

1-((E/Z)-{4-(3-METİL-3-FENİLSİKLOBUTİL)-1,3-TİYAZOL-2-İLİMİNO}METİL)-2-NAFTOL ve Cu(II), Ni(II), Co(II) KOMPLEKSLERİNİN CAMSI KARBON ELEKTROT KULLANILARAK ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

SümeYra AKKAYA

DANIŞMAN

Doç. Dr. Mustafa UÇAR

KİMYA ANABİLİM DALI

Mayıs, 2012

Bu tez çalışması 10FENED22 numaralı proje ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel
Araştırmalar Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**1-((*E/Z*)-{[4-(3-METİL-3-FENİL SİKLOBUTİL)-1,3-TİYAZOL-2-İL]İMİNO}METİL)-2-NAFTOL ve Cu(II), Ni(II), Co(II) KOMPLEKSLERİNİN
CAMSİ KARBON ELEKTROT KULLANILARAK ELEKTROKİMYASAL
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

Sümeyra AKKAYA

Doç. Dr. Mustafa UÇAR

KİMYA ANADİLİM DALI

Mayıs 2012

TEZ ONAY SAYFASI

Sümeýra AKKAYA tarafından hazırlanan "1-((E/Z)-{[4-(3-metil-3-fenilsiklobutil)-1,3-tiyazol-2-il]imino}metil)-2-naftol" ve Cu(II), Ni(II), Co(II) Komplekslerinin Camsı Karbon Elektrot Kullanılarak Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi " adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 03/ 05/ 2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman : Doç. Dr. Mustafa UÇAR

Başkan : Prof. Dr. Necati MENEK
Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi,

Üye : Doç.Dr. Mustafa UÇAR
Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi,

Üye : Doç. Dr. Kamran POLAT
Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi,

Üye : Doç. Dr. Meltem DİLEK
Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi,

Üye : Yrd. Doç. Dr. Levent ÖZCAN
Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi,

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri

Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

08 / 05 / 2012 tarih ve

..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Mevlüt DOĞAN

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

03/05/2012

SümeYra AKKAYA

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

1-((E/Z)-{[4-(3-METİL-3-FENİLSİKLOBUTİL)-1,3-TİYAZOL-2-İL]İMİNO}METİL)-2-NAFTOL ve Cu(II), Ni(II), Co(II) KOMPLEKSLERİNİN CAMSI KARBON ELEKTROT KULLANILARAK ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

SümeYra AKKAYA

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mustafa UÇAR

Bu araştırmada, 1-((E/Z)-{[4-(3-metil-3-fenilsiklobutil)-1,3-tiyazol-2-il]imino}metil)-2-naftol Schiff bazı ligandının ve Cu(II), Ni(II), Co(II) komplekslerinin sulu ortamdaki elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri, kronokulometri, kronoamperometri teknikleri kullanılarak incelendi. Sulu ortam çalışmaları camsı karbon elektrotta Britton-Robinson tamponu kullanılarak hacimce %70 etanol- %30 su içeren çözeltilerde yapıldı. İncelenen Schiff bazı ligandının ve komplekslerinin indirgenme reaksiyonlarında aktarılan elektron sayısı, difüzyon katsayıları, elektrot yüzeyine adsorplanan madde miktarı hesaplandı ve olası elektrokimyasal mekanizmaları önerildi.

2012, xiii + 82 sayfa

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı ligandı ve kompleksleri, dönüşümlü voltametri, kronokulometri ve kronoamperometri

ABSTRACT

M.Sc Thesis

THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR of 1-((*E/Z*)-{[4-(3-METYL-3-PHENYLCYCLOBUTYL)-1,3-TIAZOLE-2-İL]IMINO} METYL)-2-NAPHTOL and ITS METAL [Cu(II), Ni(II), Co(II)] COMPLEXES on GLASSY CARBON ELECTRODE

Sümeýra Akkaya

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa Uçar

In this study, the electrochemical behaviours of 1-((*E/Z*)-{[4-(3-Methyl-3-Phenylcyclobutyl)-1,3-Tiazole-2-il]imino} Methyl)-2-Naphtol Schiff base ligand and its complexes in aqueous media were investigated by using cyclic voltammetry, chronocoulometry, chronoamperometry, techniques. Aqueous medium studies were performed in 70 % ethanol – 30 % water mixtures containing Britton- Robinson buffer, at glassy carbon electrode. The number of electrons transferred in the reduction of the investigated Schiff base and its complexes studied, their diffusion coefficients surface concentrations of the adsorbed molecules were calculated, and the probable electrochemical reduction mechanism were proposed.

2012, xiii + 82 pages.

Key words: Schiff base and its complexes, cyclic voltammetry, chronocoulometry and chronoamperometry.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu çalışmada tez konumu seçen, planlanmasında, yürütülmesinde ve hazırlanmasında bana her konuda yardımcı olan, çalışmalarım sırasında ilgi ve desteğini gördüğüm, bilgi birikiminden, tecrübe ve hoşgörüsünden yararlandığım, tüm çalışmalarına ışık tutan, Sayın hocam, danışmanım Doç. Dr. Mustafa UÇAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Gerek deneysel gerek teorik bilgi ve tecrübeleriyle benden yardımlarını esirgemeyen Sayın hocam Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi öğretim üyesi Doç. Dr. Kamran POLAT'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmam sırasında laboratuvarlarında bana çalışma imkanı veren Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi öğretim üyesi Prof. Dr. M. Levent AKSU'ya ve laboratuvarında büyük bir huzur ile çalıştığım öğrencilerine teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam için kullandığım izinleri büyük bir hoşgörüyle veren hocalarım Prof. Dr. İbrahim EROL' a ve Doç. Dr. Sabri ÇEVİK'e, ayrıca tavsiyeleri, öngörülleri ve destekleri için Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümündeki mesai arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmaya kadar bilimsel alt yapıyı oluşturan ve şekillendiren tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen annem Zübeyde AKKAYA'ya, babam Mehmet AKKAYA'ya ve kardeşim Hakan Taha AKKAYA'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Sümeyra AKKAYA

AFYONKARAHİSAR, 2012

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
1.GİRİŞ	1
2.LİTERATÜR BİLGİLERİ	3
2.1.Schiff Bazlarının Tarihçesi ve Önemi	3
2.2. Schiff Bazlarının Sentezine Etki Eden Faktörler	5
2.2.1. Sulu Ortamın Etkisi.....	5
2.2.2. Aromatikliğin Schiff Bazlarına Etkisi.....	5
2.2.3. pH'nin Etkisi	6
2.3. Kaynak Araştırması.....	7
2.4. Elektrokimyasal Yöntemler ve Sınıflandırılması.....	12
2.5 Voltametrik Yöntemler.....	14
2.5.1 Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV)	17
2.5.2 Dönüşümlü Voltametri (CV)	18
2.5.3 Kronoamperometri	25
2.5.4 Kronokulometri (CC)	26
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	30
3.1 Elektrokimyasal Ölçme Sistemi.....	30
3.2 Kullanılan Elektrotlar	31
3.3 Kullanılan Diğer Cihaz ve Malzemeler	32
3.4 Kullanılan Kimyasal Maddeler	33
3.5 Kullanılan Çözeltiler	34
3.5.1 Destek Elektrolit Stok Çözeltilerinin Hazırlanması.....	34
3.5.2 İncelenen 1-((E/Z)-{[4-(3-metil-3-fenilsiklobutil)-1,3-tiyazol-2-il]imino} metil)-2-naftol ve Metal Kompleksleri Çözeltilerinin Hazırlanması	34

3.6 Dönüşümlü Voltametri Deneylerinin Yapılışı	35
3.7 Kronoamperometri Deneylerinin Yapılışı	35
3.8 Kronokulometri Deneylerinin Yapılışı	36
4.BULGULAR	37
4.1%70 Etanol Ortamında GC Elektrot Üzerinde Yapılan Elektrokimyasal Çalışmalar	37
4.1.1 Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları	37
4.1.2 Kronoamperometri (CA) Çalışmaları.....	56
4.1.2 Kronokulometri (CC) Çalışmaları	59
5.TARTIŞMA ve SONUÇ	61
5.1. 1-((E/Z)-{[4-(3-metil-3-fenilsiklobutil)-1,3-tiyazol-2-il]imino} metil)-2-naftol'ün Elektrot Reaksiyonunun Niteliği	61
5.2. Cu(II), Ni(II) ve Co(II) Komplekslerinin Elektrot Reaksiyon Niteliği	63
5.2.Kronoamperometri (CA) ve Dönüşümlü Voltametri Yöntemleri ile Difüzyon Katsayısının Bulunması.....	69
5.3 Kronokulometri (CC) Yöntemi ile Adsorpsiyonun Kantitatif İncelenmesi	70
5.4. Genel Sonuçlar	71
6.KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİŞ.....	82

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

A : Elektrotun yüzey alanı, (cm²)

C : Analit derişimi, (mol cm⁻³)

C_o : Ana çözeltideki elektroaktif madde derişimi, (mol cm⁻³)

D_o :Difüzyon katsayısı, (cm² s⁻¹)

E : Uygulanan potansiyel, (V)

E_i : Başlangıç potansiyeli, (V)

E_p : Pik potansiyeli, (V)

E_p^a : Anodik pik potansiyeli, (V)

E_p^k : Katodik pik potansiyeli, (V)

E_{p/2} : Yarı pik potansiyeli, (V)

E_o : Standart elektrot potansiyel, (V)

F : Faraday sabiti, (C/eg) 96485

I_L : Sınır akımı (A)

i_p^k : Katodik pik akımı, (A)

i_p^a :Anodik pik akımı, (A)

i_p : Pik akımı, (A)

n : Aktarılan elektron sayısı, (eg mol⁻¹)

R : İdeal gaz sabiti, (J K⁻¹mol⁻¹)

T : Sıcaklık, (K)

v : Tarama hızı, (mV s⁻¹)

t : Zaman, (s)

α : Elektrot reaksiyonunun transfer katsayısı

π : Pi sayısı, (3,14)

r_o : Elektrot çapı

Γ : Katodik reaksiyon sonucunda elektrot yüzeyine adsorbe olan madde miktarı (mol cm^{-2})

Kısaltmalar

ACN: Asetonitril

BE: Bulk Elektroliz

BR: Britton-Robinson Tamponu

CA :Kronoamperometri

CC: Kronokulometri

CV :Dönüşümlü Voltametri

DC: Doğru akım

DCP: Doğru Akım Polarografisi

DME: Damlayan Civa Elektrot

DMF: Dimetil formamit

DPP: Diferansiyel Puls Polarografisi

GC: Camsı Karbon

HMDE: Asılı Civa Damlayan Elektrot

HPLC: Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi

IR: Infrared Spektroskopisi

LSV :Doğrusal Taramalı Voltametri

NMR: Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

SWV: Kare dalga voltametrisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1	Elektrokimyasal tekniklerin sınıflandırılması.....	14
Şekil 2.2	Doğrusal taramalı voltametrik ölçümler yapmak için kullanılan bir cihazın bileşenleri.....	15
Şekil 2.3	Üç tip elektrot için çeşitli destek elektrolitlerin potansiyel aralıkları.....	17
Şekil 2.4	Doğrusal taramalı voltametri ile elde edilen i-E eğrisi.....	17
Şekil 2.5	İkizkenar üçgen dalgası şeklinde uygulanarak potansiyel.....	18
Şekil 2.6	Tam tersinir bir elektrokimyasal sistemde alınan dönüşümlü voltamogram için pik akımları ve pik potansiyelleri	19
Şekil 2.7	Çeşitli elektrokimyasal mekanizmalar için akım fonksiyonunun, tarama hızıyla, v , değişimi.....	24
Şekil 2.8	(a)Krono tekniklerinde elektroda uygulanan potansiyel profili (b) Kronoamperometride oluşan akımın zamanla değişimi	25
Şekil 2.9	Kronokulometride $Q-t$ ve $Q-t^{1/2}$ grafikleri	27
Şekil 2.10	Kronokulometri ile elektrot yüzeyine adsorbe olan bir maddenin derişiminin bulunması.....	28
Şekil 2.11	Kronokulometride yükün zamana göre değişimi.....	28
Şekil 3.1	Deneyisel çalışmalarda kullanılan Potansiyostat / Galvanostat sistemleri (a) Gamry P750 (b) CHI 660B	30
Şekil 3.2	Potansiyostat / Galvanostat sistemlerinde kullanılan hücre standı.....	31

Şekil 3.3 Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan üçlü elektrot sistemini içeren hücre tipi.....	32
Şekil 3.4 Çalışılan Schiff bazı ligandının yapısı.....	33
Şekil 3.5 Çalışılan Schiff bazı ligandının kompleks yapısı	33
Şekil 4.1 Potansiyel penceresi taraması yapılan tanık çözeltinin pH=2,80'deki 100 mV s ⁻¹ tarama hızıyla Gamry cihazında kaydedilen dönüşümlü voltamogramı .	38
Şekil 4.2 +600 ile -1000 mV potansiyel aralığında pH=9,80'de 100mV s ⁻¹ tarama hızıyla Gamry cihazında kaydedilen tanık çözeltinin dönüşümlü voltamogramı.....	39
Şekil 4.3 Ligandın pH=4,00'de farklı tarama hızlarında CHI cihazında kaydedilen dönüşümlü voltamogramı v: mVs ⁻¹ (a):10; (b): 100; (c):1000.....	40
Şekil 4.4 Ligandın farklı pH'larda (asidik) 100 mV s ⁻¹ tarama hızında CHI cihazında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları (a) pH=2,25; (b) pH=4,00; (c) pH=6,00.....	41
Şekil 4.5 Ligandın farklı pH'larda CHI cihazında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları (a) pH=6,00; (b) pH=8,00; (c) pH=10,00.....	42
Şekil 4.6 Ligandın asidik ve bazik iki pH'da 100 mV s ⁻¹ tarama hızında CHI'da kaydedilen dönüşümlü voltamogramları (a) pH=4,00; (b) pH=10,00.....	42
Şekil 4.7 Cu(NO ₃) ₂ tuzunun pH=4,23' de +600 mV ile -600 mV potansiyel aralığında 100 mV s ⁻¹ tarama hızında Gamry cihazında kaydedilen dönüşümlü voltamogramı.....	43
Şekil 4.8 Cu(NO ₃) ₂ tuzunun ve CuL ₂ kompleksinin pH=2,00 de aynı çözelti ortamında farklı tarama hızlarında Gamry cihazında kaydedilen dönüşümlü voltamogramı. v: mV s ⁻¹ (a) 10; (b) 100; (c) 1000.....	44
Şekil 4.9 Cu(NO ₃) ₂ tuzunun, ligandının ve CuL ₂ kompleksinin pH=2,00 de aynı çözelti ortamında 100 mV s ⁻¹ tarama hızlarında Gamry cihazında kaydedilen dönüşümlü voltamogramı.....	45

Şekil 4.10 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ tuzunun $\text{pH}=2,17$ 'de 100 mV s^{-1} tarama hızında $+400 \text{ mV}$ ile -400 mV arasında Gamry cihazında kaydedilen dönüşümlü voltamogramı.....	45
Şekil 4.11 CoL_2 kompleksinin $\text{pH}=6,97$ ' de $+600 \text{ mV}$ ile -1200 mV arasında farklı tarama hızlarında Gamry cihazında kaydedilen dönüşümlü voltamogramı v: mV s^{-1} (a) 10; (b) 100; (c) 1000.....	46
Şekil 4.12 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ tuzunun $\text{pH}=2,12$ 'de 100 mV s^{-1} tarama hızında $+500 \text{ mV}$ ile -500 mV arasında Gamry cihazında kaydedilen dönüşümlü voltamogramı.....	47
Şekil 4.13 NiL_2 'nin $\text{pH}=2,80$ de $+600$ ile -1000 mV arasında farklı tarama hızında Gamry cihazında kaydedilen dönüşümlü voltamogramı v: mV s^{-1} (a) 10; (b) 100; (c) 1000.....	47
Şekil 4.14 Ligandın farklı pH 'larda CHI cihazından kaydedilen kronoamperometri voltamogramı (a): $\text{pH}=2,00$; (b): $\text{pH}=4,00$; (c): $\text{pH}=6,00$).....	57
Şekil 4.15 Ligandın farklı pH 'larda CHI cihazında kaydedilen kronoamperometri bulguları ile çizilen $i - t^{-1/2}$ grafiği (a) $\text{pH}=2,00$; (b) $\text{pH}=4,00$; (c) $\text{pH}=6,00$	57
Şekil 4.16 Ligandın farklı pH 'larda CHI cihazında kaydedilen kronoamperometri voltamogramı (a): $\text{pH}=8,00$; (b): $\text{pH}=10,00$	58
Şekil 4.17 Ligandın farklı pH 'larda CHI cihazında kaydedilen kronoamperometri bulguları ile çizilen $i - t^{-1/2}$ grafiği (a) $\text{pH}=8,00$; (b) $\text{pH}=10,00$	58
Şekil 4.18 CuL_2 , NiL_2 ve CoL_2 komplekslerinin $\text{pH}=4,00$ 'de CHI cihazında kaydedilen kronoamperometri bulguları ile çizilen $i - t^{-1/2}$ grafiği (a) CuL_2 ; (b) NiL_2 ; (c) CoL_2	59
Şekil 4.19 Ligandın farklı pH 'larda CHI cihazında kaydedilen kronokulometri voltamogramı (a): $\text{pH}=2,00$; (b): $\text{pH}=4,00$; (c): $\text{pH}=6,00$	60
Şekil 4.20 Ligandın farklı pH 'larda CHI cihazında kaydedilen kronokulometrik voltamogramı (a): $\text{pH}=8,00$; (b): $\text{pH}=10,00$	60

Şekil 5.1	Ligandın GC elektrotta farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen $\log v - v^{1/2}$ grafiği.....	62
Şekil 5.2	Ligandın GC elektrotta bazik pH'da (pH=10) DV deneylerinden elde edilen sonuçlar için tarama hızı ile akım fonksiyonunun değişimi.....	62
Şekil 5.3	CuL_2 kompleksinin GC elektrotta asidik pH'da (pH=2,00) farklı tarama hızlarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen $\log v - v^{1/2}$ grafiği.....	64
Şekil 5.4	CuL_2 kompleksinin GC elektrotta asidik pH'da (pH=2,00) DV deneylerinden elde edilen sonuçlar için, tarama hızı ile akım fonksiyonunun değişimi.....	64
Şekil 5.5	CuL_2 kompleksinin GC elektrotta bazik pH'da (pH=8,00) farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen $\log i_p^1 - \log v$ grafiği.....	65
Şekil 5.6	CuL_2 kompleksinin GC elektrotta bazik pH'da (pH=8,00) DV deneylerinden elde edilen sonuçlar için tarama hızı ile akım fonksiyonunun değişimi.....	65
Şekil 5.7	CoL_2 kompleksinin GC elektrotta asidik pH'da (pH=6,00) katodik pik için DV deneylerinden elde edilen sonuçlar için tarama hızı ile akım fonksiyonunun değişimi.....	66
Şekil 5.8	CoL_2 kompleksinin GC elektrotta asidik pH'da (pH=6,00)'de katodik pik için farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen $\log i_p^a / \log v$ grafiği.....	66
Şekil 5.9	NiL_2 kompleksinin GC elektrotta pH=2,80'de katodik pik için farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen tarama hızı ile akım fonksiyonunun değişimi.....	67
Şekil 5.10	NiL_2 kompleksinin GC elektrotta pH=2,80'de katodik pik için farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen $\log i_p^1 - \log v$ grafiği.....	67
Şekil 5.11	NiL_2 kompleksinin GC elektrotta pH=10,00'da katodik pik için farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen tarama hızı ile akım fonksiyonunun değişimi.....	68

Şekil 5.12 NiL_2 kompleksinin GC elektrotta $\text{pH}=10,00$ 'de katodik pik için farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen $\log i_p^1 - \log v$ grafiği.....	68
Şekil 5.13 LH'nin asidik ve bazik ortamdaki elektrokimyasal indirgenme reaksiyon mekanizması.....	72

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 2.1	Nicholsan-Shain tarafından belirlenen olası elektrokimyasal mekanizmalar.....	24
Çizelge 3.1	Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri.....	34
Çizelge 4.1	CuL_2 kompleksinin %70 Et-OH ortamında pH=8,00' da Gamry cihazında kaydedilen katodik pikin dönüşümlü voltamogram veri çizelgesi.....	48
Çizelge 4.2	CuL_2 kompleksinin %70 Et-OH ortamında pH=8,00'de Gamry cihazında kaydedilen anodik pikin dönüşümlü voltamogram veri çizelgesi.....	49
Çizelge 4.3	CuL_2 kompleksi ve $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ tuzunun aynı çözeltide %70 Et-OH ortamında pH=6,00'da Gamry cihazında kaydedilen katodik pikin dönüşümlü voltamogram veri çizelgesi.....	50
Çizelge 4.4	CuL_2 kompleksi ve $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ tuzunun aynı çözeltide %70 Et-OH ortamında pH=6,00' da Gamry cihazında kaydedilen anodik pikin dönüşümlü voltamogram veri çizelgesi.....	51
Çizelge 4.5	CoL_2 kompleksinin %70 Et-OH ortamında pH=6,00'da Gamry cihazında kaydedilen 1. katodik pikin dönüşümlü voltamogram veri çizelgesi.....	52
Çizelge 4.6	CoL_2 kompleksinin %70 Et-OH ortamında pH=6,00' da Gamry cihazında kaydedilen anodik pikin dönüşümlü voltamogram veri çizelgesi.....	53
Çizelge 4.7	CoL_2 %70 Et-OH ortamında pH=6,00' da Gamry cihazında kaydedilen 2. katodik pikin dönüşümlü voltamogram veri çizelgesi.....	54
Çizelge 4.8	NiL_2 %70 Et-OH ortamında pH=2,80' da Gamry cihazında kaydedilen katodik pikin dönüşümlü voltamogram veri çizelgesi.....	55
Çizelge 4.9	NiL_2 kompleksinin %70 Et-OH ortamında pH=2,80'de kaydedilen anodik pikin dönüşümlü voltamogram veri çizelgesi.....	56
Çizelge 5.1	Ligandın CA ve CC yöntemiyle hesaplanan kinetik verileri.....	70

1.GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Önemi ve Amacı

Schiff bazları yaklaşık 75 yıldır koordinasyon kimyası literatürlerinde rastlanan en önemli ligandlardır. Schiff bazlarının 2^+ ve 3^+ yüklü geçiş metali iyonlarıyla tek ve çok çekirdekli kompleksler oluşturduğu uzun zamandan beri bilinmektedir.

Schiff bazlarının oldukça geniş çalışma alanları bulunmaktadır. Bu bileşiklerin bazı metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından, boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment olarak kullanılmaktadır (Serin vd. 1988). Schiff bazı komplekslerinin anti-kanserojen etkinlik göstermesinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmakta ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır. İnhibitör olarak kullanılan Schiff bazlarının, benzen halkası üzerinde bulunan fonksiyonel grupların türüne bağlı olarak inhibisyon etkilerinin değiştiği, korozyon davranışında sıcaklığın etkisi ve diğer termodinamik parametreler tayin edilerek bu bileşiklerin mükemmel inhibitörler olduğu bulunmuştur (Agrawal *et al.* 2004a).

Schiff bazlarının inhibisyon etkisinin, sentezinde kullanılan aldehit ve aminlerden daha büyük olduğu tespit edilmiştir (Desai *et al.* 1986). Özellikle, salisilaldehitin çok dişli liganları kullanılarak sentezlenen Schiff bazlarının, geçiş metalleri ile çok kararlı kompleks bileşikler oluşturması özelliğinden yararlanılarak, iyon seçici elektrot yapımında da kullanılmaktadır.

Abbaspour ve arkadaşları (2002) sentezledikleri dört dişli Schiff bazı ligandı ile alüminyum iyon-seçici elektrodun performansını değerlendirmişlerdir. Schiff bazlarının geniş çalışma alanlarının olması sebebiyle, yapıları ve kimyasal özellikleri hakkında daha fazla bilgi edinilmesi açısından elektrokimyasal davranışlarının da incelenmesi oldukça önemlidir.

Yukarıda bahsedilen önemli özellikleri ve Schiff bazlarının sulu ortamdaki sınırlı çözünürlüklerinden dolayı, literatürde halen pek çok araştırmacının, sulu ve susuz sistemlerde, çeşitli Schiff bazı türevlerinin elektrokimyasal indirgenmesiyle ilgili çalışmalarına rastlanmaktadır (Lund 1959, Triebe *et al.* 1981, Gomez Nieto *et al.* 1983,

Kitaev *et al.* 1985, Fahmy *et al.* 1985, Kameswara-Rao *et al.* 1987, Malik *et al.* 1987, İsmail 1991, Abou-Elenien *et al.* 1992, Goyal 1992, Fahmy *et al.* 1994, Soucaze-Guillous and Lund 1997, Çakır vd. 2005, Baymak vd. 2004, 2005, 2006, Yılmaz vd. 2008, İspir 2009, Aslantaş vd. 2010, Durmuş, S. 2011, Najafi *et al.* 2011, Ceyhan vd. 2012).

Schiff bazlarının elektrokimyasal indirgenmesiyle ilgili ilk sistematik çalışma, Lund tarafından 1959 yılında yayınlanmıştır (Lund 1959). Bu çalışmada, yapısında -C=N-N-grubu içeren bu tip bileşiklerde asidik ortamda, protonlanmış halinin indirgendiği belirtilmiştir. 1970'li yılların sonuna kadar bu tip bileşiklerin sadece elektrokimyasal indirgenmeleriyle çalışılmış olsa da, Schiff bazlarının biyolojik redoks davranışları, polarografik teknikler kullanılarak yaygın bir şekilde incelenmeye devam edilmiştir. Katı elektrotların kullanımı, dönüşümlü voltametri, kulometri gibi gelişmiş teknikler ortaya çıktıkça, Schiff bazların elektrokimyasal indirgenmesi sırasındaki ara ürünlerin ve son ürünlerin aydınlatılması da büyük önem kazanmıştır. Aynı zamanda, elektrokimyasal olarak oluşan ürünlerin belirlenmesiyle desteklenen redoks reaksiyon mekanizmalarının açıklanması için çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir.

Schiff bazları için yapılan bu çalışmalar içerisinde bizim yaptığımız çalışmaların yeri ise şu şekilde özetlenebilir. Yukarıda da özetlendiği gibi Schiff bazlarının ve çeşitli komplekslerinin elektrokimyasal davranışları daha çok susuz ortamda yapılmıştır. Ancak susuz ortamda yapılan elektrokimyasal çalışmalar, kullanılan çözücünün saflaştırılması, elektrotların temizlenmesi gibi bazı zorlukları içerdiği için sulu ortamda çalışılmıştır. Bizim çalıştığımız Schiff bazı ve onun metal kompleks bileşikler yeni sentezlenen bileşikler olması sebebiyle bu bileşikler üzerine henüz bir çalışma bulunmamaktadır. Bu sebeple yukarıda bahsedilen 1-((E/Z)-{[4-(3-metil-3-fenilsiklobutil)-1,3-tiyazol-2-il]imino}metil)-2-naftol (ligand) ve Cu(II), Ni(II) Co(II) komplekslerinin sulu ortamda dönüşümlü voltametri (DV), kronoamperometri (CA) ve kronokulometri (CC) teknikleri kullanılarak elektrokimyasal davranışları incelenmiştir.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

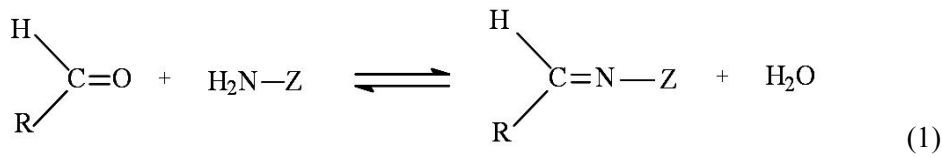
2.1. Schiff Bazlarının Tarihçesi ve Önemi

Schiff bazları, ilk kez 1864 yılında Alman kimyacı H. Schiff tarafından elde edilmiştir (Tüzün 1996). Karbonil bileşikleri amino grupları ile kondenzasyon reaksiyonları verir ve karbon ile azot arasında bir çift bağ (azometin bağı) meydana gelir. Bu tür bileşiklere Schiff bazları (imin) adı verilir. Bileşikler çok zayıf bazik özellik gösterir. Ligand olarak ilk defa 1930'larda Pfeiffer ve arkadaşları tarafından kullanılmışlardır (Ölmez ve Yılmaz 1998). Bu önemli bir olaydır. Çünkü o güne kadar bilim adamları NH_2 , $\text{H}_2\text{N}-$, $-\text{NH}_2$, $-\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ve $-\text{CN}^-$ gibi küçük moleküllü ligandları kullanmak zorundaydı. Yine Pfeiffer ve arkadaşları çeşitli Schiff bazları sentezleyerek bu ligandların bakır komplekslerini elde etmeyi başarmışlardır.

Schiff bazları iyi azot donör ligandı ($-\text{C}=\text{N}$) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur (Ölmez ve Yılmaz 1998).

Schiff bazları $\text{R}-\text{CH}=\text{NR}_1$ genel formülüyle de gösterilebilir. Bu formülde R, R_1 alkil veya alkil sübstituentleridir (Pauling 1960).

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının iki ana basamaktan oluştuğu anlaşılmıştır. Birinci basamakta, primer veya sekonder aminle karbonil grubunun (aldehit veya keton) kondenzasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği meydana gelir. İkinci basamakta ise bu karbinolamin ara bileşiğinin dehidratasyonu sonunda Schiff bazı oluşur. Bu mekanizma hidrazonların semikarbazonların ve oksimlerin oluşum mekanizmasının benzeridir. Reaksiyon 1 (Aydın 2006);



Schiff bazları; bazı ilaçların hazırlanmasında, boyar maddelerin üretiminde, elektronik endüstrisinde, plastik sanayinde, kozmetik, polimer üretiminde, analitik kimyada ve sıvı kristal teknolojisi gibi çeşitli dallarda gittikçe artan öneme sahip maddelerdir. Schiff bazları biyolojik ve yapısal önemleri yüzünden üzerinde çok çalışılan bileşiklerdir (Helmut 1976). Ayrıca salisilaldehit ile alkil ve aril aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-R ve N-Ar salisilidenaminler çok komplike bir sistem olan pridoksal ve B₁ vitaminlerinin yapısının anlaşılması için uygun ve faydalı bir modeldir (Murthy and Reddy 1981).

Kemoterapik özelliği nedeniyle ilaç sanayinde ve endüstride kullanma alanının olduğu bilinmektedir. Özellikleri arasında en çok önemli olanı biyolojik sistemlerdeki aktiviteleridir. Bu aktiviteleri de eser elementlerle yaptıkları şelatlardan kaynaklanmaktadır. Buna bağlı olarak; çok geniş farmokolojik aktiviteye sahiptirler.

Schiff bazları, genelde renkli ve saydam katılardır. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde kullanılabilmektedir. Ayrıca parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça fazla kullanılabilmektedir. Bunun yanında özellikle biyokimya ve analitik kimya açısından da gittikçe artan öneme sahip maddelerdir. Bu bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu, anti-tümör oluşturucu gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır (Burger 1973).

Bunun dışında elektronik gösterge sistemleri içinde sıvı kristal olarak ve kauçuk hızlandırıcı olarak da kullanılabilmektedir. Schiff bazları kesin erime noktalarına sahip oldukları için karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metallerle kompleks verebilme özelliklerine sahip olmaları nedeniyle de metal miktarlarının tayininde kullanılmaktadırlar. Ayrıca Schiff bazları fungusid ve böcek öldürücü ilaçların bileşiminde de bulunabilmektedir (Aydın 2006).

2.2. Schiff Bazlarının Sentezine Etki Eden Faktörler

2.2.1. Sulu Ortamın Etkisi

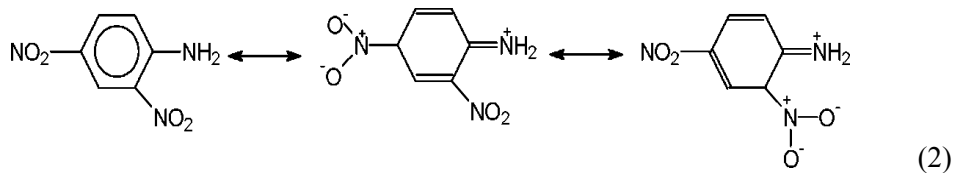
Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-alkil ve aril süstitüe Schiff bazlarının kondenzasyon dengesi sulu veya kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde kaymaya yatkındır. Kondenzasyonlar genellikle suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılabildiği çözücülerde yapılır.

α -pozisyonunda bir süstitüent taşımayan aldehitler (formaldehit gibi) çoğu zaman aminlerle başarılı kondenzasyon yapamaz. Çünkü başlangıçta oluşan iminler daha sonra dimerik veya polimerik kondenzasyona kadar gider. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehitler başarılı kondenzasyona uğrarlar. α -pozisyonunda dallanmış bulunan alifatik aldehitler aminlerle iyi bir verimle kondense olur.

İmin vermek konusunda ketonlar aldehitlerden daha az reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığında ve çok uzun reaksiyon süresinde oluşan suyun uzaklaştırılmasıyla iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir. Ketonların daha sterik engelli yapısından dolayı kondenzasyon reaksiyonu daha zor olur (Greenwod and Earnshaw 1976).

2.2.2. Aromatikliğin Schiff Bazlarına Etkisi

Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici süstitüentler taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür ($-\text{NO}_2$ gibi gruplar). Azot üzerindeki ortaklanmamış elektron halkaya doğru kaymaktadır (Aydın 2006).

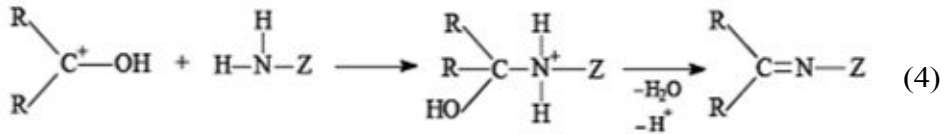
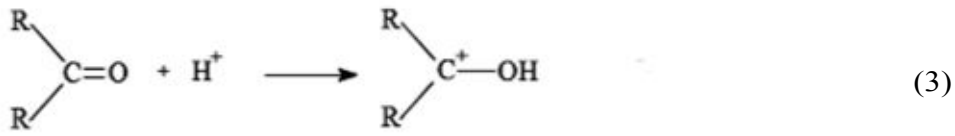


Aynı şey aromatik aldehitlerle olursa reaksiyon hızı yükselir. Aromatik aldehitler ve ketonlar oldukça kararlı azometin bağı teşkil edebilirler (Yu *et al.* 2006).

Aromatik aminler halkaya elektron veren gruplar olduğundan ($-\text{OH}^-$ gibi) reaksiyon hızı artar.

2.2.3. pH'nin Etkisi

Kondenzasyon reaksiyonları katılma-ayırılma mekanizması üzerinden yürüdüğünden azometin bileşiklerinin meydana gelmesi ortamın pH' si ile yakından ilgilidir. Reaksiyonun pH' ye bağlılığını gösteren basamaklar aşağıda gösterilmiştir (Reaksiyon 3-5)



Yukarıdaki reaksiyonlardan da görüldüğü H^+ önemli bir rol oynamaktadır; ancak aşırısından kaçınmak gerektiği (4) numaralı reaksiyonda görülmektedir. Çünkü nükleofile protonun katılmasıyla etkin olmayan bir amonyum iyonu oluşur. Böyle olursa azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftini kaybeder ve ortaklanmamış elektron çifti olmadığı için azot karbonil karbonuna bağlanamaz. Bu grup nükleofilik özellik göstermez.

Bu tür durumlarda iyi sonuç alabilmek ancak zayıf asitlerle olur. Çünkü zayıf asitlerle reaksiyonda karbokatyon oluşur ve oluşan karbonil grubunun elektrofıl gücü artar (pH=3-4'de çalışmalıdır).

2.3. Kaynak Araştırması

İlk kez 1864'te H. Schiff tarafından primer aminlerle karbonil bileşiklerinin kondenzasyonundan elde edilen ve o zamandan beri Schiff bazları (iminler) adı ile bilinen azometin bileşiklerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması ile ilgili çalışmalara 1940'lı yıllarda başlamıştır. Bu çalışmalardan bazıları şunlardır; Heterosiklik bileşikler, özellikle heterosiklik tiyosemikarbazitler ve onların metal kompleksleri, anti-tümör, fungisidal, bakterisidal ve antiviral aktivite gibi özellikler gösterir. Bunlar potansiyel tedavi yöntemlerinde kullanımı için üzerinde çokça çalışılan bileşiklerdir. Metal komplekslerinin ve bunların ligandlarının azalan veya artan biyolojik aktiviteleri Cu(II) ve Zn(II) metalleri için bulunmuştur (Jian *et al.* 2006).

Abu Zuhri ve arkadaşları salisilaldehit-2-piridilhidrazonun polarografik davranışını %40 etanol içeren ortamda Britton-Robinson (BR) tamponunda doğru akım (DC) ve diferansiyel puls polarografisi (DPP) tekniklerini kullanarak incelemişlerdir. pH>7,50 ise iki elektrona karşılık gelen tek bir tersinmez dalga gözlemişlerdir. Sınır akımına ve yarı dalga potansiyeline pH'nın etkisini inceleyerek kinetik parametreleri hesaplamışlardır (Abu Zuhri *et al.* 1988).

Qi-Long ve Gang estazolam'ın elektrokimyasal davranışlarını değişik tamponlarda incelemişler, NH₃/NH₄Cl tamponunun en uygun sistem olduğuna karar vererek pH=9,20' de çalışmışlardır. Polarografi ile iki elektrona karşılık gelen bir indirgenme dalgası gözlemişlerdir. İndirgenme dalgasının tersinmez olduğunu ve adsorpsiyon özelliği gösterdiğini, pik akımının derişimi ile değişiminin doğrusal olduğunu kaydetmiştir. Diğer triazolobenzodiapinler gibi bir elektroaktif grubu olan estazolam'ın indirgenmesi azometin grubunun indirgenmesine benzemektedir (Qi-Long ve Gang 1990).

Sridevi ve arkadaşları nitrofurantoin'in elektrokimyasal davranışlarını DC polarografi, DV ve DPP ile, pH 2 ile 12 arasında incelemiştir. Bu tekniklerle transfer katsayısı, difüzyon katsayısı ve heterojen reaksiyonun hız sabiti gibi kinetik parametrelerin değerlerini hesaplamışlardır. pH 2 ile 4 arasında dört dalga gözlenmiştir. pH 6 ile 8 arasında iki dalga, pH=10' da ise tek dalga gözlenmiştir. pH > 10' da alınan DV voltamogramlarında ters taramada bir anodik pik gözlenmiştir. İkinci taramada

gözlenen katodik pik, birincide gözlenene göre daha pozitif potansiyelde bulunmuştur. Bütün çalışmalarda BR tamponu destek elektrolit olarak kullanılmıştır (Sridevi and Reddy 1991).

Madhara ve arkadaşları salisiliden-2-hidroksianilin, asetofenoniden-2-hidroksianilin, 4-hidroksiasetofenoniden-2-hidroksianilin ve 4-hidroksiasetofenoniden-2-hidroksi-5-kloranilin tipi Schiff bazlarının asılı civa damlayan elektrot (HMDE) yüzeyinde elektrokimyasal olarak indirgenmelerini DV, CA ve CC teknikleri yardımıyla farklı pH ortamlarında ve %100 dimetilformamit (DMF) ortamında gerçekleştirmiştir. Kinetik parametreler hesaplanmış ve indirgenme reaksiyonunu için mekanizma da önerilmiştir. Buna göre, asidik ortamlarda (pH=3,50 ve pH=5,20) protonlanmış türün ve bazik ortamda ise (pH=8) nötral türün $2e^-$ ve $2H^+$ olarak amine indirgendiği ve DMF ortamında $2e^-$ olarak dianyon radikalın meydana geldiği ileri sürülmüştür (Madhara *et al.* 1992).

Diğer bir çalışmada Gil ve arkadaşları (1993) 8-kloroteofilin'in elektrokimyasal davranışlarını civa damla elektrotu ile DV ve damlayan civa elektrotu ile DPP yöntemleriyle %50 metanol ortamında incelemişlerdir. Asidik ortamda (1 M $HClO_4$) DV ile tersinmez bir indirgenme dalgası gözlemişlerdir. Bütün çalışmalarda BR tamponu destek elektrolit olarak kullanılmıştır.

Menek ve arkadaşları (2001) 2-(5-bromo-2-piridilazo)5-dietilamino)fenol bakır (II) kompleksinin spektrofotometrik ve voltametrik davranışlarını sulu ortamda incelemişlerdir. Çalışılan maddelerin kararlılık sabitleri spektroskopik olarak incelenmiştir. Elektrokimyasal davranışları ise doğrusal akım polarografisi (DCP) ve kare dalga voltametri (SWV) teknikleri ile asetik asit asetat tamponunda incelenmiştir. Ayrıca nitritin katalitik etkisi 5-Br-PADAP bakır (II) kompleks üzerinde oda sıcaklığında incelenmiştir. Azo boyar maddesinin ve $Cu(II)$ kompleksinin asidik ortamda $4e^- 4H^+$ karşılık gelecek şekilde tersinmez iki indirgenme piki gözlenmiştir.

Solak ve arkadaşları tarafından bir makrosiklik diimin taç eter olan (O-en-N-tn)'nin elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. $-C=N-$ grubunun indirgenmesi sulu etanol içinde DPP, DV, CC, CA teknikleriyle çalışılmıştır. Elektrot reaksiyonu için bir mekanizma önerilmiştir. Difüzyon katsayısı, heterojen hız sabitleri ve elektrot

reaksiyonunun yük transfer katsayısı CA ile belirlenmiştir. O-en-N-tin molekülünün adsorpsiyon özellikleri civa elektrotta çalışılmış ve adsorbe olan madde miktarı 10^{-12} mol cm^{-3} olarak bulunmuştur (Solak vd 1996).

Isse ve arkadaşları salisiliden anilin Schiff bazının DMF ortamında elektrokimyasal indirgenme mekanizmasını DV, bulk elektroliz (BE) ve kulometri teknikleriyle incelemiştir. HPLC, IR, $^1\text{H-NMR}$ ve X-ışınları ile yapısı belirlenen temel indirgenme ürününün, iki diastereoizomerik formda bulunan ve substratın konjuge bazı ile beraber bir anyonik dimer olduğunu belirtmişlerdir. Burada incelenen Schiff bazlarına benzer şekilde orto- pozisyonunda $-\text{OH}^-$ bulunduran Schiff bazının indirgenme reaksiyonunun dimerleşme oluşumu şeklinde gerçekleştiğini deneysel olarak ispatlanmıştır (Isse *et al* 1997).

Bir diğer çalışmada, ONNO ($-\text{O-N=N-O}-$ tipi bağlanma) tipindeki Schiff bazlarının Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır (Freire *et al.* 1998, Samide *et al.* 1998, Rahmouni *et al.* 1999). ONNO tipindeki Schiff bazlarının Ni(II) komplekslerinin elektrokimyasal özellikleri de çalışılmıştır (Santos *et al.* 2000, Azevedo *et al.* 2002). Ayrıca ON tipindeki Schiff bazlarının Ni(II), Cu(II) komplekslerinin elektrokimyasal davranışları da incelenmiştir (Boas *et al.* 2001, Fernandez *et al.* 2002).

Robson tipi makrosiklik Schiff bazlarının Cu(II) binükleer kompleksleri Damlayan Civa Elektrot (DME), Au ve amalgam elektrotlar üzerinde sulu ortamda dönüşümlü voltametri ve polarografik metotlarla incelenmiştir. $[\text{Cu}_2\text{L}]\text{Cl}_2$ komplekslerinin özellikle camısı karbon (GC) elektrotta kuvvetle adsorbe olduğu ve indirgenmesinin zor olduğu belirtilmiştir. İndirgenme reaksiyonunun 4 e^- 'na karşılık geldiği Cu^0 ve serbest Schiff bazı oluşumu preparatif elektroliz sonucunda bulunmuştur (Roznyatovskaya *et al.* 2004).

Azo ve azometin grubu içeren Schiff bazlarının farklı derişimlerde ve farklı pH' larda dönüşümlü voltametrileri alınmıştır. pH artıkça anodik ve katodik pikin birbirinden uzaklaştığı görülmüş, pH=4,50 iken anodik ve katodik piklerin potansiyelleri neredeyse eşit olmuştur. Azometin grubun indirgenme potansiyelinin azo grubuna göre daha negatif potansiyelde olduğu saptanmıştır (Çakır vd 2005).

Bazı benziliden anilin ve sübstitüe benziliden anilin Schiff bazlarının elektrokimyasal indirgenmesini GC elektrotta ve DV tekniği ile farklı pH' lara sahip ortamlarda incelemişlerdir. -C=N- grubunun indirgenmesine ait tek bir tersinmez dalga gözlenmiş ve tarama hızı ile elektroaktif madde ve asit derişiminin etkisi değerdendirilmiştir. Elektrot reaksiyonunun difüzyon kontrollü ve adsorpsiyon etkileriyle tersinmez olduğu belirtilmiştir. Katyonik bir surfaktan kullanıldığında indirgenme reaksiyonunun engellendiğı gözlenmiştir. Bu surfaktanın, derişiminin ve sıcaklığın pik potansiyeli, pik akımı, difüzyon katsayısı ve heterojen hız sabiti ile termodinamik parametrelere etkisi tartışılmıştır. Potansiyel kontrollü elektroliz sonucunda elde edilen ürünler tanımlanmıştır (Murali *et al.* 2002).

Son yıllarda Schiff bazların metal kompleksleri kimyasında önemli gelişmeler olmuştur. Schiff bazı kompleksleri, birçok reaksiyon için katalizör görevi görür. Biyolojik işlemler ve biyomoleküllerin yapılarının aydınlatılmasında biyolojik model olarak kullanılmıştır. Üstelik bunların metal kompleksleri ile artan bir aktivite gösteren ilaçların yapımında kullanıldığını bilinmektedir. Bunların DNA ile etkileştikleri bulunmuştur. Birçok Schiff bazı kompleksinin tümör büyümesini azalttığı rapor edilmiştir (Wang *et al.* 2006).

N-(2-hidroksibenzil)-glisinamit (Hsglym) nin Cu(II) kompleksleri ilginç manyetik özelliklere sahip olduğu gözlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda güçlü antiferromanyetik özellik gösterdiği de rapor edilmiştir (Pandeya *et al.* 1999).

Pandeya ve arkadaşları (1999) isat'ın türevlerinin Schiff bazlarını sentezlediğı bir çalışmada bunların agar dilution metodunu kullanarak antifungal ve antibakterial aktivite gösterdiklerini rapor etmişlerdir.

Kobalt (II) Schiff bazı kompleksleri yükseltgenme reaksiyonları için enantiyoselektif ve asimetrik katalizör olarak kullanılmıştır. Biyoorganik kimya alanında Schiff bazı komplekslerinin antiviral, antibakteriyel, antitümör etkilerinin fazla olması onları önemli kılmaktadır (Aydın, 2006).

Azot ve kükürt içeren heterosiklik bileşikler biyolojik aktivite gösteren metal komplekslerin sentezinde önemli bir yere sahiptir. Sulfo ilaçlarının biyolojik aktivitesi bu ligandların türevlerinden sentezlendiğı için uzun zamandan beri bilinmektedir. Sulfo

ilaçları ile aldehit, keton ve bunların türevlerinden oluşan kondenzasyon ürünleri çok iyi biyolojik etkinlik gösterirler. Üstelik kompleks oluşturma özelliği oldukça iyidir. Bu ilaçların etkinliği metal iyonları kompleks oluşturdıklarında daha da arttığı belirtilmektedir (Mohamed and Sharaby. 2007).

Schiff Bazları ve metal komplekslerinin çeşitli nicel ve nitel tayinlerde, radyoaktif maddelerin zenginleştirilmesinde, ilaç sanayii, boya ve plastik endüstrisinde kullanımının yaygınlaşması, biyokimyasal etkinlikleri yüzünden büyük ilgi çekmesi ve özellikle son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek pek çok Schiff bazının sentezlenmesi bu maddelerle ilgili çalışmaların öneminin daha da artırmıştır (Şahin 2007).

Uçar ve arkadaşlarının (2004) 1- $\{[(4\text{-halofenil})\text{imino}]\text{metil}\}$ -2-naftol'un susuz ortamda grafit elektrotta dönüşümlü voltametri, kronoamperometri, sabit potansiyel kulometrisi ve preparatif sabit-potansiyel elektroliz teknikleri kullanılarak elektrokimyasal indirgenmesi çalışılmıştır. Grafit elektrot üzerindeki indirgenmenin tersinmez ve elektrokimyasal-kimyasal (EC) mekanizma ile gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Difüzyon katsayısı ve transfer edilen elektron sayısı kronoamperometrik metotla Cottrell eğimi ve ultra mikro Pt disk elektrotla yapılan deney sonucu bulunan sınır akımı değeri kullanılarak hesaplanmıştır. Bileşikler sabit-potansiyel preparatif elektroliz yapılarak yapısı ve elektroliz ürünleri saflaştırılarak spektroskopik metotlarla açıklanmıştır. Bu bulgulara dayanarak elektro-indirgenme mekanizması önerilmiştir.

Polat ve arkadaşları tarafından (2004) susuz ortamda 1- $\{[(3\text{-halofenil})\text{imino}]\text{metil}\}$ -2-naftol bileşiklerinin grafit elektrot üzerinde elektrokimyasal indirgenmesini incelenmiştir. Çalışılan bütün bileşikler, hacimsel olarak 1:4 oranında tetrahidrofuran (THF) ve metanol karışımında çözülmüştür. NaClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) destek elektrolit olarak kullanılmıştır. DV, CA, BE ve sabit potansiyelli preparatif elektroliz teknikleri kullanılmıştır. Grafit elektrot üzerindeki dönüşümlü voltametri verileri indirgenme reaksiyonunun tersinmez ve EC mekanizmasına göre gerçekleştiğini bulunmuştur. Difüzyon katsayısı ve transfer edilen elektron sayısı CA yönteminden elde edilen Cottrell eğimi ve ultramikro Pt disk elektrotla bulunan sınır akımı kullanılarak bulunmuştur. Aktarılan elektron sayısı aynı zamanda bulk elektroliz ile de hesaplanmıştır. Elektro-indirgenme ürünleri sabit potansiyelli preparatif elektroliz

tekniki kullanılarak miligram seviyesinde belirlenmiştir. Bu ürünler saflaştırılmış ve spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Bu bulgulara dayanarak elektro-indirgenme mekanizması önerilmiştir.

Bu konuda yapılan diğeri bir çalışmada Uçar ve arkadaşları (2002) 2'-halojen -N,N-dimetil-4-aminoazobenzen türevlerinin elektrokimyasal davranışlarını etanol su ortamında çeşitli polarografik ve voltametrik metotlar kullanarak elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. Bu türevlerin pik potansiyellerinin pH'ın artışı ile negatif değerlere kaydığı gözlenmiştir. Su-etanol karışımlarında pH > 4'de azo bağının indirgenmesinin iki elektrona karşılık gelen, pH < 4' de yapılan deneylerde ise dört elektrona karşılık gelen bir indirgenme reaksiyonunun gerçekleştiği bulunmuştur. Standart hız sabitlerinin hesaplanmasında Laviron tekniğini (Laviron 1979) adsorpsiyonu dikkate alarak ve Nicholson tekniğini (Nicholson 1965) adsorpsiyonu dikkate almadan hesaplamışlardır. Difüzyon katsayısını dönüşümlü voltametri verilerinden faydalanarak Garrido metoduna (Garrido 1992) göre hesaplamışlardır. CC yöntemini kullanarak adsorbe olan madde miktarını ve aktarılan elektron sayısını bulmuşlardır. Ayrıca elektrot reaksiyon mekanizması da önerilmiştir. Bu bileşiklerin DPP ve DV teknikleri ile 1×10^{-5} M ve 1×10^{-7} M konsantrasyon aralığında kantitatif olarak tayin edilebileceği bulunmuştur.

Hao ve arkadaşları tarafından 2009 yılında yapılan bir çalışmada moleküler sensör, magnetik ve optik malzeme ve homojen katalizör gibi uygulama alanlarında kullanılan ferrosen ve triazosüstitüe Schiff bazlarının yapıları incelenmiş ve DV çalışmaları yapılmıştır. DV çalışmaları asetonitril (ACN) ortamında gerçekleştirilmiştir.

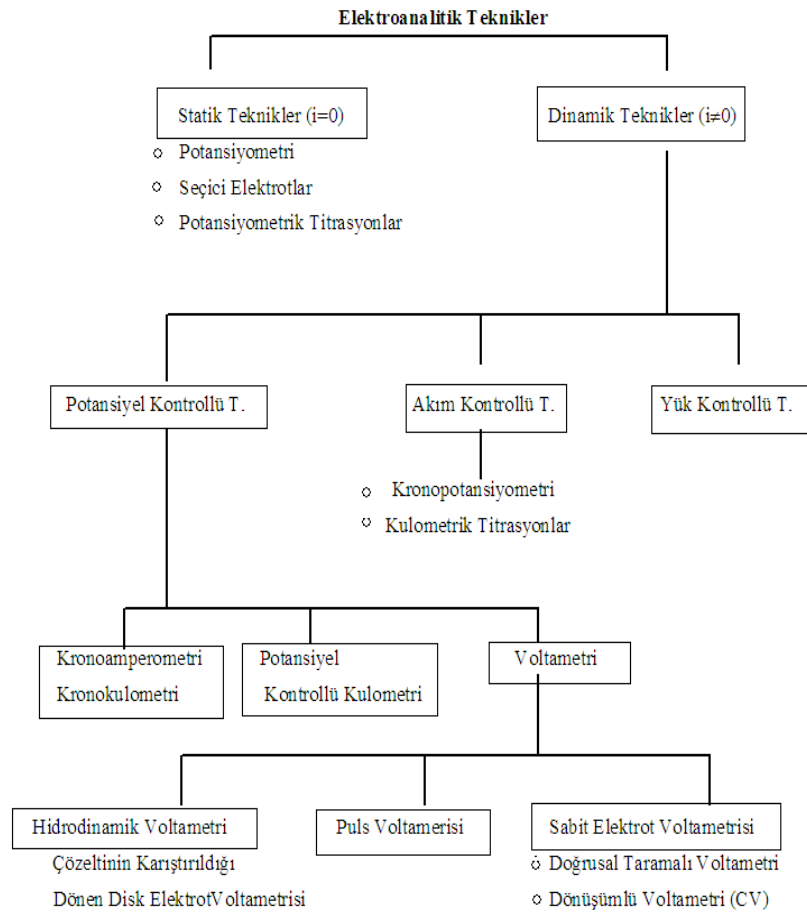
2.4. Elektrokimyasal Yöntemler ve Sınıflandırılması

Elektroanalitik yöntemlerin birinci derecede ayrıcalığı, hızlı ve tekrar edilebilir olmasıdır.

Elektroanalitik kimya, analit çözeltisi bir elektrokimyasal hücrenin parçası olduğunda, çözeltinin elektrokimyasal özelliklerine dayanan bir grup nitel analitik yöntemi kapsar. Elektrokimyasal yöntemler, elektrot-çözelti sistemine bir elektriksel etki yapılarak sistemin verdiği yanıtın ölçülmesi temeline dayanmaktadır. Daha çok akım olarak ortaya çıkan bu yanıt, sistemin özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Bir

elektrokimyasal yöntemin adına bakılarak sistemin verdiği yanıtın türü ve elektriksel etkisi tam olarak anlaşılmayabilir. Hemen hemen bütün elektrokimyasal tekniklerde potansiyel, akım ve zaman değişkenleri bulunur ve yöntemin adında bu parametrelere yer verilir. Örneğin; voltametri, CC, CA gibi adlandırmalarda sırasıyla potansiyel-akım, zaman-yük ve zaman-akım değişkenlerinden kullanılacak yöntem hakkında kabaca bilgi verebilir (Yılmaz 2012).

Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılmasında kullanılan çok çeşitli yöntemler vardır. En yaygın sınıflandırma Şekil 2. 1.' de şema halinde verilmiştir (Yılmaz 2012). Şekilden de görüldüğü gibi elektroanalitik yöntemler genelde, net akımın sıfır olduğu denge durumundaki durağan yöntemler ve denge durumundan uzakta net akımın gözlemlendiği dinamik yöntemler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Yöntemlerin büyük bir kısmı potansiyel kontrollü veya akım kontrollüdür. Potansiyel ve akımın kontrol edildiği yöntemlerde bu değişkenler büyük genlikli veya küçük genlikli olarak uygulanır.



Şekil 2.1 Elektrokimyasal Tekniklerin Sınıflandırılması

Büyük genlikli yöntemlerin kullanımı diğer yöntemlere göre daha yaygındır. Bir voltametrik yöntemde çalışma elektrodu eğer damlayan civa ise bu yöntem polarografi adını almaktadır. Eğer asılı duran civa damlası veya bir katı elektrot kullanılırsa bu yönteme sabit elektrot voltametrisi denir.

Dönüşümlü voltametride asılı duran civa elektrodu veya başka bir katı elektroda uygulanan potansiyel kontrol edilmekte ve hücreden küçük bir akım geçmektedir. Bu nedenle DV, bir potansiyel kontrollü sabit elektrot voltametri yöntemidir.

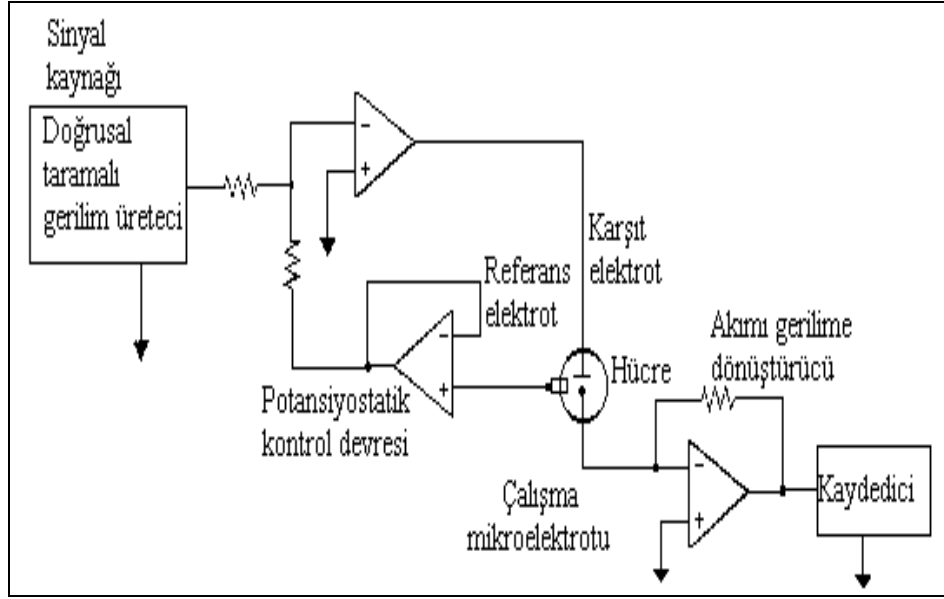
Akım kontrol edildiği için kronopotansiyometri yöntemi akım kontrollü elektroanalitik yöntemler grubuna girmektedir. İyon seçici elektrotların kullanıldığı yöntemler akımın sıfır olduğu durağan elektroanalitik yöntemlerdir. Dinamik yöntemler grubunda yer alan elektroanalitik yöntemler; elektrot reaksiyonlarının mekanizmalarının belirlenmesinde, kinetiklerinin incelenmesinde ve maddelerin miktar tayinlerinin yapılmasında kullanılmaktadır (Yılmaz 2008).

2.5 Voltametrik Yöntemler

Voltametride deneyler üçlü elektrot sisteminde gerçekleştirilmektedir. Üç elektrottan birisi zamanla potansiyeli değiştirilen indikatör elektrot veya çalışma elektrotudur. Voltametride indikatör elektrot olarak, civa, platin, altın, paladyum, karbon (grafit, karbon pasta, camısı karbon) yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrot sistemindeki ikinci elektrot, potansiyeli deney süresince sabit kalan referans elektrotudur. Referans elektrot, genellikle sulu ortamlarda Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrottur. Elektrot sistemindeki üçüncü elektrot ise karşıt veya yardımcı elektrottur. Karşıt elektrot olarak ise genellikle Pt tel kullanılır (Yılmaz 2008).

Voltametri, bir indikatör veya çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanarak, analit hakkında bilgi edinilen, elektrot potansiyelinin değiştirilmesi ile elektrolitik hücreden geçen akımın değişmesine dayanan elektroanalitik yöntemlerin genel adıdır. Voltametri, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme-indirgenme olaylarının, yüzeylerdeki adsorpsiyon olaylarının ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarının temel çalışmalarını kapsayan ve çok başvurulan duyarlı ve güvenilir bir yöntem durumuna gelmiştir (Daldal 2010).

Voltametrizde, bir mikro elektrot ya da çalışma elektrodu içeren elektrokimyasal hücreye değiştirilebilir bir potansiyel uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali yöntemin dayandığı karakteristik bir akım cevabı oluşturur. Klasik voltametrik uyarma sinyali, hücreye uygulanan doğru akım potansiyelinin zamanın bir fonksiyonu olarak doğrusal olarak arttığı doğrusal bir taramadır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Doğrusal taramalı voltametrik ölçümler yapmak için kullanılan bir cihazın bileşenleri.

Voltametrizde akım, çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucunda oluşur. İndirgenmeden dolayı oluşan akıma *katodik akım*, yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma ise *anodik akım* adı verilir. Geleneksel olarak, katodik akımlar daima pozitif, anodik akımlar ise negatif işaretlerle gösterilir. Belli bir potansiyelden sonra akımın sabit kaldığı bir plato bölgesine ulaşılır. Bu akıma *sınır akımı*, i_l adı verilir. Elektrot üzerinde henüz reaksiyon olmadığı zaman küçük de olsa bir akım gözlenir. Bu akıma *artık akım* denir. Sınır akımı ile artık akım arasındaki yükseklik dalga yüksekliğidir. Dalga yüksekliği, elektroaktif maddenin derişimi ile doğrusal olarak artar.

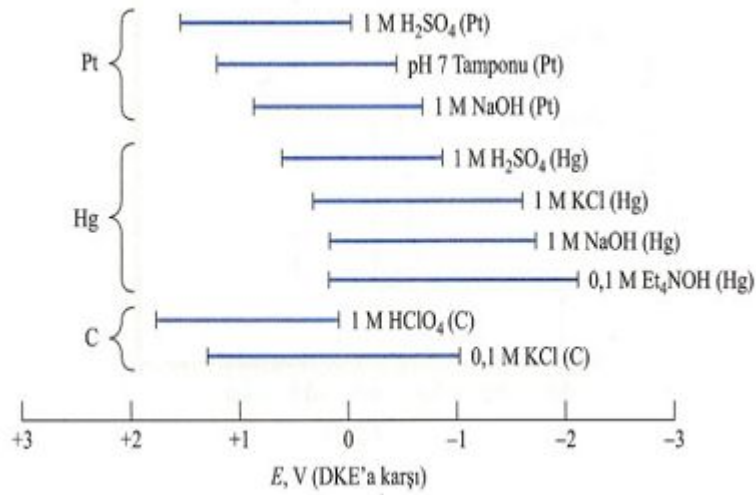
Sınır akımı, analitin kütle aktarım işlemiyle elektrot yüzeyine taşınma hızındaki sınırlamadan kaynaklanır. Sınır akımları genellikle analitin derişimi ile doğru orantılıdır.

Şekil 2.2’de görünen cihazın bileşenlerinden biri olan hücre, analiti ve destek elektrolit adı verilen reaktif olmayan elektrolitin aşırısını da içeren bir çözeltiye daldırılmış üçlü elektrottan yapılmıştır. Üç elektrottan biri, daha öncede bahsedildiği üzere zamanla potansiyeli doğrusal olarak değişen mikro elektrot veya çalışma elektrotudu, bir diğeri referans elektrodu ve karşıt elektrottur.

Bir voltametrik çalışmada analit (indirgenen veya yükseltgenen madde) bir elektrot yüzeyine üç şekilde taşınır; iyonik göç, karıştırma (konveksiyon) ve elektrot yüzeyindeki sıvı filmi ile ana çözelti arasındaki derişim farkından kaynaklanan difüzyondur.

İyonik göç, voltametride elde edilen sonuçların açıklanmasını güçleştirir, bu nedenle onun etkisini ihmal edilecek ölçüde küçültölmeye çalışılır. Bunun için elektroliz çözeltisi içine *destek elektrolit* adı verilen elektrot reaksiyonlarına girmeyen ve onları engellemeyen elektrolitten aşırı miktarda eklenir. Ortamın iletkenliği ve elektroaktif maddenin elektrot yüzeyine sadece difüzyonla aktarımını sağlamak için çoğu kez, yükseltgenme veya indirgenmesi güç olan alkali metal tuzları veya $(Et_4N)^+(BF_4)^-$, $(n-Bu)_4N^+BF_4^-$, $(n-Bu)_4N^+PF_6^-$ gibi anyonu ve katyonu kararlı iyonik bileşikler ya da KCl, NaCl, KNO_3 , $NaNO_3$ gibi anorganik tuzlar, asitler veya bazlar destek elektrolit olarak kullanılır. Çözeltide bulunan bütün iyonlar elektriği taşıdıkları için, destek elektrolitine oranla indirgenen veya yükseltgenen iyonun katkısı ihmal edilir ve reaksiyon veren iyonun göçü ihmal edilmiş olur (Daldal 2010).

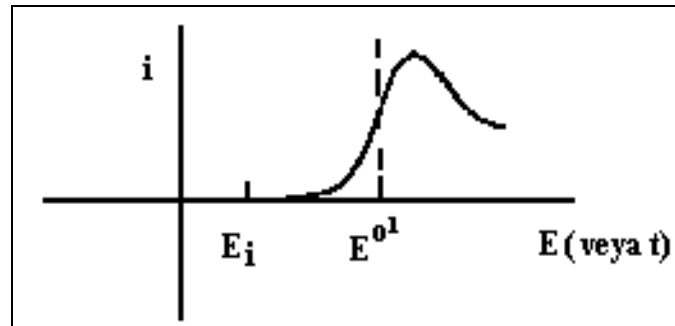
Şekil 2.3’de üçlü elektrot sistemlerinde sıklıkla kullanılan çeşitli destek elektrolitler ve bu destek elektrolitlerin çalışıldığı potansiyel pencereleri verilmiştir (Bard and Faulkner 2001).



Şekil 2.3 Üç tip elektrot için çeşitli destek elektrolitlerin potansiyel aralıkları

2.5.1 Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV)

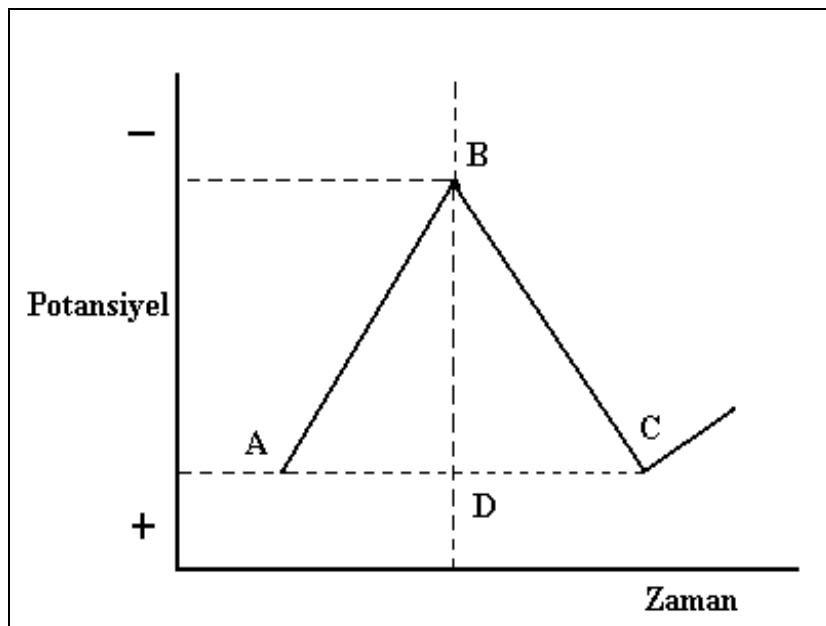
Bu yöntemde, potansiyelin zamana göre doğrusal değişimi ve i - E eğrisi kaydedilir. Bu yöntem için doğrusal potansiyel tarama kronoamperometrisi denirse de genellikle doğrusal tarama voltametri (LSV) olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 2.4 Doğrusal taramalı voltametri ile elde edilen i - E eğrisi.

Şekil 2.4'de tipik bir LSV eğrisi gösterilmiştir (Bard 2001). Elektrot potansiyeli E^o 'dan itibaren indirgenme başlar ve akım sürekli geçer. Potansiyel daha negatife gittikçe indirgenen maddenin yüzey derişimi düşer, akım artar. Potansiyel E^{o1} potansiyelini geçince yüzey derişimi yaklaşık sıfır olur, indirgenen maddenin yüzeye olan kütle transferi maksimuma çıkar. Daha sonra azalma etkileri ortaya çıkmaya başlayınca bu hız tekrar inmeye başlar. Bunun sonucunda da Şekil 2.4'de gösterildiği gibi pik oluşur (Daldal 2010).

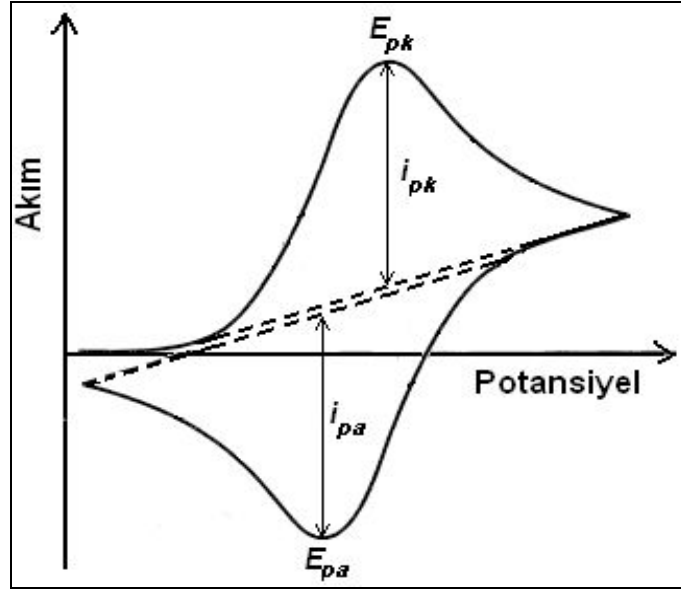
Dönüşümlü voltametri, karıştırılmayan bir çözeltideki, küçük bir durgun elektrodun akım yanıtının, Şekil 2.5’de gösterildiği gibi üçgen dalga şekilli potansiyel ile uyarılarak ölçülmesi esasına dayanır. Dönüşümlü voltametri sonuçlarının geçerliliği, geniş bir potansiyel aralığında indirgenme-yükseltgenme olaylarının hızlı bir şekilde gözlenebilmesine dayanır. Potansiyelin zamanla değişme hızına *tarama hızı* (v) adı verilir. Potansiyel değeri E_1 ve E_2 ’ye ulaştıktan sonra, aynı tarama hızıyla, ilk tarama yönüne göre ters yönde tarama yapılarak başlangıç potansiyeline dönülür. Ters taramada potansiyel E_1 ’de sonuçlanabileceği gibi, farklı bir E_3 potansiyeline de götürülebilir. İleri tarama esnasında oluşan ürün, ters taramada ilk haline dönüştürülebilir. İleri taramada indirgenme olmuşsa, ters taramada yükseltgenme meydana gelir (Şekil 2.6) (Bard and Faulkner 2001).


$$E_K = E_A$$

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_i + \mathbf{v} \, t$$

$E_i \rightarrow$ başlangıç potansiyeli

$v \rightarrow$ potansiyel tarama hızı



Şekil 2.6 Tam tersinir bir elektrokimyasal sistemde alınan dönüşümlü voltamogram için pik akımları ve pik potansiyelleri

Elektrokimyasal sistemde, kütle aktarımının yalnızca difüzyonla gerçekleştiği düşünülürse (olayın difüzyon kontrollü olması, DV yönteminde en çok tercih edilen durumdur), “O” ve “R” türleri için, Fick yasaları geçerlidir. Böyle koşullarda, pik akımı (I_p), Randles-Sevcik eşitliği ile verilir (Eşitlik 2.1 ve Eşitlik 2.2).

$$I_p = 0,4463 nF (nFRT)^{1/2} C_o^\infty D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.1)$$

Bu eşitlik, 25 °C için aşağıdaki şekle dönüşür:

$$I_p = -(2,69 \times 10^5) n^3 A C_o D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.2)$$

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

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

2.5.2.1 Tersinir Reaksiyonlar

Başlangıçta aşağıda gösterildiği gibi ortamda yalnızca O maddesinin bulunduğu bir



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

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

2.5.2.2 Tersinmez Reaksiyonlar

Tersinmez bir reaksiyonda, tarama hızı düşük iken elektron aktarım hızı yüksek olduğunda sistem tersinir gibi görünebilir. Tarama hızı arttıkça anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşmasıyla, ΔE_p değerinin büyümesi tersinmez sistemin bir göstergesi olarak düşünülebilir. Tamamen tersinmez bir sistemde anodik pik gözlenmez. Elektron aktarım basamağını takip eden çok hızlı bir kimyasal reaksiyon

varlığında aynı durum söz konusudur. Oluşan ürün, hızlı bir şekilde başka bir maddeye dönüştüğünde geri taramada anodik pik gözlenmez.

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

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

2.5.2.3 Yarı Tersinir Reaksiyonlar

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

Yarı tersinir bir elektrokimyasal sistem için ölçütler:

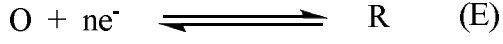
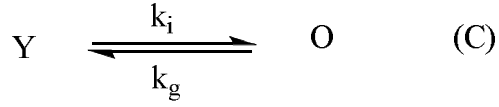
- $I_p, v^{1/2}$ ile artar ancak doğrusal değildir,
- $I_a/I_p^k = 1$ dir. (Eğer $\alpha_c = \alpha_a = 0,5$ ise)
- $\Delta E_p > 59/n$ mV ve $\Delta E_p, v$ ile artar.
- E_p^k, v 'nin artması ile daha negatif değerlere kayar (Yılmaz, 2012)

2.5.2.4 Dönüşümlü Voltametri ile Elektrot Reaksiyon Mekanizmasının Belirlenmesi

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

2.5.2.5 CE Mekanizması

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



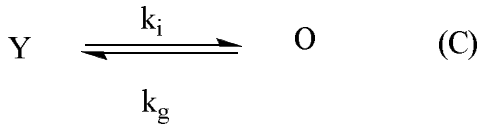
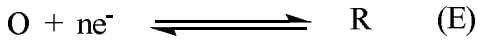
C basamağı çok yavaş ve E basamağı tersinir ise akım kinetik kontrollüdür ve DV’de pik gözlenmez.

Elektrot reaksiyonu CE’ye göre ilerliyor ise aşağıdaki ölçütleri sağlar.

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

2.5.2.6 EC Mekanizması

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

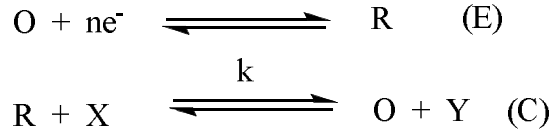


EC mekanizmasının ölçütleri aşağıdaki gibidir.

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

2.5.2.7 EC Mekanizması (Katalitik)

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

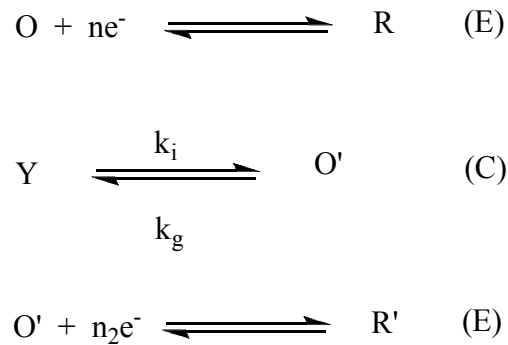


$I_p^k / v^{1/2}$ oranı $v^{1/2}$ 'nin azalmasıyla artar. Bu durum sadece $\text{EC}_{\text{katalitik}}$ mekanizmasında görülür ve ölçütleri aşağıdaki gibidir.

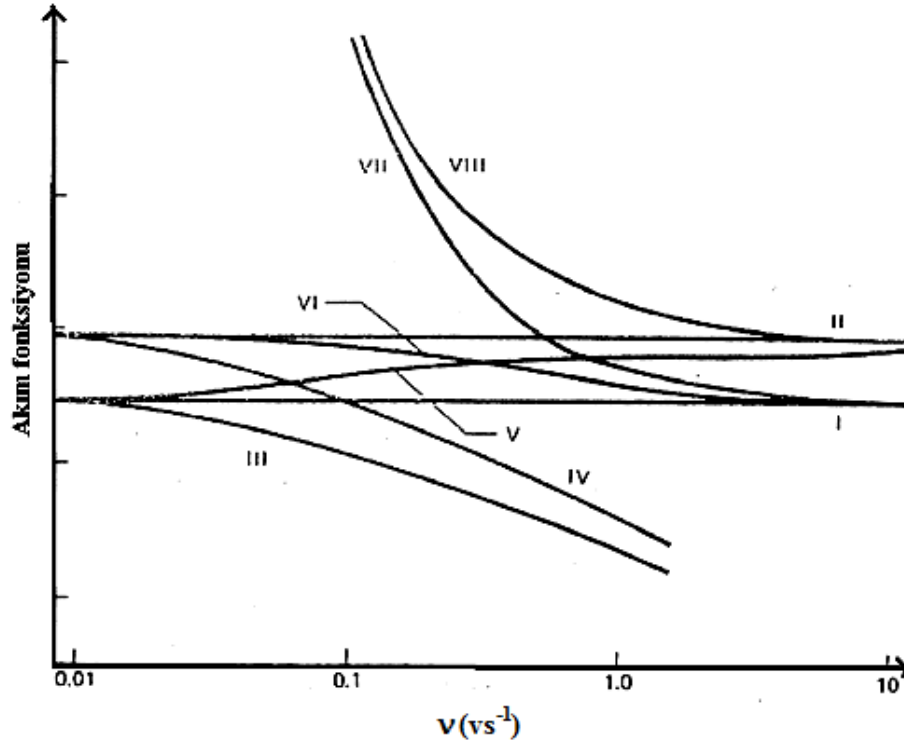
- $|I_p^k / v^{1/2}|$ oranı v arttıkça azalır.
- I_p^k , düşük tarama hızlarında sınır değere ulaşabilir.
- I_p^k değeri Randles-Sevcik eşitliğinden beklenenden daha büyüktür.
- $|I_p^a / I_p^k| < 1$ 'dir.

2.5.2.8 ECE Mekanizması

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



Elektrot yüzeyinde meydana gelen kimyasal ya da elektrokimyasal mekanizmaların aydınlatılmasında Nicholsan and Shain (1964) kriterlerinden yararlanılmaktadır. Nicholsan-Shain tarama hızı ve pik akımını kullanarak, elektrot reaksiyon mekanizmalarının belirlenmesini sağlayan bazı eğriler ortaya koymuştur (Şekil 2.7). Bu eğrilerin olası elektrokimyasal mekanizmaları Çizelge 2.1' de verilmiştir.



Şekil 2.7 Çeşitli elektrokimyasal mekanizmalar için akım fonksiyonunun, tarama hızıyla, v , değişimi.

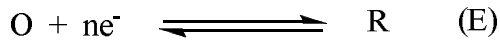
Çizelge 2.1 Nicholman-Shain tarafından belirlenen olası elektrokimyasal mekanizmalar.

I. Tersinir yük transferi (E)	$O + ne \rightleftharpoons R$
II. Tersinmez yük transferi (E _i)	$O + ne \xrightarrow{k} R$
III. Tersinir yük transferi öncesinde tersinir kimyasal reaksiyon	$Z \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} O$ $O + ne \rightleftharpoons R$
IV. Tersinmez yük transferi öncesinde tersinir kimyasal reaksiyon	$Z \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} O$ $O + ne \xrightarrow{k} R$
V. Tersinir yük transferi sonrasında tersinir kimyasal reaksiyon	$O + ne \rightleftharpoons R$ $Z \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} O$

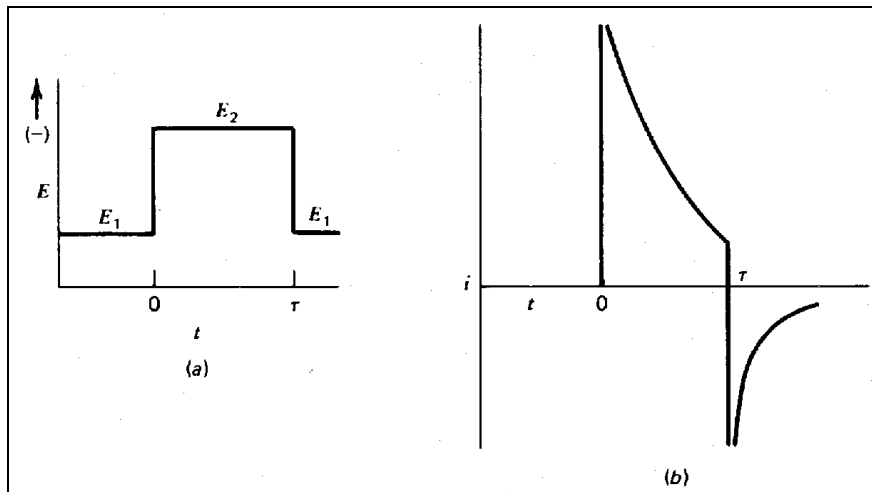
VI. Tersinir yük transferi sonrasında tersinmez kimyasal reaksiyon	$O + ne \rightleftharpoons R$ $Z \xrightarrow{k} O$
VII. Tersinir yük transferi sonrasında katalitik reaksiyon	$O + ne \rightleftharpoons R$ $R + Z \xrightarrow{k} O$
VIII. Tersinmez yük transferi sonrasında katalitik reaksiyon	$O + ne \xrightarrow{k} R$ $R + Z \xrightarrow{k} O$

2.5.3 Kronoamperometri

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



reaksiyonun olduğunu ve başlangıçta çözeltide yalnızca O maddesinin bulunduğu bir durum için; önce çalışma elektroduna herhangi bir indirgenmenin olmadığı E_1 potansiyeli uygulanır, sonra potansiyel aniden E_2 'ye değiştirilir. Kronoamperometride çözeltiye daldırılan çalışma elektrotuna uygulanan potansiyel–zaman grafiği Şekil 2.8'de gösterildiği gibidir.



Şekil 2.8 (a) Krono tekniklerinde elektroda uygulanan potansiyel profili
(b) Kronoamperometride oluşan akımın zamanla değişimi

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

$$I = \frac{nFAD_0^{1/2}C^0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (2.3)$$

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

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

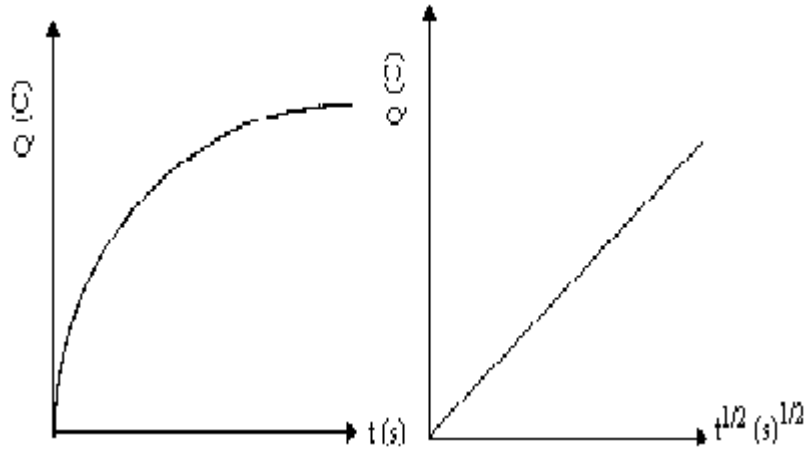
2.5.4 Kronokulometri (CC)

Kronokulometri de kronoamperometri gibi bir potansiyel basamak tekniğidir. Çalışma elektroduna uygulanan potansiyel-zaman grafiği kronoamperometride olduğu gibidir. Deney süresince oluşan akımın zamana karşı grafiğe geçirilmesiyle ve bu grafiğin elektronik olarak veya matematiksel yöntemle integralinin alınmasıyla toplam yük bulunur. Toplam yük zamana karşı grafiğe geçirilir. Eğer akım difüzyon kontrollü ise, Cottrell eşitliği ile ifade edilen akım-zaman ilişkisinin integrali alınırsa toplam yük ile zaman arasındaki ilişki için aşağıdaki eşitlik elde edilir (Eşitlik 2.4).

$$|Q| = \frac{2nFD_o^{1/2}C_o^\infty t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad (2.4)$$

Bu eşitlik yardımıyla çizilen Q-t ve Q-t^{1/2} grafikleri Şekil 2.9'da görülmektedir. Şekil 2.9'daki Q - t^{1/2} grafiğinin eğiminden elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayısı ve difüzyon katsayısı hesaplanabilir.

Akım, difüzyon ve kinetik akımlarının karışımı halinde ise katodik hız sabitinin büyük olduğu durumlarda, yani $k_f \gg k_b$ olması halinde Q-t^{1/2} grafiği yüksek t değerlerinde doğrusal olur ve Eşitlik 2.4'in integralinden ;



Şekil 2.9 Kronokulometride Q - t ve Q - t^{1/2} grafikleri

$$|Q| = \frac{4nFk_f}{\pi} C_o^\infty (t_L^{1/2} t^{1/2} - t_L) \quad (2.5)$$

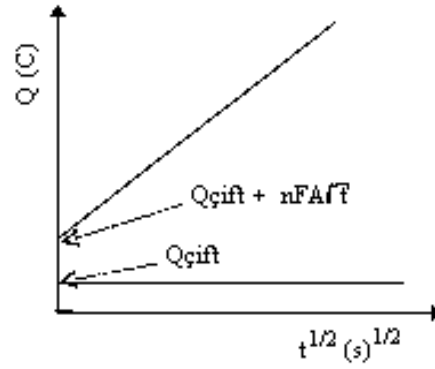
2.5 eşitliği elde edilir. Bu eşitlikten ve Şekil 2.9'dan görüleceği gibi Q-t^{1/2} grafiği doğrusaldır ve doğrunun t^{1/2} eksenini kestiği nokta t_L^{1/2}, ye eşittir. Buradan elde edilen t_L değeri doğrunun eğiminde yerine konularak k_f hesaplanabilir.

$$\text{Eğim} = \frac{4nAFk_f}{\pi} C_o^\infty t_L^{1/2} \text{ dir.} \quad (2.6)$$

Eğer elektrot yüzeyine elektroaktif madde adsorplanmış ise Eşitlik 2.3' e elektrot yüzeyine adsorbe olmuş madde ve çift tabakanın biriktirdiği yükler de ilave edilmelidir. Bu durumda toplam yük eşitliği aşağıdaki şekilde olur.

$$|Q| = \frac{2nFD^{1/2}C_o^\infty t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{\text{çift}} + nFA\Gamma_f \quad (2.7)$$

Bu eşitlikte Q_{çift} çift tabakada biriken yük miktarı, Γ ise elektrot yüzeyine adsorbe olmuş maddenin mol/cm³ olarak konsantrasyonudur. Bu durum önce ortamda elektroaktif madde yok iken yalnız elektrolitin kronokulometrik Q - t^{1/2} eğrisi çizilerek çift tabakanın yük miktarı bulunur. Daha sonra elektroaktif maddenin Q - t^{1/2} eğrisi çizilir. İki eğrinin Q eksenini t=0 anında kestiği noktadaki farkından elektroaktif maddenin elektrot yüzeyine adsorbe olan derişimi hesaplanır. Bu hesaplama yöntemi Şekil 2.10'de gösterilmiştir.



Şekil 2.10 Kronokulometri ile elektrot yüzeyine adsorbe olan bir maddenin derişiminin bulunması

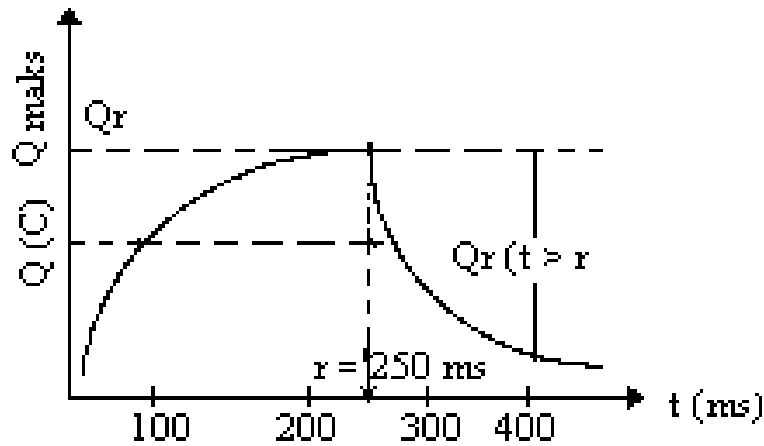
Elektrot yüzeyine ürün de adsorbe oluyorsa çift potansiyel kronokulometri yöntemine başvurulur. Bu yöntemde geri taramada yük;

$$Q_r = Q_{\text{çift}} + \frac{2nFAD^{1/2}}{\pi^{1/2}} C\phi + nFA\Gamma_r \pi^{1/2} \quad (2.8)$$

eşitliği ile ifade edilebilir. Eşitlik 2.8’de ;

$$Q_r = Q_{\text{maks}} - Q_t$$

$\phi = (\tau^{1/2} + (t - \tau^{1/2}) - t^{1/2})$, τ ileri tarama genişliği ve t ise toplam integrasyon zamanıdır. İleri ve geri taramada Q - $t^{1/2}$ grafiklerinin Q eksenini kestiği noktalar arasındaki fark $nFA(\Gamma_r - \Gamma_r)$ ’e eşittir. Çift potansiyel kronokulometride Q - t grafiği Şekil 2.11’de görülmektedir.



Şekil 2.11 Kronokulometride yükün zamana göre değişimi

Kronokulometri çalışmalarından elde edilen kesim noktaları aşağıdaki eşitlikte yerine konarak elektrot yüzeyinde adsorplanan madde miktarı hesaplanır (Eşitlik 2.9).

$$|Q_{dl}-Q_{t=0}| = nFA\Gamma \quad (2.9)$$

Burada

Q_{dl} , (çift tabaka yükü) $Q-t^{1/2}$ grafiklerinin kesim noktası;

$Q_{t=0}$, destek elektrolit çözeltisinin $Q-t^{1/2}$ grafiğinin kesim noktası;

n , aktarılan elektron sayısı;

F , Faraday sabiti, 96485 Ceq^{-1}

A , elektrot yüzeyinin alanı (GC mikroeletrot: $0,072 \text{ cm}^2$);

Γ , elektrot yüzeyinde adsorplanan madde miktarı

dır (Uçar 1998).

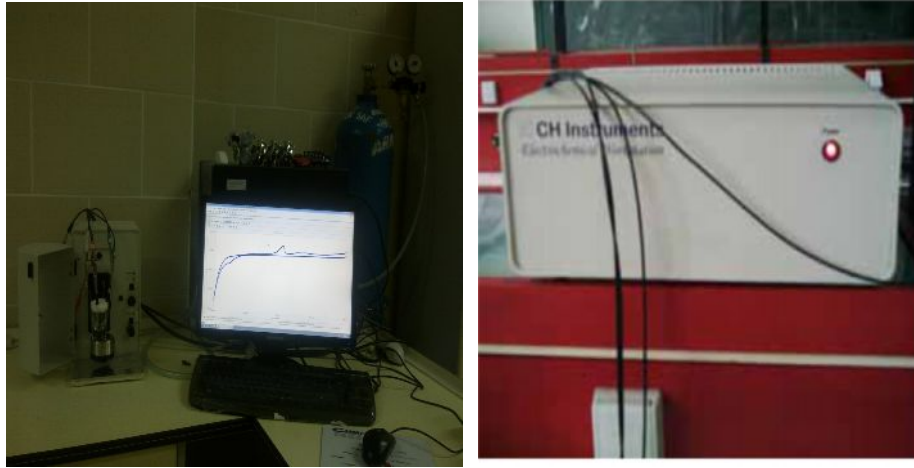
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Elektrokimyasal Ölçme Sistemi

Çalışılan ligand ve metal komplekslerinin elektrokimyasal davranışlarının incelendiği bu çalışmada, DV, CC, CA yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Bu amaçla Gamry Instruments marka, P750 model ve CHI marka 660B model elektrokimyasal analiz cihazları kullanıldı (Şekil 3.1). Her iki elektrokimyasal analiz cihazının ana ünitesine BAS C3 elektrot hücre standı (Şekil 3.2) bağlanarak deneyler bu hücrelerde gerçekleştirilmiştir. Uygulanan teknikleri otomatik olarak gerçekleştirmek ve bilgisayar kontrollü olan bu elektrokimyasal ölçme sistemlerinden elde edilen verileri değerlendirmek için ana üniteye bağlı bilgisayar sistemindeki Gamry Instruments ve CHI yazılımlarından yararlanılmıştır. Yukarıda bahsedilen cihazlarla aşağıdaki elektrokimyasal teknikler kullanılmıştır.

1. Dönüşümlü Voltametri (Cyclic Voltammetry, DV)
2. Kronoamperometri (Chronoamperometry, CA)
3. Kronokulometri (Chronocoulometry, CC)

DV, CC, CA yöntemlerinden elde edilen voltamogramlar cihazdan alındığı şekilde teze konulmuş ve hiç bir değişiklikte bulunulmamıştır.



(a)

(b)

Şekil 3.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan Potansiyostat / Galvanostat sistemleri (a) Gamry P750, (b) CHI 660B



Şekil 3.2 Potansiyostat / Galvanostat sistemlerinde kullanılan hücre standı

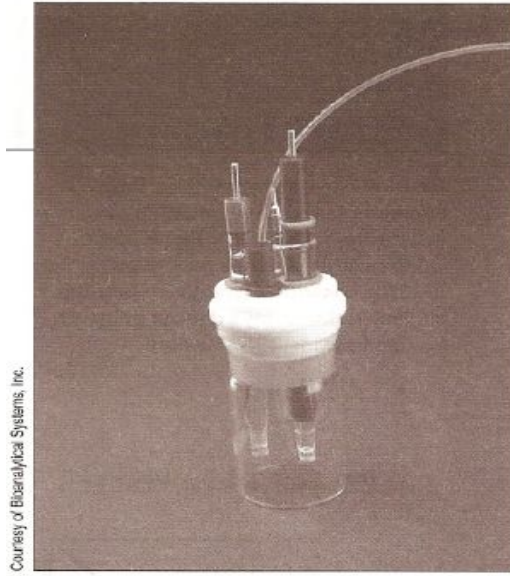
Ortamdaki çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için deneysel çalışmalarda ölçüm almadan önce hazırlanan çözeltilerden 10 dakika yüksek saflıkta argon gazı geçirilmiştir. Uygun deney değişkenleri girilip onaylandıktan sonra deney tamamlandığında deney verileri grafik olarak elde edilebilmiş ve bu grafikler, daha önce elde edilen verilerle üst üste karşılaştırılarak karşılaştırılmıştır.

3.2 Kullanılan Elektrotlar

Deneylede, çalışma elektrodu olarak camısı karbon (GC) elektrot (BAS, MW 1032), karşıt elektrot olarak 0,072 mm çapında Pt telden (BAS, MF 2013) yararlanılmıştır. Sulu ortamda gerçekleştirilen elektrokimyasal çalışmalarda, Ag/AgCl referans elektrodu (BAS, MF 2052) kullanılmıştır.

Çalışmada kullanılan sulu ortam Ag/AgCl referans elektrodu, kullanılmadığı zaman 3M NaCl çözeltisinde muhafaza edilmiştir.

Çalışmalarımızda kullanılan üçlü elektrot sistemi Şekil 3.3' de verilmiştir (Skoog *et al.* 2007).



Şekil 3.3 Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan üçlü elektrot sistemini içeren hücre tipi

3.3 Kullanılan Diğer Cihaz ve Malzemeler

Kullanılan elektrotların yüzeylerini temizlemek amacıyla elektrot temizleme kitinden (Baikowski marka) ve Ultrasonic Bandelin marka Ultrasonik banyodan yararlanılmıştır.

Sulu ortam çalışmalarında, ortamın pH'sini ölçmek için Orion marka cam pH elektrodu (3 star) kullanılmıştır. pH-metre Orion 3 starın yanında verilen hazır ve pH'ları sırasıyla $4 \pm 0,01$, $7 \pm 0,01$ ve $10 \pm 0,01$ olan tampon çözeltilerle $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ta kalibre edilmiştir.

Çözeltileri karıştırmak için Chiltan marka manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

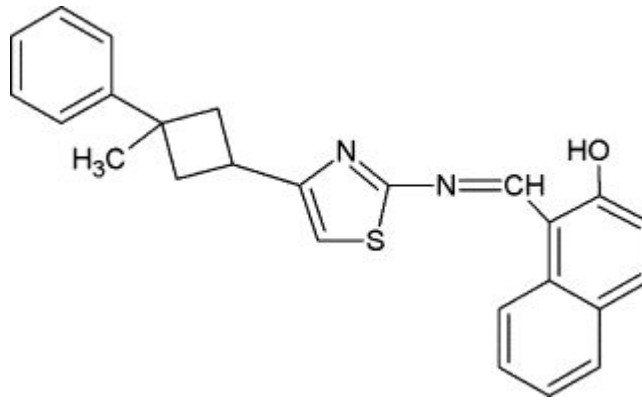
Sulu çözeltiler, TKA GmbH marka saf su cihazından elde edilen ultra saf su ile hazırlanmıştır.

Tartımlar AND marka, 0,1 mg duyarlılıkla tartım yapan analitik terazi ile alınmıştır.

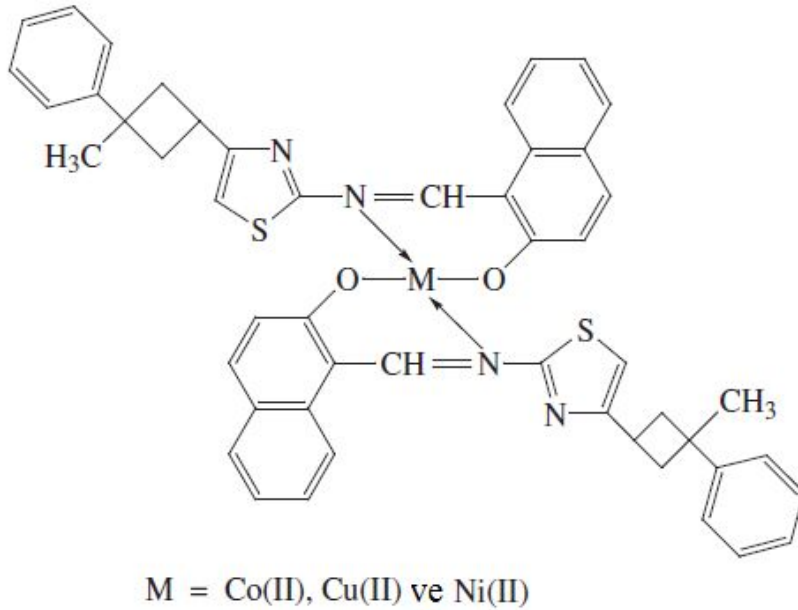
Elektrotlar, Buehler P-4000 zımpara kağıdı ile zımparalandıktan sonra sırasıyla $0,3\text{ }\mu\text{m}$, $0,1\text{ }\mu\text{m}$ ve $0,05\text{ }\mu\text{m}$ tanecik boyutuna sahip alümina süspansiyonu ile temizlenmiştir. Bu işlemlerin ardından saf su ve aktif karbonla muamele edilmiş asetonyitril-izopropil alkol (1:1) karışımı ile 5'er dakika sonikasyona (ultrasonik karıştırıcıda çalkalama) tabii tutulmuştur.

3.4 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışılan ligand ve onun metal kompleksleri Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümünde sentezlenmiştir (Çukurovalı vd 2001). Yeni bir ligand olan 4-(1-fenil-1-metilsiklobütil-3-il)-2-(2-hidroksi-1-naftalidien) tiyazol (LH) (Şekil 3.3), 1-fenil-1-metil-3-(2-kloro-1-oksoetil)siklobütan, tiyöre ve 2-hidroksi-1-naftalaldehit'ten başlanarak sentezlenmiştir. Metal-ligand oranı 1:2 olan tek çekirdekli kompleksler Co(II), Cu(II), ve Ni(II) tuzları ile hazırlanmıştır. Ligandın ve onun metal komplekslerinin yapısı element analizi, IR, ^{13}C ve ^1H NMR spektrumları, manyetik süseptibilite ölçümleri ve termogravimetrik analizleri yapılmıştır. Elektrokimyasal davranışları incelenen Schiff bazı komplekslerinin yapısı Şekil 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.4 Çalışılan Schiff bazı ligandının yapısı



Şekil 3.5 Çalışılan Schiff bazı ligandının kompleks yapısı

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

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

Kullanılan Kimyasal Maddeler	Temin Edildiği Firma	Saflık
Argon gazı	Oksan Koll.ŞTİ.	% 99,99
Asetik asit	Merck	% 99,5
Borik asit	Merck	% 99,5
Etanol	Riedel de Haën	% 99,8
Fosforik asit	Pancreac	% 85
Sodyum hidroksit	Merck	Yüksek saflıkta
Cu(NO ₃) ₂	Merck	Yüksek saflıkta
Co(NO ₃) ₂	Merck	Yüksek saflıkta
Ni(NO ₃) ₂	Merck	Yüksek saflıkta

Destek elektrolit olarak BR tamponu kullanılmıştır.

3.5 Kullanılan Çözeltiler

3.5.1 Destek Elektrolit Stok Çözeltilerinin Hazırlanması

Sulu ortam çalışmalarında, pH 1,81 - 11,98 arasında kullanılabilen BR tamponu destek elektrolit ortamı olarak kullanıldı. Bu tampon hazırlanırken 2,29 mL asetik asit, 2,69 mL % 85’lik fosforik asit ve 2,472 g borik asit karıştırılıp su ile hacmi litreye tamamlandı. Bu şekilde hazırlanan 0,04 M BR tamponu alınıp 2,0 M NaOH ilave edilerek istenilen pH’a sahip çözeltiler elde edilmiştir (Otto 1951, Yılmaz 2012). İncelenen 1-((E/Z)-{[4-(3-metil-3-fenilsiklobutil)-1,3-tiyazol-2-il]imino}metil)-2-naftol ve metal kompleksleri sudaki çözünürlükleri az olduğundan hacimce % 70 etanol -su ortamında çalışılmıştır.

3.5.2 İncelenen 1-((E/Z)-{[4-(3-metil-3-fenilsiklobutil)-1,3-tiyazol-2-il]imino}metil)-2-naftol ve Metal Kompleksleri Çözeltilerinin Hazırlanması

Sulu ortam çalışmalarında kullanılmak üzere incelenen Schiff bazı ve komplekslerinin çözeltileri, hacimce % 70 etanol içerecek şekilde, 0 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M olacak şekilde

hazırlandı. Bu amaçla, maddelerden gerekli tartımlar alınarak önce bir miktar etanolde çözünmeleri sağlandı ve hacimce % 70 etanol olacak şekilde seyreltildi.

Çalışılan maddelerin DV, CC ve CA yöntemi ile yapılan deneylerinde $1,0 \times 10^{-3}$ M stok çözeltiler kullanıldı. Bu çözeltiden alınan 1 mL'lik numunelere 10 mL çözelti olacak şekilde ($1,0 \times 10^{-4}$ M) uygun pH'ı sağlamak için BR tamponu ve NaOH çözeltisi ilave edildi.

3.6 Dönüşümlü Voltametri Deneylerinin Yapılışı

İncelenen maddelerin sulu ortamda gerçekleştirilen DV deneyleri için elektrokimyasal hücrelere, deneyde kullanılacak çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrot yerleştirilerek üçlü elektrot sistemi oluşturulmuştur. Sulu ortam DV deneylerinde, çalışmada kullanılan destek elektrolit-çözücü sistemi için potansiyel penceresini belirlemek amacıyla çözeltiden 10 dakika argon gazı geçirilerek ortamdan oksijenin uzaklaşması sağlandıktan sonra farklı potansiyel aralıklarında dönüşümlü voltamogramları alınmıştır.

Tanık çözelti ile DV yönteminde yapılan potansiyel taraması akımın pratik olarak çok düşük olduğu ve değişmediği potansiyel aralığında alınmıştır. Tanık çözelti yardımıyla ligandın (LH) çalışma aralığı için -600 mV ile -1600 mV arasında ve onun Cu(II), Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin çalışma aralığı da +600 mV ile -1000 mV arasında çalışılmıştır.

Maddelerin indirgenmesine tarama hızının etkisini incelemek amacıyla, deney çözeltilerinin, farklı tarama hızlarında ve her tarama hızı çalışmasından önce elektrot yüzeyi temizlendikten sonra çözeltiden belirli bir süre argon gazı geçirilerek voltamogramları alınmıştır.

3.7 Kronoamperometri Deneylerinin Yapılışı

Kronoamperometri çalışmaları, her madde için Bölüm 3.6' daki DV deneylerinde belirlenen pik potansiyellerine dayanarak yapılmıştır. Dönüşümlü voltamogram verilerinden elde edilen pik potansiyellerinden faydalanan başlangıç potansiyeli olarak seçilirken, indirgenmenin tamamlandığı potansiyel bölgesindeki değerden 100 mV daha negatif değer bitiş potansiyeli uygulama potansiyel penceresi olarak alınmıştır.

Böylece sabit bir potansiyelde akımın zamanla değişimi incelenmiştir. Üçlü elektrot sistemi yerleştirildikten ve sistemden argon gazı ile oksijen uzaklaştırıldıktan sonra gerekli parametreler girilerek deneyler yapılmıştır. CA deneylerinde de çözeltilerin derişimleri 1×10^{-4} M olarak hazırlanmıştır. Bu deneyler sonucunda Schiff bazı için elde edilen $i-t^{1/2}$ grafiklerinin eğimleri ve korelasyon katsayıları kaydedilmiştir. Elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayılarının ve difüzyon katsayılarının hesaplanmasında sınır akımı bölgesindeki kronoamperometri deneylerinden elde edilen Cottrell eğimlerinin ortalaması kullanılmıştır.

3.8 Kronokulometri Deneylerinin Yapılışı

Bölüm 3.6 ve 3.7’de ifade edildiği şekilde belirlenen DV verilerindeki pik potansiyellerinden 100 mV daha negatif potansiyellerde Schiff bazı çözeltisi için CC deneyleri yapılmıştır. CC çalışmalarında ligand ve onun metal kompleksleri için derişim 1×10^{-4} M olarak belirlenmiştir. Bu deneyler sonucunda her madde için elde edilen $Q-t^{1/2}$ grafiklerinin eğimleri, korelasyon katsayıları ve elektrot yüzeyinde adsorplanan madde miktarı (Γ) hesaplanmıştır.

4. BULGULAR

Bu çalışmada, aşağıda açık formülü yazılı Schiff bazı ve onun Cu(II), Ni(II), Co(II) komplekslerinin dönüşümlü voltametri, kronoamperometri ve kronokulometri yöntemleri kullanarak elektrokimyasal davranışları belirlenmeye çalışılmıştır.

Çalışmada kullanılan 1-((E/Z)-{[4-(3-metil-3-fenilsiklobutil)-1,3-tiyazol-2-il]imino}metil)-2-naftol ligandı ve metal komplekslerinin sentezi Çukurovalı ve arkadaşları (2000) tarafından yapılmış olup, kaynak bilgisi detaylı olarak Bölüm 3.4’ de verilmiştir.

LH’nin sudaki çözünürlüğünün çok az olması nedeniyle voltametrik çalışma ortamı olarak %70’ lik Et-OH’ da çalışılmaya karar verilmiştir. Çalışmaların periyodik olarak tartışılabilmesi için farklı pH değerlerinde aynı çözücü ortamı tercih edilmiştir.

CHI ve Gamry cihazlarında alınan ligand ve kompleks çözeltileri için dönüşümlü voltamogram verilerinde akım değerlerinin CHI cihazında pozitif (Şekil 4.1-Şekil 4.6); Gamry cihazında negatif çıkması aletsel gösterim tarzından kaynaklanmaktadır (Şekil 4.7- Şekil 4.13).

4.1%70 Etanol Ortamında GC Elektrot Üzerinde Yapılan Elektrokimyasal Çalışmalar

4.1.1 Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları

Bölüm 3.5.2’de tanımlanan stok çözeltilerin ve Bölüm 3.6’da tanımlanan deneysel parametrelerin ışığında voltametrik hücrede 1×10^{-4} M olacak şekilde hazırlanan çözeltilerin voltamogramları alınmıştır (Şekil 4.1- 4.13).

Bölüm 3.5.2’de hazırlanan ligand ve onun metal komplekslerinin elektrokimyasal davranışlarını incelemeden önce etanol-su ortamı için potansiyel penceresi belirlenmiştir (Şekil 4.1- 4.2).

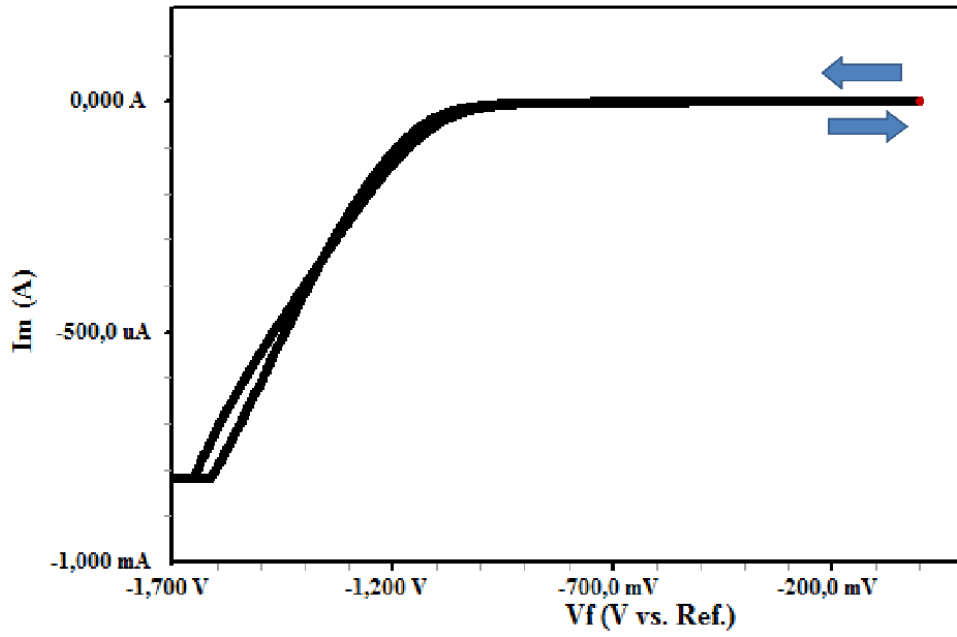
BR tamponunun destek elektrolit olarak kullanıldığı %70 Et-OH ortamında elektroaktif madde olmaksızın (tanık deney) alınan DV voltamogramı tanığın pH’sına bağlı olarak +600 mV ile -1600 mV aralığı seçilmiştir (Şekil 4.1-4.2).

Deneysel çalışmalardan önce blank (tanık), sonra ligand, ardından CuL₂, NiL₂, CoL₂ komplekslerinin voltamogramları kaydedilmiştir (Şekil 4.3-4.13).

CuL₂ kompleksine ait dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen veriler Çizelge 4.1-4.2' de; aynı çözelti ortamında bulunan CuL₂ ve Cu(NO₃)₂' ye ait dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen veriler de Çizelge 4.3- 4.4' de verilmiştir.

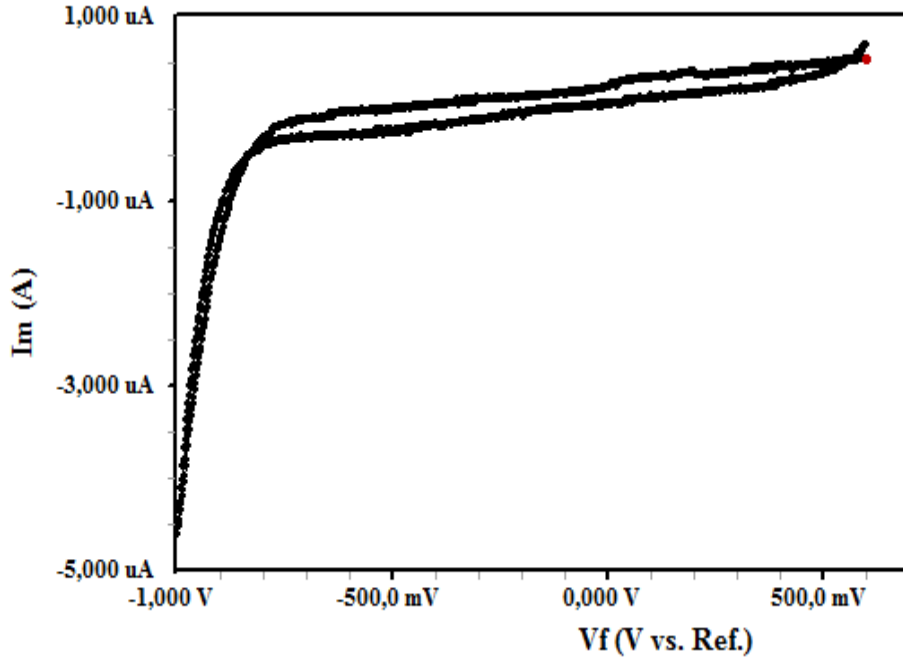
CoL₂ kompleksine ait dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen veriler Çizelge 4.5-4.7' de verilmiştir.

NiL₂ kompleksine ait dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen veriler Çizelge 4.8-4.9' da verilmiştir.



Şekil 4.1 Potansiyel penceresi taraması yapılan tanık çözeltinin pH=2,80'deki 100 mV s⁻¹ tarama hızıyla Gamry cihazında kaydedilen dönüşümlü voltamogramı

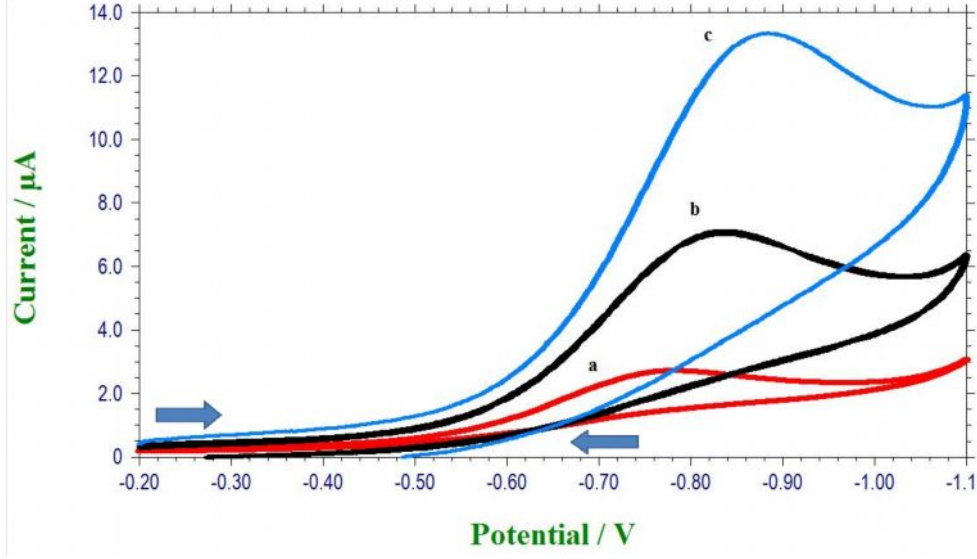
Cu(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının nitrat tuzları ve metal kompleksleri için de aynı potansiyel penceresi kullanılmıştır.



Şekil 4.2 +600 ile -1000 mV potansiyel aralığında pH=9,80’de 100mV s⁻¹ tarama hızıyla Gamry cihazında kaydedilen tanık çözeltinin dönüşümlü voltamogramı

Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’deki tanık çözelti voltamogramları, belirlenen potansiyel penceresinde kaydedilen ligand ve komplekslerin değişik pH ve tarama hızlarındaki voltamogramlarını karşılaştırmak amacıyla kullanılacaktır.

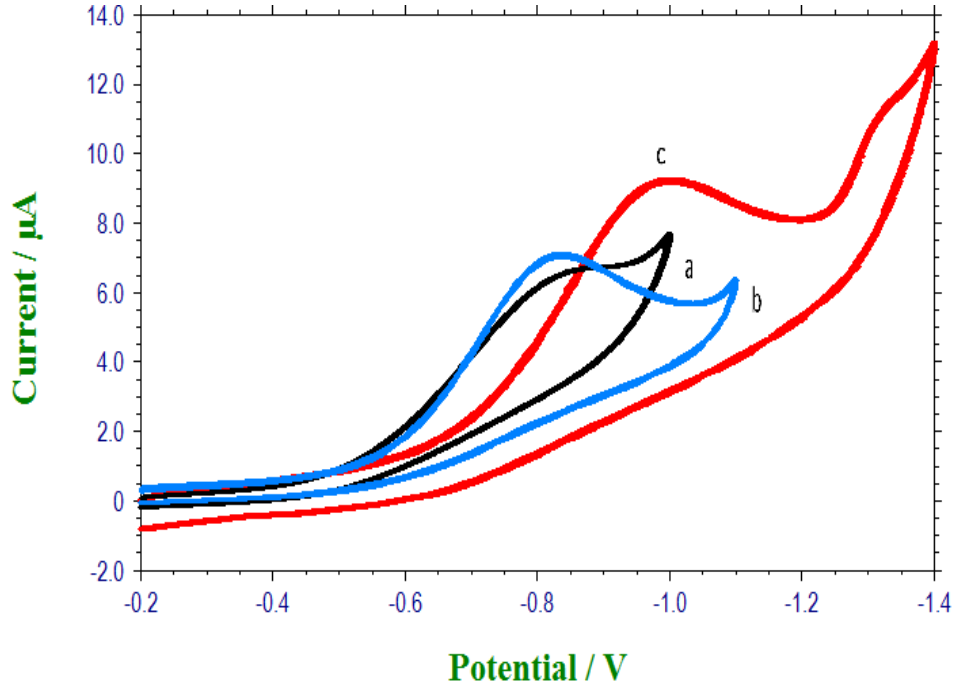
Ligandı tek bir pH değeri için ayrı ayrı incelediğimiz zaman, farklı tarama hızlarında kaydedilen voltamogramların üst üste karşılaştırılması sonucu tarama hızı arttıkça belirtilen pikin daha negatif potansiyellere kaydığı görülmüştür. pH=4,00’da ligand çözeltisinin 10 mV s⁻¹ tarama hızında verdiği pikin potansiyel değeri -750 mV civarında iken tarama hızının 1000 mV s⁻¹’ye çıkardığımız zaman pik potansiyeli -910 mV’a kaymaktadır (Şekil 4.3).



Şekil 4.3 Ligandın pH=4,00’de farklı tarama hızlarında CHI cihazında kaydedilen dönüşümlü voltamogramı v: mVs⁻¹ (a):10; (b): 100; (c):1000.

Schiff bazı ligandı ile ilgili pH=2,25; pH=4,00 ve pH=6,00 da 100 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen voltamogramlar Şekil 4.4’ de verilmiştir.

Ligandın değişik pH’larda ve aynı tarama hızlarında (100 mV s⁻¹) alınan dönüşümlü voltamogramlarında piklerin negatif değerlere kaydığı görülmüştür (Şekil 4.4). Pikin potansiyel ve akım değerleri ortamın pH’si ile değişmektedir. Ligand için pH arttıkça ligandın yaklaşık -780 mV’ da verdiği indirgenme piki daha negatif değerlere kaymaktadır.



Şekil 4.4 Ligandın farklı pH'larda (asidik) 100 mV s^{-1} tarama hızında CHI cihazında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları (a) pH=2,25; (b) pH=4,00; (c) pH=6,00

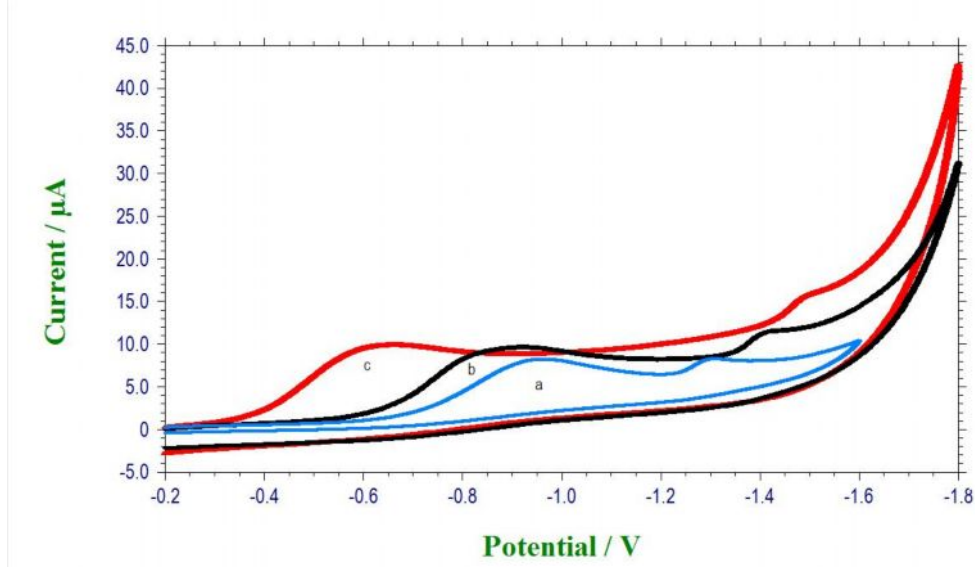
Şekil 4.1'de görülen tanık çözeltinin voltamogramı ile Şekil 4.4'de görülen ligandın farklı pH'lardaki voltamogramları karşılaştırıldığında -780 mV 'dan başlayarak ve pH'ya bağlı olarak değişen pik potansiyel değerleri elde edilmiştir.

Aynı durum hazırlanan diğer pH'lar (bazik ortam) için de incelenmiş ve pH arttıkça pik potansiyelinin daha negatif potansiyellere doğru kaydığı görülmüştür (Şekil 4.5).

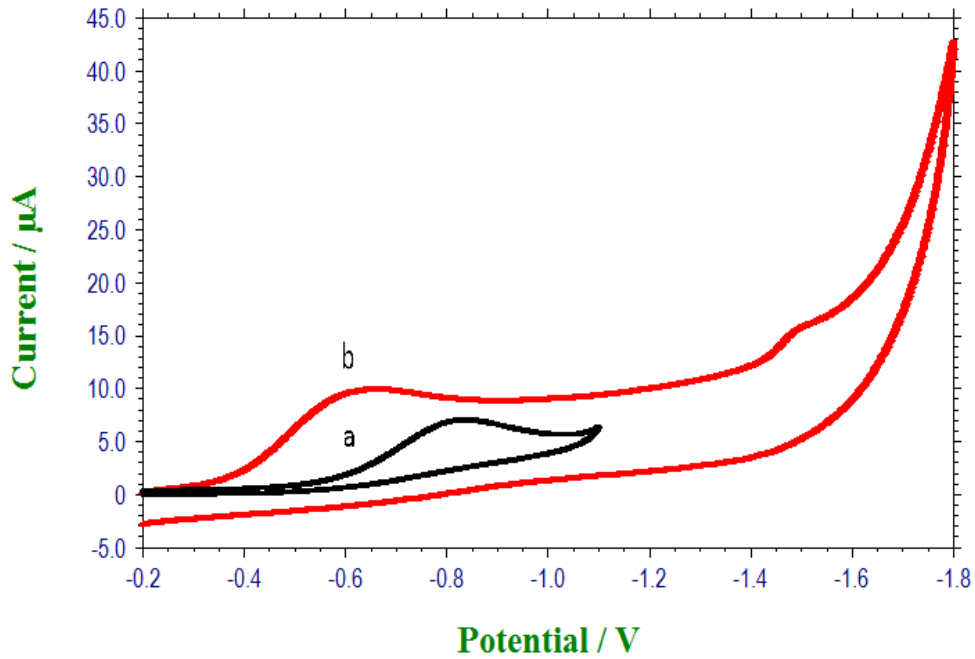
Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6'da incelenen ligandın asidik pH'larda, bazik pH'larda ve hem asidik hem bazik olan iki ayrı pH'daki 100 mV s^{-1} tarama hızında kaydedilen voltamogramları görülmektedir. Bu durum pH arttıkça indirgenmenin zorlaştığını belirtmektedir.

Ligandının %70'lik Et-OH ortamında -200 mV ile -1400 mV potansiyel aralığında asidik bölgede bir adet indirgenme piki gözlenmiştir. Örneğin pH=2,25' de 100 mVs^{-1} tarama hızında 1×10^{-4} derişimde kaydedilen dönüşümlü voltamogramda -850 mV 'da pik gözlenmektedir. pH=4,00'de de tek bir pik (-800 mV) gözlenirken pH=6,00'dan itibaren 100 mV s^{-1} tarama hızında alınan voltamogramlarda iki pik gözlenmeye başlamıştır (Şekil 4.4c). Bazik bölgede ise iki tane indirgenme piki

gözlenmiştir. Örneğin pH=10,00'da aynı tarama hızında -600 mV'da bir pik ve -1500 mV'da ikinci pik görülmektedir (Şekil 4.5c). Hem asidik hem de bazik bölgedeki pikler tersinmezdir (Şekil 4.6). Asidik ve bazik bölgedeki pik gerilimlerinin farklılığı Şekil 4.6'de daha net görülebilmektedir.

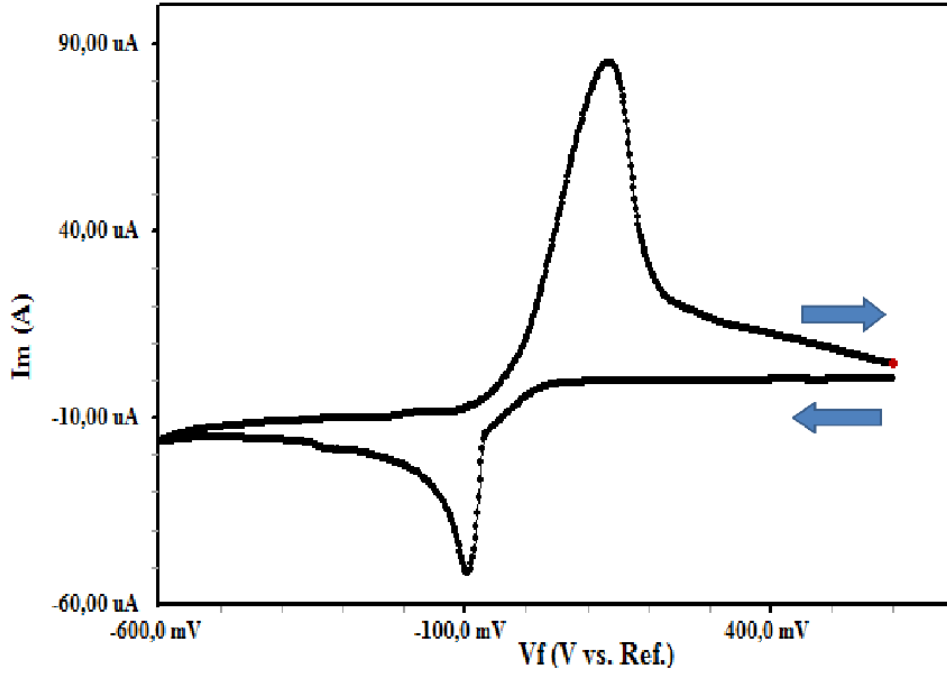


Şekil 4.5 Ligandın farklı pH'larda CHI cihazında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları (a) pH=6,00; (b) pH=8,00; (c) pH=10,00



Şekil 4.6 Ligandın asidik ve bazik iki pH'da 100 mV s⁻¹ tarama hızında CHI'da kaydedilen dönüşümlü voltamogramları (a) pH=4,00; (b) pH=10,00

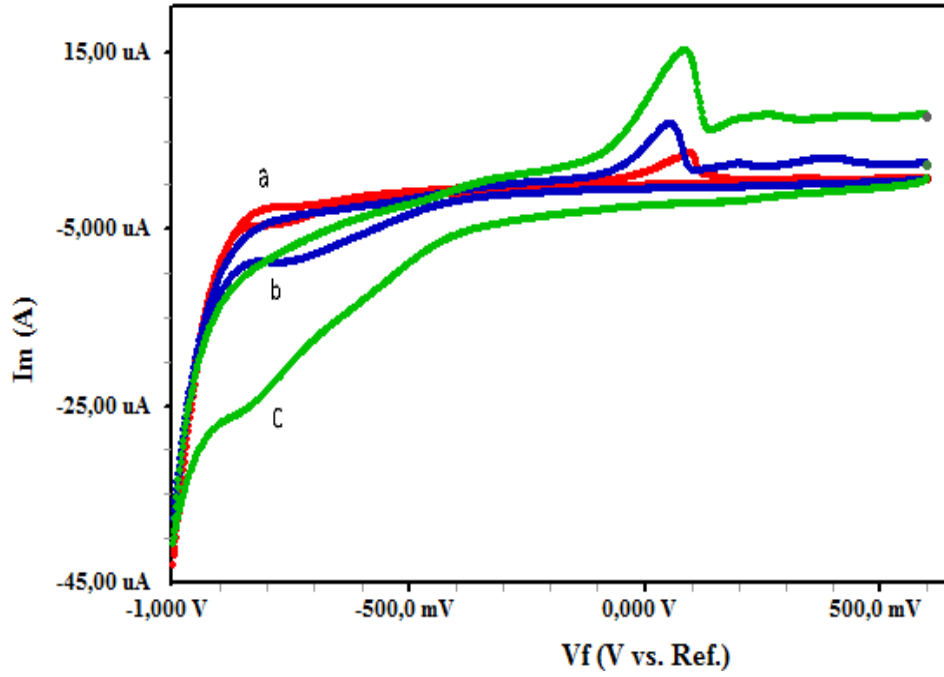
Metal kompleksleriyle yapılan taramalara geçmeden önce bu metallerin nitrat tuzlarıyla voltamogram alınmıştır. Böylelikle ilgili metallerin hangi potansiyelde pik verdiği bulunmuştur. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 'ın BR tamponu kullanılarak %70 Et-OH / Su ortamında alınan voltamogramı Cu^{+2} nin indirgenme ve yükseltgenmesini göstermektedir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ tuzunun pH=4,23' de +600 mV ile -600 mV potansiyel aralığında 100 mV s^{-1} tarama hızında Gamry cihazında kaydedilen dönüşümlü voltamogramı.

Şekil 4.7' de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ tuzunun aynı çözelti ortamında voltamogramı alınmış ve -80 mV'da bir katodik pik ve 230 mV'da bir anodik pik gözlenmiştir. Bu iki pikin de Cu^{2+} dan kaynaklandığı bilinmektedir.

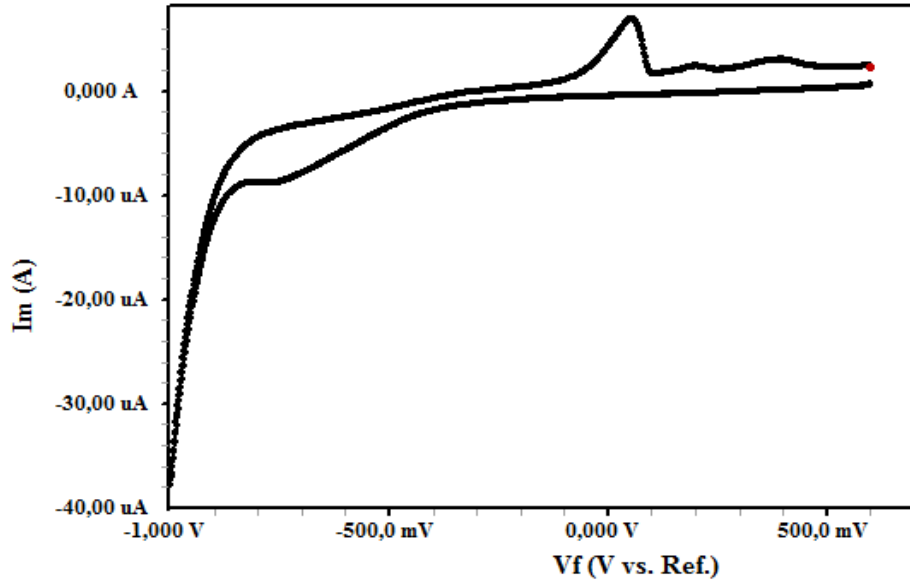
Komplekslerin potansiyel penceresi taraması için bir çalışma yapıldığında daha önceden +600 mV ile -1600 mV a kadar alınan voltamogramların -1000 mV' dan daha negatif potansiyellerde herhangi bir pik gözlenmemiştir. Bu sebeple komplekslerin çalışma aralığı olarak +600 mV ile -1000 mV aralığı seçilmiştir (Şekil 4.8).



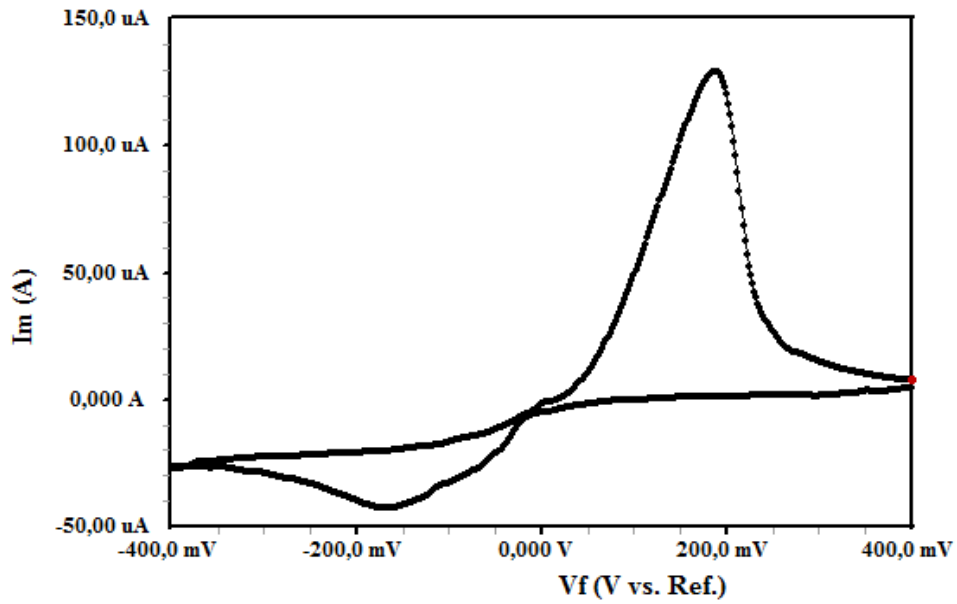
Şekil 4.8 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ tuzunun ve CuL_2 kompleksinin $\text{pH}=2,00$ de aynı çözelti ortamında farklı tarama hızlarında Gamry cihazında kaydedilen dönüşümlü voltamogramı.
v: mV s^{-1} (a) 10; (b) 100; (c) 1000.

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ve CuL_2 kompleksini içeren bir çözeltinin dönüşümlü voltametri verilerin de ise -912 mV 'da bir katodik pik ve 198 mV 'da bir anodik pik elde edilmiştir. Katodik pikin liganttan kaynaklandığı, anodik pikin ise Cu^{2+} dan geldiği düşünülmektedir (Şekil 4.8).

Pik potansiyellerinin kantitatif tayini için ayrıca $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ tuzunun, ligandın ve CuL_2 'nin aynı çözelti ortamında dönüşümlü voltamogramı alınmış ve pik potansiyellerinin aynı değerlere tekabül ettiği (anodik pik potansiyel değeri -750 mV civarı), akım değerlerinde ise artış olduğu gözlenmiştir. Bu artışın derişimin artışından kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 4.9).



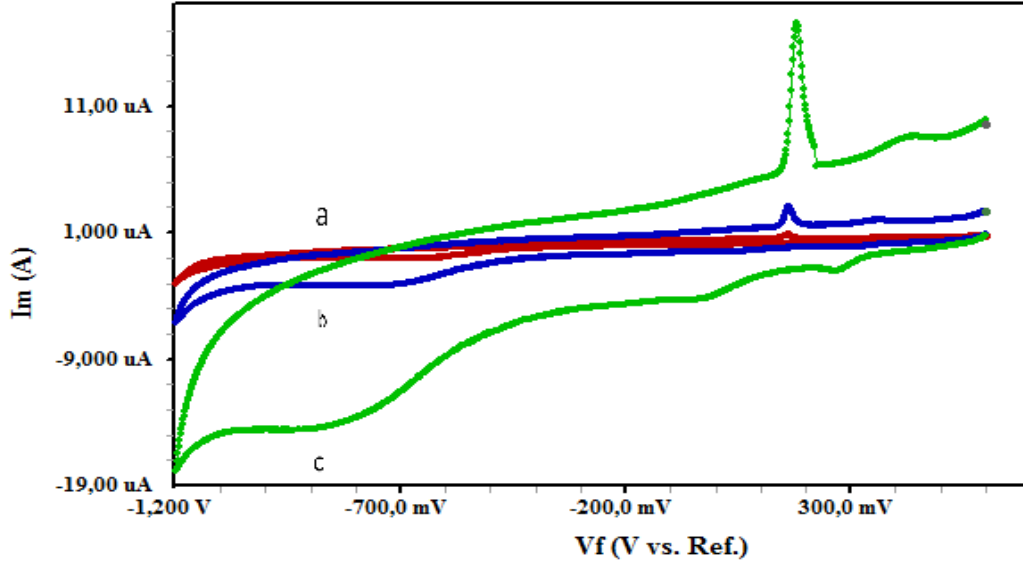
Şekil 4.9 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ tuzunun, ligandının ve CuL_2 kompleksinin $\text{pH}=2,00$ de aynı çözelti ortamında 100 mV s^{-1} tarama hızlarında Gamry cihazında kaydedilen dönüşümlü voltamogramı



Şekil 4.10 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ tuzunun $\text{pH}=2,17$ 'de 100 mV s^{-1} tarama hızında $+400 \text{ mV}$ ile -400 mV arasında Gamry cihazında kaydedilen dönüşümlü voltamogramı.

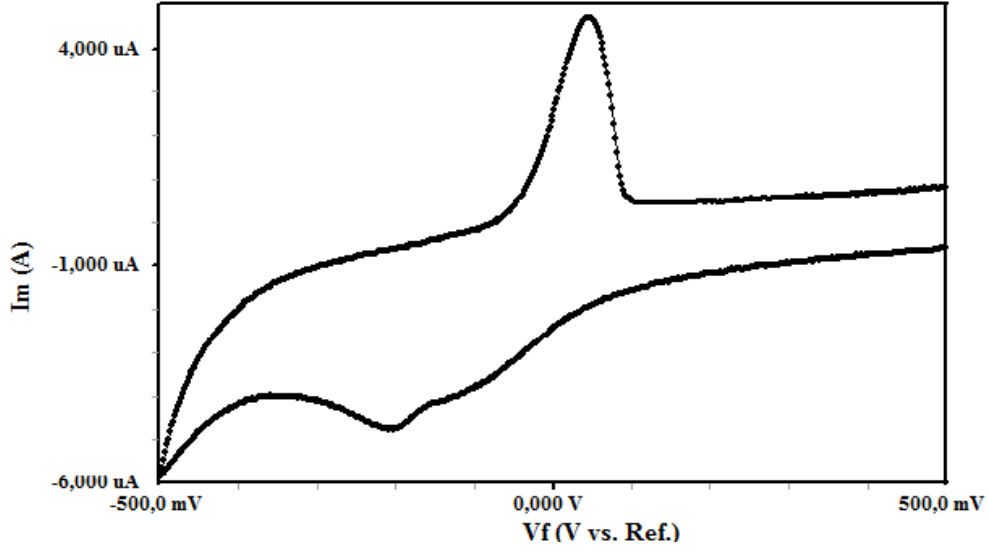
Aynı şekilde Kobalt(II) kompleksi (CoL_2) ile deneysel çalışmalardan önce $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ tuzunun aynı çözelti ortamında voltamogramı alınmış ve -178 mV 'da bir katodik pik ve 212 mV 'da bir anodik pik gözlenmiştir (Şekil 4.10). Bu iki pikin de Co^{2+} dan kaynaklandığı bilinmektedir. CoL_2 kompleksinin dönüşümlü voltamogram verilerinden ise -779 mV 'da bir katodik pik ve 189 mV 'da bir

anodik pik elde edilmiştir (Şekil 4.11). Katodik pikin ligandan geldiği, anodik pikin ise Co^{2+} dan geldiği düşünülmektedir.

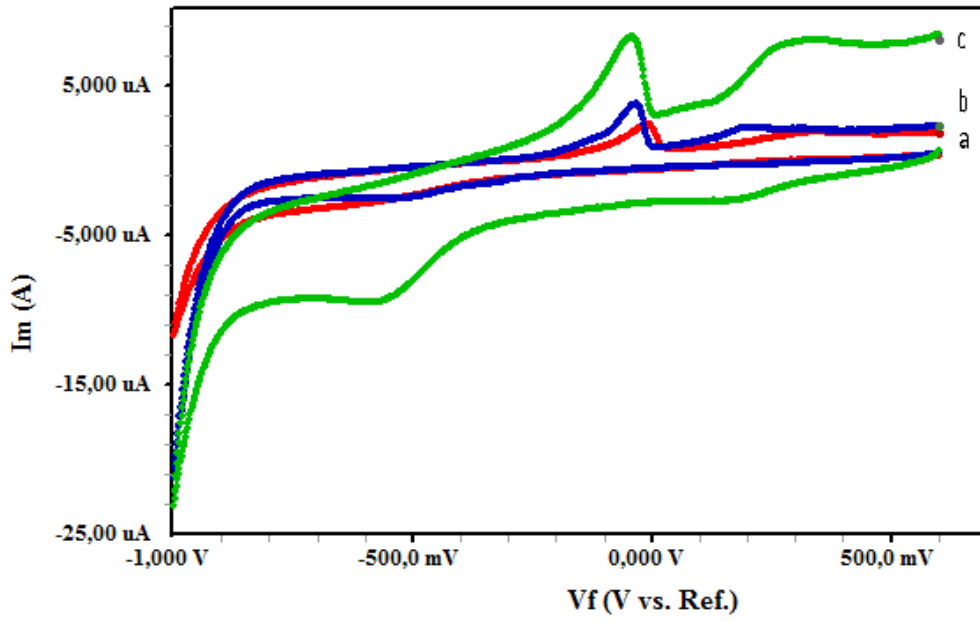


Şekil 4.11 CoL_2 kompleksinin pH=6,97’ de + 600 mV ile - 1200 mV arasında farklı tarama hızlarında Gamry cihazında kaydedilen dönüşümlü voltamogramı v: mV s^{-1} (a) 10; (b) 100; (c) 1000.

Benzer şekilde Nikel(II) kompleksi (NiL_2) için de öncelikle $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ tuzunun aynı çözelti ortamında voltamogramı alınmış ve -204 mV’da bir katodik pik ve 56 mV’da bir anodik pik gözlenmiştir (Şekil 4.12). Bu iki pikin de Ni^{2+} dan kaynaklandığı bilinmektedir. NiL_2 kompleksinin dönüşümlü voltametri verilerinin ise -577 mV’da bir katodik pik ve 34 mV’da bir anodik pik elde edilmiştir (Şekil 4.13). Katodik pikin ligandan, anodik pikin ise Ni^{2+} dan geldiği düşünülmektedir.



Şekil 4.12 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ tuzunun $\text{pH}=2,12$ 'de 100 mV s^{-1} tarama hızında $+500 \text{ mV}$ ile -500 mV arasında Gamry cihazında kaydedilen dönüşümlü voltamogramı



Şekil 4.13 NiL_2 'nin $\text{pH}=2,80$ de $+600$ ile -1000 mV arasında farklı tarama hızında Gamry cihazında kaydedilen dönüşümlü voltamogramı v: mV s^{-1} (a) 10; (b) 100; (c) 1000

Reaksiyon kinetiklerini ve mekanizmasını elde etmek amacıyla ML_2 ve metal tuzu karışımına ait farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Öncelikle farklı tarama hızlarında kompleksin ve kompleks-metal tuzuna ait karışımların dönüşümlü voltamogramları alınarak E_p ve i_p değerleri Çizelge 4.1- 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.1 CuL₂ kompleksinin %70 Et-OH ortamında pH=8,00’ da Gamry cihazında kaydedilen katodik pikin dönüşümlü voltamogram veri çizelgesi

Tarama Hızı (mV s⁻¹)	v^{1/2}	log v	E_p^k (mV)	i_p^k (μA)
10	3,16	1,00	-685,00	-1,62
20	4,47	1,30	-699,20	-2,32
40	6,32	1,60	-752,80	-3,82
80	8,94	1,90	-801,60	-5,51
100	10,00	2,00	-822,00	-6,53
160	12,64	2,20	-	-
320	17,88	2,50	-	-
640	25,29	2,80	-	-
1000	31,62	3,00	-	-

Çizelge 4.2 CuL₂ kompleksinin %70 Et-OH ortamında pH=8,00'de Gamry cihazında kaydedilen anodik pikin dönüşümlü voltamogram veri çizelgesi

Tarama Hızı (mV s⁻¹)	v^{1/2}	log v	E_p^a (mV)	i_p^a (μA)
10	3,16	1,00	42,07	1,27
20	4,47	1,30	46,07	1,54
40	6,32	1,60	53,97	1,79
80	8,94	1,90	92,07	1,94
100	10,00	2,00	56,07	2,12
160	12,64	2,20	88,07	2,84
320	17,88	2,50	50,07	3,14
640	25,29	2,80	2,075	3,04
1000	31,62	3,00	-11,93	3,59
2000	44,72	3,30	-23,83	4,49
3000	54,77	3,47	-	-
4000	63,24	3,60	-	-
5000	70,71	3,69	-	-
10000	100,00	4,00	-	-
20000	141,42	4,30	-	-

Çizelge 4.3 CuL₂ kompleksi ve Cu(NO₃)₂ tuzunun aynı çözeltide %70 Et-OH ortamında pH=6,00'da Gamry cihazında kaydedilen katodik pikin dönüşümlü voltamogram veri çizelgesi

Tarama Hızı (mV s⁻¹)	v^{1/2}	log v	E_p^k (mV)	i_p^k (μA)
10	3,16	1,00	-779,50	-4,61
20	4,47	1,30	-725,40	-3,77
40	6,32	1,60	-749,30	-4,87
80	8,94	1,90	-761,20	-6,77
100	10,00	2,00	-781,30	-7,85
160	12,64	2,20	-789,00	-8,01
320	17,88	2,50	-778,00	-10,9
640	25,29	2,80	-795,30	-15,32
1000	31,62	3,00	-814,20	-19,14
2000	44,72	3,30	-	-
3000	54,77	3,47	-	-
4000	63,24	3,60	-	-
5000	70,71	3,69	-	-
10000	100,00	4,00	-	-
20000	141,42	4,30	-	-

Çizelge 4.4 CuL₂ kompleksi ve Cu(NO₃)₂ tuzunun aynı çözeltide %70 Et-OH ortamında pH=6,00’ da Gamry cihazında kaydedilen anodik pikin dönüşümlü voltamogram veri çizelgesi

Tarama Hızı (mV s⁻¹)	v^½	log v	E_p^a (mV)	i_p^a (µA)
10	3,16	1,00	42,07	2,27
20	4,47	1,30	42,07	3,17
40	6,32	1,60	40,07	4,02
80	8,94	1,90	34,07	4,84
100	10,00	2,00	36,22	5,17
160	12,64	2,20	30,07	5,59
320	17,88	2,50	28,17	8,49
640	25,29	2,80	12,07	9,72
1000	31,62	3,00	12,07	11,3
2000	44,72	3,30	12,17	13,6
3000	54,77	3,47	14,21	15,15
4000	63,24	3,60	8,21	17,28
5000	70,71	3,69	10,31	19,88
10000	100,00	4,00	28,31	24,68
20000	141,42	4,30	-	-

Çizelge 4.5 CoL₂ kompleksinin %70 Et-OH ortamında pH=6,00'da Gamry cihazında kaydedilen 1. katodik pikin dönüşümlü voltamogram veri çizelgesi.

Tarama Hızı (mV s⁻¹)	v^½	log v	E_p^{kl} (mV)	i_p^{kl} (μA)
10	3,16	1,00	-659,80	-2,90
20	4,47	1,30	-767,30	-3,55
40	6,32	1,60	-745,30	-4,80
80	8,94	1,90	-779,20	-6,05
100	10,00	2,00	-779,30	-6,50
160	12,64	2,20	-791,20	-7,45
320	17,88	2,50	-831,20	-10,73
640	25,29	2,80	-845,70	-16,23
1000	31,62	3,00	-866,10	-19,98
2000	44,72	3,30	-	-
3000	54,77	3,47	-	-
4000	63,24	3,60	-	-
5000	70,71	3,69	-	-
10000	100,00	4,00	-	-
20000	141,42	4,30	-	-

Çizelge 4.6. CoL₂ kompleksinin %70 Et-OH ortamında pH=6,00’ da Gamry cihazında kaydedilen anodik pikin dönüşümlü voltamogram veri çizelgesi

Tarama Hızı (mV s⁻¹)	v^½	log v	E_p^a (mV)	i_p^a (µA)
10	3,16	1,00	211,02	0,41
20	4,47	1,30	195,82	2,37
40	6,32	1,60	193,82	2,97
80	8,94	1,90	189,83	3,62
100	10,00	2,00	187,83	3,82
160	12,64	2,20	185,93	4,37
320	17,88	2,50	179,93	5,02
640	25,29	2,80	163,83	5,59
1000	31,62	3,00	158,83	6,57
2000	44,72	3,30	-	-
3000	54,77	3,47	-	-
4000	63,24	3,60	-	-
5000	70,71	3,69	-	-
10000	100,00	4,00	-	-
20000	141,42	4,30	-	-

Çizelge 4.7 CoL₂ %70 Et-OH ortamında pH=6,00’ da Gamry cihazında kaydedilen 2. katodik pikin dönüşümlü voltamogram veri çizelgesi

Tarama Hızı (mV s⁻¹)	v^½	log v	E_p^a (mV)	i_p^a (μA)
10	3,16	1,00	-	-
20	4,47	1,30	-	-
40	6,32	1,60	-	-
80	8,94	1,90	-	-
100	10,00	2,00	-187,70	-1,22
160	12,64	2,20	-179,20	2,43
320	17,88	2,50	-171,80	3,44
640	25,29	2,80	-132,30	3,29
1000	31,62	3,00	-121,30	4,10
2000	44,72	3,30	-	-
3000	54,77	3,47	-	-
4000	63,24	3,60	-	-
5000	70,71	3,69	-	-
10000	100,00	4,00	-	-
20000	141,42	4,30	-	-

Çizelge 4.8 NiL₂ %70 Et-OH ortamında pH=2,80’ da Gamry cihazında kaydedilen katodik pikin dönüşümlü voltamogram veri çizelgesi

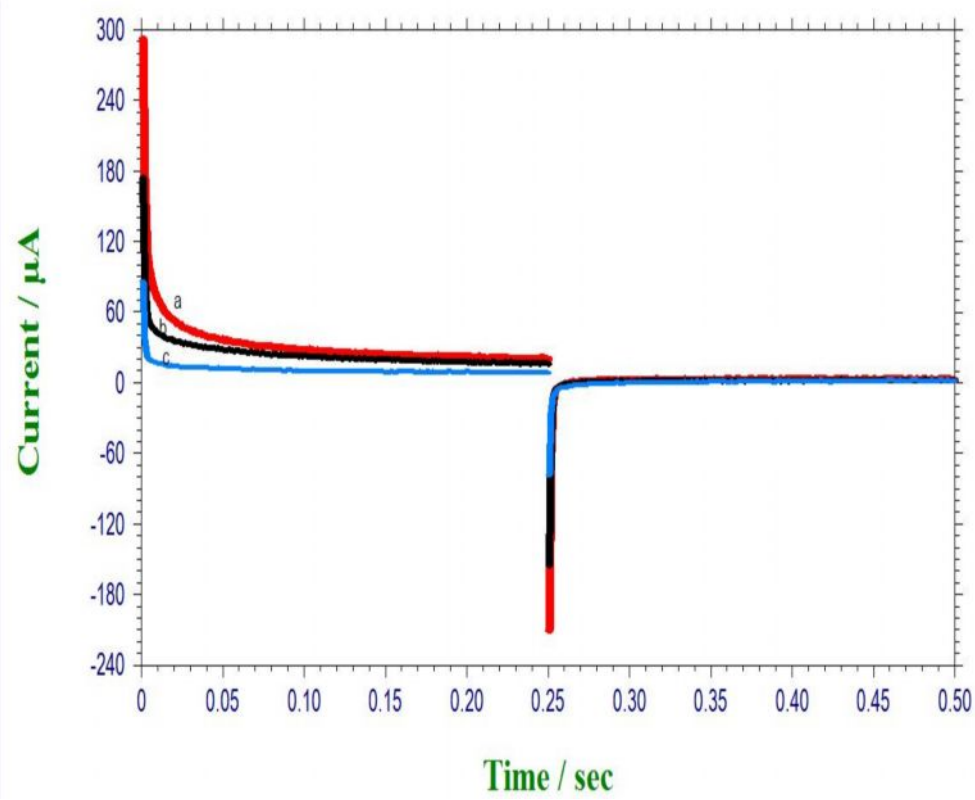
Tarama Hızı (mV s⁻¹)	v^½	log v	E_p^k (mV)	i_p^k (μA)
10	3,16	1,00		-
20	4,47	1,30		-
40	6,32	1,60		-
80	8,94	1,90	-	-
100	10,00	2,00	-556,34	2,52
160	12,64	2,20	-579,67	3,87
320	17,88	2,50	-592,55	4,12
640	25,29	2,80	-620,52	4,89
1000	31,62	3,00	-643,04	5,87
2000	44,72	3,30	-	-
3000	54,77	3,47	-	-
4000	63,24	3,60	-	-
5000	70,71	3,69	-	-
10000	100,00	4,00	-	-
20000	141,42	4,30	-	-

Çizelge 4.9 NiL₂ kompleksinin %70 Et-OH ortamında pH=2,80’de kaydedilen anodik pikin dönüşümlü voltamogram veri çizelgesi

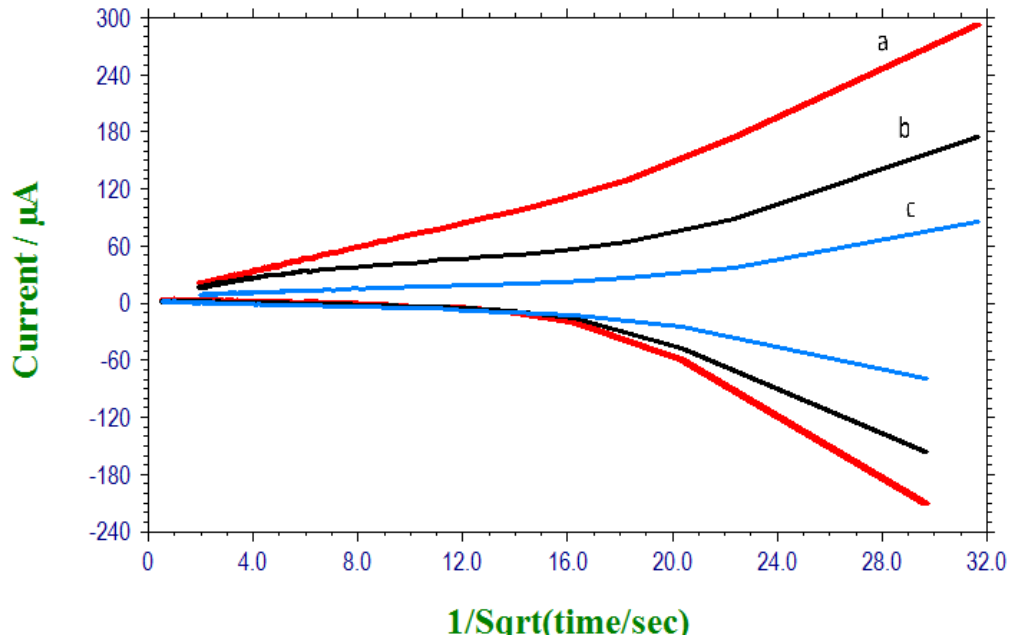
Tarama Hızı (mV s ⁻¹)	v^½	log v	E_p^a (mV)	i_p^a (μA)
10	3,16	1,00	80,00	2,24
100	10,00	2,00	-34,03	3,72
320	17,88	2,50	-35,93	5,32
1000	31,62	3,00	-41,93	8,09
3000	54,77	3,47	-47,79	12,23

4.1.2 Kronoamperometri (CA) Bulguları

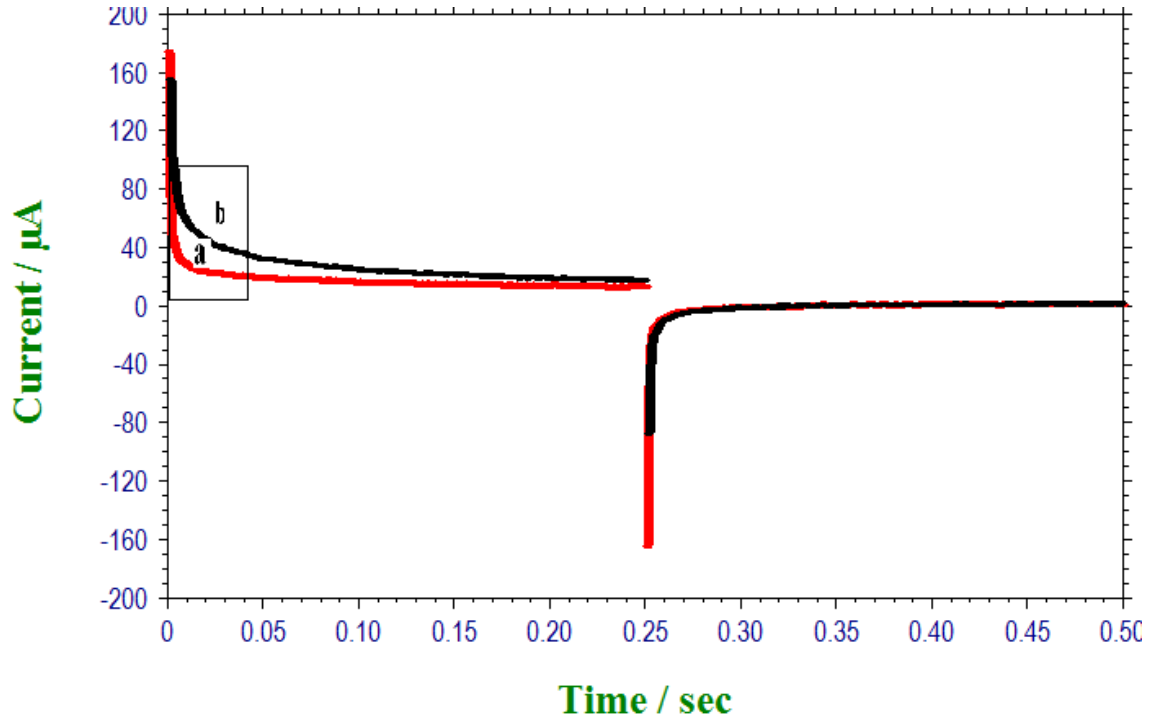
Kronoamperometri yöntemi kullanılarak ligandın asidik ve bazik pH değerlerinde elde edilen i-t verileri Şekil 4.16 ve Şekil 4.18’ de verilmiştir. Başlangıç potansiyeli (E₁) - 400 mV olarak alınmıştır. E₂ potansiyel uygulaması ise difüzyon etkili olduğu potansiyel değerlerinde yapılmıştır. Bütün pH’larda puls süresi 250 ms olarak seçilmiştir.



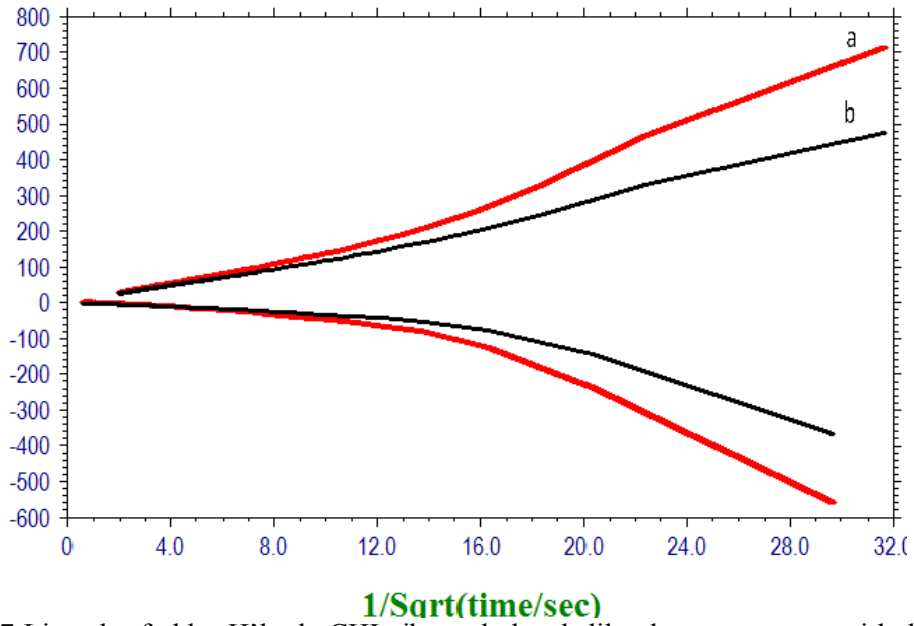
Şekil 4.14. Ligandın farklı pH'larda CHI cihazından kaydedilen kronoamperometri voltamogramı (a): pH=2,00; (b): pH=4,00; (c): pH=6,00).



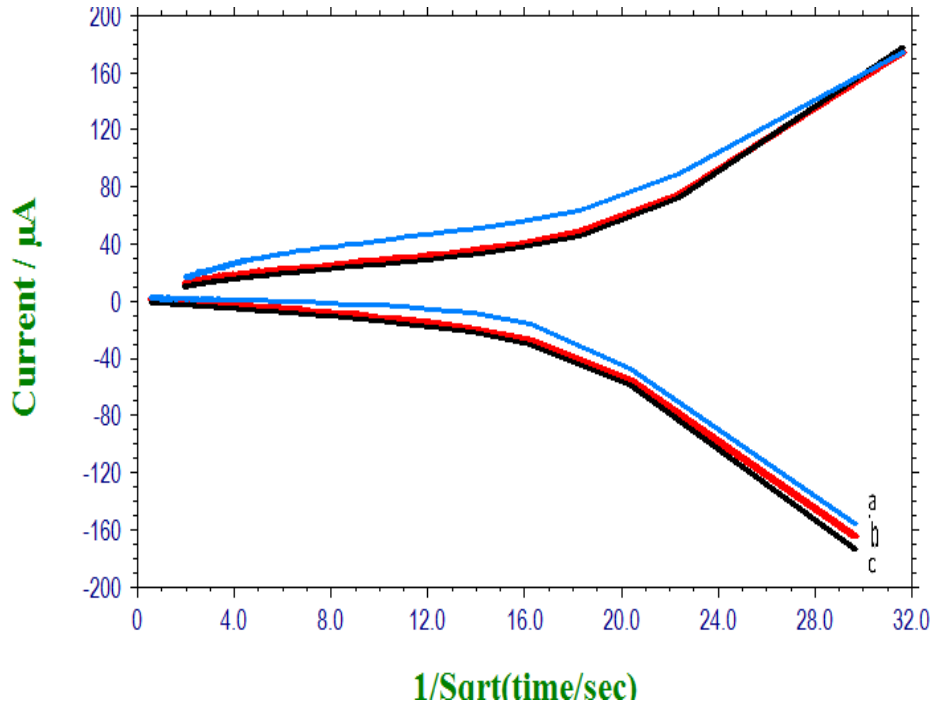
Şekil 4.15 Ligandın farklı pH'larda CHI cihazında kaydedilen kronoamperometri bulguları ile çizilen $i - t^{-1/2}$ grafiği (a) pH=2,00; (b) pH=4,00; (c) pH=6,00.



Şekil 4.16 Ligandın farklı pH’larda CHI cihazında kaydedilen kronoamperometri voltamogramı (a): pH=8,00; (b): pH=10,00.



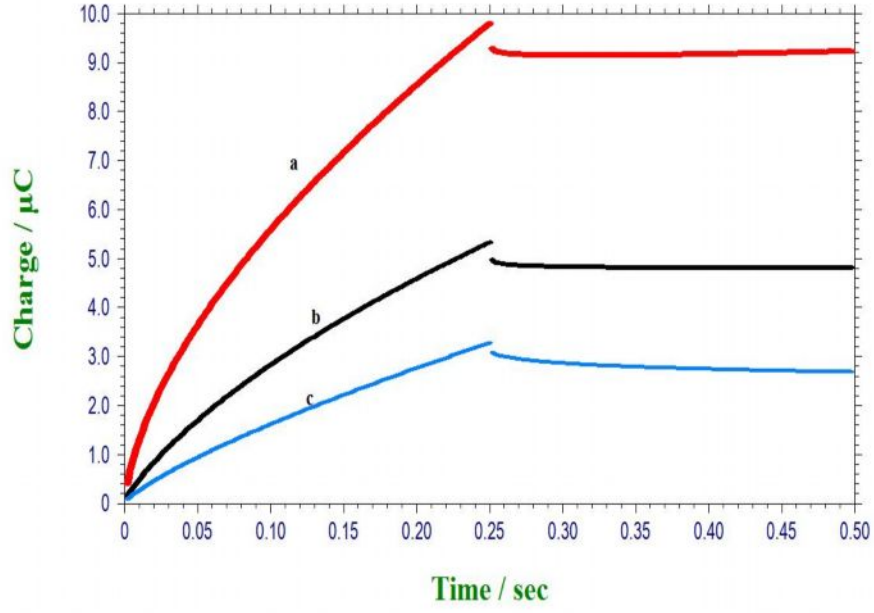
Şekil 4.17 Ligandın farklı pH’larda CHI cihazında kaydedilen kronoamperometri bulguları ile çizilen $i - t^{1/2}$ grafiği (a) pH=8,00; (b) pH=10,00.



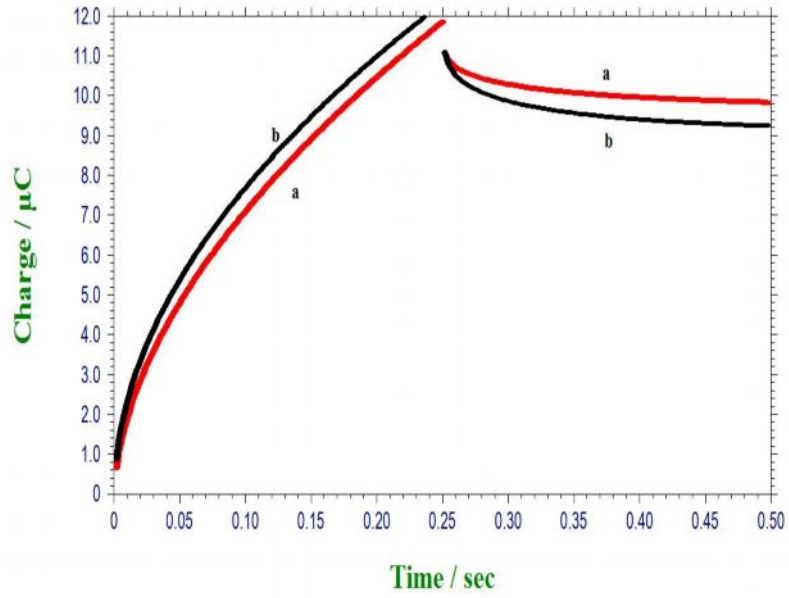
Şekil 4.18 CuL_2 , NiL_2 ve CoL_2 komplekslerinin $\text{pH}=4,00$ 'de CHI cihazında kaydedilen kronoamperometri bulguları ile çizilen $i - t^{-1/2}$ grafiği (a) CuL_2 ; (b) NiL_2 ; (c) CoL_2 .

4.1.2 Kronokulometri (CC) Bulguları

Kronokulometri yöntemi kullanılarak ligandın asidik ve bazik pH değerlerinde elde edilen Q-t voltamogramları Şekil 4.19- Şekil 4.20' de verilmiştir. Başlangıç potansiyeli $E_1 = -400$ mV olarak alınmış, E_2 potansiyel uygulaması ise plato bölgesinde yapılmıştır.



Şekil 4.19 Ligandın farklı pH'larında CHI cihazında kaydedilen kronokulometri voltamogramı (a): pH=2,00; (b): pH=4,00; (c): pH=6,00.



Şekil 4.20 Ligandın farklı pH'larında CHI cihazında kaydedilen kronokulometrik voltamogramı (a): pH=8,00; (b): pH=10,00.

5.TARTIŞMA ve SONUÇ

5.1. 1-((E/Z)-{[4-(3-metil-3-fenilsiklobutil)-1,3-tiyazol-2-il]imino}metil)-2-naftol'ün Elektrot Reaksiyonunun Niteliği

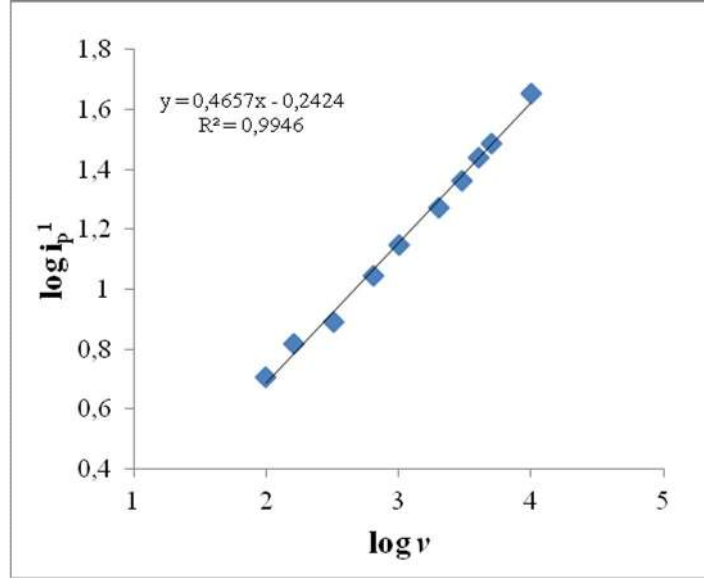
Bu çalışmada elektrokimyasal davranışları incelenen ligandın %70 Et-OH ortamı ve BR tamponunda asidik ortamda (pH=4) 100 mV s⁻¹, tarama hızında bir indirgenme piki (E_p≈-830 mV) (Şekil 4.3); bazik ortamda ise (pH=10) 100 mV s⁻¹, tarama hızında iki indirgenme piki (E_p¹≈-650 mV) ve (E_p²≈-1530 mV) (Şekil 4.5) gözlenmiştir.

Şekil 4.3 - Şekil 4.6' da 100 mV s⁻¹, tarama hızında alınan voltamogramlarda pH< 4,00'de bir indirgenme pikinin, pH> 4,00 olduğu durumlarda ise 2 indirgenme piki görülmüştür.

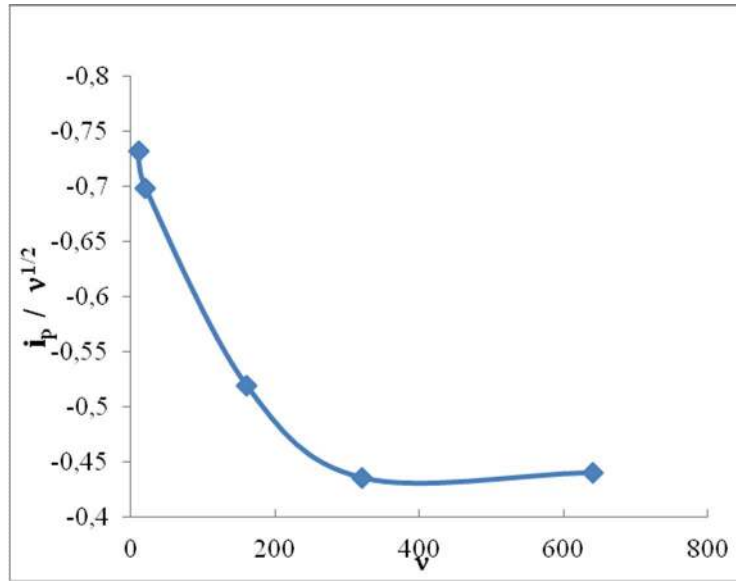
Tarama hızı arttıkça indirgenme pik potansiyeli değerlerinin daha negatif değerlere kaydığı ve pik akımlarında ise önemli bir artış olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.3).

İncelenen ligandın elektrot yüzeyine ulaşma hızının difüzyon, kinetik veya adsorpsiyon kontrollü olup olmadığı incelenmiştir. Bu amaçla log v – v^{1/2} grafiği çizilmiştir (Şekil 5.1). Şekil 5.1' deki grafikte görülen doğrunun eğiminin 0,5 den küçük olması indirgenme reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Gosser 1994, Uçar 1998, Paçal 2011,).

Akım fonksiyonun tarama hızıyla değişim grafiğinde (Şekil 5.2) tarama hızının artmasıyla akım fonksiyonu değerlerinin azalmasına karşı gelen konkav bir eğri elde edilmesi, elektron aktarımının ardından kimyasal bir reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir (Brown and Large 1971, Paçal 2011).



Şekil 5.1 Ligandın GC elektrotta farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogamlarından elde edilen $\log v$ - $v^{1/2}$ grafiği



Şekil 5.2 Ligandın GC elektrotta bazik pH'da (pH=10) DV deneylerinden elde edilen sonuçlar için tarama hızı ile akım fonksiyonunun değişimi

5.1.2. Cu(II), Ni(II) ve Co(II) Komplekslerinin Elektrot Reaksiyon Niteliği

ML₂ komplekslerinde bir indirgenme piki: 100 mV s⁻¹ tarama hızında CuL₂ için pH=2,00'de E_p≈-910 mV (Şekil 4.8); CoL₂ için pH=6,97' de E_p≈-780 mV (Şekil 4.11); NiL₂ için pH=2,80'de E_p≈-590 mV (Şekil 4.13) Aynı komplekslerin yükseltgenme piki: CuL₂ için pH=2,00'da E_p≈200 mV (Şekil 4.8); CoL₂ için pH=6,97' de E_p≈190 mV (Şekil 4.11); NiL₂ için pH=2,80'da E_p≈30 mV (Şekil 4.13) gözlenmiştir.

ML₂ komplekslerinin alınan dönüşümlü voltamogramlarında metal iyonuna ait indirgenme pik potansiyeli ligandın indirgenme pik potansiyelinden daha pozitif değerlerde çıkmaktadır. Ancak metal iyonunun indirgenme pik potansiyeline karşılık gelen akım değeri ligandın indirgenme pik potansiyeline karşılık gelen akım değerine göre cihaz tarafından kantitatif olarak ölçülemediğinden dolayı değerlendirme dışı bırakılmıştır.

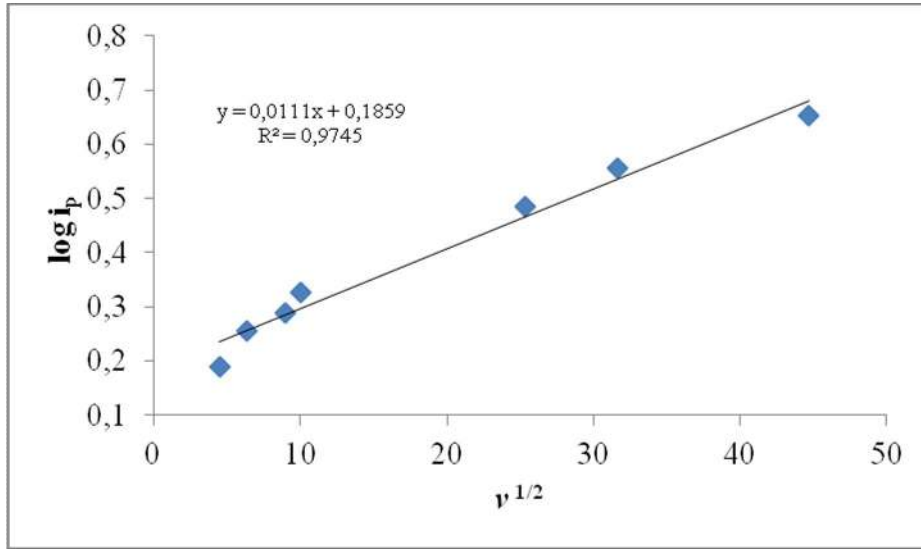
CuL₂ kompleksinin asidik ortamda (pH=2,00) elektrokimyasal reaksiyonun yürüyüşünü incelemek için Şekil 5.3' deki grafikte görülen doğrunun eğiminin 0,5 den küçük olması indirgenme reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Paçal 2011, Gosser 1994). Aynı kompleksin asidik ortamda (pH=2,00) akım fonksiyonun tarama hızıyla değişim grafiğinde (Şekil 5.4) tarama hızının artmasıyla akım fonksiyonu değerlerinin artmasına karşı gelen konveks bir eğri elde edilmesi, elektron aktarımını kimyasal bir reaksiyon ardından yeniden bir elektron aktarımının izlediğini göstermektedir (Paçal 2011, Brown ve Large 1971).

CuL₂ kompleksinin bazik ortamda (pH=8,00) elektrokimyasal reaksiyonun yürüyüşünü incelemek için Şekil 5.5' deki grafikte görülen doğrunun eğiminin 0,5 den büyük olması indirgenme reaksiyonunun adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Gosser 1994, Paçal 2011).

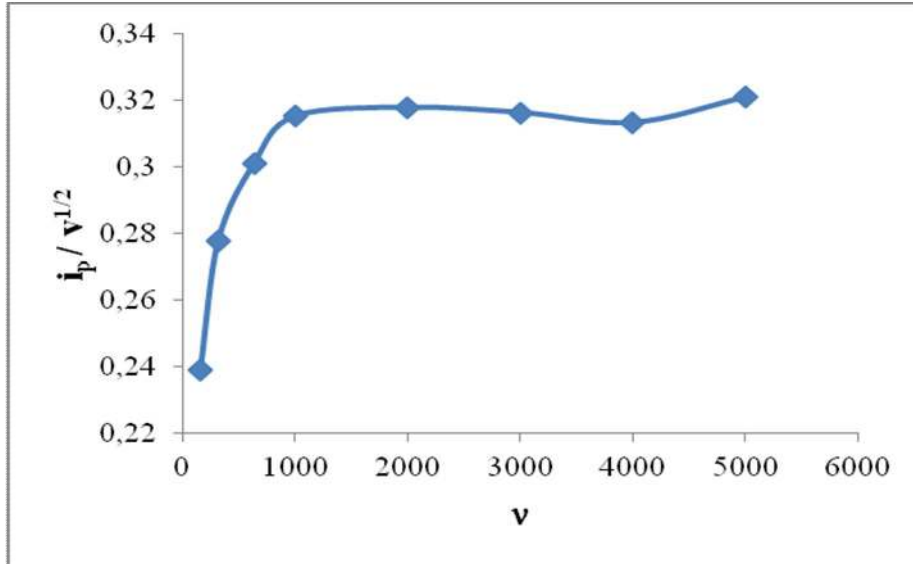
CuL₂ kompleksinin asidik ortamda (pH=2,00) akım fonksiyonun tarama hızıyla değişim grafiğinde (Şekil 5.6) tarama hızının artmasıyla akım fonksiyonu değerlerinin azalmasına karşı gelen konkav bir eğri elde edilmesi, elektron aktarımını kimyasal bir reaksiyon izlediğini göstermektedir (Brown ve Large 1971, Paçal 2011).

CoL₂ kompleksinin asidik ortamda (pH=6,00) elektrokimyasal reaksiyonun yürüyüşünü incelemek için Şekil 5.8’ deki grafikte görülen doğrunun eğiminin 0,5’ den küçük olması indirgenme reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğu göstermektedir (Gosser 1994, Paçal 2011).

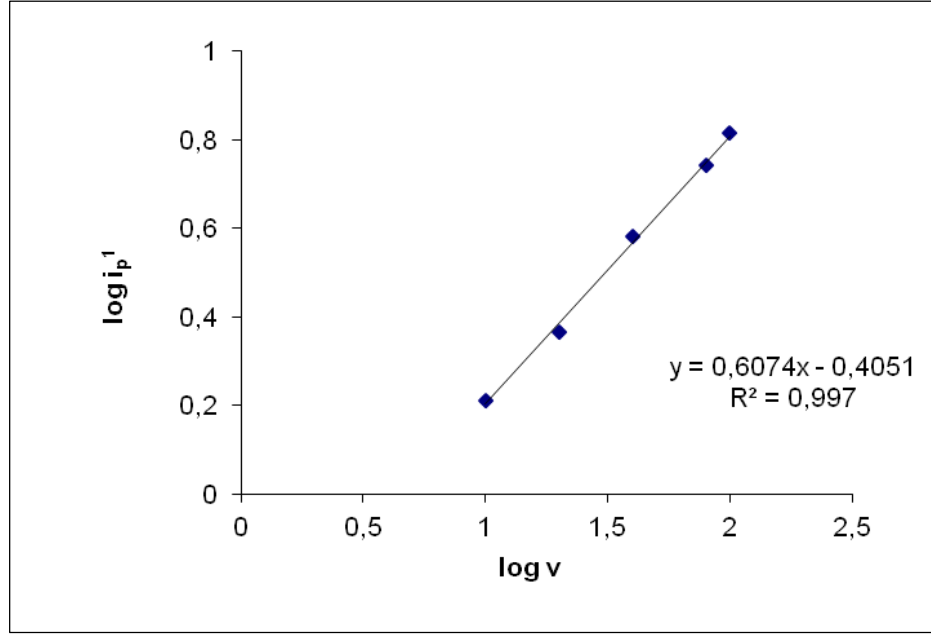
NiL₂ kompleksi için de benzer eğriler çizilmiş olup Şekil 5.9- Şekil 5.12’ de verilmiştir. CuL₂ ve CoL₂ kompleksleri için yapılan yorumlar aynen bu kompleks için de geçerlidir.



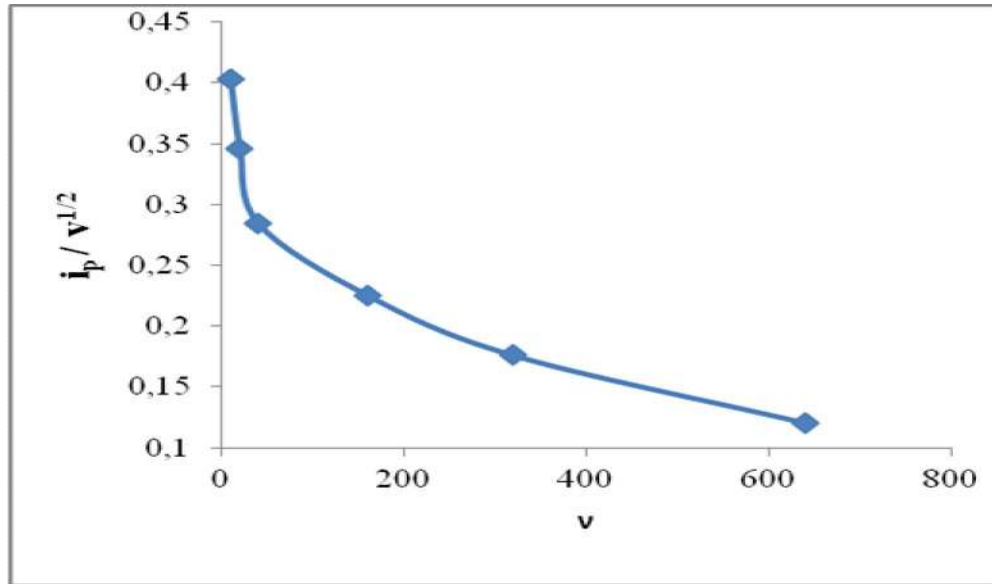
Şekil 5.3 CuL₂ kompleksinin GC elektrotta asidik pH’da (pH=2,00) farklı tarama hızlarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen $\log v$ - $v^{1/2}$ grafiği



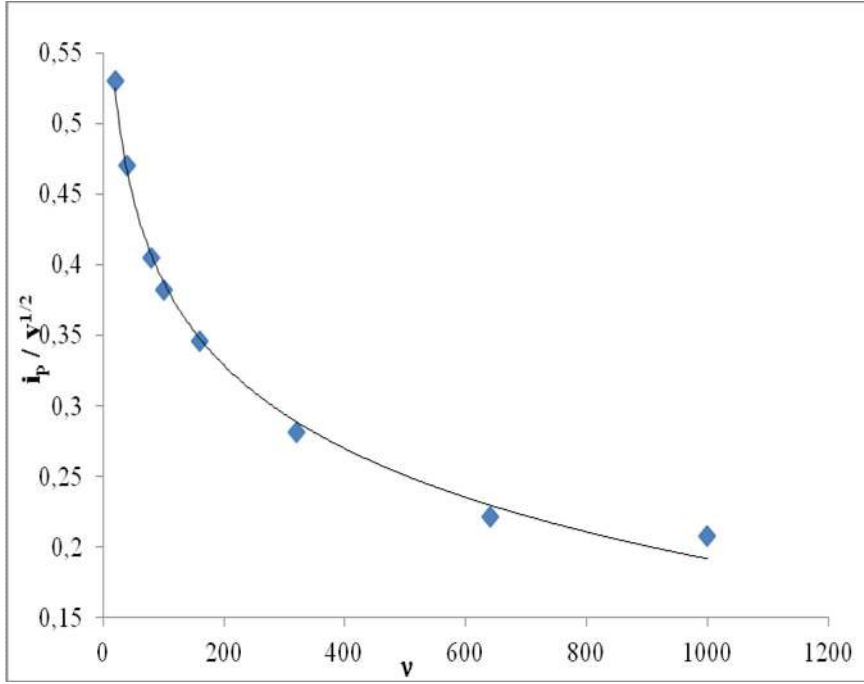
Şekil 5.4 CuL₂ kompleksinin GC elektrotta asidik pH’da (pH=2,00) DV deneylerinden elde edilen sonuçlar için, tarama hızı ile akım fonksiyonunun değişimi



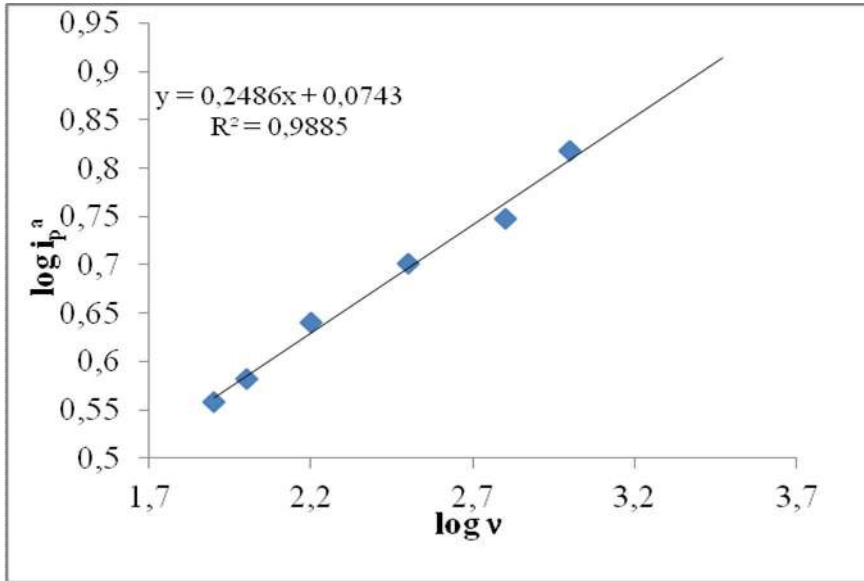
Şekil 5.5 CuL_2 kompleksinin GC elektrotta bazik pH'da (pH=8,00) farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen $\log i_p^1$ - $\log v$ grafiği



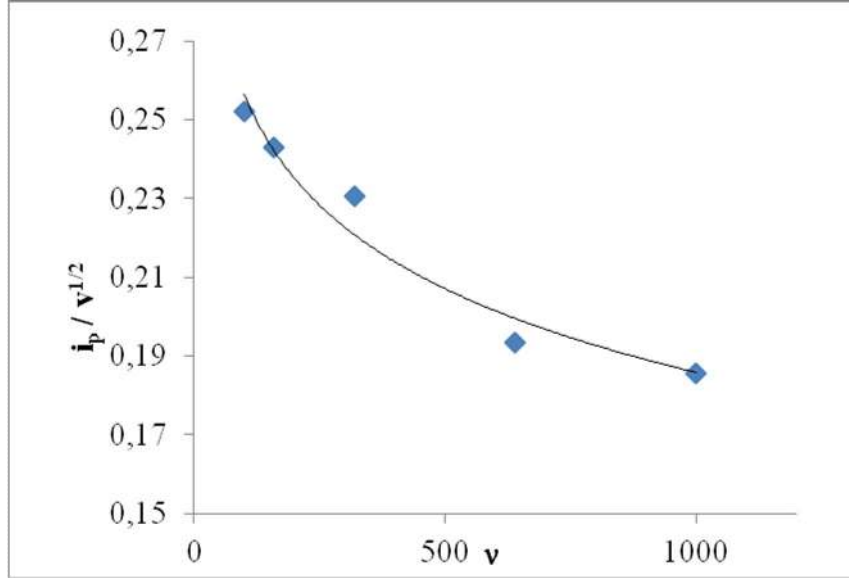
Şekil 5.6 CuL_2 kompleksinin GC elektrotta bazik pH'da (pH=8,00) DV deneylerinden elde edilen sonuçlar için tarama hızı ile akım fonksiyonunun değişimi



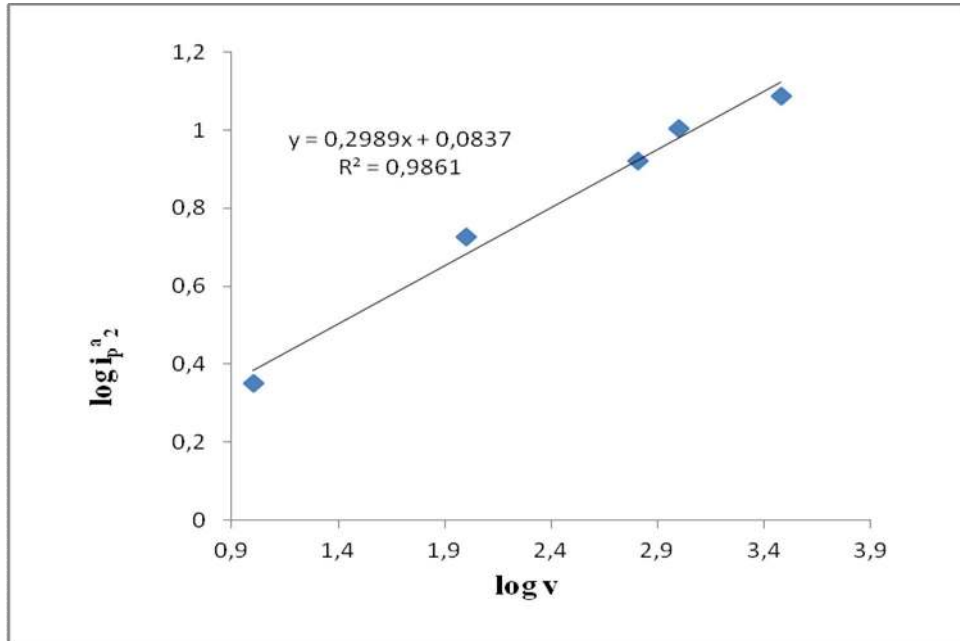
Şekil 5.7 CoL₂ kompleksinin GC elektrotta asidik pH'da (pH=6,00) katodik pik için DV deneylerinden elde edilen sonuçlar için tarama hızı ile akım fonksiyonunun değişimi



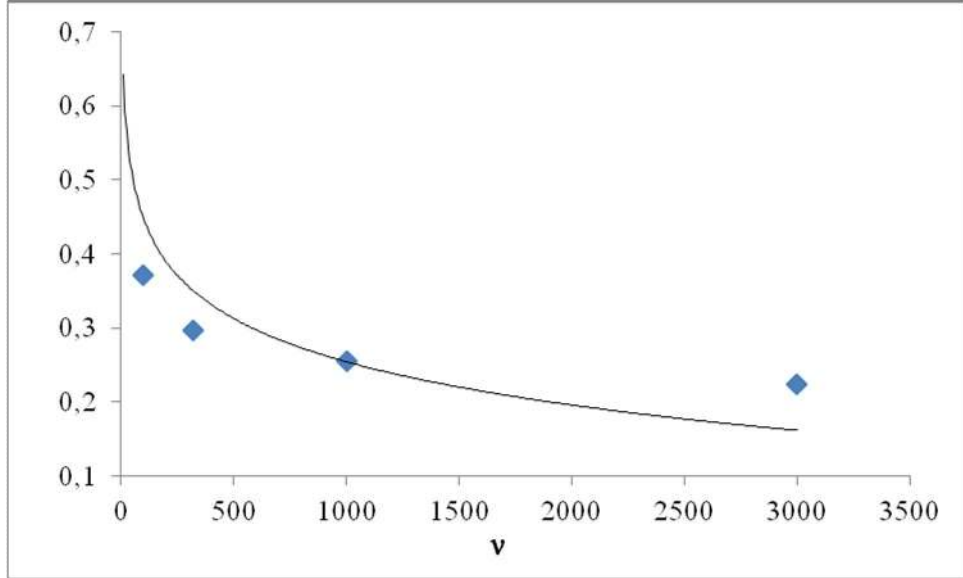
Şekil 5.8 CoL₂ kompleksinin GC elektrotta asidik pH'da (pH=6,00)'de katodik pik için farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen $\log i_p^a / \log v$ grafiği



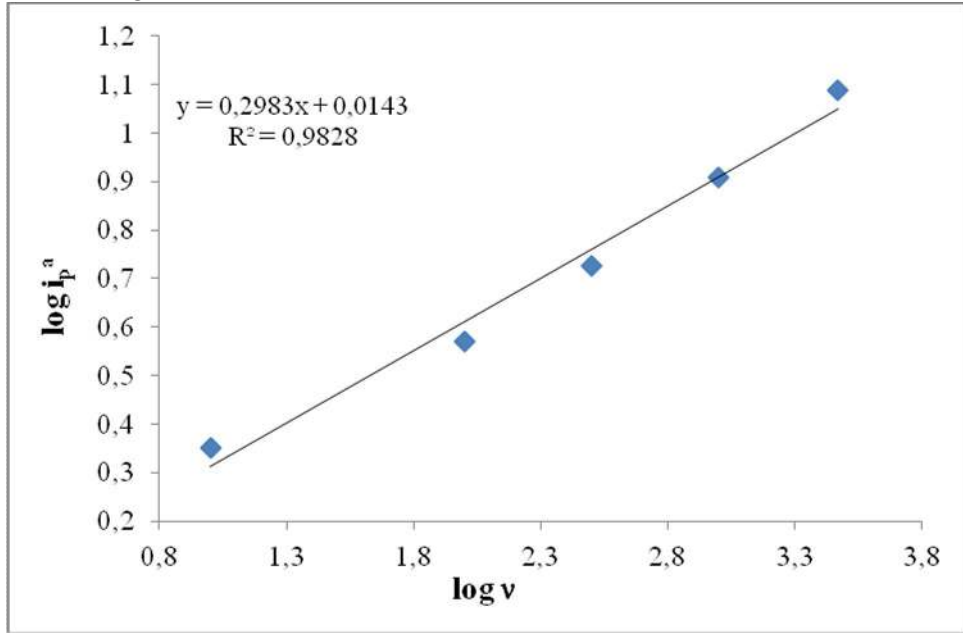
Şekil 5.9 NiL₂ kompleksinin GC elektrotta pH=2,80'de katodik pik için farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen tarama hızı ile akım fonksiyonunun değişimi



Şekil 5.10 NiL₂ kompleksinin GC elektrotta pH=2,80'de katodik pik için farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen $\log i_p^1 - \log v$ grafiği



Şekil 5.11 NiL₂ kompleksinin GC elektrotta pH=10,00'da katodik pik için farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen tarama hızı ile akım fonksiyonunun değişimi



Şekil 5.12 NiL₂ kompleksinin GC elektrotta pH=10,00'de katodik pik için farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen log i_p¹ - log v grafiği

ML₂ komplekslerinin DV yöntemi ile kaydedilen verileri ışığında çizilen log v - log i_p ve i_p/v^{1/2} - v grafiklerinde asidik bölge çalışmalarında eğim<0,5'olduğu için difüzyon kontrollü, bazik bölgede ise eğim>0,5 olduğu için adsorpsiyon kontrollü bir elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

Yine bu grafikler yardımıyla asidik bölgede konveks çıkan eğri (Şekil 5.4) indirgenme reaksiyonunun ECE mekanizması ile, bazik bölgede konkav çıkan eğri (Şekil 5.2, Şekil

5.6, Şekil 5.7, Şekil 5.9 ve Şekil 5.11) ise EC mekanizması ile yürüdüğünü göstermektedir (Uçar 1998, Paçal 2011).

5.2.Kronoamperometri (CA) ve Dönüşümlü Voltametri Yöntemleri ile Difüzyon Katsayısının Bulunması

Elektroda uygulanan potansiyel difüzyon kontrollü bölgede ise akım Cottrell eşitliği ile ifade edilir. Bu eşitlikten $i-t^{-1/2}$ grafikleri yardımıyla ligandın farklı pH'larda difüzyon katsayıları bulunmuştur (Çizelge 5.1). Ligandın %70'lik Et-OH ortamında pH=2,00; pH=4,00; pH=6,00; pH=8,00 ve pH=10,00' da difüzyon bölgesinde uygulanan potansiyellerdeki kronoamperometri voltamogramları Şekil 4.14 ve Şekil 4.16' da verilmiştir. Bu voltamogramdan yararlanılarak çizilen $i-t^{-1/2}$ grafiğinin eğimi $nFACD^{1/2}/\pi^{1/2}$ ye eşit olduğundan ligandın difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Elektrot reaksiyonunun DV yöntemiyle bulunan grafikler yardımıyla asidik ortamda difüzyon kontrollü olduğu, bazik ortamda ise adsorpsiyon kontrollü olduğu asidik bölge için hesaplanan difüzyon katsayıları bazik ortamda elde edilen değerlerden büyük bulunmuştur.

LH'nın kronoamperometri yöntemi ile elde edilen sonuçlarına göre $i-t^{-1/2}$ grafiği çizilmiş ve düşük pH'lar için Şekil 4.15' de yüksek pH'lar için ise Şekil 4.17'de verilmiştir. Bu eğrinin eğimi transfer edilen elektron sayısı ile doğru orantılıdır, bundan faydalanarak ligand için transfer edilen elektron sayıları oranlanmıştır. Buna göre elektron sayıları pH 2,00 > pH 4,00 > pH 6,00 > pH 8,00 şeklinde azalmaktadır.

CuL₂, NiL₂ ve CoL₂' komplekslerinin kronoamperometri yöntemi ile pH 4,00' de elde edilen voltamogramlarının üst üste çakıştırılmış $i-t^{-1/2}$ grafiği kaydedilmiştir. (Şekil 4.18). Bu eğrinin eğimi transfer edilen elektron sayısı ile doğru orantılıdır, bundan faydalanarak her bir kompleks için transfer edilen elektron sayılarının aynı olduğu sonucuna varılmıştır.

Ligand ve onun metal komplekslerinin DV verileri incelendiğinde reaksiyon indirgenme mekanizmasının sadece ligand üzerinden yürüdüğü gözlenmiştir. Bu sebeple CuL₂, CoL₂ ve NiL₂ komplekslerinin krono yöntemleriyle detaylı incelenmesi çalışılmamıştır.

CA yöntemi ile ligandın asidik ve bazik ortamda bulunan difüzyon katsayıları Çizelge 5.1' de verilmiştir.

5.3 Kronokulometri (CC) Yöntemi ile Adsorpsiyonun Kantitatif İncelenmesi

Adsorpsiyonun varlığı, yukarıda belirtilen kriterler (eğim>0,5) kullanılarak anlaşıldıktan sonra elektrot yüzeyine adsorplanan madde miktarı kronokulometri tekniği yardımı ile bulunmuştur (Çizelge 5.1). Sınır akımı bölgesinde uygulanan potansiyelde, yükün zamanla değişimi Şekil 4.19 ve Şekil 4.20' de verilmiştir.

Adsorpsiyon olayını en iyi aydınlatan DV tekniğini kullanarak çalışılan ligandın adsorbe olma özelliklerini belirlendikten sonra yüzey konsantrasyonları (Γ mol / cm²) hesaplanmıştır. Bu amaçla bazik pH'larda doyumluk yüzey konsantrasyonlarının hesaplanmasında $Q-t^{1/2}$ verilerinden yararlanılmıştır. Eşitlik 2.9 ve Eşitlik 2.10 kullanılarak bulunan Q_{ads} değerlerinden (Γ) yüzey konsantrasyonu hesaplanmıştır (Çizelge 5.1) (Pezzatini and Guidelli 1973, Uçar 1998).

Çizelge 5.1 Ligandın CA ve CC yöntemiyle hesaplanan kinetik verileri

pH	Eğim	D (cm ² s ⁻¹) ^a	n ^b	Γ (mol cm ⁻²)
2,00	6,52x10 ⁻⁶	1,73x10 ⁻⁵	3,77±0,3	1,23x10 ⁻¹¹
4,00	4,96x10 ⁻⁶	1,00x10 ⁻⁵	3,60±0,3	1,15x10 ⁻¹¹
6,00	1,27x10 ⁻⁶	2,62x10 ⁻⁶	2,03±0,3	6,22x10 ⁻¹²
8,00	1,18x10 ⁻⁶	2,03x10 ⁻⁶	1,76±0,3	8,63x10 ⁻¹²

^a $i-t^{-1/2}$ grafiğinin Cottrell eğiminden hesaplanan (Eşitlik 2.3) difüzyon katsayıları her bir pH için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Puls süresi 0,25 s; E₁:-400 mV E₂:-1200 mV

^b Randless Sevcik eşitliğinden elde edilen transfer edilen mol sayısı (Eşitlik 2.2)

5.4. Genel Sonuçlar

Çalışılan ligandın ve komplekslerin elektrokimyasal özellikleri dikkate alındığında tarama hızı ve pH'ın yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.3- Şekil 4.6; Şekil 4.8- Şekil 4.9 ve Şekil 4.11- Şekil 4.13).

Ligandın ve ML_2 komplekslerinin pik potansiyellerinin pH'a bağlı olması elektrot reaksiyonunda proton transferinin yer aldığını göstermektedir Tarama hızı artışıyla pik akımlarının arttığı gözlenmiştir. pH arttıkça indirgenmenin daha negatif potansiyellere kayması, elektrot reaksiyonunda H_3O^+ iyonlarının yer aldığı sonucuna varılmıştır. (Zuman 1969, Riley and Watson 1987, Uçar 1998).

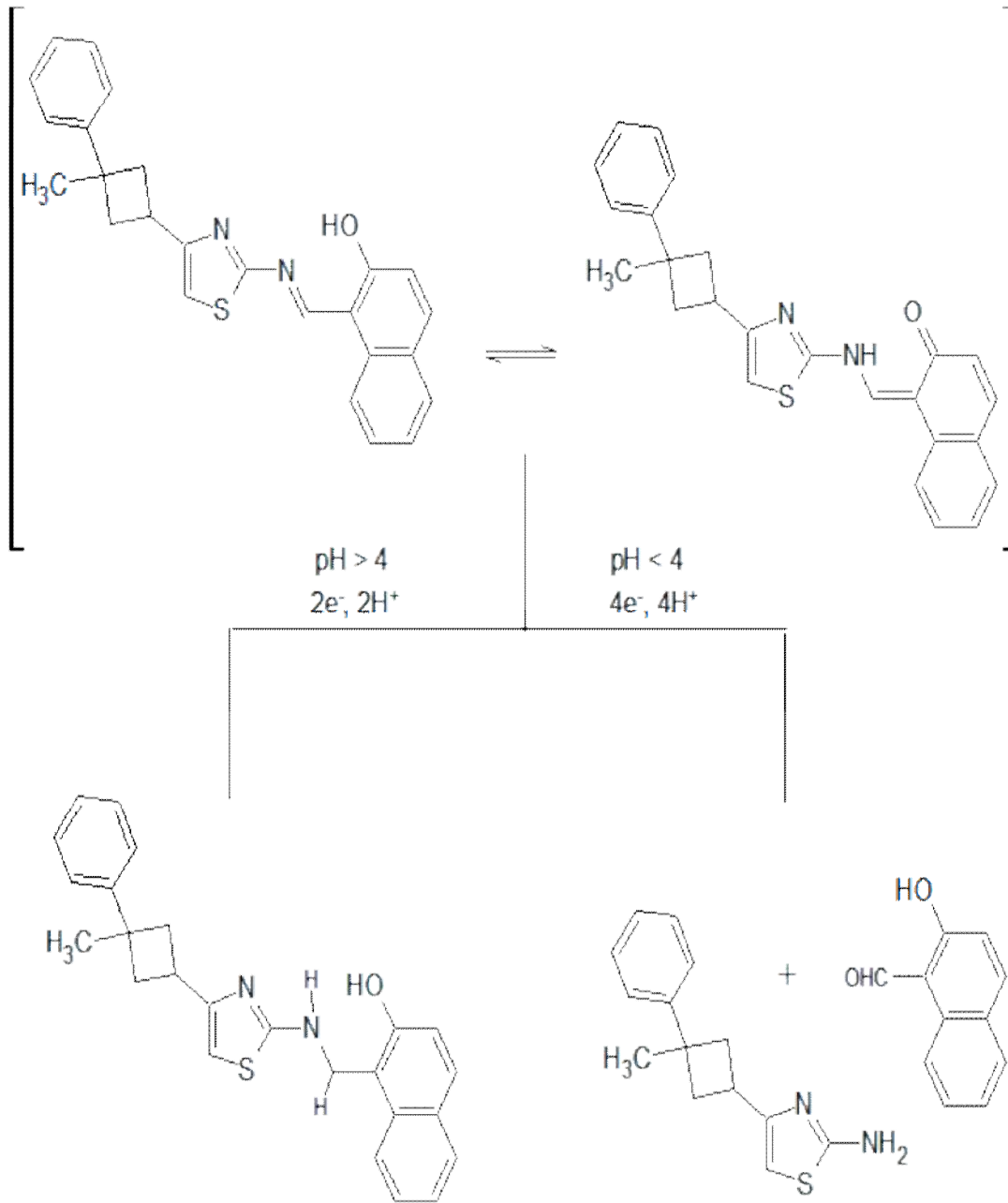
Artan pH etkisiyle pik potansiyellerinin daha negatif potansiyellere kaymaları, proton konsantrasyonunun fazla olduğu ortamlarda indirgenmenin daha kolay, az olduğu ortamlarda ise daha zor olduğu anlamına gelmektedir (Bard and Lund 1984, Uçar 1998).

Ayrıca ligandda ve kompleks bileşiklerde $-OH$ grubu bulunduğundan dolayı hidrojen bağı oluşmaktadır. Burada oluşan H bağı indirgenmeyi kolaylaştırmaktadır (Zuman 1969, Riley and Watson 1987).

Çalışılan ligand düşük pH'larda tek bir indirgenme piki vermektedir. Bu pik tersinmez bir piktir. Ligand için bazik pH'larda ikinci bir katodik pik gözlenmektedir. Bu ikinci pikin de tersinmez olduğu bulunmuştur (Şekil 4.6)

Sonuç olarak DV ve CA yöntemlerinden elde edilen veriler sonucu asidik ve bazik ortamdaki indirgenme reaksiyonlarının farklı olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sebeple indirgenme reaksiyonunun mekanizmasının asidik ortamda ECE, bazik ortamda ise EC şeklinde yürüdüğü alınan dönüşümlü voltamogram ve kinetik verilerden bulunmuştur.

Yapılan alışmalar, değerlendirilen veriler, literatürde incelenen çalışmalar dikkate alındığında ligand için aşağıdaki reaksiyon mekanizmasının gerçekleştiği sonucuna varılmıştır (Şekil 5.13).



Şekil 5.13 LH'n asidik ve bazik ortamdaki elektrokimyasal indirgenme reaksiyon mekanizması

6. KAYNAKLAR

- Abbaspour, A., Esmailbeig, A. R. and Jarrahpour, A. A. (2002). Aluminium(III)-selective electrode based on a newly synthesized tetradentate Schiff base. *Talanta*, **58(2)**: 397-403.
- Abou-Elenien, G. M., Ismail, N. A., Hassanin, M. M. and Fahmy, A. A. (1992). Electrochemical studies on arylhydrazonomesoxalonitriles in nonaqueous media. *Can. J. Chem.*, **70**: 2704-2708.
- Abu Zuhri, A. Z., Maher, A. and Jamal, S. (1988). Polarographic behaviour of salicylaldehyde 2-pyridylhydrazone and its copper(II) complex. *Mikrochimica Acta*, **2(4-6)**: 153-61.
- Agrawal, Y.K., Talati, D., Shah, M. D., Desai, M. N. and Shah N. K. (2004a). Schiff bases of ethylenediamine as corrosion inhibitors of zinc in sulphuric acid. *Corrosion Science*, **46(3)**: 633-651.
- Agrawal, Y.K., Bano S., Supuran, C.T. and Khadikar P.V. (2004b). QSAR study on carbonic anhydrase inhibitors: aromatic/heterocyclic sulfonamides containing 8-quinoline-sulfonyl moieties, with topical activity as antiglaucoma agents. *Eur J Med Chem.*, **39**: 593–600.
- Aslantaş, M., Kendi, E., Demir, N., Şabik, A.E., Tümer, M. and Kertmen M. (2010). Synthesis, spectroscopic, structural characterization, electrochemical and antimicrobial activity studies of the Schiff base ligand and its transition metal complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **74(3)**: 617-624.
- Aydın, H., (2006). 5-Fenil-6H-1,3,4-Tiyadiazin-2-Aminin, Salisilaldehit Türevleri İle Schiff Bazı Ligandlarının ve Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Azevedo, F., Freire, C. and De Castro. B. (2002). Reductive electrochemical study of Ni(II) complexes with Ni₂O₂ Schiff base complexes. *Polyhedron*, **21**: 1695-1705.
- Bard, A. J. and Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical Methods*, 2nd ed. John Wiley and Sens. Inc.New York.

- Bard, A. J. and Lund, H. (1984). Ancylopedia of Electrochemica of Element. Ed. Bard, A.J., 13. Marcel Dekker, Inc. New York 163.
- Baymak, M.S., Celik, H., Ludvik, J., Lund, H. and Zuman, P. (2004). Diprotonated hydrazones and oximes as reactive intermediates in electrochemical reductions. *Tetrahedron Letters*, **45**: 5113-5115.
- Baymak, M.S., Celik, H., Lund, H. and Zuman, P. (2005). Experimental evidence of formation of imines in the course of reduction of hydrazones. *J. Electroanal. Chem.*, **581**: 284-293.
- Baymak, M.S., Celik, H., Lund, H. and Zuman, P. (2006). Reduction of diprotonated form of aryl hydrazones. *J. Electroanal. Chem.*, **589**: 7-14.
- Boas, M. V., Freire, C., De Castro B., Christensen, P. A. and Hillmann, A. R. (2001). Spectroelectrochemical Characterisation of poly [Ni(salt-Me)]-modified. *Chem. Eur. J.*, **7(1)**:139-150.
- Brown, E.C. and Large, R.E. (1971). *Techniques of Chemistry*, 423, Wiley, New York.
- Burger, K. (1973). *Organic Reagents in Metal Analysis*. Pergamon Pres, New York.
- Ceyhan, G., Köse, M., Mc Kee, V., Uruş, S., Gölcü, A. and Tümer, M. (2012). Tetradentate Schiff base ligands and their complexes: Synthesis, structural characterization, thermal, electrochemical and alkane oxidation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *In Press*.
- Çakır, S., Biçer, E., Odabaşoğlu, M. ve Albayrak, Ç. (2005). Voltammetric behavior of 4-(Phenyldiazenyl)-2- {[tris-(hydroxymethyl) methyl] aminomethyl]-ene} cyclohexa-3,5-dien-1-(2H)-one in aqueous solution at HMDE. *J.of the Braz. Chem. Society*, **16(4)**: 711-714.
- Çukurovali, A., Yılmaz, İ., Özmen, H. ve Ahmedzade, M. (2001). A New Mesitylenic Cyclobutane Substituted Schiff Base Ligand and Its Co(II), Cu(II), Ni(II) and Zn(II) Complexes, *Heteroatom Chemistry*, **12(1)**: 42-46

- Daldal S. (2010). Siklik Ketonların Çeşitli Aminlerle Aynı Elektrokimyasal Hücrede Camsı Karbon Elektrot Üzerinde ve Susuz Ortamdaki İndirgen Aminasyon Reaksiyonlarının Elektrokimyasal Yöntemlerle İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Desai M.N., Desai M.B., Shah C.B. and Desai S.M., (1986). Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions, *Corrosion Science*, **26(10)**: 827-837.
- Durmuş, S., Atahan, A. and Zengin M. (2011). Synthesis, characterization and electrochemical behavior of some Ni(II), Co(II), Cu(II) and Cd(II) complexes of ONS type tridentate Schiff base ligand. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **84(1)**: 1-5.
- Durmuş, Z., (2007). Bazı Schiff Bazlarının Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi ve Eser Element Tayini İçin Yöntemi Geliştirilmesi, Bilimsel Araştırma Projesi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Fahmy, H.M. (1985). The electroreduction of acyclic hydrazones in aqueous media. *Annali di Chimica by Società Chimica Italiana*, **75**: 457-473.
- Fahmy, H. M., Elgemeie, G. E. H., Aboutabl, M. A., Barsoum, B. N. and El-Massry, Z. M. (1994). Electrochemical reduction of 2-(a-arylhydrazono)cyanomethyl-1,3-benzothiazoles at DME. *Ind. J. Chem.*, **33B**: 859-864.
- Fernandez, G. J. M., Duran, F. A. L., Ortega, S. H., Vidales, V. G. Ruvalcoba, N. M. and Martinez, M. A. (2002). The structure and cyclic voltammetry of three copper(II) complexes derived from bulky ortho-hydroxy schiff bases. *J. Mol. Structure*, **612**: 69-79.
- Freire, C. and De Castro, B. (1998). EPR Chracterisation of Ni(II) complexes with Ni₂O₂ Schif bases. *Polyhedron*, **17**: 4227-4235.
- Garrido, J.A., Rodriguez, R.M., Bastida, R.M. and Brillas, E. (1992). Study by Cyclic Voltammetry of a Reversible Surface Charge Transfer Reaction when the Reactant Diffuses to the Electrode. *J.Electroanal. Chem.* **324**: 19-32.

- Gil, E. P., Blazquez, L. C., Carra, R. M. and Misiego, A. S. (1993). Polarographic Behaviour of 8-chlorotheophylline and its Determination in Dosage Forms. *Electroanalysis*, **5**: 343.
- Gosser, D. K. (1994). Cyclic Voltammetry, VCH Publishers, Inc.
- Goyal, R. N. (1992). Electrochemistry of hydrazones: A review. *J. Scientific and Industrial Research*, **51**: 948-963.
- Greenwood, N.N. and Earnshaw, A. (1976). Chemistry of the Elements, Pergamon Press, Elmford, N.Y., 1077p.
- Helmut, S. (1976). Metal Ions in Biological Systems, Marcel Dekker Inc., New York, **5**: 2-50.
- Hoa, X.Q., Liu, C.X., Li, H.P., Li, H., Gong, J.F., Song, M.P. and Wu, Y.J. (2009). The structures and electrochemistry of Schiff base compounds bearing ferrocene and triazole, synthesis and reactivity in inorganic. *Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, **39**: 256-260.
- Ismail, M.I. (1991). Polarographic reduction mechanism and quantum chemical calculations of some α -arylhydrazononitriles. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **51**: 155-169.
- İspir, E. (2009). The synthesis, characterization, electrochemical character, catalytic and antimicrobial activity of novel, azo-containing Schiff bases and their metal complexes. *Dyes and Pigments*, **82(1)**: 13-19.
- Isse, A. A., Gennaro, A. and Vianello, E. (1997). Electrochemical reduction of Schiff base ligands H_2salen and $H_2salopen$, *Electrochimica Acta*, **42(13-14)**: 2065-2071.
- Jian, L., Tingting, L., Sulan, C., Xin, W., Lei, L. and Yongmei, W. (2006). Synthesis, structure and biological activity of cobalt(II) and copper(II) complexes of valine-derived Schiff bases, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **73**: 658-670.

- Kameswara-Rao, V., Venkatachalam, C.S. and Kalidas, C. (1987). Electrochemical reduction of hydrazono compounds derived from Meldrum's acid in methanol-water mixtures. *Indian Journal of Chemistry*, **26A**: 202-204.
- Kitaev, Y.P., Troepolskaya, T.V., Ermolaeva, L.V. and Munin, E.N. (1985). Special features of the electrochemical reduction of aryl- and acylhydrazones of aromatic aldehydes in dimethylformamide, *Russian Chemical Bulletin*, **34(8)**: 1588-1591.
- Lund, H. (1959). Electroorganic preparations reduction of compounds the azomethine group. *Acta Chem. Scandinavica*, **13**: 249-267.
- Laviron, E. (1979). General Expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *J. Electroanal. Chem*, **101**: 19-28.
- Madhara, A. S., Ramachandraiah, G. and Vyas, D. N. (1992). Studies on electrode kinetics of Schiff bases in aqueous and DMF media. *Indian Journal of Chemistry*, **31A(12)**:947-50.
- Malik, W.U., Goyal, R.N. and Rajeshwari, M. (1987). Electrochemical behaviour of 5-(2-benzothiazolyl hydrazono)-1,3-dimethylbarbituric acid. *Bulletin de la Société Chimique de France*, **1**: 78-82.
- Menek, N., Topçu, S. and Uçar, M. (2002). Voltammetric and spectrophotometric studies of 2-(5-Bromo-2-Pyridylazo)- 5-Diethylamino)Phenol Copper(II) complex. *Analytical Letters*, **34(10)**: 1733-1740.
- Metzler, C. M., Cahill, A. and Metzler, D.E. (1980).Equilibrium and absorption spectra of Schiff bases. *J. Am. Chem. Soc.*, **102(19)**: 6075-6082.
- Murali, S. R., Swamy, B. E. and Sherigara, B. S. (2002). Electrochemical investigation of benzyldeneaniline and substituted benzyldeneaniline Schiff's bases at glassy carbon electrode. *Bulletin of Electrochemistry*, **18, (9)**: 385-390.

- Murthy, A. S. N. and Reddy, A. R. (1981). Electronic absorption spectroscopic studies of enolimine-ketoamine equilibria in Schiff bases. *Proc. Indian Acad. Chem. Sci.*, **90**: 519-526.
- Mohamed, G. G. and Sharaby, C. M. (2007). Metal complexes of Schiff base derived from sulphametrole and o-vanilin. Synthesis, spectral, thermal characterization and biological activity. *Specrochimica Acta Port A Mol Biomol Spectrosc* **66**, (4-5): 949-958.
- Najafi, M., Rahbar, M. and Naseri, M.A. (2011). Cyclic voltammetry study of the electrocatalytic reduction of sevoflurane by a Cobalt (III) Schiff base complex in the presence of oxygen. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **655**(2): 111-115.
- Nicholson, R.S. (1965). Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics. *Anal. Chem.*, **37**: 1351-1355.
- Ölmez, H. and Yılmaz, V.T. (1998). Anorganik Kimya Temel Kavramlar, Furkan Kitapevi, İstanbul, 285370.
- Qi-Long, L. and Gang, J. (1990). Studies on the polarographic behaviour of estazolam. *Talanta*, **37**: 937-940.
- Qing, Y., Hua, D. J., Gang, Z. L., Qing, Z. X., Dong, B. H. and Hong, L. (2006). Structure studies of Ni(II) complexes with picolinaldehyde N-oxide thiosemicarbazone. *Journal of Molecular Structure*, **794**(1-3): 71-76.
- Pandeya, S. N., Sriram, D., Nath, G. and Declercq, E. (1999). Synthesis, antibacterial, antifungal and anti-HIV activities of Schiff and Mannich bases derived from isatin derivatives and N-[4-(4'chlorophenyl)thiazol-2-yl] thiosemicarbazide. *Europa Journal of Pharmaceutial Scinences*, **9**(1): 25-31.
- Paçal, G. (2011). Bazı Aldimin ve Ketiminlerin Çeşitli Voltametrik Tekniklerle Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Pauling, L. (1960). *The Nature of The Chemical Bond*, Cornel University Press, Ithaco, N. Y., 145.
- Pezzatini, G. and Guidelli, R. (1973). Influence of Specific Adsorption of Reactant and Product upon Charge- Transfer Processes in Polarography. *J.Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1**: 794-805.
- Polat, K., Uçar, M., Aksu, M. L. And Ünver H. (2004). Electrochemical behaviour of 1- {[(3-halophenyl)imino]methyl}-2-naphthol Schiff bases on graphite electrodes. *Canadian Journal of Chemistry* **82(7)**: 1150-1156.
- Rahmouni, N. T., Sid, S. D., Chenah, N. and Baitich, D. B. (1999). Synthesis, characterization and, elektrochemical behaviour, manganese and copper complexes, with tetradentate Schiff base ligands. *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, **29**: 979-994.
- Riley, T. And Watson, A. (1987). *Polarography and Other Voltammetric Method's*. J. Willey & Sons, London.
- Roznyatovskaya, N.V., Tsirlana, G.A., Roznyatovskii, V.V., Reshetova and Ustynyuk, Y.A. (2004). Electroreduction of a binuclear macrocyclic complex of copper(II) of the robson type in aqueous solutions. *Russian Journal of Electrochemistry*, **40(9)**: 1102-1110.
- Samide, M. J. and Peters, D. G. (1998). Electrochemical reduction of copper(II) solen and carbon cathodes in DMF. *J. Electrochem. Chemistry*, **443**: 95-102.
- Santos, I. C., Boas, M. V., Piedae, M. F. M., Freire, C., Duarte, M. J. and De Castro, B. (2000). Electrochemical and X-Ray studies of Ni(II) Schiff base complexes derived from salicylaldehyd. *Polyhedron*, **19**: 655-664.
- Serin, S. and Gök, Y. (1988). Synthesis and complex formation of the structural isomers 2,3- Bis (hydroxyimino-2,3- Dihydro-4H-1,4- Benzothiazine. *Synth.React. Inorg.Met,-Org.Chem.*, **18 (10)**: 975.

- Skoog, D., West, D., Holler, J. and Crouch, S. (2007). Analitik Kimya Temel İlkeler, Cilt 1, Bilim Yayınevi, 8. Baskı, Ankara.
- Soucaze-Guillous, B. and Lund, H. (1997). Reduction of hydrazones of aromatic carbonyl compounds in aprotic media. *J. Electroanal. Chem.*, **423**: 109-114.
- Solak, A. O., Yılmaz, S. and Kılıç, Z. (1996). Electrochemical behaviour of a macrocyclic diimine crown ether: 2,3,11,12-dibenzo-5,9-diaza-4,9(10)-cis-diimino-1,13-dioxacyclopentadecane. *J. of Electroanal. Chem.*, **408**: 119-124.
- Sridevi, C. and Reddy, S. (1991). Electrochemical behaviour of nitrofurantoin and assay of its formulations. *Electroanalysis*, **3**, (4-5): 435-8.
- Triebe, F.M., Barnes, J.H., Hawley, M.D. and Mc Donald, R.N. (1981). Electroreduction of diphenyldiazomethane in acetonitrile at a hanging mercury drop electrode. *Tetrahedron Letters*, **22(51)**: 5145-5148.
- Tüzün, C. (1996). Organik Kimya, Palme Yayıncılık, Ankara, 545-547.
- Uçar, M. (1998). Bazı Dimetilaminoazobenzen ve Metoksiazobenzen Türevlerinin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi. Doktora Tezi, .Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Uçar, M., Polat, K., Aksu, M. L. And Ünver, H. (2004). Electrochemical reduction of 1-[[(4-Halophenyl)imino]methyl]-2-naphthols in aprotic media. *Analytical Sciences* **20(8)**: 1179-1183.
- Uçar, M., Solak, A.O. and Menek, N. (2002). Electrochemical Behavior of 2'-Halogenated Derivatives of *N,N*-Dimethyl-4-aminoazobenzene at Mercury Electrode. *Analytical Sciences* **18(9)**: 997-1002.
- Wang, X., Ding, J. and Vittal, J. J. (2006). Syntheses, structures and properties of Copper(II) complexes containing *N*-(2-hydroxybenzyl)-amino amide ligands. *Inorganica Chimica Acta*, **359(11)**: 3481-3490.

- Yazıcı, A. ve Karabağ, E.T., (1988). Aminoasitlerden Türeyen Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Araştırılması. İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Bitirme Projesi.
- Yılmaz, G. (2008). Ferrosenilfosfazen Türevlerinin Elektrokimyasal Davranışları ve Yüzey Adsorpsiyonlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Yılmaz,İ., Temel, H.and Alp, H.(2008). Synthesis, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry of a new Co(III) thio Schiff base complex with N,N-bis (2-aminithiophenol)-1,4-bis(carboxylidene-phenoxy)butane. *Polyhedron*, **27(1)**: 125-132.
- Yılmaz, S. (2012). Uygulama Örnekleri ile Elektroanalitik Kimya, Kriter Yayınları, 1.Baskı, İstanbul.
- Yu, Q., Ji, H., Zhu Li, G., Zhang Xiu, Q., Bian He, D., Lian, H., (2006). *Jornal of Molecular Structure* **794**: 71-76.
- Zuman, P. (1969). The Elucidation of Organic Electrode Processes. Acad. Press, New York.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sümeyra AKKAYA
Doğum Yeri : Artvin
Doğum Tarihi : 17.04.1983
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl):

Lise :Bursa İnegöl Turgutalp Anadolu Lisesi (2001)

Lisans :Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü (2007)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl:

2009 Ocak- : Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü,
Analitik Kimya Anabilim Dalı, Araştırma Görevlisi

2007 Haz.-2008 Ağus. : Yalçın Gümüş Çıkartma Baskı Sanayii ve Tic. Ltd. Şti. (İstanbul)

Bildiriler:

1. The electrochemical reduction of 1-((E)-{[4-(3-methyl-3-phenylcyclobutyl)-1,3-thiazol-2-yl]imino} methyl)-2-naphthol Type Schiff Base Ligand and Metal Complexes on Pt, Cu, and GC Electrodes in Non-Aqueous Media, 8th International Electrochemistry Meeting, October 2009., , III. P-36. p.194, 2009(Uçar M,Polat K, Çukurovalı A, Aksu M.L., ile birlikte)
2. Electrochemical Investigations of the Interaction of Albumin with Cibacron Blue F3GA Chemically Immobilized on a Modified Glassy Carbon Electrode as a Nanofilm, NanoTR-VI, 15-18 June 2010, 381, 2010(Uçar M, Güzel R, Üstündağ Z, Ekşi H, Solak A.O., ile birlikte).