

58419



ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE
4-AMİNO-N,N-DİMETİL ANİLİN SENTEZİ

Kamran POLAT

DOKTORA TEZİ
Kimya Anabilim Dalı
1997

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE 4-AMİNO-N,N-DİMETİLANİLİN
SENTEZİ

Kamran POLAT

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 8.7./1997 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından(⁹⁰.....) not takdir edilerek Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Prof.Dr.A.Tarık PEKEL
(Danışman)



Prof.Dr. Saadet ÜNERİ



Prof.Dr. Ural AKBULUT

ÖZET

Doktora Tezi

**ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE 4-AMİNO-N,N-DİMETİLANİLİN
SENTEZİ**

Kamran POLAT

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim DalıDanışman: Prof.Dr. A.Tarık PEKEL
1997, Sayfa: 123Jüri : Prof.Dr. A.Tarık PEKEL
Prof.Dr. Saadet ÜNERİ
Prof.Dr. Ural AKBULUT

Bu çalışmada, 4-Nitrozo-N,N-dimetilanilinin elektrokimyasal yöntemlerle, 4-Amino-N,N-dimetilaniline indirgenmesi incelenmiştir.

Dönüşümlü Voltametri Yöntemi ile, Cu, Pb, Sn, Cu(Hg), grafit ve Ti/TiO₂ elektrotları üzerinde indirgenme reaksiyonunun yürütüşü araştırılmıştır.

Sabit akım modunda, %10 metanol içeren 1.0 M H₂SO₄ ve HCl asitli ortamda gerçekleştirilen preparatif elektroliz çalışmalarında, en iyi sonuçlar kalay elektrot üzerinde elde edilmiştir.

İndirgenme prosesi optimize edilmeye çalışılmış bu amaçla, destek elektroliti olarak kullanılacak uygun asidin belirlenmesi, elektrolit içindeki bu asidin ve elektroaktif maddenin konsantrasyonu, çözücü, sıcaklık ve katot malzemesi gibi değişkenlerin, etkisi incelenmiştir.

Ayrıca, her elektrolizden sonra elektroliz çözeltisi içinde bulunan 4-Amino-N,N-dimetilanilin, uygun bir katı türevi hazırlanarak elektroliz ortamından izole edilmiştir. Benzer şekilde, H₂SO₄ ve HCl tuzları da sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır.

Bu çalışma sonunda 4-Nitrozo-N,N-dimetilanilinin, 4-Amino-N,N-dimetilaniline indirgenme prosesinin, E.C.E mekanizmasına uygun olduğu, en yüksek ürün ve akım verimi ile yüzde dönüşümün kalay elektrot ile sağlandığı görülmüştür.

ANAHTAR KELİMELELER:

4-Amino-N,N-dimetilanilin, katot malzemesi, preparatif elektroliz, 4-nitrozo-N,N-dimetilanilin, dönüşümlü voltametri, indirgenme reaksiyonu, N,N-dimetil-N'-Benzoil-p-fenilendiamin.

ABSTRACT

pH.D. Thesis

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF 4-AMINO-N,N-DIMETHYLANILINE

Kamran POLAT

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

Supervisor: Prof.Dr. A.Tarik PEKEL
1997, Page : 123

Jury : Prof.Dr. A.Tarik PEKEL
Prof.Dr. Saadet ÜNERİ
Prof.Dr. Ural AKBULUT

In this study the electrochemical reduction reaction of 4-Nitroso-N,N-dimethylaniline to 4-Amino-N,N-dimethylaniline has been studied.

Cyclic voltammetric studies in 4-Nitroso-N,N-dimethylaniline were performed with Cu, Pb, Sn, Cu(Hg), graphite and Ti/TiO₂ electrodes in order to gain better understanding of the reduction process and mechanism.

Preparative electrolysis of 4-Nitroso-N,N-dimethylaniline was studied in 1 M H₂SO₄ and HCl containing %10 methanol under constant current conditions. Proceeding electrolysis of the solution, the reduced compound, 4-Amino-N,N-dimethylaniline, formed through reduction was isolated from the electrolysis solution by preparation of its derivative. Similiarly, the H₂SO₄ and HCl salts of the electrochemically synthesized compound was also prepared and their structures determined.

The highest product and current yield, and conversion percentages were obtained with tin. The effect of parameters like background electrolyte, acid concentration and electroactive material, solvent, temperature, cathode material were also studied in order to optimize the reduction process.

Results, have shown the reduction reaction to proceed via the E.C.E mechanism.

KEY WORDS: 4-Amino-N,N-dimethylaniline, cathode material, preparative electrolysis, 4-Nitroso-N,N-dimethylaniline, cyclic voltammetry, reduction reaction, N,N-dimethyl-N'-benzoyl-p-phenylenediamine.

TEŞEKKÜR

Bana bu konuda çalışma olanağı veren, çalışmalarım sırasında maddi ve manevi desteğini esirgemeyen danışmanım sayın Prof.Dr. A. Tarık PEKEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, çalışmalarım süresince destek ve yardımlarını gördüğüm, hocam sayın Doç.Dr. Hamza YILMAZ ve Prof.Dr. Saadet ÜNERİ'ye, Doç.Dr. Mehmet SAÇAK'a arkadaşlarıma ve özellikle Sayın Araş.Gör. Kaan C.EMREGÜL ve Araş.Gör.Dr. Sebla DİNÇER'e, spekturumların alınmasında yardımcı olan, Sayın Araş.Gör.Dr. Mustafa YILDIZ, Araş.Gör.Dr. Mustafa HAYVALI, Araş.Gör. Hasan NAZIR ve Araş.Gör. Meral KARAKIŞLA'ya teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında özellikle deneysel aşamada, cam malzemelerin yapımında emeği geçen Sayın Cam Atelyesi Personeline katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Eşim Sayın Araş.Gör.Dr. Rezzan POLAT ve oğlum Alper Cem POLAT'a göstermiş oldukları hoşgörüden dolayı teşekkür ederim.

Bu çalışmayı, 94-25-00-43 numaralı proje ile maddi olarak desteklemeye uygun bulan A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yöneticilerine şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Elektroorganik Sentezlerin Tarihçesi ve Önemi	3
2.2. Elektrokimyasal Reaksiyonlara Etki Eden Değişkenler	4
2.2.1. Elektrot potansiyeli	4
2.2.2. Akım yoğunluğu	5
2.2.3. Elektrot malzemesi	5
2.2.4. Adsorpsiyon	7
2.3. Dönüşümlü Voltametri	8
2.3.1. Nicholson- Shain kriteri	15
2.4. Akım Kontrollü Preparatif Elektroliz Yöntemi	19
2.5. Kaynak Araştırması	21
2.6. Çalışmanın Amacı	29
3. MATERYAL VE METOD	30
3.1. Kullanılan Elektrot ve Elektrolitlerin Hazırlanması	30
3.1.1. Amalgamlanmış bakır elektrodunun hazırlanması	31
3.1.2. Ti/TiO ₂ elektrodunun hazırlanması	31
3.1.3. Elektrolit çözeltilerinin hazırlanması	31
3.1.4. Dönüşümlü voltametri çalışmalarında kullanılan çözücüler	31
3.1.5. Elektroaktif madde derişimi	32
3.2. Elektroaktif Maddenin Sentezi ve Saflaştırılması	32
3.3. Deneyleerde Kullanılan Cihazlar	33
3.4. Çalışma Elektrotlarına Uygulanan Önişlemler	36
3.4.1. Dönüşümlü voltametri de kullanılan çalışma elektrotlarına uygulanan önişlemler	36
3.4.2. Preparatif elektrolizde kullanılan elektrotlara uygulanan önişlemler	37
3.5. Deneyleerin Yapılışı	37
3.5.1. Dönüşümlü voltametri	37
3.5.2. Preparatif elektrolizler	37
3.6. Elektrolizden Sonra Ürünün Ayrılması ve Saflaştırılması	41
3.6.1. Sülfat tuzunun elde edilmesi ve yapısının belirlenmesi	41
3.6.1.1. Spektral analizler	42
3.6.2. HCl tuzunun elde edilmesi	45
3.7. İndirgenme Ürününün Diğer Yöntemler ile Belirlenmesi	47
3.8. U.V. Spektroskopisi ile Standart Çalışma Grafiğinin Oluşturulması	51
4. DENEY SONUÇLARI	55

4.1. Dönüşümlü Voltametri	55
4.1.1. Grafit elektrot	55
4.1.2. Asit etkisi	67
4.1.3. İndirgenme reaksiyonu üzerine H_2SO_4 konsantrasyonu etkisi	68
4.1.4. Çözücü etkisi	70
4.1.5. Bakır elektrot	74
4.1.6. Amalgamlanmış bakır elektrot	76
4.1.7. Titan/ TiO_2 elektrodu	79
4.1.8. Kalay elektrot	84
4.1.9. Kurşun elektrot	88
4.2. Preparatif Elektroliz Sonuçları	91
4.2.1. Katot malzemesi etkisi	91
4.2.2. Akım yoğunluğu etkisi	92
4.2.3. Destek elektroliti olarak kullanılan asitlerin etkisi	92
4.2.4. Elektroaktif madde konsantrasyonu etkisi	93
4.2.5. Sıcaklık etkisi	93
5. TARTIŞMA	95
5.1. Dönüşümlü Voltametri	95
5.1.1. Grafit elektrot	95
5.1.2. H_2SO_4 konsantrasyonu etkisi	98
5.1.3. Çözücü etkisi	100
5.1.4. Bakır elektrot	101
5.1.5. Amalgamlanmış bakır elektrot	103
5.1.6. Ti/TiO_2 elektrodu	104
5.1.7. Kalay elektrot	106
5.1.8. Kurşun elektrot	108
5.2. Preparatif Elektrolizler	110
5.2.1. Katot malzemesi	110
5.2.2. Akım yoğunluğu	112
5.2.3. Elektroaktif madde konsantrasyonu etkisi	112
5.2.4. Sıcaklık etkisi	113
5.2.5. Katotdaki kütle kaybı	113
Sonuçlar	114
KAYNAKLAR	117
ÖZGEÇMİŞ	123

SİMGELER DİZİNİ

v	Potansiyel tarama hızı, mV/s
α	Yük aktarım katsayısı
A	Elektrot yüzey alanı, cm ²
C	Elektroaktif maddenin çözelti içindeki konsantrasyonu, mol/l
D	Difüzyon katsayısı, cm ² /s
E	Elektrot potansiyeli, V
E _p	Pik potansiyeli
E _{p,a}	Anodik pik potansiyeli
E _{p,a} /2	Anodik yarı pik potansiyeli
E _{p,k}	Katodik pik potansiyeli
E _{p,k} /2	Katodik yarı pik potansiyeli
F	Faraday sabiti, 96487 kulon/ekivalent
i	Akım yoğunluğu, A.cm ⁻²
i _d	Difüzyon kontrollu pik akımı
i _k	Kinetik kontrollu pik akımı
i _{p,a}	Anodik pik akımı
i _{p,k}	Katodik pik akımı
k _e	Elektrokimyasal reaksiyon hız sabiti
k _g	Geriye doğru olan kimyasal reaksiyon hız sabiti
k _i	İleri doğru olan kimyasal reaksiyon hız sabiti
k _s	Standart elektrokimyasal reaksiyon hız sabiti
n _a	Hız belirleyen basamakta aktarılan elektron sayısı
°K	Kelvin
Q	Devreden geçen yük miktarı, C/mol
T	Sıcaklık, °C
t	Zaman birimi, s
V	Potansiyel, V

Kısaltmalar

4-ADMA	4-Amino-N,N-dimetilanilin
4-NDMA	4-Nitrozo-N,N-dimetilanilin
DKE	Doygun Kalomel Elektrot
DV	Dönüştümlü Voltametri
E.C.E	Elektrokimyasal-Kimyasal-Elektrokimyasal
ES	Termospray İyonlaşma Yöntemi
i _r (IR)	Infra Red Spektroskopisi
LC-MS	Liquid Chromatography-Mass Spektroskopisi
NHE	Normal Hidrojen Elektrot
p-DMFHA	p-N,N-Dimetilfenilhidroksilamin
U.V	Ultra Viyole Spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2..1. Elektrokimyasal hücreye uygulanan gerilimin hücre içindeki dağılımı (Fry 1989)	6
Şekil 2.2. (a) Çalışma elektroduna uygulanan gerilim profili, (b) Akım yanıtı (Eberson and Schafer 1971)	10
Şekil 2.3. Çeşitli elektrot proseslerine ait dönüşümlü voltamogramlar a) Tersinir, b) Yarı tersinir, (c) Tam tersinmez, (d) Elektron aktarımını izleyen kimyasal reaksiyon (Fry 1989)	11
Şekil 2.4. Çeşitli elektrot prosesler (I-VIII) için akım fonksiyonu - tarama hızı grafiği (Nicholson and Shain 1964)	17
Şekil 2.5. Çeşitli elektrot prosesleri (I-VIII) için $i_{p,s}/i_{p,k}$ oranının tarama hızıyla değişim grafiği (Nicholson and Shain 1964)	17
Şekil 2.6. Çeşitli elektrot prosesleri (I-VIII) için tarama hızının on kat artırılması ile, $dE_p/2 / d\log$ oranının tarama hızıyla değişimi grafiği (Nicholson and Shain 1964)	18
Şekil 2.7. Sabit akım elektroliz yönteminde uygulanan proseslerin akım şeması: (a) Değişken voltaj güç kaynaklı (b) Sabit voltaj kaynağına seri bağlı değişken dirençli (Fry 1989)	20
Şekil 2.8. 4-NDMA.HCl in 25 °C de karbon pasta elektrodu üzerinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı (Leady and Adams 1967)	26
Şekil 3.1. 4-Nitrozo-N,N-dimetilanilin i.r spektrumları: (a) Serbest baz (b) HCl tuzu	34
Şekil 3.2. 4-NDMA in elektroliz koşullarında elde edilen u.v spektrumları: (a) serbest baz, (b) HCl tuzu	35
Şekil 3.3. 4-NDMA.HCl için elde edilen absorbans- konsantrasyon grafiği	36
Şekil 3.4. Dönüşümlü voltametri çalışmalarında kullanılan elektrokimyasal hüce	38
Şekil 3.5. Dönüşümlü voltametri çalışmalarının yapıldığı deney düzeneği	39
Şekil 3.6. Preparatif elektrolizlerin gerçekleştirildiği deney düzeneğinin şematik gösterimi	40

Şekil 3.7. Preparatif elektroliz çalışmalarında kullanılan elektrokimyasal hücre	41
Şekil 3.8. Sürekli çekme işleminin yapıldığı deney düzeneği	42
Şekil 3.9. %10 MeOH içeren 1.0 M H ₂ SO ₄ li ortamda 4-NDMA in elektrolizi sonucunda elde edilen sülfat tuzunun u.v. spektrumu	43
Şekil 3.10. %10 MeOH içeren 1.0 M H ₂ SO ₄ li ortamda 4-NDMA in elektrolizi sonucunda elde edilen ürünlerin i.r. spektrumu: (a) Serbest baz (b) Sülfat tuzu	44
Şekil 3.11. 4-NDMA in HCl asit tuzunun elde edildiği deney düzeneği	46
Şekil 3.12. Elde edilen HCl tuzunun u.v. spektrumu	47
Şekil 3.13. Elde edilen HCl tuzuna ait i.r. spektrumu	48
Şekil 3.14. Türev ürünü için elde edilen i.r. spektrumu	49
Şekil 3.15. Elektroliz çözeltisi ve elde edilen sülfaz tuzunun LC-MS spektrumu (a) %10 MeOH içeren 1.0 M H ₂ SO ₄ li ortamda yapılan elektroliz çözeltisi (b) Sülfat tuzu	50
Şekil 3.16. %10 MeOH içeren 1.0 M H ₂ SO ₄ li ortamda yapılan elektrolizlerin u.v. spektrumu	52
Şekil 3.17. H ₂ SO ₄ li ortamda yapılan elektroliz ürününün miktarını belirlemede kullanılan standart çalışma grafiği	52
Şekil 3.18. %10 MeOH içeren 1.0 M HCl asitli ortamda yapılan elektrolize ait u.v. spekturumu	53
Şekil 3.19. Sentezlenen HCl tuzu (Bölüm 3.6.2, Şekil 3.12) kullanılarak oluşturulan A-C grafiği	54
Şekil 4.1. 4-NDMA in (3.0 mM) grafit elektrot üzerindeki dönüşümlü voltamogramı, (a)1.0 M H ₂ SO ₄ , (b) İlk tarama, (c) ikinci tarama, (Tarama hızı: 50 mV/s)	55
Şekil 4.2. 4-NDMA in (3.0 mM) grafit elektrot üzerinde 1.0 M H ₂ SO ₄ li ortamda çeşitli tarama hızlarında, ilk taramada elde edilen dönüşümlü voltamogramları: Tarama hızı,mV/s, (a) 5 (b) 10 (c) 20 (d) 50 (e) 100 (f) 200 (g) 500	56

- Şekil 4.3. 4-NDMA in grafit elektrot üzerinde 1.0 M H₂SO₄ li ortamda çeşitli tarama hızlarında ikinci taramada elde edilen dönüşümlü voltamogramları: Tarama hızı, mV/s, (a) 5 (b) 10 (c) 20 (d) 50 (e) 100 (f) 200 (g) 500 57
- Şekil 4.4. Çizelge 4.1 deki sonuçlara göre I piki için elde edilen, akım yoğunluğu-tarama hızının karekökü grafiği 59
- Şekil 4.5. Çizelge 4.1 deki sonuçlara göre I piki için elde edilen akım fonksiyonu-tarama hızı grafiği 59
- Şekil 4.6. Çizelge 4.2 deki sonuçlara göre II ve III pikleri için akım yoğunluğunun tarama hızının kareköküyle değişimi 60
- Şekil 4.7. Çizelge 4.2 den II-III sistemi için elde edilen sonuçlara göre çizilen akım fonksiyonunun tarama hızıyla değişimi grafiği 61
- Şekil 4.8. 4-NDMA için grafit elektrot üzerinde elde edilen akım yoğunluğu-konsantrasyon grafiği 62
- Şekil 4.9. 4-NDMA (3.0 mM) için grafit elektrot üzerinde 1.0 M H₂SO₄ li ortamda tarama hızının on kat artırılması ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlar: Tarama hızı, mV/s, (a) 1 (b) 10 (c) 100 63
- Şekil 4.10. Şekil 4.9 da gösterilen voltamogramlardan elde edilen sonuçlara göre çizilen $dE_{p2}/d\log v-v$ grafiği 64
- Şekil 4.11. 4-NDMA in (3.0 mM) grafit elektrot üzerinde 1.0 M H₂SO₄ li ortamda 1000 mV/s de elde edilen dönüşümlü voltamogramı: (a) İlk tarama (b) ikinci tarama 65
- Şekil 4.12. 4-NDMA in (3.0 mM) grafit elektrot üzerinde 1.0 M H₂SO₄ li ortamda 3000 mV/s tarama hızında indirgenmesine ilişkin voltamogramları: (a) İlk tarama (b) ikinci tarama (c) üçüncü tarama 66
- Şekil 4.13. 4-NDMA in (3.0 mM) grafit elektrot üzerinde 1.0 M H₂SO₄ ve 1.0 M HCl li ortamda elde edilen dönüşümlü voltamogramları, Tarama hızı, 50 mV/s 68
- Şekil 4.14. 4-NDMA in (3.0 mM) grafit elektrot üzerinde çeşitli konsantrasyonda H₂SO₄ içeren ortamlardaki ilk taramaya ilişkin dönüşümlü voltamogramları: Taramahızı, 50 mV/s, Konsantrasyon, M; (a) 0.01 (b) 0.1 (c) 1.0 (d) 2.0 (e) 3.0 (f) 5.0 69

- Şekil 4.15. 4-NDMA in (3.0 mM) grafit elektrot üzerinde çeşitli konsantrasyonda H_2SO_4 içeren ortamlarda ikinci taramada elde edilen dönüşümlü voltamogramları: Tarama hızı, mV/s, Konsantrasyon; M; (a) 0.01 (b) 0.1 (c) 1.0 (d) 2.0 (e) 3.0 (f) 5.0 70
- Şekil 4.16. 4-NDMA in (5.0 mM) grafit elektrot üzerinde %10 organik çözücü içeren 1.0 M H_2SO_4 içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları: Tarama hızı, 50 mV/s 71
- Şekil 4.17. 4-NDMA in (5.0 mM) grafit elektrot üzerinde %10 organik çözücü içeren 1.0 M H_2SO_4 içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları: Tarama hızı, 50 mV/s, (a) 2-propanol (b) Dioksan 72
- Şekil 4.18. 4-NDMA in (5.0 mM) grafit elektrot üzerinde %10 organik çözücü içeren 1.0 M H_2SO_4 içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları: Tarama hızı, 50 mV/s (a) Asetik asit (b) Aseton (c) 1-propanol 73
- Şekil 4.19. 4-NDMA in (2.0 mM) bakır elektrot üzerinde 1.0 M H_2SO_4 içinde çeşitli tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramları: Tarama hızı, mV/s, (a) 1.0 M H_2SO_4 , 50 mV/s, (b) 10 (c) 20 (d) 50 (e) 100 (f) 200 (g) 500 75
- Şekil 4.20. Çizelge 4.3 deki sonuçlara göre elde edilen grafikler 77
- Şekil 4.21. 4-NDMA in (2.0 mM) amalgamlanmış bakır elektrot üzerinde 1.0 M H_2SO_4 içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar: Tarama hızı, mV/s, (a) 1.0 M H_2SO_4 , 50, (b) 10 (c) 50 (d) 100 (e) 200 (f) 500 78
- Şekil 4.22. Çizelge 4.4 deki sonuçlara göre elde edilen grafikler: (a) Pik akım yoğunluğu-tarama hızının karekökü, (b) Akım fonksiyonu-tarama hızı (c) Tarama hızının on kat artırılması ile yarı pik potansiyelleri farkının tarama hızıyla değişimi 80
- Şekil 4.23. 4-NDMA in (10 mM) Ti/TiO₂ elektrodu üzerinde 1.0 M H_2SO_4 li ortamda elde edilen dönüşümlü voltamogramları: Tarama hızı, 50 mV/s, (A) 1.0 M H_2SO_4 , (B) 4-NDMA 81
- Şekil 4.24. 4-NDMA in (10 mM) Ti/TiO₂ elektrodu üzerinde 1.0 M H_2SO_4 içinde çeşitli tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramları: Tarama hızı, mV/s, (a) 10 (b) 50 (c) 100 (d) 200 (e) 500 82

- Şekil 4.25. Şekil 4.24 ve Çizelge 4.5 den elde edilen sonuçlara göre, akım yoğunluğunun tarama hızının karekökü ile değişimi grafiği 83
- Şekil 4.26. Şekil 4.24 ve Çizelge 4.5 deki sonuçlara göre, akım fonksiyonunun tarama hızıyla değişimi grafiği 84
- Şekil 4.27. Kalay elektrot üzerinde 1.0 M H₂SO₄ için çeşitli tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar:
Tarama hızı,mV/s, (a) 5 (b) 50 (c) 100
(d) 200 (e) 500 85
- Şekil 4.28. 4-NDMA in (10 mM) kalay elektrot üzerinde 1.0 M H₂SO₄ li ortamda çeşitli tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramları: Tarama hızı, mV/s, (a) 10 (b) 5 (c) 1 (d) 50
e) 100 (f) 200 (g) 500 86
- Şekil 4.29. Çeşitli konsantrasyonlardaki 4-NDMA in kalay elektrot üzerinde, 1.0 M H₂SO₄ li ortamda 5 mv/s tarama hızında, elde edilen voltamogramları: Konsantrasyon,mM,
(a) 2 (b) 5 (c) 10 87
- Şekil 4.30. 1.0 M H₂SO₄ in kurşun elektrot üzerinde çeşitli tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları:
Tarama hızı,mV/s, (a) 5 (b) 20 (c) 50 (d) 100
(e) 200 (f) 500 89
- Şekil 4.31. 4-NDMA in (5.0 mM) kurşun elektrot üzerinde 1.0 M H₂SO₄ li ortamda elde edilen dönüşümlü voltamogramları: Tarama hızı,mV/s, (a) 5 (b) 20
(c) 50 (d) 100 (e) 200 (f) 500 90

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Sabit akım yoğunluklarında 4-NDMA in 4-ADMA e indirgenmesine ilişkin preparatif elektroliz sonuçları (Manda and Shimura 1981)	28
Çizelge 4.1. Şekil 4.2 deki voltamogramlardan (I piki) elde edilen sonuçlar	58
Çizelge 4.2. Şekil 4.3 deki voltamogramlardan II-III sistemi için elde edilen sonuçlar	58
Çizelge 4.3. Bakır elektrot için şekil 4.19 daki voltamogramlardan elde edilen sonuçlar	76
Çizelge 4.4. Amalgamlanmış bakır elektrot ile ilgili dönüşümlü voltametri sonuçları	78
Çizelge 4.5. Şekil 4.24 den elde edilen sonuçlar	83
Çizelge 4.6. 4-NDMA in %10 metanol içeren 1.0 M H ₂ SO ₄ li ortamda yapılan elektrolizlerde, ürün verimi üzerine katot malzemesinin etkisi (Katolit çözeltisi: 220 ml, sıcaklık: 25 °C, elektroaktif madde miktarı: 0.0091 g/ml, Q=4134 C/mol, i= 0.006 A.Cm ⁻²)	92
Çizelge 4.7. 4-NDMA in %10 metanol içeren 1.0 M H ₂ SO ₄ li ortamda kalay elektrot kullanılarak yapılan elektrolizlerde, ürün verimi üzerine akım yoğunluğu etkisi (Katolit çözeltisi: 220 ml, sıcaklık: 25 °C, elektroaktif madde miktarı: 0.0091 g/ml)	93
Çizelge 4.8. 4-NDMA in %10 metanol içeren 1.0 M H ₂ SO ₄ li ortamda kalay elektrot kullanılarak yapılan elektrolizlerde, ürün verimi üzerine asit etkisi (Katolit çözeltisi: 220 ml, sıcaklık: 25 °C, elektroaktif madde miktarı: 0.0091 g/ml, Q=4134 C/mol)	93
Çizelge 4.9. 4-NDMA in %10 metanol içeren 1.0 M H ₂ SO ₄ li ortamda kalay elektrot kullanılarak yapılan elektrolizlerde, ürün verimi üzerine elektroaktif madde konsantrasyonu etkisi (Katolit çözeltisi: 220 ml, sıcaklık: 25 °C, i= 0.006 A.cm ⁻²)	94

Çizelge 4.10. 4-NDMA in %10 metanol içeren 1.0 M H₂SO₄ li ortamda kalay elektrot kullanılarak yapılan elektrolizlerde, ürün verimi üzerine sıcaklık etkisi (Katolit çözeltisi: 220 ml, Q= 4134 C/mol, i= 0.006 A.cm⁻², katolit çözeltisi içindeki elektroaktif madde miktarı: 0.0091 g/ml)



1. GİRİŞ

4-Amino-N,N-dimetilanilin "4-ADMA" ve türevleri endüstride pek çok alanda ve çoğu organik bileşiğin sentezinde çıkış maddesi olarak kullanılan önemli bileşiklerdir.

En çok kullanıldığı alanların başında boya ve renkli fotoğrafçılık endüstrisi gelmektedir. Boya sanayiinde; leuco, azin, azometin, indoanilin ve tiyonin türündeki boyaların elde edilmesinde kullanılmaktadır. Örneğin, bir ilaç boyası olan metilen mavisi (tiyonin türü boya) bu maddenin $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ile oksijenli ortamda yükseltgenmesiyle hazırlanmaktadır.

Fotoğrafçılık endüstrisinde devrim yaratan renk çıkartma (developing) prosesi, 4-ADMA ve türevlerinin diğer organik bileşikler ile yükseltgen birleşme reaksiyonu (oxidative coupling) sonucunda cyan (mavi), magenta (kırmızı) ve sarı gibi temel renklerin oluşumunu içermektedir.

Fotoğrafçılıkta renk (boya) oluşturma prosesi 1912 yılında Fischer tarafından geliştirilmiştir (Kirk-Othmer 1978). Reaksiyonun yürüyüşü aşağıda gösterildiği gibidir.

ışığa maruz bırakılmış gümüş tuzu (AgX) + geliştirici \rightarrow yükseltgenmiş geliştirici (1.1)

yükseltgenmiş geliştirici + bağlayıcı \rightarrow boya (renk) (1.2)

4-ADMA ve türevlerinin kullanıldığı bir diğer alan da biyokimyadır. Bu alanda, enzimlerin aktifliğinin ve proteinler içindeki kükürdün nitel ve nicel olarak belirlenmesinde kullanılmaktadır (Løvstad 1973, Robinowitz 1978).

Bunların dışında, peroksit tayininde (Dugan 1961), sudaki hem serbest hem de toplam klor miktarının belirlenmesinde (Polin 1986) reaktif olarak kullanılmaktadır.

Ayrıca, çok kolay yükseltgenebilme özelliklerinden dolayı inhibitör olarak korozyon ve polimer alanlarında da kullanılmaktadır (Yates et al 1965).

4-Amino-N,N-dimetilanilin, erime noktası 41, 53 °C, kaynama noktası 262 °C (Lide 1990-91) olan kararsız bir bileşiktir. Hava oksijeni ve adi ışık ile oda atmosferinde bile kolaylıkla yükseltgenebilmektedir. Bu nedenle, sülfat, HCl ve okzalat tuzları şeklinde hazırlanarak bozunması önlenmektedir. Bu tuzları bile, özellikle sülfat tuzu atmosfere açık ortamlarda kararmaktadır. Serbest bazı ancak azot atmosferinde saklanabilmektedir. Bu koşullarda dahi bozunmadan kalma süresi bir hafta kadardır.

N,N-Dialkylanilinler toksik özellik gösteren maddelerdir. Dermotit ve alerjiye sebep oldukları yapılan çalışmalarla denel olarak belirlenmiştir (Bent et al 1951).



2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Elektroorganik Sentezlerin Tarihçesi ve Önemi

Elektrokimyasal prosesler, elektrokimyanın henüz bir bilim dalı olmadığı zamanlarda bile elektroliz ile klor, kostik soda (NaOH) ve alüminyum üretimi, metallerin altın ve gümüş ile kaplanması gibi endüstriyel alanlarda uygulanmaktaydı.

Organik bileşiklerin elektrokimyasal sentezlenmeleri ile ilgili çalışmalar 1800 lü yıllarda Nicholson ve Carlisle tarafından suyun elektrolizini keşfinden hemen sonra başlamış ancak, 1847 yılında Kolbe'nin alifatik asit tuzlarından elektroliz ile alifatik hidrokarbonları elde etmesine kadar hiç bir organik maddenin elektrokimyasal sentezi yapılmamıştır (Swann 1950).

Bu alanda yapılan çalışmaların son yıllara kadar başarıya ulaşamamasının başlıca nedenleri, elektrokimya bilimindeki gelişmelerin yavaş olması, araç ve gereç sorunu ile hücre tasarımında karşılaşılan güçlükler olarak belirtilebilir.

Elektrokimyasal sentezlerin gerek laboratuvarında ve gerekse endüstri skalasında uygulanmaya başlaması son 50-60 yıl içerisinde olmuştur. Son dönemdeki bu hızlı gelişmelerin nedenleri ise, elektronik teknolojinin gelişmeye başlamasıyla elektrokimyanın bir bilim dalı olmaya başlaması, modern araç ve gereçlerle elektrokimyasal olayların daha iyi anlaşılabilir hale gelmesi, özellikle petrol krizi dönemlerinde petrole alternatif olacak sentetik organik maddelerin, elektrik enerjisi ile sentezlerinin araştırılması ve klasik kimyasal yöntemlerle üretim yapan işletmelerin neden olduğu çevre kirliliği sorunlarının, elektronun reaktif olarak kullanıldığı elektrokimyasal proseslerde olmamasıdır.

Elektrokimyasal sentez yöntemlerinin diğer yöntemlere göre tercih edilmesinin bir başka nedeni de, reaksiyon hızının, reaksiyon yürüyüşünün ve ürün seçiciliğinin akım ve/veya potansiyel ile kontrol edilebilmesidir.

Ayrıca, ısı proseslerinde reaksiyon aktivasyon enerjisini düşürmesi bu yöntemin diğer bir üstünlüğüdür. Örneğin, aşırı gerilimin 1 V artırılması aktivasyon enerjisi mol başına 80 kJ olan bir reaksiyonun hızını, 300 °C'lik bir sıcaklık artışının sağlayacağı değer kadar arttırmaktadır.

Günümüzde, pilot skalada elektrokimyasal yöntemlerle üretimi yapılan organik bileşiklerden çoğu endüstriyel ölçeklerde üretilebilmektedir. Örnek olarak, nitrobenzenden p-aminofenol, antrasenden antrakinin, glukozdan glukonik asit ve sorbitol ile akrilonitrilden adiponitril prosesleri verilebilir. Bu prosesler içinde, A..B.D. Japonya ve Avrupa'da yılda 3.10^5 tonluk üretim kapasitesi ile en çok üretimi yapılan madde adiponitrildir (Genders and Pletcher 1990).

2.2. Elektrokimyasal Reaksiyonlara Etki Eden Değişkenler

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

1. Elektrot potansiyeli
2. Akım yoğunluğu
3. Elektrot malzemesi
4. Adsorpsiyon
5. Çözelti iletkenliği
6. Hücre tasarımı

2.2.1. Elektrot potansiyeli

Elektrot yüzeyinde elektron aktarımı için gerekli enerjiyi sağlayan etken elektrot potansiyelidir ($\Delta G = -nFE^\circ$). Bir elektroliz hücresinin elektrotları arasma uygulanan gerilim ile elektrot potansiyelleri arasındaki ilişki Şekil 2.1 de şematik olarak gösterilmiştir (Eberson and Schafer 1972).

Çoğu organik bileşiğin elektrot potansiyeli tersinmez olduğundan, yeterli bir reaksiyon hızı sağlayabilmek için $\eta = E - E^\circ$ gibi bir aşırı gerilimin uygulanması gerekir.

Organik maddelerin elektrot yüzeylerinde indirgenmesi veya yükseltgenmesi, son ürünün cinsini belirleyen ara ürünlerin oluşmasına neden olur. Hangi ara ürünün oluşacağı yine elektrot potansiyeline bağlıdır. Çalışma elektrodu ile referans elektrot arasındaki potansiyel farkı olarak tanımlanan elektrot potansiyelindeki küçük değişmeler bile elektrokimyasal reaksiyonun gidişini değiştirebilir. Yardımcı elektrot ile çalışma elektrodu

arasındaki potansiyel farkı (Hücre potansiyeli) laboratuvar skalasındaki elektrosentezlerde önemli olmazken, endüstriyel ölçekteki çalışmalarda, enerji tüketimi doğrudan hücre potansiyeline bağlı olduğundan önemlidir.

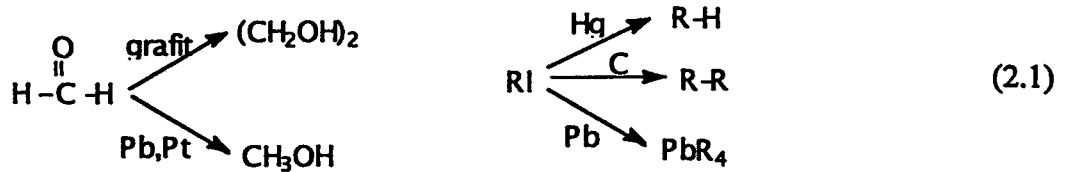
2.2.2. Akım yoğunluğu

Akım yoğunluğu yani, elektrodun birim alanından geçen akım elektrokimyasal reaksiyon hızının bir ölçüsüdür ve elektrot potansiyeline bağlı olarak değişir. Elektrosentezlerde akım yoğunluğunun yüksek bir düzeyde olması istenir. Ancak, bu durumda elektrot potansiyeli değişeceğinden yan ürünlerin oluşması sorunu ortaya çıkar. Bu da ancak kontrollü akım altında çalışmakla önlenir. Akım yoğunluğu düşük tutularak yan ürünlerin oluşumu azaltılabilir. Ancak, bu kez de reaksiyon süresi uzayacağından enerji tüketiminin artması söz konusu olur.

2.2.3. Elektrot malzemesi

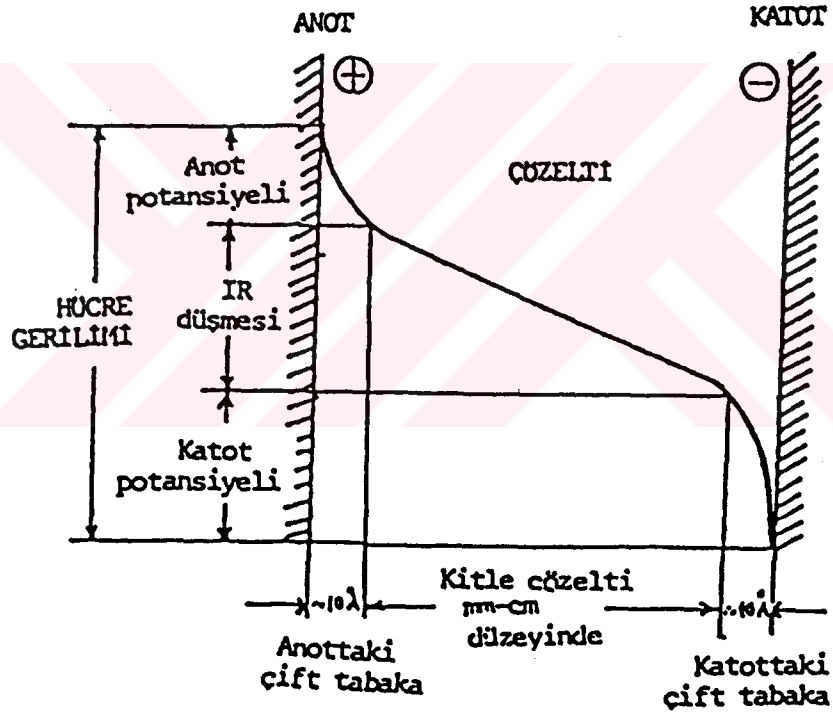
Elektrokimyasal sentezlerdeki rolü en az anlaşılan değişkenlerden birisi elektrot malzemesidir. Farklı elektrot yüzeylerinde oksijen ve hidrojen aşırı gerilimleri farklı olduğundan, katodik ve anodik potansiyelin alt ve üst sınırları da farklı olmaktadır. Daha önemlisi, elektrodun cinsi, çözeltideki substrat, ara ürün (iyon veya radikal) ve son ürün gibi türlerin elektrot yüzeyindeki adsorpsiyonunu belirlediğinden, farklı elektrot yüzeylerinde aynı koşullarda reaksiyon ürünleri farklı olmaktadır (Fleischmann and Pletcher 1973).

Formaldehit ve alkil halojenürlerin değişik elektrot malzemesi üzerindeki indirgenme ürünleri aşağıda gösterilmiştir.



İdeal olarak seçilen bir elektrot malzemesinin aşağıda belirtilen özelliklere sahip olması gerekir. Ancak, pratikte bu özelliklerin hepsine birden sahip olan bir elektrot malzemesi bulmak mümkün değildir

1. Fiziksel kararlılık
2. Kimyasal kararlılık
3. Yüksek iletkenlik
4. Uygun fiziksel yapı
5. Uygun elektrokatalitik etki
6. Dayanıklılık süresi
7. Maliyet



Şekil 2.1. Elektrokimyasal hücreye uygulanan gerilimin hücre içindeki dağılımı (Eberson and Schafer 1972)

Elektrokimyasal sentezlerde kullanılacak olan elektrot malzemesinin seçiminde bazı genellemeler yapılabilir. İndirgenmezliklerinden dolayı hemen hemen bütün metaller kimyasal olarak dayanıklı oldukları ortamlarda katot malzemesi olarak kullanılabilir (civa, kurşun, kalay, platin, alüminyum, bakır, çelik, nikel ve karbon gibi). Sulu ortamda elektroaktif maddenin indirgenme potansiyel sınırını kullanılan katot malzemesinin hidrojen aşırı gerilimi, susuz ortamlarda ise çözücü - elektrolit sisteminin bozunma potansiyeli belirlemektedir.

Anot olarak kullanılacak malzeme çeşidi korozyon nedeni ile daha sınırlıdır. Platin, kurşundioksit, karbon ve grafit asitli, kurşun bazik ve çelik, demir, mangan ile titan oksitleri (TiO₂) gibi iletken seramikler de nötral ortamlarda anot malzemesi olarak kullanılabilir.

Burada da, elektroaktif maddenin yükseltgenmesinin potansiyel üst sınırını sulu ortamlarda oksijen aşırı gerilimi, susuz ortamlarda ise çözücü - elektrolit sisteminin bozunma potansiyeli belirlemektedir (Genders and Pletcher 1990).

2.2.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, çözelti fazından gelen türlerin elektrot yüzeyi ile etkileşmelerini içerir. Etkileşmelerin doğası ve derecesi çok değişkendir. Elektroaktif maddenin metal ile kuvvetli adsorpsiyonu sonunda kovalent bağ oluşabilmektedir. Örnek olarak, hidrojenin platin yüzeyindeki adsorpsiyonu verilebilir.



Etkileşmelerin elektrostatik olması da mümkündür. Elektrot yüzeyinin yüklü olmasından dolayı çözelti fazındaki iyon ve dipoller ara bölgeye çekilirler. Zayıf etkileşmelerde Van der Waals kuvvetleri geçerlidir.

Adsorpsiyonun elektrosentezlerde önemini gösteren çeşitli etkilerden ikisi aşağıda açıklanmıştır:

i. Yeni kimyasal oluşumlar ; elektrot yüzeyine adsorplanan reaktif ve/veya ara ürünler farklı ürünler vermek üzere yeni reaksiyon basamakları oluşturur. Bunun en tipik örneği, elektrokatalitik hidrojenlenmedir. Bu tür reaksiyonlar katalitik hidrojenlemeye benzer

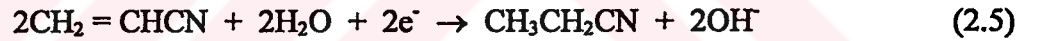
ancak, burada hidrojen atomları elektrokimyasal olarak oluşturulmaktadır. Elektrokatalitik hidrojenlenme, bir elektronun organik substrata katılmasının olduğu ilk basamağın hızına göre, daha düşük aşırı gerilimlerde olur.

ii. Elektrokataliz : Katalizörler, reaktif ve ürün arasındaki aktivasyon enerji engelini düşürerek reaksiyonun daha kolay olmasını sağlar. Buna, klasik bir örnek olarak adsorplanmış hidrojen atomları yoluyla, hidrojen çıkış reaksiyonu verilebilir:



Toplam reaksiyonda, aktivasyon enerjisi çok büyüktür ve yalnızca çok yüksek aşırı gerilimlerde olur. Eğer, hidrojen çıkış reaksiyonunun yarışmalı bir reaksiyon olması istenmiyorsa, üzerinde hidrojen çıkışının yavaş olduğu katalizörler (elektrot) seçilmelidir (Hg, Pb, grafit gibi).

Adsorpsiyonun diğer bir etkisi de, elektrodun kimyasal çevresini değiştirmesidir. Akrlonitrilden adiponitril elde edilmesi reaksiyonunda, ortamda tetraalkil amonyum iyonları bulunduğu 2.4, yokluğunda ise istenmeyen 2.5 nolu reaksiyon oluşmaktadır.



Bu farklılık, kuvaterner amonyum kationlarının elektrot yüzeyinde seçimli adsorpsiyonu sonucunda indirgenme ara ürünü olan radikal anyonun protonlanmasını engellemesi ile açıklanmaktadır (Baizer 1983).

2.3. Dönüşümlü Voltametri

Bu yöntemde, sabit bir çalışma elektroduna doğrusal olarak değişen bir gerilim uygulanarak oluşan akım, x-y kaydedicisi ile kaydedilir. Çalışma elektroduna uygulanan gerilim profili ve elde edilen yanıt Şekil 2.2 de görülmektedir. Çalışma elektrodunun gerilimi E_1 den E_2 ye değiştirilir, E_2 değerine ulaşıldığı anda tarama yönü ters çevrilerek aynı tarama hızıyla başlangıç değerine (E_1) kadar gidilir (Şekil 2.2.a). Bu işlem istenirse ard arda tekrar edilerek çok döngümlü voltamogramlar elde edilir. Bu yöntemde yanıtın pik

şeklinde gözlenmesi sabit elektrot kullanılmasının bir sonucudur. Sabit çalışma elektroduna uygulanan gerilim, elektroaktif maddenin indirgenme veya yükseltgenme gerilimine ulaşınca, elektrot yüzeyini çevreleyen difüzyon tabakasından maddenin hızlı tüketilmesi akımda hızlı ve ani bir artışa neden olur. Bu işlem aynı zamanda difüzyon tabakası ile çözelti arasında kalan bölgede bir derişim farkı oluşturur ve bunun sonucunda çözeltiden elektrot yüzeyine doğru kütle aktarımı başlar. Ancak, kütle aktarım hızı elektron aktarım hızıyla yarışmadığından tepe noktasından sonra akımda üstel bir düşüş gözlenir (Şekil 2.2.b).Dönüşümlü voltametri de pik akımı, i_p , Randles-Sevick bağıntısı ile verilir (Fry 1972).

$$i_p = 2.687 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2} \quad (2.6)$$

Bu eşitlikte,

i_p : Pik akımı, amper (A)

n : Mol başına aktarılan elektron sayısı

A : Elektrot alanı, cm^2

C : Elektroaktif maddenin derişimi, mol/cm^3

D : Difüzyon katsayısı, cm^2/s

v : Potansiyel tarama hızı, V/s

Bu eşitlik (2.6), tersinir bir elektrokimyasal süreç ve doğrusal difüzyon (düzlemsel elektrot) koşulları için verilmiştir. Bu koşullarda, i_p potansiyel tarama hızının bir fonksiyonu olup $i_p/v^{1/2}$ oranı sabit bir değerdir. Sabit tarama hızında pik akımı derişimle doğru orantılıdır.

Dönüşümlü voltametri de, katodik yöndeki tarama sırasında oluşan ürünün kararlılığına bağlı olarak ters yöndeki taramada bu ürüne ait olan yükseltgenme piki de gözlenebilir.

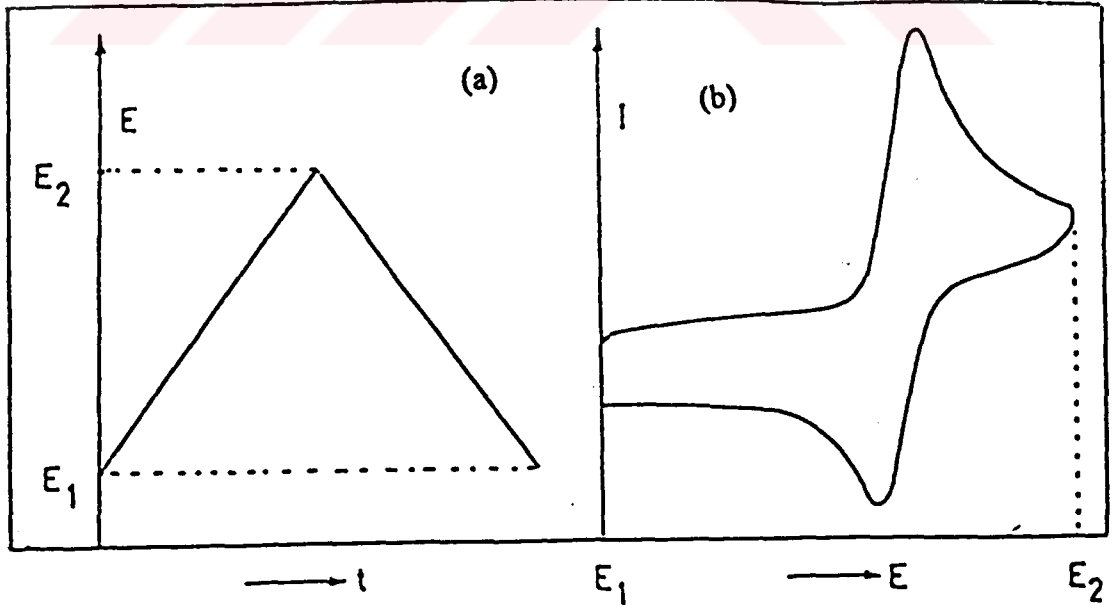
Bu yöntemle elde edilen voltamogramlar, elektron ve kütle aktarım hızına ve elektrot yüzeyinde ya da çözelti içinde oluşan ardışık kimyasal reaksiyonlara bağlı olarak değişik biçimler alır (Şekil 2.3).

Elektrokimyasal bir reaksiyonda elektron transferiyle oluşan türler her zaman son ürün olmaz. Türler, çözelti içinde kimyasal olarak kararsız ürünler oluşturabilir. Bu kararsız ara ürünler, bir takım ardışık kimyasal basamaklardan sonra elektron transferiyle

son ürüne dönüşebilirler. Bu olayın tersi de olabilir, yani son ürüne dönüşme,. elektron aktarım basamağını izleyen kimyasal bir reaksiyon basamağı ile olur. İkinci duruma örnek olarak aşağıdaki basit sistem verilebilir.



Eşitlik 2.7 de elektrokimyasal olarak indirgenen R türlerinin bir kısmı, eşitlik 2.8 de kimyasal bir reaksiyonla harcanmaktadır. Eğer, potansiyel tarama hızı, k_i ye göre çok büyükse, R nin çok küçük bir kesri kimyasal reaksiyonla harcanacağından tersinir bir voltamogram elde edilir. Potansiyel tarama hızı k_i den çok küçükse, potansiyel tarama hızı R nin yükseltgenme potansiyeline ulaşmadan R nin büyük bir kısmı kimyasal reaksiyonla tüketileceğinden tam tersinmez elektrokimyasal sürece benzer bir voltamogram elde edilir. k_i nin çok geniş bir aralıkta değerler alabileceği göz önünde tutularak potansiyel tarama hızının da geniş aralıklarda denenmesi gerekir. Potansiyel tarama hızının k_i ile yarışamayacak kadar küçük ya da büyük olduğu değerlerinde, bu tür bir kimyasal reaksiyonu gözlemek olanaksızdır. k_i çok küçükse Şekil 2.3.a, çok büyükse 2.3.c de gösterilen voltamogramlara benzer şekiller elde edilir.



Şekil 2.2. (a) Çalışma elektroduna uygulanan gerilim profili, (b) Akım yanıtı (Fry 1989)

2.6 nolu eşitliğe göre elektron aktarımı tersinir olan durumlarda,

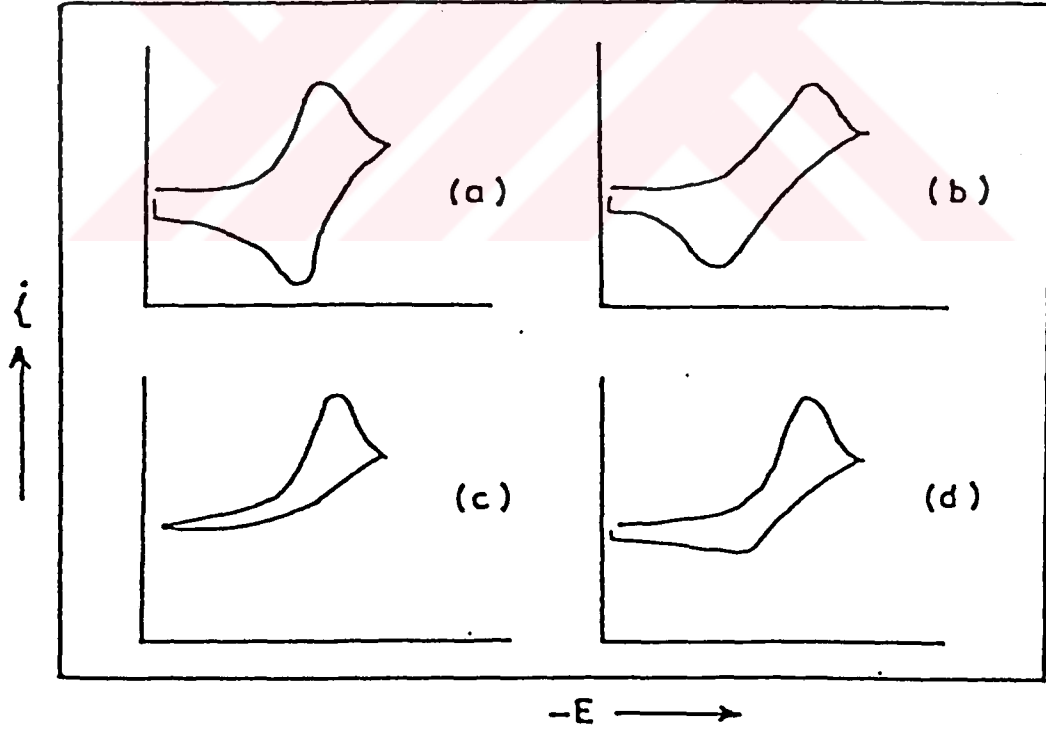
$$I_p = \frac{i_p}{v^{1/2} \cdot AC} \quad (2.9)$$

eşitliği geçerlidir. Bu eşitlik, belli bir sıcaklık ve belli bir elektron aktarım sayısı (αn_e) için sabittir. 2.9 nolu eşitlik, "akım fonksiyonu" olarak tanımlanmaktadır. Voltametrik yarı pik potansiyeli ile pik potansiyeli arasında aşağıda gösterilen bir bağıntı vardır (Nicholson and Shain 1964).

$$E_p = E_{1/2} \mp 1.09 \frac{RT}{nF} V \quad (2.10)$$

T = 298 °K için,

$$E_p = E_{1/2} \mp \frac{0.029}{n} V \quad (2.11)$$



Şekil 2.3. Çeşitli elektrot proseslerine ait dönüşümlü voltamogramlar a) Tersinir, b) Yarı tersinir, (c) Tam tersinmez, (d) Elektron aktarımını izleyen kimyasal reaksiyon (Fry 1989)

2.10 ve 2.11 eşitliklerinden yararlanılarak da, 2.12 ve 2.13 nolu eşitlikler yazılabilir.

$$E_{p,a} = E_{1/2} + \frac{0.029}{n} V \quad (2.12)$$

$$E_{p,k} = E_{1/2} - \frac{0.029}{n} V \quad (2.13)$$

Eşitliklerden de görüldüğü gibi pik potansiyeli yarı dalga potansiyelinden, indirgenme için $(0.029/n)$ V daha negatif ve yükseltgenme için $(0.029/n)$ V daha pozitif olmaktadır.

Yukarıdaki değerlendirmelere göre tersinir bir sistem için anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark 2.14 nolu eşitlik ile verilmektedir.

$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,k} = \frac{0.058}{n} V \quad (2.14)$$

Bu eşitliğe göre, n değeri arttıkça pik daralmakta, azaldıkça yayvanlaşmaktadır.

Ayrıca, yarı pik potansiyeli, $E_p/2$ ile yarı dalga potansiyeli, $E_{1/2}$ arasında da aşağıdaki eşitliklerde gösterildiği gibi bir ilişki kurulabilmektedir.

$$E_{p/2} = E_{1/2} \pm 1.109 \frac{RT}{nF} V \quad (2.15)$$

T=298 °K için,

$$E_{p/2} = E_{1/2} \pm \frac{0.028}{n} V \quad (2.16)$$

Elektron aktarımı tersinmez olan sistemler için aşağıdaki eşitlik geçerlidir.

$$I_p = 2.98.10^5 (\alpha n_a)^{1/2} . n . A . D^{1/2} . v^{1/2} . C \quad (2.17)$$

Burada, n_a , elektrot tepkimesinde hız belirleyen basamakta aktarılan elektron sayısı. α ; yük aktarım katsıyısı olup $0.3 > \alpha > 1$ arasında değerler alır. $n_a < n$ olduğundan, tersinmez sistemlerdeki I_p değerleri tersinir sistemdeki değerlere göre daha küçük olmaktadır.

Yukarıda kısaca açıklanan durumların daha kolay anlaşılabilmesi için bunlara özgü belirleyici kriterler verilmiştir (Brown and Large 1971).

i. Tersinir olma kriteri

- a) $E_{p,k} - E_{p,a} = 0.059/n$ V dur
- b) $i_{p,a}/i_{p,k} = 1$ dir ve tarama hızından bağımsızdır
- c) Akım fonksiyonu, $i_p/v^{1/2}$, tarama hızından, v , bağımsızdır

ii. Yarı tersinir olma kriteri

- a) Pik potansiyeli, tarama hızıyla değişir
- b) Düşük tarama hızlarında, $E_{p,k} - E_{p,a} = 60/n$ mV dur. Ancak, tarama hızıyla pik potansiyelleri arasındaki fark artar
- c) Anodik ve katodik yönde yük aktarım katsayısının 0.5 olması durumunda, anodik ve katodik akım değerleri birbirine eşit olur ($i_{p,a} = i_{p,k}$)

iii. Tersinmez olma kriteri

- a) Tarama hızının on kat artmasıyla pik potansiyelleri, $30/\alpha n_a$ değeri kadar katodik/anodik yöne kayar
- b) Akım fonksiyonu, tarama hızıyla değişir
- c) $E_p - E_p/2 = 48/\alpha n_a$ mV dur
- d) Anodik veya katodik piklerden yalnızca biri gözlenir

Buraya kadar verilen kriterler, kimyasal bir reaksiyonun olmadığı durumlar içindir. Elektrokimyasal reaksiyonun yanında kimyasal bir reaksiyon söz konusu olduğunda değerlendirmenin nasıl yapılacağını gösteren kriterler aşağıda açıklanmıştır.

i. Yük aktarımını izleyen tersinir bir kimyasal reaksiyon



- a) Tarama hızının on kat artırılması ile, pik potansiyeli $60/n$ mV kadar katodik yöne kayar
 - b) Akım fonksiyonu, tarama hızıyla değişmez
 - c) $i_{p,a}/i_{p,k}$ oranı tarama hızının artmasıyla azalır, yani anodik pik küçülür
- ii. Yük aktarımını izleyen tersinmez bir kimyasal reaksiyon



- a) Pik potansiyeli, tarama hızının küçük değerlerinde $30/n$ mV kadar katodik yöne kayar
- b) Akım fonksiyonu, tarama hızından bağımsızdır
- c) $i_{p,a}/i_{p,k}$ oranı tarama hızının artması ile artarak bire eşit olur
- iii. Tersinir yük aktarımından önce oluşan tersinir bir kimyasal reaksiyon



- a) Tarama hızının artması ile pik potansiyeli katodik olarak kayar
- b) Akım fonksiyonu tarama hızının artmasıyla azalır
- c) Tarama hızı arttıkça, $i_{p,a}/i_{p,k}$ oranı bire eşit olurken, tarama hızı azaldıkça bire yaklaşır
- iv. Tersinmez yük aktarımından önce oluşan tersinir bir kimyasal reaksiyon



- a) Tarama hızının on kat artması ile, pik potansiyeli $60/n$ mV kadar katodik yöne kayar
- b) Elektrokimyasal reaksiyon hız sabiti küçük olduğunda, pik potansiyeli tarama hızından bağımsızdır
- c) Akım fonksiyonu, tarama hızının artması ile artar
- v. Reaktiflerin katalitik olarak yeniden oluşturulması



a) Tarama hızının on kat arttırılması ile, pik potansiyeli anodik yönde $60/n$ mV kadar artar. Kimyasal reaksiyon hız sabitinin (k_c) çok büyük olduğu durumlarda, pik potansiyeli tarama hızından bağımsızdır

b) Akım fonksiyonu, tarama hızının düşük değerlerinde tarama hızından bağımsızdır

c) $i_{p,s}/i_{p,k} = 1$ dir

2.3.1. Nicholson- Shain kriteri

Nicholson and Shain (1964), bir takım karmaşık diferansiyel denklemleri çözerek akımı; tarama hızına, ardışık kimyasal reaksiyonlara ve potansiyel tarama hızına bağlayan ifadeler elde etmiştir. Çeşitli elektrot reaksiyonlarına bu ifadeleri uyguladıkları zaman ardışık kimyasal reaksiyonların, voltamogramların şekli ve elektrokimyasal reaksiyon hız sabiti üzerine etki ettiği sonucunu çıkarmıştır.

Aşağıda Nicholson ve Shain tarafından önerilen kriterler verilmiştir:

- i. Anodik akımın katodik akıma oranı ($i_{p,s}/i_{p,k}$)
- ii. Akım fonksiyonu ($i_p/v^{1/2} \cdot C$)
- iii. Potansiyel tarama hızının on kat artması ile yarı pik potansiyellerindeki değişim ($dE_p/2 / d \log v$)

Bu üç kriter tarama hızına karşı grafiğe geçirilerek, elde edilen voltamogramların şeklinden, reaksiyonun yürüyüşü (tersinir, tersinmez ve ardışık kimyasal reaksiyonlar vb. gibi) hakkında bilgi edinilebilmektedir. Yukarıda sözü edilen kriterlerin genel olarak uygulandığı sistemler aşağıda görülmektedir

I. Tersinir yük transferi



II Tersinmez yük transferi



III Tersinir yük transferinden önce tersinir bir kimyasal reaksiyon



IV. Tersinir yük transferinden önce tersinir bir kimyasal reaksiyon



V. Tersinir elektron transferini izleyen tersinir bir kimyasal reaksiyon



VI. Tersinir elektron transferini izleyen tersinmez bir kimyasal reaksiyon



VII. Tersinir yük transferi ile başlayan katalitik reaksiyon



VIII. Tersinmez yük transferi ile başlayan katalitik reaksiyon



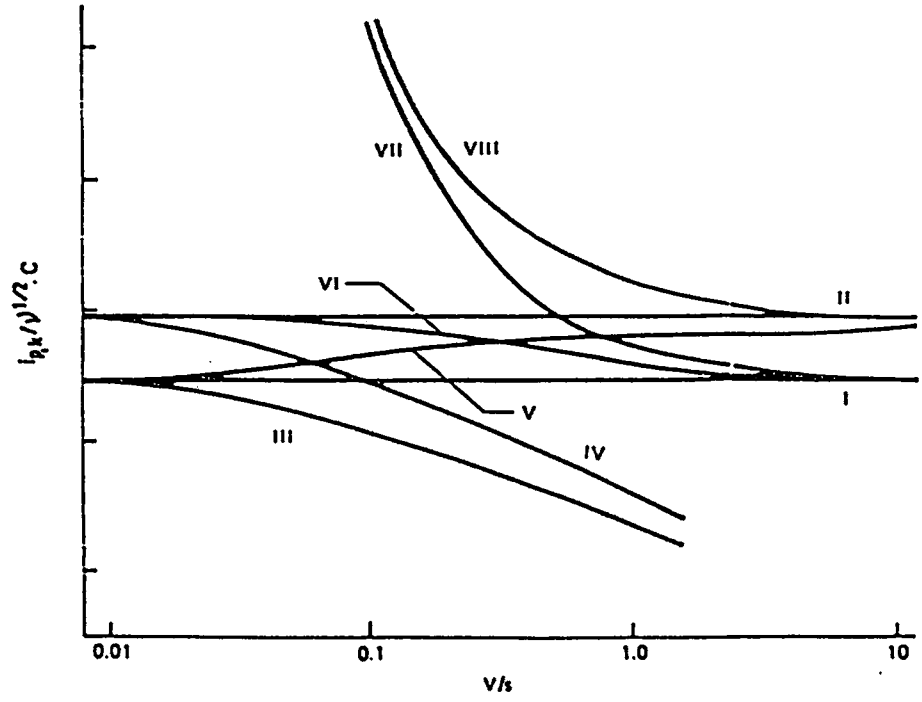
Yukarıda gösterilen I - VIII durumunun, Nicholson-Shain kriterlerine göre incelenmesine ait grafikler Şekil 2.4, 2.5 ve 2.6 de gösterilmiştir.

Nicholson and Shain (1965), yukarıda belirtilen elektrot proseslerine ek olarak özellikle, organik bileşiklerin elektrokimyasal reaksiyonlarında gözlenen ve E.C.E. olarak tanımlanan çok daha karmaşık mekanizmaları da incelemiştir.

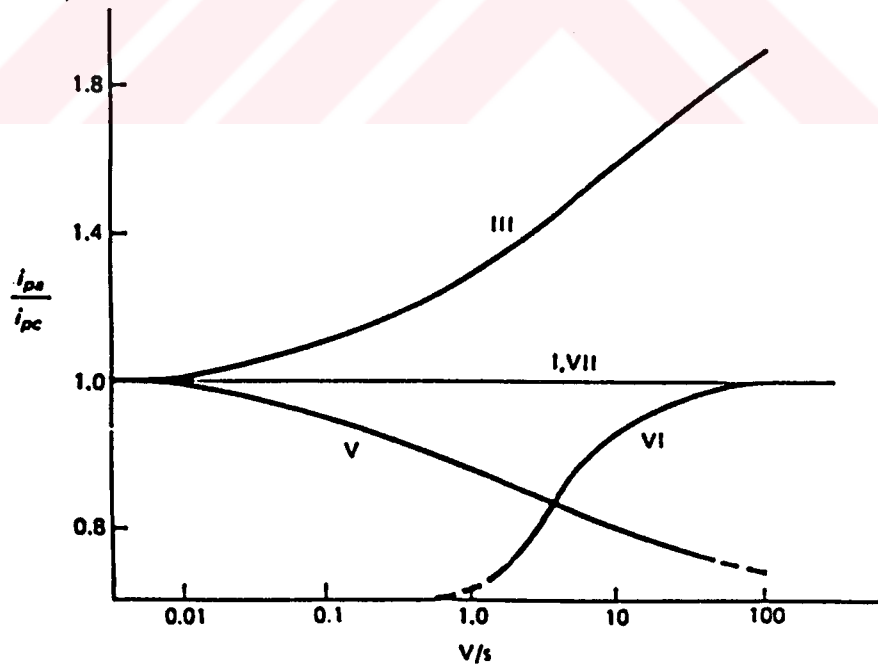
E.C.E. prosesleriyle ilgili olası durumlar için, aşağıda gösterilen çeşitli mekanizmalar önerilmiştir (Thirsk and Harrison 1972).

i.





Şekil 2.4. Çeşitli elektrot prosesler (I-VIII) için akım fonksiyonu - tarama hızı grafiği (Nicholson and Shain 1964)



Şekil 2.5. Çeşitli elektrot prosesleri (I-VIII) için $i_{p,a}/i_{p,k}$ oranının tarama hızıyla değişim grafiği (Nicholson and Shain 1964)

ii.



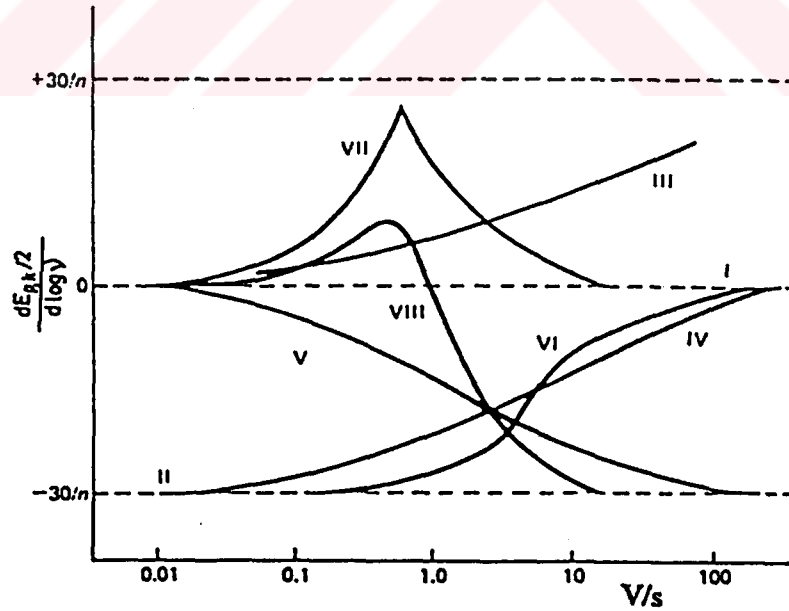
iii.



iv.



v.



Şekil 2.6. Çeşitli elektrot prosesleri (I-VIII) için tarama hızının on kat artırılması ile, $dE_p/2 / d \log v$ oranının tarama hızıyla değişimi grafiği (Nicholson and Shain 1964)

vi.



vii.



Bunların dışında, E.C.E. mekanizmasıyla ilgili daha ayrıntılı bilgi literatürden elde edilebilir (Karp and Meites 1968).

2.4. Akım Kontrollü Preparatif Elektroliz Yöntemi

Preparatif ölçeklerde yapılan elektrolizlerde, akım veya potansiyelden birinin sabit tutulduğu elektroliz yöntemleri uygulanmaktadır. Bunlardan, akımın sabit tutulduğu yöntem deneysel kolaylığından dolayı diğer yöntemlere göre daha çok kullanılmaktadır. Ancak, elektrokimyasal olarak kompleks sistemlerin mekanistik incelemelerinin yapılmasında, potansiyel kontrollü elektroliz yönteminin kullanılması gerekmektedir (Fry 1989).

Sabit akım koşullarında yapılan elektrolizlerin gerçekleştirildiği deney düzeneği, oldukça basittir (Şekil 2.7). Bu yöntemde, anot ile katot arasına elektroliz süresince sabit bir akım uygulanır. Akım, arzu edilen değere ayarlanabilir. Bu, uygulanan voltajın değiştirilmesi veya sabit voltaj kaynağına seri olarak bağlanan bir reosta yardımıyla yapılabilir (Şekil 2.7.b).

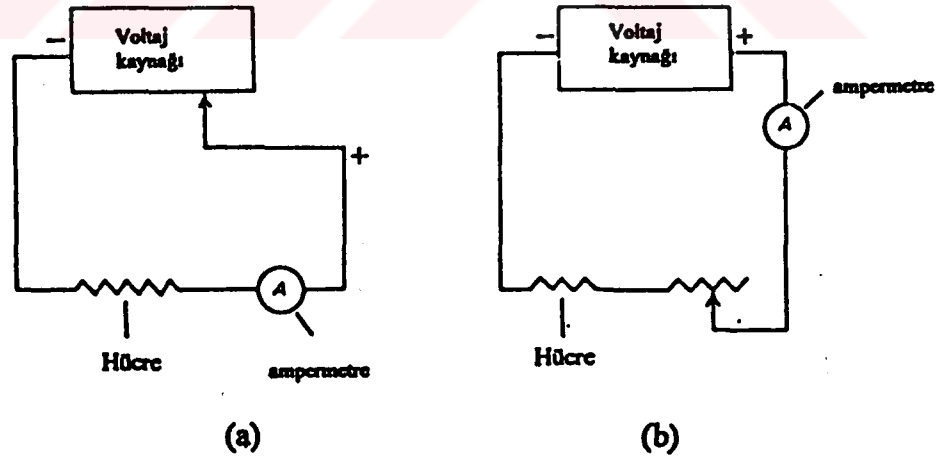
Bu yöntemde, elektroliz süresince azalan elektroaktif madde derişimi akım değerini düşürür. Bunu önlemek için, uygulanan potansiyelin artırılması gerekir. Potansiyelin artması ise ana türün lehine olan temel reaksiyonun gidişini değiştirerek istenmeyen reaksiyonların oluşmasına neden olabilir. Bu sakıncaları ortadan kaldırmak

için, genellikle tüketilen madde (elektroaktif madde) ortama sürekli olarak ilave edilerek (besleme) derişimi sabit tutulmaya çalışılır. Bunun sonucu olarak, akım kontrollu elektrolizde aynı zamanda, potansiyel de sabit tutulmuş olur.

Sabit akım altında yapılan elektrolizlerde, elektrolizin daha kısa sürede tamamlanması için akım değerinin büyük olması istenir. Ancak, yüksek akım yoğunluğu değerlerinde elektrot yüzeyinde bimoleküler (dimer) ürünlerin oluşması ve yan reaksiyonların hızının artması, akım ve ürün veriminin azalmasına neden olabilmektedir. Bunun dışında, yüksek akım değerlerinde açığa çıkan ısı da önemli bir sorundur.

Endüstride bu yöntemin potansiyel kontrollü yöntemle göre tercih edilmesinin nedenlerinden biri de, potansiyeli sabit tutmak için kullanılan cihazların (potansiyostat) akım ve potansiyel kapasitelerinin düşük olmasıdır (maksimum 100 V-10 A). Oysa, endüstriyel ölçekteki proseslerde, akım değeri 3000 A in üzerine çıkabilmektedir (Udupa 1988).

Bu yöntemin diğer bir kolaylığı da, devreden geçen yük miktarını belirlemek için potansiyostatik koşullarda kullanılması zorunlu olan, kulonmetre veya elektronik integratör gibi cihazlara gerek olmamasıdır. Çünkü, akım sabit tutulduğu için devreden geçen yük miktarı sadece zamana bağlı olarak değişmektedir ($Q = i \cdot t$).



Şekil 2.7. Sabit akım elektroliz yönteminde uygulanan proseslerin akım şeması: (a) Değişken voltaj güç kaynaklı (b) Sabit voltaj kaynağına seri bağlı değişken dirençli (Fry 1989)

2.5. Kaynak Araştırması

4-Amino-N,N-dimetilanilin giriş kısmında belirtilen olumsuz özelliklerinden dolayı, gerek kimyasal ve gerekse elektrokimyasal yöntemlerle elde edilmesi çalışmaları araştırmacılara cazip gelmemiştir.

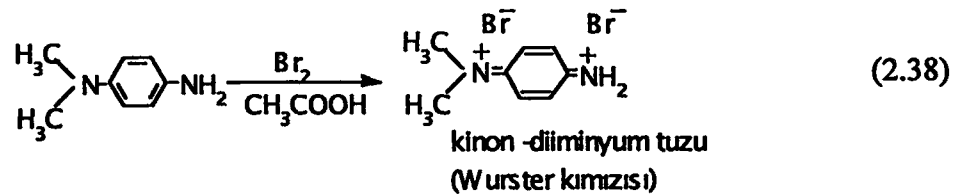
Bu madde ilk kez 1894 yılında Erdmann tarafından, 4-nitrozo-N,N-dimetilanilin HCl asitli ortamda, oda sıcaklığında SnCl₂ ile indirgenmesiyle elde edilmiştir (Kaufmann 1907).

Bu konuda yapılan diğer klasik kimyasal sentez yöntemlerinde de, benzer şekilde uygun metal-asit çiftleri kullanılmıştır. Merz, Weith, Weber, Kochlin, Poul ve Wurster adlı araştırmacılar Zn/HCl çifti ile alkollü ortamda, Lumiere ve Seyewitz ise Na₂SO₃/NaCO₃ reaktifleri ile 4-NDMA i indirgeyerek 4-ADMA i elde etmişlerdir (Bernhard et al 1930).

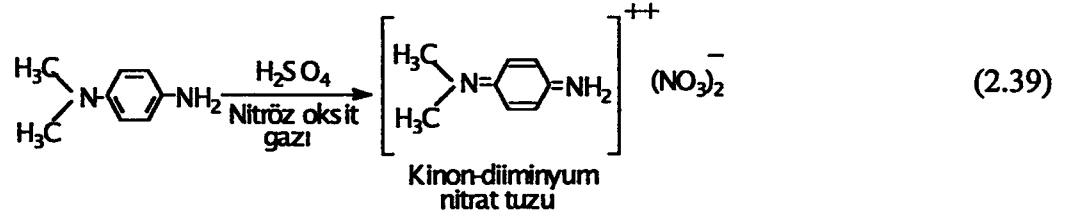
Bunların dışında, Lukoshevick, Kaufmann ve Hage adlı araştırmacılar indirgeme reaktifi olarak eterli ortamda metalik sodyum kullanmışlardır (Zuman and Shah 1994).

Bu çalışmalarda, sözü edilen maddenin metal tuzları ve özellikle de SnCl₂ ile kompleks oluşturması, oluşan kompleksden serbest bazın elde edilmesi sırasında karşılaşılan, ayırma ve saflaştırma güçlükleri nedeniyle verimin düşük olduğu belirtilmektedir.

Wurster, asetik asitli ortamda 4-ADMA i Br₂ ile yükseltgeyerek kinoid yapılu bir tuz elde etmiştir. Çözeltide kırmızı-pembe renkli olan bu bileşiğin oluşması reaksiyonu "Wurster Kırmızısı" olarak adlandırılmakta ve bu maddenin tanıma reaksiyonu olarak kullanılmaktadır. Bu reaksiyonun oluşumu aşağıda gösterilmiştir (Rodd 1956).

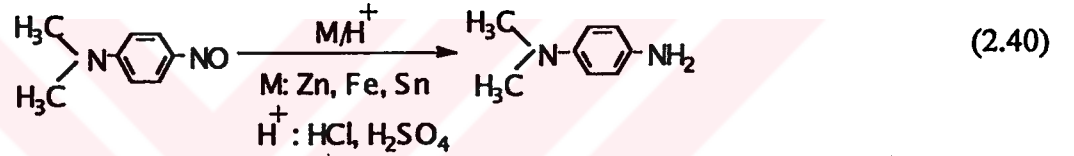


Piccard and Willstötter (1908) ise, "Wurster Kırmızı" reaksiyonuna benzer şekilde bu maddenin nitrat tuzunu elde etmiştir (Reaksiyon 2.39).



Aynı araştırmacılar, renksiz olan bu tuzu SnCl_2 ile önce ‘‘Wurster Kırmızısı’’ tuzuna sonra da renksiz diamine indirgemiştir. Ayrıca, renksiz diaminin Br_2 ile oluşturduğu tuzun spektroskopik analizini (u.v) yapmış ve Wurster’in ileri sürdüğu gibi her bir molekül diamine iki değil bir brom atomunun katıldığını ileri sürmüştür.

Yukarıda da belirtildiği gibi klasik kimyasal yöntemlerle yapılan çalışmaların çoğunda Kaufmann’ın (1907) geliştirdiği temel reaksiyon kullanılmıştır (Reaksiyon 2.40).



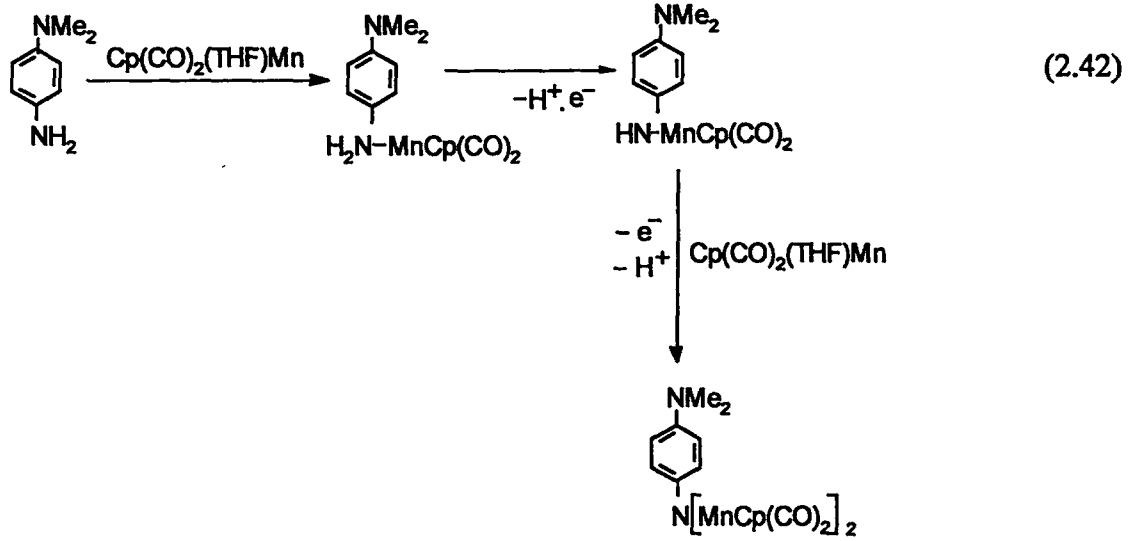
Utzinger ve Regenass, 4-NDMA i, etanol ve NH_4Cl lü ortamda Zn tozu ile indirgemiş, elde ettikleri 4-ADMA i benzaldehit ile reaksiyona sokarak, oluşan renkli aldehit-anil kristalleri ile teşhis etmiştir (Fieser and Fieser 1976). Bununla ilgili reaksiyon aşağıda gösterilmiştir.



Gross and Kaim (1987), p-fenilendiaminler ve bunların alkil türevlerini kullanarak renkli koordinasyon bileşiklerini elde etmiştir (Reaksiyon 2.42).

1977 yılında Japon araştırmacılar tarafından yapılan patentli bir çalışmada 4-NDMA.HCl asitli ortamda Ca, Mg ve Al gibi metaller ile indirgenerek, %83 verimle 4-ADMA elde edilmiştir (Manda and Suzuki 1977).

1962 de çeşitli nitro bileşikleri yanında 4-NDMA ve diğer alkil-fenilendiaminler, Pd-C katalizörü beraberinde NaBH_4 ile indirgenerek bunlara karşı gelen aminler elde edilmiştir (Neilsen et al 1962).



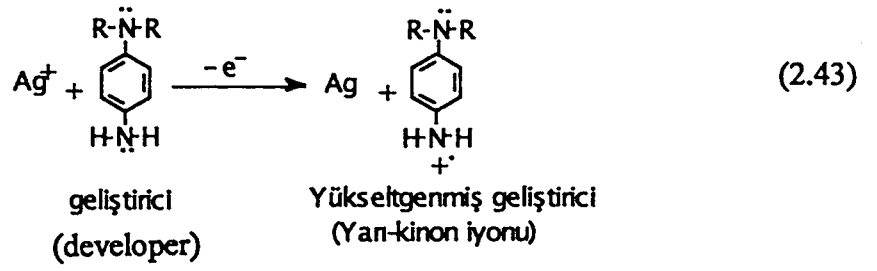
Bu çalışmada %93 verimle elde edilen 4-ADMA, benzamit türevi (erime noktası 226 °C) şeklinde teşhis edilmiştir.

1962 yılında yapılan diğer bir çalışmada da 4-NDMA.HCl, yine Pd-C katalizörü ile HCl asitli ortamda indirgenerek 4-ADMA.HCl tuzu (e.n :198-200 °C) elde edilmiştir (P 1962).

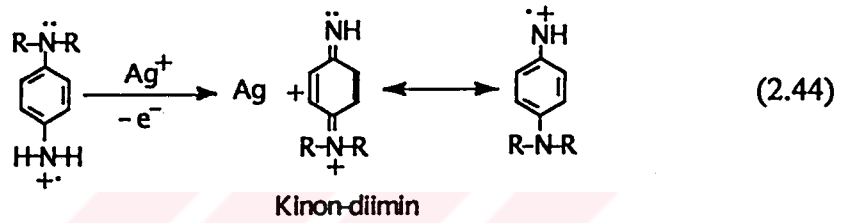
4-ADMA ile diğer alkil ve sübstitüe türevlerinin kimyasal sentez yöntemleri ve bu konuda yapılan bütün çalışmaların kaynağını oluşturduğu en ayrıntılı çalışma, Kodak Araştırma Laboratuvarında geniş bir araştırma grubu tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada, Kodachrome, Ektachrome, Kodocolor, Agfa Color, Fuji Color ve Anscacolor gibi fotoğrafçılık endüstrisinde söz sahibi olan ticari kuruluşlar tarafından gerçekleştirilen, renkli fotoğrafçılık prosesinde renk oluşturma reaksiyonunun temel prensipleri verilmiştir (Bent et al 1951).

Aşağıda aynı araştırma grubu tarafından verilen, renk (boya) oluşmasına ait temel reaksiyonlar görülmektedir (Reaksiyon 2.43 ve 2.44).

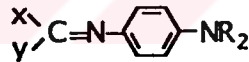
İlk basamak (Temel reaksiyon), Ag^+ iyonlarının geliştirici (developer) olarak adlandırılan maddeden (elektron kaynağı) bir elektron alarak metalik gümüşe indirgenmesini içermektedir (Reaksiyon 2.43).



İkinci basamakta, yarı-kinon iyonu Ag^+ iyonuna bir elektron daha vererek kinon-diimin oluşturmak üzere yükseltgenmektedir (Reaksiyon 2.44)



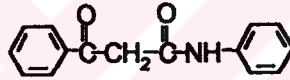
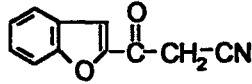
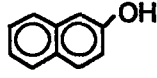
En son basamak, yükseltgenmiş geliştiricinin aşağıda genel olarak gösterilen türdeki metilen bileşikleri ($\text{xy}=\text{CH}_2$) ile reaksiyonu sonucunda, temel renklerin (magenta, sarı ve cyan) oluşmasını içermektedir



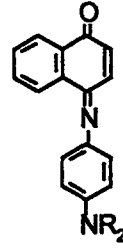
Sözü edilen bu üç temel renge “Primer renk oluşturucu”, prosese de, “Primer renk oluşturma” prosesi adı verilmektedir. Bunların her biri temel görünür renklerden birini absorplayarak veya yansıtarak doğru renkleri oluşturmaktadır. Böylece, sarı maviyi absorplayarak yeşili ve kırmızıyı, magenta; yeşili absorplayarak mavi ve kırmızıyı, cyan; kırmızıyı absorplayarak mavi ve yeşili geçirmektedir. Sarının magenta ile kaynaşması kırmızı, cyan ile kaynaşması ile mavi, üç primer rengin eşit oranlarda kaynaşması ile de griden-siyaha doğru değişen renkler elde edilmektedir.

Aşağıda, magenta, sarı ve cyan olarak adlandırılan temel renklerin elde edilmesinde kullanılan metilen bileşikleri görülmektedir.

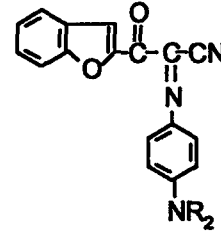
Metilen Bileşiği
(Bağlayıcı, Coupler,)



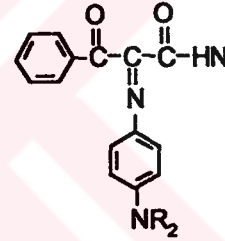
Boya



Cyan boyası
(lacivert)



Magenta boyası
(pembe-kırmızı)

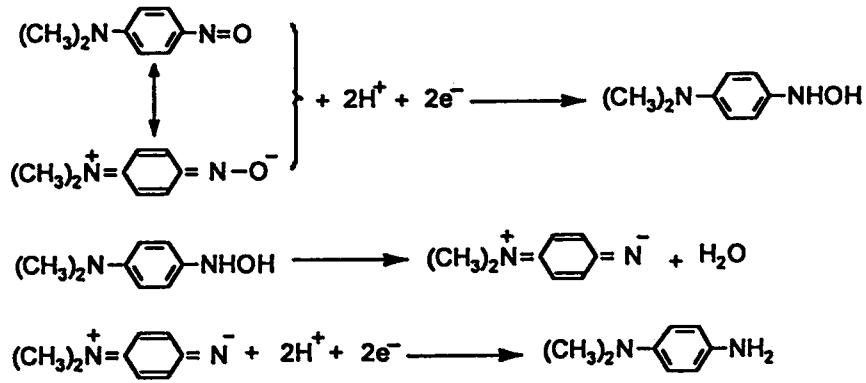


San boyası

Aynı Araştırmacıların yaptığı bu çalışmada kullanılan 4-ADMA, iki basamaklı bir reaksiyonla elde edilmiştir. İlk basamakta, dimetilanilin derişik HCl asitli ortamda nitrozolanarak (Diazolama reaksiyonu) 4-NDMA.HCl elde edilmiş, elde edilen ürün daha sonra bilinen klasik yöntemle (Zn/HCl) indirgenmiştir.

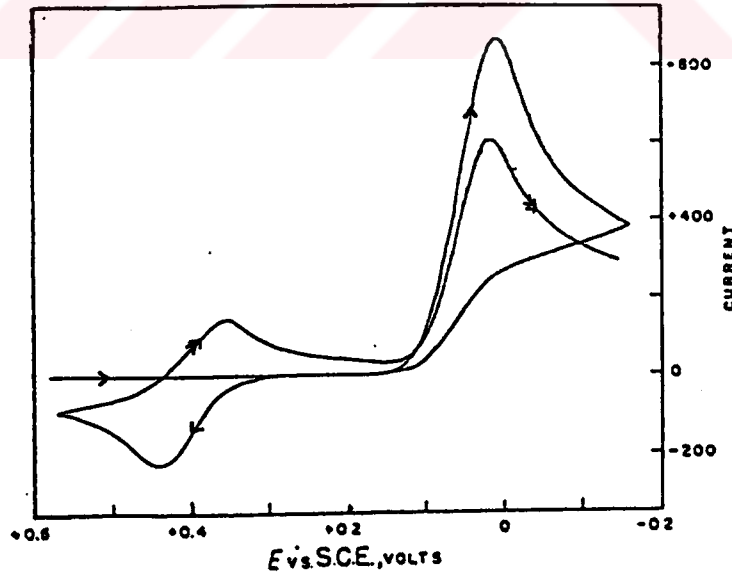
Literatürde, 4-NDMA in elektrokimyasal sentez yöntemleri ile elde edilmesine ilişkin çok az sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Bunların da, çoğunun dilinin japonca olması ve araştırma sonuçlarının yüzeysel olarak ana hatlarıyla verilmesi, daha sağlıklı bilgi edinilmesini engellemiştir.

Holleck and Schindler (1956), çeşitli nitrozo bileşiklerinin civa damla elektrodu üzerinde indirgenmesine etki eden parametreleri incelemiştir. Bu çalışmada, 4-NDMA in indirgenmesi ile ilgili olarak yalnızca aşağıda gösterilen mekanizma verilmiştir. Bu konuda yapılan diğer çalışmalarda, bu mekanizma temel alınmış ve doğrulanmıştır.



Leedy and Adams (1967), dönüşümlü voltametri ve kronopotansiyometri gibi yöntemlerle 4-NDMA.HCl ün karbon pasta elektrodu üzerindeki indirgenme reaksiyonunu incelemiştir. Bu çalışmada elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 2.8 de görülmektedir.

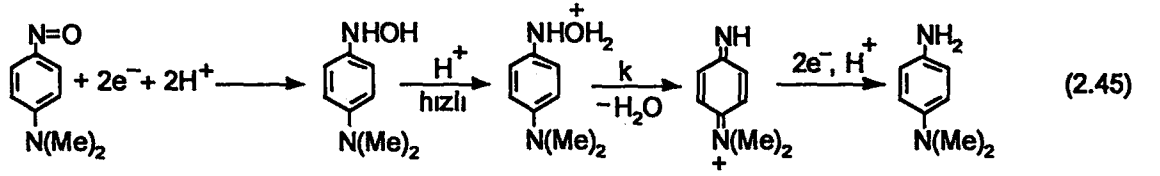
Şekilden de görüldüğü gibi, katodik yönde taramaya +0.6 V da başlanmıştır. Birinci taramada, +0.063 V da, 4-NDMA in p-N,N-dimetilfenilhidroksilamine "p-DMFHA" +0.450 V da ilk indirgenme ürününden kimyasal dehidratasyon reaksiyonu sonucu oluşan ürünün (kinon-diimin), ikinci taramada 4-ADMA e indirgendiği (+0.392 V, DKE) belirtilmektedir.



Şekil 2.8. 4-NDMA.HCl in 25 °C de karbon pasta elektrodu üzerinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı (Leedy and Adams 1967)

Ayrıca, 1.25-25 V/s arasındaki potansiyel tarama hızlarında ilk indirgenme ürününün yükseltgenmesine karşı gelen herhangi bir pik gözlenmediği belirtilmektedir.

Aynı araştırmacılar, 4-NDMA in indirgenme reaksiyonunun Nicholson ve Shain tarafından nitrozo bileşikler ve özellikle de p-nitrozofenolün indirgenmesi için geliştirdikleri E.C.E mekanizmasına benzediğini belirterek, daha önce Holleck ve Schindler tarafından verilen mekanizmayı temel alarak aşağıda gösterilen mekanizmayı önermiştir (Reaksiyon 2.45).



Yapılan kronopotansiyometrik çalışma sonucuna göre, tersinir ve tersinmez elektron aktarım proseslerinin, iki elektrona karşılık geldiği ve indirgenme prosesinde toplam dört elektron aktarımının olduğu ileri sürülmektedir.

Dönüştümlü voltametri çalışma sonuçlarına göre, tersinir iki elektronlu proses için $E_p - E_p/2$ değerinin 58 mV, $\alpha.n_a$ değerinin 0.856 olduğu belirtilmektedir. Kimyasal reaksiyon hız sabiti, aşağıda verilen eşitlik kullanılarak elde edilen $k/v - i/v$ grafiğinin eğiminden bulunmuştur (0.9 s).

$$\frac{k}{v} = \frac{nF}{RT} \left[\frac{0.4 - (i_k/i_d) (0.396)}{(i_k/i_d) (0.469 - i)} \right] \quad (2.46)$$

Manda and Shimura (1981), 4-NDMA in sabit akım koşullarında çeşitli elektrotlar üzerinde, indirgenme reaksiyonu üzerine etki eden asit derişimi, çözücü, akım yoğunluğu ve katot malzemesi gibi parametreleri incelemiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, Çizelge 2.1 de gösterilmiştir.

1982 yılında Japon araştırmacılar (P. 1982), N,N-disübstitüe-p-fenilendiaminleri elektrokimyasal yöntemlerle sentezlemiştir. Bu çalışmada, %10 H₂SO₄ li ortamda katot olarak Cu, Ni, Çelik, Fe, Pb, Monel, Pt ve C ile anot olarak C ve Pt kullanılmıştır.

Çizelge 2.1. Sabit akım yoğunluklarında 4-NDMA in 4-ADMA ne indirgenmesine ilişkin preparatif elektroliz sonuçları (Manda and Shimura 1981)

Deney no	Katolit Çöz. (ml)	Katot Malz.	Akım Yoğ. (A/cm^2)	Ürün Verimi (%)	Akım Verimi (%)	Seçicilik (%)	Dönüşüm (%)
1	%5 H_2SO_4 , 25	Pasl.çelik	0.02	53	53	89	59
2	%10 H_2SO_4 , 25	Pasl.çelik	0.02	65	65	88	74
3	%20 H_2SO_4 , 25	Pasl.çelik ^(a)	0.02	63	63	87	72
4	%10 H_2SO_4 , 25	Pasl.çelik	0.005	75	75	82	92
5	%10 H_2SO_4 , 25	Pasl.çelik	0.01	78	78	90	86
6	%10 H_2SO_4 , 25	Pasl.çelik	0.04	50	50	82	61
7	%10 H_2SO_4 , 25	bakır ^(b)	0.005	90	90	90	100
8	%10 H_2SO_4 , 25	nikel ^(c)	0.005	89	89	89	100
9	%10 H_2SO_4 , 25	kurşun ^(d)	0.005	75	75	79	95
10	%10 H_2SO_4 , 25	platin	0.005	83	83	84	98
11	%10 H_2SO_4 , 25	karbon	0.005	83	83	84	98
12	EtOH,50+%10 H_2SO_4 , 7	Pasl.çelik	0.003	70	70	83	84
13	MeOH,50+%10 H_2SO_4 , 7	Pasl.çelik	0.005	83	83	88	94

Katot malzemesindeki azalma : (a) %0.1 (b) %0.8 (c) %14 (d) %0.1

Elektrolizler, 0.001-0.02 A/cm^2 aralığında sabit akım yoğunluğunda ve sabit potansiyelerde yapılmış, elektrolit içindeki elektroaktif madde miktarı 0.003-1.2 g/cm^3 olarak alınmıştır. Bu çalışmada, yalnızca Cu ve Çelik elektrotlar üzerinde elde edilen aşağıda gösterilen sonuçlar verilmiştir:

i. Katolit: %10 H_2SO_4

Elektroaktif madde miktarı: 0.003 g/cm^3

Katot/Anot: Cu/grafit

V = -0.65 V

% Ürün verimi: 83

ii. Katolit: %10 H_2SO_4

Elektroaktif madde miktarı: $7.8 \cdot 10^{-3} g/cm^3$

Akım yoğunluğu: 0.005 A/cm^2

Katot/Anot: Cu/grafit

% Ürün verimi: 83

iii. Katolit çözeltisi: %10 H_2SO_4 + 7 ml MeOH, toplam 100 ml

Elektroaktif madde miktarı: 0.006 g/cm^3

Katot/Anot: Çelik/Cu

Akım yoğunluğu: 0.005 A/cm^2

% Ürün verimi: 75

2.6. Çalışmanın Amacı

Giriş bölümünde de ayrıntılı olarak açıklandığı gibi 4-Amino-N,N-dimetilanilin, endüstride bir çok alanda ve özellikle de renkli fotoğrafçılıkta kullanılan değerli bir maddedir.

Renkli fotoğrafçılık alanındaki öneminden dolayı bu maddenin üretilmesi ve satılması, bu alanda dünya ticaretinde söz sahibi olan Eastman, N.Y. (Kodak Color), Fuji Color, Agfa Color vb. gibi büyük işletmelerin tekelinde bulunmaktadır.

Maddenin ticari öneminden dolayı, kaynak araştırması bölümünde de değinildiği gibi, bu konuda yapılan çalışmaların az olması ve araştırma sonuçlarının detaylı verilmemesi, sentez yöntemleri hakkında ayrıntılı bilgi edinilmesini kısıtlamıştır.

Ayrıca, giriş bölümünde de belirtildiği gibi, maddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki olumsuzluklar da bu konuda çalışma yapmayı zorlaştırmaktadır. Bütün bu olumsuzluklara rağmen, bu konunun tez konusu olarak seçilmesindeki en önemli nedenlerden biri, ülkemizde endüstri ve kimya sanayiinde çıkış maddesi veya ara ürün olarak kullanılan kimyasal maddelerin, çoğunun yurtdışından ithal edilmesi ve karşılığında oldukça fazla miktarda döviz ödenmesidir.. Örneğin, boya, fotoğrafçılık ve ilaç hammaddesi olan p-aminofenol için 1990 yılı verilerine göre 300 tona karşılık 2.5 milyon dolar döviz ödenmiştir.

Bunun dışında, Türkiye Kimya Sanayii Envanteri incelendiğinde fotoğrafçılıkta kullanılan kimyasallar için 850 tona karşılık 850 milyar lira ve organik boyalar için 1650 tona karşılık 1.5 trilyon lira ödendiği görülmektedir. Bu örnekleri çoğaltmak mümkündür.

Yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı, araştırmanın bu yönde seçilmesi ve uygulanmasının, hem ülkemiz kimya sanayiine hem de ekonomisine katkıda bulunacağı düşünülmüştür.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Elektrot ve Elektrolitlerin Hazırlanması

Bu çalışmada, çalışma elektrodu olarak dönüşümlü voltametri Cu, Pb, Sn, grafit, amalgamlanmış Cu ve Ti/TiO₂, preparatif elektrolizlerde; Cu, Pb, Sn, karbon kumaş, Ti/TiO₂ ve Cu(Hg) elektrotları kullanılmıştır.

Dönüşümlü voltametri kullanılan elektrotlar şu şekilde hazırlanmıştır: 1 mm çapında ve 15 cm uzunluğundaki Cu tel (Johnson Mathey and Company LTD.), i.r. saflıktaki grafit (7 mm), 1 mm çapında ve %99.99 luk Pb (Aldrich) 13 cm uzunluğunda ve 0.8 cm genişliğindeki teflon içine yerleştirilerek akril polimer (dişçilikte takma diş kalıplarında ana madde olarak kullanılan polimer) ile doldurulduktan sonra 24 saat kurumaya bırakılmış daha sonra teflon çubuğun alt kısmı zımparalanarak elektrodun yuvarlak ucunun dışarı çıkması sağlanmıştır.

%99,7 saflıkta ve 2 mm kalınlığındaki Ti levha (Aldrich) 15 cm uzunlukta ve 2.0x3.5 mm ebadında ve %99.9 luk 0.33 mm kalınlığındaki Sn folye (Aldrich) 15 cm uzunluk ve 0.33x2.8 mm ebadında olacak şekilde kesilerek diğer elektrotlar gibi hazırlanmıştır.

Preparatif elektrolizlerde, elektrolitik saflıktaki Cu, Pb, %99.9 luk Sn ve karbon kumaş elektrotlar 13x10 cm ebadında silindir şeklinde hazırlanmıştır. Metal elektrotlarda, metal silindir şeklinde kesilirken 1-2 cm lik bir çıkıntı bırakılmış ve elektrik bağlantısı çözeltinin üzerinde kalacak şekilde ayarlanmış bu çıkıntıya tutturulan Cu bir tel ile sağlanmıştır.

Karbon kumaş elektrot, silindir şeklinde hazırlanmış cam destek üzerine karbon kumaşın sarılmasıyla hazırlanmıştır. Elektrik bağlantısını sağlamak için, metal elektrotlarda olduğu gibi 1 - 2 cm lik bir kumaş çıkıntısına tesbit edilen bakır tel, içinde civa bulunan küçük bir cam hazne içinde sabitleştirilmiştir.

%99.7 lik Titan elektrot çok kalm olduğu için silindir şeklinde hazırlanamamıştır. Bundan dolayı, 2x2 cm ebadında levha şeklinde kesilerek voltametri kullanılan elektrotlarda olduğu gibi teflon içine yerleştirilmiştir.

3.1.1. Amalgamlanmış bakır elektrodunun hazırlanması

Çalışma elektrodunu, Cu katot, ve karşı elektrodu, Pb anot, içeren bölmesiz bir hücrede, H_2SO_4 li %1 lik $HgSO_4$ çözeltisinin 10 dakika süreyle $5 A/dm^2$ akım yoğunluğunda elektroliz edilmesiyle hazırlanmıştır (Ravichandran et al 1989).

3.1.2. Ti/TiO₂ elektrodunun hazırlanması

Ti/TiO₂ elektrodu, iki yöntemle hazırlanmaktadır: 1) Elektrokimyasal yöntem (Dyer and Leach 1974). 2) Termal yöntem (Bech and Schult 1984). Bu çalışmada, bunlardan ikincisi kullanılmıştır. Elektrot yüzeyi, önce kalın (P 1000A) sonra ince (3/0) zımpara kağıdı ile parlatılmış, aseton ile temizlendikten sonra 95 °C de %20 lik HCl içinde 60 dakika eç (etch) edilmiştir. Bu işlemden sonra, elektrot bidestile su ile yıkanmış 80 °C de 10 dakika ve 650 °C de 5 dakika tutulmuştur.

3.1.3. Elektrolit çözeltilerinin hazırlanması

Destek elektroliti olarak, dönüşümlü voltametri çalışmalarında, Merck saflığındaki, H_2SO_4 den konsantrasyonu 0.01, 0.1, 1, 2, 3 ve 5 M, HCl ve CH_3COOH den 1.0 M olacak şekilde hazırlanan çözeltiler ve preparatif elektrolizlerde, %10 MeOH içeren 1.0 M H_2SO_4 ve 1.0 M HCl çözeltileri kullanılmıştır. Bütün çözeltilerin hazırlanmasında bidestile su (iletkenliği: $1/12.4.10^{-6}$ mho) kullanılmıştır.

3.1.4. Dönüşümlü voltametri çalışmalarında kullanılan çözücüler

Dönüşümlü voltametri çalışmalarında kullanılan çözücüler ve safıkları aşağıda gösterilmiştir.

Metanol	(Merck)
Aseton	(Merck)
1-propanol	(Merck)
2-propanol	(Merck)
Dioksan	(Merck)
Asetik asit	(Merck)
Etanol	(Delta)

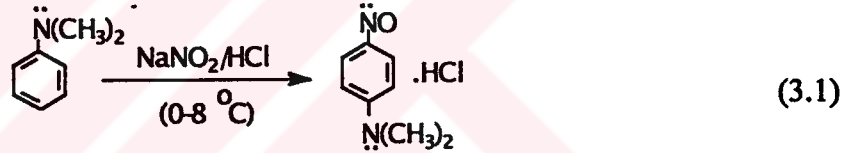
3.1.5. Elektroaktif madde derişimi

Elektroaktif madde derişimi, bölüm 3.1.3 de anlatıldığı şekilde hazırlanmış destek elektroliti içinde; dönüşümlü voltametri çalışmalarında, 1, 2, 3, 4, 5 mM ve preparatif elektrolizlerde, 1, 2, 3, 4 ve 5 g olarak seçilmiştir.

3.2. Elektroaktif Maddenin Sentezi ve Saflaştırılması

Nitrozo bileşiklerinin serbest halde kararsız olması nedeniyle, bu çalışmada elektroaktif madde olarak kullanılan 4-nitrozo-N,N-dimetilanilin, HCl tuzu şeklinde sentezlenmiştir. Tuzunun tercih edilmesinin diğer bir nedeni de; serbest bazın sulu ortamlardaki çözünürlüğünün az olmasıdır.

Bu alışmada 4-NDMA.HCl, literatürde verilen klasik yönteme göre hazırlanmıştır (Vogel 1989). Bununla ilgili reaksiyon denklemi aşağıda gösterilmiştir (Reaksiyon 3.1).



Elde edilen ham tuz alkol içeren 2.0 N H₂SO₄ den kristallendirilmiştir. Vakum desikatöründe CaCl₂ ve H₂SO₄ üzerinde kurutulan ürünün, erime noktası 175-177 °C (literatür 177 °C) ve verimi %80 olarak bulunmuştur. Ayrıca, kurutma işleminden önce ham tuzdan alınan az miktardaki örnekten de serbest baz hazırlanmıştır. Bunun için; örnek önce ntralleştirilerek serbest bazın açığa çıkması sağlanmış, benzenle çekilerek susuz K₂CO₃ üzerinde kurutulmuş, benzenin yarısı damıtılarak uzaklaştırdıktan sonra ürün yeşil plakalar şeklinde elde edilmiştir. Elde edilen serbest bazın erime noktası 84-86 °C (literatür 85 °C) olarak bulunmuştur.

Yukarıda anlatıldığı şekilde elde edilen serbest bazın ve HCl tuzunun i.r spektrumu alınmıştır (şekil 3.1). Literatürde, HCl tuzuna ait i.r verilerine rastlanmamıştır. Serbest baz için verilen değerler aşağıda gösterilmiştir (Graselli 1973).

IR (KBr diski) cm⁻¹ : 2857 1587 1515 1450 1369 1333 1266 1220 1190 1087 819

Ayrıca, literatürde 4-NDMA için aşağıdaki karakteristik bantlar da verilmiştir (Nakamoto 1956).

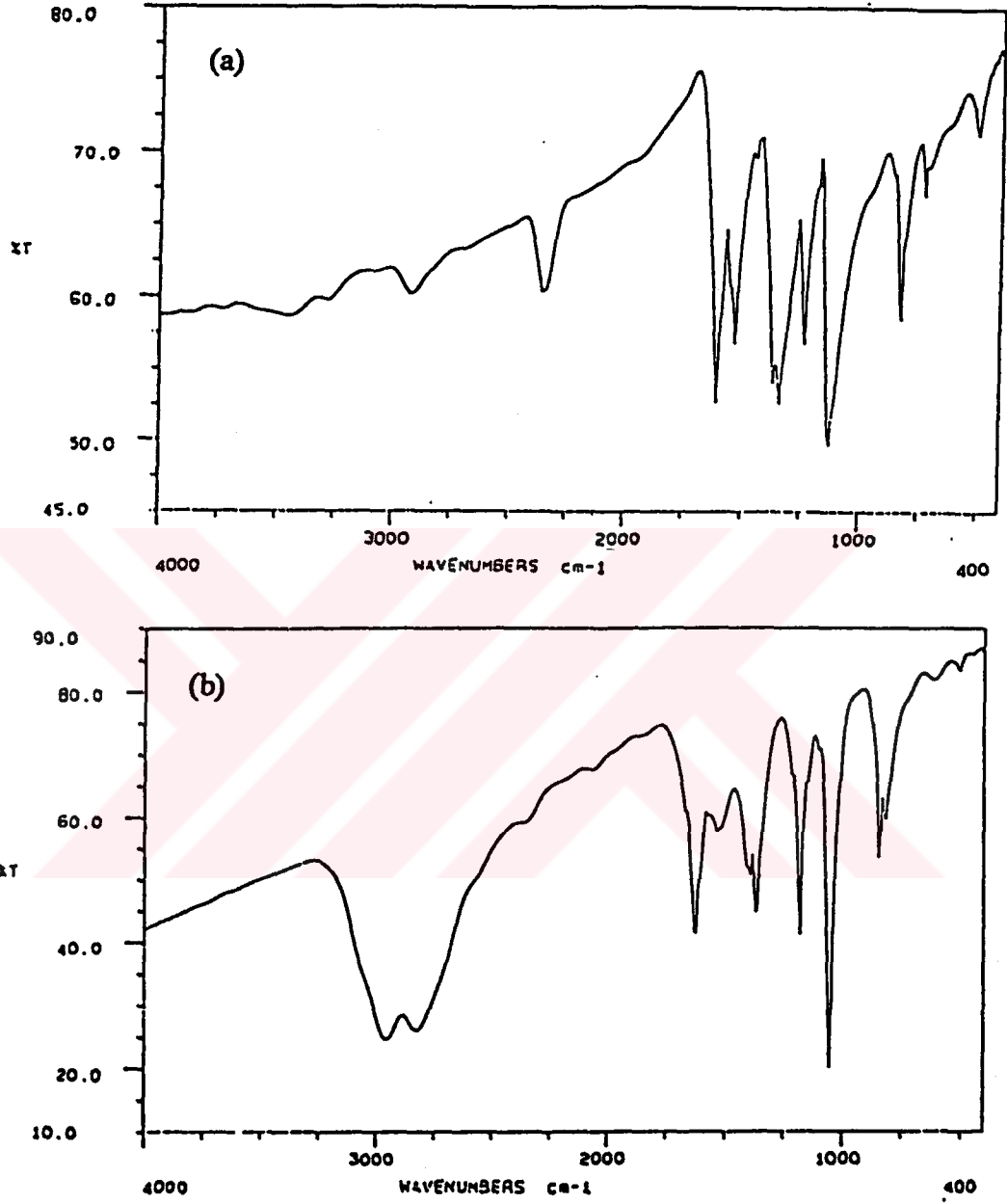
1540 - 1500	C=C iskelet gerilimi (N=O grubuna komşu aromatik çekirdek)
1380 - 1340	N=O asimetrik gerilmesi
850 - 810	N=O Eğilme titreşimi

Şekil 3.1(a) da gösterilen serbest baza ait spektrumun yukarıdaki verilere uyduğu görülmektedir. (a) ve (b) spektrumlarında parmak izi bölgesindeki ($1600-600 \text{ cm}^{-1}$) N=O grubuna ait bantların çok az kaymalar dışında benzer olduğu görülmektedir. (a) spektrumundaki 2860 cm^{-1} deki zayıf bantın (b) spektrumunda $3000-2250 \text{ cm}^{-1}$ (amonyum bandı) arasında şiddetli ve ikiye yarılmış bir bant şeklinde görülmesi ve N=O bantlarının her iki spektrumda değişmeden kalması molekülün tuz yapısını tersiyer amin grubu üzerinden yaptığını desteklemektedir.

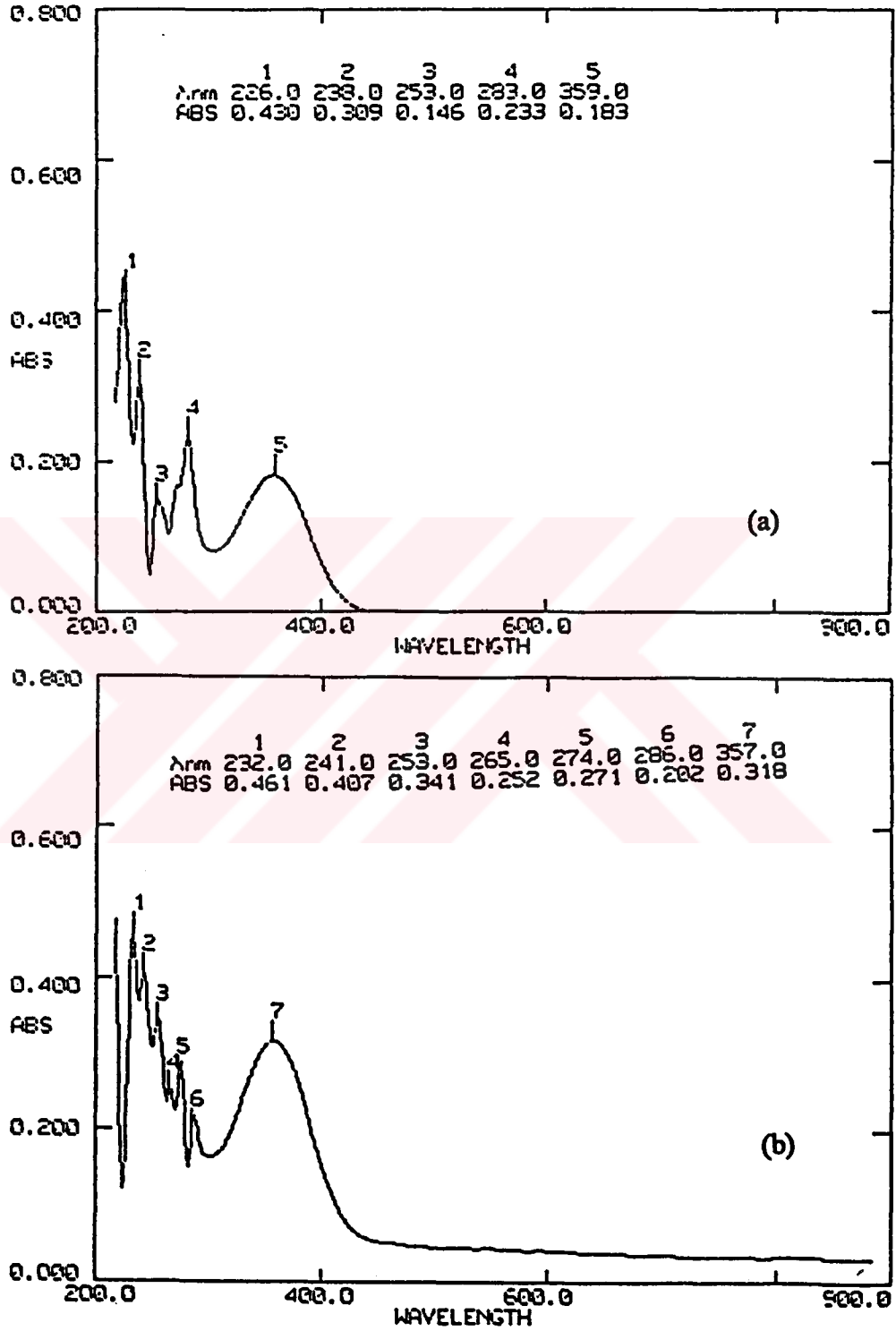
Bunlara ek olarak, hem serbest bazın hem de tuzunun elektrolizlerin yapıldığı koşullarda U.V. spektrumları alınmıştır (Şekil 3.2). HCl tuzu için, (b) spektrumundaki (7) nolu dalga boyundaki değerde çeşitli konsantrasyonlarda absorpsiyon değerleri okunarak bir absorpsiyon konsantrasyon grafiği hazırlanmıştır. (Şekil 3.3). Bu grafik, elektroliz sonunda reaksiyona girmemiş elektroaktif madde miktarını belirlemek için kullanılmıştır.

3.3. Deneyleerde Kullanılan Cihazlar

Potansiyostat	EGG Princeton Applied Reseach Model 362 Scanning Potentiostat
Kaydedici	Karl Kobb, Scientific Technical Supplies, Servagor XY
pH metre	Jenway 3010
Reosta	W.M. Welch Scientific Co. (10Ω , 6.5 A)
Güç kaynağı	Deniz Elektrik Mak.İmalat San ve Ticaret Ltd. Şti. (250 V, 25 A)
Güç kaynağı	Thurlby - Thondar PL 320 (32 V, 2 A)
Termostat	Grand



Şekil 3.1. 4-Nitrozo-N,N-dimetilanilinin i.r spektrumları: (a) Serbest baz (b) HCl tuzu



Şekil 3.2. 4-NDMA in elektroliz koşullarında elde edilen u.v spektrumları: (a) serbest baz, (b) HCl tuzu

U.V. spektrometresi Unicam UV2-100 UV/Visible Spectrometer

I.R. spektrometresi Mattson 1000 FTIR spectrometer

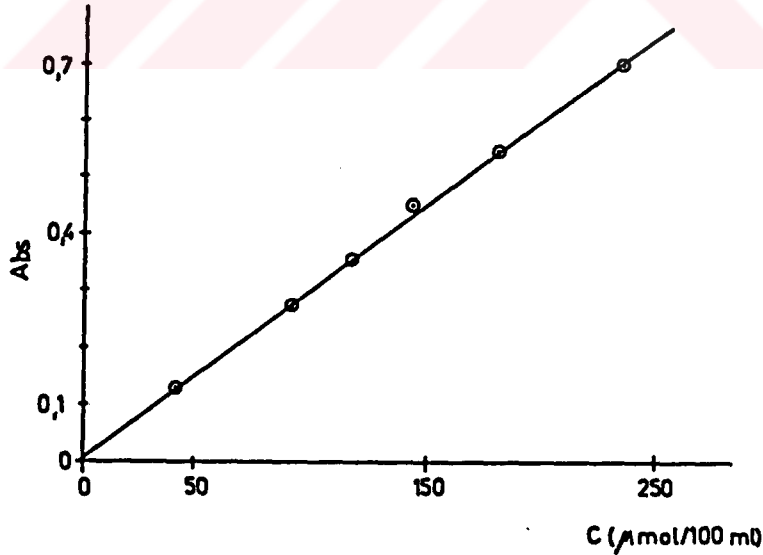
3.4. Çalışma Elektrotlarına Uygulanan Ön İşlemler

Dönüşümlü voltamogramlar elde edilmeden önce elektroda, yüzeyinde oluşabilecek oksit ve kirlere arındırmak için bir takım ön işlemler uygulanmıştır. Elektrotlara ön işlem uygulanmadığında, akım yoğunluğunun azaldığı ve bir kaç kez kullanımda azalmanın daha da arttığı gözlenmiştir.

3.4.1. Dönüşümlü voltametri de kullanılan çalışma elektrotlarına uygulanan ön işlemler

Cu, grafit, Sn ve Pb elektrotların yüzeyi önce $5 \mu \text{Al}_2\text{O}_3$ sonra $1 \mu \text{Al}_2\text{O}_3$ üzerinde parlatılmış, bidestile su ve aseton ile çalkalandıktan sonra kurutma kağıdı ile kurularak hücreye yerleştirilmiştir.

Ti/TiO₂ ve Cu(Hg) elektrotları için ön işlem yapılmamış, yalnızca aseton ve bidestile su ile yüzeyleri temizlenmiştir.



Şekil 3.3. 4-NDMA.HCl için elde edilen absorban- konsantrasyon grafiği

3.4.2. Preparatif elektrolizde kullanılan elektrotlara uygulanan ön işlemler

Preparatif elektrolizlerde kullanılan elektrotlara ön işlem uygulanmamış, elektrotlar aseton ve bidestile su içinde bir süre tutularak hücreye yerleştirilmiştir. Elektrotların elektrolizden sonra diğer elektrolizlerde tekrar kullanıldığı durumlarda; Sn seyreltik HCl asit içinde Pb ise seyreltik HNO₃ içinde bir süre bekletilmiştir.

3.5. Deneylerin Yapılışı

3.5.1. Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri "DV" çalışmaları, Şekil 3.4 de gösterilen bölmesiz H-tipi bir elektrokimyasal hücre kullanılarak, Şekil 3.5 de gösterilen düzende gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal hücrede, çalışma elektrodunu helezon şeklinde saran Pt karşı elektrot ve doygun kalomel elektrot (DKE) referans elektrodu olarak kullanılmıştır.

Voltamogramlar elde edilmeden önce, çözelti içinden 20-30 dakika N₂ gazı geçirmiştir. Azot gazı, VCl₂ çözeltisi, der. H₂SO₄, su ve CaCl₂ üzerinden geçirilerek sisteme gönderilmiştir.

3.5.2. Preparatif elektrolizler

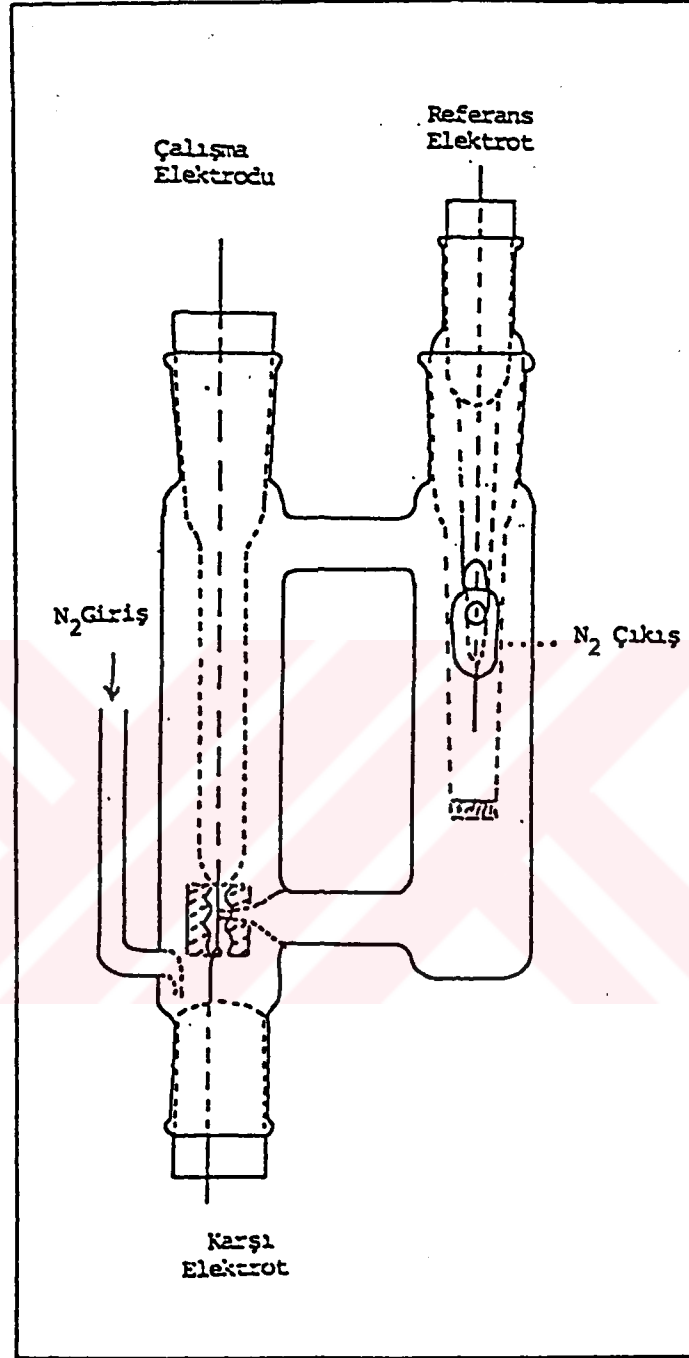
Preparatif elektrolizlerin yapıldığı düzenek şematik olarak Şekil 3.6 da gösterilmiştir. Bu düzende akımı istenilen değerde sabit tutmak için reosta kullanılmıştır.

Bütün preparatif elektrolizlerde elektroaktif madde olarak, 4-NDMA.HCl tuzu kullanılmıştır. Bu tuzun, elektrolit:MeOH oranı 100:10 olduğu koşullarda tamamen çözüldüğü, alkol miktarının arttırılması ile çözeltinin bulandığı gözlenmiştir.

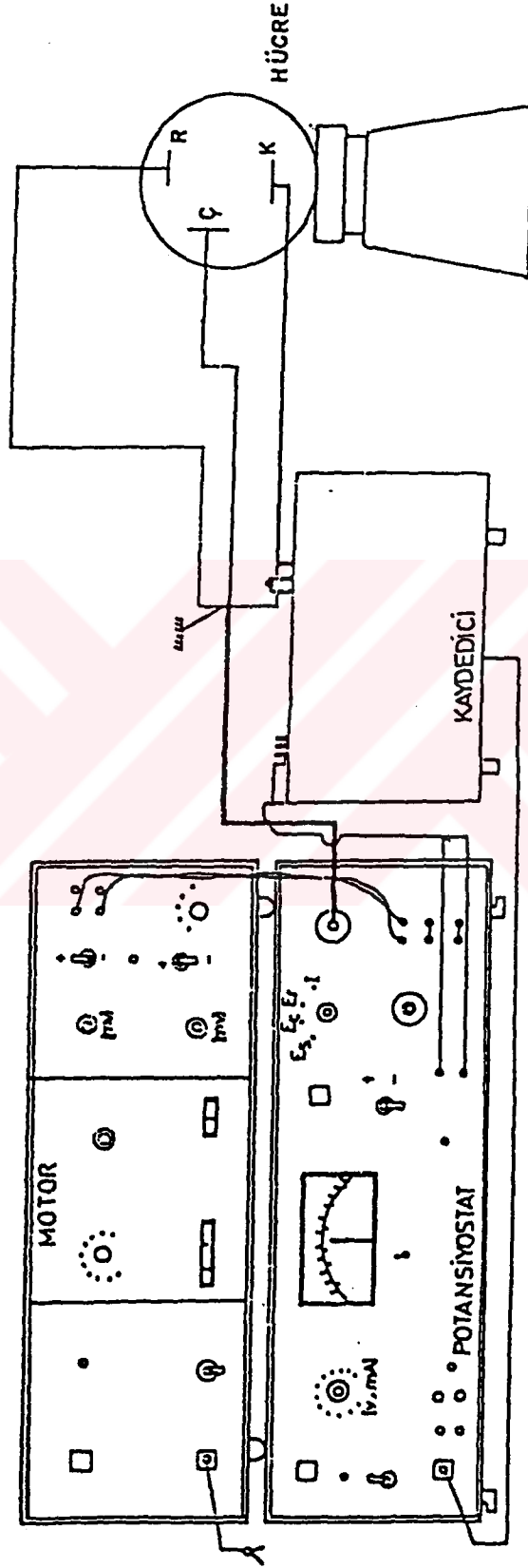
Preparatif elektrolizler, 250 ml çözelti kapasiteli iç içe geçmiş iki çeperden oluşan soğutma ceketli cam bir hücrede gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.7). Hücre, başlıca aşağıda gösterilen bölümleri içermektedir:

A: Azot gazı girişi

B: Azot gazı çıkışı



Şekil 3.4. Dönüşümlü voltametri çalışmalarında kullanılan elektrokimyasal hüce

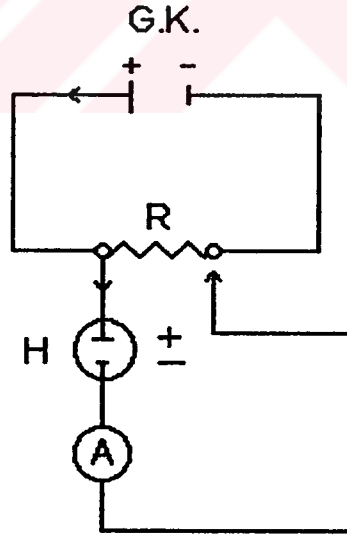


Şekil 3.5. Dönüşümlü voltmetri çalışmalarının yapıldığı deney düzeniği

- C: Termostat girişi
- D: Termostat ıkışı
- E: Çalışma elektrodu
- F: Elektrik bağlantısı
- G: Seramik poröz kap (anot bۆlmesi)
- H: Karşı elektrot
- I: Çözelti ıkışı
- J: Musluk

şekil 3.7 de gۆrlen elektrokimyasal hücrede anot kısmı olarak 150 ml çözelti kapasitesi olan silindir şeklinde seramik poröz kap kullanılmıştır. Bu kap, çalışma elektrodu içine yüzeyleri arasında 0.4-0.5 cm mesafe kalacak şekilde yerleştirilerek, lastik bir conta ile sabitleştirilmiştir.

Ti/TiO₂ elektrodu ile yapılan elektrolizlerde, elektrot sert ve kırılğan olduğundan silindir şeklinde bklememiştir. Bu nedenle, elektrot düzlemsel şekilde hazırlanmış ve elektroliz standart H-tipi bۆlmeli bir hücrede gerçekleştirilmiştir.



şekil 3.6. Preparatif elektrolizlerin gerçekleştirildiği deney düzeneğinin şematik gۆsterimi

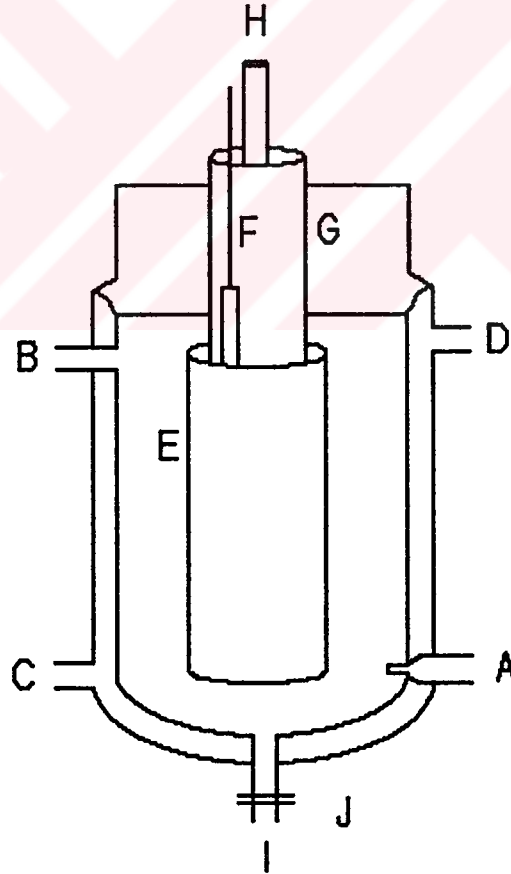
3.6. Elektrolizden Sonra Ürünün Ayrılması ve Saflaştırılması

Preparatif elektrolizlerin sulu ortamda yapılması, indirgenme ürününün H_2SO_4 ve HCl tuzlarının çözünürlüğünün fazla olması (sülfat tuzu 1 g/10 ml su) nedeniyle elektroliz sonunda ürünü, klasik yöntemlerle izole etmek mümkün olmamıştır. Bu nedenle, elektroliz çözeltisi içindeki ürünün miktarı U.V. spektroskopisi ile belirlenmiştir. Ayrıca, katı bir türevi hazırlanarak, verimleri hesaplanmış ve U.V. sonuçları ile kıyaslanmıştır.

3.6.1. Sülfat tuzunun elde edilmesi ve yapısının belirlenmesi

%10 Metanol içeren 1.0 M H_2SO_4 li ortamda yapılan ilk elektrolizde, indirgenme ürünü olan 4-ADMA in sülfat tuzunu hazırlamak için aşağıdaki sıra izlenmiştir:

- i. Elektroliz çözeltisi NH_3 ile nötrleştirilerek (pH=7.0-8.0) serbest baz ayrılmıştır



Şekil 3.7. Preparatif elektroliz çalışmalarında kullanılan elektrokimyasal hücre

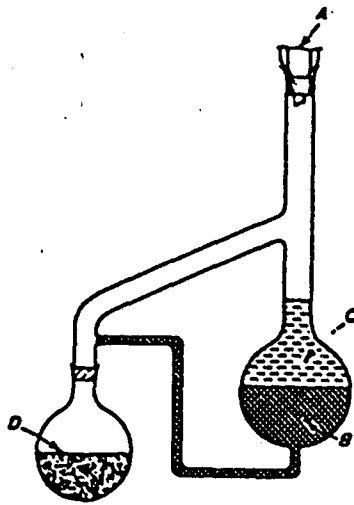
ii. Ayrılan serbest bazın sudaki çözünürlüğü organik çözücülere yakın olduğundan (su: 3, alkol: 4, eter: 4, benzen: 4, kloroform: 4, ligroin: 2, (Lide 1990)) sulu fazda kalan madde miktarını mümkün olduğu kadar azaltmak için Şekil 3.8 de gösterilen düzenek kullanılarak CHCl_3 ile sürekli çekme işlemi yapılmıştır. Bu düzenekte: A: soğutucu, B: ekstraksiyon çözücüsü, C: organik maddeyi içeren sulu faz (elektroliz çözeltisi), D: organik madde çözeltisinin toplandığı balondur.

iii. Sürekli çekme işlemi sonucunda serbest bazı içeren kloroform çözeltisi (D), susuz K_2CO_3 üzerinde kurutulmuş ve kloroform evapore edilerek serbest baz elde edilmiştir.

iv. Serbest baz mutlak metanolde çözülerek oleum (SO_3) ile sülfat tuzu şeklinde çöktürülmüş, süzülerek ayrıldıktan sonra vakum desikatöründe K_2CO_3 ve derişik H_2SO_4 üzerinde kurutulmuştur.

3.6.1.1. Spektral analizler

(i) - (iv) işlemleriyle elde edilen ve 230-235 °C de bozunan tuzun yapısı çeşitli spektral analiz yöntemleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Şekil 3.9 da elde edilen tuzun u.v. spektrumu, Şekil 3.10 da serbest bazın (e.n: 36-38 °C, literatür 34-36, 41, 51 °C) ve sülfat tuzunun i.r. spekturumları görülmektedir. Bütün i.r. spekturmları KBr tabletleri hazırlanarak alınmıştır. Literatürde, sülfat tuzuna ait spektral veriler bulunamamıştır, serbest baza ait i.r. verileri aşağıda verilmiştir (Graselli 1973).

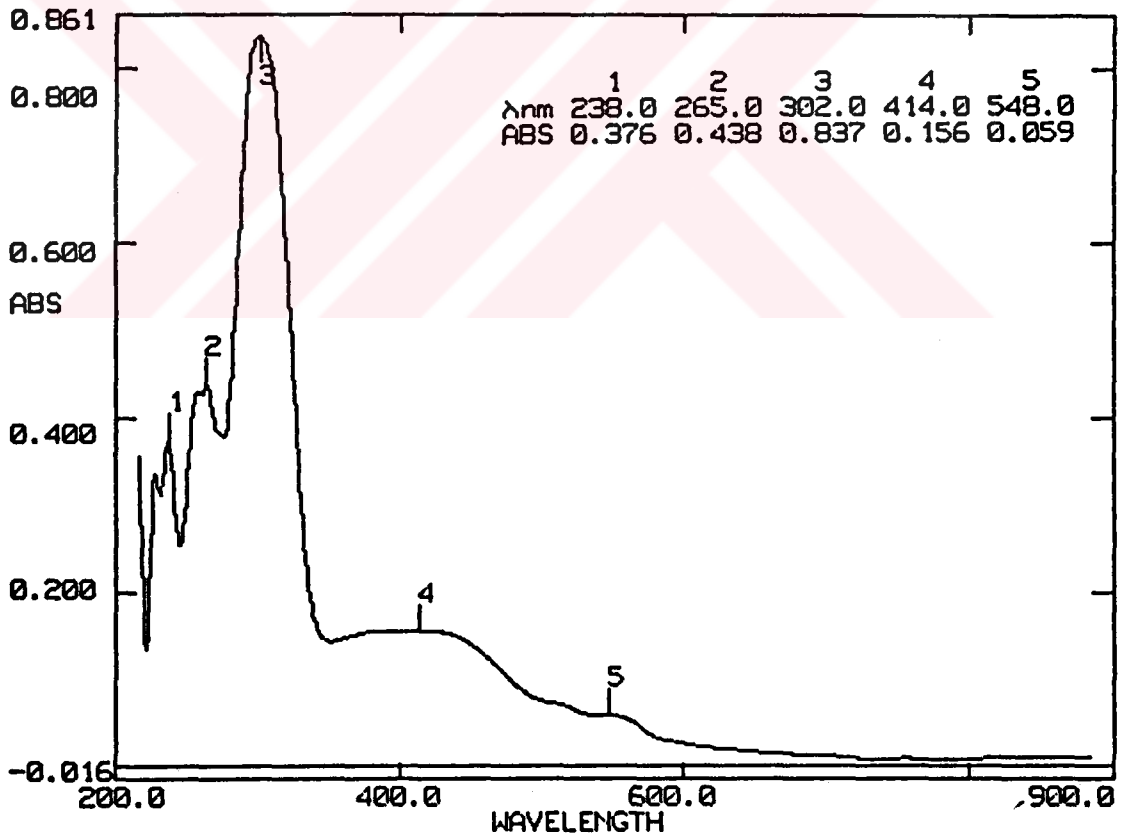


Şekil 3.8. Sürekli çekme işleminin yapıldığı deney düzeneği

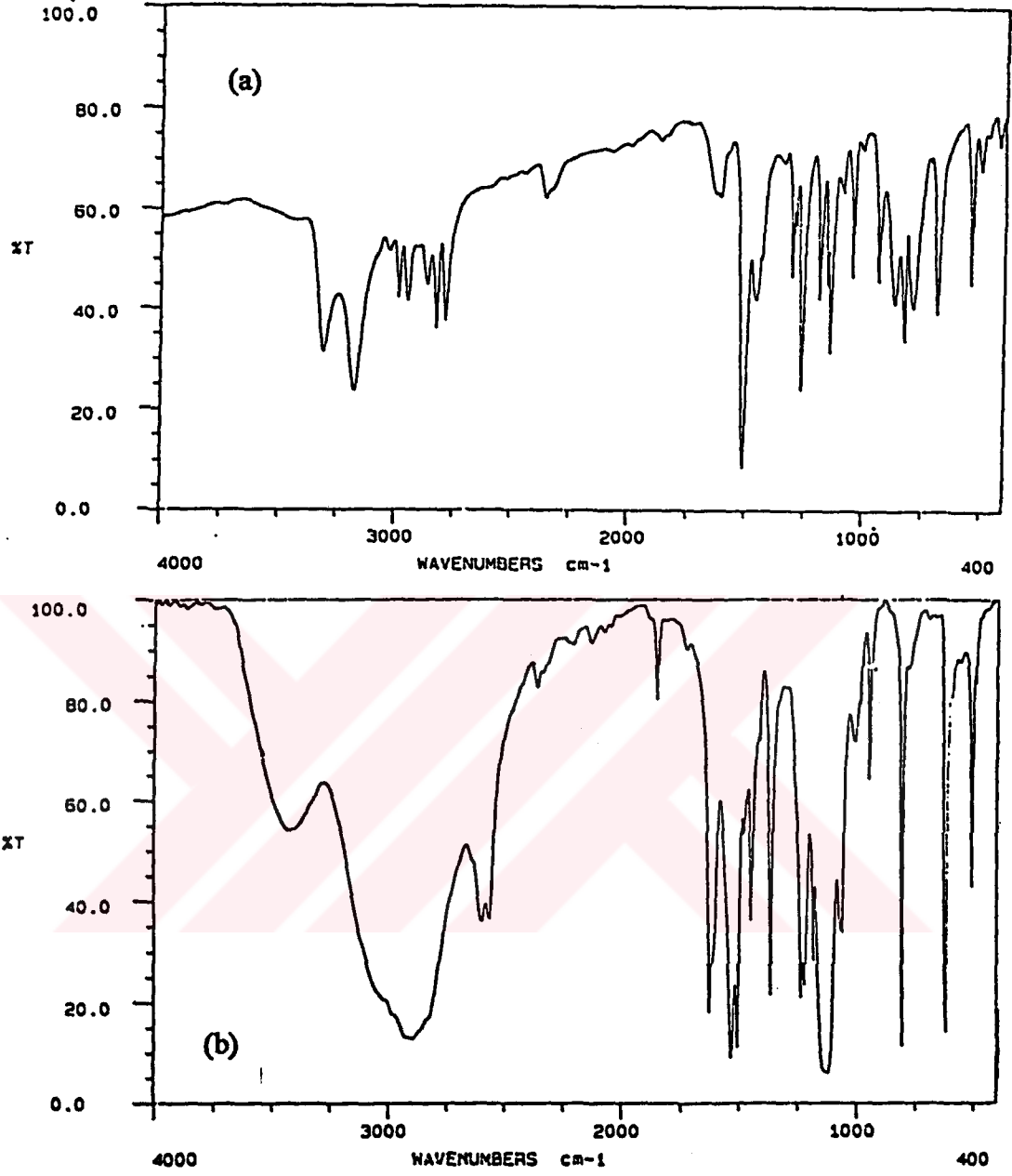
IR SADP 712 (KBr diski, cm^{-1}): 3333 3225 2857 1610 1425 1333 1265 1205 1150
1050 945 820 685

Şekil 3.10 (a) da serbest baz için elde edilen spektrumun, literatür verilerine uygun olduğu görülmektedir. Şekil 3.10 (b) de sülfat tuzu için verilen spektrum incelendiğinde, 3335-3325 cm^{-1} bölgesinde yer alan aromatik primer aminlere ait karakteristik çift bantın kaybolduğu, bunun yerine 3000-2400 cm^{-1} (amonyum bandı) arasında şiddetli ve geniş bir bantın oluştuğu görülmektedir. Bu frekans kaymasının nedeni hidrojen bağıdır; hidrojen bağının neden olduğu genişleme primer aminlerdeki yarılmayı ortadan kaldırmaktadır (Silverstein and Bassler 1968).

Yukarıdaki açıklamalardan ve tersiyer amin grubunun ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) sterik etkisi göz önüne alındığında protonlanmanın primer amin grubu ($-\text{NH}_2$) üzerinden olduğu düşünülebilir.



Şekil 3.9. %10 MeOH içeren 1.0 M H_2SO_4 li ortamda 4-NDMA in elektrolizi sonucunda elde edilen sülfat tuzunun u.v. spektrumu

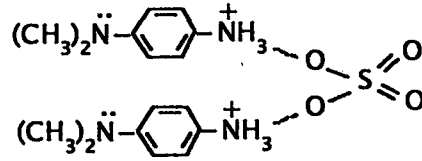


Şekil 3.10. %10 MeOH içeren 1.0 M H_2SO_4 li ortamda 4-NDMA in elektrolizi sonucunda elde edilen ürünlerin i.r. spektrumu: (a) Serbest baz (b) Sülfat tuzu

Elde edilen sülfat tuzunun element analizi TÜBİTAK Enstrümental Analiz Laboratuvarında yaptırılmış ve sonuçları aşağıda gösterilmiştir.

	%C	%H	%N	%S	%O
Teorik değerler	51.87	7.00	15.13	8.64	17.29
Analiz sonuçları	52.35	6.92	14.83	8.27	18.56

Bu sonuçlar, kapalı formülü $C_{16}H_{26}N_4O_4S$ olan aşağıda açık formülü gösterilen yapıya uymaktadır.



3.6.2. HCl tuzunun elde edilmesi

Bölüm 3.6.1 de sülfat tuzunun elde edilmesi işlemlerine benzer şekilde, %10 metanol içeren 1.0 M HCl asitli ortamda 4-NDMA in elektrolizi sonucunda elde edilen çözelti NH_3 ile nötrleştirilmiş, açığa çıkan serbest baz $CHCl_3$ ile çekilerek ayrılmıştır. Sıcak K_2CO_3 üzerinde kurutulan organik fazın yarısı evaporatörde buharlaştırılmış ve Şekil 3.11 de gösterilen düzende içinden HCl asit gazı geçirilerek tuzu şeklinde elde edilmiştir. Şekil 3.11 deki düzenek başlıca aşağıda gösterilen kısımlardan oluşmaktadır:

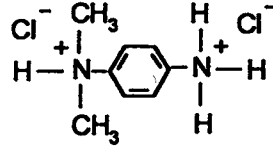
- A: Katı NH_4Cl ün konulduğu balon
- B: İçinde derişik H_2SO_4 bulunan damlatma hunisi
- C: Derişik H_2SO_4 içeren HCl gazı kurutma kabı
- D: Serbest baz içeren $CHCl_3$ çözeltilisinin konulduğu balon
- E: Magnetik karıştırıcı-ısıtıcı
- F: Gaz tutma balonu

Elde edilen gri-beyaz renkteki tuz susuz metanolden kristallendirilmiş, K_2CO_3 ve der. H_2SO_4 üzerinde vakum desikatöründe kurutulmuştur. Açık sarı renkteki kristallerin 215-220 °C de bozunduğu gözlenmiştir.

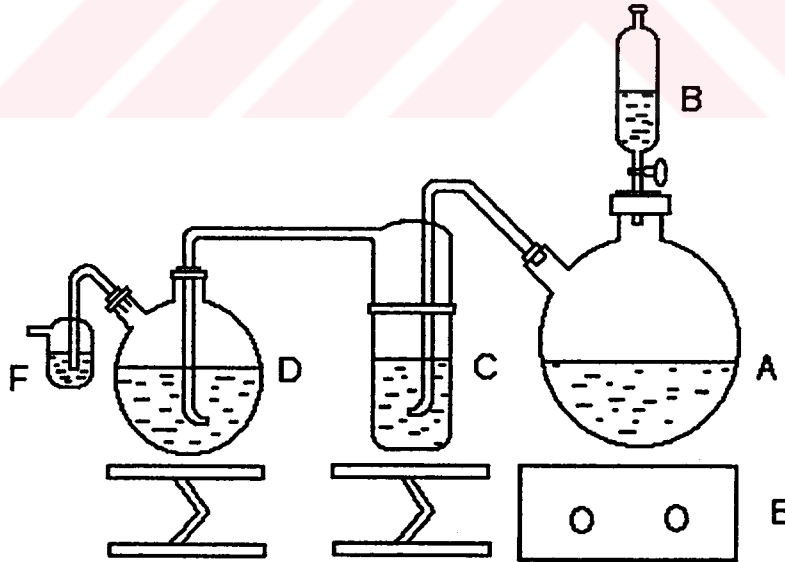
Aşağıda TÜBİTAK Enstrümental Analiz Laboratuvarında yapılan element analizi sonuçları görülmektedir.

	%C	%H	%N
Teorik değerler	45.90	6.69	13.39
Analiz sonuçları	46.57	6.53	13.30

Element analizi sonucuna göre elde edilen tuzun yapısı, kapalı formülü $C_8H_{14}Cl_2N_2$ ve molekül kütlesi 209.12 g/mol olan aşağıda açık yapısı gösterilen çift tuz yapısına karşı gelmektedir.



Şekil 3.12 de elde edilen tuzun u.v. spektrumu görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi 296 nm de maksimum absorbands değerine (0.354) ulaşılmıştır.

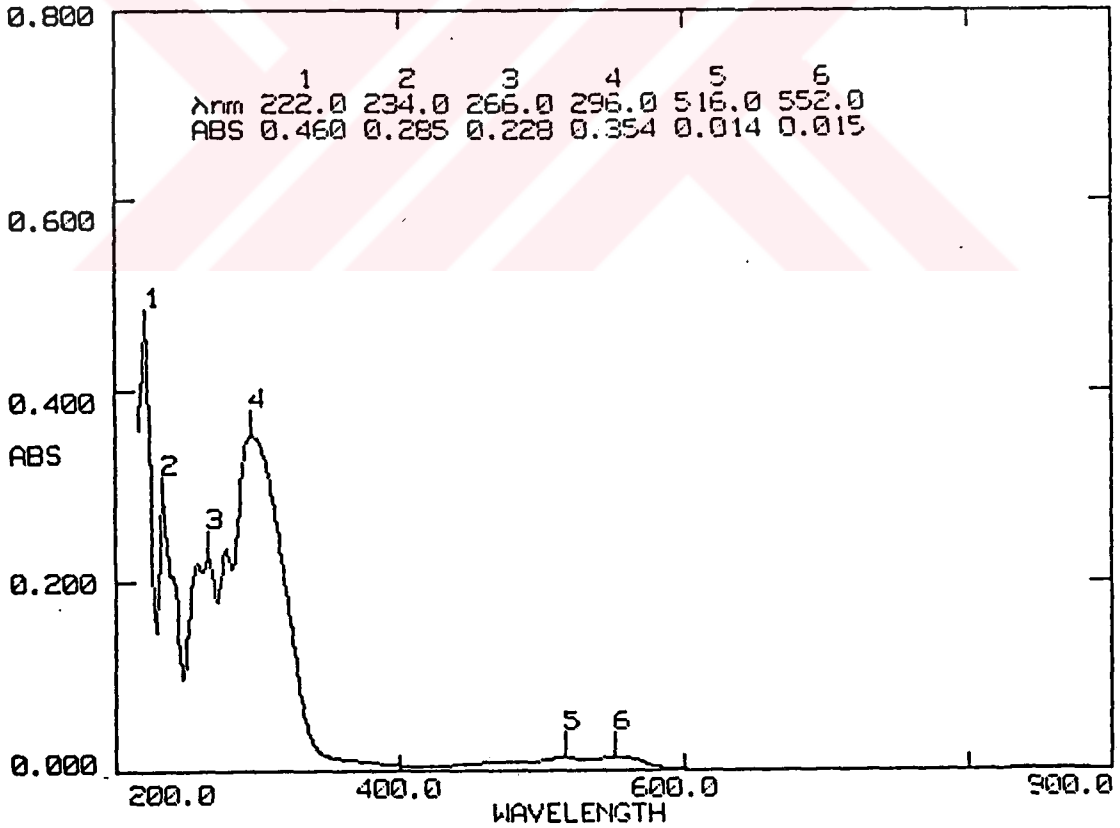


Şekil 3.11. 4-NDMA in HCl asit tuzunun elde edildiği deney düzeneği

Şekil 3.13 de gösterilen i.r. spektrumu, sülfat tuzu (Şekil 3.10.b) spektrumuna benzer şekilde yorumlanabilir. Burada da, tuz yapısından dolayı aromatik primer aminler için $3335-3325\text{ cm}^{-1}$ de çift bant şeklinde gözlenen karakteristik bantlar kaybolmuştur. Ayrıca, 1265 cm^{-1} de bulunan aromatik aminlere ait C-N gerilmeleri ile 1640 cm^{-1} de primer aromatik aminlere ait $-\text{NH}_2$ eğilmesine karşı gelen bantlar, serbest baz spektrumunda (Şekil 3.10.a) orta şiddette iken tuz spektrumunda gözlenemeyecek kadar küçülmüştür. Bunun dışında, N-metilaminler için yaklaşık olarak $2760-2860\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenen C-N gerilmeleri, tuz sepekturumunda amonyum bandı içinde kaldığı için gözlenememiştir.

3.7. İndirgenme Ürününün Diğer Yöntemler ile Belirlenmesi

4-ADMA in giriş ve kaynak araştırması bölümlerinde belirtilen özelliklerinden yararlanılarak ortamda bulunup bulunmadığı kolaylıkla anlaşılabilir.

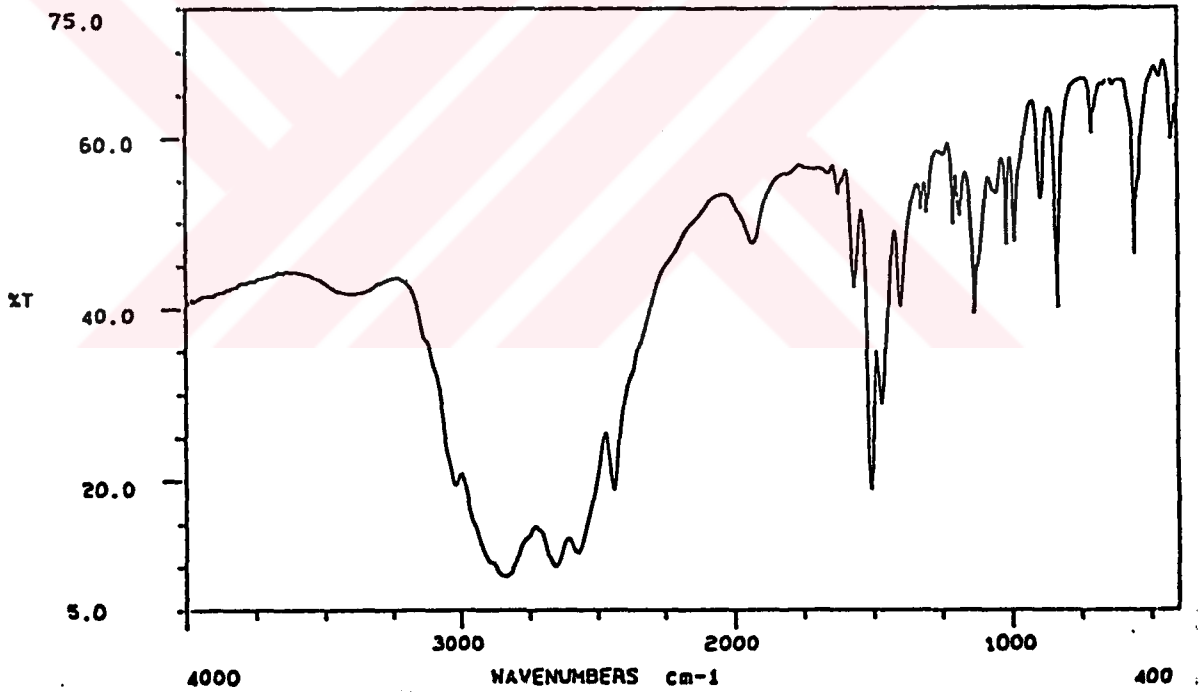


Şekil 3.12. Elde edilen HCl tuzunun u.v. spektrumu

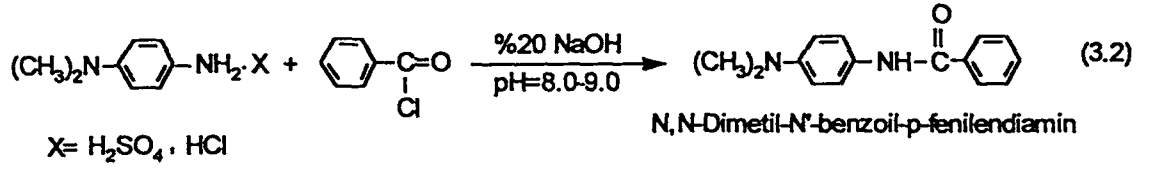
Elektroliz sırasında çözeltiden alınan bir damla örnek üzerine seyreltik $K_2Cr_2O_7$ veya Br_2 un asetik asitteki çözeltisinden bir damla damlatıldığında kırmızı-pembe (Wurster Kırmızısı) bir renk oluşmaktadır. Renk reaksiyonu saf suyla gözlenemediği halde musluk suyuyla gözlenebilmektedir (musluk suyunda bulunan Cl_2 ve/veya $Fe(III)$ iyonlarının yükseltgen etkisi). Bu özelliğinden dolayı, 4-ADMA giriş bölümünde de belirtildiği gibi sudaki klor tayininde reaktif olarak kullanılmaktadır.

Ayrıca, her elektrolizden sonra elektroliz ürünü için uygun bir türev hazırlanarak (Vogel 1989) verimleri bulunmuş ve u.v. sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Bununla ilgili reaksiyon, reaksiyon 3.2 de görülmektedir. Türev reaksiyonun yüzde verimleri, u.v. den elde edilen sonuçlara göre daha düşük bulunmuştur.

Elde edilen ham ürün alkolden kristallendirilmiş, erime noktası $228-230\text{ }^\circ\text{C}$ (literatür e.n: $228\text{ }^\circ\text{C}$) olan iğne şeklinde beyaz kristaller elde edilmiştir.



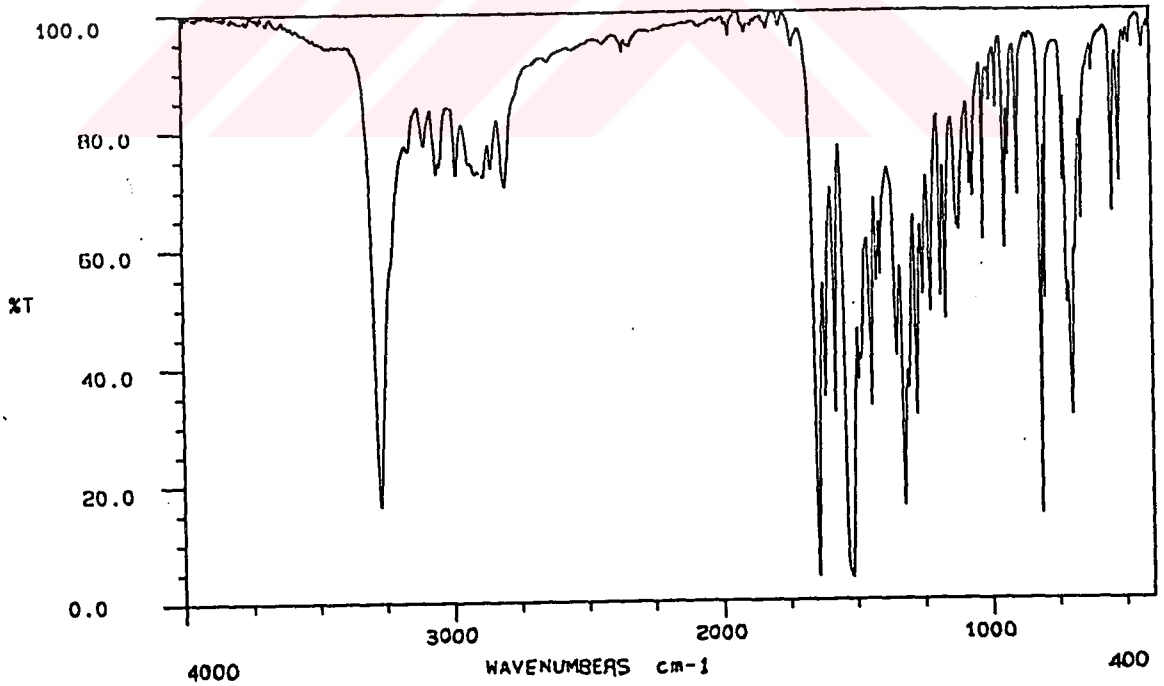
Şekil 3.13. Elde edilen 4-ADMA.HCl tuzuna ait i.r. spektrumu



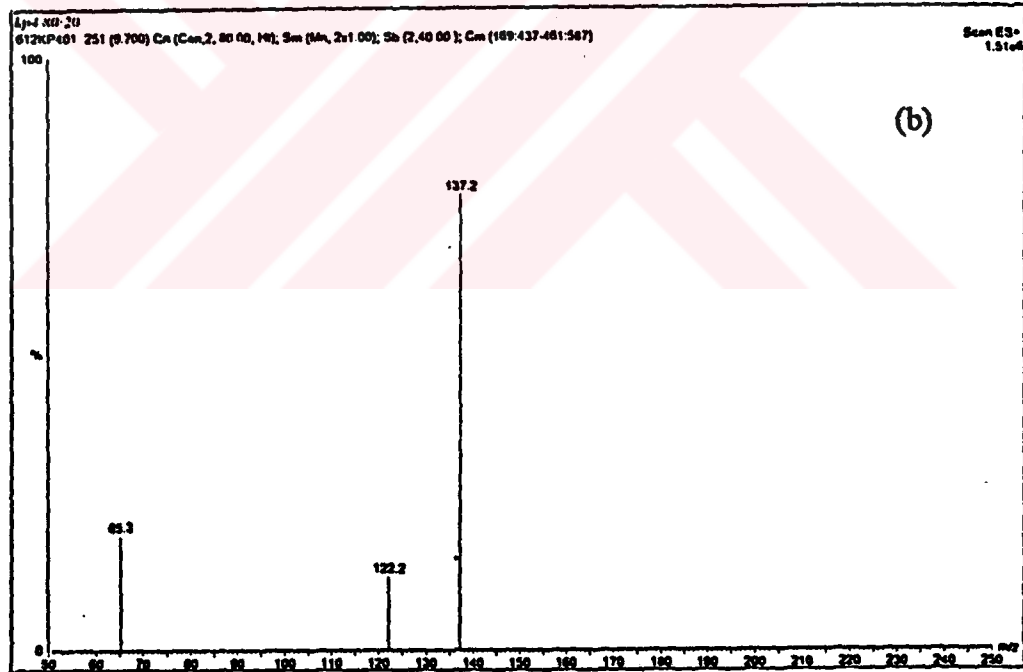
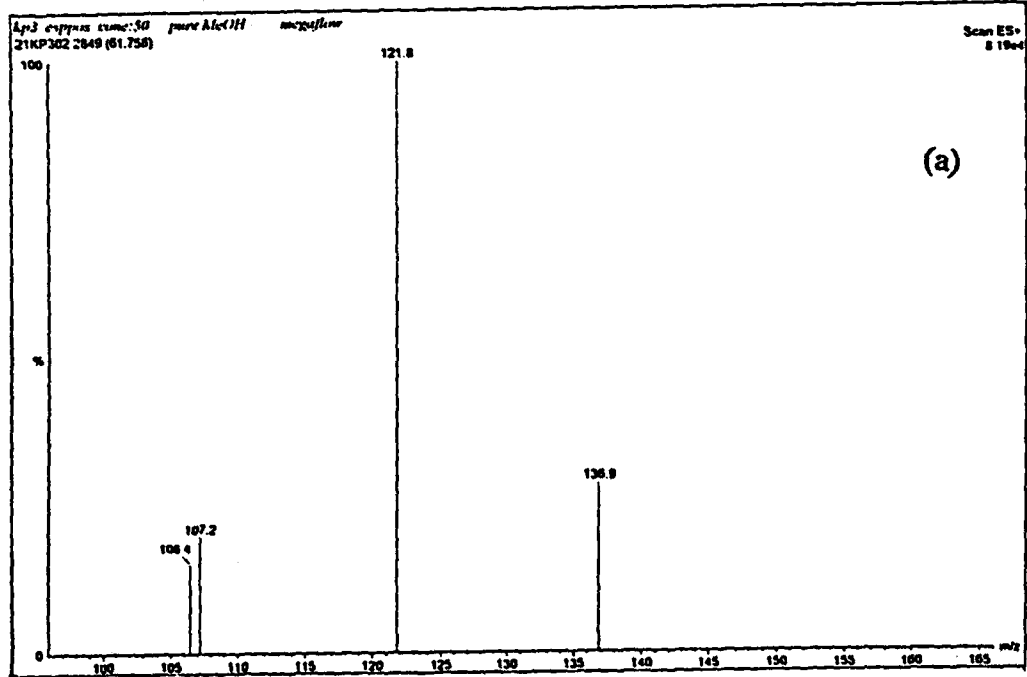
Türev ürününe ait i.r. spektrumu Şekil 3.14 de gösterilmiştir. Spektrumdan elde edilen karakteristik bantlar aşağıda verilmiştir.

1660 cm ⁻¹	-NHC=O-
2810-2790 cm ⁻¹	-N(CH ₃) ₂ -
3330-3060 cm ⁻¹	-NH-

Bunların dışında, %10 Metanol içeren 1.0 M H₂SO₄ li ortamda yapılan elektroliz çözeltisi ile 3.6.1 de belirtildiği şekilde hazırlanan sülfat tuzunun LC-MS spektrumları alınarak (Şekil 4.15) birbirleriyle kıyaslanmış ve her ikisinde de serbest baza karşı gelen molekül iyonu piki gözlenmiştir. HCl asitli ortamda yapılan elektroliz çözeltisinin ve elde edilen HCl asit tuzunun (3.6.2) LC-MS spektrumlarında da, serbest baza karşı gelen molekül iyonu piki gözlenmiştir.



Şekil 3.14. Türev ürünü için elde edilen i.r. spektrumu



Şekil 3.15. Elektroliz çözeltisi ve elde edilen sülfaz tuzunun LC-MS spektrumu (a) %10 MeOH içeren 1.0 H₂SO₄ li ortamda yapılan elektroliz çözeltisi (b) Sülfat tuzu

Şekil 3.15 de görülen spektrumlar, Termospray İyonlaşma Yöntemi (ES) kullanılarak elde edilmiştir. Bu yöntem, daha çok inorganik maddeler ve tuz yapısında olan organik bileşikler için kullanılmaktadır. Bu yöntemde katı veya sıvı haldeki örnek, doğrudan enerji verilerek gazlaştırılmaktadır. Bunun sonucunda, spektrumlar çok basitleşmekte ve yalnızca molekül iyonu, protonlanmış molekül iyonu ile kararlı bölümlere ait pikler kaydedilmektedir (Skoog and Leary 1992).

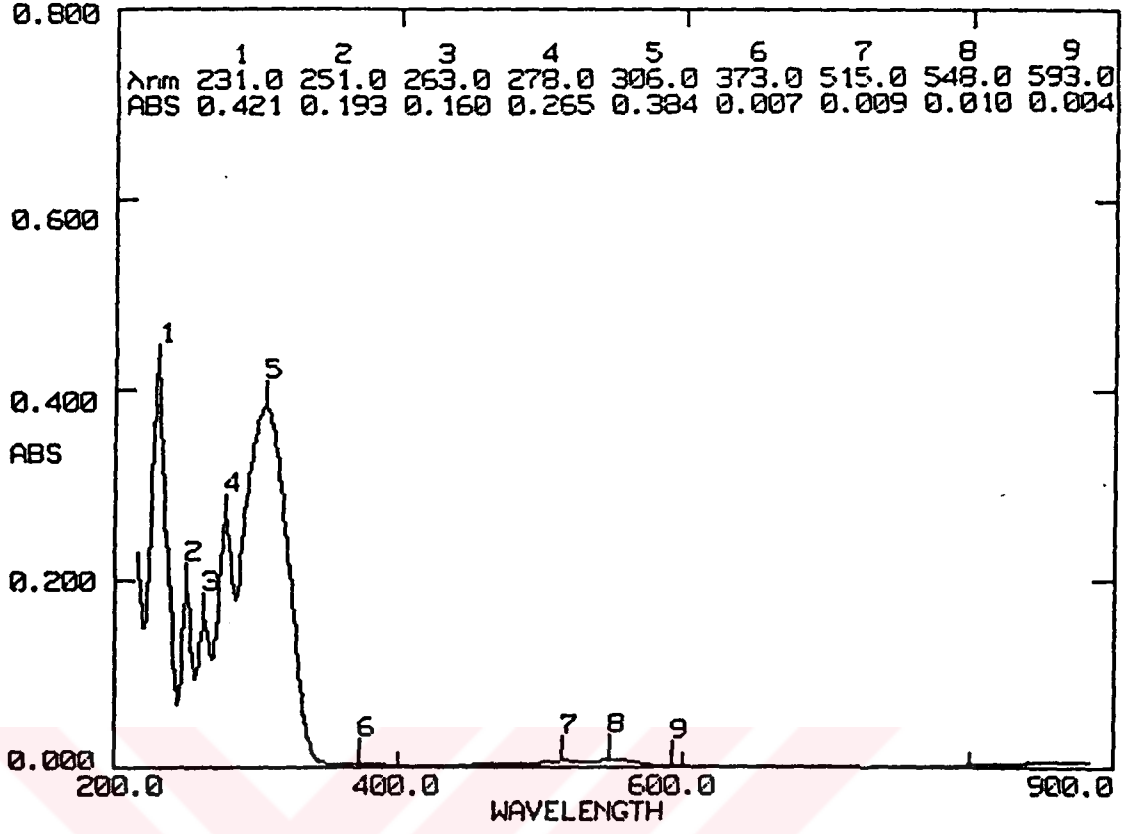
N, O ve S gibi heteroatom içeren bileşiklerde molekül iyonu piki yerine (M^+), nötral molekülden proton transferi ile oluşan $(M+1)^+$ piki gözlenmektedir (Silverstein et al 1974).

Şekil 3.15 deki spektrumlarda, 136.9 ve 137.2 değerleri molekül iyonu, temel pikler olan 121.8 ve 122.2 pikleri ise tersiyer amin azotundan metil grubunun ayrılmasıyla geride kalan kütleye karşı gelmektedir ($M-15$ piki). 107.2 ve 106.4 pikleri sırasıyla, $-N(CH_3)_2$ grubundan iki metil grubunun ($M-30$ piki), ve $-NH_2$ grubundan bir protonun ayrılmasıyla oluşmuştur. (b) spektrumundaki 65.3 piki, molekülden HCN ayrıldıktan sonra geride kalan kütleye aittir ($C_5H_5^+$).

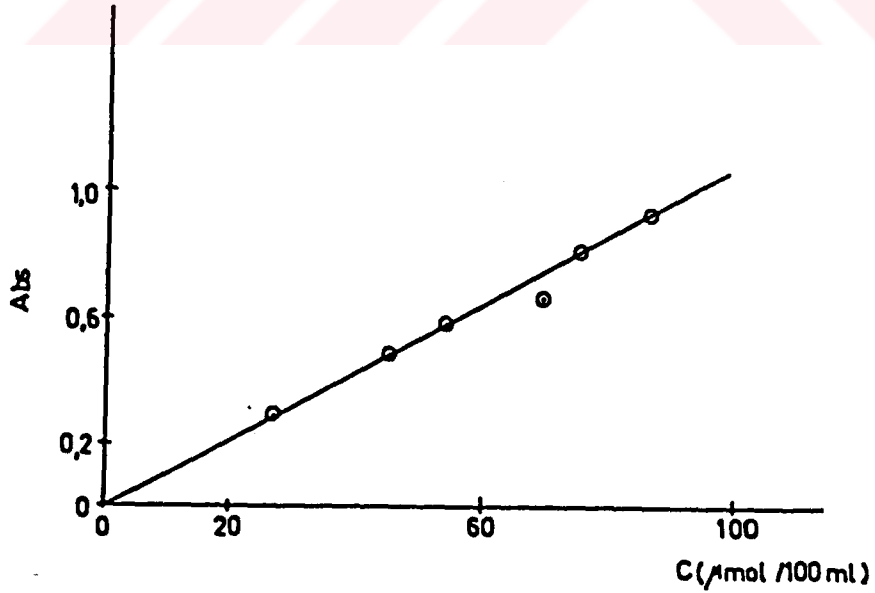
3.8. U.V. Spektroskopisi ile Standart Çalışma Grafiğinin Oluşturulması

Daha önceki bölümlerde de belirtildiği gibi, preparatif elektrolizlerden sonra ortamda bulunan elektroliz ürününün derişimi u.v. spektroskopisi ile belirlenmiştir. %10 metanol içeren 1.0 M H_2SO_4 li ortamda yapılan elektroliz çözeltilerinin u.v. spektrumu Şekil 3.16 da gösterilmiştir.

Elektroliz sonucunda Bölüm 3.6.1 de anlatıldığı şekilde hazırlanan sülfat tuzunun u.v. spektrumunda (Şekil 3.9) maksimum absorbands 302 nm de gözlenmişti. Şekil 3.15 deki spektrumda da yaklaşık aynı dalga boyunda maksimum absorbandsın (306 nm) gözlenmesi, her iki durumda da tuz yapısının aynı olduğunu göstermektedir. Buradan hareketle, sentezlenen katı sülfat tuzu kullanılarak elektrolizin yapıldığı çözelti ortamında çeşitli derişimlerde çözeltiler hazırlanmış ve 302-306 nm dalga boyunda (bu aralıkta absorbands değeri fazla değişmemiştir) absorbandslar okunarak, derişime karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 3.17).



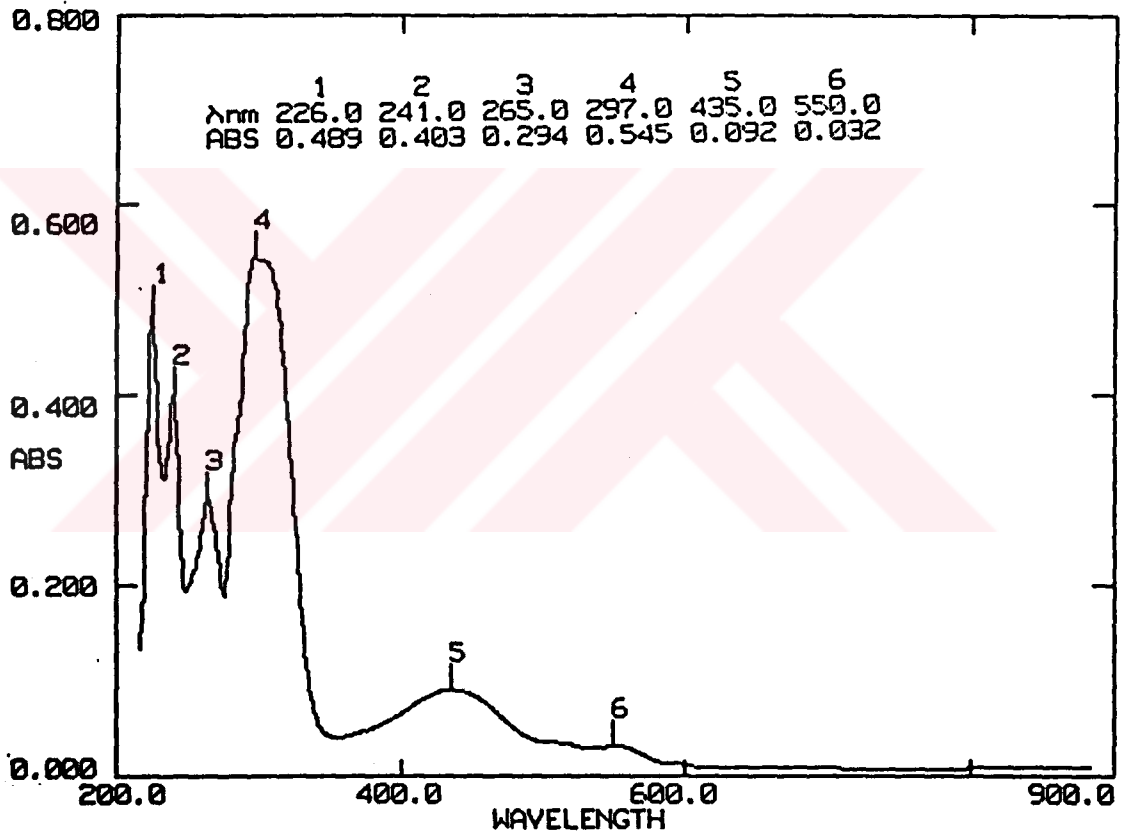
Şekil 3.16. %10 MeOH içeren 1.0 M H₂SO₄ li ortamda yapılan elektrolizlerin u.v. spektrumu.



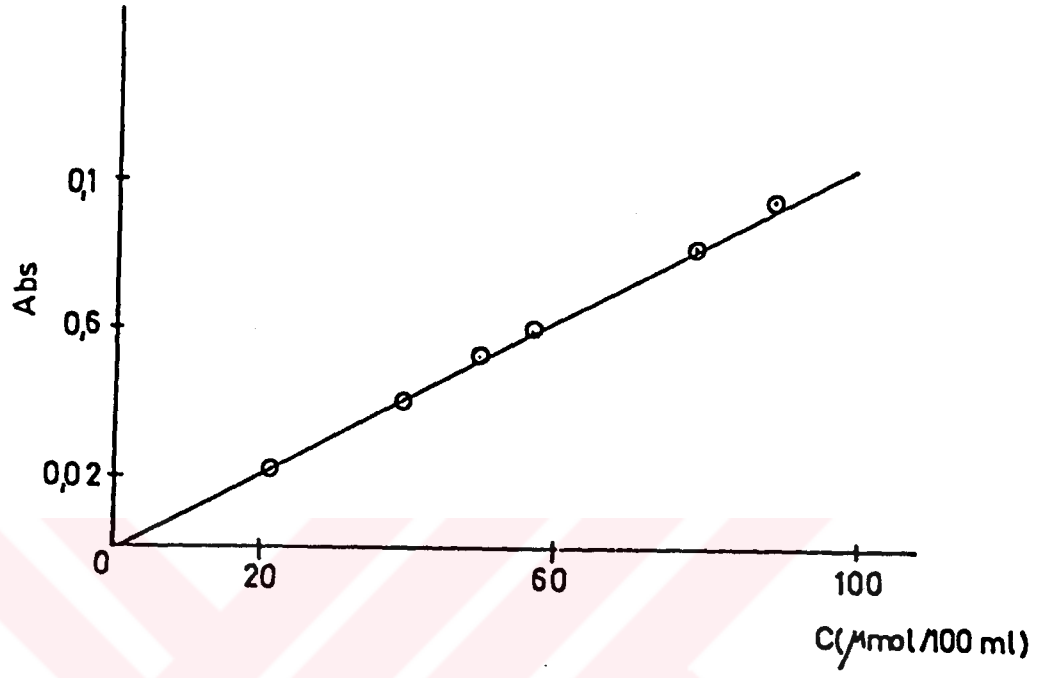
Şekil 3.17. H₂SO₄ li ortamda yapılan elektroliz ürününün miktarını belirlemede kullanılan standart çalışma grafiği

%10 MeOH içeren 1.0 M HCl asitli ortamda yapılan elektroliz çözeltisinin u.v. spektrumu Şekil 3.18 de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi maksimum absorbands 297 nm de elde edilmiştir. Sülfat tuzunda olduğu gibi, bu spektrum elektroliz çözeltisinden hazırlanan HCl tuzunun u.v. spektrumu (Şekil 3.12) ile karşılaştırıldığında, spektrumların üst üste çakıştığı görülmektedir.

%10 MeOH içeren 1.0 M HCl li ortamda sadece bir elektroliz yapılmasına rağmen, elde edilen HCl tuzu (3.6.2) kullanılarak elektrolizin yapıldığı koşullarda çeşitli derişimlerde çözelti hazırlanarak 296 nm deki absorbands değerleri, derişime karşı grafiğe geçirilerek standart çalışma grafiği elde edilmiştir (Şekil 3.19).



Şekil 3.18. %10 MeOH içeren 1.0 M HCl asitli ortamda yapılan elektrolize ait u.v. spektrumu



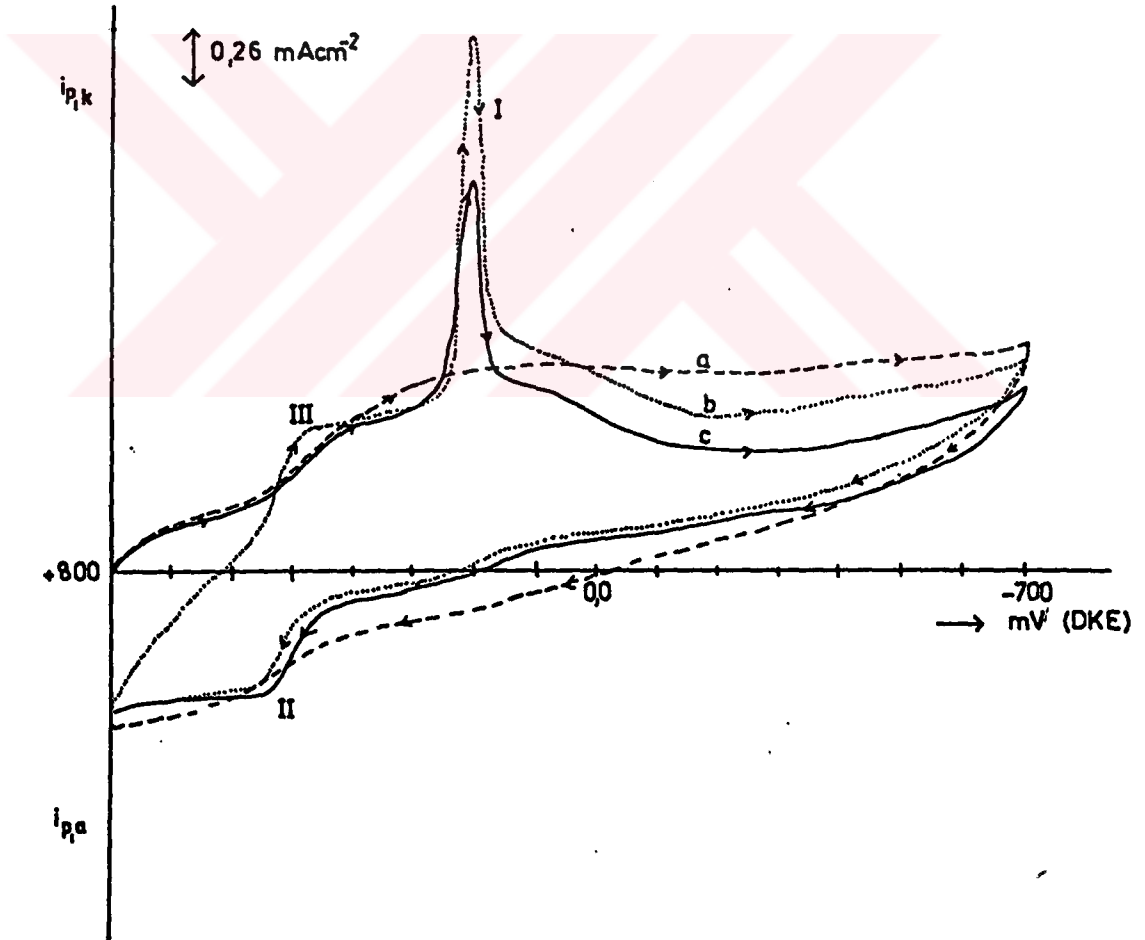
Şekil 3.19. Sentezlenen HCl tuzu (Bölüm 3.6.2, Şekil 3.12) kullanılarak oluşturulan A-C grafiği

4. DENEY SONUÇLARI

4.1. Dönüşümlü Voltametri

4.1.1. Grafit elektrot

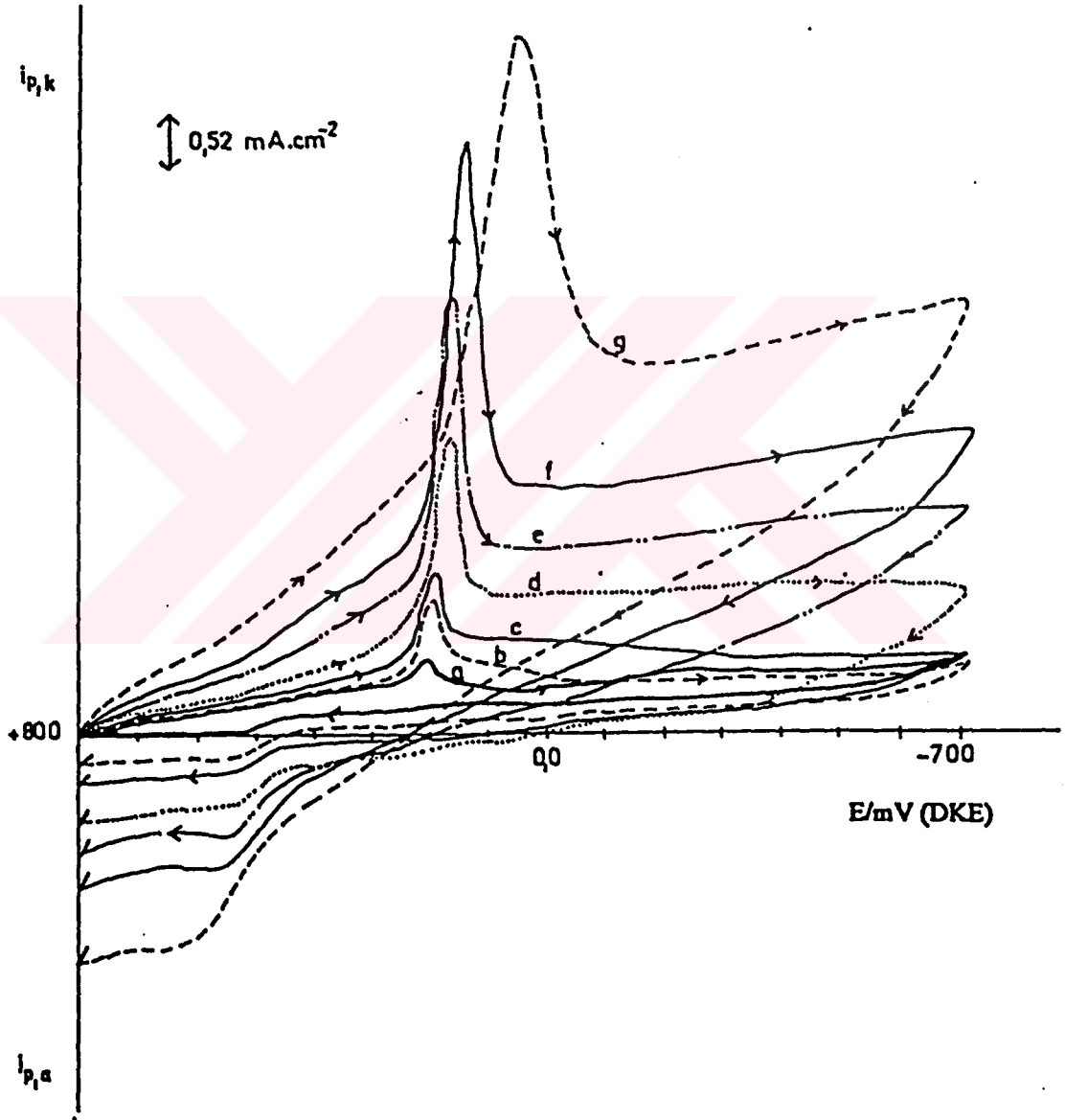
4-Nitrozo-N,N-dimetilanilin, grafit elektrot üzerinde indirgenmesine ait dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.1 de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, katodik yöndeki ilk taramada +175 mV da keskin bir pik (I) ile hidrojen çıkış reaksiyonununundan sonra geri dönüşte anodik bölgede +540 mV da bir pik (II) olmak üzere toplam iki pik bulunmaktadır. İkinci taramada bu piklere, katodik bölgede +480 mV da oluşan yeni bir indirgenme piki daha katılmıştır (III piki). İkinci ve takip eden taramalarda, I pikinin akım yoğunluğu azalırken, II ve III piklerinin akım yoğunluğu ise artmıştır.



Şekil 4.1. 4-NDMA in (3.0 mM) grafit elektrot üzerindeki dönüşümlü voltamogramı, (a) 1.0 M H₂SO₄, (b) İlk tarama, (c) ikinci tarama, (Tarama hızı: 50 mV/s)

Grafit elektrot üzerinde, 0 V ile hidrojen çıkış reaksiyonunun başladığı -700 mV potansiyel aralığında hiç bir pike rastlanmamıştır.

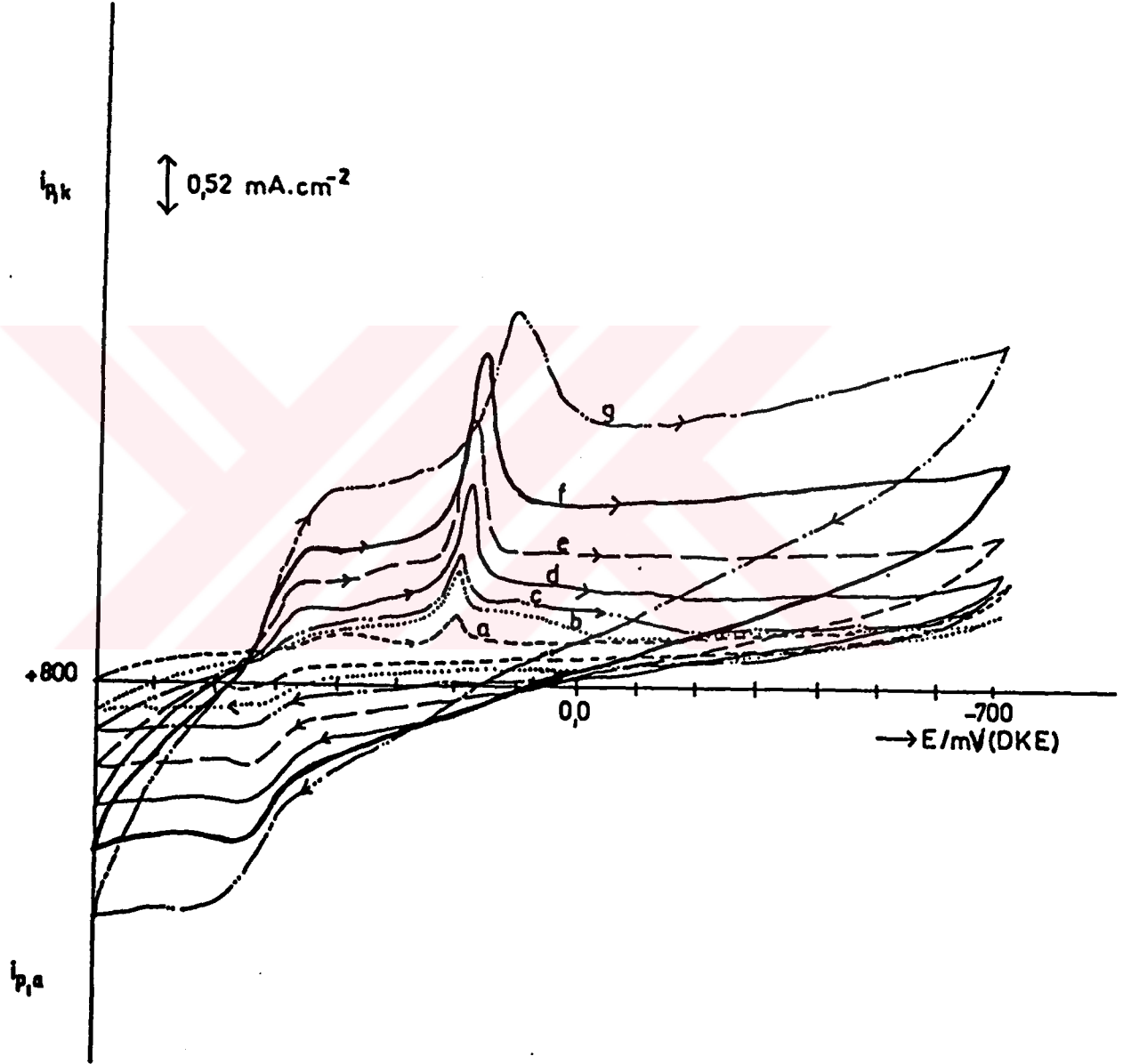
Aynı elektrot üzerinde çeşitli tarama hızlarında (5.0-500 mV/s) elde edilen voltamogramlar, III pikinin ikinci taramada oluşması nedeniyle iki ayrı şekilde verilmiştir. Şekil 4.2 de ilk taramada oluşan I pikinin, Şekil 4.3 de ise ikinci taramda II ve III piklerinin, tarama hızıyla değişimi gösterilmiştir.



Şekil 4.2. 4-NDMA in (3.0 mM) grafit elektrot üzerinde 1.0 M H₂SO₄ li ortamda çeşitli tarama hızlarında, ilk taramada elde edilen döngüsel voltamogramları: Tarama hızı, mV/s, (a) 5 (b) 10 (c) 20 (d) 50 (e) 100 (f) 200 (g) 500

Şekil 4.2 de I pikinin akım yoğunluğunun tarama hızıyla arttığı, pik potansiyellerinin daha negatif değerlere kaydığı gözlenmiştir. Şekil 4.3 de, ilk taramada oluşan I pikinin akım yoğunluğu azalırken II ve III piklerinin akım yoğunluğu artmıştır.

Şekil 4.2 den I piki, Şekil 4.3 den II ve III pikleri için elde edilen sonuçlar sırasıyla Çizelge 4.1 ve 4.2 de verilmiştir.



Şekil 4.3. 4-NDMA in grafit elektrot üzerinde 1.0 M H_2SO_4 li ortamda çeşitli tarama hızlarında ikinci taramada elde edilen dönüşümlü voltamogramları: Tarama hızı, mV/s, (a) 5 (b) 10 (c) 20 (d) 50 (e) 100 (f) 200 (g) 500

Çizelge 4.1. Şekil 4.2 deki voltamogramlardan (I piki) elde edilen sonuçlar

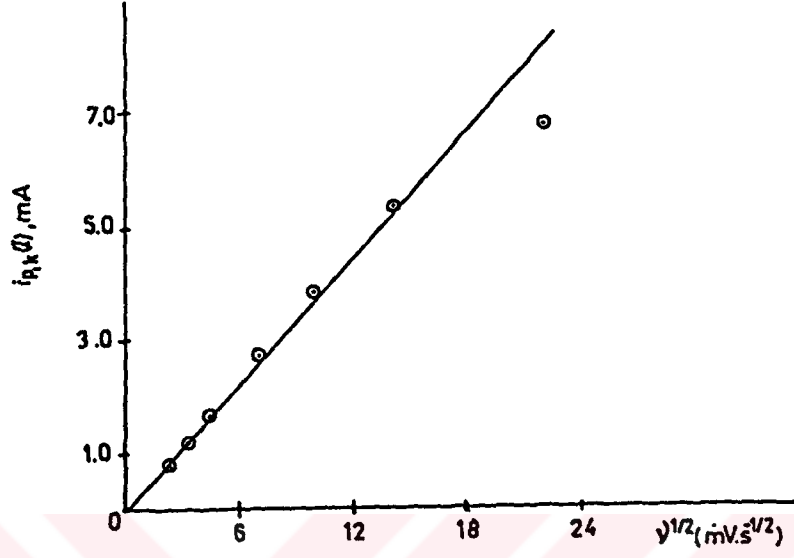
v (mV/s)	$i_{p,k}$ (mA)	$i_{p,k}/v^{1/2}.C$	$E_{p,k}$ (mV)	$(E_{p,k}-E_{p,k}/2)$	$E_{1/2}$	αn_a
5	0.800	0.120	205	35	215	0.729
10	1.248	0.132	200	40	215	0.833
20	1.756	0.130	185	42	200	0.875
50	2.795	0.131	170	45	190	0.938
100	3.952	0.132	160	45	180	0.938
200	5.356	0.126	140	55	165	1.146
500	6.345	0.095	80	60	100	1.250

Çizelge 4.2. Şekil 4.3 deki voltamogramlardan II-III sistemi için elde edilen sonuçlar

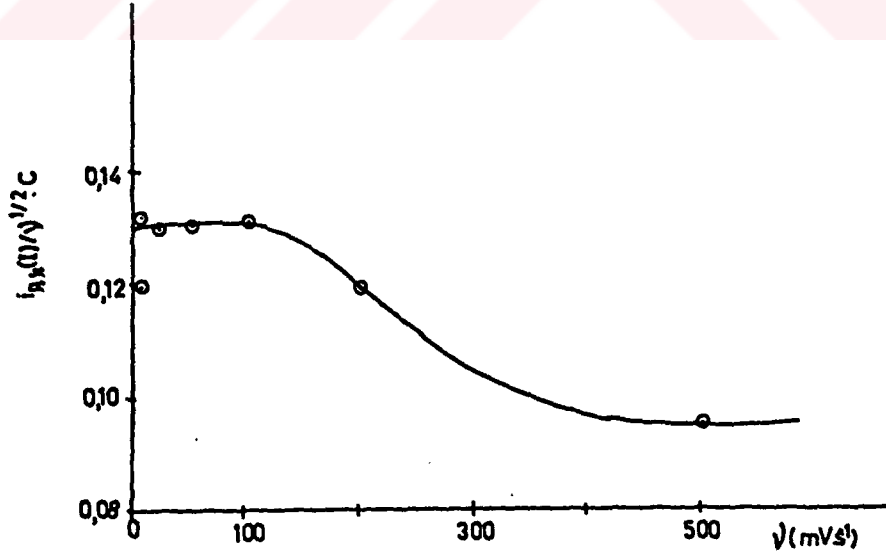
v (mV/s)	$i_{p,k}$ (mA)	$i_{p,a}$ (mA)	$i_{p,a}/i_{p,k}$	$E_{p,k}/2$ (mV)	$E_{p,a}/2$ (mV)	ΔE_p	$i_{p,k}/v^{1/2}.C$	$i_{p,a}/v^{1/2}.C$	$E_p-E_{1/2}$
5	0.260	0.220	0.846	520	463	57	0.0390	0.0320	29
10	0.370	0.290	0.783	525	467	58	0.0395	0.0310	29
20	0.500	0.385	0.770	532	475	57	0.0373	0.0290	28
50	0.800	0.655	0.820	540	480	60	0.0377	0.0300	30
100	0.884	0.875	0.989	543	485	58	0.0265	0.0291	29
200	1.500	1.170	0.780	505	445	60	0.0355	0.0275	30
500	1.800	1.920	1.066	500	450	50	0.0268	0.0290	25

İndirgeme prosesini Nicholson-Shain Kriterlerine göre incelemek için Çizelge 4.1 ve 4.2 deki sonuçlar kullanılarak; pik akım yoğunluğunun, i_p , akım fonksiyonunun, $i_{p,k}/v^{1/2}.C$, ve anodik pik akım yoğunluğunun katodik pik akım yoğunluğuna oranının, $i_{p,a}/i_{p,k}$, tarama hızıyla, v , değişimini gösteren grafikler çizilmiştir.

Bu kritere göre I piki için, pik akım yoğunluğu-tarama hızının karekökü grafiği Şekil 4.4 de, akım fonksiyonunun tarama hızı ile değişimini gösteren grafik ise Şekil 4.5 de verilmiştir.



Şekil 4.4. Çizelge 4.1 deki sonuçlara göre I piki için elde edilen, akım yoğunluğu-tarama hızının karekökü grafiği

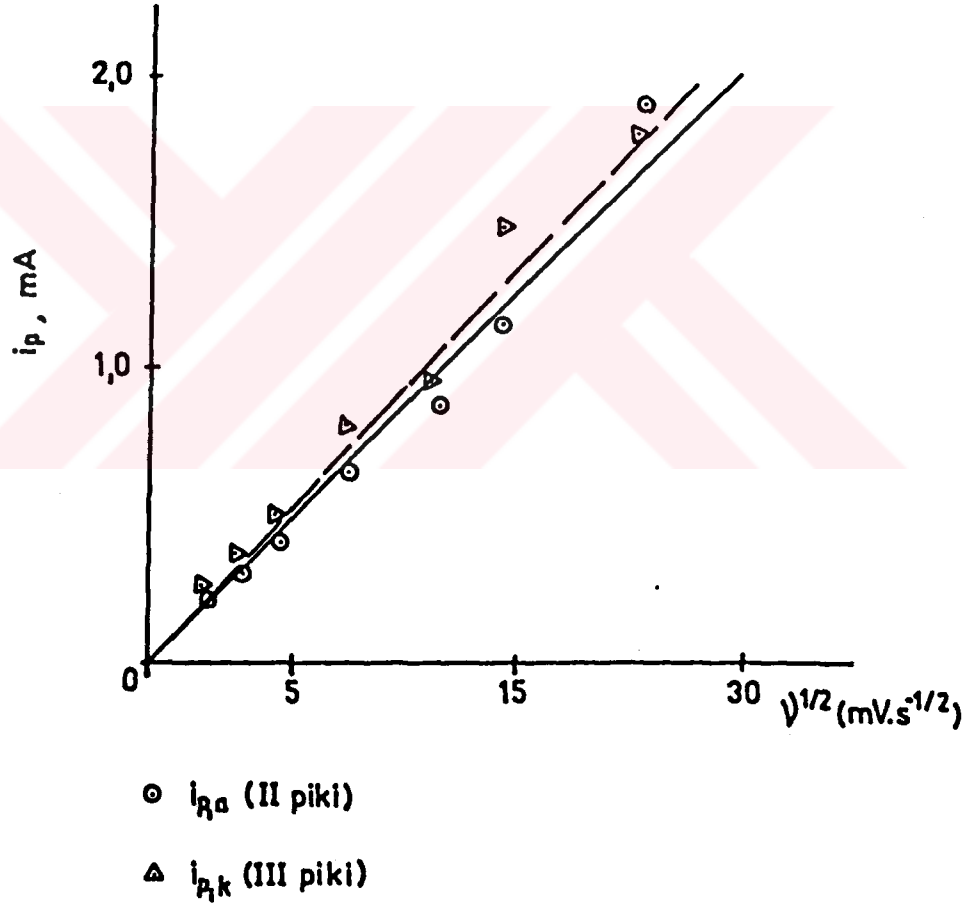


Şekil 4.5. Çizelge 4.1 deki sonuçlara göre I piki için elde edilen akım fonksiyonu-tarama hızı grafiği

Şekil 4.4 de verilen grafikten de görüldüğü gibi, merkezden geçen bir doğru elde edilmiştir. Yani, akım yoğunluğu tarama hızıyla artmaktadır. Şekil 4.5 de ise akım fonksiyonu değerinin, düşük tarama hızlarından yüksek tarama hızlarına doğru azalmasını gösteren hafif konkav bir eğri elde edilmiştir.

II ve III pikleri için Çizelge 4.2 deki sonuçlar göre çizilen pik akım yoğunluğunun ve akım fonksiyonunun tarama hızıyla değişimini gösteren grafikler sırasıyla Şekil 4.6 ve 4.7 de gösterilmiştir.

Şekil 4.6 da II piki için merkezden geçen bir doğru elde edilirken, III pikine ait değerlerden bazılarının doğrudan saptığı gözlenmiştir. I pikinde olduğu gibi, II ve III piklerinin akım yoğunlukları da tarama hızıyla orantılı olarak artmıştır.



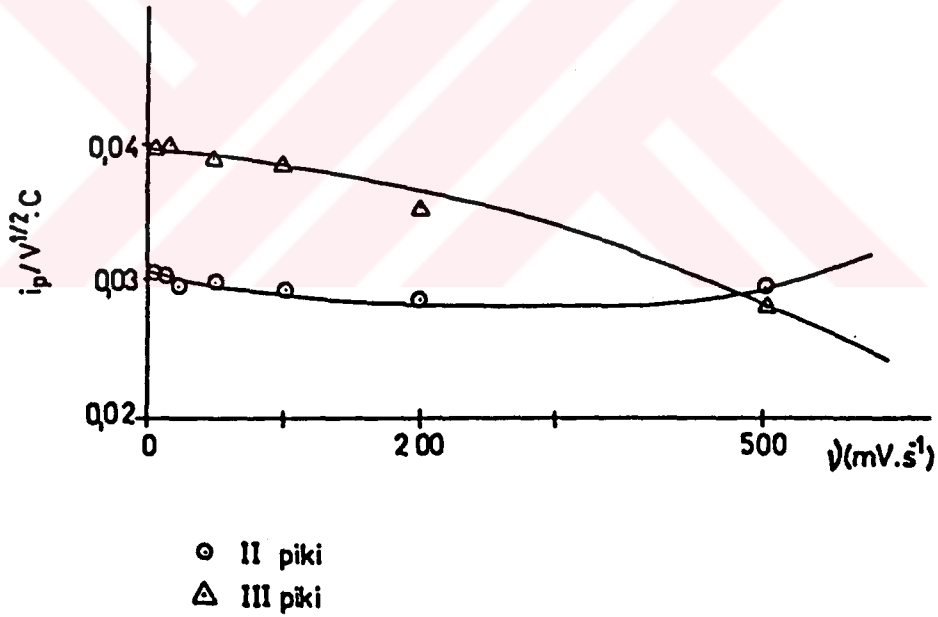
Şekil 4.6. Çizelge 4.2 deki sonuçlara göre II ve III pikleri için akım yoğunluğunun tarama hızının kareköküyle değişimi

Şekil 4.7 de verilen grafikte, II piki için akım fonksiyonu değerinin düşük tarama hızlarında büyük olduğu, bu değer yüksek tarama hızlarına doğru azaldığı ve sonra tekrar artmaya başladığı, III pikinde ise akım fonksiyonunun, düşük tarama hızlarından itibaren yüksek tarama hızlarına doğru düzgün bir şekilde azaldığı görülmektedir.

Grafit elektrot üzerinde yapılan diğer bir çalışmada, 1.0 M H₂SO₄ li ortamda çeşitli konsantrasyondaki (1-5 mM) 4-NDMA için sabit tarama hızında (50 mV/s) dönüşümlü voltamogramlar elde edilmiştir.

Bu voltamogramlardan yararlanılarak, I, II ve III pikleri için akım yoğunluğunun konsantrasyonla değişimi incelenmiştir (Şekil 4.8).

Şekilden de görüldüğü gibi, I piki için merkeze yakın bir noktadan geçen bir doğru elde edilirken, II-III sistemi için yatay bir doğru elde edilmiştir. Bu da, akım yoğunluğunun I pikinde konsantrasyonla arttığını, II-III sisteminde ise fazla değişmediğini göstermektedir.



Şekil 4.7. Çizelge 4.2 den II-III sistemi için elde edilen sonuçlara göre çizilen akım fonksiyonunun tarama hızıyla değişimi grafiği

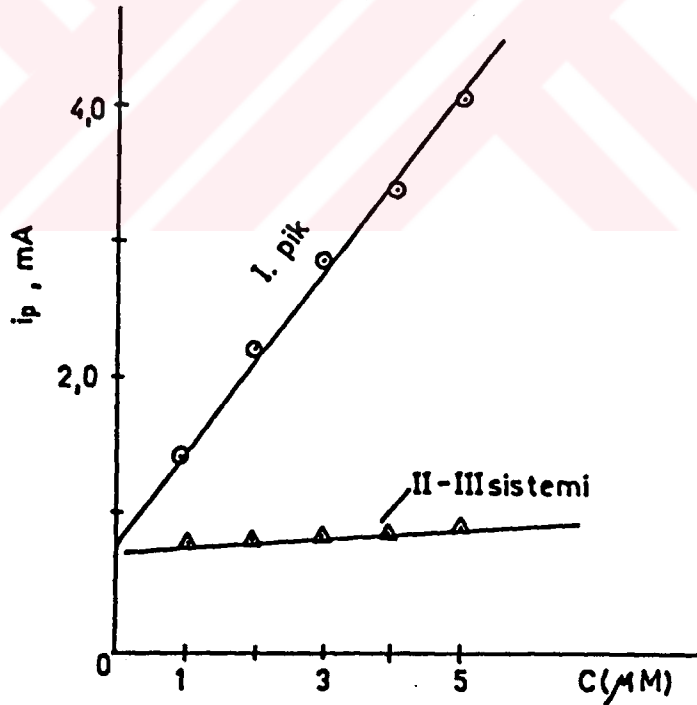
Aynı elektrot üzerinde, tarama hızı on kat artırılarak voltamogramlar elde edilmiştir (Şekil 4.9). Bu voltamogramlardan elde edilen sonuçları Nicholson-Shain Kriterlerine göre değerlendirmek için Şekil 4.10 da görülen grafik çizilmiştir.

Şekil 4.9 da gösterilen voltamogramlarda, tarama hızının on kat artırılması sonucunda akım yoğunluklarının arttığı ve piklerin sivrilerek iyice belirginleştiği görülmektedir. Ayrıca, piklerdeki sivrileşmenin I pikinde II-III piklerine göre daha bariz olduğu, pik potansiyellerinin I pikinde 25-30 mV daha negatif, II pikinde 15-25 mV daha pozitif ve III pikinde 20-25 mV daha negatif bölgeye doğru kaydığı gözlenmektedir.

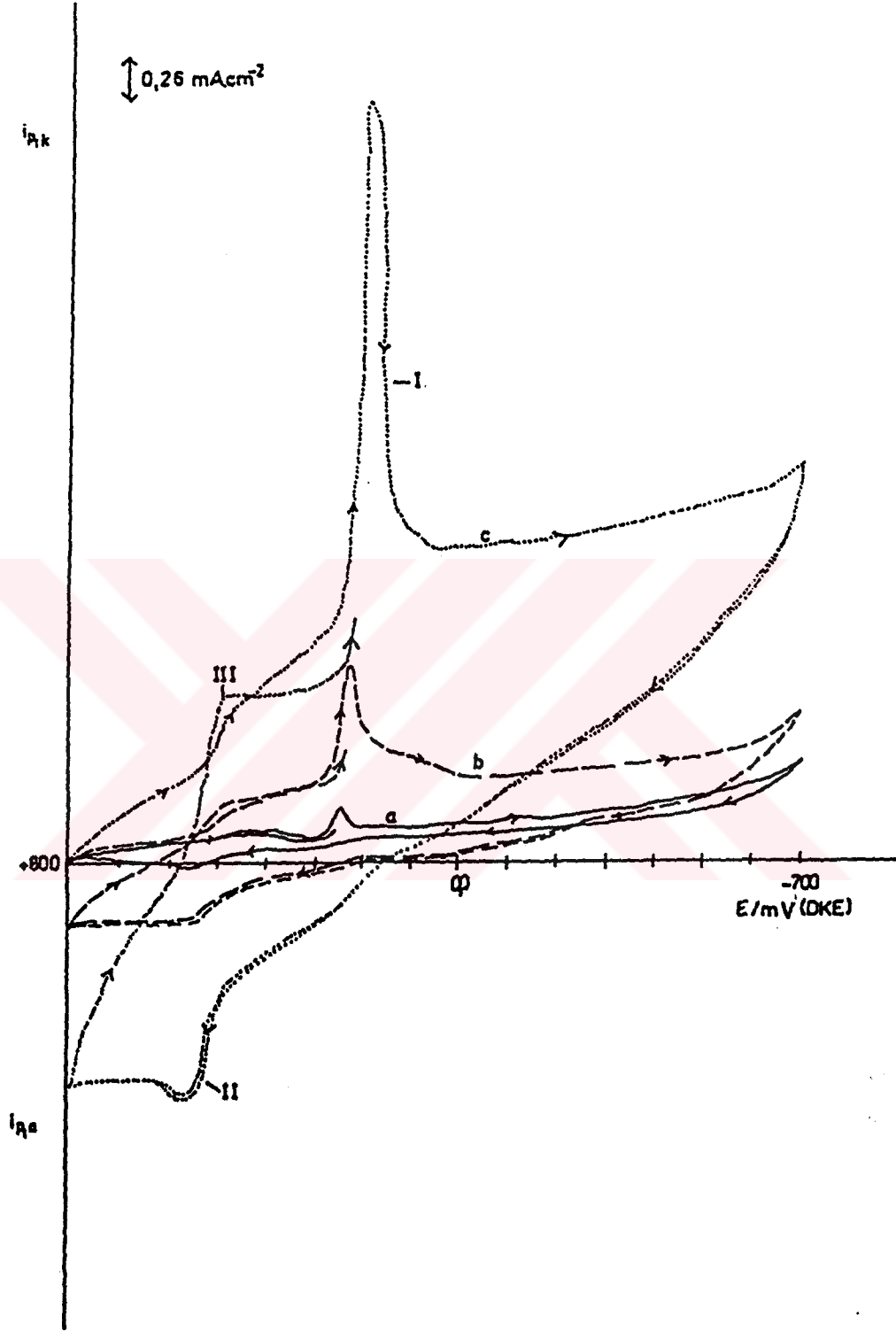
Şekil 4.10 da gösterilen grafikte her iki sistem için yarı pik potansiyellerindeki değişimin $30/n$ değerine yaklaştığı görülmektedir.

Grafit elektrot üzerinde yapılan diğer bir çalışmada, 1000 ve 3000 mv/s gibi yüksek tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar incelenmiştir.

Şekil 4.11 de 1000 mV/s ve Şekil 4.12 de 3000 mV/s tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar görülmektedir.



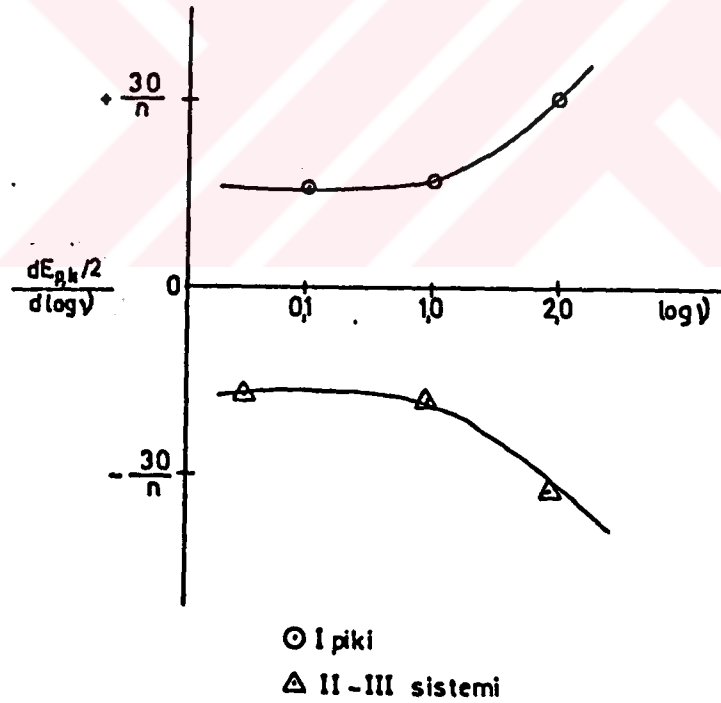
Şekil 4.8. 4-NDMA için grafit elektrot üzerinde elde edilen akım yoğunluğu-konsantrasyon grafiği



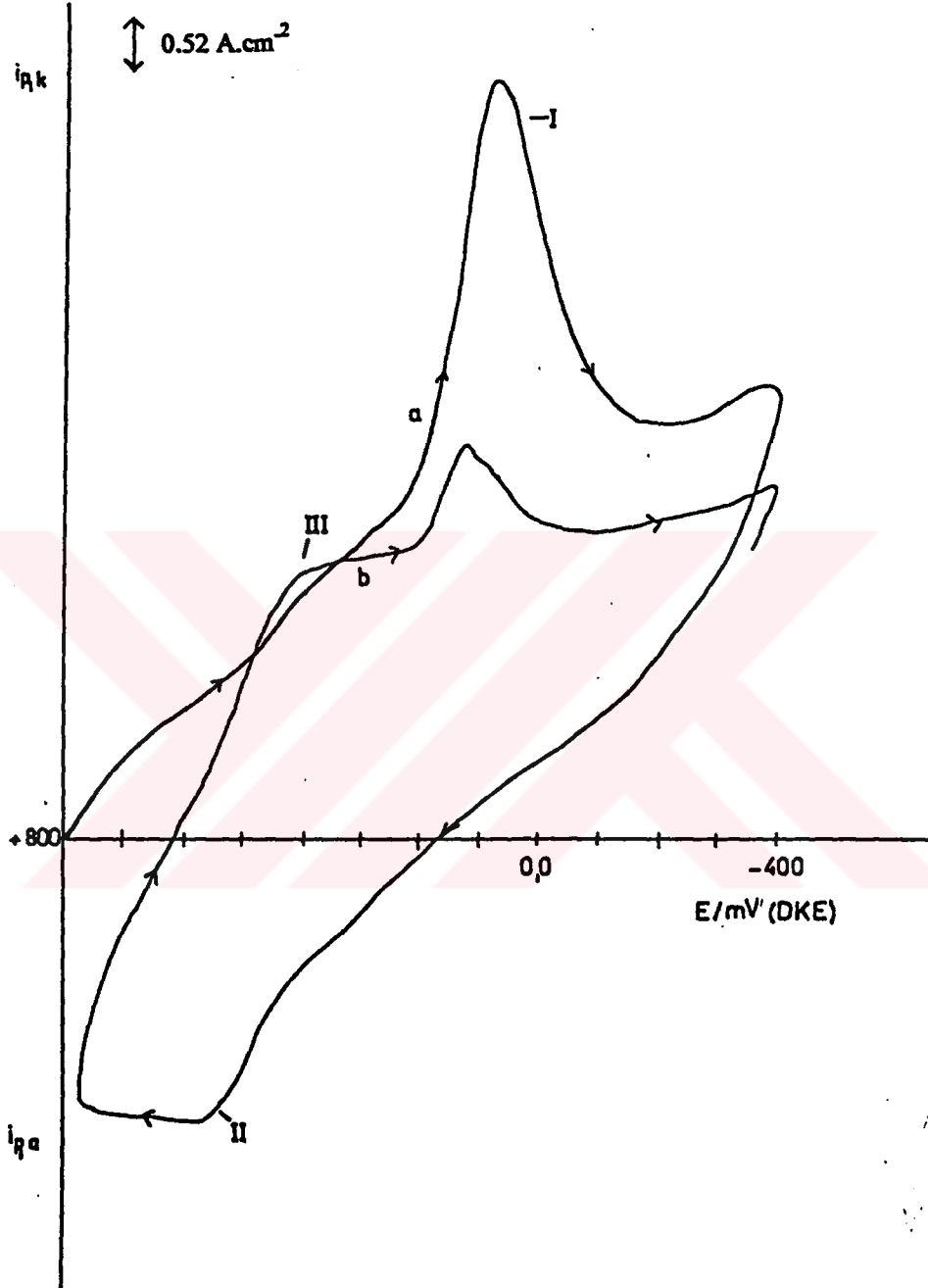
Şekil 4.9. 4-NDMA (3.0 mM) için grafit elektrot üzerinde 1.0 M H₂SO₄ li ortamda tarama hızının on kat artırılması ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlar: Tarama hızı, mV/s, (a) 1 (b) 10 (c) 100

Şekil 4.11 de ilk taramada merkezi +80 mV da olan I pikinin +200 ile -150 mV potansiyel aralığına yayıldığı, ikinci taramada ise III pikinin küçülen I pikine yaklaştığı, II-III sisteminin yarı pik potansiyelleri arasındaki farkın $E_{p,k}/2 - E_{p,s}/2 = 100$ mV olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, voltamogramda ilk taramada geri dönüşte I pikinin yükseltgenmesine ilişkin herhangi bir pike rastlanmamıştır.

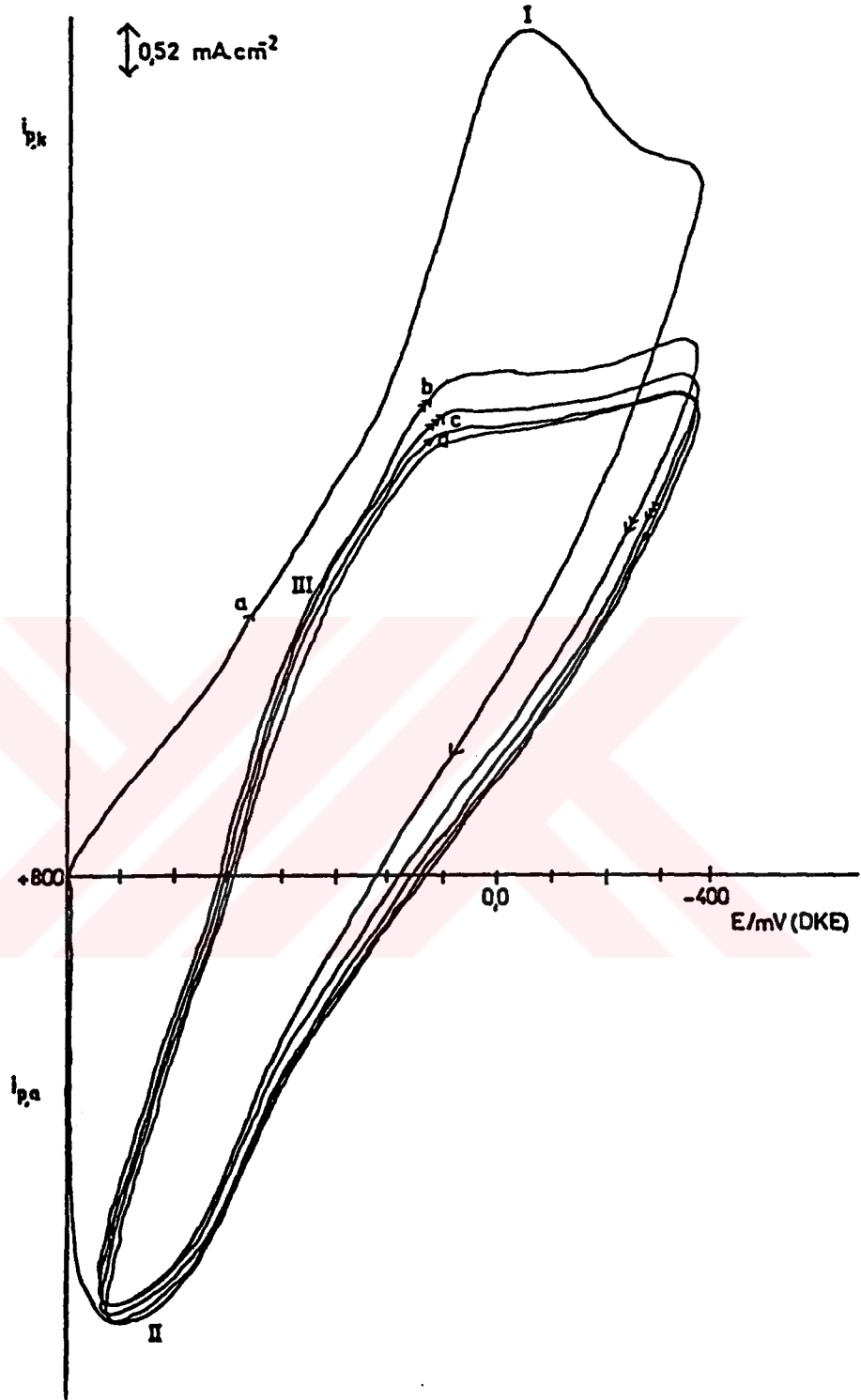
Şekil 4.12 de verilen voltamogramda I pikinin, merkezi -50 mV olan +200 ile -250 mV gibi çok geniş bir potansiyel aralığına yayıldığı, geri dönüşte bu pikinin yükseltgenmesine karşı gelen bir pik gözlenmediği, II ve III piklerinin ise iyice yayvanlaşarak pik özelliklerinin kaybolduğu, II pikinin daha pozitif ve III pikinin daha negatif potansiyellere doğru kaydığı görülmektedir. İkinci ve üçüncü taramalarda ise, I pikinin iyice yayvanlaşarak merkezi yaklaşık +100 mV da olan geniş bir omuz verdiği, tarama sayısı arttıkça III pikinin akım yoğunluğunun az da olsa artmaya başladığı ve I pikine karıştığı görülmektedir.



Şekil 4.10. Şekil 4.9 da gösterilen voltamogramlardan elde edilen sonuçlara göre çizilen $dE_{p2}/d\log v-v$ grafiği



Şekil 4.11. 4-NDMA in (3.0 mM) grafit elektrot üzerinde 1.0 M H₂SO₄ li ortamda 1000 mV/s de elde edilen dönuştümlü voltamogramı: (a) İlk tarama (b) ikinci tarama



Şekil 4.12. 4-NDMA in (3.0 mM) grafit elektrot üzerinde 1.0 M H_2SO_4 li ortamda 3000 mV/s tarama hızında indirgenmesine ilişkin voltamogramları: (a) İlk tarama (b) ikinci tarama (c) üçüncü tarama

Grafit elektrot kullanılarak yapılan bir diğer çalışmada, kimyasal reaksiyonun hız sabiti bulunmuştur. Bu amaçla, Nicholson and Shain (1965) tarafından verilen yöntem uygulanmıştır. Bu yöntemde, kimyasal reaksiyonla ilgili akım değerleri (i_k) düşük tarama hızlarında, difüzyon akımı (i_d) ise kimyasal reaksiyonun oluşmadığı ya da etkisinin minimum olduğu yüksek tarama hızlarındaki değerler alınmak suretiyle elde edilmiştir. Bu değerler aşağıda gösterilen eşitlikte yerine konarak, $k_f/a - 1/a$ grafiği çizilmiş ve bir doğru elde edilmiştir. Bu doğrunun eğiminden kimyasal reaksiyon hız sabiti bulunmuştur.

$$\frac{i_k}{i_d} = \frac{0.4 + k_f / a}{0.396 + 0.469 k_f / a}$$

Bu eşitlikte:

i_k : Kinetik pik akım yoğunluğu

i_d : Kinetik etkinin olmadığı ya da ihmal edilebildiği tarama hızlarında elde edilen akım yoğunluğu değeri (difüzyon akımı).

Yukarıda verilen eşitlikte, akım yoğunluğu değerleri çeşitli tarama hızlarında elde edildiğinden, i_k/i_d oranı aşağıda verilen eşitliğe göre normalize edilerek bulunmuştur.

$$\frac{i_k}{i_d} = \frac{i_k \sqrt{v_k}}{i_d \sqrt{v_d}}$$

Kimyasal reaksiyon hız sabiti, Leady and Adams (1967) tarafından yapılan çalışmadaki yöntemle göre de bulunmuştur.

4.1.2. Asit etkisi

Bu çalışmada, indirgenme reaksiyonu üzerine destek elektroliti olarak kullanılan asidin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, elektroaktif maddenin grafit elektrot üzerinde hem H_2SO_4 li hem de HCl asitli ortamda dönlüştümlü voltamogramları elde edilmiştir (Şekil 4.13).

Şekilden de görüldüğü gibi, H_2SO_4 kullanıldığında I pikinin akım yoğunluğu HCl aside göre daha büyük, II-III sisteminin ise daha küçüktür. Bunun dışında voltamogramlar görünüş olarak birbirine benzemektedir.

4.1.3. İndirgenme reaksiyonu üzerine H_2SO_4 konsantrasyonu etkisi

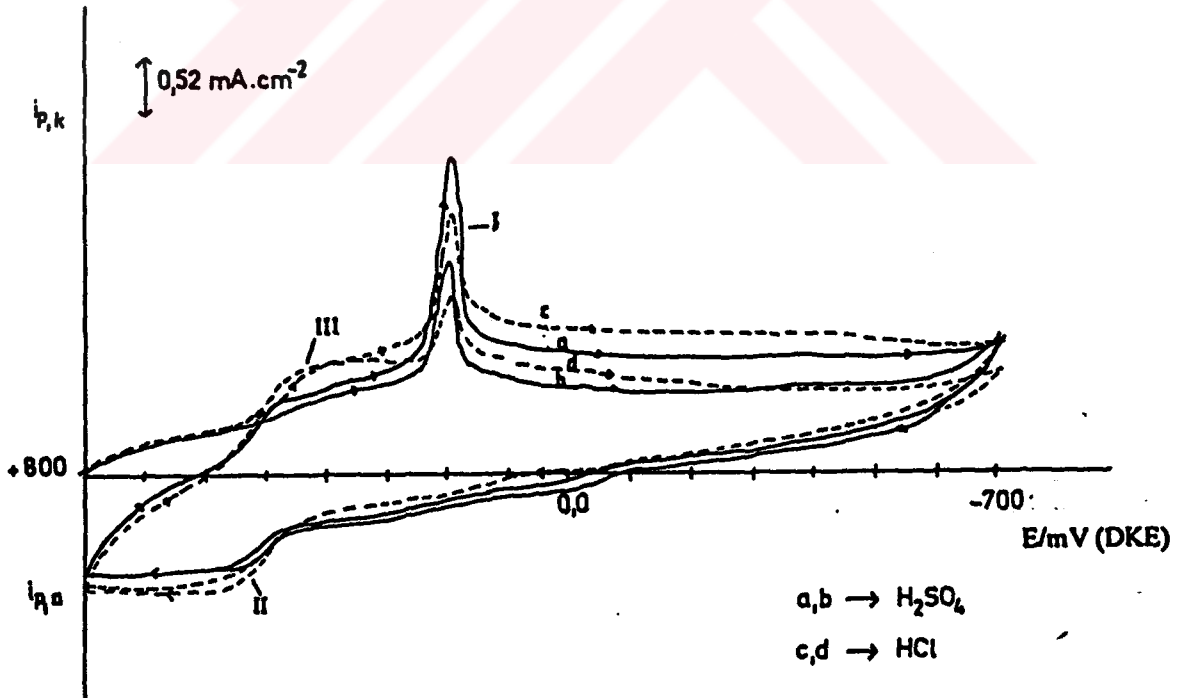
Bu çalışmada, gerek dönüşümlü voltametri ve gerekse preparatif elektroliz çalışmalarında destek elektroliti olarak kullanılacak asidin konsantrasyonundaki değişimin indirgenme reaksiyonu üzerine etkisi incelenmiştir.

Şekil 4.14 de ilk tarama ve Şekil 4.15 de ikinci tarama sonucunda elde edilen voltamogramlar görülmektedir.

Şekil 4.14 de I pikine ait akım yoğunluklarının, düşük konsantrasyondaki H_2SO_4 ile düzenli olarak artarak 1.0 M da maksimum bir değere ulaştığı, 2.0 M ve üzerindeki konsantrasyonda ise azalarak, 5.0 M da minimuma düştüğü görülmektedir.

Piklerin şekilleri de asit konsantrasyonuna bağlı olarak değişmiştir. 0.01, 3.0 ve 5.0 M H_2SO_4 ile elde edilen pikler, diğer konsantrasyondaki asit piklerine göre daha geniş olduğu ve pik özelliğinin tamamen kaybolduğu gözlenmiştir.

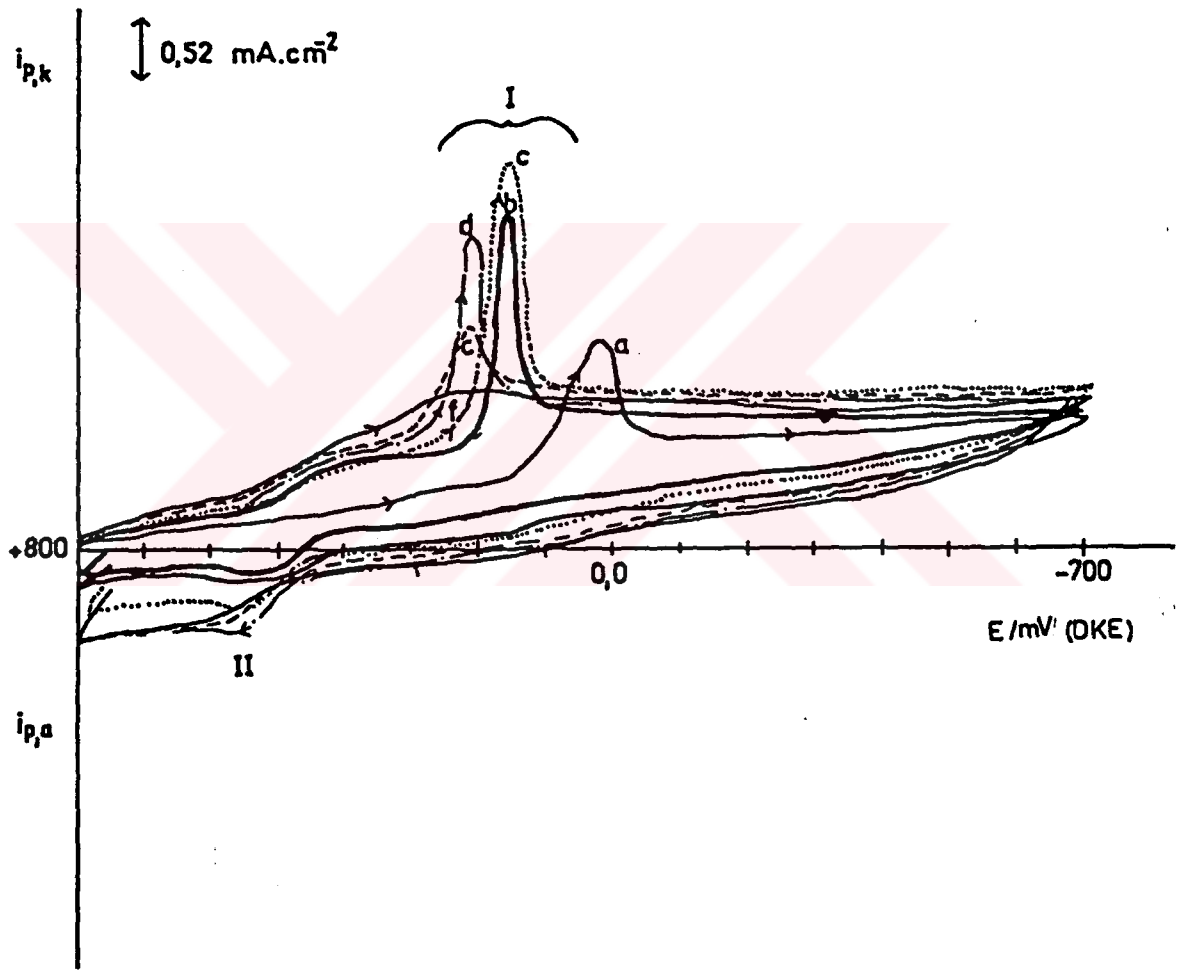
II piklerinde, asit konsantrasyonu değişimi ile pik akımları arasında doğru bir orantı kurulamamıştır. Düşük konsantrasyonlarda, pik akımları artarken 3.0 ve 5.0 M gibi yüksek konsantrasyonlarda ise azalmıştır.



Şekil 4.13. 4-NDMA in (3.0 mM) grafit elektrot üzerinde 1.0 M H_2SO_4 ve 1.0 M HCl asitli ortamda elde edilen dönüşümlü voltamogramları: Tarama hızı; 50 mV/s

0.1 ve 1.0 M H_2SO_4 konsantrasyonunda I piklerine ait indirgenme potansiyeli değerleri arasında fazla bir fark olmazken, 0.01 M da I pikinin (a); b ve c piklerinden yaklaşık olarak 150 mV kadar negatif bölgeye kaydığı, 2.0 , 3.0 ve 5.0 M asit konsantrasyonlarına karşı gelen I piklerinin (d, e ve f) ise 50-60 mV kadar pozitif değerlere kaydığı gözlenmektedir.

İkinci taramada (Şekil 4.15), III piklerinin akım değerinin asit konsantrasyonu ile arttığı, II piklerinde ise, düşük asit konsantrasyonlarında (0.01, 01 ve 1.0 M) düzenli bir artış olurken, yüksek konsantrasyonlarda (2.0, 3.0 ve 5.0 M) azaldığı görülmektedir.



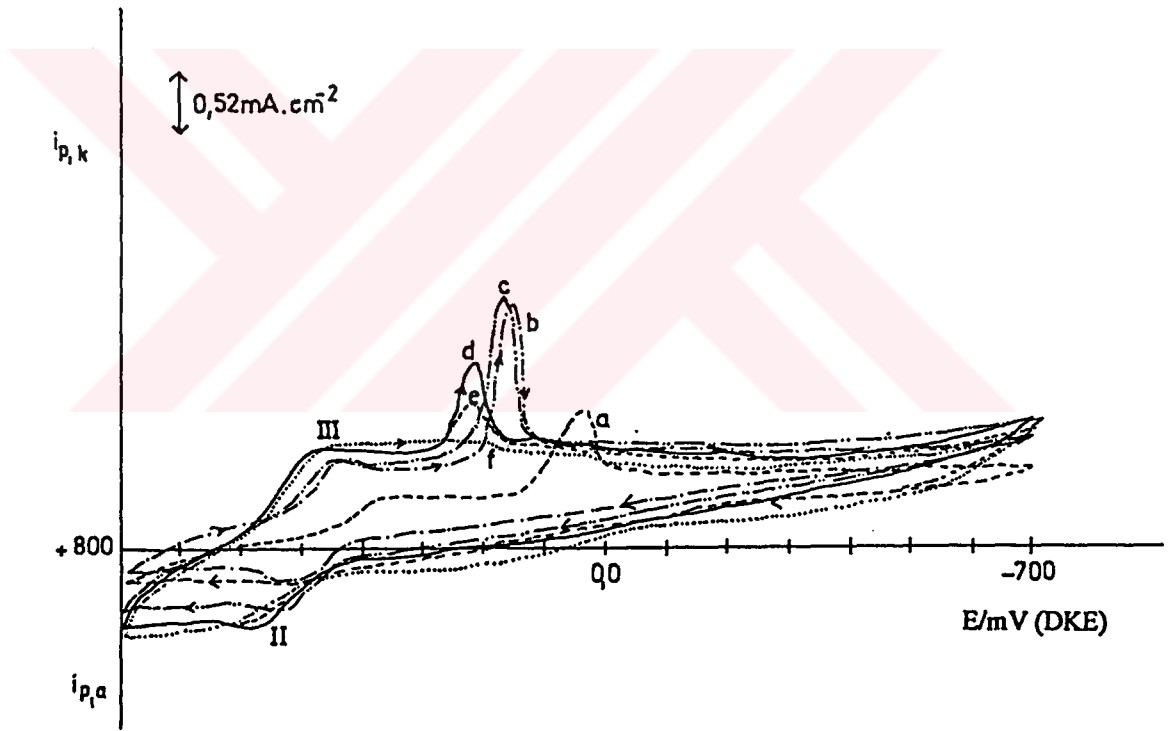
Şekil 4.14. 4-NDMA in (3.0 mM) grafit elektrot üzerinde çeşitli konsantrasyonda H_2SO_4 içeren ortamlardaki ilk taramaya ilişkin dönüşümlü voltamogramları: Tarama hızı, 50 mV/s, Konsantrasyon, M; (a) 0.01 (b) 0.1 (c) 1.0 (d) 2.0 (e) 3.0 (f) 5.0

4.1.4. Çözücü etkisi

4-NDMA in grafit elektrot üzerinde çeşitli organik çözücü içeren 1.0 M H₂SO₄ li ortamda indirgenmesine ilişkin dönüşümlü voltamogramlar elde edilmiştir. Bu voltamogramlar birbirleriyle karşılaştırılarak çözücü etkisi incelenmiştir.

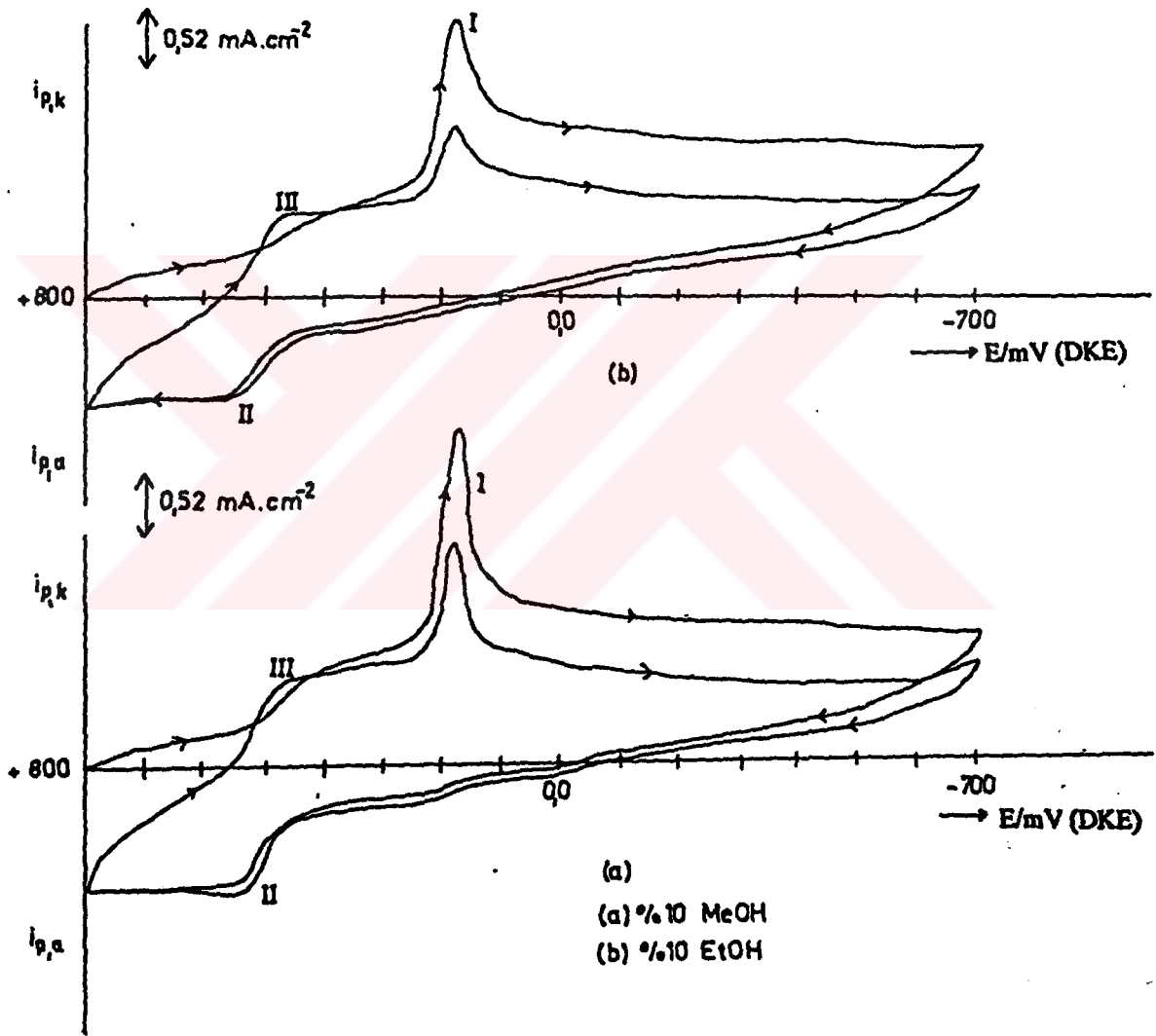
Metanol ve etanol kullanılarak elde edilen voltamogramlar Şekil 4.16 da, 2-propanol ve dioksan için Şekil 4.7 de ve asetik asit, aseton, 1-propanol için Şekil 4.18 de gösterilmiştir.

Şekillerden de görüldüğü gibi akım yoğunlukları I piki için; metanol>etanol>asetik asit>2-propanol>aseton>dioksan>1-propanol sırasında azalırken, II-III sistemi için bütün voltamogramlarda aşağı yukarı aynı değerdedir.

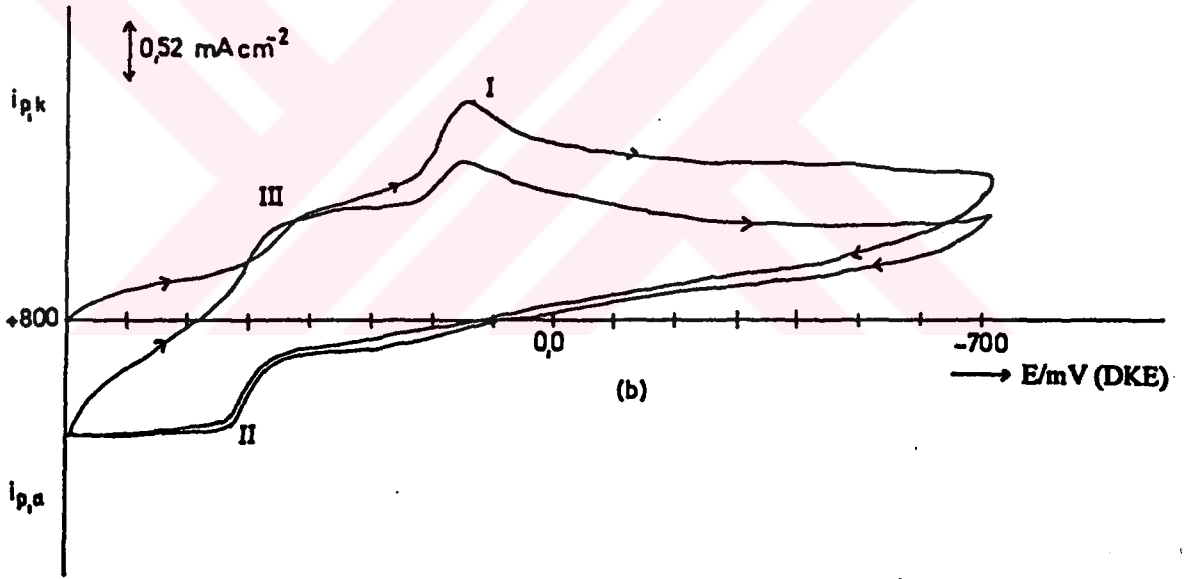
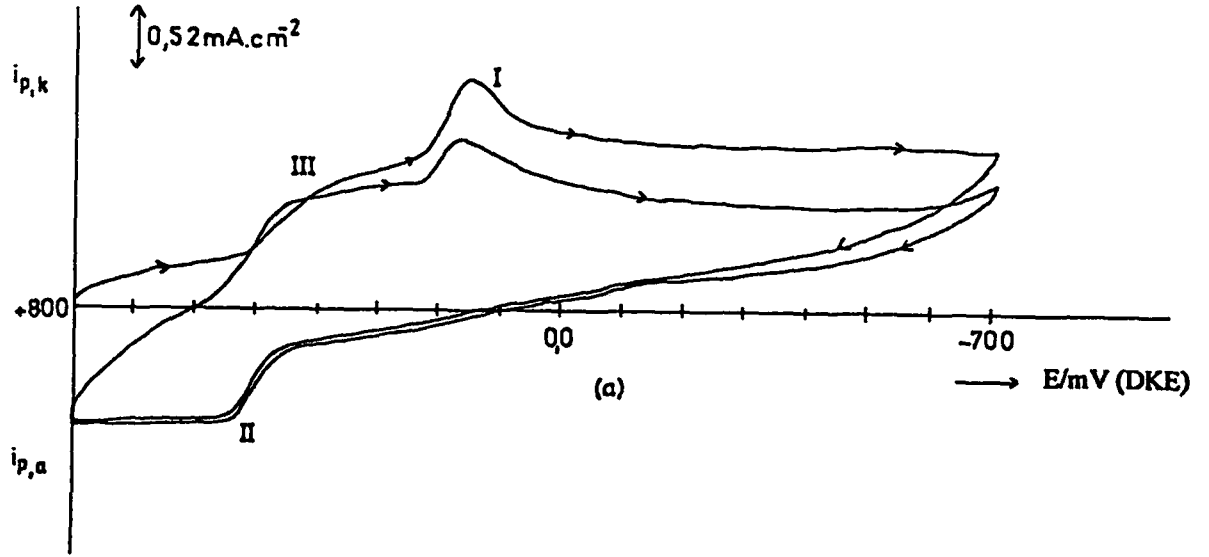


Şekil 4.15. 4-NDMA in (3.0 mM) grafit elektrot üzerinde çeşitli konsantrasyonda H₂SO₄ içeren ortamlarda ikinci taramada elde edilen dönüşümlü voltamogramları: Tarama hızı, 50 mV/s, Konsantrasyon; M; (a) 0.01 (b) 0.1 (c) 1.0 (d) 2.0 (e) 3.0 (f) 5.0

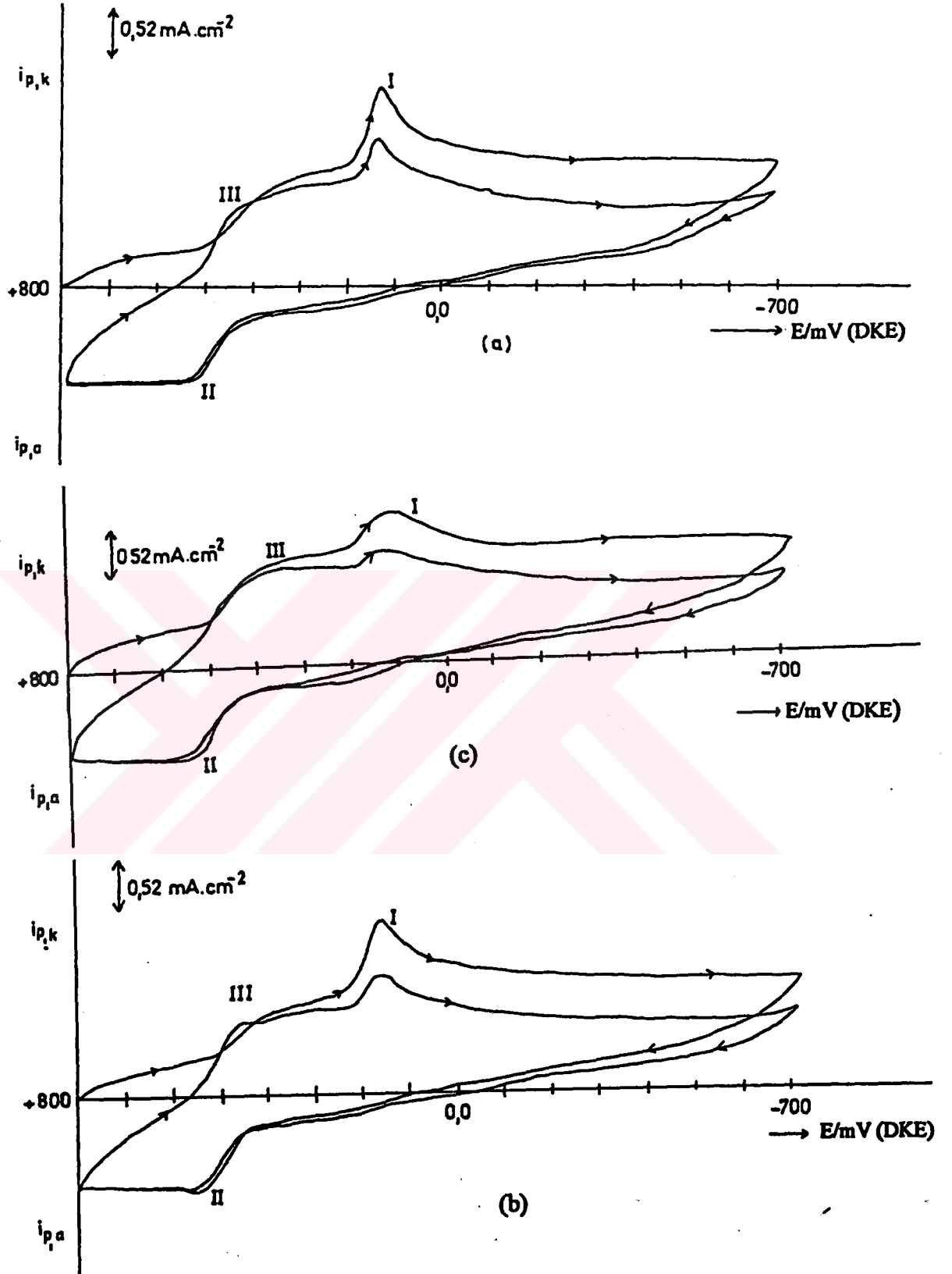
Piklerin şekil ve potansiyelinde de çözücüye göre bazı değişiklikler gözlenmektedir. Metanol ve etanol dışındaki diğer çözücü voltamogramlarında, I pikinin genişleyerek yayvanlaştığı buna bağlı olarak II piklerinin de yayvanlaşarak I pikine yaklaştığı görülmektedir. I pik potansiyellerinin değerine göre çözücülerini; metanol-etanol, asetik asit-aseton-1-propanol ve 2-propanol-dioksan şeklinde gruplara ayırmak mümkündür.



Şekil 4.16. 4-NDMA in (5.0 mM) grafit elektrot üzerinde %10 organik çözücü içeren 1.0 M H₂SO₄ içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları: Tarama hızı, 50 mV/s



Şekil 4.17. 4-NDMA in (5.0 mM) grafit elektrot üzerinde %10 organik çözücü içeren 1.0 M H₂SO₄ içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları: Tarama hızı, 50 mV/s, (a) 2-propanol (b) Dioksan



Şekil 4.18. 4-NDMA in (5.0 mM) grafit elektrot üzerinde %10 organik çözücü içeren 1.0 M H_2SO_4 içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları: Tarama hızı, 50 mV/s, (a) Asetik asit (b) Aseton (c) 1-propanol

Metanol-etanol grubuna göre diğer grupların I pikine ait potansiyelleri 25-30 mV kadar daha negatif bölgeye kaymıştır.

Ayrıca, elektrolit içindeki çözücü miktarının (%20, 40, 50 MeOH) artırılması ile piklerin, özellikle de I pikinin yayvanlaşmaya başladığı ve akım yoğunluğunun azaldığı gözlenmiştir.

4.1.5. Bakır elektrot

Bakır elektrot üzerinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar bakırın, pozitif potansiyelerde çözünmesinden dolayı, 0.0 ile -600 mV potansiyel aralığında kaydedilmiştir.

Grafit elektrot ile çalışılan +800 ile -700 mV potansiyel aralığında önce, ortamda elektroaktif madde olmadan sonra da elektroaktif madde ilave edilerek voltamogramlar kaydedilmiştir. Ancak, bakırın çözünmesi, çözünen iyonların indirgenmesi ve yükseltgenmesine karşı gelen geniş ve şiddetli piklerden dolayı elektroaktif maddenin indirgenme piki tesbit edilememiştir. Çok yüksek madde konsantrasyonlarında (6-10 mM) bile, voltamogramlar farklılaşmamıştır.

Şekil 4.19 da 0.0 ile -600 mV potansiyel aralığında, çeşitli tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, pik akımları tarama hızına bağlı olarak artmakta ve pik potansiyelleri daha negatif değerlere kaymaktadır.

Elde edilen voltamogramlar, ortamda elektroaktif madde olmadan elde edilen voltamogram (Şekil 4.19.a) ile karşılaştırıldığında geri dönüşlerinin aynı olduğu görülmektedir. Bu nedenle, 10 mV/s dışındaki diğer tarama hızlarına ait voltamogramlarda eğrilerin geri dönüşü gösterilmemiştir.

Bakır elektrot üzerinde elde edilen voltamogramlar, grafit elektrot ile karşılaştırıldığında, voltamogramların nicel ve nitel özelliklerinin birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Grafit üzerinde üç pik elde edilirken, bakır üzerinde yalnızca bir pik elde edilmiştir. Grafit üzerinde indirgenme piklerinin potansiyelleri pozitif iken, bakır üzerinde negatiftir. Piklerin akım yoğunluğu da grafit elektrotta bakıra göre daha büyüktür. Hidrojen çıkış reaksiyonu grafit elektrot üzerinde -700 mV iken bakır üzerinde -600 mV dur.

Bu voltamogramlardan çıkarılan sonuçlar Çizelge 4.3 de verilmiştir.



Şekil 4.19. 4-NDMA in (2.0 mM) bakır elektrot üzerinde 1.0 M H₂SO₄ içinde çeşitli tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramları: Tarama hızı, mV/s , (a) 1.0 M H₂SO₄, 50 mV/s, (b) 10 (c) 20 (d) 50 (e) 100 (f) 200 (g) 500

Çizelge 4.3. Bakır elektrot için Şekil 4.19 daki voltamogramlardan elde edilen sonuçlar

v (mV/s)	$i_{p,k}$ (mA)	$-E_{p,k}$ (mV)	$-E_{p,k}/2$ (mV)	$-(E_{p,k}-E_{p,k}/2)$ (mV)	$i_{p,k}/v^{1/2} \cdot C$
10	0.400	120	50	70	63.0
20	0.500	200	85	125	54.0
50	0.820	205	95	110	58.0
100	1.140	240	110	130	57.0
200	1.500	270	120	150	56.0
500	2.480	340	190	160	55.4

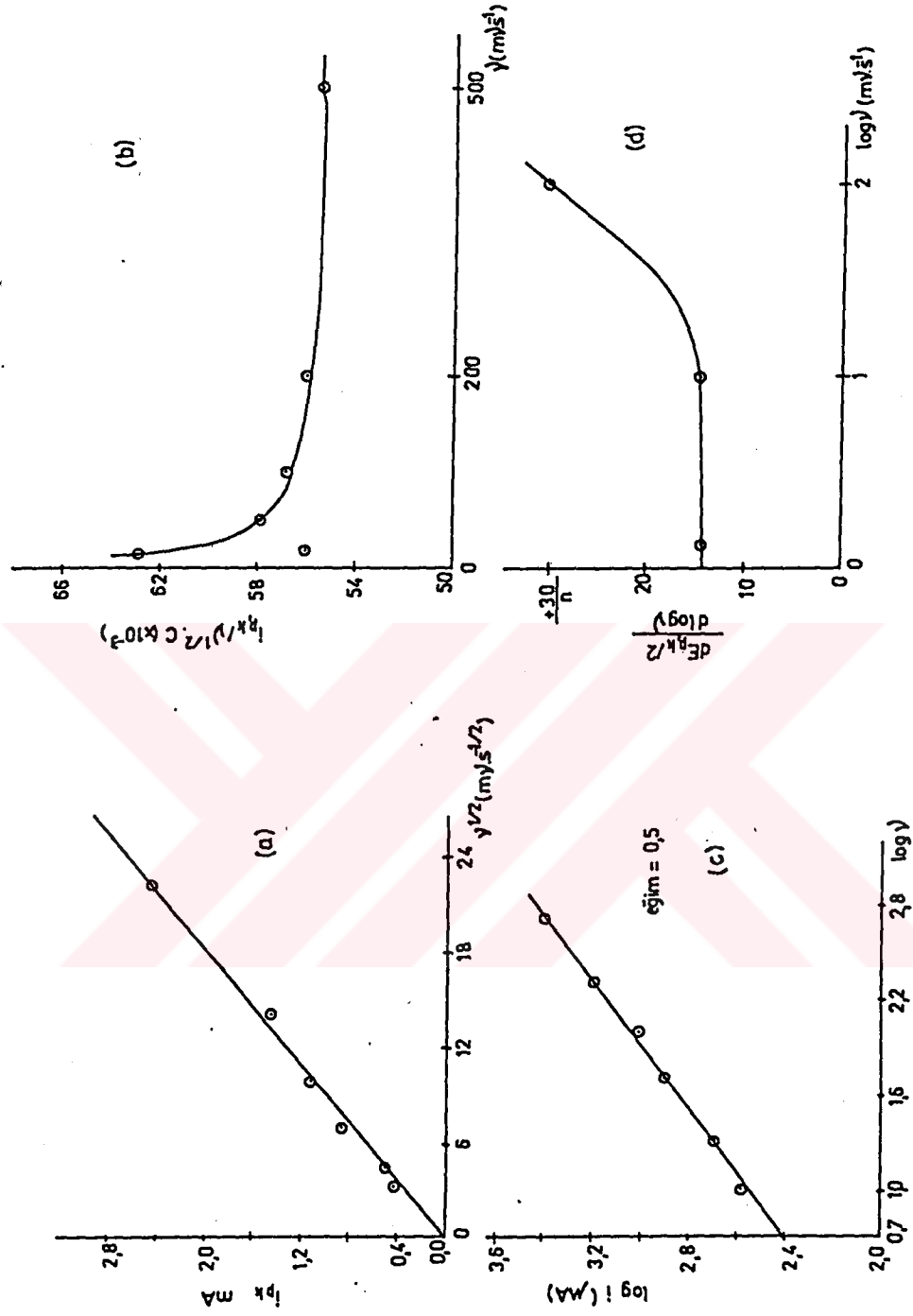
Bakır elektrot üzerinde grafit elektrot da olduğu gibi, sistemi Nicholson-Shain Kriterlerine göre incelemek için, Çizelge 4.3 de verilen sonuçlara göre; pik akımı-tarama hızının karekökü, akım fonksiyonu-tarama hızı, tarama hızının on kat artırılması ile yarı pik potansiyelleri farkının tarama hızına oranı-tarama hızı ve pik akımları logaritması-tarama hızının logaritması grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.20, a,b,c ve d).

Şekil 420 de (a) grafiğinde, merkezden geçen bir doğru, (b) de düşük tarama hızlarından yüksek tarama hızlarına doğru azalan bir eğri, (c) de merkeze yakın yerden geçen ve eğimi 0.5 olan bir doğru, (d) de ise düşük tarama hızlarından yüksek tarama hızlarına doğru $30/n$ değerine yaklaşan bir eğri görülmektedir.

4.1.6. Amalgamlanmış bakır elektrot

Amalgamlanmış bakır elektrot ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.21 de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, tarama hızının artması ile pik akım yoğunluğu artmakta, pik potansiyelleri negatif değerlere kaymakta, yüksek tarama hızlarında yayvanlaşarak hidrojen çıkış reaksiyonuna karışmaktadır.

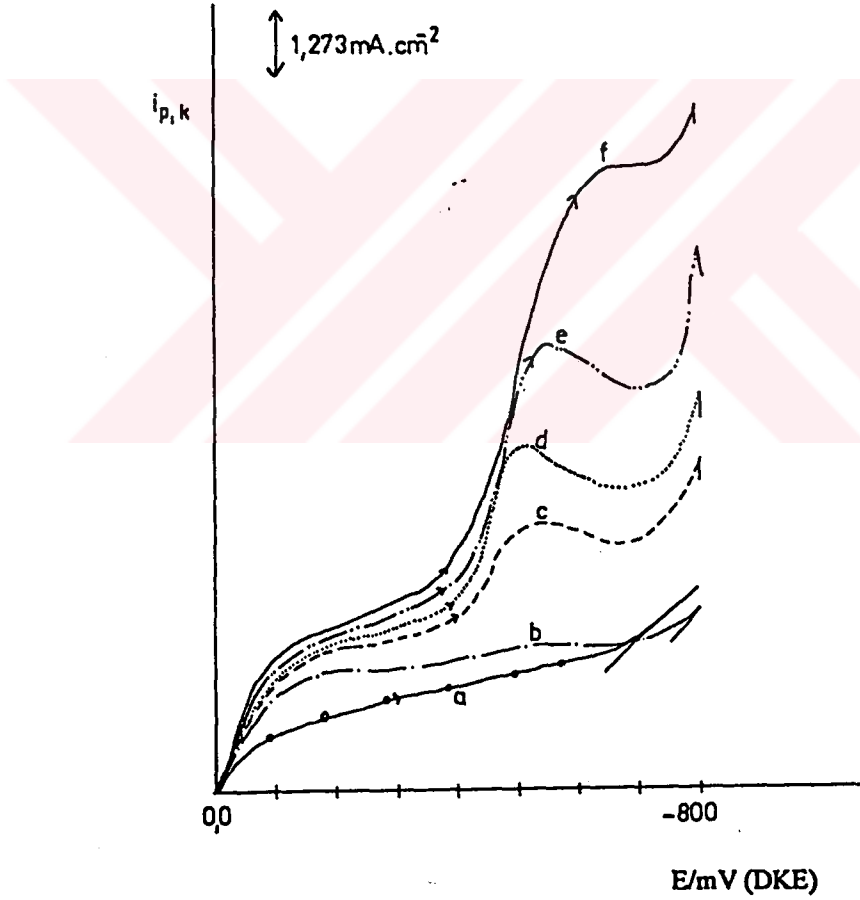
Ayrıca, voltamogramlarda başlangıçtan itibaren -100 ile -200 mV potansiyel aralığında yine tarama hızıyla artan omuzlar görülmektedir. Şekil 4.21 den elde edilen sonuçlar çizelge şeklinde verilmiştir (Çizelge 4.4).



Şekil 4.20. Çizelge 4.3 deki sonuçlara göre elde edilen grafikler

Çizelge 4.4. Amalgamlanmış bakır elektrot ile ilgili dönüşümlü voltametri sonuçları

v (mV/s)	$i_{p,k}$ (mA)	$-E_{p,k}$ (mV)	$-E_{p,k}/2$ (mV)	$-(E_{p,k}-E_{p,k}/2)$ (mV)	$i_{p,k}/v^{1/2} \cdot C$	$-E_{1/2}$
10	1.80	460	430	30	0.284	445
50	3.25	490	450	60	0.230	470
100	4.58	520	460	60	0.229	490
200	6.75	550	470	80	0.238	510
500	10.57	640	500	140	0.236	570



Şekil 4.21. 4-NDMA in (2.0 mM) amalgamlanmış bakır elektrot üzerinde 1.0 M H_2SO_4 içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları: Tarama hızı, mV/s, (a) 1.0 M H_2SO_4 , 50, (b) 10 (c) 50 (d) 100 (e) 200 (f) 500

Amalgamlanmış bakır elektrot üzerinde elde edilen voltamogramlar, bakır elektrot ile karşılaştırıldığında, indirgenme piklerinin ve hidrojen çıkış reaksiyonunun daha negatif, akım yoğunluğu değerlerinin ise daha büyük olduğu görülmektedir.

Grafit ve bakır elektrotta olduğu gibi, amalgamlanmış bakır elektrot ile elde edilen voltamogramlardan çıkarılan sonuçları (Çizelge 4.4) Nicholson-Shain Kriterlerine göre irdelemek için, pik akım yoğunluğunun, akım fonksiyonunun ve tarama hızının on kat artırılması ile yarı pik potansiyellerindeki değişimin tarama hızına bağlılığını gösteren grafikler çizilmiştir (Şekil 4.22.a,b ve c).

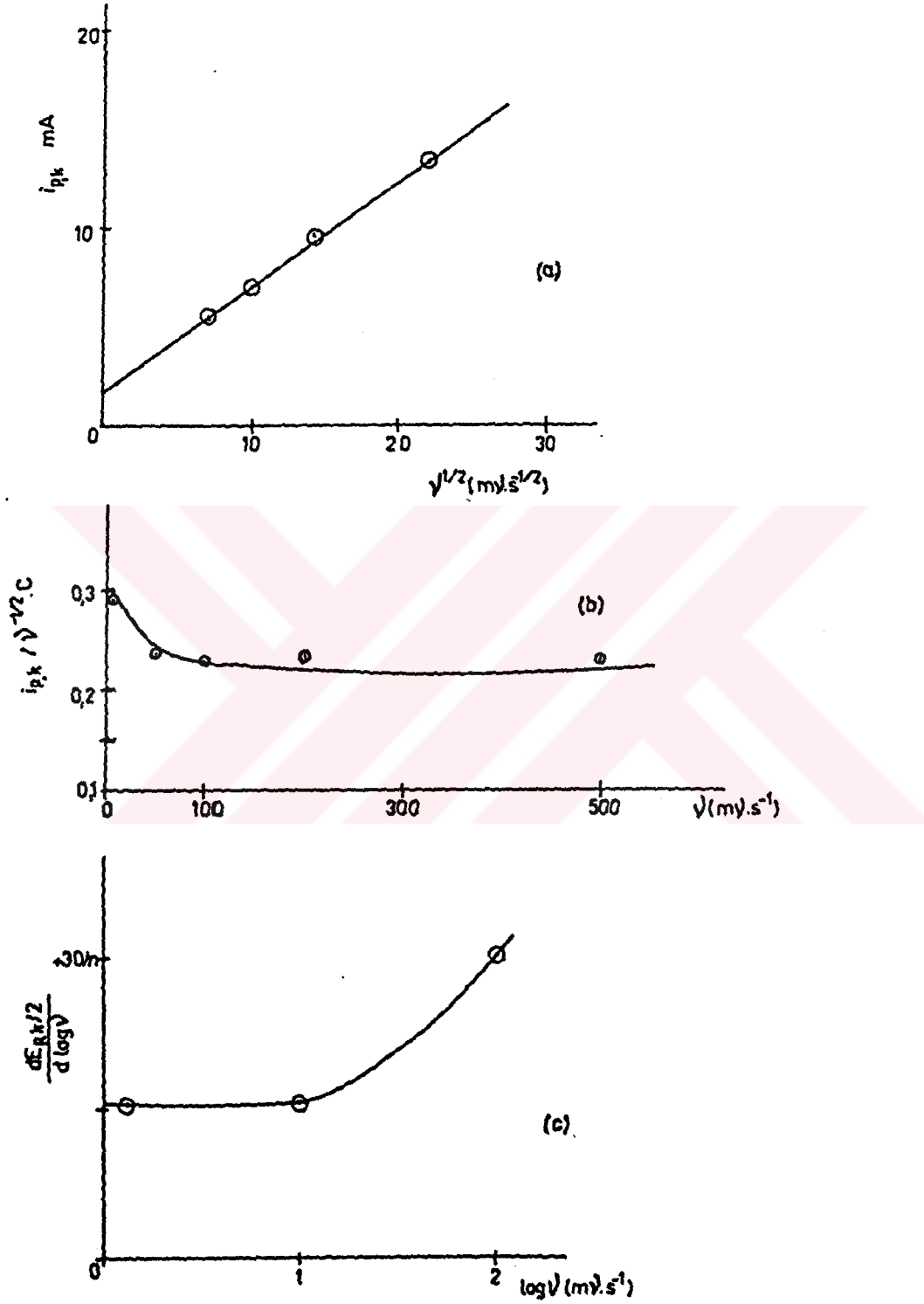
Bu grafiklerden (a) da, merkeze yakın noktadan geçen bir doğru (b) de, düşük tarama hızlarından yüksek tarama hızlarına doğru azalan ve (c) de, yüksek tarama hızlarına doğru $30/n$ değerine yaklaşan bir eğri elde edilmiştir.

4.1.7. Titan/TiO₂ elektrodu

Ti/TiO₂ elektrodu üzerinde 4-NDMA in indirgenme reaksiyonu ile ilgili dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.23 de gösterilmiştir. (A) voltamogramı ortamda elektroaktif madde olmadan, 1.0 M H₂SO₄ içinde, (B) voltamogramı ise, elektroaktif madde ortamında elde edilmiştir. (A) voltamogramında, -200 ile -600 mV potansiyel aralığında birbirini takip eden oldukça yayvan iki pik (I ve II) ile geri dönüşte bu indirgenme ürünlerinin yükseltgenmesine karşı gelen, -800 ile -600 mV potansiyel aralığında III ve -300 ile -200 mV potansiyel aralığında IV piki görülmektedir. (B) voltamogramında ise, (A) voltamogramındaki I ve II piklerinin bulunduğu potansiyel aralığında merkezi -430 mV da oldukça belirgin tek bir pik oluştuğu (II piki), geri dönüşte (A) voltamogramındaki III ve IV piklerinin tamamen kaybolduğu gözlenmektedir.

(A) voltamogramındaki piklerin, elektroaktif madde miktarına bağlı olarak değiştiği, düşük konsantrasyonlarda (1.0, 2.0 ve 3.0 mM) I pikindeki küçülmenin ve II pikindeki büyümenin belirgin olmadığı, geri dönüşte III ve IV piklerinin küçülmeye başladığı ancak tamamen kaybolmadığı görülmüştür.

Ti/TiO₂ elektrodu üzerinde indirgenme reaksiyonunun yürüyüşünü incelemek için, çalışılan diğer elektrotlarda olduğu gibi çeşitli tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramlar elde edilmiştir (Şekil 4.24). Bu voltamogramlardan elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5 de verilmiştir.



Şekil 4.22. Çizelge 4.4 deki sonuçlara göre elde edilen grafikler: (a) Pik akım yoğunluğu-tarama hızının karekökü, (b) Akım fonksiyonu-tarama hızı (c) Tarama hızının on kat artırılması ile yarı pik potansiyelleri farkının tarama hızıyla değişimi

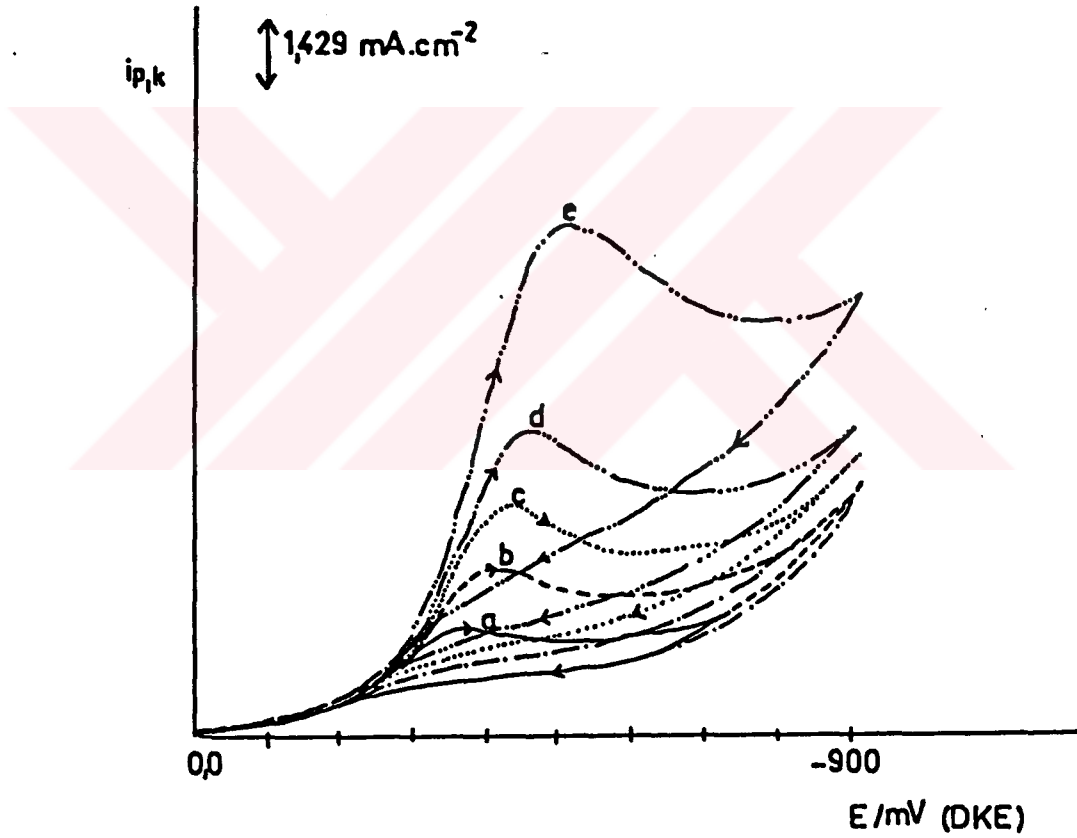


Şekil 4.23. 4-NDMA in (10 mM) Ti/TiO₂ elektrodu üzerinde 1.0 M H₂SO₄ li ortamda elde edilen dönüşümlü voltamogramları: Tarama hızı, 50 mV/s, (A) 1.0 M H₂SO₄, (B) 4-NDMA

Şekil 4.24 de tarama hızının artmasıyla, piklerin akım yoğunluğunun arttığı ve indirgenme potansiyellerinin daha negatif değerlere kaydığı görülmektedir.

Çizelge 4.5 deki sonuçlara göre, akım yoğunluğu ve akım fonksiyonunun tarama hızına bağlılığını gösteren grafikler sırasıyla Şekil 4.25 ve Şekil 4.26 da gösterilmiştir.

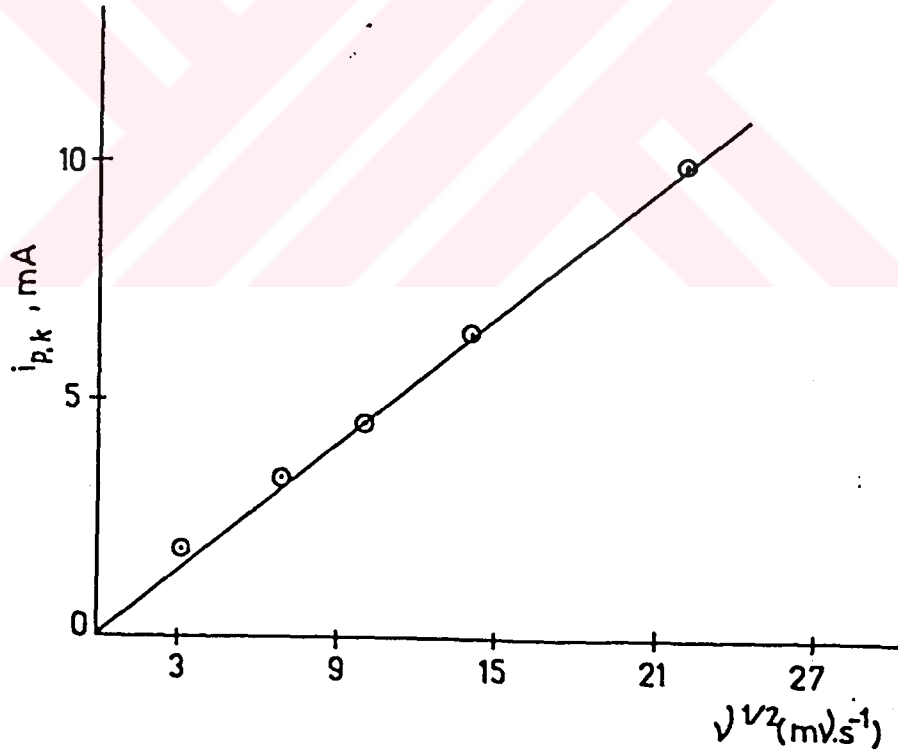
Şekil 4.25 deki grafikte, akım yoğunluğunun tarama hızıyla arttığını gösteren merkezden geçen bir doğru, Şekil 4.26 da akım fonksiyonunun tarama hızına bağlı olmadığını gösteren, düşük tarama hızlarından yüksek tarama hızlarına doğru azalan bir eğri elde edilmiştir. Bu eğri diğer elektrotlar için elde edilen eğrilere benzemekle birlikte, akım fonksiyonu değerlerinin tarama hızıyla değişiminin daha az olduğu görülmektedir.



Şekil 4.24. 4-NDMA in (10 mM) Ti/TiO_2 elektrodu üzerinde 1.0 M H_2SO_4 içinde çeşitli tarama hızlarında elde edilen döngüsel voltamogramları: Tarama hızı, mV/s, (a) 10 (b) 50 (c) 100 (d) 200 (e) 500

Çizelge 4.5. Şekil 4.24 den elde edilen sonuçlar

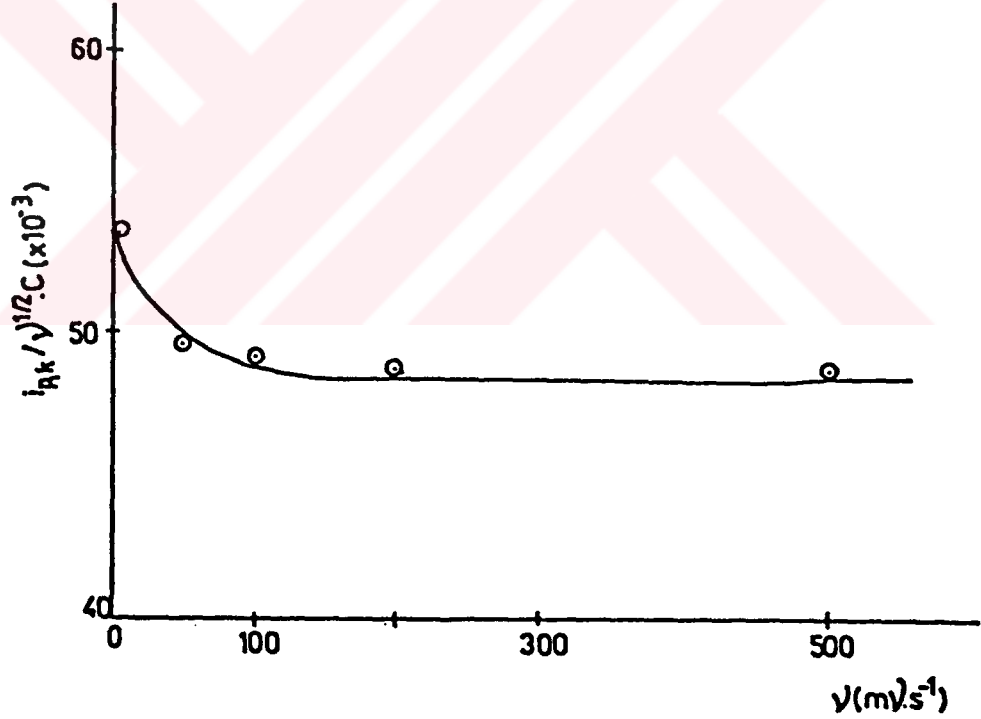
v (mV/s)	$i_{p,k}$ (mA)	$-E_{p,k}$ (mV)	$-E_{p,k}/2$ (mV)	$-(E_{p,k}-E_{p,k}/2)$ (mV)	$i_{p,k}/v^{1/2} \cdot C$	$-E_{1/2}$
10	1.70	365	300	65	0.0537	333
50	3.35	410	325	85	0.0470	368
100	4.64	435	330	95	0.0464	383
200	6.53	455	355	100	0.0462	405
500	10.00	500	375	125	0.0447	438



Şekil 4.25. Şekil 4.24 ve Çizelge 4.5 den elde edilen sonuçlara göre, akım yoğunluğunun tarama hızının karekökü ile değişimi grafiği

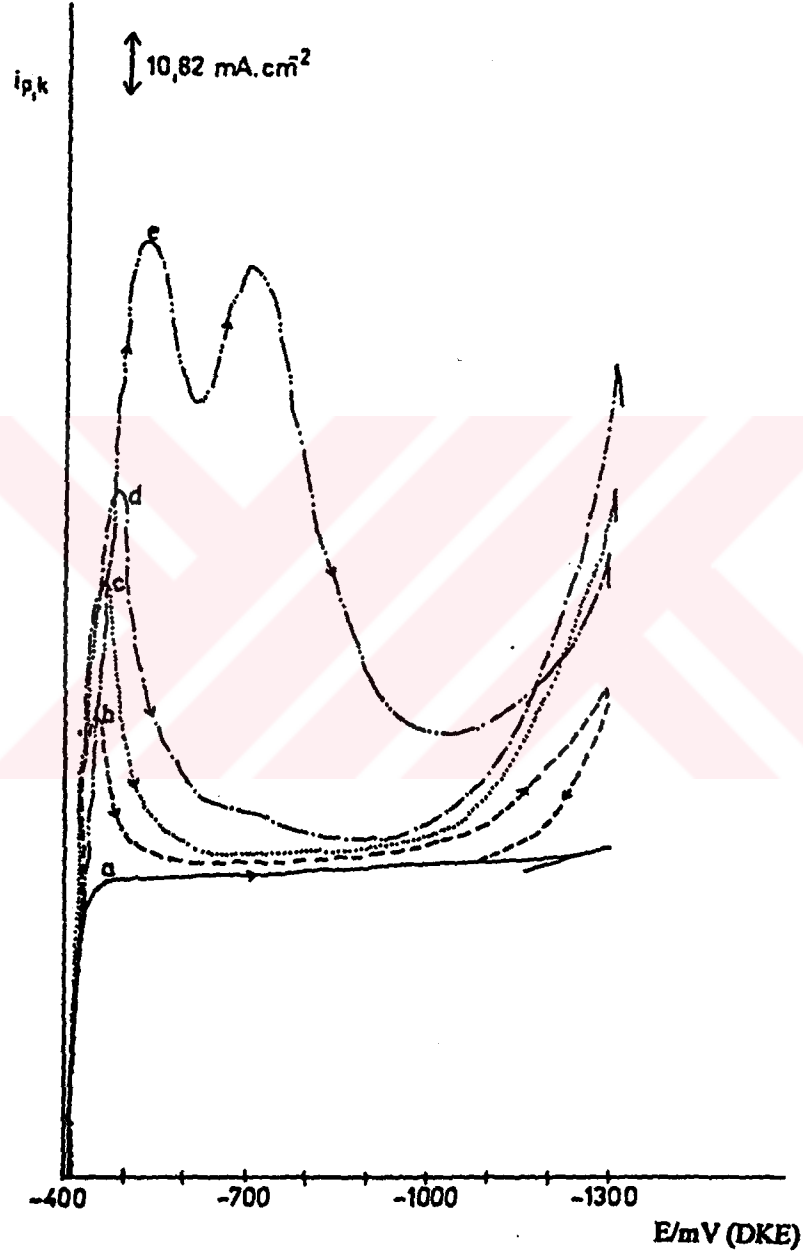
4.1.8. Kalay elektrot

Kalay elektrot ile yapılan çalışmalarda öncelikle, çalışılabilecek uygun potansiyel aralığı belirlenmiştir. Grafit elektrot ile elde edilen voltamogramlarla aynı koşullarda, ortamda elektroaktif madde olmadan kaydedilen voltamogramlarda, -400 mV a kadar akımın değişmediği, -450 ile -550 mV potansiyel aralığında akımın pik vermek üzere arttığı, bu potansiyelden hidrojen çıkış reaksiyonunun gözleendiği -1300 mV a kadar akımın yine sabit kaldığı, geri dönüşte ise anodik bölgede, oldukça karmaşık bazısı pik şeklinde zig-zaglar gözlenmiştir. Elektroaktif madde ilave edilmesiyle elde edilen voltamogramlarda, -450 ile -550 mV potansiyel aralığında yer alan pikde bazı değişmelerin olması nedeniyle, uygun potansiyel aralığı olarak -400 ile -1300 mV aralığı seçilmiştir.



Şekil 4.26. Şekil 4.24 ve Çizelge 4.5 deki sonuçlara göre, akım fonksiyonunun tarama hızıyla değişimi grafiği

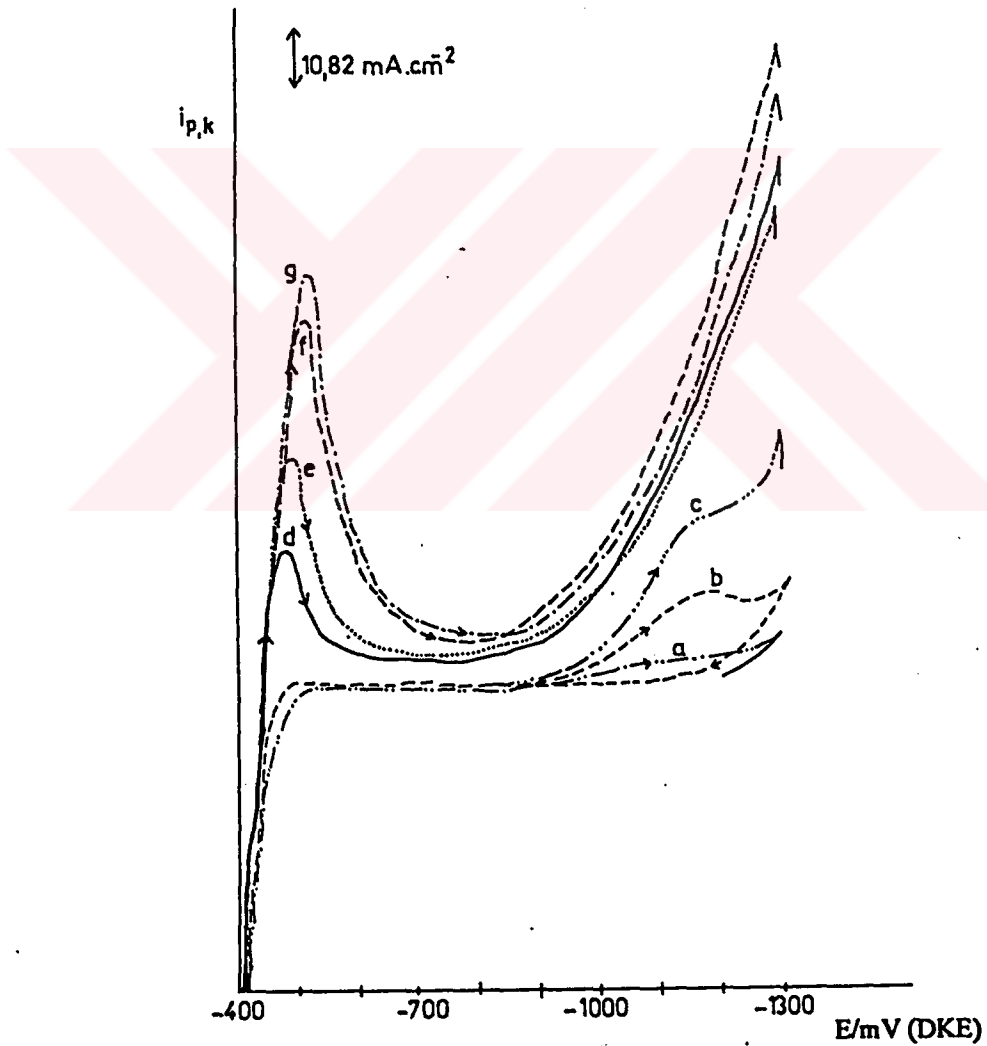
Kalay elektrot üzerinde, -400 ile -1300 mV potansiyel aralığında 1.0 M H₂SO₄ içinde çeşitli tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.27 de gösterilmiştir.



Şekil 4.27. Kalay elektrot üzerinde 1.0 M H₂SO₄ için çeşitli tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar: Tarama hızı (v), mV/s, (a) 5 (b) 50 (c) 100 (d) 200 (e) 500

Şekilden de görüldüğü gibi akım, -400 mV dan itibaren pik vermek üzere aniden artmaktadır. Piklerin şekli tarama hızına bağlı olarak değişmektedir. 5 mV/s gibi düşük tarama hızında (a), akımdaki artış bir omuz verirken diğer tarama hızlarında pik şeklinde olmaktadır. 500 mV/s tarama hızında (e), iki pik oluşmuştur. Yine tarama hızına bağlı olarak, piklerin potansiyelleri birbirinden 20-30 mV luk potansiyel farkı ile daha negatif değerlere kaymış akım yoğunlukları ve hidrojen çıkış reaksiyon hızları, 500 mV/s (e voltamogramı) dışında artmıştır.

Daha sonra, ortama elektroaktif madde ilave edilerek çeşitli tarama hızlarında voltamogramlar elde edilmiştir. Bu voltamogramlar Şekil 4.28 de gösterilmiştir.



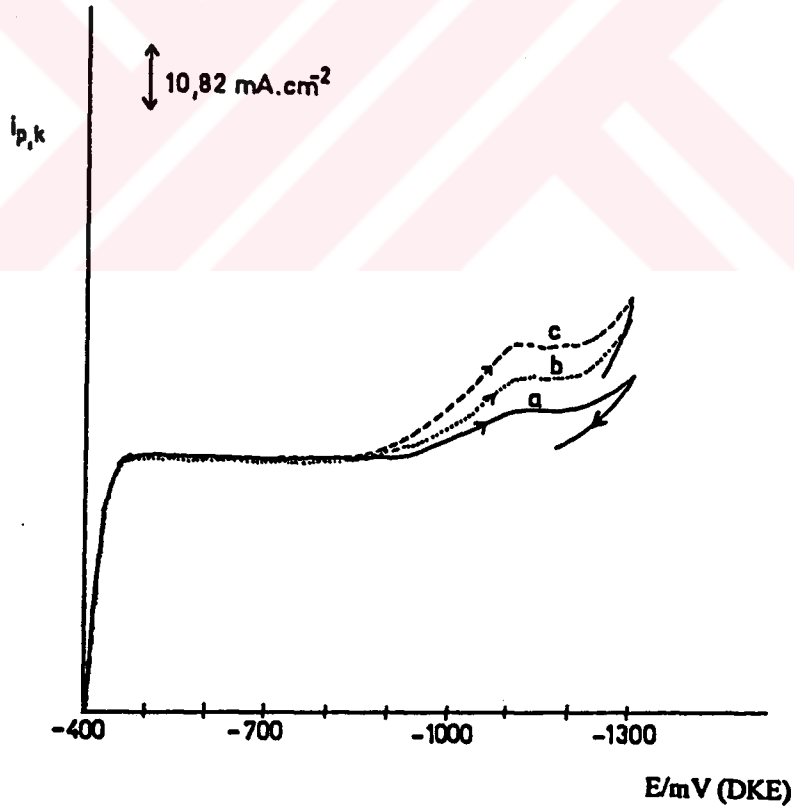
Şekil 4.28. 4-NDMA in (10 mM) kalay elektrot üzerinde 1.0 M H₂SO₄ li ortamda çeşitli tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramları: Tarama hızı, mV/s, (a) 10 (b) 5 (c) 1 (d) 50 (e) 100 (f) 200 (g) 500

Şekil 4.28 de, düşük tarama hızlarında (1.0, 5.0 ve 10.0 mV/s) merkezi -1100 mV da olan ve hidrojen çıkış reaksiyonuna katılan yayvan piklerin oluştuğu, bu tarama hızları dışındaki diğer tarama hızlarında bu piklerin kaybolduğu görülmektedir.

Ayrıca, 50 mV/s ve üzerindeki tarama hızlarında hidrojen çıkış reaksiyonunun a, b ve c piklerinin oluşmaya başladığı potansiyellerde başladığı, tarama hızına bağlı olarak şiddetinin arttığı ve potansiyellerin biraz daha pozitif değerlere kaydığı görülmektedir.

Şekil 4.28 de ortamda elektroaktif madde bulunduğu zaman elde edilen voltamogramlar, Şekil 4.27 deki 1.0 M H₂SO₄ voltamogramları ile karşılaştırıldığında, -400 ile -550 mV potansiyel aralığındaki piklerin akım yoğunluğunun tarama hızına bağlı olarak arttığı ancak, bu artışın daha az olduğu, hidrojen çıkış reaksiyonunun ise daha pozitif potansiyellerde başladığı ve şiddetinin arttığı gözlenmiştir.

Kalay elektrot ile yapılan diğer bir çalışmada, 5 mV/s tarama hızında çeşitli elektroaktif madde konsantrasyonlarında (2, 5 ve 10 mM) dönüşümlü voltamogramlar elde edilmiştir (Şekil 4.29).



Şekil 4.29. Çeşitli konsantrasyonlardaki 4-NDMA in kalay elektrot üzerinde 1.0 M H₂SO₄ li ortamda 5mv/s tarama hızında elde edilen voltamogramları: Konsantrasyon, mM, (a) 2 (b) 5 (c) 10

Şekilden de görüldüğü gibi, elektroaktif madde miktarına bağlı olarak piklerin akım yoğunluğu artmaktadır.

4.1.9. Kurşun elektrot

Kurşun elektrot ile öncelikle diğer elektrotlarda olduğu gibi indirgenme reaksiyonunun yapılacağı uygun potansiyel aralığı belirlenmeye çalışılmıştır. Ancak, kurşunun asitli ortamda pasifleşmesi (+800 mV dan -500 mV a kadar akım sabit kalmıştır), çözünen kurşun iyonlarının indirgenme ve yükseltgenmesine karşı gelen piklerin geniş bir potansiyel aralığa yayılması ve şiddetli olması hem indirgenme reaksiyonunun gözlenmesini hem de potansiyel aralığının seçilmesini güçleştirmiştir. Bu gözlemler sonucunda, uygun potansiyel aralığı olarak -300 ile -1300 mV aralığı seçilmiştir.

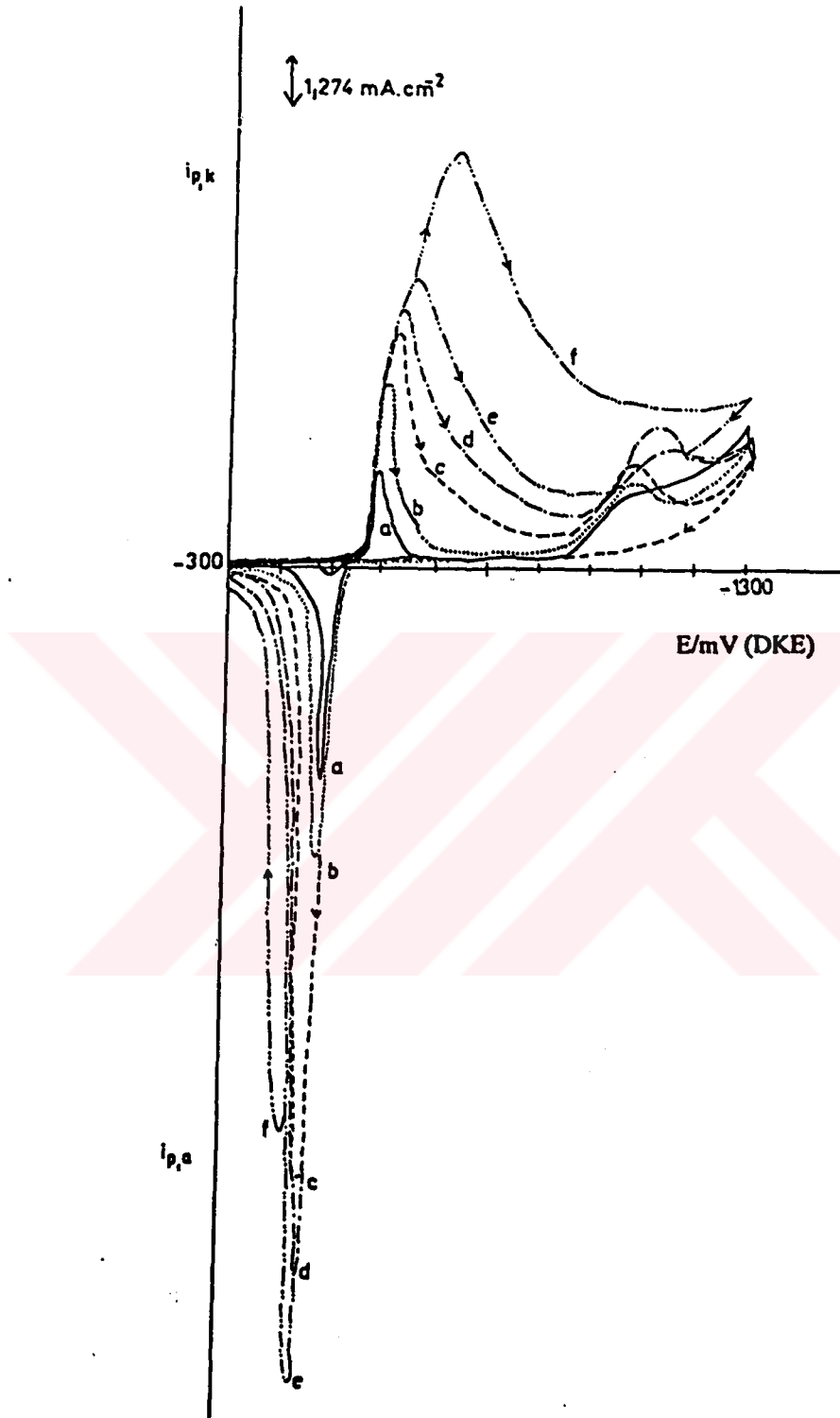
Kurşun elektrot ile yapılan çalışmalarda da kalay elektrotta olduğu gibi, önce ortama elektroaktif madde konulmadan çeşitli tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramlar elde edilmiştir (Şekil 4.30).

Şekilden de görüldüğü gibi, -500 mV dan sonra katodik bölgede oluşan piklerin akım yoğunlukları tarama hızıyla artmış ve pik potansiyelleri de 20-30 mV luk farklarla daha negatif değerlere doğru kaymıştır. Bu kayma 500 mV/s tarama hızında daha da fazla olmuştur. Bu bölgeden sonra hidrojen çıkış reaksiyonu öncesi, -1000 ile -1200 mV potansiyel aralığında yer alan ve akım yoğunlukları tarama hızına bağlı olmayan pikler gözlenmiştir. Genel olarak bu piklerin belli bir tarama hızına kadar büyüdüğü, yüksek tarama hızlarında küçüldüğü ve 500 mV/s gibi çok yüksek tarama hızlarında ise tamamen kaybolduğu görülmektedir.

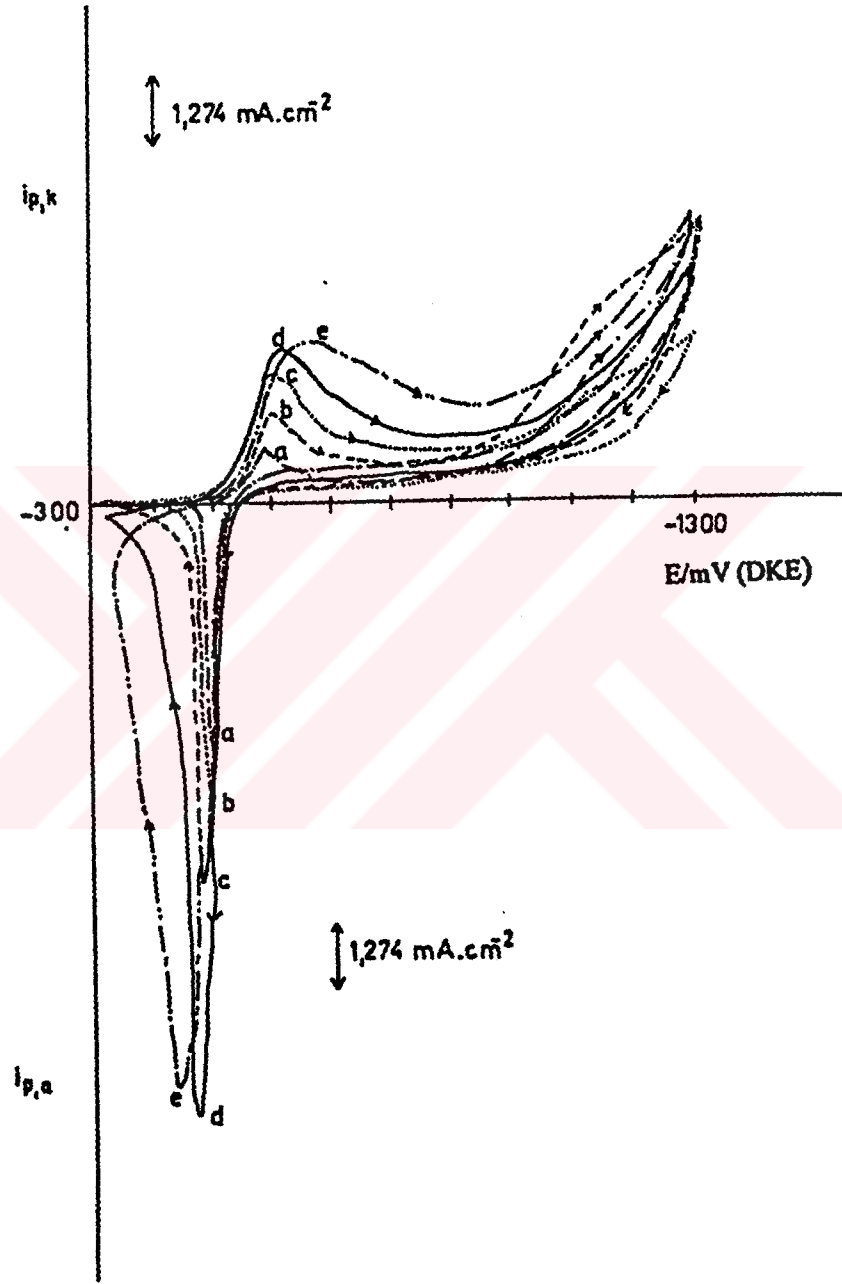
Hidrojen çıkış reaksiyonundan sonra geri dönüşte -600 mV a kadar akımın azaldığı, daha sonra pik vermek üzere arttığı gözlenmiştir. Anodik bölgede oluşan bu piklerin akım yoğunlukları da 500 mV/s (f) dışındaki tarama hızlarında, tarama hızına bağlı olarak artmaktadır.

Daha sonra ortama elektroaktif madde ilave edilerek çeşitli tarama hızlarında voltamogramlar elde edilmiştir (Şekil 4.31).

Elde edilen voltamogramlar görünüş olarak 1.0 M H₂SO₄ için elde edilen voltamogramlara (Şekil 4.30) benzemektedir.



Şekil 4.30. 1.0 M H_2SO_4 in kurşun elektrot üzerinde çeşitli tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları: Tarama hızı, mV/s, (a) 5 (b) 20 (c) 50 (d) 100 (e) 200 (f) 500



Şekil 4.31. 4-NDMA in (5.0 mM) kurşun elektrot üzerinde 1.0 M H₂SO₄ li ortamda elde edilen dönüşümlü voltamogramları: Tarama hızı, mV/s, (a) 5 (b) 20 (c) 50 (d) 100 (e) 200 (f) 500

Ancak, piklerin akım yoğunluğu ve potansiyelleri değişmiştir. Şekil 4.30 daki voltamogramlarda, katodik bölgede yer alan piklerin akım yoğunluğunun, ortama elektroaktif madde ilave edilmesiyle azaldığı (Şekil 4.31), piklerin yayvanlaştığı ve hidrojen çıkış reaksiyonuna karıştığı görülmektedir.

Şekil 4.30 da -1000 ile -1100 mV potansiyel aralığında bulunan piklerin, Şekil 4.31 deki voltamogramlarda, düşük tarama hızlarında kısmen, yüksek tarama hızlarında ise tamamen kaybolduğu, hidrojen çıkış reaksiyonunun daha pozitif potansiyellerde başladığı ve daha şiddetli olduğu görülmüştür.

Ortama elektroaktif madde ilave edilmesi ile anodik bölgede yer alan piklerin akım yoğunluğunun tarama hızıyla arttığı, ancak bu artışın Şekil 4.30 daki 1.0 M H₂SO₄ voltamogramındaki piklere göre oldukça az olduğu ve pik potansiyellerinin biraz daha negatif değerlere kaydığı görülmektedir.

Kurşun elektrotla ilgili olarak yapılan çalışmalarda, yüksek konsantrasyonlarda bile (10 mM) 4-NDMA in indirgenmesine ilişkin her hangi bir pik gözlenememiştir.

Buraya kadar, 4-NDMA in çeşitli elektrotlar üzerinde indirgenmesi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar verilmiştir. Bu sonuçların irdelenmesi tartışma bölümünde yapılacaktır.

4.2. Preparatif Elektroliz Sonuçları

Bölüm 3 de preparatif elektrolizlerle ilgili (yöntem, elektroliz ürününün ayrılması ve saflaştırılması gibi) bilgi verilmişti. Bu bölümde, preparatif elektroliz koşullarında indirgenme reaksiyonu üzerine etki eden değişkenler incelenmiş ve sonuçları verilmiştir.

4.2.1. Katot malzemesi etkisi

Bu çalışmada, ürün verimine katot olarak kullanılan malzemenin etkisi incelenmiştir. Elektrolizler sabit sıcaklık (25 ± 0.5 °C) ve sabit akım altında (0.006 cm²) yapılmıştır. Devreden geçen yük miktarı, Q=4134 C/mol, katot çözeltisi olarak, içinde elektroaktif madde bulunan hacimce %10 metanol içeren 1.0 M H₂SO₄, anot çözeltisi olarak, hacimce %10 metanol içeren 1.0 M H₂SO₄ kullanılmıştır. Toplam katolit çözeltisi 220 ml ve elektroaktif madde konsantrasyonu, 0.0091 g/ml dir.

Çizelge 4.6. 4-NDMA in %10 metanol içeren 1.0 M H₂SO₄ li ortamda yapılan elektrolizlerde, ürün verimi üzerine katot malzemesinin etkisi (Katolit çözeltisi: 220 ml, sıcaklık: 25 °C, elektroaktif madde miktarı: 0.0091 g/ml, Q=4134 C/mol, i= 0.006 A.Cm⁻²)

Elektrot malzemesi	% Seçicilik	% Dönüşüm	% Ürün verim	% Türev ürün verimi	% Akım verimi
Bakır	87.42	70	61.20	53.24	61.20
Kalay	90.32	100	90.32	80.45	90.32
Kurşun	75.30	85	64.00	57.40	64.00
Karbon kumaş	75.30	90	67.80	61.30	67.80
Ti/TiO ₂	89.12	80	71.30	63.20	71.30
Amalg.bakır	89.77	95	85.28	73.60	85.28

Elektroliz sonuçları Çizelge 4.6 da görülmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi en yüksek ürün ve akım verimi ile yüzde dönüşüme kalay elektrot ile ulaşılmıştır. Bu nedenle, bundan sonra diğer değişkenlerin incelendiği bütün elektroliz çalışmalarında katot malzemesi olarak kalay elektrot kullanılmıştır.

4.2.2. Akım yoğunluğu etkisi

İndirgenme reaksiyonu üzerine akım yoğunluğunun etkisi incelenmiştir. Elektrolizler, Bölüm 4.2.1 ile aynı koşullarda yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7 de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi en iyi sonuç, akım yoğunluğunun 0.006 A.cm⁻² olduğu durumda elde edilmiştir.

4.2.3. Destek elektroliti olarak kullanılan asitlerin etkisi

Destek elektrolitinin ürün verimine etkisini incelemek için HCl ve H₂SO₄ kullanılmıştır. Elektrolizler Bölüm 4.2.1 ile aynı koşullarda yapılmıştır. Elektroliz sonuçları Çizelge 4.8 de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçların, dönüşümlü voltametri çalışmalarında bu konuda elde edilen sonuçlar (bkz. Bölüm 4.1.2, Şekil 4.13) ile uyum içinde olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.7. 4-NDMA in %10 metanol içeren 1.0 M H₂SO₄ li ortamda kalay elektrot kullanılarak yapılan elektrolizlerde, ürün verimi üzerine akım yoğunluğu etkisi (Katolit çözeltisi: 220 ml, sıcaklık: 25 °C, elektroaktif madde miktarı: 0.0091 g/ml)

Akım yoğunluğu (A.cm ⁻²)	% Ürün verimi	% Türev ürün verimi	Elektrottaki kütle azalması (g)
0.003	70.0	61.7	0.24
0.006	90.3	80.5	0.49
0.009	79.0	70.8	0.53
0.012	61.2	56.3	0.44
0.015	59.6	50.5	0.45
0.019	57.8	48.4	0.29

Çizelge 4.8. 4-NDMA in %10 metanol içeren 1.0 M H₂SO₄ li ortamda kalay elektrot kullanılarak yapılan elektrolizlerde, ürün verimi üzerine asit etkisi (Katolit çözeltisi: 220 ml, sıcaklık: 25 °C, elektroaktif madde miktarı: 0.0091 g/ml, Q=4134 C/mol)

Asit	% Ürün verimi	% Türev ürün verimi	Elektrottaki kütle kaybı (g)
1.0 M H ₂ SO ₄	90.3	80.5	0.49
1.0 M HCl	64.3	59.5	1.32

4.2.4. Elektroaktif madde konsantrasyonu etkisi

%10 Metanol içeren 1.0 M H₂SO₄ destek elektroliti içinde, çeşitli elektroaktif madde konsantrasyonlarında, 0.006 A.cm⁻² akım yoğunluğunda ve 25 °C de yapılan elektroliz sonuçları Çizelge 4.9 da verilmiştir. En fazla ürün verimi, katolit çözeltisi içindeki elektroaktif madde miktarının 0.0091 g/ml olduğu durumda sağlanmıştır.

4.2.5. Sıcaklık etkisi

Diğer koşullar sabit tutularak (Bölüm 4.2.1) sıcaklığın ürün verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.10 da gösterilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi en yüksek ürün verimi, oda sıcaklığı koşullarında elde edilmiştir.

Çizelge 4.9. 4-NDMA in %10 metanol içeren 1.0 M H₂SO₄ li ortamda kalay elektrot kullanılarak yapılan elektrolizlerde, ürün verimi üzerine elektroaktif madde konsantrasyonu etkisi (Katolit çözeltisi: 220 ml, sıcaklık: 25 °C, , $i = 0.006 \text{ A.cm}^{-2}$)

Elektroaktif madde miktarı (g/ml)	Q (C/mol)	%Ürün verimi	% Türev ürün verimi	Elektrotdaki kütle kaybı (g)
0.0045	2069	67.7	59.7	0.16
0.0091	4134	90.3	80.5	0.49
0.0136	6215	72.0	61.8	0.54
0.0182	8261	68.5	60.3	0.48
0.0227	10345	65.0	57.3	0.10

Çizelge 4.10. 4-NDMA in %10 metanol içeren 1.0 M H₂SO₄ li ortamda kalay elektrot kullanılarak yapılan elektrolizlerde, ürün verimi üzerine sıcaklık etkisi (Katolit çözeltisi: 220 ml, Q= 4134 C/mol, $i = 0.006 \text{ A.cm}^{-2}$, katolit çözeltisi içindeki elektroaktif madde miktarı: 0.0091 g/ml)

Sıcaklık (°C)	%Ürün verimi	% Türev ürün verimi	Elektrotdaki kütle kaybı (g)
10	65.3	59.2	0.11
25	90.3	80.5	0.49
40	64.2	53.8	0.65
60	52.6	46.2	0.88

5. TARTIŞMA

5.1. Dönüşümlü Voltametri

5.1.1. Grafit elektrot

Grafit elektrot üzerinde 4-NDMA in indirgenmesiyle elde edilen dönüşümlü voltamogramlarda, 3000 mV/s tarama hızı dışındaki bütün tarama hızlarında katodik bölgede iki ve anodik bölgede bir olmak üzere toplam üç pik gözlenmiştir (bkz. Şekil 4.1, I, II ve III pikleri).

Ayrıca, bütün voltamogramlarda ilk taramada yalnızca I ve II pikleri oluşurken, ikinci ve sonraki taramalarda, I pikine göre daha pozitif potansiyellerde bulunan (I pikinden önce) III piki oluşmuştur. Bu da II pikinin; I pikine karşı gelen ara üründen, kimyasal bir reaksiyon sonucunda oluşan maddenin (III piki) indirgenmesiyle oluşabileceğini göstermektedir. Bu yeni oluşan III pikinin, I pikine göre indirgenme potansiyelinin daha pozitif değerlerde olması ($E_{p,k} (I) - E_{p,k} (III) = 230 \text{ mV}$), I pikine karşı gelen ara üründen kimyasal reaksiyonla oluşan ve yükseltgenen bileşiğin, 4-NDMA e göre daha kolay indirgenmiş olduğunu göstermektedir. Bunun dışında, bütün tarama hızlarında (1-3000 mV/s) elde edilen voltamogramlarda I pikinde oluşan indirgenme ürünlerinin yükseltgenmesine karşı gelen her hangi bir pikin gözlenmemesi, ilk indirgenme basamağının tersinmez olduğunu göstermektedir. Leady and Adams'ın (1967) yaptıkları çalışmada da aynı sonuç elde edilmiştir.

Çizelge 4.1 deki sonuçlara göre çizilen akım fonksiyonu - tarama hızı grafiğinde (bkz. Şekil 4.5), düşük tarama hızlarında akım fonksiyonu büyük, yüksek tarama hızlarında ise küçük bulunmuştur. Yani, akım fonksiyonu tarama hızına bağlı değildir. Bu da ancak, elektron aktarımını bir kimyasal reaksiyonunun izlediği koşullarda gerçekleşmektedir. Kimyasal bir reaksiyonun olmadığı durumlarda bu grafikte, hem tersinir hem de tersinmez sistemler için yatay bir doğru elde edilmektedir (Nicholson and Shain 1965).

Şekil 4.4 de I piki için pik akımı-tarama hızının karekökü ve Şekil 4.8 de pik akımı-konsantrasyon grafiklerinde bir doğru elde edilmesi, elektrokimyasal reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Ayrıca, Şekil 4.8 de II-III sistemi için yatay bir doğru elde edilmesi, akım yoğunluğunun konsantrasyonla fazla değişmediği anlamına

gelmektedir. Bu da, hem II-III sisteminin tersinir olduğunu, hem de ortamda kimyasal bir reaksiyonun varlığını göstermektedir.

Şekil 4.3 de kimyasal reaksiyonla oluşan ürünün indirgenme ve yükseltgenme piklerinin (II-III), I pikine göre daha geniş olması, kimyasal reaksiyon ürününün tarama süresi boyunca üretilmesinin hala devam etmesi ve bunun sonucunda, elektrot yüzeyinden uzaklaşmasının difüzyon kontrollü duruma göre daha yavaş olmasından kaynaklanmaktadır. Yine bu durumun sonucu olarak, Çizelge 4.2 deki anodik ve katodik pik akımlarının oranı ($i_{p,a}/i_{p,k}$), 500 mV/s tarama hızı dışında 1 den daha küçük değerler almıştır. Oysa, kimyasal reaksiyon içermeyen sistemlerde (elektrokimyasal olarak tersinir sistemler) anodik pik akımının katodik pik akımına oranı 1 e eşit olmaktadır ($i_{p,a}/i_{p,k} = 1$). II-III sistemi için, Çizelge 4.2 deki sonuçlara göre çizilen pik akım yoğunluğu - tarama hızının karekökü grafiğinde (bkz. Şekil 4.6) I pikinde olduğu gibi bir doğru elde edilmesi yine elektrokimyasal reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Ancak, yüksek tarama hızlarında doğrudan az da olsa sapmalar görülmektedir. Bunun nedeni, yüksek tarama hızlarında karşılanmamış i.r düşmesinin, pik akımı değerini ve basamaklı konsantrasyon düşmesinin difüzyon hızını arttırmasıdır (David and Gasser 1993).

Akım fonksiyonunun tarama hızı ile değişimi, I piki için Şekil 4.5, II-III sistemi için Şekil 4.7 de verilmiştir. I piki için, akım fonksiyonu değerlerinin (bkz. Çizelge 4.1), II ve III pikleri için elde edilen değerlerden (bkz. Çizelge 4.2) daha büyük olması; I pikinin tersinmez, II-III sisteminin tersinir olduğunu göstermektedir. Bu sonucun, Nicholson and Shain (1965) tarafından çeşitli E.C.E. reaksiyonları ile ilgili yapılan çalışmalardan; tersinmez elektron aktarımını izleyen tersinmez bir kimyasal reaksiyondan sonra tersinir elektron aktarımını içeren sistemler için oluşturulan grafiklerle uyum içinde olduğu görülmüştür.

Leady and Adams (1967) tarafından yapılan çalışmada da, 4-NDMA in indirgenme reaksiyonunda ilk taramada oluşan I pikinin, tipik bir $2e^-$ lu tersinmez indirgenmeye karşı geldiği, bunu tersinmez bir kimyasal reaksiyonun izlediği, kimyasal reaksiyonla oluşan kararsız ara ürünün tersinir $2e^-$ lu indirgenmesi ile 4-amino-N,N-dimetilanilin (4-ADMA) elde edildiği belirtilmektedir. Bu sonucun, bu çalışmada elde edilen sonucu desteklediği görülmektedir.

Leady and Adams, 4-NDMA in tersinmez iki elektronlu indirgenmesine karşı gelen p-N,N-dimetilfenilhidroksilaminden (I piki) su ayrılmasını (dehidratasyon) içeren kimyasal reaksiyon hızını 0.9 s^{-1} olarak bulmuştur. Bu çalışmada, kimyasal reaksiyon hızı Nicholson and Shain (1965) tarafından verilen yöntemle göre 0.930 s^{-1} , Leady and Adams'ın (1967) kullandığı yöntemle göre, 0.878 s^{-1} olarak bulunmuştur. Bu bulgulara göre kimyasal reaksiyon, bu çalışmada kullanılan dönüşümlü voltametri potansiyel tarama hızı skalasına göre oldukça yavaş yürümektedir. Eğer kimyasal reaksiyon hızı, elektrokimyasal reaksiyon hızından daha büyük olsaydı düşük potansiyel tarama hızı zaman skalasında, I pikinin yükseltgenmesine karşı gelen pik gözlenmeliydi. Benzer şekilde, kimyasal reaksiyon etkisiyle oluşan II-III sistemine karşı gelen pikler de ancak çok yüksek tarama hızlarında gözlenmeliydi. Bu çalışmada 1000 mV/s (bkz. Şekil 4.11) ve 3000 mV/s (bkz. Şekil 4.12) tarama hızlarında, I pikine karşı gelen her hangi bir yükseltgenme piki gözlenmemiştir. Ancak, özellikle 3000 mV/s tarama hızında kimyasal reaksiyonun etkisinin minimum olduğu (Şekilde II piki, I pikinin potansiyel bölgesi içine karışmış) görülmektedir. p-Nitrozofenol sisteminde, 30 c.p.s. (V/s) tarama hızında benzer şekilde kimyasal reaksiyon etkisi ile oluşan III ve IV pikleri (bu çalışmadaki karşılığı II ve III) kaybolarak yalnızca I piki ve tersinir iki elektronlu yükseltgenme piki gözleendiği belirtilmektedir (Nicholson and Shain 1965). Bu çalışmada, mevcut imkanlar dahilinde 3000 mV/s tarama hızının üzerindeki potansiyel tarama hızları sağlanamamıştır.

Şekil 4.9 dan çıkarılan sonuçlara göre çizilen $dE_{p,k}/d\log v$ - tarama hızı grafiğinde (bkz. Şekil 4.10), yüksek tarama hızlarına doğru I piki ile II-III sistemi için $30/n$ değerine ulaşıldığı görülmektedir. Bu sonucun, E.C.E. sistemleri için verilen değerlerle uyumlu olduğu görülmektedir (Nicholson and Shain 1964).

I piki için, $E_{p,k}/2 - E_p = 35-60 \text{ mV}$ (bkz. Çizelge 4.1), II-III sistemi için $E_p/2 - E_p = 50-60 \text{ mV}$ ve $E_p/2 - E_1/2 = 25-30 \text{ mV}$ (bkz. Çizelge 4.2) ile yük aktarım katsayısı (α_n), $0.729-1.250$ arasında bulunmuştur. Bu değerlerin, Leady and Adams'ın (1967) bulduğu değerler ile, literatürde E.C.E. sistemleri için verilen değerlere uygun olduğu görülmektedir (Weissberger and Rossiter 1971).

Grafit elektrot üzerinde elde edilen voltamogramlarda, özellikle I pikinin çok sivri olması ilginçtir. Halbuki, tersinmez halde tersinir hale göre pik yassılaşmaktadır. Bu durum, elektron aktarımını bir kimyasal reaksiyonun izlediği durumlarda olmaktadır.

Nicholson and Shain'e (1964) göre tersinmez kimyasal reaksiyonları içeren sistemlerde voltamogramların görünüşü, yüksek tarama hızlarında tersinir (bkz. Şekil 4.11 ve 4.12) düşük tarama hızlarında ise tersinmez olma özelliğine yaklaşmaktadır (bkz. Şekil 4. 2). Yine aynı araştırmacılara göre, organik bir maddenin anodik yükseltgenmesinden sonra tersinir bir kimyasal reaksiyona hiç rastlanmadığı belirtilmektedir. Ayrıca, özellikle düşük pH larda ($\text{pH} \geq 2$) dehidratasyon reaksiyonunun hızı bütün ara ürünü (DMFHA) kinoid yapıya dönüştürecek kadar hızlı olduğundan, I pikinin yükseltgenmesine ait pik gözlenemez (Zuman and Shah 1994). Bu sonuçlar da, kimyasal reaksiyonun tersinmez yürüdüğünü göstermektedir.

5.1.2. H_2SO_4 konsantrasyonu etkisi

Bölüm 4.1.3 de sonuçları verilen, Şekil 4.14 ve 4.15 de voltamogramları görülen çeşitli konsantrasyondaki H_2SO_4 in indirgenme reaksiyonu üzerine etkisi aşağıda özetlenmiştir:

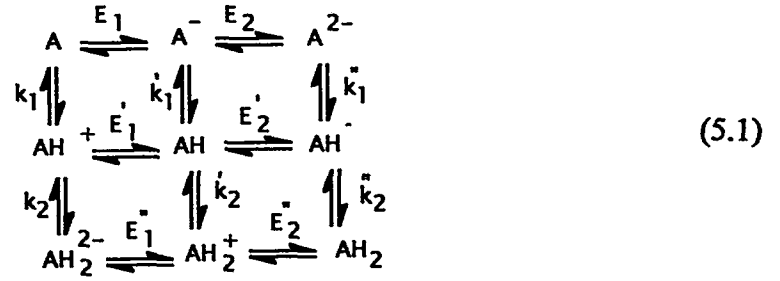
- i. Asit konsantrasyonu ile pik potansiyelleri daha pozitif potansiyellere kaymıştır.
- ii. 0.1-1.0 M asit konsantrasyonunda her üç pik için akım yoğunluğu değerleri artarken, 2.0-5.0 M asit konsantrasyon aralığında; 2.0 ve 3.0 M da I pikinin akım yoğunluğu azalmaya başlamış, 5.0 M da ise tamamen kaybolmuştur.
- iii. II-III sisteminin akım yoğunluğu, yüksek konsantrasyondaki asit ile artmaktadır.

Bu çalışmada, yukarıda verilen sonuçların literatürde benzer sistemler için elde edilen sonuçlara uygun olduğu görülmüştür.

Mairanovski (1971) çeşitli nitro ve nitrozo bileşikleri ile yaptığı çalışmalarda H_2SO_4 in etkisini şu şekilde açıklamaktadır:

“Nitro ve nitrozo bileşiklerinin indirgenme reaksiyonunda olduğu gibi, çoğu organik bileşik protonlandıktan sonra elektron alarak indirgenebilmektedir. Bazı ortamda elde edilen indirgenme pikleri, çok az asit ilavesi ile bile daha pozitif potansiyellere kaymıştır. H_2SO_4 miktarının artmasıyla, pikler küçülmeye başlamış ve çok yüksek asit konsantrasyonlarında deforme (yayvanlaşma veya pik özelliğinin kaybolması) olmuştur. Asit konsantrasyonunun artmasıyla, öncelikle elektroda yakın konumda bulunan nitro anyonları protonlanmıştır. Protonlanma hızı, çözeltide bulunan diğer nitro türlerinin elektrot yüzeyine difüzyonla taşınma hızından büyük olduğu için akım değeri azalmıştır.”

Mastragastino, genel olarak iki elektron ve iki proton aktarımlı sistemler için aşağıdaki mekanizmayı önermiştir (Frumkin 1971).



Bu araştırmacılara göre, protonlanma reaksiyonları kütle transferine göre elektron transferi kadar hızlıysa, pik potansiyeli tek elektronlu iki pik veya iki elektronlu tek pik şeklinde gözlenmektedir. Elektron transferi kütle transferine göre çok hızlı ise proton transferi reaksiyonu tersinmez olmaktadır. Bu durumda tek elektronlu pik eşit yükseklikteki iki pike ayrılmaktadır. Kimyasal reaksiyon hızı kütle transferinden hızlıysa ilk pikin tamamlanma hızı artmakta ve iki elektronlu tek pik gözlenmektedir.



5.2 nolu reaksiyonda, $E_1 > E_2$ ise E.C.E.1, $E_2 > E_1$ ise E.C.E.2 mekanizması olmaktadır. E.C.E.1, ilk pikin ve E.C.E.2 ikinci pikin şiddetini artırmaktadır. E.C.E.1 mekanizması 1. dereceden kimyasal reaksiyonla ilgilidir. Başlangıç konsantrasyonunun artırılması durumunda ilk reaksiyon basamağı tercih edilmekte, kütle-transfer hızının artması kimyasal reaksiyonun etkisini azaltmaktadır (AH oluşumu).

Bu konuda aynı araştırmacılar tarafından, alifatik ve aromatik nitro bileşikleri ile yapılan çalışmalarda; elektron transferini izleyen iki basamak arasındaki proton transfer reaksiyonu hız sabitinin, H^+ iyonu konsantrasyonu ile değiştiği ve asitliğin artması ile arttığı belirtilmektedir.

Sonuç olarak 2.0 ve 3.0 M gibi asit konsantrasyonlarında protonlanma hızı elektron aktarım hızından büyük olduğundan I pikine ait akım yoğunluğu azalmıştır. Asitliğin artması ile kimyasal reaksiyon hızı artacağından, ara türünün (p-N,N-dimetilfenilhidroksilamin) kimyasal reaksiyonla harcanma kesri de artacaktır (II ve III pikleri oluşumu).

Ayrıca, yüksek asit konsantrasyonlarında I pikinin pik potansiyelinin oldukça pozitif değerlere kayması ve III pikinin indirgenme potansiyeli ile üst üste binmesi nedeniyle, özellikle 5.0 M H₂SO₄ voltamogramlarında, III pikinin akım yoğunluğundaki artış II pikine göre daha fazla olmuştur.

Asit etkisi ile ilgili olarak elde edilen dönüşümlü voltamogram sonuçlarına göre, en uygun H₂SO₄ konsantrasyonunun 1.0 M olduğu görülmektedir.

5.1.3. Çözücü etkisi

Grafit elektrot üzerinde, çeşitli organik çözücülerini içeren 1.0 M H₂SO₄ li ortamda 4-NDMA in indirgenmesiyle ilgili dönüşümlü voltamogramlar ve sonuçları Bölüm 4.1.4 de verilmişti.

Elde edilen sonuçlara göre, organik çözücülerin indirgenme reaksiyonu üzerine olumlu etkilerinin olmadığı görülmektedir. Genel olarak, ortamda organik çözücü bulunmadığı zaman elde edilen sonuçların, çözücü içeren koşullarda sağlanan sonuçlardan daha iyi olması sürpriz olmamıştır. Çünkü, çıkış maddesi olarak kullanılan elektroaktif maddenin tuz şeklinde olması, organik çözücülerde sulu ortama göre çözünürlüğünü azaltmıştır.

Bunun sonucu olarak, ortamdaki elektroaktif maddenin konsantrasyonunun azalması, indirgenme pikinin akım yoğunluğunu azaltacaktır.

Organik çözücülerden metanol ve etanolde diğer çözücülere göre biraz daha iyi sonuç alınması, destek elektrolitinin bu çözücülerde daha fazla çözünmesi nedeniyle ortamın iyonik iletkenliğinin fazla değişmemesinden kaynaklanmış olabilir.

Organik çözücülerin yukarıda açıklanan etkilerine ek olarak voltamogramlar üzerinde gözlenen diğer olumsuz etkilerinin (piklerin yayvanlaşması vb. gibi) sebepleri ise şu şekilde açıklanabilir: Alkol ve oksijen içeren organik maddelerin asitli ortamda protonlandıkları bilinmektedir. Bu etki az da olsa ortamdaki H⁺ iyonlarının konsantrasyonunu etkileyecektir. Bunun sonucunda, ilk indirgenme ürününün (I piki) protonlanması ve dehidratasyon reaksiyonunun hızı da azalacaktır.

Bunun dışında diğer önemli bir etki de organik çözücülerin elektrot yüzeyinde adsorplanmasıdır. Özellikle grafit elektrot üzerinde; gözenekli yapımdan dolayı bu etki

daha da artmaktadır (Panzer and Elving1975). Bunun sonucu olarak, piklerin akım yoğunluğu ve potansiyelleri değişmektedir.

Literatürde çözücü etkileri ilgili olarak bu konuda olmasa da diğer çalışmalarda benzer sonuçların verildiği görülmüştür.

Fleischmann et al (1965), nitro ve nitrozo bileşiklerinin indirgenme mekanizmasını inceledikleri çalışmada, çözücü olarak kullanılan alkol miktarının artırıldığı durumlarda indirgenme piklerinin küçüldüğünü, ortamda alkol bulunmadığı zaman elektroaktif maddenin daha pozitif potansiyellerde indirgenmediğini belirtmektedir. Araştırmacılar, bu sonuçları alkolün elektrot yüzeyindeki kuvvetli adsorpsiyonuna bağlamaktadır.

Albert and Shain'in (1963) p-nitrozofenolün indirgenme reaksiyonu ile ilgili olarak yaptığı çalışmada, alkol konsantrasyonunun %10 artırılması ile ilk indirgenme pikinin %10 küçüldüğü, bunun çeşitli etkilerden özellikle de, elektroaktif maddenin difüzyon katsayısının ve reaksiyon hız sabitinin değişmesinden kaynaklanabileceği belirtilmektedir.

5.1.4. Bakır elektrot

Bakır elektrot üzerinde yapılan çalışmalarda, 0 ile -600 mV potansiyel aralığında tarama hızına göre, indirgenme potansiyelleri -120 ile -350 mV arasında olan tek ve tersinmez bir pik elde edilmiştir (bkz. Şekil 4.19).

Nicholson-Shain Kriterlerine göre incelenen sistemde, tarama hızına göre akım fonksiyonu, pik akım yoğunluğu ve tarama hızının on kat artırılması ile yarı pik potansiyellerindeki değişimin tersinmez sistemler için verilen kriterlere uygun olduğu görülmüştür.

Grafit elektrot üzerinde olduğu gibi, bakır elektrot üzerinde de pik akım yoğunluğunun tarama hızıyla değişimi doğru orantılıdır. Şekil 4.20 de (a) grafiğinde merkezden geçen bir doğru elde edilmiştir. Bu da, elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.20 de (d) grafiğinde elde edilen doğrunun eğiminin, literatürde difüzyon kontrollü reaksiyonlar için verilen 0.5 değeri ile aynı olması, indirgenme reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu desteklemektedir (David and Gosser 1993).

Akım fonksiyonunun tarama hızıyla değişimi grafiğinde (bkz. Şekil 4.20.b) tarama hızının artmasıyla akım fonksiyonu değerlerinin azalmasına karşı gelen konkav bir eğri elde edilmesi, elektron aktarımını kimyasal bir reaksiyonun izlediğini göstermektedir.

Tarama hızının on kat artırılması ile elde edilen voltamogramlarda (bkz. Şekil 4.20.c), pik potansiyellerinin daha negatif değerlere kaydığı, bu kaymanın düşük tarama hızlarında, yüksek tarama hızlarına göre daha büyük olduğu ve literatürde E.C.E. sistemleri için verilen $dE_{p,k}/2/d\log v=30/n$ değerine (Brown and large 1971) uygun olduğu görülmüştür.

Bakır elektrot üzerinde pik potansiyelleri arasındaki fark, tersinmez sistemlere göre biraz büyük çıkmıştır (bkz. Çizelge 4.3). Bu da, piklerin oldukça yayvan olması (kimyasal reaksiyon etkisi) nedeniyle pik ve yarı pik potansiyellerinin ölçülmesindeki hatalardan kaynaklanmaktadır.

Literatürde, 4-NDMA in bakır elektrot üzerinde indirgenmesiyle ilgili çalışmalara rastlanmamıştır. Ancak, nitrobenzenin bakır elektrot üzerinde E.C.E. mekanizmasına göre indirgenmesiyle ilgili bilgiler mevcuttur.

Marquez and Pletcher'in (1980) yaptığı çalışmada, nitrobenzenin bakır katot üzerinde indirgenme reaksiyonunun tersinmez olduğu ve bütün tarama hızlarında, dört elektronlu tek bir pik elde edildiği (fenilhidroksilamin) belirtilmektedir.

Polat (1992) tarafından yapılan çalışmada, bakır elektrot üzerinde nitrobenzenin indirgenmesiyle elde edilen dönüşümlü voltamogramlar, Nicholson-Shain Kriterlerine göre incelenmiş, ilk indirgenme reaksiyonunun (fenilhidroksilamin) tersinmez olduğu, indirgenen ara ürünün amin basamağına indirgenmesinin pik şeklinde gözlenemediği, Bunun da, indirgenmenin hidrojen çıkış reaksiyonuyla paralel yürütmesinden kaynaklanmış olabileceği belirtilmektedir.

Subbiah et al (1988) tarafından yapılan çalışmada, p-nitrofenol ve nitrobenzenin fenilhidroksilamin basamağına indirgenmesinin tersinmez olduğu, nitro bileşiğinin amin basamağına indirgenmesinin -1.25 V (DKE) dan daha negatif potansiyellerde başladığı bunun da hidrojen çıkış reaksiyonuyla (-0.7 V) maskelendiği için gözlenemediği belirtilmektedir. Ayrıca, fenilhidroksilaminin elektrot yüzeyinden çıkan hidrojen ile katalitik olarak aniline indirgenmiş olabileceği ileri sürülmektedir.

Deney sonuçları ve yukarıda benzer sistemler için yapılan açıklamalardan, 4-NDMA in bakır elektrot üzerinde indirgenmesiyle elde edilen tersinmez pikin ara ürün olan p-N,N-dimetilfenilhidroksilamine ait olduğu, bunun 4-amino-N,N-dimetilaniline indirgenmesinin hidrojen çıkış reaksiyonuyla paralel yürüdüğü söylenebilir.

Bakır elektrot üzerinde elde edilen sonuçlar grafit ile karşılaştırıldığında, akım yoğunluğunun küçük olduğu ve hidrojen çıkış reaksiyonun daha pozitif potansiyelerde başladığı görülmektedir. Bu sonuçlara göre, grafit elektrodun bakırdan bu indirgenme için daha elverişli olduğu söylenebilir.

5.1.5. Amalgamlanmış bakır elektrot

Amalgamlanmış bakır elektrot üzerinde elde edilen voltamogramlardan (bkz. Şekil 4.21) çıkarılan sonuçlara (bkz. Çizelge 4.4) göre, pik akım yoğunluğunun tarama hızıyla arttığı bu artışın grafit ve bakır elektrotlara göre daha fazla olduğu görülmektedir.

Şekil 4.21 de gösterilen voltamogramda, -100 ile -200 mV potansiyel aralığında gözlenen ön pikin, elektroaktif maddenin civa üzerindeki adsorpsiyonundan kaynaklandığı söylenebilir. Çünkü, ortamda elektroaktif madde olmadığı (bkz. Şekil 4.21 (a) voltamogramı) zaman bu pikin oluşumu gözlenememiştir. Bunun dışında elde edilen voltamogramlar, görünüş olarak bakır elektrot üzerinde elde edilen voltamogramlara benzemektedir, ancak pik ve hidrojen çıkış reaksiyonlarına karşı gelen potansiyeller farklıdır. Amalgamlanmış bakır elektrot üzerinde bu değerlerin daha negatif olduğu görülmektedir. Bu da, civa yüzeyinde hidrojen aşırı geriliminin daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır.

Amalgamlanmış bakır elektrot üzerinde, Nicholson-Shain Kriterlerine göre çizilen grafiklerden (bkz. Şekil 4.22.a,b ve c) elde edilen sonuçların bakır elektrot üzerindeki sonuçlarla aynı olduğu görülmektedir: Akım yoğunluğunun tarama hızının karekökü ile değişiminin merkezden geçen bir doğru vermesi, indirgenme reaksiyonunun difüzyon kontrollü, akım fonksiyonunun yüksek tarama hızlarına doğru azalan bir eğri vermesi, ortamda kimyasal bir reaksiyonun olduğunu göstermektedir. (c) grafiğinin ise E.C.E. sistemleri için verilen, $dE_{p,k}/2/dlogv = 30/n$ değerini sağladığı görülmektedir.

Bakır elektrotta olduğu gibi amalgamlanmış bakır elektrot üzerinde de, grafit elektrotta elde edilen II-III sisteminin oluşmasına ilişkin herhangi bir pik gözlenememiştir.

Sonuç olarak, amalgamlanmış bakır elektrot üzerinde 4-NDMA in indirgenme mekanizmasının bakır elektrotla benzer olduğu görülmüştür.

5.1.6. Ti/TiO₂ elektrodu

4-NDMA in Ti/TiO₂ elektrodu üzerindeki dönüşümlü voltamogramlarından (bkz. Şekil 4.24) ve bunlardan elde edilen sonuçlardan (bkz. Çizelge 4.5), tarama hızıyla akım yoğunluğunun arttığı, pik potansiyellerinin daha negatif değerlere kaydığı ve akım fonksiyonunun ise tarama hızından bağımsız olduğu daha önce belirtilmişti (bkz. bölüm 4.1.6).

Akım yoğunluğunun tarama hızıyla ilişkisini gösteren grafikte (bkz. Şekil 4.25) merkezden geçen bir doğru elde edilmesi, indirgenme reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.26 da gösterilen grafikte akım fonksiyonu değerlerinin, düşük tarama hızlarından yüksek tarama hızlarına doğru azalarak sabit kalan bir eğri vermesi, ortamda kimyasal bir reaksiyonun bulunduğunu desteklemektedir.

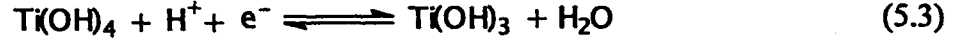
Şekil 4.24 deki voltamogramlarda, hidrojen çıkış reaksiyonundan sonra geri dönüşte her hangi bir pikin gözlenememesi indirgenme reaksiyonunun tersinmez olduğunu göstermektedir.

1.0 M H₂SO₄ ile elde edilen voltamogramlardan (bkz. Şekil 4.23 de (A) voltamogramı) I, II ile geri dönüşteki III ve IV piklerinin oluşması, elektroaktif madde ilavesiyle (bkz. Şekil 4.23 de (B) voltamogramı) bunlardan II pikinin daha belirgin hale gelmesi ve diğer piklerin elektroaktif madde miktarına bağlı olarak azalarak kaybolması şeklinde çıkarılan sonuçların; literatürlerde benzer sistemler için verilen sonuçlara uygun olduğu görülmüştür.

Beck and Gabriel (1985) nitrobenzenin, Vasudevan and Anantharaman (1994) 1-nitrozo-2-naftolun, Vasudevan et al (1991) 5-aminosalisilik asidin, Ravichandran et al (1992) m- ve p-nitroanilin, yine Ravichandran et al (1992) o-nitrofenolün, o-aminofenole indirgenme reaksiyonlarını incelemiştir.

Yukarıda verilen literatürlerde, I-II ile III-IV piklerinin oluşumu aşağıda gösterilen redoks reaksiyonlarına bağlanmıştır:

I piki için,

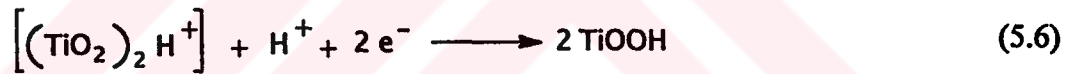
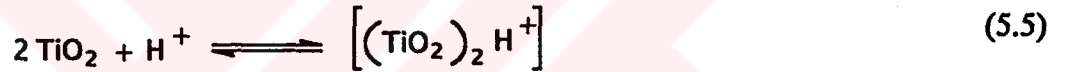


II piki için,



III ve IV pikleri, sırasıyla 5.4 ve 5.3 nolu reaksiyonlarda Ti(OH)_3 in yükseltgenmesine karşı karşı gelen piklerdir ($\text{Ti}^{+3}/\text{Ti}^{+4}$ redoks çifti).

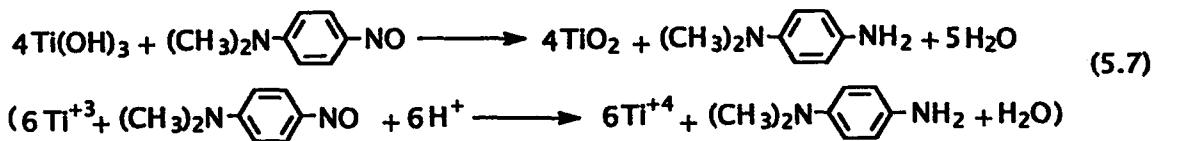
Ayrıca, 5.4 nolu tersinir indirgenme reaksiyonunun 5.5 ve 5.6 reaksiyonlarında gösterildiği şekilde, oksidin protonlanması ve protonlanmış dimer oksidin elektron alması basamaklarını içerdiği belirtilmektedir.



Ortama organik madde ilave edildiğinde anodik piklerin küçüldüğü (III ve IV), II pikinin pik şeklinde daha da belirginleştiği, organik maddenin miktarının artırılması ile III ve IV piklerinin tamamen kaybolduğu belirtilmektedir.

Şekil 4.23 (B) de II pikinin akım yoğunluğunun artması, elektrot yüzeyinde Ti^{+4} türlerinin indirgenmesi ile oluşan Ti^{+3} ün (Reaksiyon 5.4) elektroaktif maddeyi indirgemesine bağlanmıştır.

Bu değerlendirmelere göre 4-NDMA in Ti/TiO_2 elektrodu üzerindeki indirgenme reaksiyonuna ait eşitlikler aşağıda gösterilmiştir (Reaksiyon 5.7).



5.7 nolu reaksiyondan da görüldüğü gibi, Ti^{+3} ün 4-NDMA tarafından harcanması nedeniyle voltamogramlarda (bkz. Şekil 4.23) geri dönüşteki pikler (III, IV) kaybolmuştur. Çok yüksek tarama hızlarında dahi bu piklerin gözlenememesi, redoks reaksiyonunun hızının büyük olmasıyla açıklanabilir.

Ayrıca, yukarıda verilen literatürlerden nitro ve nitrozo fonksiyonlu gruplarının indirgenmesi ile ilgili yapılan çalışmalarda; tarama hızının artmasıyla, akım fonksiyonun azalarak sabit kaldığı, akım yoğunluğunun arttığı, indirgenme reaksiyonunun difüzyon kontrollü ve tersinmez olduğu belirtilmektedir.

Ti/TiO₂ elde edilen sonuçlar diğer elektrotlarla karşılaştırıldığında, hidrojen çıkış reaksiyonunun, bakır, amalgamlanmış bakır ve grafit elektroda göre daha negatif potansiyelerde başladığı, akım yoğunluğu değerlerinin amalgamlanmış bakır dışındaki diğer elektrotlara göre daha büyük olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada Ti/TiO₂ üzerinde elde edilen sonuçlar, 4-NDMA ile ilgili olmasa da literatürde benzer organik maddeler ile yapılan çalışma sonuçlarıyla desteklenmektedir.

Sonuç olarak, sözü edilen elektrodun katot malzemesi olarak 4-NDMA in indirgenmesinde grafit ve bakıra göre daha uygun olduğu söylenebilir. Ancak, elektroaktif maddenin indirgenmesi yüzeyde oluşan oksit filminin katalitik etkisiyle olduğundan, film kalınlığı ve homojenliğin önemli bir kriter olduğu, özellikle preparatif elektrolizlerde ürün verimini etkilediği göz önünde bulundurulmalıdır.

5.1.7. Kalay elektrot

Kalay elektrot ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ve sonuçları Bölüm 4.1.7 verilmişti. 1.0 M H₂SO₄ içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlarda (bkz. Şekil 4.27), akımın -400 mV pik vermek üzere artması ve akım yoğunluğunun tarama hızına bağlı olarak değişmesi, asitli ortamda kalay elektrodun çözünmesi (Sn^{+2} , Sn^{+4}) ve çözünen iyonların indirgenmesine bağlanabilir. Kalay elektrot üzerinde asitli ortamda ilk taramadan sonra, ikinci ve takip eden taramalarda yukarıda belirtilen piklerin kaybolması yüzeyin pasifleştiğini göstermektedir. Bunun nedeni, kalay-II ve kalay-IV tuzlarının düşük pH larda (pH<2) şiddetle hidroliz olmaları ve hidroliz ürünlerinin yüzeyde çökmesidir (Gündüz 1978).

Ortama ilave edilen elektroaktif maddenin voltamogramlar üzerine etkisi, tarama hızına (bkz. Şekil 4.28) ve konsantrasyona (bkz. Şekil 4.29) bağlı olarak değişmektedir. Çok düşük tarama hızlarında (1, 5, 10 mV/s), organik maddenin indirgenme piki -1000 ile -1200 mV gibi oldukça negatif potansiyel aralıklarında gözlenmektedir. Diğer tarama hızlarında ise, indirgenme reaksiyonunun başladığı potansiyellerde hidrojen çıkış reaksiyonu başlamaktadır. Bu gözlemlere göre, organik maddenin indirgenme reaksiyonunun hidrojen çıkış reaksiyonuna paralel yürüdüğü düşünülebilir. Çünkü elde edilen voltamogramlarda, düşük tarama hızlarında hidrojen çıkış reaksiyonu hızının daha yavaş ve potansiyelinin daha negatif olduğu görülmektedir (bkz. Şekil 4.28).

Şekil 4.27 deki voltamogramlardan da görüldüğü gibi düşük tarama hızında (5 mV/s), kalay iyonlarının indirgenmesine karşı gelen pikin (a) pik özelliğinin olmaması ve diğer tarama hızlarında (b, c, d, e pikleri) şiddetli piklerin oluşması, kalay iyonlarının indirgenmesinin tarama hızıyla arttığını göstermektedir. Benzer şekilde tarama hızının artması ile, hidrojen çıkış reaksiyonu potansiyelleri daha pozitif olurken şiddeti artmaktadır. Bu da, elektrot yüzeyinde indirgenen kalay iyonlarından dolayı yeni oluşan Sn/Sn elektrodunun yüzey alanının büyümesinin bir sonucudur.

Yüksek tarama hızlarında elektroaktif maddenin indirgenme pikinin gözlenememesi, (bkz. Şekil 4.28) kalay iyonlarının indirgenmesinin elektroaktif maddenin difüzyonla elektrot yüzeyine taşınma hızından daha büyük olması ile açıklanabilir. Ancak, hidrojen çıkış reaksiyonunun (bkz. Şekil 4.28) ortamda elektroaktif madde olmadığı koşullara göre (bkz. Şekil 4.27) daha pozitif potansiyellerde başlaması ve kalay iyonu piklerinin akım yoğunluğunun azalmasının nedeni, elektroaktif maddenin elektrot yüzeyinde adsorplanma ve indirgenmesinin hidrojen çıkış reaksiyonuna paralel yürümesi şeklinde açıklanabilir.

Ortama ilave edilen elektroaktif madde ile kalay iyonlarının indirgenmesine ait piklerin küçülmesi, çözelti içinde elektroaktif maddeyle etkileşerek elektrot yüzeyine ulaşacak iyonların miktarının azalmasına da bağlanabilir.

Literatürde, 4-NDMA in kalay elektrot üzerinde indirgenmesiyle ilgili çalışmalara rastlanmamıştır. Ancak, Rance and Coulson'ın (1989) nitrobenzenin indirgenmesiyle ilgili olarak ortama ilave edilen redoks çiftlerinin etkisini inceledikleri çalışmada, ortamda Sn⁺²

iyonları bulunduğu zaman akım yoğunluğunun arttığı, nitro bileşiğinin bir kısmının çözelti içinde bu türler tarafından katalitik olarak indirgendiği belirtilmektedir.

Sonuç olarak, kalay elektrot üzerinde 4-NDMA in indirgenme reaksiyonunun voltamogramlarda geri dönüşte pik gözlenmemesinden dolayı tersinmez olduğu, hidrojen çıkış reaksiyonunun başladığı potansiyelerde ve düşük tarama hızlarında indirgendiği, piklerin akım yoğunluğunun diğer elektrotlara göre daha büyük olduğu gözlenmiştir.

5.1.8. Kurşun elektrot

Kurşun elektrot ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlarda, katot yüzeyinde Pb^{+2} iyonlarının indirgenmesiyle oluşan ve tarama hızına bağlı olarak akım yoğunlukları artan, geri dönüşte anodik bölgede bu türle ilgili yükseltgenme ($PbSO_4$) piki dışında elektroaktif maddenin indirgenmesine ilişkin herhangi bir pik gözlenmemesi (bkz. Şekil 4.30 ve 4.31), indirgenme reaksiyonunun yürüyüşünün aydınlatılmasını engellemiştir. Ancak, elektroaktif maddenin voltamogramlar üzerinde bir takım değişikliklere neden olduğu gözlenmiştir.

1.0 M H_2SO_4 ile elde edilen voltamogramlardaki (bkz. Şekil 4.30) piklerin, ortama elektroaktif madde ilave edilmesiyle (bkz. Şekil 4.31) küçülerek yayvanlaşmaya başladığı, hidrojen çıkış reaksiyonunun ise daha pozitif potansiyellere kaydığı görülmüştür.

Ortamda elektroaktif madde olmadığı zaman -1000 ile -1200 mV potansiyel aralığında oluşan ve tarama hızının artmasıyla akım yoğunlukları azalan piklerin (bkz. Şekil 4.30) oluşumunu açıklamak oldukça zordur. Ancak, bu piklerin kurşun içindeki safsızlıkların indirgenmesi veya yeni oluşan kurşun/kurşun elektrodu yüzeyinde hidrojenin adsorplanmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülebilir. Söz konusu bu piklerin de, elektroaktif madde ilavesi ile elde edilen voltamogramlarda (bkz. Şekil 4.31), yüksek tarama hızlarına doğru küçülerek kaybolduğu gözlenmiştir. Bu sonuç da, elektroaktif maddenin elektrot yüzeyinde adsorplanmasına bağlanabilir.

Kalay elektrotta olduğu gibi kurşun elektrotta da, elektroaktif maddenin etkisiyle, kurşun iyonlarıyla ilgili indirgenme ve yükseltgenme piklerinin akım yoğunluğu değerlerinin azalması (bkz. Şekil 4.31), hidrojen çıkış reaksiyonu potansiyelinin daha pozitif olması ve şiddetinin artması elektrodun yüzey özelliklerinin değiştiğini

göstermektedir. Bu değişikliğin, elektroaktif maddenin elektrot yüzeyindeki adsorpsiyonundan kaynaklandığı düşünülebilir.

Kurşun elektrot üzerinde yapılan çalışmalarda, elektroaktif madde miktarının bir hayli artırıldığı koşullarda (10 mM) bile, elektroaktif maddenin indirgenme piki gözlenememiştir. Ancak, kurşun iyonlarıyla ilgili piklerin akım yoğunluğunun madde miktarına bağlı olarak azaldığı görülmüştür.

Kurşunun H_2SO_4 li ortamda çözünmesi ve oluşan $PbSO_4$ in hem elektrot yüzeyinde hem de difüz bölgede çözünmeyen ve iletken olmayan filimler oluşturması gibi olumsuz etkilerinden dolayı, organik maddelerin kurşun elektrot üzerindeki indirgenme çalışmaları oldukça azdır. Bunlardan, çalışma konusu ile ilgili olanların sonuçları aşağıda açıklanmıştır.

Noel et al (1985), ftalik asidin Pb elektrot üzerinde sülfürik asitli ortamda indirgenmesi sonucunda, -1140 mV (DKE) da gözledikleri pikin ftalik aside ait olduğunu belirtmektedir. Bu çalışmada ise, aynı bölgede 1.0 M H_2SO_4 içinde elektroaktif madde olmadan benzer pikler elde edilmiştir (bkz. Şekil 4.30).

Brennan and Hampson (1974), ortama elektroaktif madde ilave edilmesiyle akım-potansiyel eğrilerinde çeşitli değişiklikler gözlediklerini, anodik pikin küçüldüğünü, katodik pikin ise organik madde miktarının arttığı koşullarda tamamen kaybolduğunu belirtmektedir. Bu çalışmada da benzer sonuçlar bulunmuştur, ancak, elektroaktif madde konsantrasyonunun çok yüksek (10 mM) olduğu koşullarda bile, katodik bölgedeki pikler küçülmesine rağmen tamamen kaybolmamıştır.

Sharpe (1969) tarafından H_2SO_4 li ortamda yapılan çalışmada, $Pb/PbSO_4$ tersinir potansiyeli -345 mV (NHE) olarak bulunmuştur. Ortama ilave edilen organik maddenin adsorplanma derecesine göre bu potansiyelin değiştiği, anodik bölgede tarama hızıyla artan pik akım yoğunluklarının $PbSO_4$ oluşumuna karşı geldiği, katodik bölgedeki pikin hem elektrodun çözünmesiyle oluşan Pb^{+2} iyonlarının hem de $PbSO_4$ ın indirgenmesi sonucu oluştuğu, bu pikin oldukça geniş olduğu ve hidrojen çıkış reaksiyonuna karıştığı belirtilmektedir. Ayrıca, ortama ilave edilen organik madde ile, anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının azaldığı ve hidrojen çıkış reaksiyonu potansiyelinin daha pozitif olduğu ileri sürülmekte, piklerdeki küçülme elektrot yüzeyinde adsorplanan organik madde etkisine bağlanmaktadır.

Bu çalışmada elde edilen sonuçların, Sharpe tarafından yapılan çalışma sonuçlarına uygun olduğu görülmektedir.

Kurşun elektrot üzerinde elde edilen dönüşümlü voltametri sonuçları ve yukarıda yapılan değerlendirmeler, 4-NDMA in elektrot yüzeyinde kısmen de olsa adsorplandığını göstermektedir. Pb^{+2}/Pb ve $PbSO_4/Pb$ indirgenme proseslerine karşı gelen pikin, hidrojen çıkış reaksiyonunun başladığı potansiyellere kadar uzanması nedeniyle, elektroaktif maddenin indirgenme potansiyelinin bu bölge içinde yer aldığı veya hidrojen çıkış reaksiyonuna paralel yürüdüğü düşünülebilir.

Pb elektrodun, yukarıda belirtilen olumsuzluklardan dolayı 4-NDMA in indirgenmesinde kullanılacak uygun bir elektrot olmadığı söylenebilir.

5.2. Preparatif Elektrolizler

5.2.1. Katot malzemesi

Elde edilen sonuçlara göre (bkz. Çizelge 4.6) 4-NDMA ürün veriminin, $Sn > Cu(Hg) > Ti/TiO_2 > Karbon kumaş > Pb > Cu$ sırasında azaldığı görülmektedir. Bu elektrotlar ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlar, akım yoğunluğu ve hidrojen aşırı gerilimine göre değerlendirildiğinde; akım yoğunluğunun, $Sn > Ti/TiO_2 \geq Cu(Hg) > Grafit > Cu$ (Pb elektrot üzerinde indirgenme piki gözlenemediği için sıralamaya dahil edilmemiştir), hidrojen aşırı geriliminin, $Pb \geq Sn > Ti/TiO_2 \geq Cu(Hg) > Grafit > Cu$ sırasında soldan sağa doğru azaldığı görülmüştür.

Yukarıdaki karşılaştırmalara göre ürün verimi, akım yoğunluğunun ve hidrojen aşırı geriliminin büyük olduğu durumlarda artmaktadır. Bunların dışında, Titan/oksit elektrodu için katalitik etkiyi, kalay elektrodu için asitli ortamda çözünme sonucunda oluşan Sn^{+2} iyonlarının indirgenme reaksiyonuna katkısını ve kurşun elektrot için, asitli ortamda kurşun iyonlarının oluşturduğu $PbSO_4$ in olumsuz etkisinin de bu sonuçlarda payının olduğunu düşünmek gerekmektedir. Ayrıca, kullanılan elektrotların çok saf olmadığı koşullarda (Pb, Cu) içerdikleri safsızlıkların da ürün verimini etkilemesi mümkündür. Dolayısıyla, metal elektrotlar üzerinde elde edilen sonuçları bir kaç değişkene göre yorumlamak oldukça zordur.

Ürün veriminin, hidrojen aşırı geriliminin daha büyük olduğu katot malzemesi üzerinde büyük olması beklenen bir sonuçtur. Çünkü, sulu ortamlarda indirgenme reaksiyonunun üst sınırını belirleyen etken hidrojen çıkış potansiyelidir.

4-NDMA in preparatif elektrolizi ile ilgili olarak kaynak araştırması bölümünde verilen çalışmalar dışında başka çalışmalara rastlanmamıştır. Manda and Shimura (1981), %10 H₂SO₄ li ortamda ortamda, 0.005 A.cm⁻² akım yoğunluğunda bakır elektrot üzerinde en yüksek ürün verimine ulaşmıştır. Yine bu çalışmada, organik çözücü olarak metanolün etanole göre daha iyi sonuç verdiği belirtilmektedir (bkz. Çizelge 1). Oysa bu çalışmada bakır elektrot üzerinde, akım yoğunluğu ve asit konsantrasyonunun hemen hemen aynı olduğu koşullarda, en düşük ürün verimi gözlenmiştir (bkz. Çizelge 4.6).

0.005 A.cm⁻² akım yoğunluğunda, 7.83.10⁻³ g/ml elektroaktif madde konsantrasyonu ve %10 H₂SO₄ koşullarında yapılan elektrolizlerde (P 1982), bakır elektrot üzerinde elde edilen ürün verimi (%83), bu çalışmada elde edilen ürün veriminden daha büyüktür. Ancak, akım yoğunluğu (bkz. Çizelge 4.7), asit ve ortamdaki elektroaktif madde konsantrasyonu (bkz. Çizelge 4.9) açısından, iki çalışma arasında paralellik olduğu görülmektedir.

Bunların dışında, Vasudevan and Anantharaman (1994), H₂SO₄ li ortamda galvanostatik koşullarda, camsi karbon ve Ti/TiO₂ elektrodu üzerinde 1-nitrozo-2-naftolün preparatif elektrolizi çalışmalarında, en iyi sonucu Ti/TiO₂ elektrodu ile elde etmişlerdir.

Bu çalışmada değişik katot malzemesi üzerinde gerçekleştirilen preparatif elektrolizlerde, ürün verimine etki eden değişkenler ile ilgili olarak yukarıda belirtilen yorumların, literatürde özellikle nitro ve nitrozo bileşikleri için yapılan araştırma sonuçlarının yorumlarına paralel olduğu görülmektedir. Literatürde, bu konuda elde edilen sonuç ve yorumları aşağıda verilmiştir.

Brockman (1926) tarafından yapılan açıklamalar şöyledir:

“Nitro bileşiklerinin asitli ve bazlı ortamdaki indirgenme ürünleri farklıdır, asitli ortamda indirgenme katot yüzeyinden çıkan hidrojen ile (mono ürün), bazik ortamda ise katalitik hidrojenleme olmadığından dimer ürün(ler) oluşmaktadır. Asitli ortamda, Pb, Cu, Sn gibi katotlar üzerinde amine indirgenme daha kolay olmaktadır. Nitro bileşiklerinin indirgenmesinde katot yüzeyinden çıkan hidrojenin minimum olması, hidrojenin nitro bileşiği tarafından adsorplanmasından kaynaklanır. Hidrojen aşırı gerilimi arttıkça (Sn, Pb, Hg) organik maddenin indirgenmesinin tamamlanması daha kolay olur. Organik maddenin indirgenme reaksiyonu hidrojen çıkış reaksiyonu ile birlikte yürütebilir. Katot yüzeyinden çıkan hidrojenin organik

madde tarafından adsorplanmasının derecesi, organik maddenin aktifliğine bağlıdır. Kolay indirgenen maddeler, katot yüzeyindeki bütün hidrojeni gaz halinde ayrılmadan önce adsorplar. Asitli ortamda Pb, Sn, Zn, Cu ve Hg gibi katotlar üzerinde nitro bileşikleri kolayca ve tamamen indirgenir ve indirgenme ürünü olarak amin oluşurken, Ni, Cu ve Pt gibi katotlar üzerinde amin yanında diğer yan ürünler de oluşmaktadır.”

Subbiah et al (1988) tarafından, nitrobenzen ve p-nitrofenolün bakır elektrot üzerinde galvanostatik koşullardaki preparatif elektrolizleriyle ilgili olarak yapılan çalışma sonucunda, ara ürün fenilhidroksilaminin aniline indirgenmesinin hidrojen çıkışı ile birlikte yürüdüğü belirtilmektedir.

5.2.2. Akım yoğunluğu

Elde edilen sonuçlara göre en yüksek ürün verimi, akım yoğunluğunun 0.006 A.cm^{-2} olduğu durumda elde edilmiştir (bkz. Çizelge 4.7). Bu değer altında ve üstündeki akım yoğunluklarında ürün veriminin azaldığı görülmektedir. Bu da, yüksek akım yoğunluklarında akımın bir kısmının, yan reaksiyonların oluşmasına harcanmasından ve hidrojen çıkış reaksiyonunun hızını arttırmasından kaynaklanmaktadır. İlk bakışta hidrojen çıkış reaksiyonu hızının artması daha önce yapılan yorumlara göre, ara ürünün amin basamağına indirgenmesini kolaylaştırdığı düşünülebilir ancak, çözelti içindeki elektroaktif maddenin katot yüzeyine difüzyonla taşınma hızını da gözönünde bulundurmak gerekir. Bu anlamda, hidrojen çıkış reaksiyonu hızının artması, hem ürün hem de akım verimini düşürecektir.

Katot yüzeyinde elektroaktif maddenin indirgenmesiyle oluşan ara ürünün (p-N,N-dimetilfenilhidroksilamin) amin basamağına indirgenmesinin (4-ADMA) hidrojen çıkış reaksiyonuyla birlikte yürüdüğü düşünüldüğünde, çok düşük ve çok yüksek akım yoğunluklarında ürün veriminin azalması beklenen bir sonuçtur.

Bu çalışmada en iyi sonucun alındığı akım yoğunluğu değerinin, bu konuda yapılan çalışmalarda verilen değerlere paralel olduğu görülmektedir (bkz. Bölüm 2.4 ve 5.2.1).

5.2.3. Elektroaktif madde konsantrasyonu etkisi

Bu çalışmada en iyi sonuçlar, elektroaktif madde miktarının $9.1.10^{-3} \text{ g/ml}$ olduğu durumlarda sağlanmıştır (bkz. Çizelge 4.9). Elektroaktif madde konsantrasyonunun bu

değerin üzerinde olduğu koşullarda ürün verimi azalmıştır. Bunun da, elektrot yüzeyindeki indirgenme ürünleri ile nitrozo bileşikleri arasındaki reaksiyonlar sonucunda, oluşan yan ürünlerin (reçinemi maddeler) miktarının artmasından kaynaklandığı düşünülebilir.

Bu çalışmada belirlenen elektrolit içindeki optimum elektroaktif madde miktarının, Japon araştırmacılar tarafından yapılan patentli çalışmada seçilen $7.8 \cdot 10^{-3}$ g/ml değerine uygun olduğu görülmektedir (bkz. Bölüm 2.4).

5.2.4. Sıcaklık etkisi

Sıcaklığın artması ile genel olarak kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlarının hızının artması bilinen bir gerçektir. Ancak, bu çalışmada sıcaklığın arttırıldığı durumlarda ürün veriminin azaldığı görülmektedir (bkz. Çizelge 4.10). Çünkü, nitrozo bileşikleri kararsız bileşiklerdir, adi ışık ve sıcakta kolayca bozunabilmektedir (bkz. Bölüm 1).

Bundan dolayı, bu konuda yapılan çalışmaların hepsinin oda sıcaklığı koşullarında gerçekleştirildiği görülmektedir (bkz. Bölüm 2.4). Oda sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda (10°C) ürün veriminin düşmesi ise, elektroaktif maddenin çözünürlüğünün ve difüzyon hızının azalmasına bağlanabilir.

5.2.5. Katotdaki kütle kaybı

Kalay elektrotteki kütle kaybının, akım yoğunluğunun artması ile belli bir değere kadar (0.009 A.cm^{-2}) arttığı, belli bir değere kadar (0.005 A.cm^{-2}) sabit kaldığı, çok düşük ve çok yüksek akım yoğunluklarında ise aşağı yukarı aynı değerde olduğu görülmektedir (bkz. Çizelge 4.7).

Bu sonuçlara göre, çok düşük akım yoğunluğunda kütle kaybının az olması, düşük akım yoğunluğunda metalin daha az çözünmesiyle açıklanabilir. Çok yüksek akım yoğunluğunda ise metaldeki çözünmenin daha fazla olması beklenir. Ancak, akım yoğunluğunun arttığı koşullarda reçine türü maddelerin oluşumunun artması ve bunların elektrot yüzeyinde koruyucu bir film oluşturmaları nedeniyle elektrotteki çözünme azalacaktır.

Buna alternatif olan yüksek akım yoğunluğunda kalay elektrotteki çözünmenin daha fazla olması durumunda, akım yoğunluğu ile çözünen iyonların difüzyon hızları

artacağı için çözelti içindeki elektroaktif maddeyle etkileşmeden elektrot yüzeyinde indirgenen iyonların kesri de artacaktır.

Bu iki uç durum arasında kalan akım yoğunluklarında ise optimum bir dengenin sağlandığı düşünülebilir.

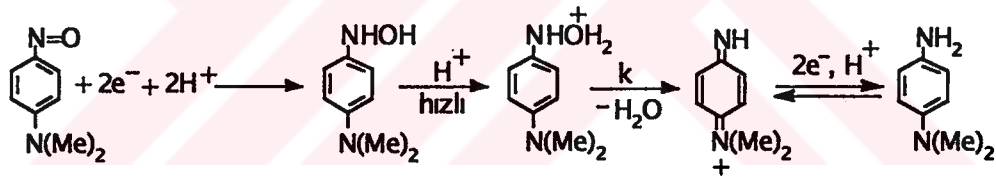
Kalay elektrottaki azalmanın HCl asit içinde H_2SO_4 e göre daha fazla olduğu görülmektedir (bkz. Çizelge 4.8). Bu da, kalayın HCl asit içinde daha kolay çözünmesinden kaynaklanmaktadır.

Sonuçlar

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Grafit elektrot üzerinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlarda, ilk taramada katodik bölgede bir (I piki) ve anodik bölgede bir (II piki) olmak üzere iki pik gözlenmiştir. İkinci ve sonraki taramalarda bu piklere, II pikinde yükseltgenen maddenin indirgenmesiyle bir pik daha katılmıştır. Bu piklerden I piki, 4-nitrozo-N,N-dimetilanilin p-N,N-dimetilfenilhidroksilamine indirgenmesine, II piki bu ara ürünün kimyasal dehidratasyon reaksiyonu sonucunda anodik bölgede oluşan ürüne ve III piki bu ürünün indirgenmesine karşı gelmektedir.
- Elde edilen dönüşümlü voltamogramlarda, 1-3000 mV/s tarama hızlarında I pikinde indirgenen maddenin yükseltgenmesine ile ilgili herhangi bir pik gözlenmemiştir. Bu da, ara ürünün (p-DMFHA), başlangıç maddesine (4-NDMA) yükseltgenmediğini göstermektedir. Yani, ilk indirgenme basamağı tersinmezdir.
- 1-1000 mV/s tarama hızlarında kinondiminin (II piki), 4-amino-N,N-dimetilaniline indirgenme basamağının tersinir olduğu görülmüştür.
- 3000 mV/s tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlarda, II ve III piklerinin pik özelliklerinin kaybolduğu, III pikinin; I pikinin olduğu katodik potansiyel bölgesi içinde yer aldığı (I piki ile çakışma) görülmektedir. Bu sonuç, bu tarama hızında kimyasal reaksiyonun etkisinin minimum olduğunu göstermektedir.
- Dönüşümlü voltametri sonuçlarına göre akım yoğunluğu, $Sn > Ti/TiO_2 \geq Cu(Hg) > grafit > Cu$ sırasında ve hidrojen çıkış potansiyeli $Pb \geq Sn > TiO_2 > Cu(Hg) > grafit > Cu$ sırasında azalmaktadır.

- 0.01-5.0 M H₂SO₄ li ortamda elde edilen voltamogramlar değerlendirildiğinde, en uygun asit konsantrasyonunun 1.0 M olduğu görülmüştür.
- Cu, Sn, Cu(Hg) ve Ti/TiO₂ elektrotları ile elde edilen voltamogramlarda, elektroaktif maddeyle ilgili tek ve tersinmez bir indirgenme piki gözlenirken, kurşun elektrot üzerinde gözlenememiştir.
- Dönüşümlü voltametri sonuçlarına göre, indirgenme prosesi kullanılan bütün elektrotlar üzerinde difüzyon kontrollüdür.
- Grafit elektrot üzerinde elde edilen dönüşümlü voltamogram sonuçlarından, kimyasal reaksiyon hızı 0.878-0.930 s⁻¹ olarak bulunmuştur.
- Aseton, asetik asit, 1-propanol, 2-propanol, dioksan, metanol ve etanol gibi organik çözücüler kullanılarak elde edilen dönüşümlü voltamogramlardan, metanolün en uygun çözücü olduğu görülmüştür.
- Dönüşümlü voltametri çalışma sonuçlarına göre 4-nitrozo-N,N-dimetilanilin, 4-amino-N,N-dimetilaniline indirgenme reaksiyonu yürüyüşünün aşağıda gösterilen E.C.E mekanizmasına uygun olduğu saptanmıştır.



- Preparatif elektrolizlerde en yüksek ürün ve akım verimi kalay elektrot ile elde edilmiştir. Ürün ve akım verimi, Sn>Cu(Hg)>Ti/TiO₂>karbon kumaş>kurşun>bakır sırasında azalmaktadır.
- Farklı sıcaklık aralığında (10-60 °C) yapılan elektrolizlerde, en yüksek ürün ve akım verimi 25 °C de elde edilmiştir.
- H₂SO₄ ve HCl asitli ortamda yapılan elektrolizlerde, H₂SO₄ kullanıldığı durumda ürün ve akım veriminin daha yüksek olduğu gözlenmiştir.
- Katotdaki kütle kaybının, en düşük ve en yüksek akım yoğunluklarında daha az, HCl asitli ortamda H₂SO₄ e göre daha fazla olduğu bulunmuştur.

- Preparatif elektroliz çalışmalarında en iyi sonuçlar, elektrolit içindeki elektroaktif madde miktarının $9.1.10^{-3}$ g/ml ve akım yoğunluğunun 0.006 A.cm^{-2} olduğu koşullarda sağlanmıştır.
- Elektroliz ürününün $1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ li ortamda $\frac{1}{2} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ve 1.0 M HCl asitli ortamda, 2HCl tuzu şeklinde bulunduğu belirlenmiştir.



KAYNAKLAR

- ALBERTS, G.S. and Shain, I. 1963.** Electrochemical Study of Kinetics of a Chemical Reaction Coupled Between Two Charge Transfer Reactions: Potentiostatic Reduction of p-Nitrosophenol. *Anal.Chem.*, 35(2):1859-1866.
- BAIZER, M.M. and Lund, H. 1983.** Organic Electrochemistry, Marcel Dekker, New York.
- BECK, F. and Gabriel, M. 1985.** Heterogeneous Redox Catalysis on Ti/TiO₂ Cathodes-Reduction of Nitrobenzene. *Angew.Chem.Int.Ed.Eng.*, 24(9):771-772.
- BECK, F. and Shhult, H. 1984.** Heterogeneous Redox Catalysis With Titanium/Chromium (III) oxide + TiO₂ Composite Anodes. *Electrochim.Acta*, 29(II):1569-1579.
- BENT, R.L., Dessloch, J.C., Duennebier, F.C., Fassett, D.W., Glass, D.B., James, T.H., Jullian, D.B., Rubby, W.R., Snell, J.M., Sterner, J.H., Thirtle, J.R., Vittum, P.W. and Weissberger, A. 1951.** Chemical Constitution, Electrochemical, Photographic and Allergic Properties of p-Amino-N,N-dialkylanilines. *J.Am.Chem.Soc.*, 73:3100-3125.
Berlin.
- BERNHARD, P., Paul, J., Paul, S., Dara, S. 1930.** Funktionelle Derivate des-p-Phenylenediamine. *Beilstein, Handbuck Der Organischen Chemie, Vierte Auflage, Band XII, System Number:1740-1871.*
- BRENNAN, M.P.J. and Hampson, N.A. 1974.** Expander Action in the Lead-Acid Battery. III: Impedance and Passivation Studies of Some Tanning Agents as Potential Expanders. *Electroanal.Chem. and Interfacial Electrochem.*, 54:263-268.
- BROCKMAN, C.J. 1926.** Electroorganic Chemistry. John Wiley and Sons, Inc. New York.
- BROWN, E.R. and Large, R.F. 1971.** Cyclic Voltammetry, AC Polarography and Related Techniques , Volume 1, Chapter VI. *Techniques of Chemistry, Part II A, Electrochemical Methods, Wiley-Interscience, New York.*

- DAVID, K. and Gosser, Jr. 1993. Cyclic Voltammetry Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms. VCH Publishers, INC.
- DUGAN, P. 1961. Colorimetric Method For Trace Peroxide Using N,N-Dimethyl-p-phenylenediamine. Anal.Chem., 33:696-698.
- DYER, C.K. and Leach, J.S.L. 1974. Reversible Reactions Within Anodic Oxide Films on Titanium Electrodes. Electrochim.Acta, 23:1387-1394.
- EBERSON, L. and Schafer, H. 1971. Methods For the Study of Electroorganic Reactions. Organic Electrochemistry, Topic in Current Chemistry, 21:14-18, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- FIESER, L.F. and Fieser, M. 1976. Reagents For Organic Synthesis. John Wiley and Sons Inc., New York.
- FLEISCHMANN, M. and Pletcher, D. 1973. Physical Parameters For the Control of Organic Electrode Processes. Advances in Physical Organic Chemistry, Vol.10, Academic Press, New York.
- FLEISCHMANN, M., Petrov, I.N. and Wyne-Jones, W.F.K. 1965. The Investigation of the Kinetics of the Electrode Reactions of Organic Compounds By Potentiostatic Methods. Proc. 1st Australian Conf. an Electrochemistry, Pergamon Press, New York.
- FRY, A.J. 1972. Synthetic Organic Electrochemistry. Harper and Row, New York.
- FRY, A.J. 1989. Synthetic Organic Electrochemistry. Second Edition, John Wiley and Sons, New York.
- GENDERS, D.J. and Pletcher, D. 1990. Electrosynthesis From Laboratory, to Pilot, to Production. The Electrosynthesis Company Inc. New York.
- GRASELLI, J.G. 1973. Atlas of Spectral Data and Physical Constants For Organic Compounds. CRC Press, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio.
- GROSS, R. and Kaim, W. 1987. Deprotonated p-Phenylenediamines as Noninnocent Ligands. Metal-to-Ligand Spin Transfer in the Ground State and Ligand-to-Meta Charge Transfer in the Lowest Exiced State of Low-Spin Manganase (III) Complexes. Inorganic Chemistry 26:3596-3600.
- GÜNDÜZ, T. 1978. Yarı Mikro Kalitatif Analiz. İkinci Baskı, A.Ü. Fen Fakültesi Yayınları, Ankara

- HOLLECK, L. und Schindler, R. 1956.** Polarographisches Verhalten Aromatischer Nitroso Verbindungen. *Zeitschrift für Electrochemie*, Bd. 60, Nr. 9/10:1138-1144.
- KARPS, S. and Meites, L. 1968.** Current-Time Curves in Controlled Potential Electrolysis and the Rates of Reactions of Intermediates. *J.Electroanal.Chem.*, 17:253-265.
- KAUFMANN, H. 1907.** Vorlesung Sversuche Zur Auxochrom Theorie-Die Sulfogruppe als Fluorogen. *Berichte d.D.Chem.Gesellschaft*, Jahrg.I:838-843,
- KIRK, R.E. and Othmer, D.F. 1978.** *Encyclopedia of Chem.Techn.*, 11:422-439, Wiley-Inc. New York.
- LØWSTAD, R.A. and Frieden, E. 1978.** The Effect of Anions on the Oxidase Activity of Rat Ceruloplasmin. *Acta Chemica Scandinavica*, 27:121-126.
- LEADY, D. and Adams, R.N. 1967.** The Reduction of N,N-Dimethyl-p-nitrosoaniline. *J.Electroanal.Chem.*, 14:119-122.
- LIDE, D.R. 1990-91.** CRC of Handbook of Chemistry and Physics 71st Edition. CRC Press, The Chemical Rubber Co.
- MAIRANOWSKI, S.G. 1971.** Electrode Progress Complicated by Chemical Reactions. *Progress in Electrochemistry of Organic Compounds*, Plenum Press, London and New York.
- MANDA, E. and Suzuki, S. 1977.** Agency of Industrial Sciences and Technology JP 77,105,130 (Cl.C07C87/162, CA.88:59458t) 03 sept. 1977, 3 pp.
- MANDA, E. and Shimura, T. 1981.** Synthesis of N,N-Dimethyl-p-phenylenediamine Through Electroreduction of N,N-Dimethyl-p-nitrosoaniline. *Nippon Kagaku Kaishi*, 8:1337-1338 (Japan).
- MARQUEZ, J. and Pletcher, D. 1980.** A Study of the Electrochemical Reduction of Nitrobenzene to p-Aminophenol. *J.ApplElectrochem.*, 10:567-573.
- NICHOLSON, R.S. and Shain, I. 1964.** Theory of Stationary Electrode Polarography, *Anal.Chem.*, 36:706-723.
- NICHOLSON, R.S. and Shain, I. 1964.** Theory of Stationary Electrode Polarography: Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems. *Anal.Chem.*, 36(4):706-723.

- NICHOLSON, R.S. and Shain, I. 1965. Experimental Verification of an ECE Mechanism for the Reduction of p-Nitrosophenol, Using Stationary Electrode Polarography. *Anal.Chem.*, 37(2):190-195.
- NICHOLSON, R.S. and Shain, I. 1965. Theory of Stationary Electrode Polarography For Chemical Reactions Coupled Between Two Charge Transfers. *Anal.Chem.*, 37(2):178-190.
- NIELSON, T., Wood, H.C.S. and Wylie, A.G. 1962. Reduction of Aromatic Nitro Compounds by Sodium Borohydride Catalyzed by Palladized Charcoal. *J.Chem.Soc.*, p.371-372.
- NOEL, M., Srinivasan, R.K. and Chidhambaram, S. 1985. Voltammetric Behaviour of Phthalic Acid on Lead Electrodes in 0.2 M H₂SO₄/Na₂SO₄ Medium. *Chemical Society of India*, p.17-21.
- PANZER, R.E. and Elving P.J. 1975. Nature of the Surface Compounds and Reactions Observed on Graphite Electrodes. *Electrochim.Acta*, 20:635-647.
- PATENT 1962. Wako Pure Drug Ind.Co., Japan 7222 62 (CA.63:138424).
- PATENT 1982. Electropreparation of N,N-disubstituted-p-phenylenediamine. Agency of Industrial Sciences and Technology, Jpn. Kokai Tokkyo Koko, JP 57,123 983 (82, 123983 Japan).
- POLAT, K. 1992. p-Aminofenolün Nitrobenzenden Elektrokimyasal Olarak Elde Edilmesi. A.Ü. Fen Bil.Ens. Yüksek Lisans Tezi (yayımlanmamış) Ankara.
- POLIN, A.T. 1986. Independent Results Obtained in the Application of the DPD Method to Residual Measurement. *Proc.AWVA Water Qual.Techn.Conf.*, 13:631-649.
- RANCE, H.C. and Coulson, J.M. 1989. The Electrolytic Preparation of p-Aminophenol. *Electrochimica Acta*, 14:283-292.
- RAVICHANDRAN, C., Chellammal, S. and Anantharaman, P.N. 1989. Electroreduction of Nitrobenzene to p-Aminophenol at a TiO₂/Ti Electrode. *J.Appl.Electrochem.*, 19:464-465.
- RAVICHANDRAN, C., Kennady, J.C., Chellammal, S., Thangavelu, S., Anantharaman, P.N. 1991. Indirect Electroreduction of o-Nitrophenol to o-Aminophenol on Titanium dioxide Coated Titanium Electrodes. *J.Appl.Electrochem.*, 21:60-63.

- RAVICHANDRAN, C., Vasudevan, D., Anantharaman, P.N., 1992.** Electrocatalytic Reduction of o- and m-Nitroanilines at a Ti/Ceramic TiO₂ Cathode. *J.Appl.Electrochem.*, 22:1192-1196.
- RAVICHANDRAN, C., Vasudevan, D., Anantharaman, P.N., 1992.** Indirect Reduction of p-Nitroaniline to Phenylenediamine at a Ti/TiO₂ Electrode. *J.App.Electrochem.*, 22:179-181.
- ROBINOWITZ, J.C. 1978.** Quantitation of Labile Sulfide in Proteins by the "Methylene blue" Method. *Methods Enzymol*, 53:275.
- RODD, E.H. 1956.** Chemistry of Carbon Compounds Vol. III, Part B: Aromatic Compounds, Functional Derivatives. Elsevier Publishing Company, Amsterdam.
- SHARPE, T.F. 1969.** Differential Capacitance and Cyclic Voltammetric Studise on Smooth Lead in H₂SO₄ Solution. *J.Electrochem.Soc.*, 116(2):1639-1642.
- SHERLOCK, S. JR. 1950.** Techniques of Organic Chemistry. Vol.II. Electrolytic Reactions. Interscience Publisher Inc. Ne York.
- SILVESTEIN, R. and Bassler, G. 1968.** Spectrometric Identification of Organic Compounds, Wiley.
- SUBBIAH, P., Noel, M., Chidambaram, S. and Udupa, K.S. 1988.** Cothode Material in the Electrosynthesis of p-Aminophenol From Nitrobenzene Voltammetric Approach. *Bulletin of Electrochemistry*, 4(6):573-576.
- THIRSK, H.R. and Harrison, J.A. 1972.** A Guide to Study of Electrode Kinetics. Academic Press, New York, London.
- UDUPA, H.V.K. 1988.** Technology For the Production of Amines From Nitro-Compounds Using the Titanous-Titanic Redox System. *Indian Chem.Eng.*, XXX (1):53-56.
- UEHARA, R. and Cho, T. 1958.** Reduction of p-Nitrosodimethylaniline by means of Activated Zinc Dust and Ammonium Chloride. *Bull.Chem.Soc.Japan*, 31:777-778.
- VASUDEVAN, D., Anantharaman, P.N. 1994.** Reduction of 1-Nitroso-2-naphthol at a Ti/Ceramic TiO₂ Cathode in Different Media. *J.Appl.Electrochem.*, 24:559-563.

- VASUDEVAN, D., Chellammal, S., Anantharaman, P.N. 1991.** Synthesis of 5-Aminosalicylic acid at Ti/TiO₂ Electrode. *J.Appl.Electrochem.*, 21:839-841.
- VOGEL, A.I. 1989.** A Text-Book of Practical Organic Chemistry. Fifth Edition, Longmans Green and Co.
- WEINBERG, N.L. 1974.** An Organic Chemist's Approach to Electroorganic Synthesis. *Chemtech.*, March, p.184-189.
- WEISSBERGER, A. and Rossiter, B.W. 1971.** Techniques of Chemistry, Volume 1. Physical Methods of Chemistry, Part II A. Electrochemical Methods. Wiley-Inter Science, A Division of John Wiley and Sons Inc., New York-London.
- WILLSTATTER, R. and Piccard, j. 1908.** Über die Farbsarze Von Wurster, XV. Mitteilung Über Chinoide. *Berichte d.D.Chem.Gesellschaft*, Band I:1458-1475.
- YATES, W.R. and Ihrig, J.L. 1965.** Inhibition of the Oxidation and Polymerization of Methylmethacrylate. II. Effect of Aromatic Amines. *J.Am.Chem.Soc.*, 87(4):710-715.
- ZUMAN, P. and Shah, B. 1994.** Addition, Reduction, and Oxidation Reactions of Nitrosobenzene. *Chemical Reviews* 94:1621-1641.

ÖZGEÇMİŞ

1960 yılında Nevşehir’de doğdu. İlk öğrenimini orada, orta ve lise öğrenimini Ankara’da tamamladı. 1984 yılında girdiği Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü’nden 1988 yılında Kimyager olarak mezun oldu. 1988-1992 yılları arasında, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı.

1988 yılından beri halen Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak hizmet etmektedir.

Evli ve bir çocuk sahibidir.

