile ilişkilendirilebilir. Su, DMSO ve ACN için alıcı sayıları sırasıyla 54,8, 19,3 ve 18,9'dur (Gosser, 1993). DMSO ve ACN'nin alıcı sayıları birbirine çok yakın iken suyun alıcı sayısı DMSO ve ACN'ye göre oldukça büyüktür. Bu nedenle incelenilen boyar maddelerin sulu ortamdaki indirgenmesi daha kolay olduğu düşünülmüştür. Oysaki, susuz ortamdaki indirgenme potansiyelleri kendi aralarında karşılaştırılırken ACN ve DMSO'nun alıcı sayıları birbirine çok yakın olduğu için oldukça farklı olan verici sayıları kullanılmıştır.

Çözücü etkisi bu boyar maddelerin indirgenme reaksiyonları için önerilen mekanizmalarda da görülmektedir. Sulu ortamlardaki indirgenme reaksiyonlarında hidrojen iyonları katılımı, susuz ortamdaki indirgenme reaksiyonlarında ise radikal türlerin oluşumu önerilmiştir. Sulu ortamda hız belirleyen basamakta $2e^-$, $1H^+$ yer almakta iken susuz ortamda ise $1e^-$ 'nin yer alabileceği belirlenmiştir. İncelenilen boyar maddelerin söz konusu çözücü (ACN, DMSO ve Su) ortamlarındaki difüzyon akımları karşılaştırıldığında genel olarak ACN'de daha büyük değerlere sahip olduğu gözlenmiştir. Bu sonucun ACN'deki difüzyon katsayılarının daha büyük olmasından kaynaklanabileceği söylenebilir.

Fonksiyonel Grup Etkisi:

Fonksiyonel grup etkisi moleküler yapıları birbirine oldukça benzer olan ADP ve ADM boyar maddelerinin elektrokimyasal davranışlarının karşılaştırılması ile verilebilir. Bu boyar maddelerin kimyasal yapılarına bakıldığında farklılığın sadece uç kısımlarda bulunan fonksiyonel gruplardan ibaret olduğu görülmektedir. ADP'de uç kısımlarda piperidin doymuş halkası, ADM'de ise morfolin doymuş halkası bulunmaktadır. Sulu ortamdaki pik veya yarı-dalga potansiyelleri karşılaştırıldığında ADM'nin ADP'ye göre daha kolay indirgendiği belirlenmiştir. ADM'de bulunan morfolin halkasının ADP'de bulunan piperidin halkasına göre farkı $>CH_2$ yerine $-O-$ (oksijen atomu) içermesidir. Oksijen atomunun elektronegatifliği karbon atomuna

göre yüksek olduğundan muhtemelen morfolin grubunun elektron çekiciliği piperidin halkasına göre fazla olacaktır. Bu durumda ADM'deki $-N=N-$ grubundaki elektron yoğunluğu ADP'ye göre daha az olacağından indirgenmesi kolaylaşacaktır. Benzer sonuçlar aynı çözücünün kullanıldığı susuz ortamlarda da gözlenmiştir.

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçları göz önünde bulundurarak gelecekte bu boyar maddelerle ilgili olarak aşağıda sıralanan çalışmaların yapılması mümkündür.

- 1-) ADP, ADM ve DPB'nin cıva çalışma elektrodu haricinde diğer çalışma elektrotlarında (Pt, camı karbon, modifiye edilmiş katı elektrotlarda vs.) polarografik, voltametrik ve kulometrik davranışlarının incelenerek sonuçlar karşılaştırılabilir,
- 2-) ADP, ADM ve DPB'nin bazı biyolojik önemi olan moleküller (amino asitler, serum albümin, DNA, vs.) ile etkileşimlerini elektrokimyasal ve spektroskopik teknikler ile incelenerek ilgili termodinamik parametreler (K , ΔG , ΔH ve ΔS) belirlenebilir ve bu biyolojik maddelerin tayinleri için metot geliştirilebilir,
- 3-) Literatürde azodikarbonamitlerin tiyoller ile reaksiyon verdikleri bilinmektedir (Tsen, 1963). Elektrokimyasal ve spektroskopik yöntemler kullanılarak ADP ve ADM'nin de tiyol grubu içeren biyolojik moleküllerle reaksiyon verip vermedikleri araştırılabilir,
- 4-) ADP, ADM ve DPB'nin immuno sensör özelliklere sahip olup olmadıkları çeşitli spektroskopik ve voltametrik teknikler ile araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Aaseng, J. E. 2010. Asymmetric synthesis of substituted 2-aminotetralins. PhD Thesis, Norwegian University of Science and Technology, p.23, Trondheim.
- Abd El-Kader, A. E. K. K., Abd El-Wahed, M. G. ve El-Sayed, G. 1985. Polarographic studies of some azo-triazol dyes. *Acta Chimica Hungarica*, (119) 285-294.
- Adrian, W. B. 1997. A comparison of cyclic voltammetry and cyclic staircase voltammetry. *Current Separations, Bioanalytical Systems*, 16 (1) 23-26.
- Allen, D. W. 2006. Phosphines and related tervalent phosphorus systems. *Organophosphorus Chemistry*, 35, 1-91.
- Al-Owais, A. ve El-Hallag, I. S. 2016. Investigation of the electrode pathway of quinoline azo dye compound via convolutive voltammetry and digital simulation. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 19, 91-95.
- Alvarez-Lueje, A., Sturm, J. C., Nunez-Vergara L, J., Carbajo, J. ve Squella, J. A. 2000. Voltammetric behaviour of clonixin and its differential pulse polarographic determination in tablets. *Analytical Letters*, (33) 53-68.
- Arat, C. (2016). Çift azo grubu ihtiva eden evans mavisi, tripan mavisi ve sülfonazo III'ün sulu ve susuz ortamlardaki elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 243, Samsun.
- Balamurugan, A. ve Chen, S. M. 2008. Voltammetric oxidation of NADH at phenyl azo aniline/pedot modified electrode. *Sensors and Actuators B*, 129, 850–858.
- Barek, J., Berka, A. ve Barek, V. 1985. The use of redox reactions in the analysis of dyes and dye intermediates, XVI. The influence of proton donors on direct current polarographic behaviour of 4,4'-disubstituted azobenzenes in acetonitrile. *Microchemical Journal*, 32, 94-104.
- Barek, J., Pastor, T. J. ve Zima, J. 1991. The determination of N,N-dimethyl-4-aminoazobenzene and its reduction products by anodic voltammetry at a glassy carbon electrode. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 56, 1210-1220.
- Barker, G. C. ve Jenkins, I. L. 1952. Square-wave polarography. *Analyst*, 77, 685-696.
- Başaran Zeyrekli, S. (2011). Mordant, asit siyahı 1 ve direkt boya boyarmaddelerinin cıva, camı karbon ve gümüş elektrotlarda elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, 251, Samsun.
- Bautista-Martinez, J. A., González I ve Aguilar-Martinez M 2004. Influence of the acidity level change in aprotic media on the voltammetric behavior of nitrogabacinamides. *Electrochimica Acta*, 49, 3403–3411.
- Belgaied, J. E ve Trabelsi, H. 2002. Differential-pulse polarography determination of pipamperone in pharmaceutical formulations. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 30, 1417-1423.
- Běluša, J., Krchňák, V., Potáček, M. ve Rabušic, E. 1972. Synthesis and polarographic reduction of 2-nitro-2'-hydroxyazobenzene derivatives. *Chemical Papers*, 26, 53-59.
- Biçer, E. (1994). Fenazopiridin hidroklorür (piridium)'ün polarografik, voltammetrik ve kulometrik davranışlarının incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 131, Samsun.

- Biçer, E. ve Arat, C. 2008. Voltammetric behaviours of Zn(II) and Ni(II) complexes with acid red 1 at mercury electrode. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 53, 1734-1739.
- Biçer, E. ve Arat, C. 2009. Voltammetric study on the aqueous electrochemistry of acid red 1 (Azophloxine). *Croatica Chemica Acta*, 82, 583–593.
- Bodini, M. E., AngClica de1 Valle, M., Georgina, E. C. ve Soto, C. 1998. Voltammetric study of the redox chemistry of 2,3-dihydroxy-quinoxaline and its zinc complexes in non-aqueous medium. *Polyhedron*, 17, 2109-2114.
- Bollo, S., Núñez-Vergara, L. J. ve Squella, J. A. 2004. Cyclic voltammetric determination of free radical species from nitroimidazopyran: a new antituberculosis agent. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 562, 9-14.
- Bollo, S., Jara-Ulloa, P., Zapata-Torres, G., Cutiño, E., Sturm, J. C., Núñez-Vergara, L. J. ve Squella, J. A. 2010. Voltammetric reduction of 4-nitroimidazole derivatives: Influence of the N-1 substitution in protic and aprotic media. *Electrochimica Acta*, 55, 4558–4566.
- Bond, A. M. 1980. *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*. USA: Marcel Dekker, 192-196, New York.
- Boto, K. G. Ve.Thomas, F. G. 1971. The d.c and a.c. polarography of some substituted azobenzenes in acetonitrile. *Australian Journal of Chemistry*, 24, 975-980.
- Boulos, L. S., Abdel-Malek, H. A., El-Sayed, N. F. ve Moharam, M. E. 2012. Reactions of 1,1'-(azodicarbonyl) dipiperidine with organophosphorus reagents. *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, 187, 225-237.
- Browne, J. T. 1979. Quantitative analysis of majör antibiotics containing a nitro group, in: *Polarography of molecules of biological significance*, W.F. Smyth (Ed.), Chapter 4, Academic Press, pp. 111-113, London.
- Carbajo, J., Bollo, S., Nunez-Vergara, L. J., Campero, A. ve Squella, J. A. 2002. Cyclic voltammetric study of the disproportionation reaction of the nitro radical anion from 4-nitroimidazole in protic media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 531, 187-194.
- Castilho, M., Almeida, L. E., Tabak, M. ve Mazo, L. H. 2000. Voltammetric oxidation of dipyridamole in aqueous acid solutions. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 11, 148-153.
- Çetinkaya, P. (2008). Novobiyosinin voltametric davranışının ve sistein ile etkileşiminin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 112, Samsun.
- Demirel Özel, A. ve Kılıç, E. 2008. Electrochemical investigation of 4-[(2-hydroxy-1-naphthyl)azo]benzenesulfonic acid sodium salt (orange II) at glassy carbon electrode. *Asian Journal of Chemistry*, 20, 1609-1620.
- Demirel Özel, A. (2007). Bazı hidrazonların elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi ve analitik amaçlı kullanılması. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi, 153, Ankara.
- El-Attar, M. A., Ismail, I. M. ve Ghoneim, M. M. 2012. Synthesis, electrochemical, spectrophotometric and potentiometric studies of two azo-compounds derived from 4-amino-2-methyl-quinoline in ethanolic-aqueous buffered solutions. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23, 1523-1535.

- Ertürk, E. (1994). Eriochrome black T ve bazı geçiş metalleri (Mn, Co, Ni, Cu, Zn) ile oluşturduğu komplekslerin polarografik ve voltametrik davranışlarının incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 134, Samsun.
- Florence, T. M. 1974. Polarography of azo compounds and their metal complexes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 52, 115-132.
- Florence, T. M., Johnson, D. A. ve Batley, G. E. 1974. Polarography of heterocyclic azo compound and their metal complexes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 50, 113-127.
- Fotouhi, L. ve Faramarzi, S. 2004. Voltammetric studies on nitro radical anion formation from furazolidone and kinetic of the coupled chemical reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 568, 93-99.
- Fujinaga, T. ve Ishibashi, M. 1952. Studies on the polarographic analysis. XI. new differential polarography with one dropping electrode. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 25, 68-71.
- Ghoneim, M. M., Abushoffa, A. M., Moharram, Y. I. ve El-Desoky, H. S. 2007. Voltammetry and quantification of the contraceptive drug norethisterone in bulk form and pharmaceutical formulation. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 43, 499-505.
- Gosser, D. K. 1993. Cyclic voltammetry, simulation and analysis of reaction mechanisms VCH Publishers, 32, New York.
- Goyal, R. N. ve Tyagi, S. 1978. Polarography of some 3-aryazo-3-bromopentane-2,4-diones. *Talanta*, 25, 421-422.
- Goyal, R. N., Kaur, D. ve Pandey, A. K. 2010. Voltammetric sensor based on nano TiO₂ powder modified glassy carbon electrode for determination of dopamine. *The Open Chemical and Biomedical Methods Journal*, 3, 115-122.
- Greef, R., Peat, R., Peter, L. M., Pletcher, D ve Robinson, J. 1990. *Instrumental Methods in Electrochemistr.* Ellis Horwood, s: 16–37, 178–228, New York.
- Green, J. E., Bender, D. M., Jackson, S., O'Donnell, M. J. ve McCharthy, J. R. 2009. Mitsunobu approach to the synthesis of optically active α , α -disubstituted amino acids. *Organic Letters*, 11(4), 807-810.
- Griffith, J. 1976. *Colour and Constitution of Organic Molecules*. Academic Press, London.
- Gupta, P. N. ve Raina, A. 1985. Polarographic behaviour of some azo compounds. *Journal of the Indian Chemical Society*, 62, (5): 363-366.
- Gündüz, T. 1999. *Instrumental Analiz*, bölüm 28, 1035-1114, Gazi Kitapevi, Ankara.
- Hattori, T., Tsurumu, N., Kato, R ve Nakayama, M. 2006. Adsorptive voltammetry of 2-(5-bromo-2-pyridyl)azo-5-[N-n-propyl-N-(3-sulfopropyl)amino]phenol on a carbon paste electrode in the presence of organic cations and polycation. *Analytical Sciences*, 22, 1577-1580.
- Hart, J. P. ve Smyth, W. F. 1980. Polarographic behaviour and analysis of some azo dyes of biological significance. *The Analyst*, 105, 929-938.
- Heyrovský, J. ve Kuřta, J. 1966. *Principles of Polarography*, Academic Press, New York.
- Hilson, P. J., Birnbaum, P.P. 1952. The polarographic reduction of cis- and trans-azobenzen. *Transactions of the Faraday Society*, 48, 478-482.
- <http://mail.chiangmai.ac.th/~scijkmn/voltammetry.htm> (Erişim tarihi: 23.11.2012)
- <http://www.tau.ac.il/~advanal/Polarography.htm> (Erişim tarihi: 23.11.2012)
- <http://www.princetonappliedresearch.com> (Erişim tarihi: 16.04.2017)

- Ignjatović, L. M., Barek, J., Zima, J. ve Marković, D. A. 2007. Polarographic behaviour and determination of 1,1-dimethyl-3-phenyltriazane. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 72, 1229-1243.
- Issa, I. M., Issa, R. M., Temerk, Y. M., Mahmoud, M. R. 1973. Reduction of azo-compounds-I.polarographic behaviour of some 4-hydroxy-monoazo compounds of the dropping mercury electrode. *Electrochimica Acta*, 18, 139-144.
- Izutsu, K. 2002. Electrochemistry in nonaqueous solutions. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- Jain, B., Tandon, S. N. ve Goyal, R. N. 1979. Polarographic investigation of some 4 arylhydrazono-2-isoxazoline-5-ones. *Electrochimica Acta*, vol 24, 477-479.
- Jain, R. ve Pardasani, H. K. 1996. Electrochemical studies on 4-hydroxy-2-mercapto 6-methyl-5-sulphonamoylazo-pyrimidine. *Proceedings - Indian National Science Academy, Part A*, 62, 317-324.
- Kapetanovic, V., Aleksic, M., Erceg, M. ve Veselinovic, D. 2000. Electrochemical study of cefetamet-Na and its polarographic determination. *Il Farmaco*, 55, 13-20.
- Karaman, Y. (2009). Bazı azo boyarmaddelerin farklı ortamlardaki elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, 204, Samsun.
- Karaman, Y. ve Menek, N. 2012. Investigation of electrochemical behavior of 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-[N-propyl-N-(3-sulfopropyl)amino] phenol disodium salt dihydrate. *Journal of the Electrochemical Society*, 159, H805-H810.
- Karaman, Y. 2014. Investigation of electrochemical behavior of Calmagite at a glassy carbon electrode. *Dyes and Pigments*, 106, 39-44.
- Kemula, W. ve Krygowski, T. M. 1979. Nitro compounds in: Encyclopedia of electrochemistry of the elements, Organic section, vol XIII, Chapter XIII-2 (A.J. Bard, H.Lund, Eds.), Marcel ve Dekker, 77-130, New York.
- Kotoucek, M. ve Opravilova, M. 1996. Voltammetric behaviour of some nitropesticides at the mercury drop electrode. *Analytica Chimica Acta*, 329, 73-81.
- Kumara, K. R., Prasad, A. R. G., Srilalitha, V., Swamyd, G. N. ve Ravindranathd, L. K. 2012. Synthesis and electrochemical investigations on certain pyrazolin-5-ones, *Scientia Iranica C*, 19, 605-618.
- Laiju, M., Akhtar, H. M. N., Mamun, M. A., Jabbar, M. A. ve Ehsan, M. Q. 2010. Cyclic voltammetric study on the effect of the introduction of secondary ligands on the redox behaviour of the copper-saccharin complex. *Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka*, 38, 91-99.
- Larkins, J. T., Evans, H. ve Nicholson, J. M. 1970. Lineer free energy correlation of the half-wave potentials of some substituted N-aryyl-N'-phenyl diimides and N-benzoyl-N'-aryl diimides. *Tetrahedron Letters*, 48, 4159-4162.
- La-Scalea, M. A., Serrano, S. H. P. ve Gutz, I. G. R. 1999. Voltammetric behaviour of metronidazole at mercury electrodes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 10, 127 - 135.
- Lovric, M., Komorsky-Lovric, S. ve Bond, A. M. 1991. Theory of square-wave stripping voltammetry and chronoamperometry of immobilized reactants. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 319, 1 - 18.
- Mabrouk, E. M., Felaly, R. N. ve El-Mossalamy, E. H. 2016. Distinctive routs: electrochemical and spectrophotometric studies and dissociation constants

- determination of some aminopyridine azo-dye derivatives in aqueous media. *International Journal of Electrochemical Science*, 11, 4892 – 4908.
- Magboal, H., Ganesh, S. D., Chandra, U., Kumaraswamy, B. E. ve Pai, V. K. 2013. Cyclic voltammetric studies of synthesized cardanol based azo dyes. *Research Journal of Chemical Sciences*, 3, 44-50.
- Malik, W. U., Goyal, R. N. ve Jain, R. 1978. Quantative treatment of substituent effects in the polarographic investigations of some potential antineoplastic 2-amino-4-aril-5-fenilazo thiazoles. *Talanta*, 25, 111-112.
- Mandic, Z., Nigovic, B. ve Simunic, B. 2004. The mechanism and kinetics of the electrochemical cleavage of azo bond of 2-hydroxy-5-sulfophenyl-azo-benzoic acids. *Electrochimica Acta*, 49, 607–615.
- Maslowska, J. ve Janiak, J. 1996. Voltammetric and spectrophotometric studies of tartrazine: a food colorant, *Chemia Analityczna*, 41, 855-864.
- Meites, L. 1965. *Polarographic Techniques*. John WileyveSons, New York.
- Menek, N., Çakır, O. ve Kocaokutgen, H. (1992). The polarographic investigation of 4-nitro-4'-hydroxyazobenzene. Turkish 8th National Symp. on Chemistry and Chemical Engineering, Marmara Univ., Fac. Sci ve Letters, 518, 113-117.
- Menek, N. (1994). Bazı azo boyarmaddelerin polarografik ve voltametrik davranışlarının incelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 234, Samsun.
- Menek, N., Başaran, S., Turgut, G. ve Odabaşoğlu, M. 2004. Polarographic and voltammetric investigation of 3-allyl-4-hydroxyazobenzene. *Dyes and Pigments*, 61, 85-91.
- Menek, N. ve Karaman, Y. 2005. Polarographic and voltammetric investigation of 8-hydroxy-7-(4-sulfo-1-naphtylazo)-5-quinoline. *Dyes and Pigments*, 67, 9-14.
- Menek, N. ve Karaman, Y. 2006. Polarographic and voltammetric investigation of 6-butoxy-2,6-diamino-3,3-azodipyridine. *Dyes and Pigments*, 68, 101-108.
- Mohammed, H. J. 2017. New cyclic voltammetry of 3-(4-N-pyridine-2-yl benzene sulfonamide azo)-1-nitroso naphthol and the use of it for enhancement of cobalt oxide nano particles. *Nano Biomedicine and Engineering*, 9, 135-142.
- Momeni, S. ve Nematollahi, D. 2017. New insights into the electrochemical behaviour of acid orange 7: convergent paired electrochemical synthesis of new aminonaphthol derivatives. *Scientific Reports*, 7, 41963; doi:10.1038/srep41963 (2017).
- Nagaraju, V., Sreenivasulu, R., Doraswamy, K. ve Ramana, P. V. 2010. Electrochemical behavior of N'-(2-hydroxybenzoyl)-3,5-dimethyl-4-(4'-substituted arylazo)pyrazoles. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 1, 51-62.
- Nigovic, B., Mandic, Z., Simunic, B. ve Fistic, I. 2001. Voltammetric studies of 2-hydroxy-5-[4-sulfophenyl]azo] benzoic acid as a novel prodrug of 5-aminosalicylic acid. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 26, 987-994.
- Nunez-Vergara, L. J., Santander, P., Naverrete-Encina, P. A. ve Squella, J. A. 2005. Electrochemical reduction of C-4 nitrosophenyl 1,4-dihydropyridines and their parent C-4 nitrophenyl derivatives in protic media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 580, 135-144.
- Nygard, B. 1966. Azobenzene-hydrazobenzene mechanism of electrode process, self-inhibiting through adsorption, and its effect on polarographic reversibility of the system. *Arkiv Kemi.*, 26, 167.

- O'Dea, J. J., Ribes, A. ve Osteryoung, J. G. 1993. Square - wave voltammetry applied to the totally irreversible reduction of adsorbate. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 345, 287 - 301.
- Özdemir, N., Özdemir, S. ve Biçer, E. 2011. Interaction between janus green b and bovine serum albumin: Electrochemistry and spectroscopy studies. *Chinese Chemical Letters*, 22, 717-720.
- Özdemir, N. ve Biçer, E. 2017. Voltammetric, spectroscopic and thermal studies on the binding of some heterocyclic azo compounds with α - and β -cyclodextrins: pH effect and association affinity. *Russian Journal of Electrochemistry*, 53, 486-499.
- Özkütük, M., İpek, E., Aydın, B., Mamaş, S. ve Seferoğlu, Z. 2016. Synthesis, spectroscopic, thermal and electrochemical studies on thiazolyl azo based disperse dyes bearing coumarin. *Journal of Molecular Structure*, 1108, 521-532.
- Panizza, M. ve Cerisola, G. 2007. Electrocatalytic materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 75, 95–101.
- Patai, S. 1975. *The chemistry of the hydrazo, azo and azoxy groups*. Vol. 1, John Wileyve Sons, 597, London.
- Peng, X., Yang, J. ve Wang, J. 1992. Electrochemical behaviour of azo dyes in acid/ethanol media. *Dyes and Pigments*, 20, 73-81.
- Perrin, C. L. 1969. *Mechanisms of Organic Polarography*, in: *Organic Polarography*. P. Zuman, C.L. Perrin (Eds.), Interscience Publishers, p.186, 250, 251, 281, New York.
- Pushpalatha, M., Balaji, K., Reddy, C. S. ve Sridevi, C. 2012. Voltammetric behaviour of oxyfluorfen. *International Journal of Chemical Science and Technology*, 2, 171-176.
- Ram, K., Rao, L., Ravindranath, K. R. ve Rao, S. B. 1987. Polarographic behaviour of 3,5-dimethyl-4-(2'-nitrobenzenazo) isoxazole and 3,5-dimethyl-4-(4'-nitrobenzenazo) isoxazole. *Chimica Acta Turcica*, 15, 377-385.
- Reddy, G. V. S. 2010. Polarographic study and electrochemical determination of nitrendipine. *International Journal of Pharma Research ve Development-Online (IJPRD)*, 2, 110-118.
- Reddy, S. R., Mohan, K. C. ve Sreedher, N. Y. 2011. Defferential polarographic behaviour of nitrogroup containing pesticides dinitramine, bromethalin and isopropalin. *International Journal of Scientific ve Engineering Research*, 2, 1-4.
- Rezaei, B., Mirahmadi Zare, S. Z. ve Ensafi, A. A. 2011. Square wave voltammetric determination of dexamethasone on a multiwalled carbon nanotube modified pencil electrode. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22, 897-904.
- Ribeiro, W. P. F., Soares, T. R. V., Oliveira, S. N., Melo, L. C., Soares, J. E. , Becker, H., Souza, D. D., Lima-Neto, P. ve Correia, A. N. 2014. Analytical determination of nimesulide and ofloxacin in pharmaceutical preparations using square wave voltammetry. *Journal of Analytical Chemistry*, 69, 62–71.
- Rifi, M. R. ve Covitz, F. H. 1974. *Introduction to organic electrochemistry*. Marcel Dekker Inc., New York.
- Riley, T. R. ve Tomlinson, C. 1987. *Principles of electroanalytical methods*. John WileyveSons, 145, Chichester.
- Riley, T. ve Watson, A. 1987. *Polarography and other voltammetric methods*. ACOL Series, John WileyveSons, 41-44, Great Britain.

- Sadler, J. L. ve Bard, A. J. 1968. The electrochemical reduction of aromatic azo compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 90, 1979-1989.
- Sawyer, D. T., Andrzej, S. ve Roberts, J. L. 1995. *Electrochemistry for chemists*. 2nd edn., Wiley Interscience, 327, New York.
- Sharma, M., Mahashwari, A., Bindal, N., Rai, S. ve Gupta, P. M. 2011. Electrochemical investigations on 2-phenyl-4-[4'-(3"-ethoxy) phenyl azo phenyl]-3-thioxo-3,4-dihydro-2H,2,4,9,10-tetraazophenanthrene-1-one. *Asian Journal of Biochemical and Pharmaceutical Research*, 2, 48-64.
- Shikata, M. ve Tachi, I. 1931. Research on the electrolytic reduction potentials of organic compounds. part X. reduction potential of azobenzene. Art. IV. *Memoirs of the College of Agriculture, Kyoto Imperial Universty*, 17, 45-55.
- Smaniotto, A., Mezalira, D. Z., Zapp, E., Gallardo, H. ve Vieira, I. C. 2017. Electrochemical immunosensor based on an azo compound for thyroid-stimulating hormone detection. *Microchemical Journal*, 133, 510-517.
- Smarzewska, S., Metelka, R., Guziejewski, D., Skowron, M., Skrzypek, S., Brycht, M. ve Ciesielski, W. 2014. Voltammetric behaviour and quantitative determination of pesticide iminoctadine. *Analytical Methods*, 6, 1884-1889.
- Squella, J. A., Letelier, M. E., Lindermeier, L. ve Nuñez-Vergara, L. J. 1996. Redox behaviour of nifuroxazide: generation of the one-electron reduction product. *Chemico-Biological Interactions*, 99, 227-238.
- Sreedevi, M., Prasad, A. R. G., Spoorthy, Y. N. ve Ravindranath, L. K. 2014. Electrochemical studies of certain arylazo imidazoles. *Journal of Chemical Tecnology ve Metallury*, 49, 329-344.
- Sreenivasulu, R., Nagaraju, V. ve Ramana, P. V. 2013. Electrochemical behaviour of N'-(p-toluenesulphonyl)-3,5-dimethyl-4-(4'-substituted arylazo) pyrazoles. *International Journal of Research in Pharmaceutical and Biomedical Sciences*, 4, 1153-1159.
- Stradins, J. P. ve Glezer, V. T. 1979. Azo, azoxy and diazo compounds, in: *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*. Organic Section, Vol. XIII, Chapter XIII-4, (A. J. Bard, H. Lund, Eds.), MarcelveDekker, 163-209, New York.
- Sung, D. D., Choi, M. J., Ha, K. M. ve Uhm, T. S. 1999. Reactivity and reaction mechanism for reactions of 1,1'-(Azodicarbonyl) dipiperidine with triphenylphosphines, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 20, 935-938.
- Sürücü, Ö., Abacı, S. ve Seferoğlu, Z. 2016. Electrochemical characterization of azo dye (E)-1-(4-((4-(phenylamino)phenyl)diazenyl)phenyl) ethanone (DPA). *Electrochimica Acta*, 195, 175-183.
- Swati, P. S., Kornawat, R., Sharma, I. K. ve Verma, P. S. 2011. Electrochemical and antimicrobial studies of 2-phenylazo-1-naphthol-4-sulphonic acid. *International Journal of Chemtech Research*, 3, 1164-1171.
- Şen, S. (2014). Tetra sodyum 3-[[4-[4-[(6-amino-1-hidroksi-3-sülfonato-2-naftilazo)]-6-sülfonato-1-naftil]azo]-1-naftil]azo] naftalin-1,5 disülfonat (direct blue 71)'in elektrokimyasal indirgenme davranışının belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 74, Giresun.
- Topçu, S. (2004). Bazı organik boyarmaddelerin ve oluşturdıkları komplekslerin termodinamik özelliklerinin belirlenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 299, Samsun.
- Tsen, C. C. 1963. The reaction mechanism of azodicarbonamide in dough. *Cereal Chemistry*, 40, 638-647.

- Uçar, M. (1998). Bazı dimetilamino ve metoksiazobenzen halojen türevlerinin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 213, Ankara.
- Uçar, M., Polat, K., Solak, A. O., Toy, M. ve Aksu, M. L. 2010. The electrochemical behaviour of 2'-halogenated derivatives of 4-methoxyazobenzene at a mercury electrode. *Dyes and Pigments*, 87, 55-61.
- Uçar, M., Solak, A. O., Aksu, M. L. ve Toy, M. 2002a. Electrochemical investigation of 4'-haloderivatives of N,N-dimethyl-4-aminoazobenzen. *Turkish Journal of Chemistry*, 26, 509-520.
- Uçar, M., Solak, A. O. ve Menek, N. 2002b. Electrochemical behavior 2'-halogenated derivatives of N,N-dimethyl 4-aminoazobenzene at mercury electrode. *Analytical Sciences*, 18, 997-1002.
- Xie, X. Y., Luo, H. Q. ve Li, N. B. 2010. Determination of azo compounds by differential pulse voltammetry at a bismuth/poly(p-aminobenzene sulfonic acid) film electrode and application for detection in food stuffs. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 639, 175-180.
- Yasin, S. A. 2006. Electrochemical studies and thermodynamic parameters of citrazinic acid azo dye and its nitro derivatives in DMF-aqueous solutions. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 24, 23-26.
- Yola, M. L. (2009). Ezetimib'in elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi ve elektroanalitik yöntemlerle farmasötik preparatlardan analizi. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, 160, Ankara.
- Yola M L ve Özeltin, N (2011). Square-wave voltammetric determination of ezetimibe. *Revista De Chimie*, 62, 420-426.
- Yu, J., Jia, J. ve Ma, Z. 2004. Comparison of electrochemical behaviour of hydroxyl-substituted and nonhydroxyl-substituted azo dyes at a glassy carbon electrode. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 51, 1319-1324.
- Zeybek, B., Durmuş, Z., T-Gülbaş, B., A-Şener, E., Yalçın, İ. ve Kılıç, E. 2009. Electrochemical behaviors and determination of some 2,5-disubstituted benzoxazole compounds at the hanging mercury drop electrode. *Current Pharmaceutical Analysis*, 5, 21-27.
- Zuman, P. 1970. *Topics in Organic Polarography*. Plenum Press, 241-254, London.
- Zuman, P. 2009. What can DC polarography offer today. *Acta Chimica Slovenica*, 56, 18-29.
- Zutshi, K. 2002. Introduction to polarography and allied techniques. Revised second edition, New age international limited publishers, pp. 14-15, New Delhi.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Neslihan ÖZDEMİR TANJU

Doğum Yeri : Taşova/Amasya

Doğum Tarihi : 31.08.1980

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Amasya Lisesi (1998)

Lisans : Selçuk Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü (2003)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Analitik Kimya

Anabilim Dalı (2003-2006)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Amasya-Taşova Belediyesi (2012-2016)

Kırşehir Belediyesi (2016-2017)

Tezden Hazırlanan Bildiriler

Özdemir N, Biçer E (2013). Investigation of voltammetric and polarographic behaviour of 1,1-(azodicarbonyl)-dipiperidine. 10th International Electrochemistry Meeting in Konya, September 4-8, 2013 Konya, Turkey.

Özdemir N, Biçer E (2013). Electrochemical reduction of azodicarboxylic dimorpholide at the mercury electrode. 10th International Electrochemistry Meeting in Konya, September 4-8, 2013 Konya, Turkey.