

**BAZI SÜLFONİL HİDRAZONLARIN, SÜLFONAMİTLERİN, SCHİFF
BAZLARININ VE BUNLARIN BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Serhat MAMAŞ

**DOKTORA TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞUBAT 2013
ANKARA**

Serhat MAMAŞ tarafından hazırlanan “BAZI SÜLFONİL HİDRAZONLARIN, SÜLFONAMİTLERİN, SCHİFF BAZLARININ VE BUNLARIN BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI” adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Mehmet Sayım KARACAN
Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ali Osman SOLAK
Kimya Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Doç. Dr. Mehmet Sayım KARACAN
Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Zehra YAZAN DURMUŞ
Kimya Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Prof. Dr. A. Rehber TÜRKER
Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN
Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 22 /02/2013

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Doktora derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Serhat MAMAŞ

**BAZI SÜLFONİL HİDRAZONLARIN, SÜLFONAMİTLERİN, SCHİFF
BAZLARININ VE BUNLARIN BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

(Doktora Tezi)

Serhat MAMAŞ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Şubat 2013

ÖZET

Bu çalışmada, bazı bileşiklerin, hem susuz hem de sulu ortamdaki elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri (CV), kare dalga voltametrisi (SWV), kronoamperometri (CA), sabit potansiyelli kulometri (bulk elektroliz, BE) gibi teknikler kullanılarak incelendi. Susuz ortam çalışmaları, Pt ve camısı karbon elektrotta, 0,10 M tetrabutilamonyum tetrafloroborat içeren N,N-dimetilsülfoksitte gerçekleştirilirken, sulu ortam çalışmaları, camısı karbon elektrotta, 0,10 M tetrabutilamonyum tetrafloroborat destek elektroliti içeren çözeltilerde yapıldı. İncelenen bileşiklerin indirgenme reaksiyonlarında aktarılan elektron sayıları, difüzyon katsayıları ve standart heterojen hız sabitleri hesaplandı.

Bilim Kodu : 201.01.004
Anahtar Kelimeler : Elektrokimyasal özellikler, sülfonamid, sülfonil hidrazon, schiff base, voltametri
Sayfa Adedi : 128
Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Mehmet Sayım KARACAN

**SOME SULFONYL HYDRAZONES, SULFONAMIDES, SCHIFF
BASES AND INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL
PROPERTIES OF THEIR SOME METAL COMPLEXES**

(Ph.D. Thesis)

Serhat MAMAŞ

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

February 2013

ABSTRACT

In this study, the electrochemical behaviors of some compounds either in nonaqueous or in aqueous media were investigated by using cyclic voltammetry (CV), square wave voltammetry (SWV), chronoamperometry (CA), controlled potential electrolysis (BE) techniques. Aqueous medium studies were performed in water containing 0.10 M tetrabutylammonium tetrafluoroborate, at glassy carbon electrode, while the non-aqueous studies were carried out in N,N-dimethylsulfoxide solutions containing 0.10 M tetrabutylammonium tetrafluoroborate, at platinum and glassy carbon electrodes. Transferred electron numbers, diffusion coefficients and standard heterogeneous rate constants for reduction reactions of compounds were calculated.

Science Code	: 201.01.004
Key Words	: Electrochemical behavior, sulfonamide, sulfonyl hydrazone, schiff base, voltammetry
Page Number	: 128
Adviser	: Assoc. Prof. Dr. Mehmet Sayım KARACAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren ve üstün sabır gösteren hocam Doç. Dr. Mehmet Sayım KARACAN'a

Elektrokimya alanındaki bilgi birikimi, tecrübesi ve önerileriyle her aşamada bana ve çalışmama yön veren Tez İzleme Komitesinin değerli üyeleri Prof. Dr. Ali Osman SOLAK ve Doç. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN'a

Çalışmalarım sırasında bana yol gösteren saygıdeğer hocam Prof. Dr. Nurcan KARACAN'a,

Çalışılan bileşiklerin sentezlenmesinde ve çalışmalarım sırasında değerli yardım ve katkılarından dolayı Doç. Dr. Ümmühan ÖZDEMİR ÖZMEN, Doç. Dr. Ayla BALABAN GÜNDÜZALP ve Yrd. Doç. Dr. Neslihan ÖZBEK'e

Manevi desteklerinden dolayı Hatice ORUÇ, Firdevs İLBİZ'e, laboratuvar arkadaşlarıma ve anlayışlarından ötürü öğrencilerime,

Bu tez çalışmasına, TÜBİTAK Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca 108T317 no lu proje kapsamındaki desteğinden dolayı TÜBİTAK'a,

Maddi manevi destekleriyle bana güç vererek her zaman yanımda olan ailem ve eşime teşekkürü borç bilirim...

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. Kaynak Araştırması	5
2.2. Elektroanalitik Teknikler	11
2.2.1. Voltametrik metotlar	13
2.2.2. Dönüşümlü voltametri (CV).....	13
2.2.3. Kare dalga voltametri (SWV)	26
2.2.4. Kronoamperometri (CA).....	28
2.2.5. Sabit potansiyelli elektroliz (Bulk elektroliz, BE)	28
2.3. Susuz Ortam Elektrokimyasal Çalışmalarında Kullanılan Destek Elektrolitler.....	29
2.4. Susuz Ortam Redoks Reaksiyonları	32
2.4.1. Susuz ortam redoks reaksiyonlarına oksijenin etkisi	32
2.4.2. Susuz ortam redoks reaksiyon mekanizmalarının incelenmesi.....	33

Sayfa

2.4.3. Difüzyon kontrollü bir reaksiyonun belirlenmesi	36
2.4.4. Elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayısının (n) hesaplanması	37
3. MATERYAL VE YÖNTEM	38
3.1. Elektrokimyasal Ölçme Sistemi	38
3.2. Kullanılan Elektrotlar.....	39
3.3. Çalışma Elektrotlarının Temizlenmesi.....	40
3.4. Kullanılan Diğer Cihaz ve Malzemeler.....	40
3.5. Kullanılan Kimyasal Maddeler	41
3.6. İncelenen Maddelerin Sentezi	41
3.7. Kullanılan Çözeltiler	44
3.7.1. Destek elektrolit çözeltilerinin hazırlanması.....	44
3.7.2. İncelenen bileşiklerin çözeltilerinin hazırlanması.....	44
3.7.3. Standart referans ferrosen çözeltilerinin hazırlanması	44
3.7.4. Sabit potansiyelli kulometri (BE) çalışmalarında kullanılan çözeltilerin hazırlanması	45
3.8. Dönüşümlü Voltametri Deneylerinin Yapılışı	45
3.9. Kronoamperometri Deneylerinin Yapılışı.....	46
3.10. Bulk Elektroliz Deneylerinin Yapılışı	46
3.11. Difüzyon Katsayısının (<i>D</i>) Hesaplanması	47
3.12. Elektrot Reaksiyonunda Aktarılan Elektron Sayısının (n) Hesaplanması.....	47
3.13. Standart Heterojen Hız Sabitinin Hesaplanması	48
3.14. Bileşiklerin CV ile pKa Tayini.....	49

Sayfa

3.15. Karbonik Anhidraz Aktivitelerinin Ölçülmesi	49
3.16. PS-II deki Fotosentetik İnhibisyonun Ölçülmesi	50
4. DENEYSEL BULGULAR	51
4.1. Susuz Ortamda Yapılan Elektrokimyasal Çalışmalar	51
4.1.1. Bileşiklerin yükseltgenme indirgenme potansiyellerinin tayini	51
4.1.2. Bileşiklerin transfer edilen elektron sayıları(n),difüzyon katsayılarının(D) ve standart heterojen hız sabitlerinin(ks) hesaplanması	74
4.1.3. Bileşiklerin elektrokimyasal davranışının tayini	77
4.1.4. Bileşiklerin elektrokimyasal indirgenme mekanizmasının tayini	88
4.1.5. Bileşiklerin CV ile pKa tayini	94
4.2. Sulu Ortamda Yapılan Çalışmalar	97
4.2.1. Bileşiklerin yükseltgenme indirgenme potansiyellerinin belirlenmesi	97
4.2.2. Bileşiklerin transfer edilen elektron sayıları, difüzyon katsayılarının ve heterojen hız sabitlerinin tayini	102
4.2.3. Bileşiklerin elektrokimyasal davranışının tayini	103
4.2.4. Bileşiklerin elektrokimyasal indirgenme mekanizmasının tayini	107
4.3. Bileşiklerin Fotosentetik ve CA İnhibitör Etkilerinin İncelenmesi	109
4.4. Bileşiklerin Bazı Elektrokimyasal Özelliklerinin Fotosentetik ve Karbonik İnhibisyon Deney Sonuçlarıyla Karşılaştırılması	113
5. SONUÇ VE TARTIŞMA	115
KAYNAKLAR	118
ÖZGEÇMİŞ	125

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Kimyasal reaksiyonlarla birlikte gerçekleşen elektrokimyasal mekanizmalar.....	34
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler	41
Çizelge 4.1. Bileşiklerin DMSO’lu ortamda katodik pik potansiyelleri.....	51
Çizelge 4.2. Bileşiklerin DMSO’lu ortamda anodik pik potansiyelleri	57
Çizelge 4.3. Bileşiklerin susuz ortamda Cotrell eğimleri, Difüzyon katsayıları, aktarılan elektron sayıları ve standart heterojen hız sabitleri	75
Çizelge 4.4. Bileşiklerin UME ve Bulk Elektroliz yöntemleri ile hesaplanan elektron sayıları	76
Çizelge 4.5. Bileşiklerin DMSO’lu ve sulu ortamda tayin edilen pKa değerleri.....	95
Çizelge 4.6. Bileşiklerin sulu ortamda elde edilen katodik pik potansiyelleri.....	97
Çizelge 4.7. Bileşiklerin sulu ortamda elde edilen anodik pik potansiyelleri.....	98
Çizelge 4.8. Bileşiklerin sulu ortamda Cotrell eğimleri, Difüzyon katsayıları, aktarılan elektron sayıları ve standart heterojen hız sabitleri	103
Çizelge 4.9. Bileşiklerin Fotosentetik (F_v/F_0) ve Karbonik Anhidraz inhibisyon değerleri.....	112
Çizelge 4.10. Bileşiklerin F_v/F_0 ve Karbonik Anhidraz inhibisyon değerlerinin bazı elektrokimyasal özellikleriyle karşılaştırılması.....	113

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Elektroanalitik teknikler için bir sınıflandırma örneği.....	12
Şekil 2.2. Dönüşümlü voltametrde potansiyelin uygulanması.....	13
Şekil 2.3. CV ile elde edilen akım-potansiyel eğrisi.....	14
Şekil 2.4. İki basamakta indirgenebilen bir maddenin CV'si	15
Şekil 2.5. Tersinir, tersinmez ve yarı tersinir sistemler için voltamogramlar	16
Şekil 2.6. Elektrot tepkimesinde ürün - tepken adsorpsiyonu.....	17
Şekil 2.7. Dönüşümlü voltametrde akım potansiyel eğrisi	19
Şekil 2.8. "EC" mekanizmasını gösteren çoklu tarama yapılmış voltamogram örneği	24
Şekil 2.9. "ECE" mekanizmasını gösteren çoklu tarama yapılmış voltamogram örneği	25
Şekil 2.10. Kare dalga voltametrde puls tipi uyarma sinyalinin dalga şekli	26
Şekil 2.11. Çeşitli çözücülerin, Pt mikroelettotta, Ferrosen'e göre alınan dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen potansiyel aralıkları	30
Şekil 2.12. Olası elektrokimyasal indirgenme reaksiyonlarının şematik gösterimi	35
Şekil 3.1. Çalışmanın yapıldığı elektrokimyasal sistem	38
Şekil 3.2. Kullanılan elektrotlar	39
Şekil 3.3. İncelenen maddelerin açık formülleri	42
Şekil 4.1. $1,0 \cdot 10^{-3}$ M 1 no'lu bileşiğin DMSO ortamında camısı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı	59
Şekil 4.2. $1,0 \cdot 10^{-3}$ M 2 no'lu bileşiğin DMSO ortamında camısı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı.	59

Şekil	Sayfa
Şekil 4.3. $1,0 \times 10^{-3}$ M 3 no'lu bileşiğin 0,1 M DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı.....	60
Şekil 4.4. $1,0 \times 10^{-3}$ M 4 no'lu bileşiğin DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı.....	60
Şekil 4.5. $1,0 \times 10^{-3}$ M 5 no'lu bileşiğin DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı.	61
Şekil 4.6. $1,0 \times 10^{-3}$ M 6 no'lu bileşiğin DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı.....	61
Şekil 4.7. $1,0 \times 10^{-3}$ M 7 no'lu bileşiğin DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı.....	62
Şekil 4.8. $1,0 \times 10^{-3}$ M 8 no'lu bileşiğin DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı.....	62
Şekil 4.9. $1,0 \times 10^{-3}$ M 9 no'lu bileşiğin DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı.....	63
Şekil 4.10. $1,0 \times 10^{-3}$ M 10 no'lu bileşiğin DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı.....	63
Şekil 4.11. $1,0 \times 10^{-3}$ M 11 no'lu bileşiğin DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı.....	64
Şekil 4.12. $1,0 \times 10^{-3}$ M 12 no'lu bileşiğin DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı.....	64
Şekil 4.13. $1,0 \times 10^{-3}$ M 13 no'lu bileşiğin DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı.....	65
Şekil 4.14. $1,0 \times 10^{-3}$ M 14 no'lu bileşiğin DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı.....	65
Şekil 4.15. $1,0 \times 10^{-3}$ M 15 no'lu bileşiğin DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı.....	66
Şekil 4.16. $1,0 \times 10^{-3}$ M 16 no'lu bileşiğin DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı.....	66
Şekil 4.17. $1,0 \times 10^{-3}$ M 17 no'lu bileşiğin DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı..	67

Şekil	Sayfa
Şekil 4.18. $1,0 \times 10^{-3}$ M 18 no'lu bileşiğin DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı.	67
Şekil 4.19. $1,0 \times 10^{-3}$ M 19 no'lu bileşiğin DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı.	68
Şekil 4.20. $1,0 \times 10^{-3}$ M 20 no'lu bileşiğin DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı.	68
Şekil 4.21. $1,0 \times 10^{-3}$ M 21 no'lu bileşiğin DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı..	69
Şekil 4.22. $1,0 \times 10^{-3}$ M 22 no'lu bileşiğin DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı..	69
Şekil 4.23. $1,0 \times 10^{-3}$ M 23 no'lu bileşiğin DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı.	70
Şekil 4.24. $1,0 \times 10^{-3}$ M 24 no'lu bileşiğin DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı.	70
Şekil 4.25. $1,0 \times 10^{-3}$ M 25 no'lu bileşiğin DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı.	71
Şekil 4.26. $1,0 \times 10^{-3}$ M 26 no'lu bileşiğin DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı..	71
Şekil 4.27. $1,0 \times 10^{-3}$ M 27 no'lu bileşiğin DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı..	72
Şekil 4.28. $1,0 \times 10^{-3}$ M 28 no'lu bileşiğin DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı.	72
Şekil 4.29. $1,0 \times 10^{-3}$ M 29 no'lu bileşiğin DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı..	73
Şekil 4.30. $1,0 \times 10^{-3}$ M 30 no'lu bileşiğin DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı..	73
Şekil 4.31. 1 ve 2 nolu bileşiklerin DMSO'lu ortamda $\log I_p$ - $\log V$ grafiği.....	77
Şekil 4.32. 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 nolu bileşiklerin DMSO'lu ortamda $\log I_p$ - $\log V$ grafiği	78

Şekil	Sayfa
Şekil 4.33. 9, 10, 11, 12, 13 ve 14 nolu bileşiklerin DMSO'lu ortamda $\log I_p$ - $\log V$ grafiği	79
Şekil 4.34. 15, 16, 17, 18, 19 ve 20 nolu bileşiklerin DMSO'lu ortamda $\log I_p$ - $\log V$ grafiği	80
Şekil 4.35. 21, 22, 23, 24, 25 ve 26 nolu bileşiklerin DMSO'lu ortamda $\log I_p$ - $\log V$ grafiği	81
Şekil 4.36. 27, 28, 29 ve 30 nolu bileşiklerin DMSO'lu ortamda $\log I_p$ - $\log V$ grafiği	82
Şekil 4.37. 1, 2, 3, 4, 5 ve 6 nolu bileşiklerin DMSO'lu ortamda I_p - $V^{1/2}$ grafiği	83
Şekil 4.38. 7, 8, 9, 10, 11 ve 12 nolu bileşiklerin DMSO'lu ortamda I_p - $V^{1/2}$ grafiği	84
Şekil 4.39. 13, 14, 15, 16, 17 ve 18 nolu bileşiklerin DMSO'lu ortamda I_p - $V^{1/2}$ grafiği	85
Şekil 4.40. 19, 20, 21, 22, 23 ve 24 nolu bileşiklerin DMSO'lu ortamda I_p - $V^{1/2}$ grafiği	86
Şekil 4.41. 25, 26, 27, 28, 29 ve 30 nolu bileşiklerin DMSO'lu ortamda I_p - $V^{1/2}$ grafiği	87
Şekil 4.42. 1 ve 2 nolu bileşiklerin DMSO'lu ortamda $I_p/\sqrt{V}$ - V grafiği	88
Şekil 4.43. 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 nolu bileşiklerin DMSO'lu ortamda $I_p/\sqrt{V}$ - V grafiği	89
Şekil 4.44. 9, 10, 11, 12, 13 ve 14 nolu bileşiklerin DMSO'lu ortamda $I_p/\sqrt{V}$ - V grafiği	90
Şekil 4.45. 15, 16, 17, 18, 19 ve 20 nolu bileşiklerin DMSO'lu ortamda $I_p/\sqrt{V}$ - V grafiği	91
Şekil 4.46. 21, 22, 23, 24, 25 ve 26 nolu bileşiklerin DMSO'lu ortamda $I_p/\sqrt{V}$ - V grafiği	92
Şekil 4.47. 27, 28, 29 ve 30 nolu bileşiklerin DMSO'lu ortamda $I_p/\sqrt{V}$ - V grafiği	93

Şekil	Sayfa
Şekil 4.48. 12 nolu bileşiğin camısı karbon elektrot yüzeyinde salisilik asit eklenmeden ve eklendikten sonra alınan CV voltamogramı.....	94
Şekil 4.49. $1,0 \times 10^{-3}$ M 5 no'lu bileşiğin sulu ortamda camısı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı	98
Şekil 4.50. $1,0 \times 10^{-3}$ M 12 no'lu bileşiğin sulu ortamda camısı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı	99
Şekil 4.51. $1,0 \times 10^{-3}$ M 15 no'lu bileşiğin sulu ortamda camısı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı	99
Şekil 4.52. $1,0 \times 10^{-3}$ M 17 no'lu bileşiğin sulu ortamda camısı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı	100
Şekil 4.53 $1,0 \times 10^{-3}$ M 19 no'lu bileşiğin sulu ortamda camısı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı	100
Şekil 4.54. $1,0 \times 10^{-3}$ M 25 no'lu bileşiğin sulu ortamda camısı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı	101
Şekil 4.55. $1,0 \times 10^{-3}$ M 26 no'lu bileşiğin sulu ortamda camısı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı	101
Şekil 4.56. $1,0 \times 10^{-3}$ M 30 no'lu bileşiğin sulu ortamda camısı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı.	102
Şekil 4.57. 5, 12, 15, 17, 19 ve 25 nolu bileşiklerin sulu ortamda $\log I_p - \log V$ grafiği.....	104
Şekil 4.58. 26 ve 30 nolu bileşiklerin sulu ortamda $\log I_p - \log V$ grafiği	105
Şekil 4.59. 5 ve 12 nolu bileşiklerin sulu ortamda $I_p - V^{1/2}$ grafiği.....	105
Şekil 4.60. 15, 17, 19, 25, 26 ve 30 nolu bileşiklerin sulu ortamda $I_p - V^{1/2}$ grafiği	106
Şekil 4.61. 5 ve 12 nolu bileşiklerin sulu ortamda $I_p / \sqrt{V} - V$ grafiği	107
Şekil 4.62. 15, 17, 19, 25, 26 ve 30 nolu bileşiklerin sulu ortamda $I_p / \sqrt{V} - V$ grafiği.....	108

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
A	Elektrodun yüzey alanı, cm^2
C	Ana çözeltideki depolarizer konsantrasyonu, (mol/cm^3) , (mol/L)
D	Difüzyon katsayısı, cm^2/s
E	Uygulanan potansiyel (V)
E_b	Başlangıç potansiyeli (Kronoamperometri), (V)
E_p	Pik potansiyeli, (V)
E_{pa}	Anodik pik potansiyeli (V)
E_{pk}	Katodik pik potansiyeli (V)
E_{uy}	Uygulanan potansiyel (Kronoamperometri), (V)
F	Faraday sabiti
i_d	Difüzyon akımı (A)
i_p	Pik akımı, (A)
i_{ss}	Ultramikro elektrotla elde edilen sınır akımı (A)
n	Aktarılan elektron sayısı
Q	Devreden geçen yük miktarı (C)
R	İdeal gaz sabiti ($\text{J}/\text{K mol}$)
s	Standart sapma
S_{cottrell}	Cottrell eşitliğine ait değişimin eğimi (Kronoamperometri)
V	Tarama hızı (V/s), (mV/s)

Kısaltmalar	Açıklama
TBATFB	Tetrabütilamonyumtetrafloroborat
DMSO	Dimetil sülfoksit
THF	Tetrahidrofuran
EC	Elektrokimyasalı takiben kimyasal tepkime mekanizması
EEC	Elektrokimyasalı takiben elektrokimyasal ve kimyasal tepkime mekanizması
CA	Karbonik anhidraz enzim aktivitesi
PS II	Fotosistem II
BSA	Sığır bovini
BE	Bulk elektroliz

1. GİRİŞ

Organik moleküllerin önemli sınıflarından biri olan hidrazonlar, yapısında $-C=N-N-$ grubu içeren azometinler olarak karakterize edilirler ve yapısında birbirine bağlı iki azot atomunun bulunmasıyla, sınıfındaki imin, oksim gibi diğer moleküllerden ayrılırlar. Hidrazonlar, sentetik ve analitik kimyada pek çok uygulama alanına sahiptirler. Analitik kimyada, karbonil grubu içeren bileşiklerin tayininde ve ayrılmasında, hidrazonların oluşumundan sıklıkla yararlanılmaktadır. Aldehit ve ketonların fotometrik yöntemlerle tayini, bu bileşiklerin, ilgili hidrazonu verecek şekilde 2,4-dinitrofenilhidrazinle reaksiyonlarına dayanmaktadır. Ayrıca, polimerler için plastikleştirici, stabilizör, antioksidan ve polimerleşme başlatıcıları olarak da kullanılırlar. Spektrofotometrik, florimetrik, gravimetrik ve potansiyometrik uygulamalarının yanında, indikatör ve spot-testi reaktifi olarak kullanılmaktadırlar [1].

Hidrazonlarla ilgili çalışmaların artmasına neden olan en önemli özellikleri, biyolojik olarak aktif olmalarıdır. Bugüne kadar, zararlı bitkileri, böcek ve kemirgenleri öldüren ve bitkilerin gelişimini düzenleyen ilaçların yapımında ve çeşitli hastalıkların tedavisinde yaygın bir şekilde kullanıldıkları bilinmektedir [1,2]. Örneğin; tüberküloz, cüzzam, lösemi, zihinsel rahatsızlıklar, kötü huylu tümörler gibi çeşitli hastalıkların teşhis ve tedavisinde kullanılmalarıyla ilgili çalışmalar literatürde mevcuttur [3-5].

Bu tez çalışmasında, yapısında sülfonil grubu içeren çeşitli bileşikler kullanılmıştır. Bu gruplar da, moleküle ayrı bir önem kazandırmaktadır. Sülfonil hidrazonların önemi daha çok ilaç sanayiinde kullanılmalarından kaynaklanmaktadır. 1932'de Alman kimyacılar, Klarer ve Mietzsch yün polenleri üzerine bağlanan prontosil adlı bileşiği sentezlemiş, 1935 de Gerhard Domagk ve arkadaşları bu bileşiği hasta fareler üzerinde deneyerek *Streptococcus*lardan ileri gelen enfeksiyonların tedavisinde kullanmıştır.[6,7]. Kemoterapide ilk adım olarak kabul edilen bu keşfinden dolayı Domagk 1939 da Nobel Tıp ödülünü almıştır. 1936 yılında Fransa'da Jacques ve Thérèse Trefouel ekibi Pastör Enstitüsü'nde Prontosilin sülfanilamite metabolize

olduğunu bulmuştur. Bundan sonra antimikrobiyal aktivite özelliğinin iyileştirilmesi amacıyla yönelik olarak, sülfonilamitteki SO_2 grubuna bağlı primer amine çeşitli sübstitüentler takılarak binlerce türev sentezlenmiştir.

DHPS (dihidropteroat sintaz) enzim inhibitörü olan klasik sülfonamidler geniş spektrumlu antibiyotiklerdir, maliyetlerinin düşük oluşu, düşük toksisite göstermesi nedeniyle uzun yıllar çok sayıda enfeksiyon tedavisinde kullanılmışlardır [8]. Bakterilerin direnç kazanmaları nedeniyle günümüzde trimetopirim, tetroksoprim veya diaminopirimidin gibi dihidrofolat redüktaz inhibitörleriyle kombine edilmiş karışımları şeklinde daha çok idrar yolu enfeksiyonları, toksoplazmozis ve nokardiyoz enfeksiyonlarında kullanılmaktadır.

SO_2NH_2 fonksiyonel grubuna farklı grup ve sübstitüentler takılarak elde edilen yeni nesil sülfonamidler farklı enzim inhibitör özelliği göstermektedirler. Örnek olarak PDE5 (fosfodiesteraz tip 5) inhibitörü olan Sildenafil Sitrat (Viagra®) [9-10], HIV-I aspartil proteas inhibitörü olan ve AIDS hastalığının tedavisinde kullanılan Amprenavir (Agenerase®) [11], COX-2 inhibitörü olan osteoartris, romatoid artrit tedavisinde Celecoxib (Celebrex®) [12] verilebilir.

HIV virüsünün hızla yayılması, SARS gibi yeni patojen bakterilerin ortaya çıkması, bakterilerin mevcut ilaçlara karşı direnç kazanmış olması (MDR Mycobacterium tuberculosis ve “vankomisin” dirençli Staphylococcus aureus) gibi nedenler enfeksiyon hastalıklarını insan sağlığını tehdit eder boyuta getirmiştir. Ayrıca Bacillus anthracis ve Yersinia pestis gibi bakterilerin biyolojik silah olarak kullanılması enfeksiyon hastalıkları ile ilgili yeni çalışmaların yapılmasını zorunlu kılmıştır. Bu konuda çalışmalar hem antimikrobiyal aktivite gösteren yeni ilaçların sentezlenmesi hem de patojen bakterilerde yeni hedef enzimlerin tespiti şeklinde iki koldan yürümektedir [13,14]. Klasik sülfonamidlerde benzen halkasının para-konumunda amino grubunun bulunması esastır [15]. Bakterilerin bu yapılara direnç geliştirmesi nedeniyle antimikrobiyal aktivite gösteren farklı sülfonamid türevlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tip ilaçların vücuttaki etki mekanizmalarının redoks reaksiyonlarına dayanması nedeniyle, hidrazonların, yapıları ve kimyasal özellikleri

hakkında daha fazla bilgi edinilmesi açısından elektrokimyasal davranışlarının da incelenmesi oldukça önemlidir.

Yukarıda bahsedilen önemli özellikleri ve hidrazonların sulu ortamdaki sınırlı çözünürlüklerinden dolayı, literatürde halen pek çok araştırmacının, sulu-susuz sistemlerde, çeşitli hidrazon türevlerinin elektrokimyasal indirgenmesiyle ilgili çalışmalarına rastlanmaktadır [16-30].

Hidrazonların elektrokimyasal olarak indirgenmesiyle ilgili ilk sistematik çalışma, Lund tarafından 1959 yılında yayınlanmıştır [16]. Bu çalışmada, yapısında $-C=N-N-$ grubu içeren bileşiklerde asidik ortamda, protonlanmış halinin indirgendiği belirtilmiştir. 1970’li yılların sonuna kadar bu tip bileşiklerin sadece elektrokimyasal indirgenmeleriyle çalışılmış olsa da, hidrazonların biyolojik redoks davranışları, polarografik teknikler kullanılarak yaygın bir şekilde incelenmeye devam etmektedir. Katı elektrotların kullanımı, dönüşümlü voltametri, kulometri gibi gelişmiş teknikler ortaya çıktıkça, hidrazonların elektrokimyasal indirgenmesi sırasındaki ara ürünlerin ve son ürünlerin aydınlatılması da önem kazanmıştır. Aynı zamanda, elektrokimyasal olarak oluşan ürünlerin belirlenmesiyle desteklenen redoks mekanizmalarının açıklanması için çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir.

Bu tez çalışmasında da, çeşitli bileşiklerin elektrokimyasal davranışlarının, dönüşümlü voltametri, kunoamperometri ve kronokulometri gibi çeşitli elektrokimyasal tekniklerle araştırılması amaçlanmıştır. Sözü edilen bileşiklerin yapısında bulunan farklı süstitüentlerin indirgenme potansiyellerine etkisinin incelenmesi düşünülmüştür. Pt ve camısı karbon elektrotta, Hem susuz ortamdaki hem de sulu ortamda elektrot reaksiyonunu karakterize etmek için aktarılan elektron sayıları, difüzyon katsayıları, standart heterojen hız sabitleri gibi çeşitli parametreleri belirlenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

Elektrokimya, elektriksel ve kimyasal etkilerin arasındaki ilişkileri inceleyen bir kimya dalıdır. Elektrokimyanın büyük bir kısmı, bir elektrik akımının geçmesinin neden olduğu kimyasal değişikliklerin araştırılmasıyla ve kimyasal reaksiyonlar sonucu elektrik enerjisinin üretilmesiyle ilgilenir. Aslında, elektrokimya, çok sayıda farklı olayların, araçların ve teknolojilerin yer aldığı bir daldır [31].

Elektrokimya, çözücülerde homojen olarak ya da elektrot/çözücü ara yüzeyinde heterojen olarak meydana gelen yük ayrılması ve yük aktarımı ile ilişkili olan olaylarla ilgilenir. Elektrokimya uzun bir geçmişe sahiptir ve 200 yıl önce Volta'nın elektrik pilini (1799) keşfi ile başlar. Son yıllardaki ilerlemeler oldukça fazladır. Bugün, bilim ve teknolojinin yeni alanlarının geliştirilmesinde önemli rol oynar ve küresel enerji ve çevre sorunlarının çözümüne katkılar yapar [32].

Bilim adamları, çok çeşitli amaçlarla kimyasal sistemlerle ilgili elektrokimyasal ölçümler yaparlar. Bunlar, bir reaksiyona ait termodinamik veri elde etmek, radikal iyon gibi kararsız bir ara ürün oluşturmak ve onun bozulma hızını veya spektroskopik özelliklerini çalışmak, bir çözeltideki eser miktardaki metal iyonları veya organik türlerin analizini yapmaktır. Ancak, bu çalışmalarda kullanılan elektrokimyasal yöntemler, kimyasal sistemlerin incelenmesinde spektroskopik yöntemlerin sıklıkla uygulandığı şekilde kullanılmaktadır. Yeni bir güç kaynağının tasarlanması veya bazı ürünlerin elektrosentezi gibi çalışmalarda amaç, sistemin elektrokimyasal özelliklerinin araştırılmasıdır [31].

Elektroanalitik yöntemler, akım, potansiyel veya yük gibi elektrokimyasal büyüklükleri ölçerek ve onların kimyasal parametrelerle aralarındaki ilişkilerini araştırarak elektrik ve kimyanın birbiriyle etkileşimini inceler. Elektriksel ölçümlerin bu tip analitik amaçlı kullanımı, çevresel görüntüleme, endüstriyel kalite kontrol ve biyomedikal analiz olmak üzere çok yaygın uygulama alanı bulmaktadır. Kimyasal ölçümlerin çoğu homojen çözeltilerde yapılırken, elektrokimyasal çalışmalar elektrot-çözelti ara yüzeyinde gerçekleştirilmektedir [33].

Bu nedenle, elektrot reaksiyonlarının temel prensiplerinin ve elektrot-çözelti ara yüzeyindeki elektriksel özelliklerin anlaşılması için pek çok elektrokimyasal yöntem geliştirilmiştir.

2.1. Kaynak Araştırması

El-Hallag ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada antipirinden türeyen Schiff bazlarının tamponlanmış etanol ortamındaki elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Asılı cıva elektrotta hacimce %30 etanol olan tampon çözeltilerinde pH 3,0-11,0 aralığında çeşitli elektrokimyasal teknikler kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, çalışılan bileşiklerin $2e^-$ aktarımını içeren bir elektrokimyasal reaksiyon üzerinden indirgendiğini göstermiştir. Bileşiklerin indirgenme reaksiyon mekanizmaları, ortamın etkisi ve elektrot reaksiyon parametrelerinin hesaplanmasıyla ilgili sonuçlar tartışılmıştır. Doğru akım polarografisi ile yapılan çalışmalarda, $pH < 3,0$ ortamında, incelenen maddelerin indirgenme pikine rastlanmamıştır. Ancak $3,0 \leq pH \leq 4,0$ çözeltilerinde tek bir indirgenme piki, $pH > 4,0$ olduğunda da daha az belirgin olan ikinci bir pik gözlenmiştir. $pH 7,0$ 'a doğru arttıkça, ikinci pikin belirginliğinin arttığı ve yüksekliğinin ilk pikle aynı olup, birbiriyle birleştikten sonra tek bir pike dönüştüğü görülmüştür. i - pH eğrilerinde iki basamaklı ayrışma eğrisinin olması asit-baz dengesinin varlığını göstermiştir. pH arttıkça polarografik dalgaların negatife kaydığı ve böylece indirgenme reaksiyonunda hidrojen iyonlarının yer aldığı söylenmiştir. $E_{1/2}$ - pH eğrilerinde, $pH 4,5-5,5$ 'teki kırılmanın $-CH=N-$ merkezinin protonlanmasına ait ve $pH 8,0-9,0$ aralığındaki kırılmanın, reaktiflerindeki $-OH$ grubunun iyonlaşmasına ait olduğu belirtilmiştir. Dönüşümlü voltametri çalışmalarında ise, belirgin bir katodik pike rastlanmıştır. Herhangi bir indirgenme piki gözlenmediği için indirgenme reaksiyonunun tersinmez olduğu söylenmiştir. Schiff bazlarının difüzyon kontrollü olarak indirgendiği $ip-V^{1/2}$ eğrilerinin doğrusal olmasıyla desteklenmiş ve difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Aynı zamanda dönüşümlü voltametri verilerinden yararlanılarak çizilen $E_p - \log V$ eğrilerinden heterojen hız sabiti hesaplanmıştır. Hesaplanan elektrokimyasal parametreler dijital simulasyonla doğrulanmıştır [34].

Uçar ve arkadaşları tarafından yapılan bir elektrokimyasal çalışmada, 1-[[4-halofenil)imino]metil]-2-naftollerin aprotik ortamda grafit elektrottaki elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Dönüşümlü voltametri, kronoamperometri, sabit potansiyelli kulometri ve preparatif sabit potansiyelli elektroliz tekniklerinden yararlanılarak elde edilen veriler, grafit elektrottaki indirgenmenin tersinmez olduğunu göstermiştir. Bileşiklerin voltamogramlarında bir tane katodik pik gözlenirken indirgenmenin difüzyon kontrollü olduğu söylenmiştir. Elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayıları ($n = 1$) ve difüzyon katsayıları UME tekniğiyle dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri deneylerinden elde edilen verilerle Cottrell eşitliğine göre hesaplanmıştır. Aktarılan elektron sayıları aynı zamanda bulk elektrolizle de hesaplanmış ve elektroliz ürünleri saflaştırılarak spektroskopik yöntemlerle belirlenmiştir. Bütün bu bulgulara dayanarak elektrokimyasal indirgenmenin EC mekanizması üzerinden yürüdüğü önerilmiştir [35].

Durmuş ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada Voltametrik ve Kulometrik yöntemler ile 3,8-diflorobenzo[c]kinolin in elektrokimyasal davranışları araştırılmıştır. Transfer edilen elektron sayısı, reaksiyonların difüzyon katsayısı ve tersinirlik gibi bazı parametreler belirlenmiştir [36].

Uçar ve arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada, 1-[[3-halofenil)imino]metil]-2-naftol Schiff bazlarının grafit elektrot üzerindeki elektrokimyasal davranışları, 0,10 M NaClO₄'lü hacimce 1:4 oranındaki THF ve metanol ortamında incelenmiştir. Dönüşümlü voltametri, kronoamperometri, sabit potansiyelli kulometri ve preparatif sabit potansiyelli elektroliz teknikleri kullanılmıştır. Bu çalışmada da, dönüşümlü voltametri verilerinden indirgenmenin tersinmez olduğu ve bir EC mekanizması üzerinden yürüdüğü belirtilmiştir. Elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayıları ve difüzyon katsayıları UME tekniğiyle dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri deneylerinden elde edilen verilerle Cottrell eşitliğine göre hesaplanmıştır. Aktarılan elektron sayıları aynı zamanda bulk elektrolizle de hesaplanmış ve elektroliz ürünleri saflaştırılarak spektroskopik

yöntemlerle belirlenmiştir. Voltamogramlarda bir elektronlu indirgenme pikine rastlanmış ve indirgenmenin difüzyon kontrollü olduğu belirlenmiştir [37].

Gökmeşe ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada 2,5,8-trioksa-16,20-diazatricyclo-hexacosa - 9,11,13,15,20,22,24,26 – octaene (TPO)'ın elektrokimyasal davranışları, asetonitril ortamında GC elektrotta farklı elektrokimyasal teknikler kullanarak araştırılmıştır. Bileşiğin transfer edilen elektron sayısı 4 olarak hesaplanmıştır. İndirgenme sonucu elektrot yüzeyinde meydana gelen dimer olarak adlandırılan adsorpsiyon, Raman spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Elektrokimyasal indirgenme mekanizmasının EC olduğunu CV voltametri kullanılarak tayin edilmiştir. Dijital simülasyon çalışmalarıyla EC indirgenme mekanizması doğrulanmış, standart heterojen hız sabiti hesaplanmıştır [38].

Baymak ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, damlayan civa elektrottaki indirgenmelerde, hidrazonların ve oksimlerin diprotonlanmış türlerinin reaksiyon ara ürünü olarak oluştuğu kanıtlanmıştır. pH arttıkça yarı-dalga potansiyelinin negatife kaymasının, elektrot reaksiyonunun tersinmez olduğunu desteklediği söylenmiştir. Asidik pH'larda, indirgenme reaksiyonundan önce bir protonlanma reaksiyonunun olduğunu gösteren bir mekanizma önerilmiştir. Bazı hidrazonların ve oksimlerin sınır akımlarının pH ile değişimini veren eğrilerin şeklinin, $E_{1/2}$ -pH eğrilerinin eğimlerinin ve elektron çekici grup içeren bazı oksimlerin indirgenmesinde iki veya üç ayrı pikin gözlenmesinin bunu desteklediği belirtilmiştir. Reaksiyon ara ürünlerinin, elektrot yüzeyinde, ilk elektronun alınmasıyla oluşan bir denge reaksiyonuna ait olduğu söylenmiştir [28].

Kasumov ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada salisilaldimin, salisilaldehit ve alkilamin grubu içeren bazı Cu(II) komplekslerinin spektroskopik, manyetik ve elektrokimyasal özellikleri çeşitli elektrokimyasal yöntemler kullanılarak incelenmiştir. Ligandın indirgenme potansiyellerinin R gruplarına bağlı olarak değiştiği CV yardımıyla belirlenmiştir [39].

Baymak ve arkadaşları tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise, asetonitril- su ortamında, damlayan cıva elektrotta, hidrazonların indirgenmesinde iminlerin oluştuğunu destekleyen deneysel bulgular ortaya konmuştur. Genel olarak hidrazonlarda indirgenmenin, ilk önce -N-N- bağının indirgenerek kopmasının ardından -C=N- grubunun indirgenmesiyle gerçekleştiğini, -0,6 V civarındaki 2 e⁻'lu elektrokimyasal indirgenmeyle [-C-N-]²⁻ kararsız anyonunun oluştuğunu belirtmektedir. Bu çalışmada, florenon ve benzofenon hidrazonları için indirgenmenin bu sırayla meydana geldiği kanıtlanırken florenon ve benzofenon hidrazonyum iyonlarının indirgenmesinin ilgili iminlerle karşılaştırılmasından yararlanılmıştır. Ara ürün olarak iminlerin oluştuğunu destekleyen diğer bulgunun, pH < 2,0'da florenon ve benzofenon hidrazonlarının ve hidrazonyum iyonlarının 4e⁻'lu indirgenme piklerinin iki pike bölünmesi olduğu söylenmiştir. Bunun, bir taraftan protonlanmış hidrazin türevlerinin diğer taraftan da ilgili iminlerin, dE_{1/2}/dpH eğrilerinin eğimleri ve pK_a değerlerindeki farklılıklardan kaynaklanmış olabileceği düşünülmüştür. Bu pH aralığında, benzofenon hidrazonunun ve asetofenon hidrazonyum iyonunun indirgenmesi sırasında oluşan iminlerin tek bir 2e⁻'lu, florenon hidrazonyum iyonu ve florenon hidrazonunun indirgenmesi sırasında oluşanlarınsa iki tane tek elektronlu indirgenme piki verdiği gözlenmiştir. Florenon iminin kararlı olmasının, pH 6,0-11,0 aralığında, zamana bağlı olmayan akım-potansiyel eğrilerinin elde edilmesini sağladığı ve bu iminin iki tane tek elektronlu bir indirgenmeye uğradığı belirlenmiştir. Benzofenon iminin pH 4,6-12,0 aralığında kararlı olduğu ve bu iminin pH 4,6-8,0 aralığında tek bir 2e⁻'lu, pH 8,0-12,0 aralığında iki tane tek elektronlu bir indirgenmeye uğradığı belirlenmiştir [29].

Gökmeşe ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada 1-[N-(2-piridil)aminometilidin]-2(1H)-naftalenon(PN)'in elektrokimyasal indirgenme mekanizmasını 0,1 M TBATFB içeren asetonitrildeki çözeltisinde ve GC elektrotta farklı elektrokimyasal teknikler kullanarak araştırılmıştır. Bileşiğin transfer edilen elektron sayısı ve difüzyon katsayısı ultramikroelektrot kullanarak hesaplanmıştır. PN'nin elektrokimyasal indirgenme mekanizmasının EC olduğunu CV voltametri kullanılarak tayin edilmiş, homojen kimyasal reaksiyonun bir dimerizasyon

reaksiyonu olduğunu çoklu CV deneyleri, dopamin testi ve raman spektroskopisi ile belirlenmiştir [40].

Çakır ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, yeni sentezlenen 4-fenildiazenil)-2-[[tris(hidroksimetil)metil]aminometilen-siklohekza-3,5-dien-1(2H)-on maddesinin özellikleri, elementel analiz, FT-IR, NMR, elektronik spektra ve voltametri teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. ¹H-NMR spektroskopisi kullanılarak maddenin DMSO ortamındaki tautomerik dengelerinin varlığı desteklenmiştir. Elektrokimyasal çalışmalar ise, BR tamponunda (pH 2,0-9,0), asılı cıva elektrotta yapılmıştır. Kare dalga voltametrisi, adsorptif sıyırma kare dalga voltametrisi ve dönüşümlü voltametri teknikleri kullanılarak bileşik için akım yoğunluğunun pik potansiyeli, tarama hızı, pH ile değişimine ait parametreleri belirlenmiştir. pH arttıkça, indirgenme pik potansiyelinin negatife kaymasının ve anodik pikin olmayışının, indirgenme reaksiyonunun tersinmez olduğunu gösterdiği ifade edilmiştir. Elde edilen ipk-v grafiklerinde doğrusal bir ilişkinin gözlenmesi elektrot reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir. Yapıda bulunan imin grubunun, $2e^- / 2H^+$ ’lu, tersinmez bir indirgenmeye uğradığı belirtilmiştir [41].

Baymak ve arkadaşlarının yapmış olduğu diğer bir çalışmada ise, pH 2,0-8,0 aralığında, aromatik aldehit ve ketonlardan türetilen hidrazonların $4e^-$ ’lu bir indirgenmeye uğradığı ve bu sırada indirgenen türlerin komşu azot atomları üzerinde iki pozitif yük taşıdığı belirtilmiştir. N,N,N-trialkilhidrazonyum iyonlarının yarı-dalga potansiyellerinin pH’a bağılılıklarının bunu desteklediği ve bu durumun aynı zamanda, ilk elektron transferinden sonra azometin grubundaki azot atomunun protonlandığını gösterdiği ifade edilmiştir. Komşu iki pozitif yük bulunduran benzer türlerin, elektrot yüzeyinde adsorplanan diprotonlanmış hidrazonlardan meydana geldiği, elektrot yüzeyindeki bu tip ara bileşiklerin varlığının bazı durumlarda, i_{max}/i_d oranının pH’la keskin bir şekilde değiştiği gözlenen eğrilere dayanarak doğrulandığı söylenmiştir [30].

Deveci ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada novel vic-dioksim ligand ve Ni (II), Cu (II), Co (II), Zn (II) ve Cd (II) komplekslerinin redoks davranışları DMSO içinde 0.1 M TBATFB içinde GC elektrotta farklı elektrokimyasal teknikler kullanarak araştırılmıştır. Elektrokimyasal indirgenme mekanizması, CV voltametri kullanılarak tayin edilmiştir [42].

El-Maghraby ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, bazı süstitüe tiyadiazol türevlerinin Pt mikroelettottaki redoks özellikleri, 0,10 M tetrabutylamonyum perklorat içeren 1,2-dikloroetan, diklorometan, asetonitril, tetrahidrofuran ve dimetilsülfoksit ortamlarında incelenmiştir. Elektrokimyasal davranış incelenen bileşiklerin, potansiyel kontrollü elektroliz sonrası elde edilen çözeltilerinden, yükseltgenme ve indirgenme ürünleri ayrılmış ve belirlenmiştir. Bütün bileşiklerin, tek elektronlu, tersinmez iki yükseltgenme pikine sahip olduğu ve EC mekanizmasının gerçekleştiği önerilmiş ve desteklenmiştir. Diğer taraftan, bileşiklerin süstitüentlerine göre, $2e^-$ 'lu tek bir indirgenme piki veya art arda tek elektronlu iki indirgenme pikine sahip olup, indirgenme mekanizmalarının EEC olacağı belirtilmiş ve desteklenmiştir. İndirgenmenin tersinirliğiyle ilgili bilgiler çözücülere göre farklılık göstermiştir. 1,2-dikloroetan, diklorometan ve asetonitrildeki yükseltgenme ve indirgenmenin benzer olduğu; bileşiklerin, iki tersinmez tek elektron aktarımıyla diradikal katyona yükseltgendikleri ve bunu halka kapanması reaksiyonunun izlediği, indirgenmelerinin ise, süstitüente bağlı olarak tek veya iki elektron aktarımıyla kararlı bir anyon radikaline dönüşmesini veya $R_2-N-C=O$ grubunun $-CH=N-R$ şeklinde indirgenmesini sağlayacak şekilde gerçekleştiği belirtilmiştir. $[-SO_2-]$ içeren yapılarda ise $2e^-$ 'lu elektrokimyasal indirgenmeyle $[-SO_2-]^{2-}$ kararsız anyonunun oluştuğu belirtilmiştir. Bu çözücülerdeki indirgenmelerinin tersinir veya yarı-tersinir olduğu söylenmiştir. THF ve DMSO'da, indirgenme ve yükseltgenmede bir tane $2e^-$ 'lu pikin gözleendiği, ilk elektron aktarımında veya kazanımında kararsız radikal veya anyon radikalinin oluştuğu, ardından hızlıca ikinci elektronun aktarıldığı açıklanmıştır. 1,2-dikloroetandan DMSO'ya gidildikçe artan donör sayısının (0,1-29,8), solvasyon etkisiyle, tiyadiazollerin hem indirgenmesini hem de yükseltgenmesini kolaylaştırdığı söylenmiştir. Süstitüentlerin, moleküllerdeki yükseltgenme merkezlerinden

yeterince uzak olmasının elektrokimyasal yükseltgenmeyi etkilemediği; ancak, indirgenme merkezlerine yakın olduklarından, önemli rezonans etkileşimlerine sebep olup indirgenmeyi etkiledikleri belirtilmiştir [43].

2.2. Elektroanalitik Teknikler

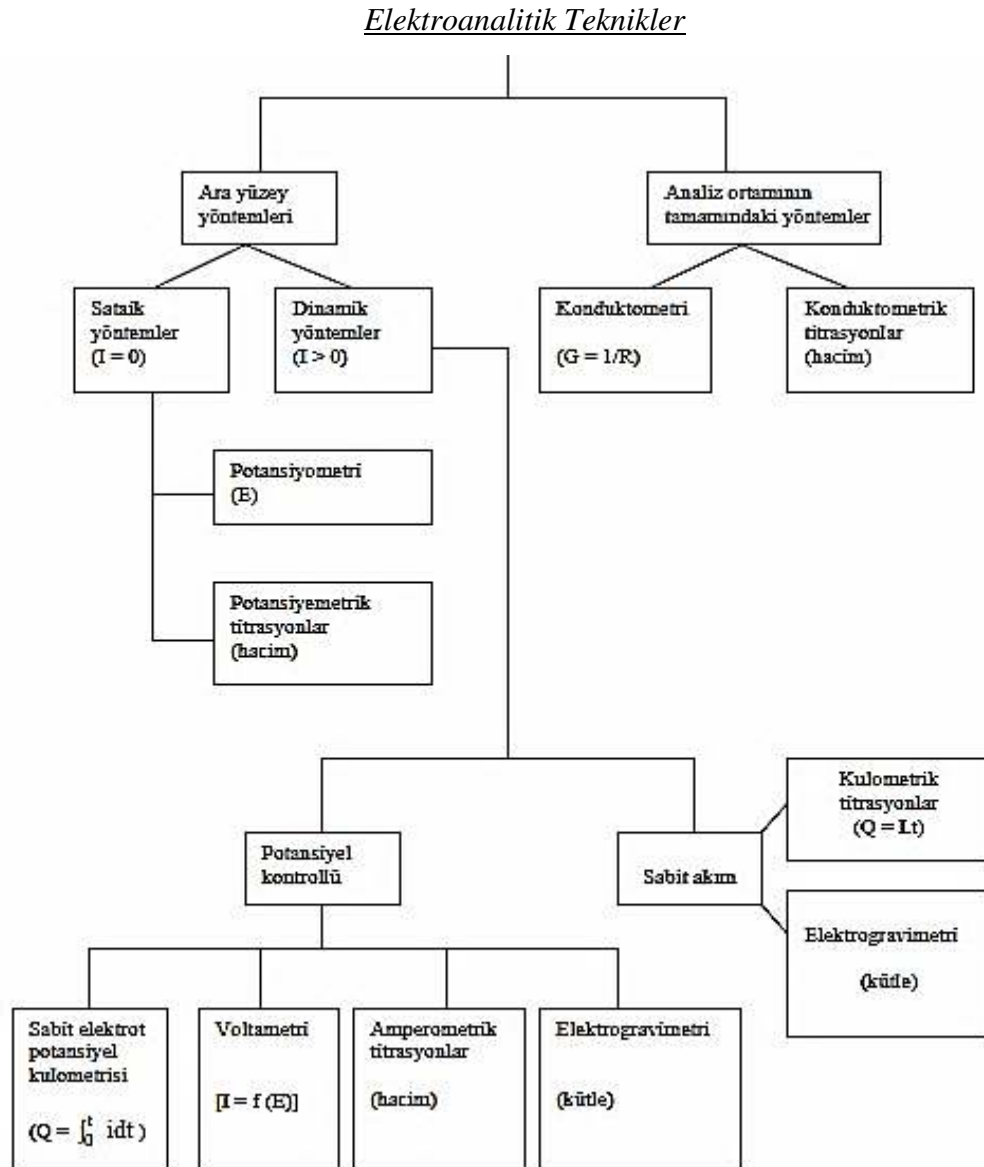
Elektroanalitik kimya, analit çözeltisi bir elektrokimyasal hücrenin parçası olduğunda çözeltinin elektrokimyasal özelliklerine dayanan bir grup kantitatif analitik yöntemi kapsar. Elektroanalitik teknikler, elektrokimyasal yöntemlerin uygulanabildiği sistemler hakkında, ara yüzeylerdeki yük aktarımının stokiometrisi ve hızı, adsorpsiyon ve kemisorpsiyonun derecesi, kimyasal reaksiyonların hız ve denge sabitleri gibi bilgileri de içeren, çok fazla sayıda sistemi karakterize eden bilgiler verir.

Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılmalarında izlenen çeşitli yollar vardır. En yaygın kullanılan sınıflandırma metodu Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Bu gösterime göre, elektroanalitik teknikler “ara yüzeyde gerçekleşen teknikler” ve “tüm analiz ortamında gerçekleşen teknikler” olmak üzere iki ana sınıfa ayrılırlar. Ara yüzey yöntemleri, elektrot yüzeyleri ve bu yüzeylere hemen bitişik olan ince çözelti tabakası arasındaki ara yüzeyde olan olaylara dayanmaktadır. Tüm analiz ortamı yöntemleri, çözeltinin tamamında oluşan olaylara dayalıdır ve ara yüzey etkilerinden kaçınmak için her yola başvurulur.

Ara yüzey yöntemleri, akımın varlığında veya yokluğunda elektrokimyasal hücrelerin, çalışma şekline göre “statik” ve “dinamik” olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Potansiyometrik ölçmeleri içeren statik yöntemler, hızları ve seçicilikleri sebebiyle ayrı bir öneme sahiptirler.

Elektrokimyasal hücrelerdeki akımların hayati bir rol oynadığı dinamik ara yüzey yöntemlerinin çeşitli tipleri vardır. Bu tekniklerde, ölçme işlemleri yapılırken, hücre potansiyelinin kontrol edilmesi esastır. Genellikle duyarlılığı fazla olan bu tekniklerde, oldukça geniş bir çalışma aralığı vardır (10^{-3} M – 10^{-8} M). Ayrıca bu

analizlerin çoğu mikrolitre, hatta nanolitre seviyesindeki numune miktarlarıyla gerçekleştirilebilir. Gözlenebilme sınırları pikomol seviyesinde olabilir. Şekil 2.1’de gösterilen elektroanalitik yöntemlerden çoğu çeşitli kromatografik işlemlerde dedektör olarak kullanılmaktadır [44].



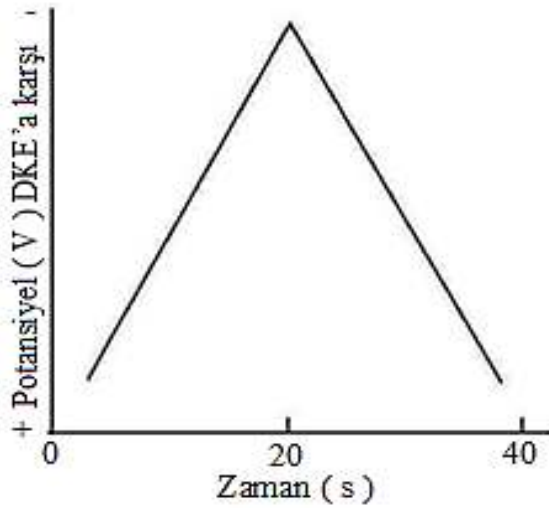
Şekil 2.1. Elektroanalitik teknikler için bir sınıflandırma örneği. Ölçülen nicelikler parantez içinde verilmiştir (I: akım, E: potansiyel, R: direnç, G: iletkenlik, Q: yük miktarı, t: zaman, hacim: standart çözelti hacmi, ağırlık: elektrokimyasal olarak biriktirilen türün ağırlığı)

2.2.1. Voltametrik metotlar

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 metotların genel adıdır. Potansiyeli değişen elektrot, indikatör elektrot veya çalışma elektrodu adını alır. Voltametrde çok çeşitli tür ve şekilde indikatör elektrot kullanılır. Bunlar cıva, platin, altın, camsı karbon vb. elektrotlardır.

2.2.2. Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri çoğunlukla CV şeklinde kısaltılır. Bu yöntemde, potansiyel üçgensel potansiyel döngüsü Şekil 2.2'yi verecek şekilde ileri ve geri tarama yapılırken akım ölçülür.

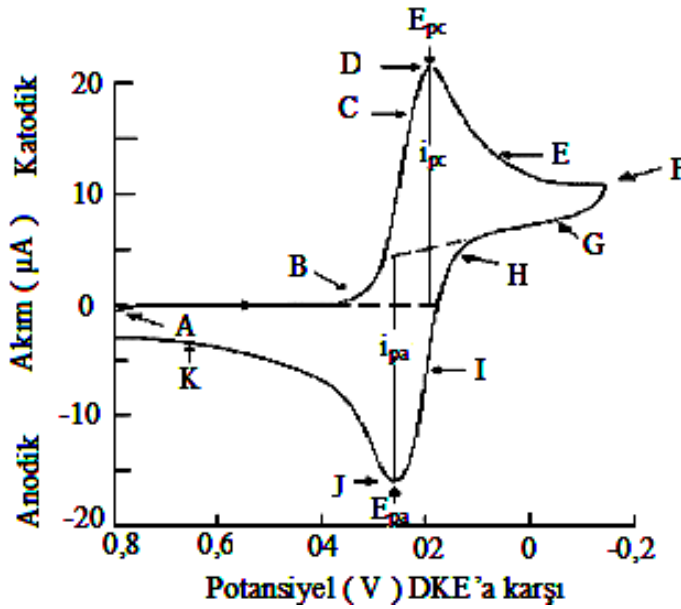


Şekil 2.2. Dönüşümlü voltametrde potansiyelin uygulanması

Dönüşümlü voltametrde belirli bir potansiyel aralığında doğrusal olarak tarama yapılır. Sonra tarama yönü ters çevrilir ve potansiyel orijinal değerine getirilir. Her iki yöndeki tarama hızı aynıdır. Bu çevrim birkaç kez tekrarlanarak çoklu taramalarda yapılabilir. Geri yöndeki potansiyellere dönüş potansiyelleride denir.

Dönüş potansiyellerinin aralığı, bir veya daha fazla analitin difüzyon kontrollü bir yükseltgenme veya indirgenmenin meydana geldiği potansiyeldir. Başlangıç taramasının yönü negatif veya pozitif olabilir. Buda numunenin bileşimine bağlıdır. Daha negatif potansiyeller yönündeki bir tarama ileri tarama, zıt yöndeki tarama da geri tarama olarak adlandırılır.

Üçgen dalga uygulandığında Şekil 2.3' deki gibi bir voltamogram elde edilir.



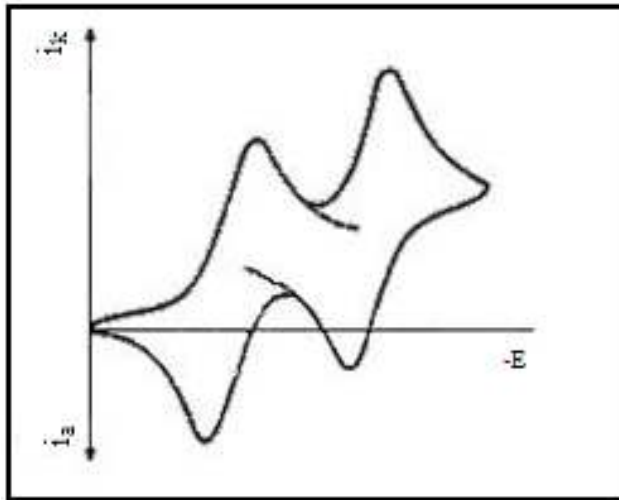
Şekil 2.3. CV ile elde edilen akım potansiyel eğrisi

Bu eğri izah edilmek istenirse, gittikçe artan bir katodik potansiyel uyguladığında eğrinin ABDF dalı elde edilir. İndirgenme sebebiyle bir katodik akım gözlenir (B noktası). B' den D'ye kadarki bölgede indirgenebilen maddenin yüzey derişimi gittikçe küçülürken, akımda hızlı bir artış olur. Pik akımı iki bileşenden meydana gelir. Biri, analitin yüzey derişimini Nernst eşitliği ile verilen denge derişimine eşitlemek için gerekli kapasitif akım artışıdır. İkincisi ise normal difüzyon kontrollü akımdır. Pikin tepe noktasından sonra difüzyon tabakası, elektrot yüzeyinden uzaklaştıkça hızla küçülür (D noktasından F noktasına). F' de uygulanan katodik potansiyel azalmaya başlar. FH bölgesinde indirgenebilen maddenin indirgenmesi devam eder. Ancak indirgenmiş madde derişimi azalmış olduğundan akım da azalır.

Potansiyel yeteri kadar pozitif olduğundan akım da azalır. Potansiyel değeri daha pozitif olduğunda indirgenme daha fazla devam etmez, akım sıfıra gider ve sonra da anodik olur. Anodik akım, ileri yöndeki tarama sırasında yüzey yakınlarında biriken indirgenmiş maddenin yeniden yükseltgenmesi sonucu oluşur. Bu anodik akım pik şeklinde görülür sonra biriken indirgenmiş maddenin anodik reaksiyonu yoluyla harcanması nedeniyle azalır.

Bir dönüşümlü voltamogramın önemli parametreleri, katodik pik potansiyeli E_{pk} , anodik pik potansiyeli E_{pa} , katodik pik akımı i_{pk} ve anodik pik akımı i_{pa} 'dır. Tersinir bir elektrot tepkimesi için anodik pik potansiyeli E_{pa} , ile katodik pik potansiyeli E_{pk} arasında $0,058/n$ V'luk bir potansiyel farkı olmalıdır. Buradaki n , aktarılan elektron sayısıdır.

Ortamda iki aşamada indirgenebilen bir elektro aktif madde ya da iki ayrı potansiyelde indirgenen iki farklı elektro aktif madde bulunuyorsa elde edilecek dönüşümlü voltamogram Şekil 2.4'de görüldüğü gibidir.

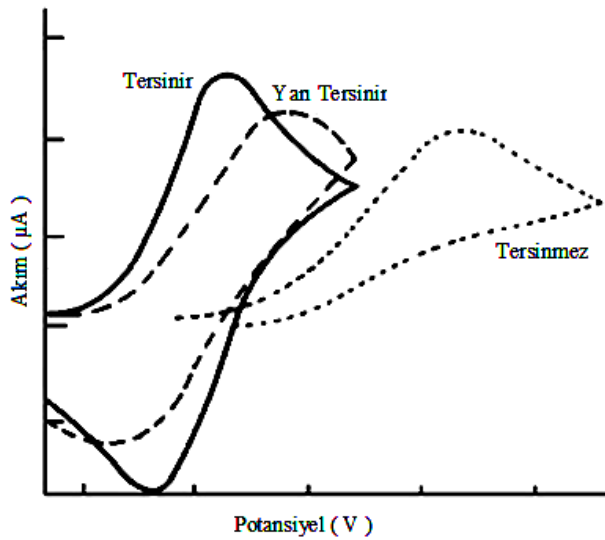


Şekil 2.4. İki basamakta indirgenebilen bir maddenin CV si

Dönüşümlü voltamogramların ayrıntılı incelenmesi ile bir sistemin hangi potansiyellerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını, indirgenme ya da yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup

olmadığını, elektrot tepkimesinde rol alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadıklarını kolayca anlamak mümkündür.

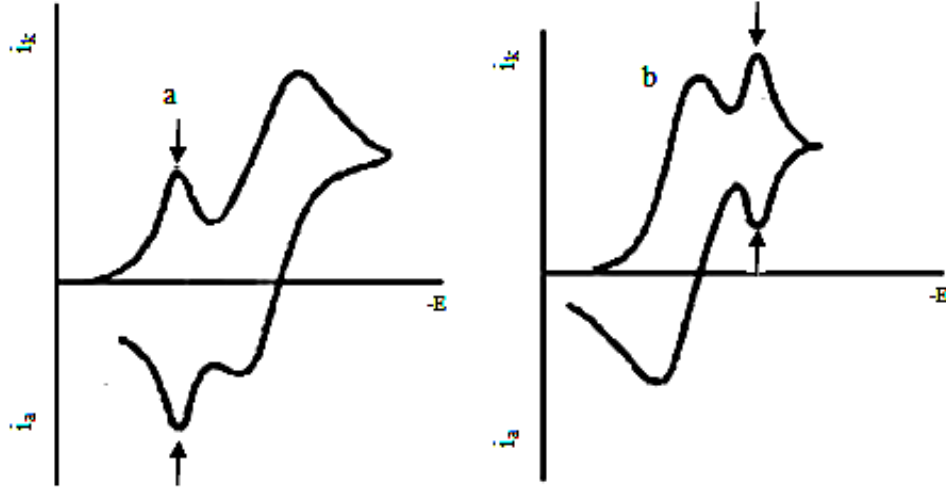
Elektrot tepkimesinin tersinirliği azaldıkça katodik ve anodik pikler birbirinden daha ayrı potansiyellerde ve daha yayvan olarak gözlenir. Bir başka deyişle ΔE_p değerleri elektrot tepkimesinin hız sabitinin bir ölçüsüdür. Tam tersinmez bir elektrot tepkimesinde ise geri taramada bir pik gözlenmez. Tam tersinmez elektrot tepkimelerinde ileri yöndeki pik akımı potansiyel tarama hızının karekökü ile orantılıdır ve pik potansiyeli potansiyel tarama hızı artınca negatif gerilimlere kayar. Yarı tersinir elektrot tepkimelerinde ise pik akımı belli bir tarama hızına kadar tersinir sistemlerdeki gibi tarama hızının kareköküyle doğru orantılı biçimde artar. Şekil 2.5’de tersinir, tersinmez ve yarı tersinir sistemler için geri dönüşümlü voltamogramlar görülmektedir.



Şekil 2.5. Tersinir, tersinmez ve yarı tersinir sistemler için voltamogramlar

Bazı durumlarda bir elektrot tepkimesini izleyen çözelti tepkimesinin ürünleri elektro aktif ise dönüşümlü voltamogramlarda bunlara ait pikler de gözlenir ve böylece elektron aktarımı olayının mekanizması aydınlatılır. Yüzeye tutunmuş bir maddenin elektrot tepkimesinde, ölçülen pik akımının değeri uygulanan gerilimin tarama hızının karekökü ile değil, tarama hızı ile doğru orantılıdır. Elektrot tepkimesine

giren maddenin ve ürünün kuvvetli bir biçimde elektrot yüzeyine tutunduğu durumlarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 2.6’da görülmektedir.



Şekil 2.6. (a) Elektrot tepkimesinde ürünün adsorpsiyonu
(b) Elektrot tepkimesinde tepkenin adsorpsiyonu

Dönüşümlü voltametri, rutin nicel analizlerde kullanılmazken organik ve inorganik yapıdaki elektroaktif türlerin yükseltgenme/indirgenme işlemlerinin mekanizma ve kinetik çalışmaları için önemli bir araçtır.

Tersinir reaksiyonlar

Elektrot – çözelti ara yüzeyinde meydana gelen heterojen reaksiyonu,



Şeklinde gerçekleşen tersinir indirgenme reaksiyonu olduğu ve elektrot reaksiyonu başlamadan önce, çözelti ortamında sadece indirgenebilir “O” türünün bulunduğu kabul edilsin. Bu durumda, elektrokimyasal olayın öncesinde ve sonrasında, bu olaya eşlik eden herhangi bir kimyasal reaksiyonun da oluşmadığı düşünüldüğünde ve tarama hızının çok yavaş olması durumunda, akım – potansiyel grafiği belli bir potansiyelden sonra sınır akımına ulaşır ve akım potansiyelden bağımsız bir hal alır. Tarama hızı arttıkça, akım – potansiyel grafiği bir pik haline gelir ve bu pik

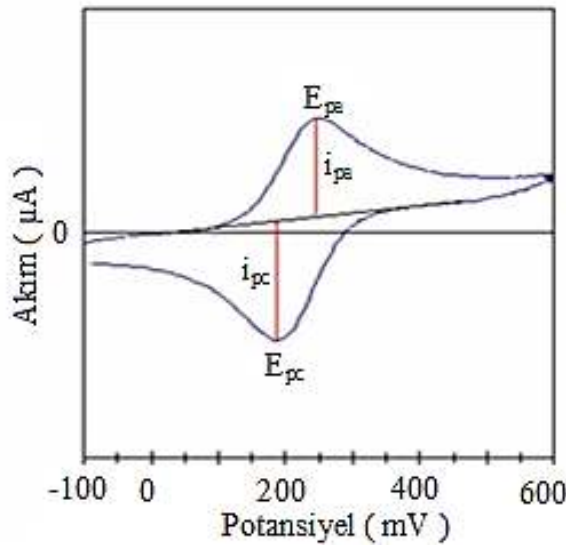
yüksekliği tarama hızı ile doğrusal olarak artar. Elektrokimyasal sistemde, sabit şartlar altında ve tarama hızının yavaş olması durumunda, elektrot yüzeyinden belli uzaklıkta çözeltideki analit derişimi sabittir. Ayrıca Nernst difüzyon tabakasındaki analit derişiminde meydana gelen değişmede doğrusaldır. Difüzyon tabakasında meydana gelen tersinir bir reaksiyon için, $[O]/[R]$ oranı Nernst eşitliği ile potansiyele bağlıdır. Sisteme, negatif yönde potansiyel uygulandıkça, analitin elektrot yüzeyindeki derişimi ($[O]$) azalır ve buna bağlı olarak derişimdeki fark yani akım artar. Bu durum aşağıdaki eşitlikten (Nernst eşitliği) kolayca görülebilir.

$$E = E^0 - \frac{R T}{n F} \ln \frac{[R]}{[O]} \quad (2.2)$$

Uygulanan potansiyelin bir sonucu olarak, analitin elektrot yüzeyindeki derişimi belli bir süre sonra sıfır olur. Analit derişiminin sıfıra düştüğü bu potansiyelden sonra “O” ve “R” türleri için derişim farklılaşması ortadan kalkar ve bu durumun sonucu olarak akım sabit hale gelir.

Uygulanan potansiyelin zamanla değişme hızının yüksek olması durumunda, çözeltiden elektrot yüzeyine kütle aktarım hızı, denge koşullarının sağlanmasına yetecek kadar yüksek olmaz. Böyle bir durumda, difüzyon tabakasındaki derişim farklılaşması doğrusallıktan sapma gösterir ve uygulanan potansiyel ile $[O]/[R]$ ilişkisi Nernst eşitliğine göre ifade edilemez. Uygulanan potansiyel, çözeltideki “O” türünü indirgemeye yetecek büyüklüğe eriştiğinde, henüz, elektrot yüzeyindeki analit derişimi ile çözeltideki analit derişimi birbirine eşittir. Elektrot yüzeyinde “O” türü indirgenmeye başladığı andan itibaren, elektrot yüzeyi ile çözeltideki “O” derişimi arasında bir fark oluşacaktır. Bu derişim farklılığına bağlı olarak, elektrot yüzeyi ile bulk çözelti arasında meydana gelen derişim farklılaşmasının bir sonucu olarak, elektroaktif tür elektrot yüzeyine doğru difüzlenecek ve elektron bir akım oluşacaktır. Potansiyel negatife doğru kaydıkça, elektrot yüzeyindeki “O” türünün derişimi, çözeltideki “O” türü derişimine göre daha az olacaktır. Uygulanan negatif potansiyelin bir sonucu olarak, belli bir süre sonunda, “O” türünün elektrot yüzeyindeki derişimi sıfır olacaktır. Hızlı taramada, herhangi bir potansiyelde,

elektrot yüzeyindeki derişim farkı, kararlı haldeki derişim farkına göre daha büyük ve bunun sonucu olarak da, akım daha fazla olacaktır. Elektrot yüzeyindeki “O”türü derişimi sıfır olduğunda, derişim farkının azalmasıyla birlikte akım da azalacaktır. Bu etkilerin bir sonucu olarak, akım – potansiyel grafiğı pik haline dönüşecek ve pik yüksekliğı (pik akımı) de tarama hızındaki artmaya bağılı olarak artacaktır. Potansiyel tarama yönü ters çevrildiğinde ve hızlı bir tarama yapıldığında, elektrot yüzeyinde yeteri kadar indirgenmiş “R” türü bulunacağından, daha pozitif potansiyellerde R yükseltgenmeye başlayacaktır. Bu yükseltgenmeye bağılı olarak, ters taramada da akım oluşacaktır. İndirgenme mekanizmasında gerçekleşen olaylar, yükseltgenme meydana gelirken de aynı şekilde tekrarlanacaktır. Ancak indirgenme sırasında elektrot yüzeyinde oluşan “R” türü, çözeltiye doğru difüzleneceğinden zıt yöndeki pik akımı (anodik akım) katodik akımdan biraz daha düşük olacaktır. Tersinir bir $O + ne^- \leftrightarrow R$ reaksiyonunun voltamogramı Şekil 2.7’deki gibidir.



Şekil 2.7. Dönüşümlü voltametrde akım potansiyel eğrisi

Elektrokimyasal sistemde, kütle aktarımının yalnızca difüzyonla gerçekleştiğı düşünülürse (olayın difüzyon kontrollü olması, CV tekniğinde en çok tercih edilen durumdur), “O” ve “R” türleri için, Fick Yasaları geçerlidir. Böyle koşullarda, pik akımı (i_p), Randles-Sevcik eşitliğı ile verilir (Eşitlik 2.3):

$$I_p = 0,4463 n F \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} C_o^\infty D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.3)$$

Bu eşitlik 25 °C için eşitliği aşağıdaki şekle dönüştür:

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A C_o D^{1/2} V^{1/2} \quad (2.4)$$

Bu eşitlikte “A” elektrotun yüzey alanı (cm²), “n” aktarılan elektron sayısı, C₀ elektro aktif türün başlangıçtaki derişimi (mol/cm³) ve V tarama hızıdır (V/s). Fick yasalarından türetilen Randles-Sevcik eşitliğinin en önemli göstergelerinden biri, pik akımının, tarama hızının kareköküyle doğru orantılı olarak değişmesidir. Potansiyel taraması boyunca, bir redoks sistemi dengede kalıyorsa, böyle redoks prosesleri “tersinir” olarak adlandırılır. Söz konusu denge, “O” ve “R” türlerinin yüzey derişimlerinin Nernst bağıntısına uyan değerlerde, sabit tutulmasını gerektirir. Bir dönüşümlü voltamogram, aşağıdaki parametre değerlerini sağlıyorsa, tersinirdir [33].

Tersinir bir elektrokimyasal tepkimede;

- $E_{pk}-E_{pa} = 59/n$ mV veya $E_{pk}-E_{pa} /2 = 59/n$ mV’tur.
- E_p ; tarama hızı ile değişmez.
- $i_{pa} / i_{pk} = 1$ ’dir ve bu oran tarama hızıyla değişmez.
- $i_p/V^{1/2}$, tarama hızıyla değişmez.
- Dalga şekli tarama hızıyla değişmez.

Yarı-tersinir tepkimeler

Elektron transferinin yavaş olduğu yarı tersinir sistemler için, piklerin boyutu tersinir sistemlere göre daha azalır ve pikler birbirinden epeyce ayrılır [33]. Yarı tersinir sistemlerde, tarama hızıyla pik potansiyelinde kayma olur (Eşitlik 2.5):

$$E_p = E^\circ - \frac{RT}{\alpha n_a F} \left[0,78 - \ln \frac{k^\circ}{D^{1/2}} + \ln \left(\frac{\alpha n_a F v}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (2.5)$$

Burada, α , transfer katsayısıdır ve n_α yük-transfer basamağındaki elektron sayısıdır. Bu yüzden, E_p , E_0 'dan daha yüksek potansiyellerde oluşur. Pik potansiyeli ve yarı-pik potansiyeli $48/\alpha n$ mV'tan farklı olur. Pik akımı, aşağıdaki eşitlikten (Eşitlik 2.6) görüldüğü gibi, çözeltinin derişimiyle orantılıdır fakat α transfer katsayısına bağlı olarak pik yüksekliği daha düşüktür. $\alpha = 0,5$ ise, tersinir pik akımının tersinmez pik akımına oranı 1,27'dir.

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n (\alpha n_\alpha)^{1/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.6)$$

Standart hız sabitinin $10^{-1} > k^0 > 10^{-5}$ cm/s olduğu yarı-tersinir sistemler için akım, hem yük transferi hem de kütle aktarımıyla kontrol edilir. Dönüşümlü voltamogramın şekli, $k^0/\sqrt{\pi \alpha D}$ 'nin bir fonksiyonudur ($\alpha = nFV/RT$). $k^0/\sqrt{\pi \alpha D}$ arttıkça, sistem tersinirliğe yaklaşır. $k^0/\sqrt{\pi \alpha D}$ 'nin, yüksek tarama hızlarındaki küçük değerleri için sistem tersinmez davranış gösterir. Yarı-tersinir sistemde, pik potansiyelleri, tersinir sistemlerle karşılaştırıldığında, birbirinden oldukça ayrıdır.

Bir reaksiyonun yarı-tersinir olduğunun belirlenmesinde de dönüşümlü voltametri çalışmalarından elde edilen verilerden yararlanılır. Bu amaçla, aşağıdaki kriterler incelenir [46,31,47].

Yarı-tersinir bir tepkime için:

- $i_p/V^{1/2}$ tarama hızına kısmen bağlıdır.
- $i_{pa} / i_{pk} = 0,5$ 'dir. ($\alpha = 0,5$ ise)
- E_{pk} ; tarama hızı ile değişir. Bu değişme genellikle tarama hızının artması ile negatif değerlere kayma yönündedir.
- $E_{pk}-E_{pa}$ farkı düşük tarama hızlarında $59/n$ 'e yaklaşır. Yüksek tarama hızlarında bu değerden daha büyüktür ve tarama hızı ile artar.
- Tarama hızı arttıkça pik genişlemesi olur.

Tersinmez tepkimeler;

Sistemin tamamen tersinmez olduğunu gösteren parametre, katodik pik akımının karşılığı olan bir anodik pikin bulunmamasıdır. Tersinmez sistemler için, 25 °C’de, Fick yasalarından türetilen pik akımı eşitliği aşağıdaki gibidir.

Tersinmez bir sistem için:

$$I_p = (2,99 \times 10^5) \alpha^{1/2} A C_o D_o^{1/2} V^{1/2} \quad (2.7)$$

Tersinmez proseslerde de pik akımı, elektro aktif türün derişimi ve potansiyel değıştirme hızının karekökü ile doğru orantılıdır.

Tersinmez bir tepkime için:

- $i_p/V^{1/2}$ tarama hızına bağlı değildir.
- $i_{pa} / i_{pk} < 1$ ’dir.
- E_{pk} ; tarama hızı ile değışir. Bu değışme genellikle tarama hızının artması ile negatif değerlere kayma yönündedir.
- $E_{pk}-E_{pa}$ farkı tarama hızına bağlıdır.

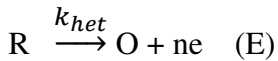
Dönüşümlü voltametri deneyinden elde edilen voltamogramların, tarama hızı ile değışimi, elektrot – çözelti ara yüzeyinde meydana gelen olayın tabiatı hakkında önemli bilgiler verir. Örnek olarak, elektrokimyasal olaya eşlik eden bir kimyasal olayın varlığı, kimyasal olayın elektrokimyasal olaydan önce veya sonra olduğu veya elektrokimyasal olayı takip eden kimyasal olaydan sonra tekrar bir elektrokimyasal olayın gerçekleşip gerçekleşmediğı, farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlardan kolayca anlaşılabilir.

Bir voltamogramın şekli, elektron aktarım basamağına (önce veya sonra) eşlik eden bir kimyasal olayın varlığından önemli ölçüde etkilenir. Reaksiyonun kimyasal yapısından kaynaklanan komplikasyonlar, tersinirliğin derecesi, elektrokimyasal

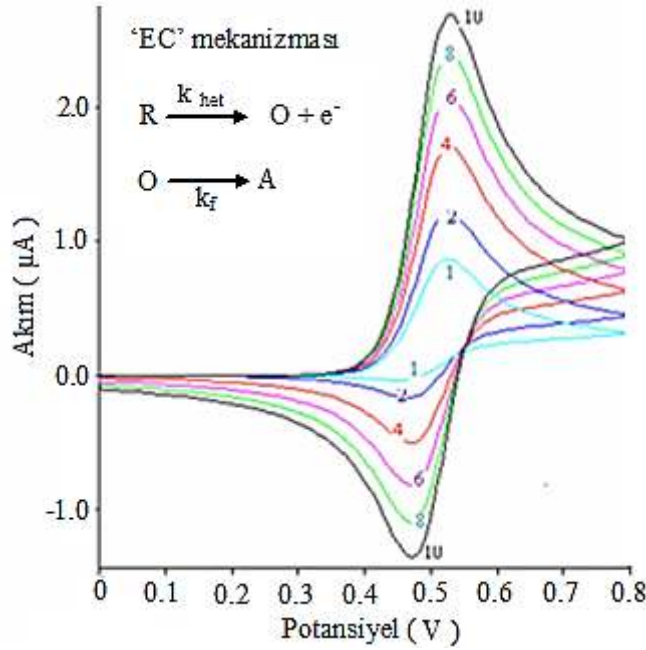
prosesin hız ve denge sabitleri, voltamogramın son şeklinde önemli rol oynarlar ve bütün bunlar, yapılacak bir seri deney ile tespit edilebilir. Genel olarak, elektrokimyasal olaya eşlik eden kimyasal olay “C” harfi ile, elektrokimyasal olayın kendisi ise “E” harfi ile belirtilir. Mekanizmada bu harflerin yazılış sırası önemlidir. Meselâ, “ECE” mekanizması ile işaretlenen bir proseste, önce elektron aktarım basamağının gerçekleştiği, bunu bir kimyasal olayın takip ettiği ve kimyasal olaydan sonra tekrar bir elektrokimyasal olayın oluştuğu anlaşılır. Kimyasal basamak, sistemde bulunan çalışma elektrotuna veya çalışma elektrotundan sisteme, elektron transferinin olmadığı basamaktır. Böyle bir basamakta çözültiden elektroda veya elektrottan çözeltiye herhangi bir yük akışı meydana gelmez.

EC mekanizması

“EC” mekanizması, adından da anlaşıldığı gibi, bir heterojen reaksiyon hız sabitiyle kontrol edilen elektron aktarım basamağından sonra, homojen birinci mertebeden bir kimyasal olayın gerçekleştiği proseslerdir. Olayın aşağıdaki şekilde genelleştirildiği düşünülürse;



İlk basamakta (E), indirgenmiş tür (R), elektrot yüzeyinde “O” türüne yükseltgenir. Elektrokimyasal basamağın ürünü olan “O” türü ve elektrokimyasal basamağı takiben başka bir “O” türüyle, komşu moleküllerle veya çözücü ile kimyasal reaksiyona girerek (C), “A” türünü oluşturur. “A” türü, elektroaktif olmadığı gibi, sadece çalışılan potansiyel aralığında elektroaktif olmayabilir. Şekil 2.8, “EC” mekanizmasının bulunduğu bir proseste, pik akımlarının, tarama hızı ile nasıl değiştiğini göstermektedir.



Şekil 2.8. “EC” mekanizmasını gösteren çoklu tarama yapılmış voltamogram örneği ($v = 1, 2, 4, 6, 8, 10$ V/s)

Çok hızlı gerçekleştiği kabul edilen elektrokimyasal reaksiyon için heterojen hız sabiti “ k_{het} ” kimyasal reaksiyon içinse, homojen birinci mertebeden hız sabiti “ k_f ” kullanılır.

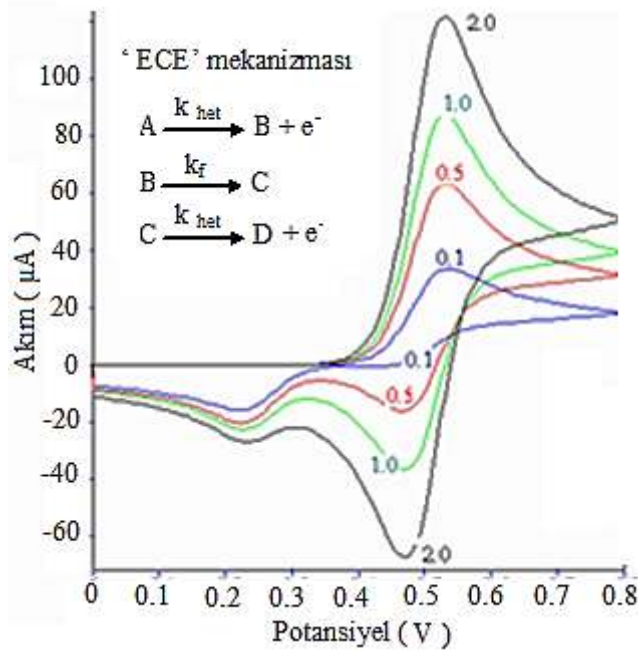
Elektrokimyasal indirgenme mekanizması, CV de tarama hızına karşı ($i_{pk}/V^{1/2}$) grafiğinden elde edilmektedir. Tarama hızındaki artışa karşı ($i_{pk}/V^{1/2}$) grafiğinin eğiminde azalma EC indirgenme (elektrokimyasal-kimyasal) mekanizmasının baskın olduğu anlamına gelmektedir [45].

Elektrokimyasal sistemde “EC” mekanizmasının varlığı, aşağıdaki parametrelerle de desteklenmelidir.

- $I_{pa}/I_{pk} < 1$ dir. Ancak v arttıkça 1’e yaklaşır.
- $I_{pk}/V^{1/2}$ oranı v arttıkça çok az da olsa azalır.
- E_{pk} , tersinir durumdakinden daha pozitifdir.

ECE mekanizması

Dönüşümlü voltametri tekniğinde yaygın olarak karşılaşılan başka bir mekanizma şekli de “ECE” mekanizmasıdır. “ECE” harfleri, mekanizmanın üç basamakta gerçekleştiğini gösterir. İlk basamak, elektrot yüzeyinde elektron aktarımını içeren elektrokimyasal prostesten oluşur. Bu basamakta oluşan ürün kararsız olup, kimyasal reaksiyon ile ikinci bir türe dönüşür ve oluşan bu yeni tür, çalışılan potansiyel aralığında elektro aktiftir. Potansiyel tarama yönü, başlangıç değerine doğru ters çevrildiğinde, oluşan bu yeni türe ait yeni bir pik tespit edilir



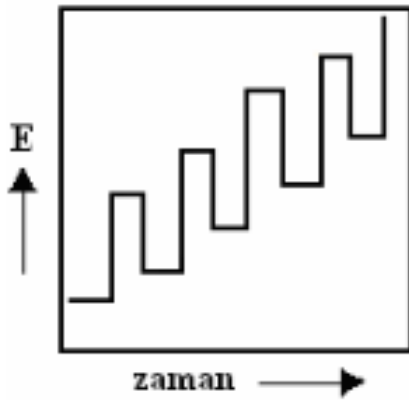
Şekil 2.9. “ECE” mekanizmasını gösteren çoklu tarama yapılmış voltamogram örneği ($v = 0,1 \ 0,5 \ 1,0 \ 2,0 \text{ V/s}$)

Kimyasal basamakta oluşan tür, başlangıçta çözeltide bulunan türden daha zor yükseltgeniyorsa, ikinci elektrokimyasal reaksiyon ileri taramada da gözlenebilir. Şekil 2.9’da “ECE” mekanizmasının bulunduğu bir elektrokimyasal olayda, pik akımlarının, tarama hızı ile değişimi görülmektedir. Ayrıca “ECE” mekanizmasının varlığını kanıtlayan ilâve parametreler aşağıda verilmiştir [45].

- a) $[I_{pk}/V^{1/2}]$ değeri, tarama hızı ile değişir. Ancak yüksek ve düşük tarama hızlarında limit değere ulaşır ve $[I_{pk}/V^{1/2}]$ (düşük V) $>$ $[I_{pk}/V^{1/2}]$ (yüksek V) dir.
- b) I_{pa}/I_{pk} oranı, artan tarama hızı ile artar ve yüksek tarama hızlarında 1'e yaklaşır.

2.2.3. Kare dalga voltametri (SWV)

Kare dalga voltametrisi, diferansiyel pulsdan daha sık tercih edilen elektroanalitik yöntemdir. Kısaca SWV olarak gösterilir ve çalışma elektroduna uygulanan potansiyel, büyük genlikli bir diferansiyel teknik olmasını sağlayan simetrik kare dalgalar şeklindedir. Her bir kare dalga döngüsü boyunca, akım iki kez ölçülür. Birincisi, ileri yöndeki pulsun sonunda (t_1) ikincisi ise geri yöndeki pulsun sonundadır (t_2). Bu iki akım arasındaki fark, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirildiğinde kare dalga voltamogramı elde edilir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Kare dalga voltametrizde puls tipi uyarma sinyalinin dalga şekli

SWV'nin en büyük üstünlüğü oldukça hızlı bir teknik olmasıdır. Etkin tarama hızı, kare dalganın frekansı (f) ve basamak yüksekliği (ΔE_s) değiştirilerek belirlenir. Böylece, birkaç dalga voltametrisinin analiz süresini oldukça kısalttığı bir göstergesidir [33].

SWV yönteminin ikinci büyük üstünlüğü de, kare dalga yoluyla toplam akıma kapasitif katkıların minimuma indirilmiş olmasıdır. Böylece, tarama hızı çarpıcı bir şekilde arttırılabilir, 1 V/s'lik tarama hızına kolaylıkla ulaşılabilir.

SWV'de net akım (ΔI) hem ileri hem de geri puls akımlarından daha büyüktür. Bu nedenle, voltametrik pik genellikle oldukça kolay okunmaktadır. Bu da, yöntemin doğruluğunu arttırmakta ve diferansiyel puls voltametriden daha yüksek duyarlılığın elde edilmesini sağlamaktadır [48]. Böylece, $1,0 \times 10^{-8}$ M' a yakın çok düşük tayin sınırlarına inilebilmektedir. Kare dalga ve diferansiyel puls voltametri karşılaştırılırsa, kare dalga akımlarının benzer diferansiyel puls cevaplarından, tersinir ve tersinmez sistemler için sırasıyla 4 ve 3,3 kat daha yüksek olduğu söylenebilir[49]. Birkaç saniye içinde voltamogramlar kaydedilebilmektedir. Bu, ortalama 2-3 dakikayı bulan diferansiyel puls voltamogramının tamamlanması ile karşılaştırıldığında, kare dalga voltametrisinin analiz süresini oldukça kısalttığının bir göstergesidir [33].

SWV yönteminin ikinci büyük üstünlüğü de, kare dalga yoluyla toplam akıma kapasitif katkıların minimuma indirilmiş olmasıdır. Böylece, tarama hızı çarpıcı bir şekilde arttırılabilir, 1 V/s'lik tarama hızına kolaylıkla ulaşılabilir.

SWV'de net akım (ΔI) hem ileri hem de geri puls akımlarından daha büyüktür. Bu nedenle, voltametrik pik genellikle oldukça kolay okunmaktadır. Bu da, yöntemin doğruluğunu arttırmakta ve diferansiyel puls voltametriden daha yüksek duyarlılığın elde edilmesini sağlamaktadır [48]. Böylece, $1,0 \times 10^{-8}$ M'a yakın çok düşük tayin sınırlarına inilebilmektedir. Kare dalga ve diferansiyel puls voltametri karşılaştırılırsa, kare dalga akımlarının benzer diferansiyel puls cevaplarından, tersinir ve tersinmez sistemler için sırasıyla 4 ve 3,3 kat daha yüksek olduğu söylenebilir [49].

2.2.4. Kronoamperometri (CA)

Kontrollü potansiyel tekniklerinden biri olan kronoamperometri, karıştırılmayan bir çözeltide, çalışma elektrotunun potansiyelini, faradayik bir reaksiyonun gerçekleşmediği bir potansiyelden elektroaktif türün elektrot yüzeyindeki derişiminin neredeyse sıfır olduğu potansiyele kadar basamaklandırmaya dayanır. Kronoamperometri deneyi sonucunda, zamanın bir fonksiyonu olarak akımın ölçüldüğü, akım-zaman grafikleri elde edilir. Bu grafikler aynı zamanda, kütle aktarımı genellikle difüzyon kontrollü olduğu için, elektrot yüzeyinin yakınlarındaki derişim farkını yansıtır. Akımın zamanla değişimi Cottrell eşitliğiyle (Eşitlik 2.8) verilir:

$$i_d = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (2.8)$$

Kronoamperometri genellikle elektroaktif türlerin difüzyon katsayılarının veya çalışma elektrodunun yüzey alanının hesaplanmasında kullanılır. Aynı zamanda, elektrot reaksiyonlarının mekanizmasının belirlenmesiyle ilgili çalışmalarda da kronoamperometri verilerinden yararlanılır [33].

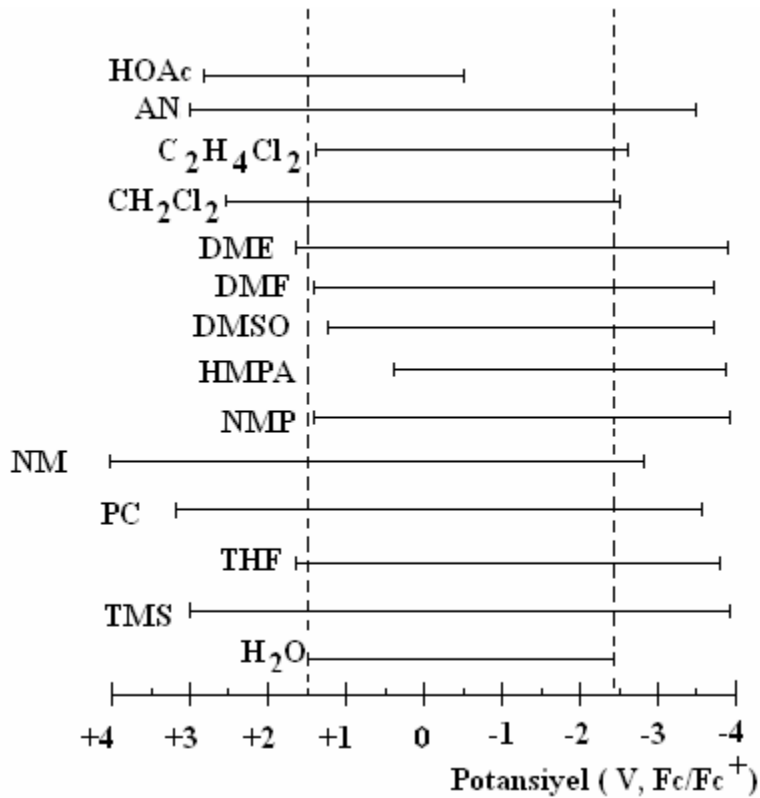
2.2.5. Sabit potansiyelli elektroliz (Bulk elektroliz, BE)

Sabit potansiyelli elektroliz; çalışma elektrodunun potansiyelinin sabit tutulup çözeltideki yükseltgenmiş (Yük) türünün, elektrot yüzeyinde tamamen indirgenerek (İnd) türüne dönüştüğü ve elektroliz süresince, Yük türünün derişiminin zamanla azalıp sıfıra yaklaştığı elektrolizdir [32]. Diğer yöntemlerdekine aksine, büyük yüzey alanına sahip elektrodun kullanıldığı bir yöntemdir. Bir saat veya daha fazla zaman alabilir ve bu süre sonunda, elektroaktif türün derişiminin başlangıç derişiminin %1'ine ulaştığında elektrolizin tamamlandığı kabul edilir. Bulk elektroliz, yüzey alanının çözelti hacmine oranının oldukça büyük olduğu, yüksek akımlar ve uzun zaman skalasıyla karakterize edilen [31] ve deney sonunda devreden

geçen toplam yük miktarını vererek elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayısının hesaplanmasında kullanılan yöntemdir.

2.3. Susuz Ortam Elektrokimyasal Çalışmalarında Kullanılan Destek Elektrolitler

Destek elektrolit, reaksiyon koşullarını kontrol edecek kadar elektriksel olarak iletken yapmak için ve göç akımını yok etmek için çözeltiliye eklenir. Destek elektrolit, ayrıca, destek elektrolitin bulunmadığı durumda geçen göç akımını yok etme görevi de görür. Bu, indirgenmesi yada yükseltgenmesi zor olan, bir tuz, bir asit, bir baz ya da bir pH tamponu olabilir. Destek elektrolitin derişimi, elektroaktif türünden (genellikle 10^{-5} M'dan 10^{-2} M'a) çok daha yüksek olan 0,05 M ve 1 M arasındaki bir değere ayarlanır. Destek elektrolit zaman zaman elektrot reaksiyonu üzerinde, çözeltinin potansiyel aralığını değıştirme, çift tabaka yapısı ya da elektroaktif tür ile reaksiyona girme (metal iyonu ile kompleks oluşumu gibi) gibi büyük etkilere sahiptir. Bu yüzden, destek elektrolit seçiminde dikkatli olunmalıdır [32,50].



Şekil 2.11. Çeşitli çözücülerin, 10 μ A 'lık Pt mikroelettrotta, Ferrosen'e göre alınan dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen potansiyel aralıkları [50]

Destek elektrolitin seçimi, çözücü seçimi kadar önemlidir. Sulu çözeltilerde anorganik elektrolitler (tuzlar, asitler, bazlar) yaygın olarak kullanılır. Ancak, bunlar susuz ortamlarda yeterince çözünememeleri, yeterince iyonlaşamamaları ve istenmeyen elektrot reaksiyonlarına neden olmaları sebebiyle bu ortamlar için uygun değildirler. Bu nedenle, susuz ortamlarda, uzun yıllardan beri tetraalkilamonyum tuzları kullanılmaktadır. Özellikle, Et₄NClO₄ ve Bu₄NClO₄ gibi tetraalkilamonyum perkloratlar; en sık kullanılan destek elektrolitlerdir. Ancak, günümüzde, bunların patlayıcı özelliklerinden dolayı kullanımlarından kaçınılmakta ve yerine tetraalkilamonyum tetrafloroboratlar, hekzaflorofosfatlar ve triflorometansülfonatlar kullanılmaktadır. Bu tuzların patlayıcı özelliği yoktur; ama tetraalkilamonyum tuzlarının bile bazen elektrot reaksiyonlarında istenmeyen etkiler gösterdikleri bilinmektedir [32].

Çözeltinin potansiyel aralığı, çözücünün indirgenmesi ve yükseltgenmesine bağlı olduğu kadar destek elektrolitin de indirgenme ve yükseltgenmesine bağlıdır. Çünkü bütün bu potansiyeller kullanılan çalışma elektroduna göre değişir.

Çalışma elektrodu olarak cıva elektrot kullanılıyorsa, destek elektrolit olarak tetraalkilamonyum tuzu içeren bir aprotik çözücünde, potansiyel aralığının negatif sınırını R_4N^+ 'nın R_4N^- amalgam'a indirgenmesi; destek elektrolit olarak alkali metal tuzu içeren bir aprotik çözücünde ise, alkali metal iyonunun, onun cıva amalgamına indirgenmesi belirler.

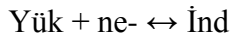


Destek elektrolitin anyonu ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- veya $CF_3SO_3^-$ ise, potansiyel aralığının pozitif sınırını da cıvanın anodik yükseltgenmesi ($Hg \rightarrow Hg^{2+}$ veya Hg_2^{2+}) belirler.

Çalışma elektrodu olarak Pt elektrot kullanılıyorsa, destek elektrolit olarak tetraalkilamonyum tuzu içeren bir aprotik çözücünde, potansiyel penceresinin negatif sınırını katyonun yani R_4N^+ 'nın $R_4N^\bullet$ radikale indirgenmesi belirler ki, radikal hızlı bir şekilde bozulur. Destek elektrolit olarak alkali metal tuzu içeren bir aprotik çözücünde ise, alkali metal iyonunun metalinin elektrot yüzeyinde birikmek üzere indirgenmesini sınırlar. Destek elektrolitin anyonu ClO_4^- ve çözücü güçlü bir elektron donörü (DMF, DMSO, HMPA vb.) ise, pozitif potansiyel sınırı çözücünün yükseltgenmesi; çözücü zayıf bir elektron donörüyse (AN, PC, NM veya TMS) ClO_4^- anyonunun yükseltgenmesi pozitif potansiyel sınırını belirler [32,50].

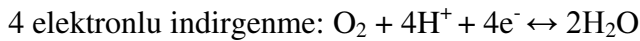
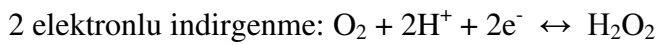
2.4. Susuz Ortam Redoks Reaksiyonları

Bir redoks reaksiyonu elektron transfer basamağını içerir. Elektron transferi ya yükseltgen ya da indirgen veya elektrotlar yardımıyla gerçekleşir. Bir çözeltinin redoks özellikleri nicel olarak, çalışılan çözeltiliye daldırılmış inert bir redoks elektrodun potansiyeli olarak ölçülür. Bu yüzden, aşağıdaki reaksiyonun yükseltgen ve indirgen türlerini içeren sulu bir çözeltide hücre potansiyelinin değeri elektromotor kuvveti (EMF) değerine eşittir [32,50]:

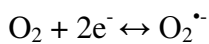


2.4.1. Susuz ortam redoks reaksiyonlarına oksijenin etkisi

Oksijenin, 1 atm açık hava basıncında, 25 °C'ta, sudaki çözünürlüğünün 1,0 mM, DMSO'daki çözünürlüğünün 2,4 mM ve DMF'deki çözünürlüğünün 4,8 mM, AN'deki çözünürlüğünün 8,1 mM, hidrokarbonlardaki çözünürlüğünün ≈ 10 mM ve florokarbonlardaki çözünürlüğünün ise ≈ 25 mM olduğu belirlenmiştir. Sulu çözeltilerde, çözünmüş oksijenin ilk indirgenme basamağı iki elektronlu veya dört elektronlu olabilmektedir. Bu kullanılan elektrodun katalitik aktivitesine ve çözeltinin bileşimine bağlı olarak değişir [32,50].



Susuz ortamda ise indirgenmenin bir elektronlu ilk basamağında süperoksit iyonu $\text{O}_2^{\cdot -}$ oluşur [51].



Destek elektrolit olarak tetraalkilamonyum tuzu kullanılırsa, bu işlem ya tersinir ya da yarı tersinir olarak çeşitli susuz çözücülerde Hg, Pt, GC elektrotlarla çalışıldığında, sulu SCE elektroduna karşı yaklaşık -0,8 V civarında gerçekleşir. Çözeltiye Bronsted asidi ilave edilirse, ilk basamak iki elektronlu indirgenme haline dönüşür ve oluşan süperoksit iyonu protonlanarak, O_2 'den daha kolay indirgenebilen $O_2H^\bullet$ halini alır. Böylece, $O_2H^\bullet$ ilk basamağın potansiyelinde indirgenerek O_2H^- 'ye dönüşür [32].

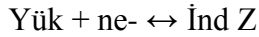
Dipolar aprotik çözücülerde, oksijenin indirgenmesinin ikinci basamağı $O_2^{\bullet-}$ den O_2^{2-} oluşumudur. Ancak, çözücünden veya protonlu bir safsızlıktan H^+ alınabilen bir durum söz konusuysa, $O_2^{2-} H^+$ ile reaksiyona girerek O_2H^- 'yi veya O_2H_2 'yi oluşturur. Bazen O_2H^- veya O_2H_2 daha negatif potansiyellerde indirgenip son ürün olarak H_2O 'yu oluşturur [32].

Bu nedenle, oksijenin ortamdan uzaklaştırılması çok önemlidir ve elektrokimyasal çalışmalara başlamadan önce, mutlaka sistemden inert bir gaz geçirilerek oksijenin uzaklaştırılması sağlanmalıdır.

2.4.2. Susuz ortam redoks reaksiyon mekanizmalarının incelenmesi

Dönüşümlü voltametrimin en önemli uygulamalarından biri kimyasal reaksiyonların redoks basamakları için nitel bilgiler elde edilmesini sağlamaktır. Bu tip reaksiyon mekanizmalarında genellikle redoks basamağı için E ve kimyasal basamaklar için C harfleri kullanılır. Elektroaktif türlerin yüzey derişimlerini doğrudan etkileyen böyle kimyasal reaksiyonların varlığı, pek çok önemli organik ve anorganik bileşiklerin redoks reaksiyonları için yaygın olarak bilinmektedir. Dönüşümlü voltametriden elde edilen voltamogramda elektrokimyasal reaktif veya ürünün kimyasal olarak yarışması sonucu oluşan değişiklikler, bu reaksiyon basamaklarının açıklanması ve reaktif ara ürünlerle ilgili güvenilir kimyasal bilgiler elde edilebilmektedir. Örneğin; bir redoks sistemi için EC mekanizması, yani elektron aktarım basamağından sonra bir kimyasal basamak gerçekleşiyorsa, dönüşümlü voltamogramda ters taramada küçük bir pik gözlenir. Çünkü (İnd) ürünü yüzeyden kimyasal olarak

uzaklaşmaktadır. Bu yüzden i_{pa}/i_{pk} oranı birden daha küçük olur ve bu oranın kesin değeri kimyasal basamağın hız sabitinin tahmin edilmesinde kullanılabilir. Kimyasal reaksiyon (İnd)'in tamamını Z'ye dönüştürecek kadar hızlı ise, voltamogramda ters taramada hiç pik gözlenmez [33].

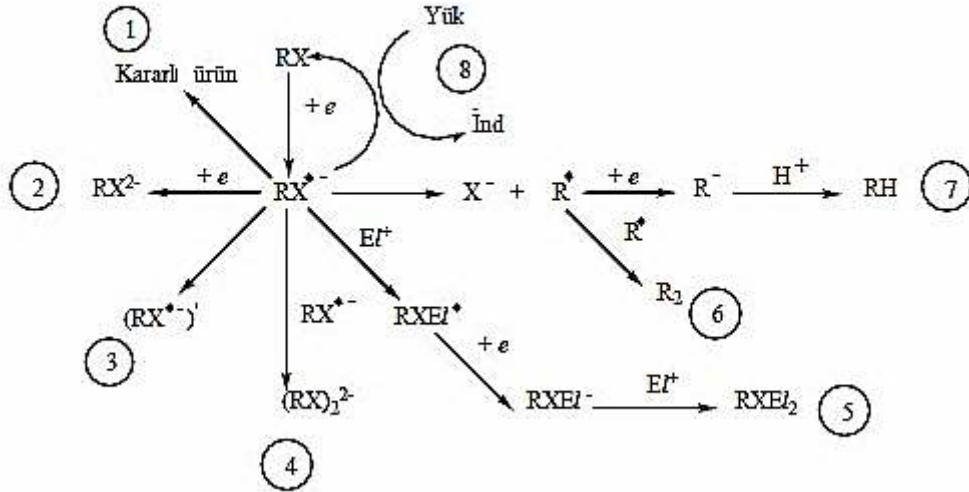


Çizelge 2.1'de çeşitli kimyasal reaksiyonlarla birlikte yürüyen yaygın elektrot reaksiyon mekanizmaları gösterilmektedir [33].

Çizelge 2.1. Kimyasal reaksiyonlarla birlikte gerçekleşen elektrokimyasal mekanizmalar.

1. Kimyasal bir reaksiyonun olmadığı tersinir elektron transferi: $\text{Yük} + ne^- \leftrightarrow \text{İnd}$
2. Tersinir bir elektron transferinin ardından tersinir bir kimyasal reaksiyonun gerçekleştiği; <i>ErCr</i> mekanizması: $\text{Yük} + ne^- \leftrightarrow \text{İnd}, \quad \text{İnd} \leftrightarrow \text{Z}$
3. Tersinir bir elektron transferinin ardından tersinmez bir kimyasal reaksiyonun gerçekleştiği; <i>ErCi</i> mekanizması: $\text{Yük} + ne^- \leftrightarrow \text{İnd} \quad \text{İnd} \leftrightarrow \text{Z}$
4. Tersinir bir kimyasal reaksiyonun ardından tersinir bir elektron transferi; <i>CrEr</i> mekanizması: $\text{Z} \leftrightarrow \text{Yük} \quad \text{Yük} + ne^- \leftrightarrow \text{İnd}$
5. Tersinir bir kimyasal reaksiyonun ardından tersinmez bir elektron transferi; <i>CrEi</i> mekanizması: $\text{Z} \leftrightarrow \text{Yük} \quad \text{Yük} + ne^- \leftrightarrow \text{İnd}$
6. Tersinir bir elektron transferinin ardından başlangıç maddesinin tersinmez olarak yeniden oluştuğu katalitik mekanizma: $\text{Yük} + ne^- \leftrightarrow \text{İnd} \quad \text{İnd} + \text{Z} \rightarrow \text{Yük}$
7. Tersinmez bir elektron transferinin ardından başlangıç maddesinin tersinmez olarak yeniden oluştuğu katalitik mekanizma: $\text{Yük} + ne^- \leftrightarrow \text{İnd} \quad \text{İnd} + \text{Z} \rightarrow \text{Yük}$
8. Araya bir kimyasal reaksiyonun girdiği çoklu elektron transferi; <i>ECE</i> mekanizması: $\text{Yük} + n_1e^- \leftrightarrow \text{İnd} \quad \text{İnd} \leftrightarrow \text{Y} \quad \text{Y} + n_2e^- \leftrightarrow \text{Z}$

Ayrıca, Şekil 2.12’de pek çok çözünür organik ve anorganik türler için olası elektrokimyasal reaksiyonların şematik gösterimi de verilmiştir. RX olarak gösterilen kararlı bir reaktifin $1e^-$ ’lu bir indirgenmeden sonra oluşacak muhtemel reaksiyonları maddeler halinde aşağıda verilmektedir. Buna göre:



Şekil 2.12. Olası elektrokimyasal indirgenme reaksiyonlarının şematik gösterimi

- ✓ RX organik bir tür ise, R alkil, aril gibi hidrokarbon zinciri; X ise H, OH, Cl, Br, NH_2 , NO_2 , CN, CO_2^- gibi süstitüentlerden biri olabilir. $1e^-$ ’lu bir indirgenme reaksiyonundan sonra indirgenme ürünü kararlı olabilir ve bir radikal anyon ($\text{RX}^{\bullet-}$) oluşabilir (1 numaralı yol).
- ✓ Oluşan bu radikal anyon $1e^-$ daha alarak bir dianyona ($\text{RX}_2^{\bullet-}$) dönüşebilir (2 numaralı yol).
- ✓ Genellikle, bağ yapmayan n orbitallerine elektronun ilave edilmesi veya bağ yapan bir orbitalden bir elektronun çıkması, bir kimyasal bağı zayıflatır. Bu, molekülde yeni bir düzenlenmeye neden olur. Bu nedenle, 1 numaralı yolda oluşan radikal anyon molekülünde yeni bir düzenlenme ($\text{RX}^{\bullet-}$)’ meydana gelebilir (3 numaralı yol).

- ✓ 1 numaralı yolda oluşan radikal anyon, olefinik reaktif ile reaksiyona girerek dimerleşme (daha ileri giderek olası oligomerleşme ve polimerleşme reaksiyonları) gerçekleşip $(RX)_2^{2-}$ oluşturabilir (4 numaralı yol).
- ✓ Radikal anyonların, ara ürünlerin çözelti bileşenleri ile reaksiyonları mümkündür. $RX^{\bullet-}$ radikal anyonu, El^+ (H^+ , CO_2 , SO_2 gibi bir Lewis asidi) elektrofil ile reaksiyona girebilir. Oluşan $RXEl^{\bullet}$ radikali $1e^-$ alarak $RXEl^-$ anyonuna dönüşüp, bu anyonun tekrar El^+ ile reaksiyonundan $RXEl_2$ molekülü oluşabilir (5 numaralı yol).
- ✓ $RX^{\bullet-}$ radikal anyonunda, X iyi bir ayrılan grup ise, X^- ve $R^{\bullet}$ oluşabilir. Daha sonra, $R^{\bullet}$ ya ortamdaki diğer bir $R^{\bullet}$ ile reaksiyona girerek dimer (R_2) oluşturabilir (6 numaralı yol) ya da $1e^-$ alarak $R^{\bullet-}$ 'yi, o da bir proton bağlayarak RH 'ı oluşturabilir (7 numaralı yol).
- ✓ Çözeltide bulunan ve elektroaktif olmayan türlerle (Yük veya İnd) de bir elektron aktarım reaksiyonu gerçekleşebilir (8 numaralı yol). Genel olarak bir elektronun eklenmesi, var olan maddeden daha bazik bir türün oluşmasını sağlar ve bu yüzden protonlanma gerçekleşebilir ($RX^{\bullet-}$ radikal anyonunun El^+ 'nın H^+ olması durumunda 5 numaralı yolda verdiği reaksiyon).

Organometalik türlerle veya koordinasyon bileşikleriyle bir elektron aktarım reaksiyonunun ardından da yukarıda sayılan benzer yollar gerçekleşebilir [31].

2.4.3. Difüzyon kontrollü bir reaksiyonun belirlenmesi

Elektrokimyasal çalışmalarda, sonuçların değerlendirilmesi adına Fick yasalarından türetilen eşitlikler, olayın difüzyon kontrollü olduğu durum dikkate alınarak düzenlenmiştir. Bir elektrokimyasal çalışmada, analit veya ürün, elektrot yüzeyine adsorbe oluyorsa, elektrot reaksiyonu difüzyon kontrollü olmaz. Elektrokimyasal davranışları incelenen maddelerin, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak alınan voltamogramlarından, reaksiyona adsorpsiyon etkisinin olup olmadığı anlaşılabilir.

Difüzyon pikinden önce veya sonra, ilâve olarak gözlenen bir pik, olayda kuvvetli bir adsorpsiyonun varlığına işarettir. Adsorpsiyonun şiddetli olmaması halinde ise, adsorpsiyon piki, difüzyon piki ile çakışacağından, adsorpsiyon olup olmadığını anlamak için başka bir yöntemle başvurulur. Buna göre, $\log i_p$ değerleri, $\log v$ 'ye karşı grafiğe geçirilir. Ürün veya analit, elektrot yüzeyine adsorbe oluyorsa, voltamogramdaki ileri yönlü pikin akımı, tarama hızının karekökü ile orantılı olarak değişmez ve $\log i_p$ 'nin $\log v$ ile değişiminin eğimi 0,5' den büyük olur [31].

2.4.4. Elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayısının (n) hesaplanması

Elektrot yüzeyinde meydana gelen heterojen reaksiyonlarda aktarılan elektron sayısı, Baranski ve arkadaşlarının kullandığı tekniğe göre hesaplanabilir [52]. Bu teknikte aktarılan elektron sayısı ve difüzyon katsayısı, bir mikro elektrot ve bir ultramikro elektrot (UME) kullanımı gerektirir. Baranski ve arkadaşları, Cottrell eşitliği ile ultramikro elektrotlar için sınır akımını veren eşitliği, analit ve aktarılan elektron sayısı bilinen bir madde için yeniden düzenleyerek aşağıdaki eşitlikleri (Eşitlik 2.9 ve Eşitlik 2.10) türetmişlerdir. Bu tekniğin, kullanılan mikro elektrodun aktif yüzey alanının ayrıca hesaplanmasına ihtiyaç olmaması ve hassas sonuçlar elde edilmesi gibi üstünlükleri vardır.

$$n = \frac{n_s S^2 i_s C_s}{S_s^2 i C} \quad (2.9)$$

$$D = \frac{D_s S_s^2 i^2}{S_s^2 i_s^2} \quad (2.10)$$

Bu eşitliklerde n, S, C, i ve D sırası ile elektro aktif bileşiğin aktarılan elektron sayısı, Cottrel eğimi, derişimi (mol/cm^3), UME' deki sınır akımı ve difüzyon katsayısıdır. N_s , S_s , C_s , i_s ve D_s ise standart olarak kullanılan ferrosen bileşiğinin sırasıyla aktarılan elektron sayısı, Cottrel eğimi, derişimi (mol/cm^3), UME' deki sınır akımı ve difüzyon katsayısıdır. Standart madde olarak ferrosen kullanılmasının nedeni, bu bileşiğin çok net ve 1 elektronluk indirgenme vermesi ve çözünürlüğünün çok olmasıdır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Elektrokimyasal Ölçme Sistemi

Bileşiklerin elektrokimyasal davranışlarının incelendiği bu çalışmada, dönüşümlü voltametri (CV), kronoamperometri (CA), sabit potansiyelli kulometri (bulk elektroliz, BE) gibi tekniklerden yararlanmak amacı ile Ivium Stat ve CH Instruments Electrochemical Workstation CHI760D markalı elektrokimyasal sistemler kullanıldı. Her iki üniteye de BAS C3 elektrot hücre standı (Şekil 3.1) bağlanarak tüm deneyler bu hücrelerde gerçekleştirildi. Uygulanan teknikleri otomatik olarak gerçekleştirmek ve bilgisayar kontrollü olan bu elektrokimyasal ölçme sistemlerinden elde edilen verileri değerlendirmek için ana üniteye bağlı bilgisayar sistemindeki IVIUM ve CHI yazılımlarından yararlanıldı.



Şekil 3.1. Çalışmanın yapıldığı elektrokimyasal sistem: Ivium Stat ve CH Instruments Electrochemical Workstation CHI760D ve BAS C3 elektrot hücre standı

Bu sistemlerde, deneye başlamadan önce hazırlanan çözeltilerden gaz geçirilmesi ve çözeltilerin karıştırılması otomatik olarak yapılabilmektedir. Uygun deney parametreleri girilip onaylandıktan sonra deney tamamlandığında deney verileri, grafik olarak elde edilebilmekte ve grafikler, daha önce elde edilenlerle üst üste karşılaştırılarak karşılaştırılabilmektedir.

3.2. Kullanılan Elektrotlar

Deneylerde, çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot (GC; BAS MF-2012), karbon gauze elektrot (GC; BAS MF-2077), 11 μm - ultramikro karbon ve ultramikro platin elektrot (CUME; BAS MF-2007) kullanıldı. Karşıt elektrot olarak 0,5 mm çapında Pt tel (BAS MW-1032) ve sabit potansiyelli kulometrik çalışmalarda da helezon şeklinde sarılmış 23 cm uzunluğunda, 0,5 mm çapında Pt telden (BAS MW-1033) yararlanıldı. Sulu ve susuz ortamda gerçekleştirilen elektrokimyasal çalışmalarda, Ag/AgCl (3M NaCl) referans elektrodu (BAS MF-2052 RE-5B) kullanıldı.



Şekil 3.2. Kullanılan elektrotlar

Çalışmada kullanılan sulu ortam Ag/AgCl referans elektrodu, kullanılmadığı zaman 3,0 M KCl çözeltisinde, susuz ortam Ag/Ag⁺ referans elektrodu ise, içine doldurulan 0,01 M AgNO₃ çözeltisinde saklandı.

3.3. Çalışma Elektrotlarının Temizlenmesi

Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan çalışma elektrotlarının yüzeylerinin son derece temiz olması gerekmektedir. Bu nedenle, her bir maddeyle ilgili yeni bir elektrokimyasal çalışmaya başlamadan önce kullanılacak elektrotlar, temizleme kitinden yararlanılarak temizlendi. Bu temizleme kitlerinde 1, 0,3 ve 0,05 µm boyutlarındaki alüminadan hazırlanmış yüzey temizleme süspansiyonları ve üzerinde dairesel hareketler çizilerek temizleme yapılmasını sağlayan yüzey temizleme petleri bulunmaktadır. Elektrotları temizlemeye başlamadan önce, uygun temizleme pedi seçilerek, kullanılacak kısmı az miktarda saf suyla ıslatıldı. Üzerine önce büyük boyutta alüminadan hazırlanan yüzey temizleme süspansiyonundan birkaç damla damlatılarak dairesel hareketlerle elektrot yüzeyi temizlendi. Daha sonra aynı işlemler, daha küçük boyutlardaki alüminadan hazırlanan yüzey temizleme süspansiyonlarıyla da tekrarlandı. Yüzeyi temizlenen elektrot son olarak önce asetona sonra destek elektrolit çözeltisine daldırılarak ultrasonik banyoda 5 er dakika tutuldu ve böylece kullanıma hazır hale getirildi.

3.4. Kullanılan Diğer Cihaz ve Malzemeler

Ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak amacıyla yüksek saflıktaki azot gazı kullanıldı.

Kullanılan elektrotların yüzeylerini temizlemek amacıyla elektrot temizleme kitinden (BAS MF-2060) yararlanıldı.

Sulu ortam çalışmalarında, ortamın pH'sını ölçmek için Orion kombine cam pH elektrodu ve onun bağlı bulunduğu Thermo Orion 5 Star Model pH-iyon metre kullanıldı. pH-iyonmetre, pH'ları sırasıyla 4,0 7,0 ve 10,0 olan tampon çözeltiyle 25 °C'ta kalibre edildi.

3.5. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri belirtilerek, Çizelge 3.1 'de alfabetik sırayla verildi.

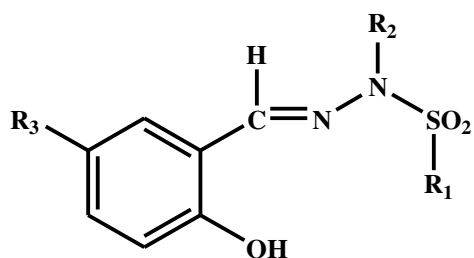
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma

Kullanılan Kimyasal Maddeler	Temin Edildiği Firma	Saflık
Azot gazı	Oksan Koll. Şti.	% 99,99
Dimetilsülfoksit (DMSO)	Fluka	> % 99,5
Etanol	Riedel de Haën	% 99,8
Ferrosen	Fluka	≥ % 98
Metanol	Merck	> % 99,5
Potasyum klorür	Merck	% 99,9
Tetrabutilamonyum tetrafloroborat (TBATFB)	Fluka, Aldrich	% 99

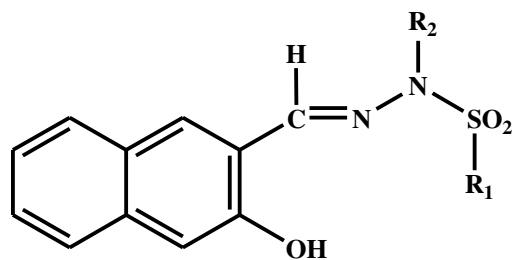
3.6. İncelenen Maddelerin Sentezi

Bu çalışmada elektrokimyasal davranışı incelenen bileşikler Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi İnorganik Kimya Anabilim Dalı'nda yapılan çeşitli doktora tezi çalışmalarında sentezlendi [53-58]

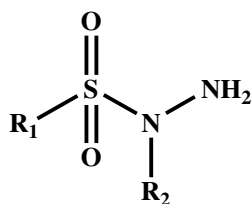
Sentezlenen bileşiklerin açık formülleri Şekil 3.3'de verilmektedir. Bu bileşikler sentezlendikten sonra yapıları NMR, LCMS, IR teknikleri ve element analizleri kullanılarak doğrulanmıştır..



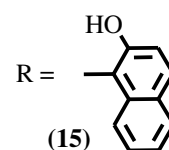
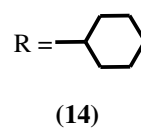
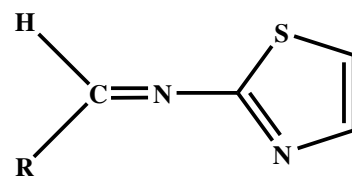
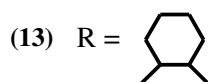
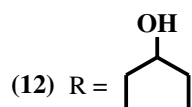
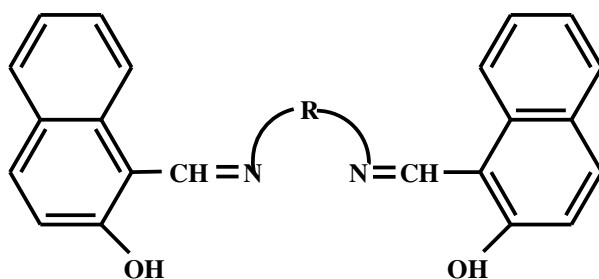
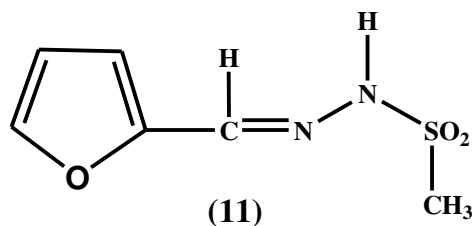
- (1) $R_1 = C_3H_7$, $R_2 = H$, $R_3 = H$
 (2) $R_1 = C_3H_7$, $R_2 = H$, $R_3 = CH_3$
 (3) $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$, $R_3 = CH_3$
 (4) $R_1 = CH_3$, $R_2 = CH_3$, $R_3 = H$
 (5) $R_1 = C_2H_5$, $R_2 = H$, $R_3 = CH_3$



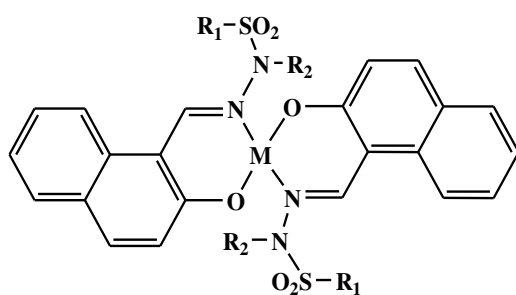
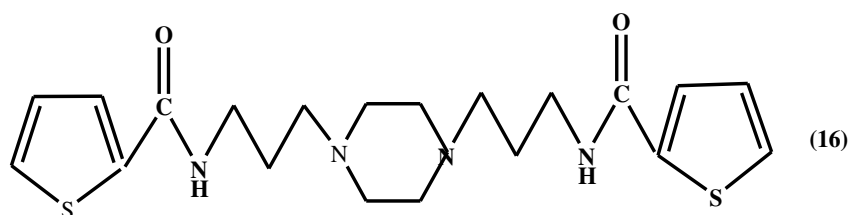
- (6) $R_1 = C_2H_5$, $R_2 = H$
 (7) $R_1 = CH_3$, $R_2 = CH_3$
 (8) $R_1 = C_2H_5$, $R_2 = CH_3$



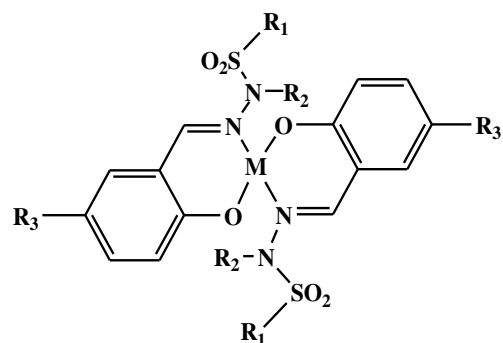
- (9) $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$
 (10) $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = CH_3$



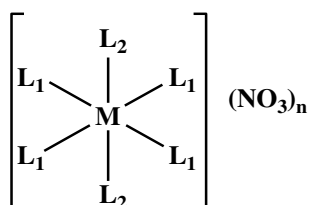
Şekil 3.3. İncelenen maddelerin açık formülleri



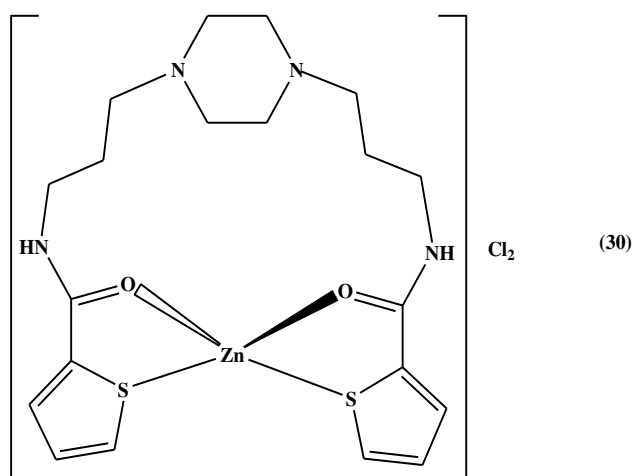
- (17) M = Ni(II), R₁ = C₂H₅, R₂ = H
 (18) M = Ni(II), R₁ = CH₃, R₂ = CH₃
 (19) M = Ni(II), R₁ = C₂H₅, R₂ = CH₃
 (20) M = Co(II), R₁ = CH₃, R₂ = CH₃



- (21) M = Ni(II), R₁ = C₃H₇, R₂ = H, R₃ = H
 (22) M = Ni(II), R₁ = C₃H₇, R₂ = H, R₃ = CH₃
 (23) M = Ni(II), R₁ = C₂H₅, R₂ = H, R₃ = CH₃
 (24) M = Co(II), R₁ = C₂H₅, R₂ = H, R₃ = CH₃
 (25) M = Cu(II), R₁ = CH₃, R₂ = CH₃, R₃ = H
 (26) M = Cu(II), R₁ = C₂H₅, R₂ = H, R₃ = CH₃



- (27) M = Cr(III), n = 3, L₁ = NH₂NHSO₂CH₃, L₂ = H₂O
 (28) M = Co(II), n = 0, L₁ = NH₂NHSO₂CH₃, L₂ = Cl
 (29) M = Ni(II), n = 0, L₁ = NH₂NHSO₂CH₃, L₂ = Cl



Şekil 3.3. İncelenen maddelerin açık formülleri

3.7. Kullanılan Çözeltiler

3.7.1. Destek elektrolit çözeltilerinin hazırlanması

Susuz ortam çalışmalarında destek elektrolit olarak 0,10 M tetrabutilamonyum tetrafloroborat (TBATFB) çözeltisi kullanıldı. Bu amaçla, tetrabutilamonyum tetrafloroborattan 32,93 g alınarak çözelti hacmi 1,0 L olacak şekilde çözücü ilave edildi. Çözücü olarak dimetil sülfoksit (DMSO) kullanıldı.

3.7.2. İncelenen bileşiklerin çözeltilerinin hazırlanması

Susuz ortam deneylerinde kullanılmak amacıyla, her bir maddeden uygun miktarda tartımlar alındı ve 0,10 M tetrabutilamonyum tetrafloroboratın DMSO'lu çözeltisinde çözülerek 25,0 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M'lık çözeltiler hazırlandı.

Sulu ortam çalışmalarında, uygun miktarda tartılan bileşiklerin bir miktar DMSO'da çözülerek 10 mL'ye su ile tamamlanmasıyla elde edilen $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık çözeltileri kullanıldı.

3.7.3. Standart referans ferrosen çözeltilerinin hazırlanması

Susuz ortam çalışmalarında, standart referans madde olarak, belli bir indirgenme potansiyeline sahip ferrosenin 0,10 M tetrabutilamonyum tetrafloroborat/dimetil sülfoksit ortamında hazırlanan 25,0 mL $5,0 \times 10^{-3}$ M'lık stok çözeltileri hazırlandı. Ferrosen çözeltileri camı karbon mikroelettrotla yapılan çalışmalarda standart referans çözeltisi olarak kullanıldı.

Ayrıca, $5,0 \times 10^{-3}$ M ferrosen çözeltisi, camı karbon mikroelettrotta yapılan çalışmalara ait difüzyon katsayısı ve aktarılan elektron sayılarının hesaplanması için de kullanıldı.

3.7.4. Sabit potansiyelli kulometri (BE) çalışmalarında kullanılan çözeltilerin hazırlanması

Susuz ortam bulk elektroliz deneylerinde kullanmak üzere her bir bileşik için çeşitli uygun tartımlar (yaklaşık 0,01- 0,5 g aralığında) alınarak 0,10 M tetrabutylamonyum tetrafloroborat/dimetilsülfoksit ortamında çözüldü ve bulk elektroliz yapıldı.

3.8. Dönüşümlü Voltametri Deneylerinin Yapılışı

İncelenen maddelerin sulu ve susuz ortamlarda gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri deneyleri için elektrokimyasal hücreye, deneyde kullanılacak çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrot yerleştirilerek üçlü elektrot sistemi oluşturuldu. Hem sulu hem de susuz ortam dönüşümlü voltametri deneylerinde, çalışmada kullanılan destek elektrolit-çözücü sistemi için potansiyel aralığını belirlemek amacıyla, hücreye destek elektrolit çözeltileri kondu. Çözeltiden 10 dakika azot gazı geçirilerek ortamdan oksijenin uzaklaşması sağlandıktan sonra farklı potansiyel aralıklarında dönüşümlü voltamogramları alındı. Akımın pratik olarak çok düşük olduğu ve değişmediği potansiyeller, potansiyel aralığı olarak belirlendi.

Daha sonra, sulu ve susuz ortamlar için çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrot, incelenen bileşiklerin, çözeltilerine daldırılarak sistemden 10 dakika azot gazı geçirildi. Ardından, belirlenen potansiyel aralıklarında dönüşümlü voltamogramları alındı ve sulu ve susuz ortamda maddelerin indirgenme ve yükseltgenme piklerinin incelenmesi için en uygun potansiyel aralığı seçildi.

Maddelerin voltamogramlarına tarama hızının etkisini incelemek amacıyla, deney çözeltilerinin, farklı tarama hızlarında ve her tarama hızı çalışmasından önce çözeltiden belirli bir süre azot gazı geçirilerek voltamogramları alındı. Ayrıca, aynı çözeltiler kullanılarak çoklu voltamogramları da elde edildi.

3.9. Kronoamperometri Deneylerinin Yapılışı

İncelenen maddeler için sulu ortam ve susuz ortam kronoamperometri çalışmaları, bileşiklerin hazırlanan çözeltileri kullanılarak dönüşümlü voltametri deneylerinde belirlenen pik potansiyellerine dayanarak yapıldı. Sabit bir potansiyelde akımın zamanla değişimi incelendi. Her madde için dönüşümlü voltametri deneylerinden elde edilen pik potansiyellerinden daha pozitifte çeşitli potansiyeller uygun başlangıç potansiyeli olarak seçilirken, indirgenmenin tamamlandığı bölgelerdeki potansiyeller değiştirilerek, uygulama potansiyeli olarak belirlendi. Uygun elektrotlar yerleştirildikten ve sistemden oksijen uzaklaştırıldıktan sonra gerekli parametreler girildi. Bu deneyler sonucunda her madde için elde edilen $i-t^{1/2}$ grafiklerinin eğimleri ve korelasyon katsayıları kaydedildi. Elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayılarının ve difüzyon katsayılarının hesaplanmasında sınır akımı bölgesindeki kronoamperometri deneylerinden elde edilen Cottrell eğimlerinin ortalaması kullanıldı. Aynı deneyler, standart referans madde olan ferrosen için de yapılarak difüzyon katsayısı ve aktarılan elektron sayılarının bulunması için kullanılan Baranski yönteminde yer alan standart maddenin Cottrell eğimine (S_s) ulaşıldı.

3.10. Bulk Elektroliz Deneylerinin Yapılışı

Sulu ve susuz ortamda her madde için yapılan dönüşümlü voltametri çalışmalarından elde edilen indirgenme potansiyelleri dikkate alınarak bulk elektroliz deneyleri gerçekleştirildi. Bu amaçla, maddenin indirgenmesinin tamamlandığı potansiyelden mümkün olduğu kadar daha negatif bir potansiyel, çalışma potansiyeli olarak seçildi ve her madde için ilgili ortama ait belirtilen çözeltiler hazırlanarak, Bölüm 3.1'de belirtilen düzenekler kullanıldı. Önce, her maddeye ait çözeltinin elektroliz öncesi dönüşümlü voltamogramı alındı. Elde edilen voltamograma göre belirlenen potansiyel değeri parametrelere girildi ve deneye başlamadan önce sistemden 10 dakika azot gazı geçirildi. Akım oranı 1/100 oluncaya kadar bulk elektroliz yapıldı. Elektroliz süresince çözelti manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırıldı. Gerekteğinde bu anlara karşılık gelen yük miktarından yararlanarak $Q = nFN$ formülüne göre n

hesaplandı. İncelenen maddelerin her bir indirgenme piki için üç kere bulk elektroliz yapılarak buradan hesaplanan n 'lerin ortalaması alındı.

3.11. Difüzyon Katsayısının (D) Hesaplanması

İncelenen maddelerin karbon mikroelettrottaki susuz ortam çalışmalarına ait difüzyon katsayılarının hesaplanması için her maddenin, belirtilen çözeltilerinde çalışıldı. Maddelerin ultramikro platin elektrot yardımıyla dönüşümlü voltametri tekniğinden elde edilen sınır akımı değerleri ile kronoamperometri deneylerinden elde edilen Cottrell eğimleri kullanılarak Baranski yönteminden [52] difüzyon katsayıları hesaplandı (Eşitlik 3.1). Standart referans ferrosen için de aynı deneyler yapılarak bu denklemde yer alan standartla ilgili S_s , Cottrell eğimi ve I_{ss} , sınır akımı değerleri elde edildi.

$$D = \frac{D_{sf} S^2 i_{ss}^2}{S_{sf}^2 i_{sf}^2} \quad (3.1)$$

Eşitlik 3.1'de yer alan D , maddenin; D_{sf} , standart referans madde ferrosenin difüzyon katsayısı; S , maddenin; S_{sf} , standart referans madde ferrosenin Cottrell eğimleri; i_{ss} , maddenin; i_{sf} , standart referans madde ferrosenin sınır akımı değerleridir.

3.12. Elektrot Reaksiyonunda Aktarılan Elektron Sayısının (n) Hesaplanması

İncelenen maddelerin sulu ve susuz ortamlarda aktarılan elektron sayısının bulk elektrolizle hesaplanmasında, Bölüm 3.7.4'te belirtilen çözeltiler, kronoamperometri ve ultramikro elektrotla dönüşümlü voltametri tekniğinden yararlanılarak Baranski yöntemine göre hesaplanmasında ise, Bölüm 3.7.2'de belirtilen çözeltiler kullanıldı.

Maddelerin susuz ortamda karbon mikroelettrot yüzeyindeki indirgenme reaksiyonlarına ait aktarılan elektron sayıları, hem bulk elektroliz deneylerinden elde edilen yük miktarından $Q = nFN$ formülüne göre, hem de kronoamperometri ve ultramikro karbon elektrotla dönüşümlü voltametri deneylerinden elde edilen Cottrell eğimleri ve sınır akımı değerleri kullanılarak Baranski ve arkadaşlarının [52] geliştirmiş olduğu yöntemle göre hesaplandı. Bu deneyler, maddelerle aynı derişimde olacak şekilde hazırlanan ferrosen çözeltilerinde de yapılarak hem maddeler hem de ferrosen için elde edilen Cottrell eğimi ve sınır akımı değerleri aşağıdaki eşitlikte (Eşitlik 3.2) yerine konarak elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayıları (n) hesaplandı.

$$n = \frac{n_{sf} S^2 i_{sf} C_{sf}}{S_{sf}^2 i_{ss} C} \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte n , maddenin; n_{sf} , standart referans ferrosenin aktarılan elektron sayısı; S , maddenin; S_{sf} , standart referans madde ferrosenin Cottrell eğimi; C , maddenin; C_{sf} , standart referans madde ferrosenin derişimi; i_{ss} , maddenin; i_{sf} , standart referans madde ferrosenin sınır akımı değeridir.

3.13. Standart Heterojen Hız Sabitinin Hesaplanması

Elektrot reaksiyonlarının heterojen hız sabitlerinin hesaplanması için maddelerin susuz ortamlara ait çözeltileri kullanılarak farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları alındı. Elektrot reaksiyonunun heterojen hız sabiti, yani maddenin indirgenme reaksiyonunun standart hız sabiti Klingler-Kochi tekniği ile bulundu (Eşitlik 3.3–3.4). Farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlardan, aşağıda verilen eşitlik için gerekli olan katodik pik potansiyelleri ile pik genişliği ($E_{pk}-E_{pk}/2$) elde edildi.

$$k_s = 2,18 \left(\frac{D\beta n F v}{RT} \right)^{1/2} \quad (3.3)$$

$$\beta = 1,857 \frac{RT}{nF(E_p^k - E_{p/2}^k)} \quad (3.4)$$

Literatürde standart heterojen hız sabiti değerlerine bakılarak elektrot reaksiyonlarının tersinir, yarı-tersinir veya tersinmez olduğuna karar vermek mümkündür. Tersinir reaksiyonlar için standart heterojen hız sabitinin $0,23 \text{ } v^{1/2}\text{cm/s}$ 'den büyük veya bu değere eşit, yarı-tersinir reaksiyonlar için $0,23 \text{ } v^{1/2} \geq k_s \geq 0,004 \text{ } v^{1/2}\text{cm/s}$ aralığında bir değerde ve tersinmez reaksiyonlar için $0,004 \text{ } v^{1/2}$ 'den küçük olduğu belirtilmektedir [66]. Klingler-Kochi tekniğine göre hesaplanan k_s değerleri, tarama hızının kareköküne karşı grafiğe geçirildi ve yüksek tarama hızlarında k_s 'in tarama hızından bağımsız olan değerlerinin ortalaması alınarak standart heterojen hız sabiti hesaplandı [66].

3.14. Bileşiklerin CV ile pKa Tayini

Bileşiklerin pKa'larını tayin etmek için, bileşikler ve pKa'sı bilinen salisilik asit eklendi. Dönüşümlü voltamogramları alındı ve elde edilen pik değerlerindeki kayma miktarları ve aşağıdaki eşitlikler(Eşitlik 3.5-Eşitlik 3.6) kullanılarak hesaplandı [59].

$$\Delta E = E_{yeni}^{0'} - E_{orjinal}^{0'} = \frac{E_2^{0'} - E_1^{0'}}{2} + \frac{2,3 RT}{2F} \cdot (pKa_x - pKa_{(eklenen)}) \quad (3.5)$$

$$E_{orjinal}^{0'} = E_1^{0'}, E_{yeni}^{0'} = E_2^{0'} \quad (3.6)$$

3.15. Karbonik Anhidraz Aktivitelerinin Ölçülmesi

Karbonik anhidraz inhibisyonu deneyleri, Tübitak projesi (108T-317) kapsamında projenin Rus ortakları tarafından aşağıdaki yöntemle yapılmıştır.

Karbonik anhidraz aktivitesi, Wilbur ve Andersen elektrometrik yöntemi ile Mettler Toledo InLab 413 pH elektrodu ve CpX-2 pH/İyon metre kullanılarak, CO_2 hidrasyonunun pH ile değişim oranı belirlenerek ölçüldü. Ölçümler $1,5 - 2 \text{ } ^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 25 mM veronal tamponu(pH=8,6), 50 mM KCl ve 15 mM MgCl_2 içeren

ortamda gerçekleştirildi. İlk olarak örneğe (0,21 mL) 1,29 mL veronal tamponu(pH; 0,1-0,15 birim azaldı) ve 0,75 mL, 1 saat 0 °C'de CO₂ ile doyurulmuş su eklendi. pH'nın 8,3 ten 7,8'e değişimi sırasında pX-Meter bilgisayar programı yardımıyla veriler kaydedildi. CA aktivite değerini ifade etmek için mg klorofil başına hesaplanan Wilbur ve Andersen birimi kullanıldı. Aşağıda verilen eşitlik (Eşitlik 3.7) kullanılarak hesaplamalar yapıldı.

$$(t_0 - t)/(t_m) \quad (3.7)$$

Bu eşitlikte t_0 ve t sırasıyla pH'nın 8,3 ten 7,8'e değişimi sırasında inhibitörsüz ve inhibitörlü CO₂ hidrasyon süresi; m , reaksiyon karışımına ilave miligram klorofil miktarıdır. Ölçümler çeşitli biyolojik uygulamaları kullanarak 3-4 kez tekrarlandı. PS II de CA aktivitesi üzerinde inhibitör etkisi analiz etmek için bir inhibitör (10 µM) eklendi ve reaksiyon başlamadan önce 1 dakika hücre içinde inkübe edildi sonra reaksiyon gerçekleştirildi ve ölçüm yapıldı.

3.16. PS-II deki Fotosentetik İnhibisyonun Ölçülmesi

Fotosentetik inhibisyonu deneyleri, Tübitak projesi (108T-317) kapsamında projenin Rus ortakları tarafından aşağıdaki yöntemle yapılmıştır.

Bileşiklerin doygun çözeltilerinin (~ 10 mM) fotokimyasal aktiviteleri, XE-PAM Florometresi ile PS-II deki klorofillerin floresans değişim miktarının ölçülmesiyle belirlendi. PS II ile zenginleştirilmiş tilakoit membranı, bezelye (*Pisum sativum* 2-3 haftalık) bitkisinin yapraklarından hazırlandı. PS-II deki floresans verimi bileşik ilavesi ile ölçülerek bileşiklerin bitkinin fotosentez yapmasına engel olabilmesi araştırıldı. Bunun için numunelere bileşiklerin ilave edildikten sonra PS-II klorofil floresans verimindeki (ΔF) değişim tayin edildi. Kontrol çözeltisine nazaran ΔF değerinin baskılanması (F_v/F_0) oranı ile ifade edilir. Buradaki floresans verimindeki değişim (ΔF) aerobik koşullarda primer elektron akseptörün plastokinon QA, fotoindirgenmesine karşılık gelmektedir.

4. DENEYSEL BULGULAR

4.1. Susuz Ortamda Yapılan Elektrokimyasal Çalışmalar

4.1.1. Bileşiklerin indirgenme yükseltgenme potansiyellerinin tayini

Bileşiklerin indirgenme/yükseltgenme potansiyelleri dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametri tekniği ile tayin edilmiştir. Bileşiklerin katodik ve anodik pik potansiyelleri farklı tarama hızlarda belirlenerek Şekil 4.1-Şekil 4.30, Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’de verilmektedir.

Çizelge 4.1. Bileşiklerin katodik pik potansiyelleri

Bileşikler	0,01 V/s	0,05 V/s	0,1 V/s	0,5 V/s	1 V/s	5 V/s
	E_{pk} , V	E_{pk} , V	E_{pk} , V	E_{pk} , V	E_{pk} , V	E_{pk} , V
1	-0,56	-0,60	-0,64	-0,66	-0,69	-0,79
	-1,44	g	g	g	g	g
	-2,06	g	g	g	g	g
2	-0,56	-0,61	-0,64	-0,75	-0,77	-0,86
	-1,65	-1,68	-1,71	-1,76	-1,76	-1,76
	-2,18	-2,23	-2,24	-2,26	-2,28	g
3	-0,65	-0,78	-0,78	-0,79	-0,82	-0,88
	-1,50	-1,54	-1,55	-1,56	g	g
	-1,86	-1,88	-1,94	-1,95	-1,95	g
	-2,19	-2,2	-2,23	-2,54	-2,58	g
	-2,45	-2,49	-2,52	g	g	g
4	-0,60	-0,67	-0,69	-0,71	-0,71	-0,75
	-1,35	-1,43	-1,49	-1,50	-1,53	-1,56
	-1,82	g	g	g	g	g
5	-0,65	-0,67	-0,68	-0,81	-0,81	-0,88
	-2,23	-2,24	-2,26	-2,37	-2,37	g
6	-0,57	-0,59	-0,62	-0,67	-0,68	-0,82
	-1,00	-1,00	-1,02	-1,05	g	g
	-1,28	-1,29	g	g	g	g
	-1,65	-1,65	-1,65	-1,65	-1,67	-1,78
	-2,25	-2,26	-2,32	-2,32	-2,32	g
7	-0,58	-0,64	-0,65	-0,67	-0,67	-0,80
	-1,30	-1,31	g	g	g	g
	-1,68	-1,73	-1,75	-1,77	-1,78	-1,85
	-2,24	-2,25	-2,31	-2,35	-2,37	-2,47
	-2,52	-2,52	-2,57	-2,65	-2,67	g
8	-1,53	-1,58	-1,58	-1,60	-1,64	-1,68
	-2,20	-2,28	-2,31	-2,34	-2,38	-2,47
	-2,58	-2,57	-2,57	-2,60	-2,67	g
9	-0,63	-0,69	-0,63	-0,76	-0,77	-0,81

Çizelge 4.1. (Devam) Bileşiklerin katodik pik potansiyelleri

Bileşikler	0,01 V/s	0,05 V/s	0,1 V/s	0,5 V/s	1 V/s	5 V/s
	E _{pk} , V	E _{pk} , V	E _{pk} , V	E _{pk} , V	E _{pk} , V	E _{pk} , V
10	-2,03	-2,09	-2,11	-2,12	-2,12	g
	-2,32	-2,37	-2,37	-2,37	-2,39	-2,47
11	-0,55	-0,60	-0,64	-0,68	-0,71	g
	-1,99	-2,00	-2,01	-2,03	-2,08	-2,24
12	-0,75	-0,76	-0,79	-0,80	-0,81	-0,84
	-1,76	-1,79	-1,80	-1,80	-1,82	-1,88
	-2,18	-2,22	-2,24	-2,24	-2,30	g
	-2,55	-2,56	-2,59	-2,59	-2,65	-2,77
13	-0,71	-0,54	-0,55	-0,59	-0,61	-0,63
	-1,78	-1,82	-1,83	-1,83	-1,84	-1,86
	-2,64	-2,58	g	g	g	g
14	-0,58	-0,65	-0,67	-0,73	-0,75	-0,87
	-2,20	g	g	g	g	g
15	-0,55	-0,65	-0,68	g	g	g
	-1,10	-1,14	-1,17	-1,21	-1,23	-1,27
	-1,54	-1,55	-1,57	g	g	g
	-1,95	-2,01	-2,03	-2,11	-2,17	-2,25
	-2,34	-2,36	-2,37	-2,38	-2,39	-2,47
16	-0,60	-0,63	-0,66	-0,70	-0,72	-0,80
	-2,12	-2,19	-2,20	-2,24	-2,28	-2,35
17	-0,64	-0,70	-0,73	-0,78	-0,81	-0,86
	-1,62	-1,69	-1,72	g	g	g
	-1,81	-1,91	-1,97	g	g	g
18	g	-0,87	-0,90	-0,95	g	g
	g	-1,60	-1,62	-1,65	-1,67	-1,70
19	g	g	g	+0,33	+0,27	+0,21
	-1,53	-1,61	-1,63	-1,69	-1,70	-1,77
	g	g	g	g	-2,46	-2,55
20	-0,63	-0,64	-0,66	-0,73	-0,72	-0,82
	-1,55	-1,59	-1,61	-1,63	-1,65	-1,73
	-1,86	-1,87	-1,96	-2,03	g	g
21	-0,69	-0,74	-0,78	-0,79	-0,81	-0,86
	-1,68	-1,74	-1,76	-1,78	-1,78	-1,78
	g	-1,90	-1,91	-1,92	-1,95	-1,98
	-2,16	-2,22	-2,26	-2,28	-2,30	-2,34
22	-0,57	-0,58	-0,59	-0,65	-0,68	-0,85
	-1,43	-1,48	-1,49	g	g	g
	g	-1,83	-1,83	-1,85	-1,86	-1,86
23	-0,61	-0,66	-0,69	-0,69	-0,70	-0,71
	-1,57	-1,58	-1,63	-1,71	-1,73	-1,74
	-1,93	-1,96	-2,02	-2,20	-2,28	-2,32
	-2,51	-2,58	-2,61	g	g	g
24	-0,68	-0,69	-0,75	-0,78	-0,82	-0,86
	-1,85	-1,86	-1,87	-1,93	-1,95	-2,01
25	-0,60	-0,62	-0,64	g	g	g
	-1,68	-1,69	-1,71	-1,73	-1,73	-1,78
	-1,85	-1,86	-1,92	g	g	g
26	-0,61	-0,66	-0,66	-0,66	-0,70	-0,71
	-1,57	-1,58	-1,63	-1,71	-1,73	-1,74
	-1,93	-1,96	-2,02	-2,20	-2,28	-2,42

Çizelge 4.1. (Devam) Bileşiklerin katodik pik potansiyelleri

Bileşikler	0,01 V/s	0,05 V/s	0,1 V/s	0,5 V/s	1 V/s	5 V/s
	E _{pk} , V	E _{pk} , V	E _{pk} , V	E _{pk} , V	E _{pk} , V	E _{pk} , V
27	-0,53	-0,55	-0,60	-0,67	-0,69	-0,72
	-1,75	-1,81	-1,81	g	g	g
	-2,05	g	g	g	g	g
28	-0,57	-0,62	-0,67	-0,69	-0,72	-0,75
	-1,21	-1,34	-1,46	-1,59	-1,63	g
29	-0,58	-0,65	-0,69	-0,71	-0,78	-0,80
	-1,54	-1,56	-1,60	g	g	g
30	-0,58	-0,58	-0,58	-0,59	g	g
	g	-1,63	-1,64	-1,97	g	g
	-2,28	-2,29	-2,31	-2,34	2,37	-2,48

Sülfonil hidrazon grubuna giren Fenil sülfonil hidrazonlar (1–5) , naftil sülfonil hidrazonlar (6–8) ve furan sülfonilhidrazon (11) bileşiklerin yapısında indirgenebilecek hem SO₂ hem de imin grubu (C=N) bulunmaktadır. Literatür taramasında her iki grubun varlığında önce CN gruplarının indirgendiği rapor edilmektedir [47]. Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’den görüleceği gibi, bileşiklerin pik potansiyelleri tarama hızıyla artmaktadır. Bu da elektrokimyasal tepkimenin tersinir olmadığı şeklinde yorumlanabilir. Ligandların indirgenme potansiyellerinin kompleks oluşumu ile biraz kaydığı Çizelge 4.1’de görülmektedir. Bazı tarama hızlarında, beklenen piklerin görülmemesi yine elektron transfer hızının tarama hızından daha yavaş olduğu şeklinde yorumlanabilir. Bu bileşiklerde CN grubunun 2 elektron alarak indirgendiğini gözlenmiştir (Çizelge 4.3).

Simetrik bis 2-hidroksi naftil Schiff bazları 1,2- dimetil sikloheksil köprüsüne sahip olan 13 nolu, 3-hidroksi pentil köprüsüne sahip olan 12 nolu, 14 no’lu fenil bağlı tiazol Schiff bazı, 15 nolu 2-hidroksinaftil bağlı tiazol Schiff bazı yapılarındaki farklar nedeniyle farklı aktivite göstermiştir. Çizelge 4.1’de verildiği gibi voltamogramlarında, her biri bir elektrona ait olmak üzere, yapılarındaki CN grubuna ait iki tane indirgenme piki gözlenmiştir. Bazı tarama hızlarında, beklenen piklerin görülmemesi yine elektron transfer hızının tarama hızından daha yavaş olduğu şeklinde yorumlanabilir. Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’de görüleceği gibi, bileşiklerin pik potansiyelleri tarama hızıyla artmaktadır. Bu da elektrokimyasal tepkimenin

tersinir olmadığı şeklinde yorumlanabilir. Şekil 4.12-Şekil 4.14’de görüleceği gibi, 12-14 no’lu bileşiklerin 2 elektronlu indirgenme piki verdiği ve indirgenme mekanizmalarının difüzyon kontrollü olduğu anlaşılmaktadır.

16 ve 30 no’lu bileşikler ise karboksamit grubuna sahip olup yapılarındaki C=O grubuna ait iki elektronlu indirgenme pikleri gözlenmektedir (Çizelge 4.1). Epk’lerin yüksek tarama hızlarında negatife kayması (Çizelge 4.1) sistemin tersinir olmadığının bir göstergesidir[46,47,31]. Bazı pikler tarama hızı arttıkça gözlenmemektedir. Bu da elektron transfer hızının tarama hızından daha yavaş olması nedeniyle bu hızlarda indirgenmenin gerçekleşmediği düşünülmektedir.

Sülfonamitlerin yapısındaki SO₂ grubunun negatif potansiyellerde indirgendiği bilinmektedir [60]. Çizelge 4.1’den görüleceği gibi, 9 no’lu bileşiğin -0,63 V da gözlenen tek indirgenme piki yapıdaki SO₂ grubunun iki elektronlu indirgenmesine aittir. 27 nolu kompleksde -0,53V daki pikin yine yapıdaki SO₂ grubunun iki elektronlu indirgenmesine karşılık geldiği düşünülmektedir. Kompleks oluşumu ile SO₂ grubunun indirgenme pikindeki pozitif kayma nedeni, Cr(III) metalinin SO₂ grubundan elektron çekmesinden kaynaklanmaktadır. Aynı voltamogramdaki -1,75 V daki pik kompleksteki Cr(III) ün Cr(II) ye, -2,05 V daki pikin ise Cr(II)’nin Cr(I) e indirgenmesine aittir [61]. 27 nolu kompleksin üçüncü indirgenme pikinin yüksek hızlarda kaybolması, kompleksin merkezindeki Cr(III) de, elektron aktarımının yavaş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çizelge 4.2’de verilen yükseltgenme potansiyellerinde, 27 nolu kompleksin anodik yönde +0,93 V da gözlenen piki kompleksteki Cr(III) ün yükseltgenmesine ait olduğu düşünülmektedir. Çizelge 4.3, Şekil 4.9, Şekil 4.27, Şekil 4.28 ve Şekil 4.29’da görüleceği gibi, 9 nolu ligand ve 27, 28 ve 29 nolu komplekslerinin 2 elektronlu indirgenme piki verdiği ve indirgenme mekanizmalarının difüzyon kontrollü olduğu anlaşılmaktadır.

28 nolu kompleksde -0,57 V daki katodik pik yapıdaki SO₂ grubunun 2 elektronlu indirgenmesine aittir. -1,21 V daki katodik pikin ise kompleksteki Co(II) nin Co(I) e indirgenmesine ait olduğu düşünülmektedir [62] (Çizelge 4.3). Ayrıca -1,21 V deki pikin hızlı taramalarda gözlenmemesi, bu elektron alışverişinin oldukça yavaş olduğu

anlamına gelmektedir. -0,19 V daki anodik pikin ise kompleksteki Co(II) nin Co(III)' e yükseltgenmesine karşılık geldiği düşünülmektedir (Çizelge 4.2).

29 nolu kompleksin katodik taramasında elde edilen -0,58 V daki pikin SO₂ grubunun 2 elektronlu indirgenmesine ait olduğu, -1,54 V daki diğer pikin ise kompleksin merkezindeki nikel(II) indirgenmesine ait olduğu düşünülmektedir [63] 9, 27, 28 ve 29 nolu bileşiklerde, indirgenme potansiyelleri Cr(III), Co(II) ve Ni(II) sırası boyunca daha negatife kaymaktadır. Bu sıra Irving-Williams kararlılık serisi ile uyum içindedir. Bilindiği gibi bu sıra boyunca komplekslerin kararlılıkları artar.

Fenil sülfonil hidrazon grubuna giren 1, 2, 3, 4 ve 5 nolu bileşiklerin yapısında indirgenebilecek hem SO₂ hem de imin grubu (C=N) bulunmaktadır. Daha önce yapılan çalışmalarda her iki grubun varlığında önce CN gruplarının indirgendiği belirtilmektedir [47]. Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de görüleceği gibi, bileşiklerin pik potansiyelleri tarama hızıyla artmaktadır. Bu da elektrokimyasal tepkimenin tersinir olmadığı anlamına gelir. 21,22 ve 23 no lu komplekslerde, 1,68, -1,57 ve -1,43 V daki piklerin komplekslerin merkezindeki Ni(II) indirgenmesine, -2,16, -2,51 V daki piklerin ise komplekslerin merkezindeki Ni(I) indirgenmesine ait olduğu düşünülmektedir [63,64] Ligandların indirgenme potansiyellerinin kompleks oluşumu ile biraz kaydığı Çizelge 4.1'de görülmektedir. Bazı tarama hızlarında, beklenen piklerin görülmemesi yine elektron transfer hızının tarama hızından daha yavaş olduğu şeklinde yorumlanabilir. Çizelge 4.3'de görüleceği gibi, bileşiklerin indirgenme mekanizmalarının difüzyon kontrollü olduğu anlaşılmaktadır.

Naftil sülfonil hidrazonlar (6–8) ve Ni(II) naftil hidrazon kompleksleri (17-19) yapısında indirgenebilecek hem SO₂ hem de imin grubu (C=N) bulunmaktadır. Literatür taramasında her iki grubun varlığında önce CN gruplarının indirgendiği rapor edilmektedir [47]. -1,62, -1,60 ve -1,53 V daki piklerin komplekslerin merkezindeki nikel(II) indirgenmesine ait olduğu düşünülmektedir [63]. Ligandların indirgenme potansiyellerinin kompleks oluşumu ile pozitif kaydığı Çizelge 4.1. de görülmektedir. Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de görüleceği gibi, bileşiklerin pik potansiyelleri tarama hızıyla artmaktadır. Bu da elektrokimyasal tepkimenin tersinir

olmadığı şeklinde yorumlanabilir. Bazı tarama hızlarında, beklenen piklerin görülmemesi yine elektron transfer hızının tarama hızından daha yavaş olduğu şeklinde yorumlanabilir. Çizelge 4.3, Şekil 4.6–Şekil 4.8 ve Şekil 4.17–Şekil 4.19’ da görüleceği gibi, bileşiklerin 2 elektronlu indirgenme piki verdiği ve indirgenme mekanizmalarının difüzyon kontrollü olduğu anlaşılmaktadır.

Fenil sülfonilhidrazon ligandlar (4,5) ve Cu(II) kompleksleri (25,26) yapısında indirgenebilecek hem SO₂ hem de imin grubu (C=N) bulunmaktadır. Literatür taramasında her iki grubun varlığında önce CN gruplarının indirgendiği belirtilmektedir [47]. 1,57, -1,68 V daki piklerin komplekslerin merkezindeki Cu(II) nin indirgenmesine ait olduğu düşünülmektedir [65]. Ancak yapıdaki CN ve SO₂ grupları varlığından dolayı indirgenme piki birçok bileşikte gözlenememiştir. Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’de görüleceği gibi, bileşiklerin pik potansiyelleri tarama hızıyla artmaktadır. Bu da elektrokimyasal tepkimenin tersinir olmadığı şeklinde yorumlanabilir. Çizelge 4.3’de görüleceği gibi, bileşiklerin 2 elektronlu indirgenme piki verdiği ve indirgenme mekanizmalarının difüzyon kontrollü olduğu anlaşılmaktadır.

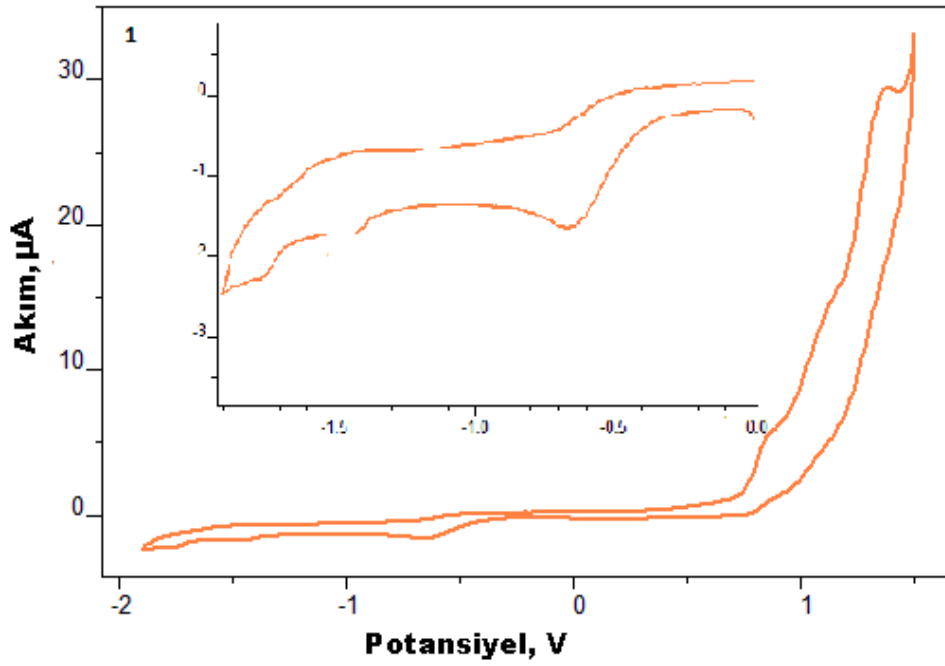
Çizelge 4.2. Bileşiklerin anodik pik potansiyelleri

Bileşik	0,01 V/s	0,05 V/s	0,1 V/s	0,5 V/s	1 V/s	5 V/s
	E _{pa} , V	E _{pa} , V	E _{pa} , V	E _{pa} , V	E _{pa} , V	E _{pa} , V
1	-0,58	-0,56	-0,54	-0,52	-0,50	-0,49
	+0,86	+0,86	+0,87	+0,89	+0,92	+1,02
2	-0,69	-0,68	-0,68	g	g	g
	+0,30	+0,37	+0,38	+0,44	+0,46	+0,48
3	-2,30	-2,29	-2,28	-2,27	-2,20	-2,20
	-1,89	-1,86	-1,85	-1,83	-1,80	-1,78
	-1,47	-1,35	-1,32	-1,31	-1,26	-1,24
	-0,66	-0,65	-0,65	-0,64	-0,64	-0,64
	+0,20	+0,21	+0,22	+0,26	+0,27	+0,28
	+0,19	+0,49	+0,53	+0,58	+0,59	+0,61
4	-0,48	-0,44	-0,43	-0,42	-0,42	g
5	-0,57	-0,56	-0,49	-0,47	-0,45	g
	g	+0,49	+0,53	+0,55	+0,62	+0,67
	+0,92	+1,05	+1,04	g	g	g
6	-0,53	g	g	g	g	g
	+0,69	+0,71	+0,76	g	g	g
	+1,23	+1,27	+1,34	+1,40	+1,42	+1,44
7	-2,15	-2,13	-2,11	-2,08	-2,04	g
	-1,86	-1,78	-1,76	-1,72	-1,70	-1,68
	-1,47	-1,36	-1,32	-1,30	-1,29	-1,29
	+0,31	+0,31	+0,31	+0,32	+0,32	+0,32
8	-2,16	g	g	g	g	g
	+0,87	+0,88	g	g	g	g
	+1,26	+1,29	+1,33	g	g	g
9	-0,46	g	g	g	g	g
10	-1,42	-1,34	-1,32	-1,29	-1,25	g
	-1,75	-1,72	-1,68	-1,65	g	g
	-1,71	-1,70	-1,68	-1,65	g	g
11	-1,41	-1,34	-1,30	-1,28	-1,28	-1,26
	+0,34	+0,36	+0,38	+0,40	+0,45	+0,51
	+1,08	+1,14	+1,18	+1,20	+1,26	g
	-2,32	-2,31	-2,30	-2,30	-2,38	-2,34
12	-1,83	-1,82	-1,80	-1,79	-1,76	-1,70
	-1,42	-1,38	-1,36	-1,35	-1,29	-1,28
	-0,69	-0,67	-0,66	-0,65	g	g
	+0,14	+0,16	+0,17	+0,17	+0,18	+0,18
	-1,80	g	g	g	g	g
13	-1,40	-1,34	-1,29	-1,25	-1,19	-1,12
	-0,65	g	g	g	g	g
	+0,36	+0,38	g	g	g	g
	+1,31	+1,34	g	g	g	g
	-0,58	-0,60	-0,65	-0,62	-0,63	-0,64
14	-0,98	g	g	g	g	g
15	-2,20	-2,19	-2,18	-2,18	-2,17	-2,15
	-1,50	g	g	g	g	g
	+0,59	+0,60	+0,60	+0,61	+0,62	+0,62
16	-0,47	-0,48	g	g	g	g
17	-1,50	-1,47	-1,44	-1,4	-1,39	g
	-0,53	-0,52	-0,51	g	g	g
	+0,37	+0,37	+0,37	+0,41	+0,41	+0,52
18	g	-1,26	-1,28	g	g	g

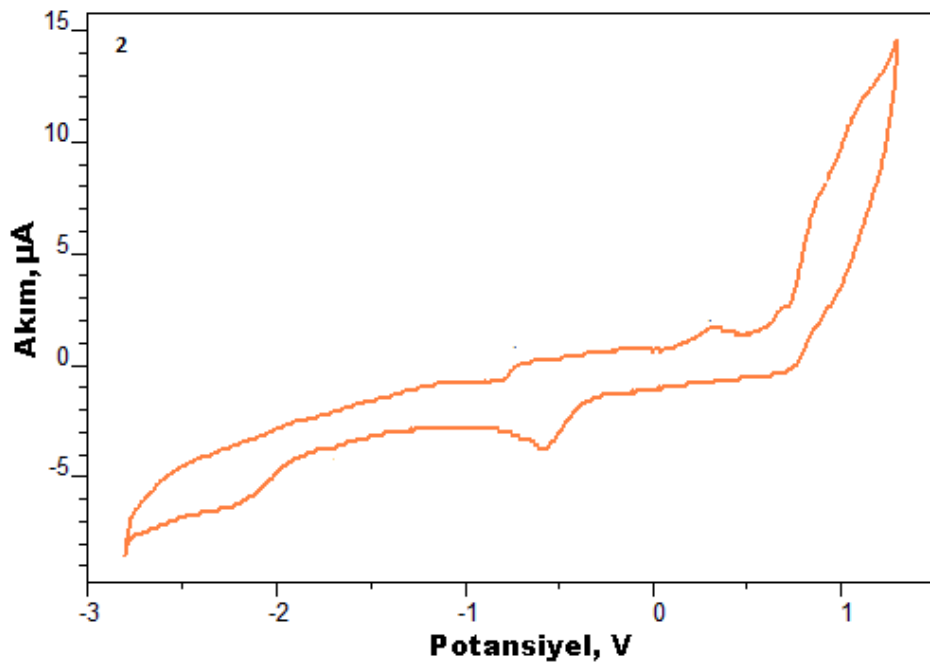
Çizelge 4.2. (Devam) Bileşiklerin anodik pik potansiyelleri

Bileşik	0,01 V/s	0,05 V/s	0,1 V/s	0,5 V/s	1 V/s	5 V/s
	E _{pa} , V	E _{pa} , V	E _{pa} , V	E _{pa} , V	E _{pa} , V	E _{pa} , V
19	+0,16	+0,03	g	g	g	g
	+0,73	+0,89	+0,87	+0,93	+0,99	g
20	-0,31	-0,29	-0,26	-0,24	-0,24	g
	+0,35	+0,35	+0,45	+0,48	+0,49	g
	+0,62	+0,63	g	g	g	g
	-2,23	-2,21	-2,20	g	g	g
21	-1,90	-1,90	-1,87	-1,85	-1,83	g
	-0,48	g	g	g	g	g
	g	g	-1,39	-1,33	-1,25	g
	+0,49	+0,52	+0,51	+0,53	+0,54	+0,61
	-0,45	g	g	g	g	g
22	+0,46	g	g	g	g	g
	+1,19	+1,25	+1,25	+1,25	g	g
	-1,40	-1,39	-1,38	-1,35	-1,28	g
23	+0,53	g	g	g	g	g
	+1,13	+1,21	+1,22	+1,23	g	g
	-0,13	-0,10	-0,07	-0,06	g	g
24	+0,46	+0,48	+0,51	g	g	g
	-1,87	g	-1,85	g	g	g
25	-1,77	g	g	g	g	g
	-1,60	-1,59	g	g	g	g
	-1,40	-1,37	-1,29	-1,26	-1,21	-1,15
	-0,31	-0,23	-0,19	g	g	g
	-1,49	-1,40	-1,35	-1,30	-1,28	-1,26
26	-0,30	-0,29	-0,28	g	g	g
	+0,08	+0,09	+0,09	+0,10	+0,10	+0,10
	+0,47	+0,48	+0,49	+0,50	+0,52	+0,53
	+0,93	+0,94	+0,95	g	g	g
28	-0,45	g	g	g	g	g
	-0,19	-0,16	-0,14	g	g	g
29	-0,39	-0,17	-0,13	-0,04	-0,03	+0,03
	-2,20	-2,19	-2,18	-2,16	-2,15	-2,14
30	-1,89	-1,85	-1,85	-1,83	-1,81	-1,80
	-0,56	g	g	g	g	g
	+1,33	g	g	g	g	g

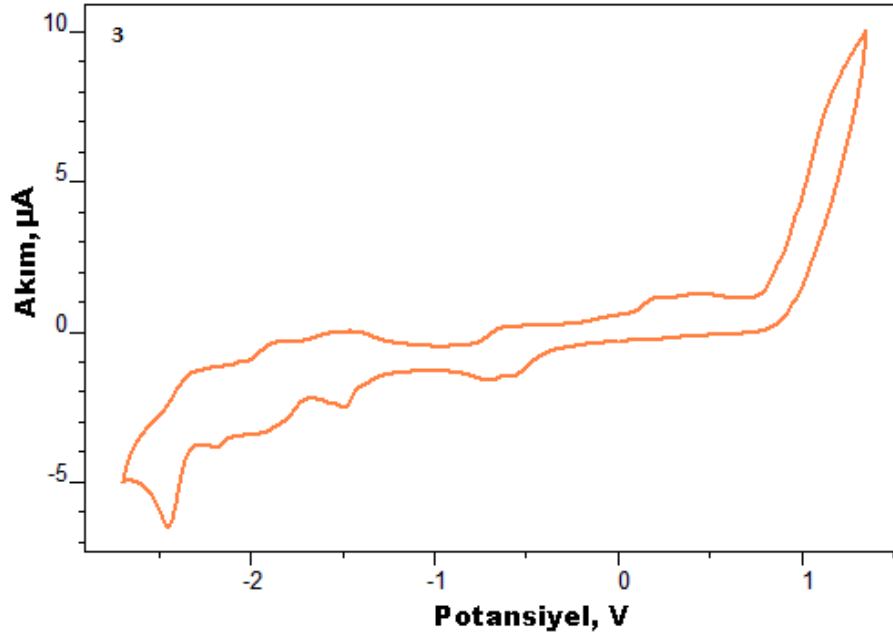
g: gözlenmedi



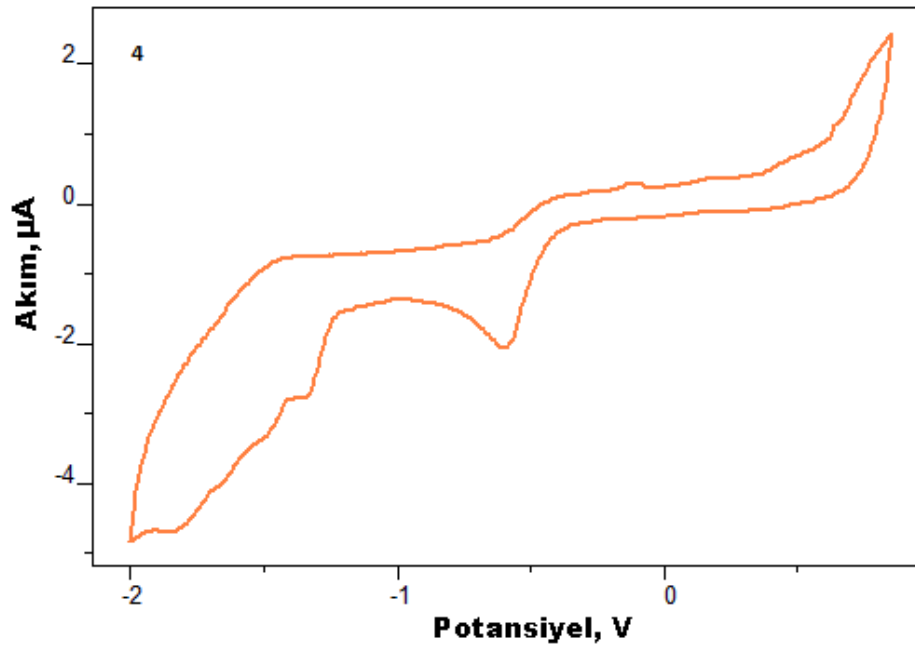
Şekil 4.1. $1,0 \times 10^{-3}$ M 1 no'lu bileşiğin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ ($\text{Ag}^+ = 0,01$ M)'e karşı.



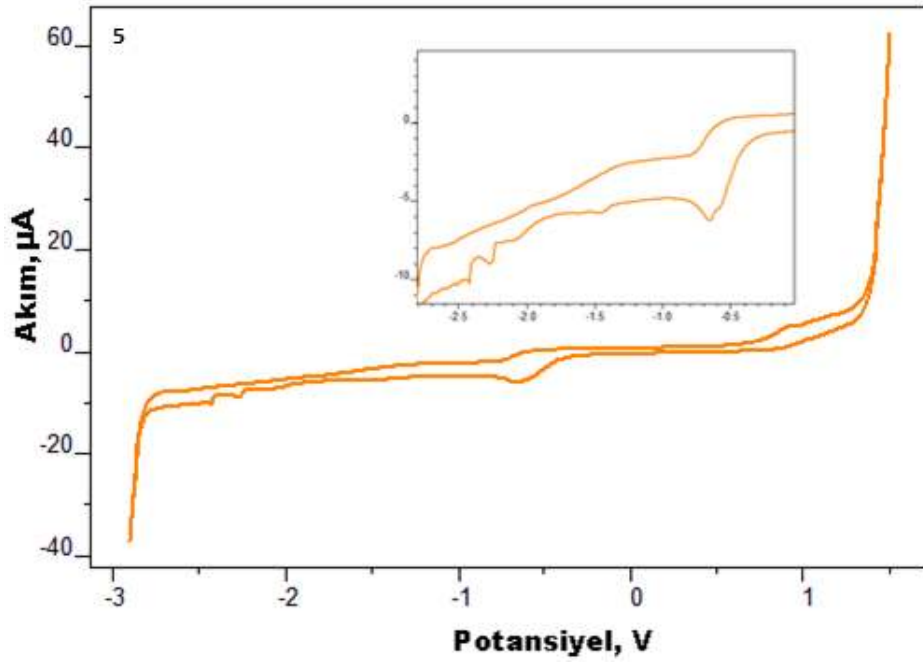
Şekil 4.2. $1,0 \times 10^{-3}$ M 2 no'lu bileşiğin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ ($\text{Ag}^+ = 0,01$ M)'e karşı.



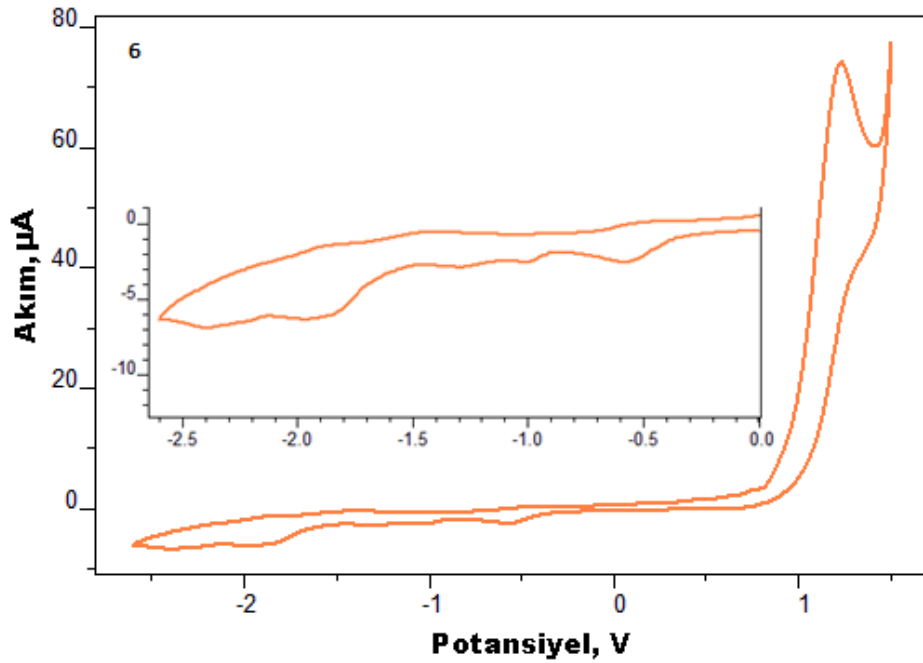
Şekil 4.3. $1,0 \times 10^{-3}$ M 3 no'lu bileşiğin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ (Ag⁺=0,01 M)'e karşı.



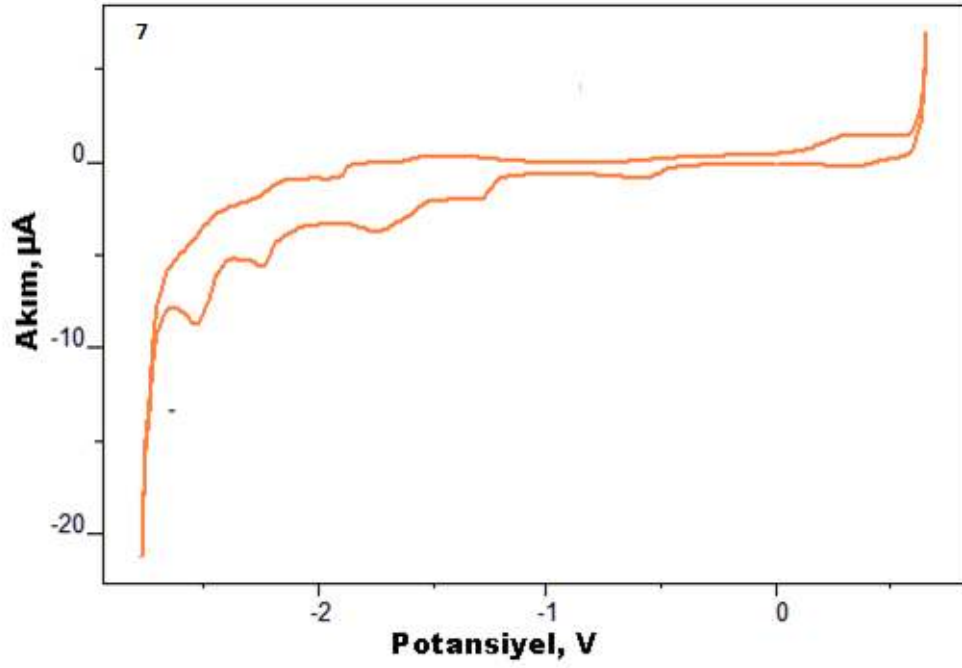
Şekil 4.4. $1,0 \times 10^{-3}$ M 4 no'lu bileşiğin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ (Ag⁺=0,01 M)'e karşı.



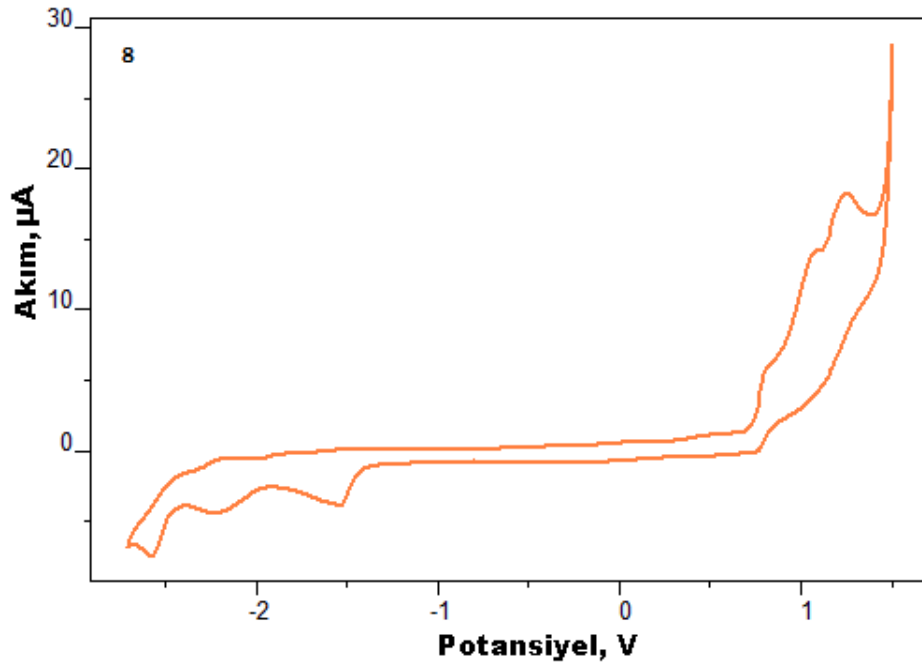
Şekil 4.5. $1,0 \times 10^{-3}$ M 5 no'lu bileşiğin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ (Ag⁺=0,01 M)'e karşı.



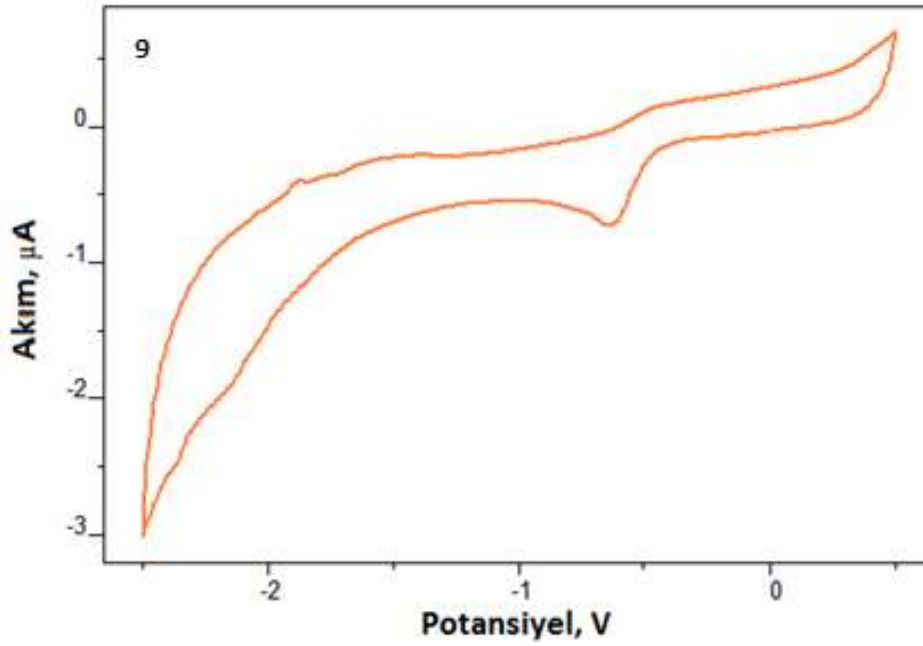
Şekil 4.6. $1,0 \times 10^{-3}$ M 6 no'lu bileşiğin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ (Ag⁺=0,01 M)'e karşı.



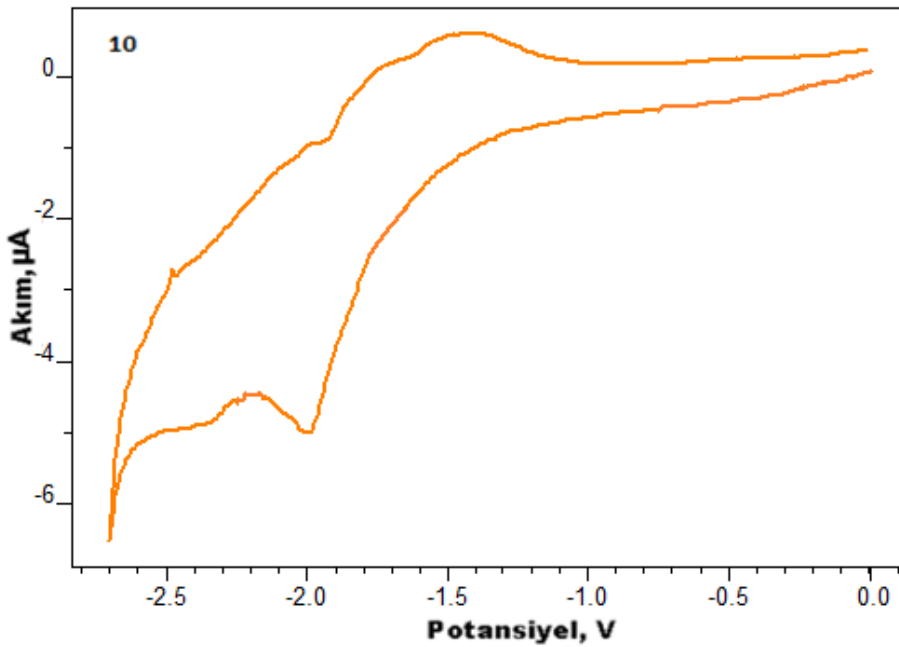
Şekil 4.7. $1,0 \times 10^{-3}$ M 7 no'lu bileşiğin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ (Ag⁺=0,01 M)'e karşı.



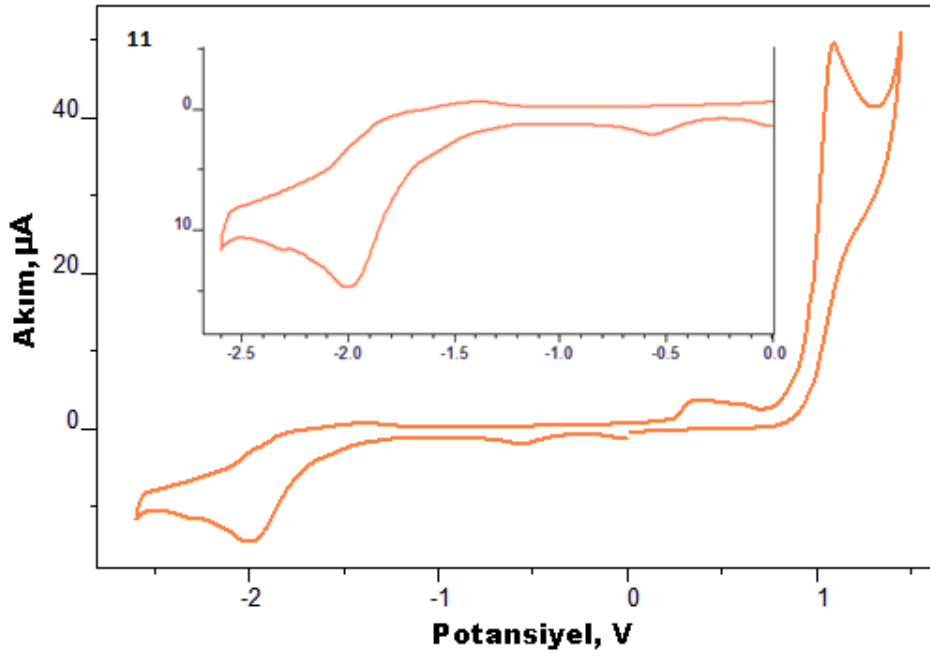
Şekil 4.8. $1,0 \times 10^{-3}$ M 8 no'lu bileşiğin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ (Ag⁺=0,01 M)'e karşı.



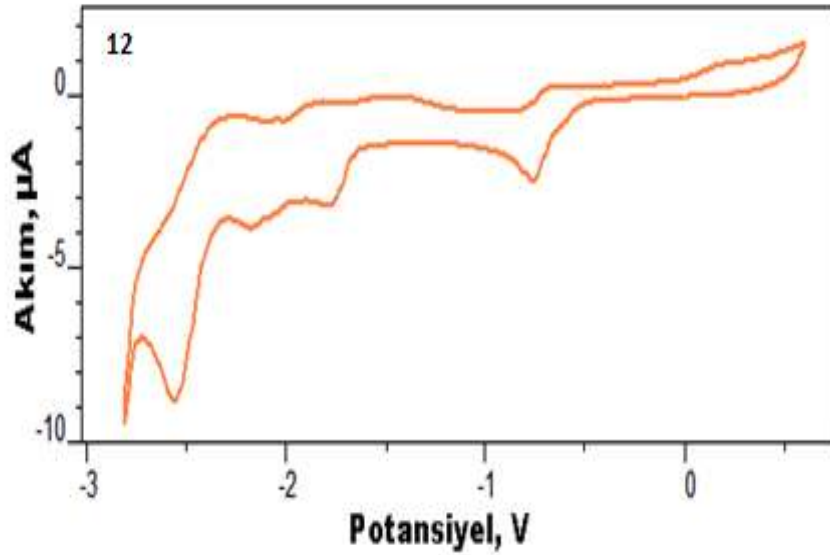
Şekil 4.9. $1,0 \times 10^{-3}$ M 9 no'lu bileşiğin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ (Ag⁺=0,01 M)'e karşı.



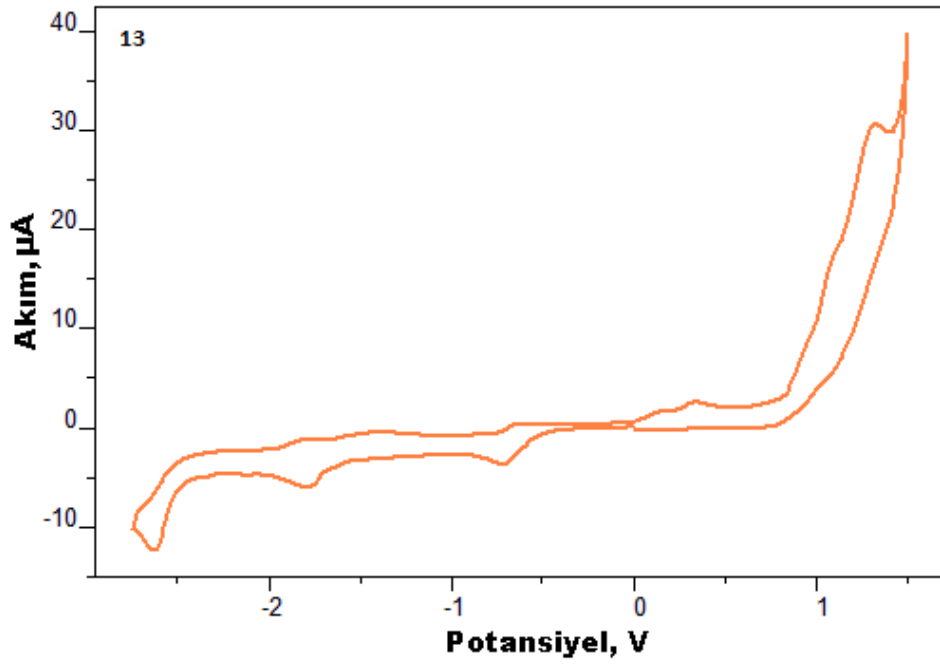
Şekil 4.10. $1,0 \times 10^{-3}$ M 10 no'lu bileşiğin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ (Ag⁺=0,01 M)'e karşı.



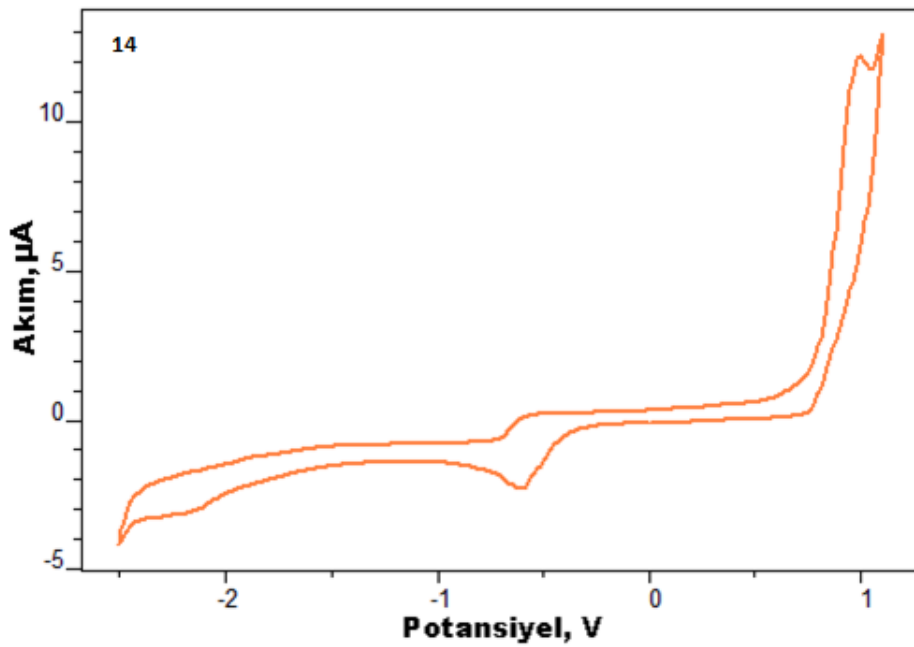
Şekil 4.11. $1,0 \times 10^{-3}$ M 11 no'lu bileşiğin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ (Ag⁺=0,01 M)'e karşı.



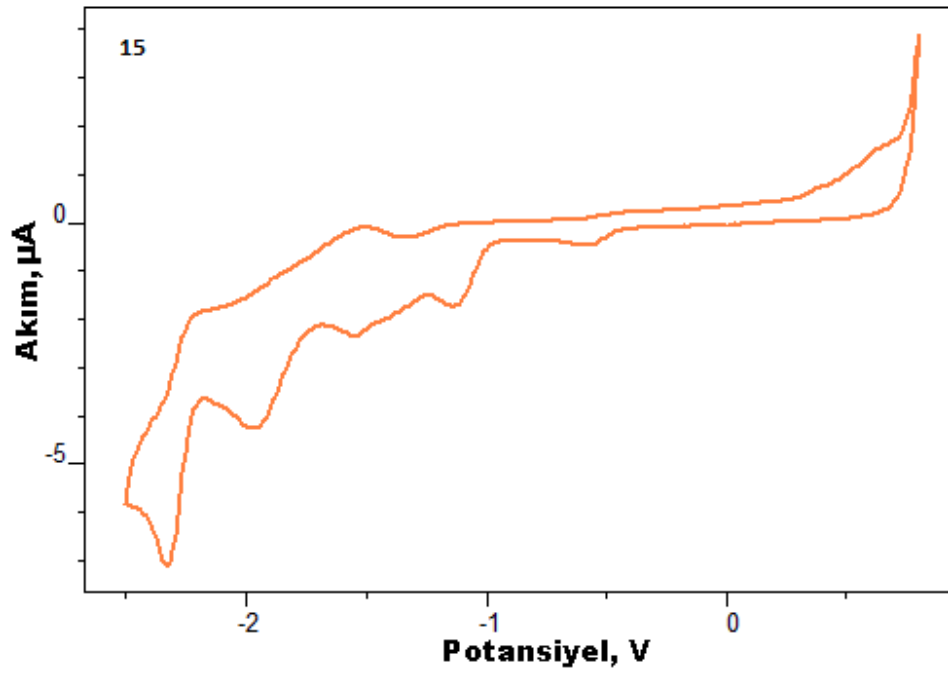
Şekil 4.12. $1,0 \times 10^{-3}$ M 12 no'lu bileşiğin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ (Ag⁺=0,01 M)'e karşı.



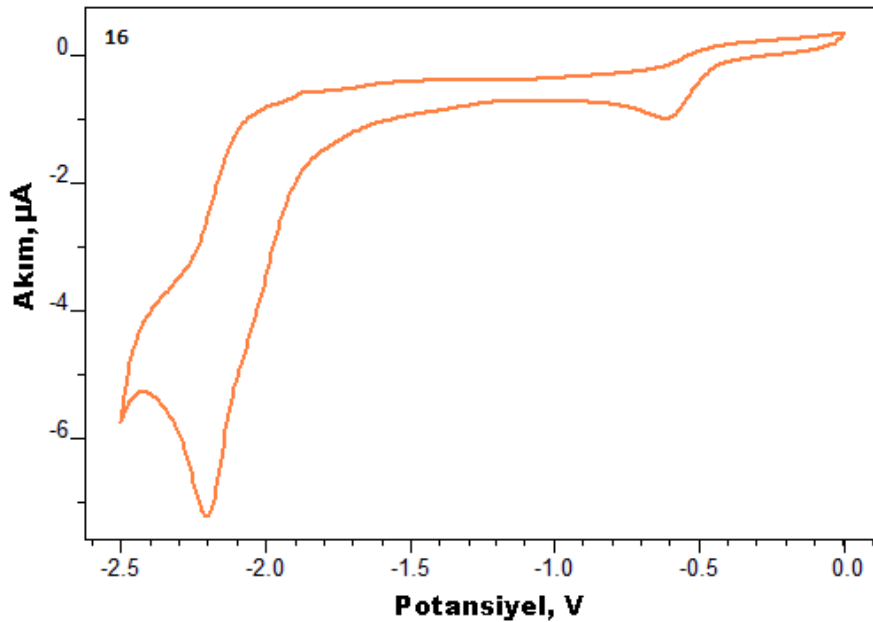
Şekil 4.13. $1,0 \times 10^{-3}$ M 13 no'lu bileşiğin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ (Ag⁺=0,01 M)'e karşı.



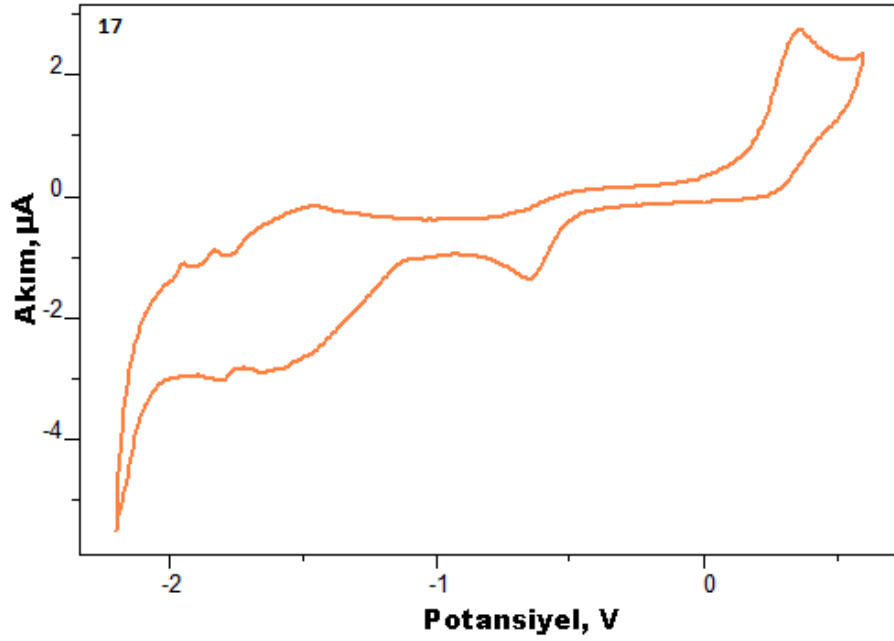
Şekil 4.14. $1,0 \times 10^{-3}$ M 14 no'lu bileşiğin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ (Ag⁺=0,01 M)'e karşı.



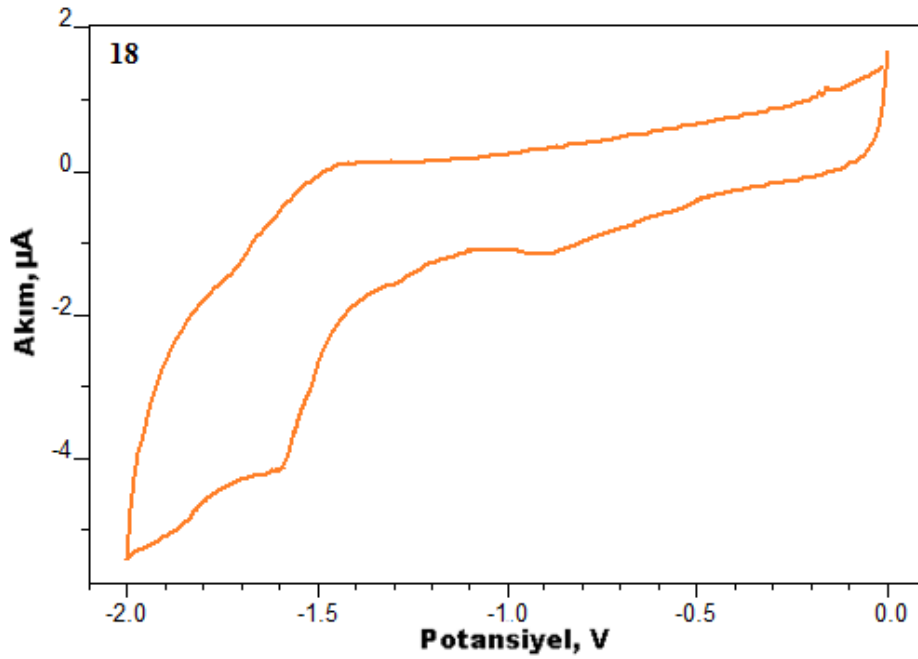
Şekil 4.15. $1,0 \times 10^{-3}$ M 15 no'lu bileşiğin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ (Ag⁺=0,01 M)'e karşı.



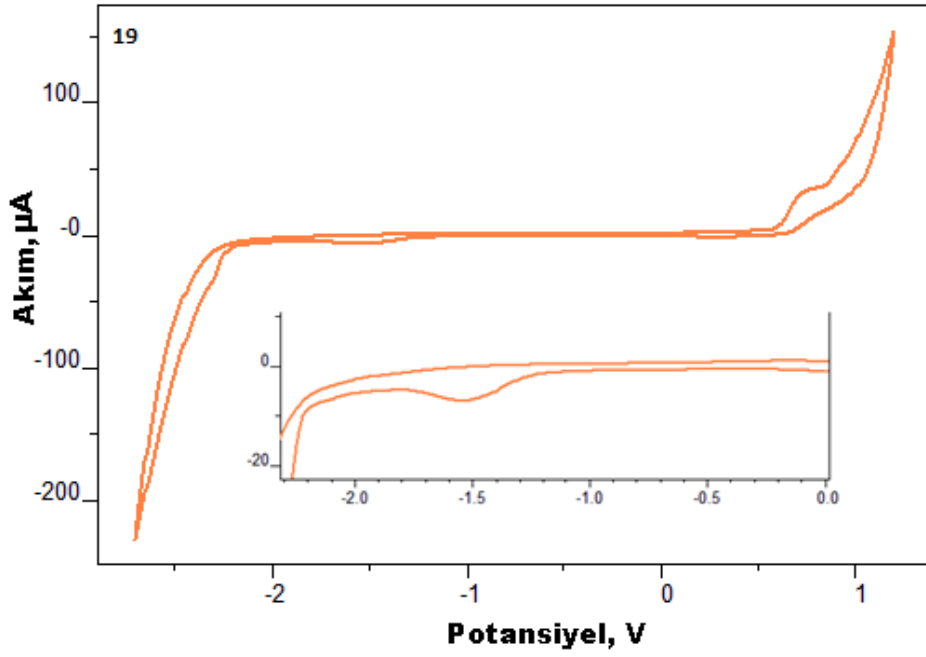
Şekil 4.16. $1,0 \times 10^{-3}$ M 16 no'lu bileşiğin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ (Ag⁺=0,01 M)'e karşı.



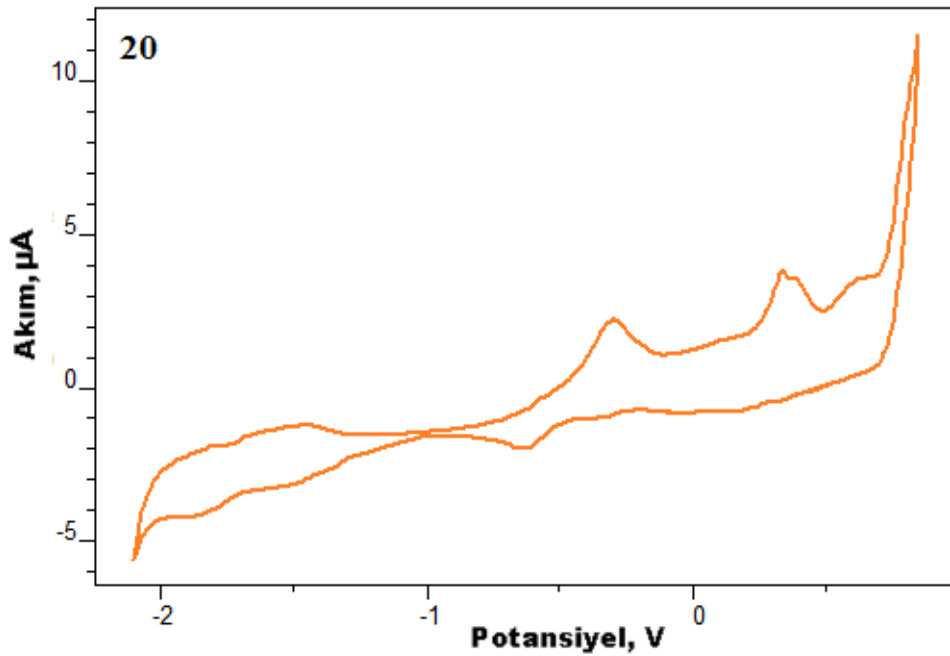
Şekil 4.17. $1,0 \times 10^{-3}$ M 17 no'lu bileşiğin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ ($\text{Ag}^+ = 0,01$ M)'e karşı.



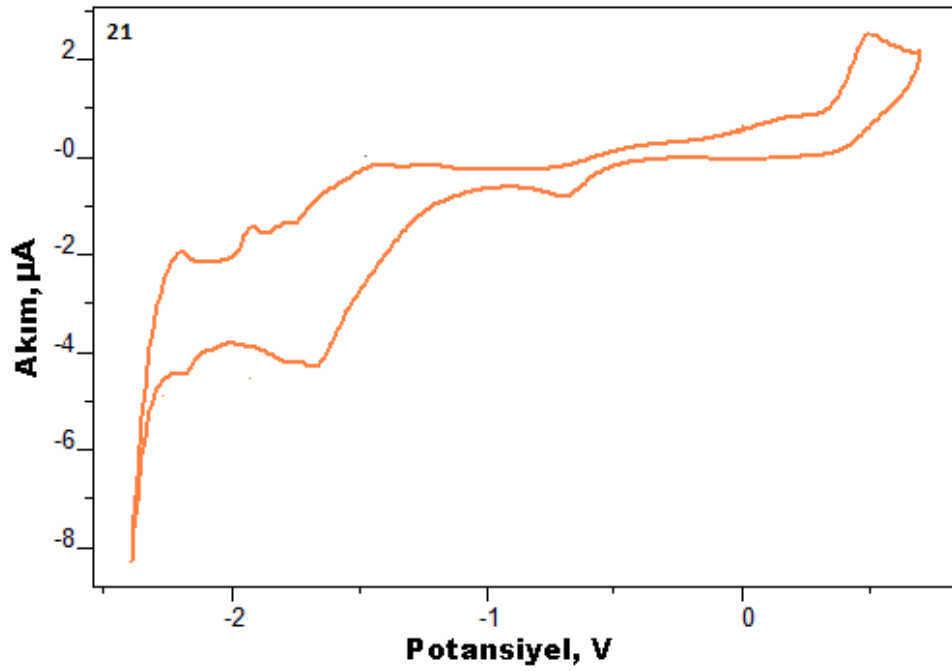
Şekil 4.18. $1,0 \times 10^{-3}$ M 18 no'lu bileşiğin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 50 mV/s, Ag/AgNO₃ ($\text{Ag}^+ = 0,01$ M)'e karşı.



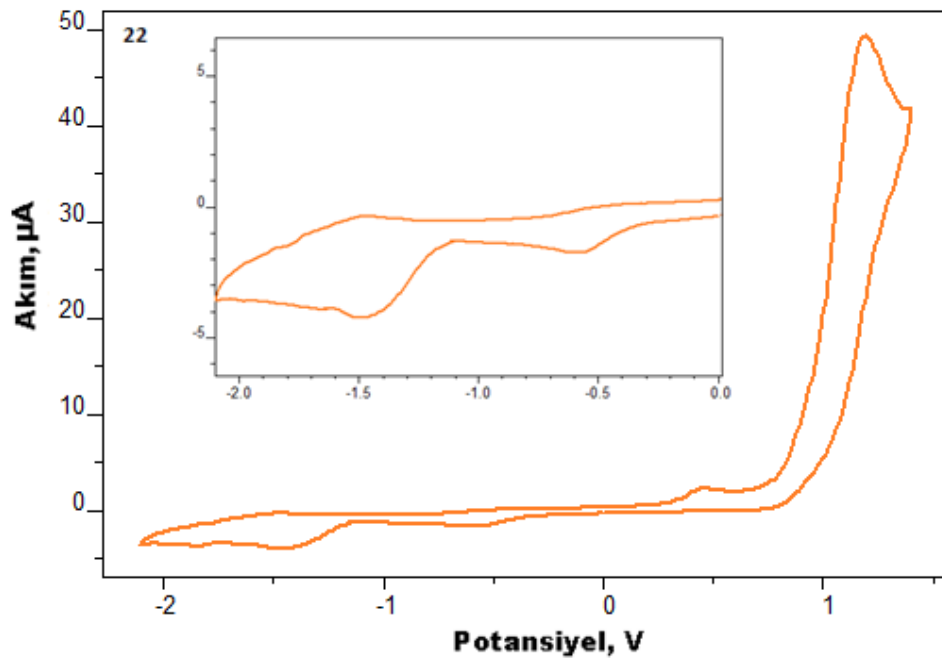
Şekil 4.19. $1,0 \times 10^{-3}$ M 19 no'lu bileşiğin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ (Ag⁺=0,01 M)'e karşı.



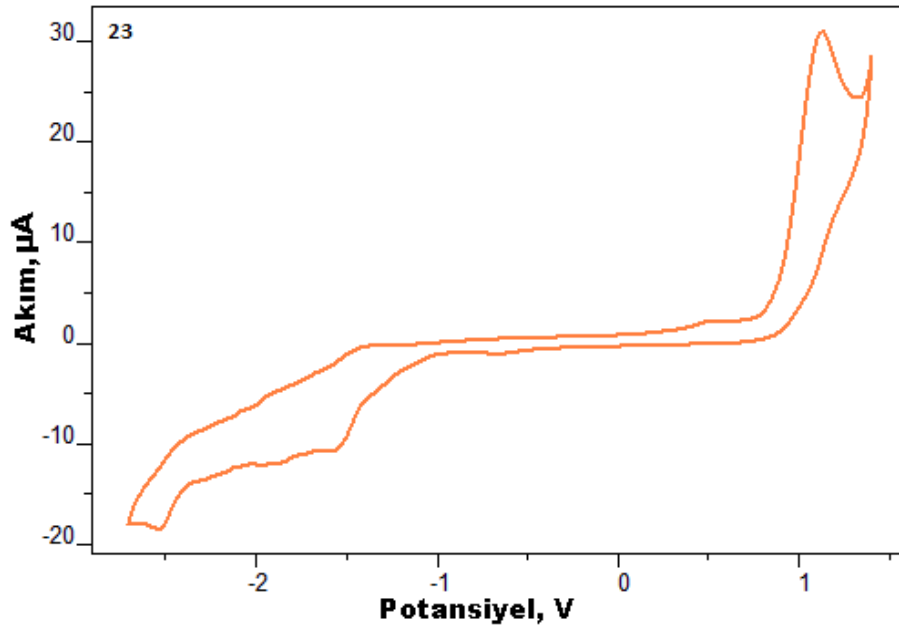
Şekil 4.20. $1,0 \times 10^{-3}$ M 20 no'lu bileşiğin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ (Ag⁺=0,01 M)'e karşı.



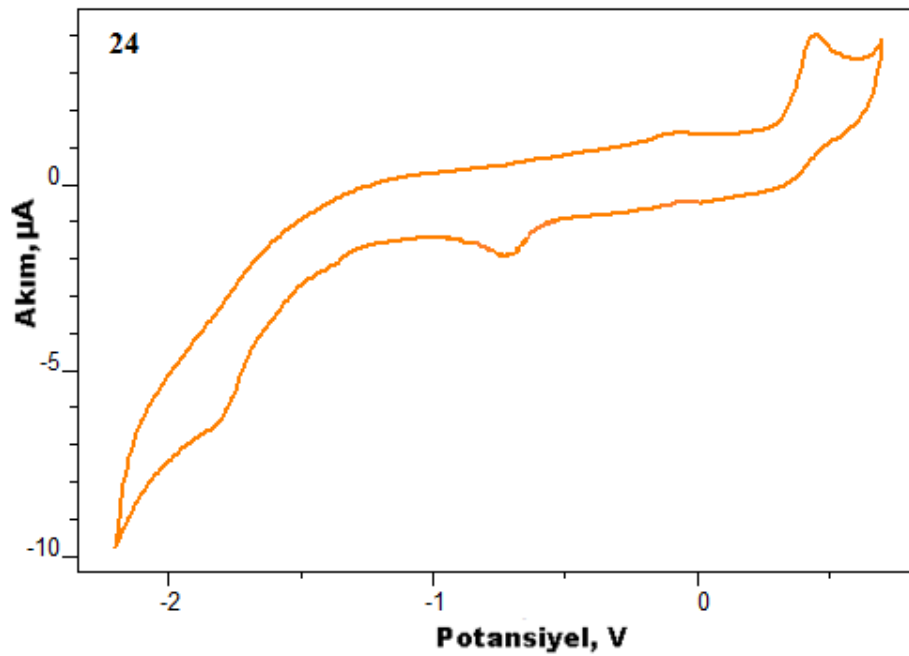
Şekil 4.21. $1,0 \times 10^{-3}$ M 21 no'lu bileşiğin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ (Ag⁺=0,01 M)'e karşı.



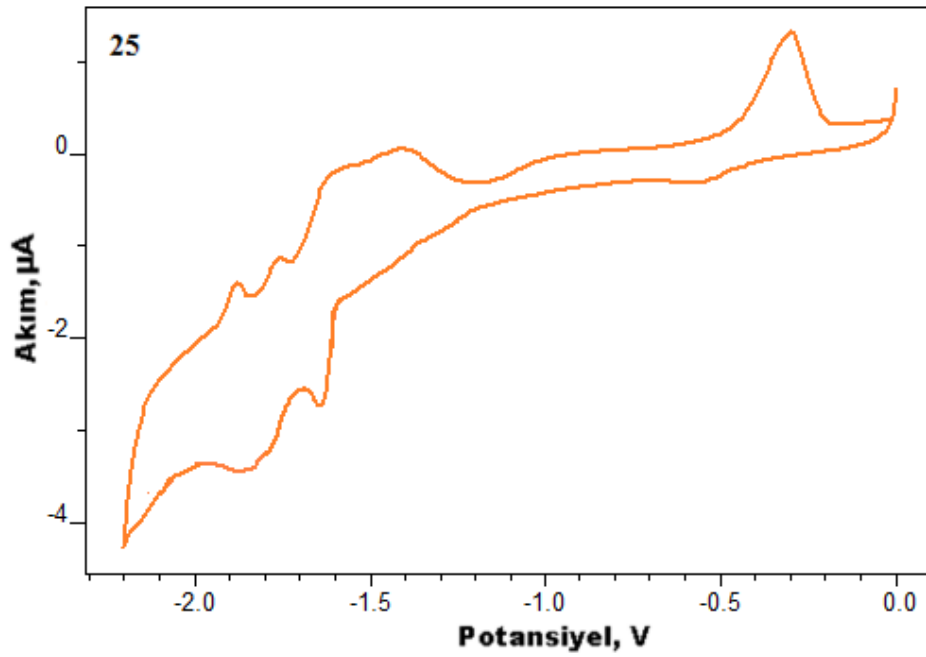
Şekil 4.22. $1,0 \times 10^{-3}$ M 22 no'lu bileşiğin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ (Ag⁺=0,01 M)'e karşı.



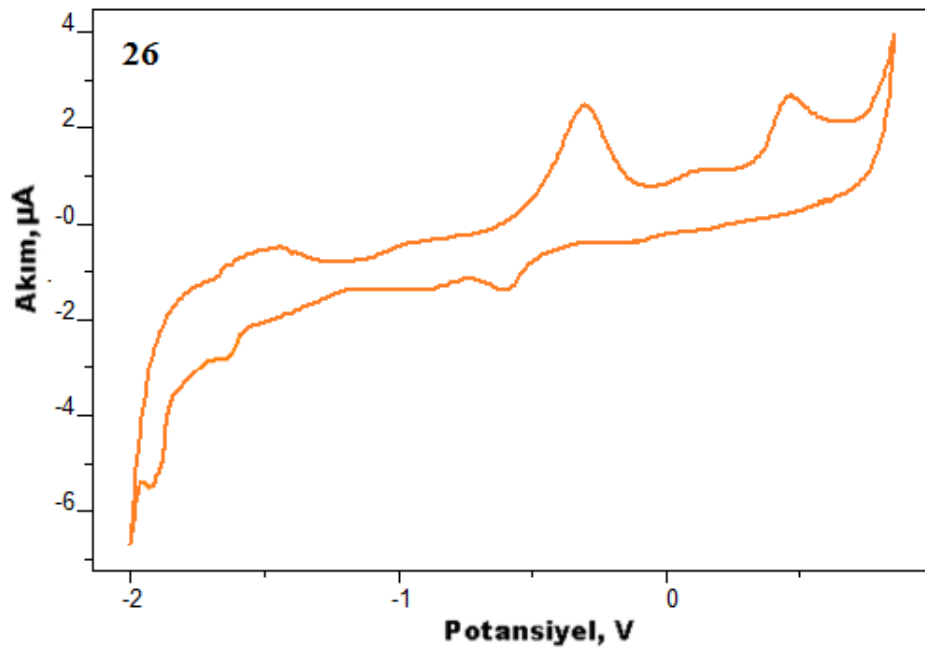
Şekil 4.23. $1,0 \times 10^{-3}$ M 23 no'lu bileşiğin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ (Ag⁺=0,01 M)'e karşı.



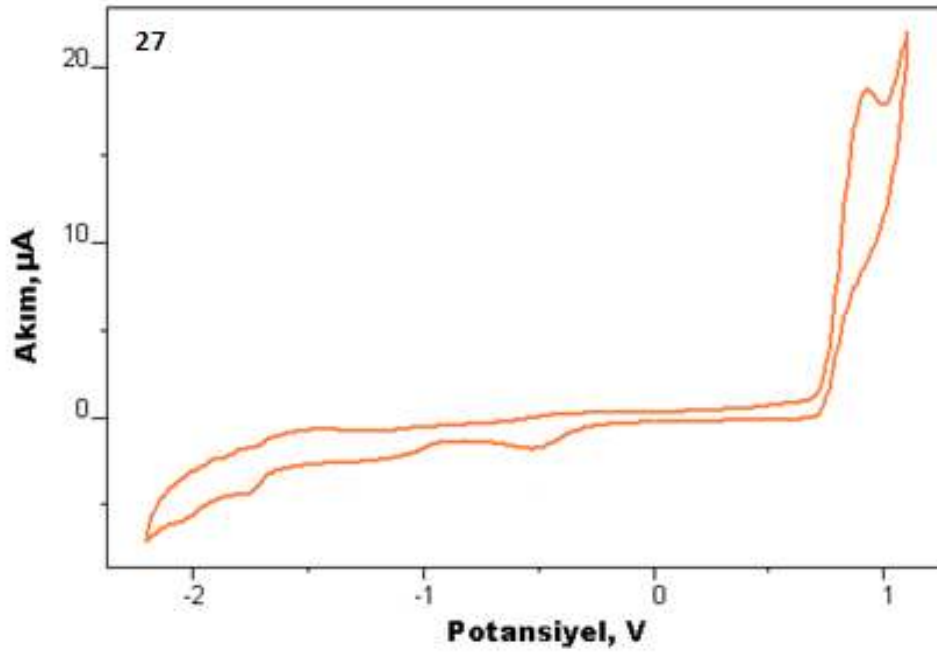
Şekil 4.24. $1,0 \times 10^{-3}$ M 24 no'lu bileşiğin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ (Ag⁺=0,01 M)'e karşı.



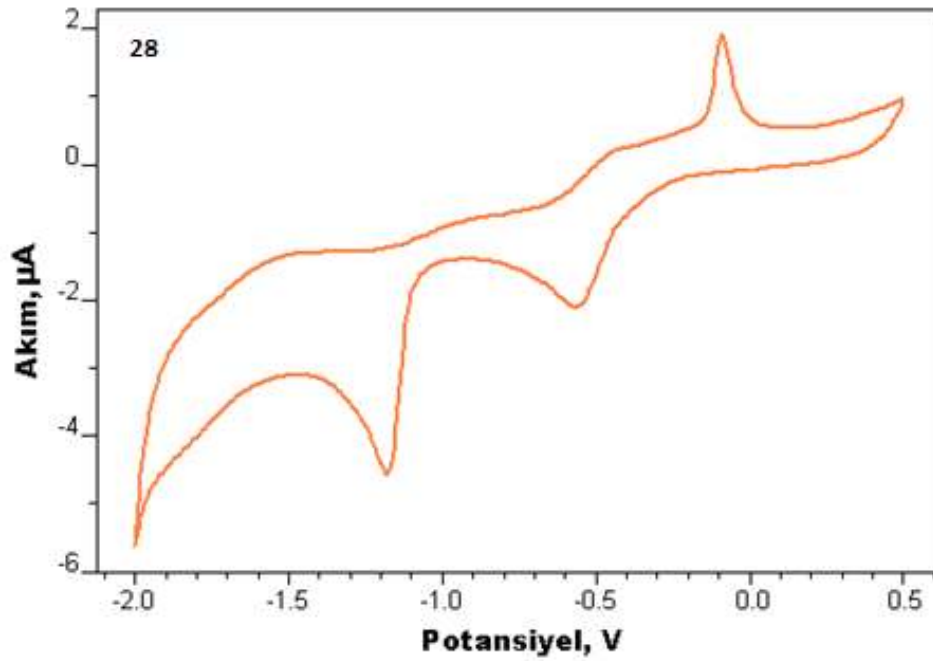
Şekil 4.25. $1,0 \times 10^{-3}$ M 25 no'lu bileşiğin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ (Ag⁺=0,01 M)'e karşı.



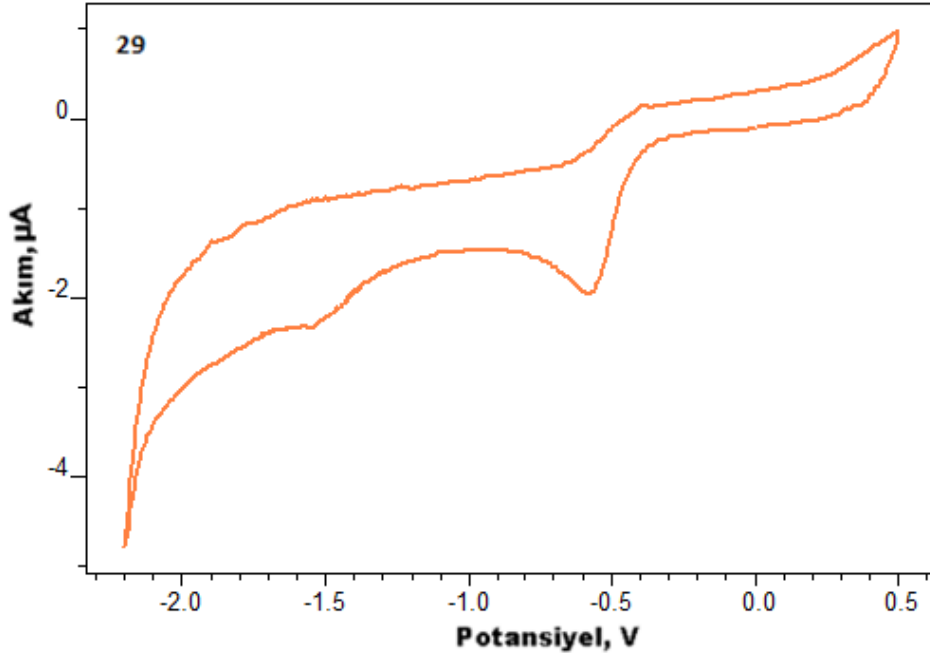
Şekil 4.26. $1,0 \times 10^{-3}$ M 26 no'lu bileşiğin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ (Ag⁺=0,01 M)'e karşı.



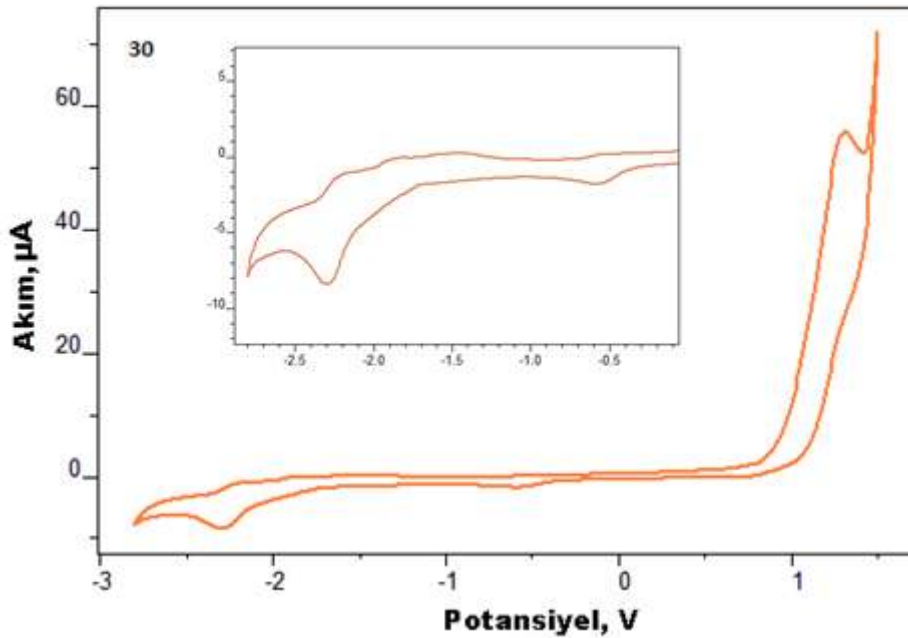
Şekil 4.27. $1,0 \times 10^{-3}$ M 27 no'lu bileşiğin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ ($\text{Ag}^+ = 0,01$ M)'e karşı.



Şekil 4.28. $1,0 \times 10^{-3}$ M 28 no'lu bileşiğin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ ($\text{Ag}^+ = 0,01$ M)'e karşı.



Şekil 4.29. $1,0 \times 10^{-3}$ M 29 no'lu bileşiğin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ (Ag⁺=0,01 M)'e karşı.



Şekil 4.30. $1,0 \times 10^{-3}$ M 30 no'lu bileşiğin 0,1 M TBATFB destek elektroliti içeren DMSO ortamında camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ (Ag⁺=0,01 M)'e karşı.

4.1.2. Bileşiklerin susuz ortamda transfer edilen elektron sayıları(n), difüzyon katsayılarının(D) ve standart heterojen hız sabitlerinin (k_s) hesaplanması

Bileşiklerin yükseltgenme veya indirgenmeleri esnasında transfer edilen elektron sayıları ve difüzyon katsayıları kronoamperometrik Cottrell eğimi ve ultra-mikro elektrot yardımıyla belirlenmiştir. Kompleksler için, elektrot yüzeyinde meydana gelen heterojen reaksiyonlarda aktarılan elektron sayısı ve heterojen hız sabitleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3 'de verilmektedir.

Transfer edilen elektron sayılarını başka bir yoldan hesaplamak amacıyla bileşikler “Bulk Elektroliz” yöntemiyle elektroliz edilmiş ve işlem sırasında geçen yük miktarları belirlenmiştir. Bu verilerden yararlanarak yapılan hesaplamalardan elde edilen sonuçların, yukarıda bahsedilen yöntem yardımıyla elde edilen sonuçlarla benzer olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4 'de verilmektedir.

Çizelge 4.3. Bileşiklerin susuz ortamda Cotrell eğimleri, Difüzyon katsayıları, aktarılan elektron sayıları ve standart heterojen hız sabitleri

	E_{pk}, V (0,01 V/s)	Cotrell Eğimi (S)x10 ⁵	Difüzyon Katsayısı (D, cm ² /s) x 10 ⁷	UME Sınır Akımı, (i _{ss} , A)x10 ¹⁰	UME ile Aktarılan Elektron Sayısı (n)	Standart Heterojen Hız Sabiti *ks(cm/s)
1	-0,56	3,00 ± 0,12	2,10 ± 0,05	4,06 ± 0,03	1,92 ± 0,01	2,23 x 10 ⁻⁶
2	-0,56	2,56 ± 0,02	2,05 ± 0,03	3,42 ± 0,02	1,96 ± 0,02	2,17 x 10 ⁻⁶
3	-0,65	4,19 ± 0,02	3,68 ± 0,05	7,50 ± 0,04	2,02 ± 0,03	3,31 x 10 ⁻⁶
4	-0,60	7,59 ± 0,03	20,7 ± 0,20	32,20 ± 0,58	1,75 ± 0,02	2,05 x 10 ⁻⁵
5	-0,65	7,23 ± 0,02	10,6 ± 0,37	22,00 ± 0,43	2,05 ± 0,02	9,69 x 10 ⁻⁶
6	-0,57	4,50 ± 0,01	4,91 ± 0,08	9,30 ± 0,02	1,88 ± 0,01	6,30 x 10 ⁻⁶
7	-0,58	9,95 ± 0,02	34,7 ± 0,21	54,70 ± 0,31	1,56 ± 0,01	3,82 x 10 ⁻⁵
8	-1,53	2,50 ± 0,03	1,43 ± 0,02	2,79 ± 0,03	1,94 ± 0,02	1,63 x 10 ⁻⁶
9	-0,63	6,14 ± 0,08	0,069 ± 0,004	1,50 ± 0,01	2,17 ± 0,05	6,17 x 10 ⁻⁸
10	-2,03	4,60 ± 0,03	6,93 ± 0,02	11,30 ± 0,13	1,82 ± 0,01	2,03 x 10 ⁻⁶
11	-0,55	4,75 ± 0,02	8,34 ± 0,02	12,80 ± 0,21	1,82 ± 0,01	2,49 x 10 ⁻⁶
12	-0,75	2,28 ± 0,03	0,80 ± 0,001	1,90 ± 0,03	2,36 ± 0,01	6,24 x 10 ⁻⁷
13	-0,71	1,60 ± 0,04	0,74 ± 0,002	1,28 ± 0,04	1,73 ± 0,02	6,06 x 10 ⁻⁷
14	-0,58	2,00 ± 0,01	1,24 ± 0,03	2,08 ± 0,01	1,66 ± 0,01	1,36 x 10 ⁻⁶
15	-0,55	4,50 ± 0,03	22,4 ± 0,25	10,20 ± 0,43	1,72 ± 0,02	1,20 x 10 ⁻⁵
16	-0,60	2,50 ± 0,03	1,72 ± 0,01	3,06 ± 0,01	1,76 ± 0,01	4,82 x 10 ⁻⁷
17	-0,64	1,99 ± 0,01	26,8 ± 0,59	1,73 ± 0,09	1,98 ± 0,02	2,49 x 10 ⁻⁵
18	-0,87**	8,12 ± 0,03	18,1 ± 0,21	32,20 ± 0,13	1,77 ± 0,01	1,24 x 10 ⁻⁵
19	-1,53	4,46 ± 0,03	4,27 ± 0,02	8,60 ± 0,02	2,00 ± 0,01	1,66 x 10 ⁻⁶
20	-0,63	9,94 ± 0,03	29,2 ± 0,16	50,10 ± 0,74	1,70 ± 0,02	2,79 x 10 ⁻⁵
21	-0,69	3,00 ± 0,08	2,32 ± 0,02	4,26 ± 0,01	1,83 ± 0,01	2,03 x 10 ⁻⁶
22	-0,57	3,26 ± 0,02	2,77 ± 0,04	5,06 ± 0,03	1,81 ± 0,02	2,89 x 10 ⁻⁶
23	-0,61	8,98 ± 0,03	1,45 ± 0,01	40,40 ± 0,25	1,72 ± 0,02	2,27 x 10 ⁻⁶
24	-0,68	3,28 ± 0,02	2,56 ± 0,08	4,90 ± 0,02	1,90 ± 0,02	2,24 x 10 ⁻⁶
25	-0,60	2,98 ± 0,02	22,8 ± 0,41	42,68 ± 0,25	1,89 ± 0,03	1,70 x 10 ⁻⁵
26	-0,61	8,65 ± 0,02	26,7 ± 0,34	41,70 ± 0,31	1,85 ± 0,02	2,65 x 10 ⁻⁵
27	-0,53	2,87 ± 0,02	1,99 ± 0,04	3,78 ± 0,02	1,88 ± 0,04	1,69 x 10 ⁻⁶
28	-0,57	4,19 ± 0,03	4,36 ± 0,04	8,16 ± 0,02	1,86 ± 0,04	4,54 x 10 ⁻⁶
29	-0,58	2,72 ± 0,02	2,11 ± 0,02	3,69 ± 0,03	1,73 ± 0,02	2,16 x 10 ⁻⁶
30	-0,58	8,41 ± 0,02	19,0 ± 0,13	34,20 ± 0,16	1,79 ± 0,01	3,96 x 10 ⁻⁵

Sonuçlar 3 deneyin ortalaması ve standart sapması hesaplanarak verilmiştir.

*Sonuçlar tek ölçümden elde edilmiştir.

**0,05V/s tarama hızına ait potansiyel değeri

Çizelge 4.4. Bileşiklerin UME ve Bulk Elektroliz yöntemleri ile hesaplanan elektron sayıları

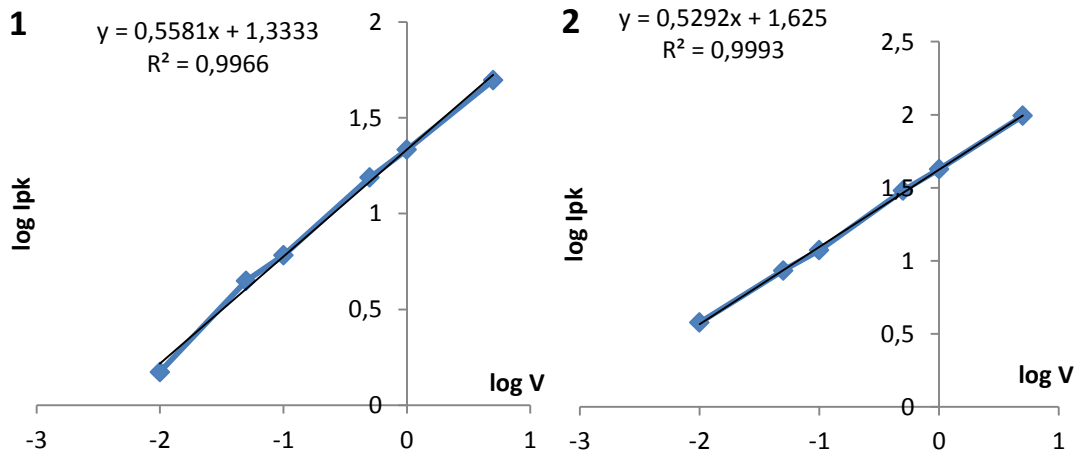
Bileşik	Bulk elektroliz ile hesaplanan elektron sayısı(n)	UME ile hesaplanan elektron sayısı (n)
1	1,77±0,01	1,92 ± 0,01
2	1,88±0,01	1,96 ± 0,02
3	1,91±0,01	2,02 ± 0,03
4	1,89±0,01	1,75 ± 0,02
5	1,94±0,01	2,05 ± 0,02
6	1,83±0,02	1,88 ± 0,01
7	1,76±0,01	1,56 ± 0,01
8	1,88±0,01	1,94 ± 0,02
9	2,16±0,03	2,17 ± 0,05
10	2,01±0,01	1,82 ± 0,01
11	1,98±0,01	1,82 ± 0,01
12	1,83±0,02	2,36 ± 0,01
13	1,74±0,01	1,73 ± 0,02
14	1,85±0,02	1,66 ± 0,01
15	1,97±0,01	1,72 ± 0,02
16	1,86±0,02	1,76 ± 0,01
17	2,11±0,03	1,98 ± 0,02
18	1,88±0,01	1,77 ± 0,01
19	2,01±0,03	2,00 ± 0,01
20	1,84±0,01	1,70 ± 0,02
21	1,87±0,02	1,83 ± 0,01
22	1,81±0,01	1,81 ± 0,02
23	1,94±0,01	1,72 ± 0,02
24	1,90±0,01	1,90 ± 0,02
25	1,88±0,02	1,89 ± 0,03
26	1,96±0,01	1,85 ± 0,02
27	1,91±0,01	1,88 ± 0,04
28	1,84±0,02	1,86 ± 0,04
29	1,76±0,01	1,73 ± 0,02
30	1,78±0,02	1,79 ± 0,01

Sonuçlar; 3 deneyin ortalaması ve standart sapması hesaplanarak verilmiştir.

Çizelge 4.4'den görüldüğü gibi, bileşiklerin indirgenmesinde aktarılan elektron sayıları Bulk elektrolizle ve UME ile benzer sonuçlar göstermektedir.

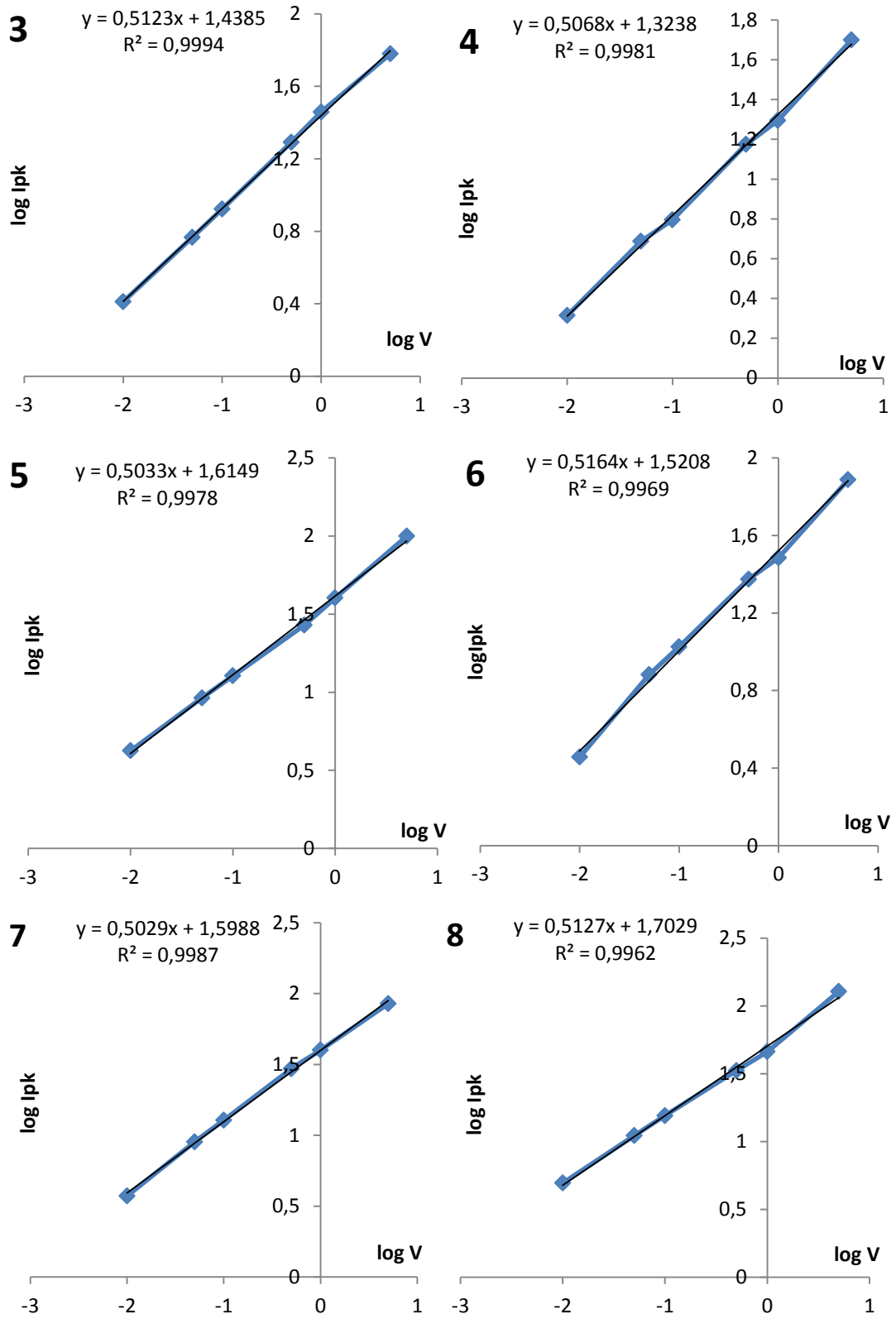
4.1.3. Bileşiklerin Elektrokimyasal Davranışının Tayini

Bileşiklerin elektrokimyasal davranışlarının difüzyon veya adsorpsiyon kontrolü olduğunu belirlemek için $\log i_p$ değerleri, $\log V$ 'ye karşı grafiğe geçirilir. Elde edilen grafikte, ürün veya analit, elektrot yüzeyine adsorbe oluyorsa, CV'de pik akımı tarama hızının karekökü ile $\log v$ değeri orantılı olarak değişmez ve $\log i_p$ 'nin $\log V$ ile değişiminin eğimi 0,5'den farklı olur. Ayrıca katodik pik akımının, tarama hızının karekökü ile değişiminin lineer olması da ürün veya analitin elektrot yüzeyine adsorbe olmadığı bir kanıttır. Şekil 4.31 - Şekil 4.41'de görüldüğü gibi, bileşiklerin elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal davranışının difüzyon kontrollü olduğu anlaşılmaktadır. Bu verilere dayanarak, işlemlerde difüzyona dayalı olarak çıkartılmış eşitlikler kullanılmıştır. [31,33,66].

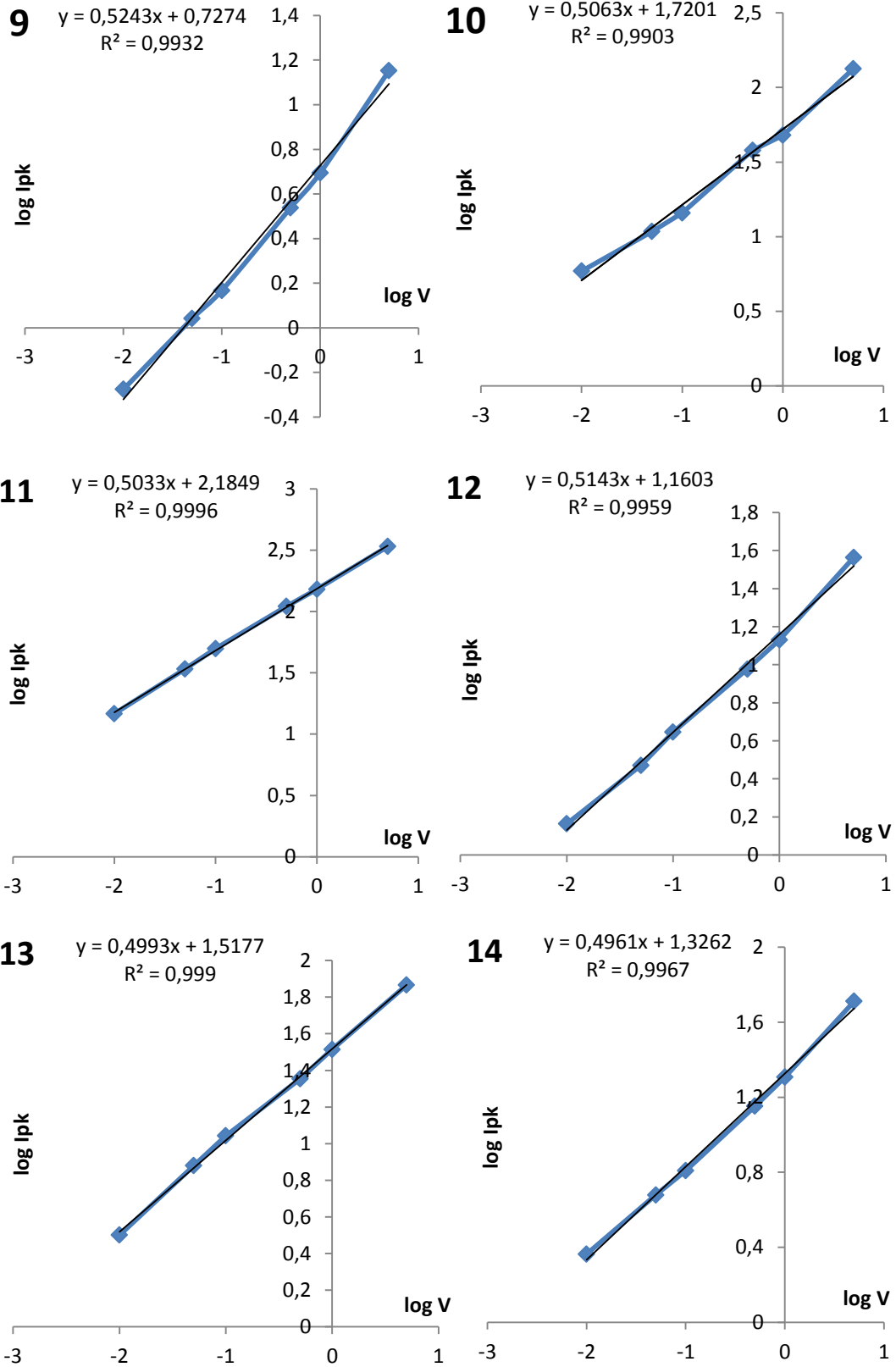


Şekil 4.31. 1 ve 2 nolu bileşiklerin DMSO'lu ortamda $\log i_p$ - $\log V$ grafiği

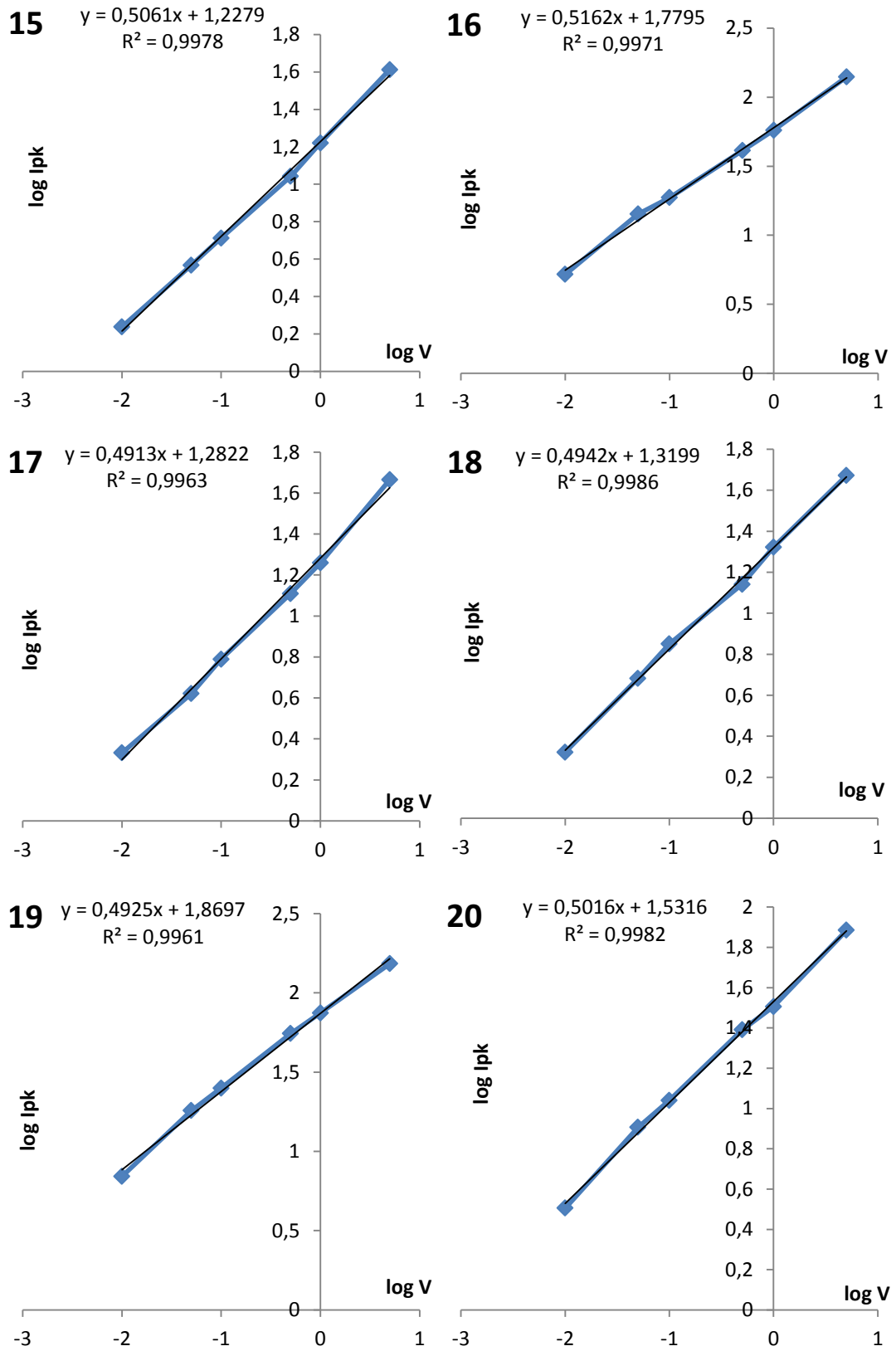
Grafiğe ait eğim değerinin 0,5 e yakın olması 1 ve 2 nolu bileşiklerin camısı karbon elektrot yüzeyinde indirgenmesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir.



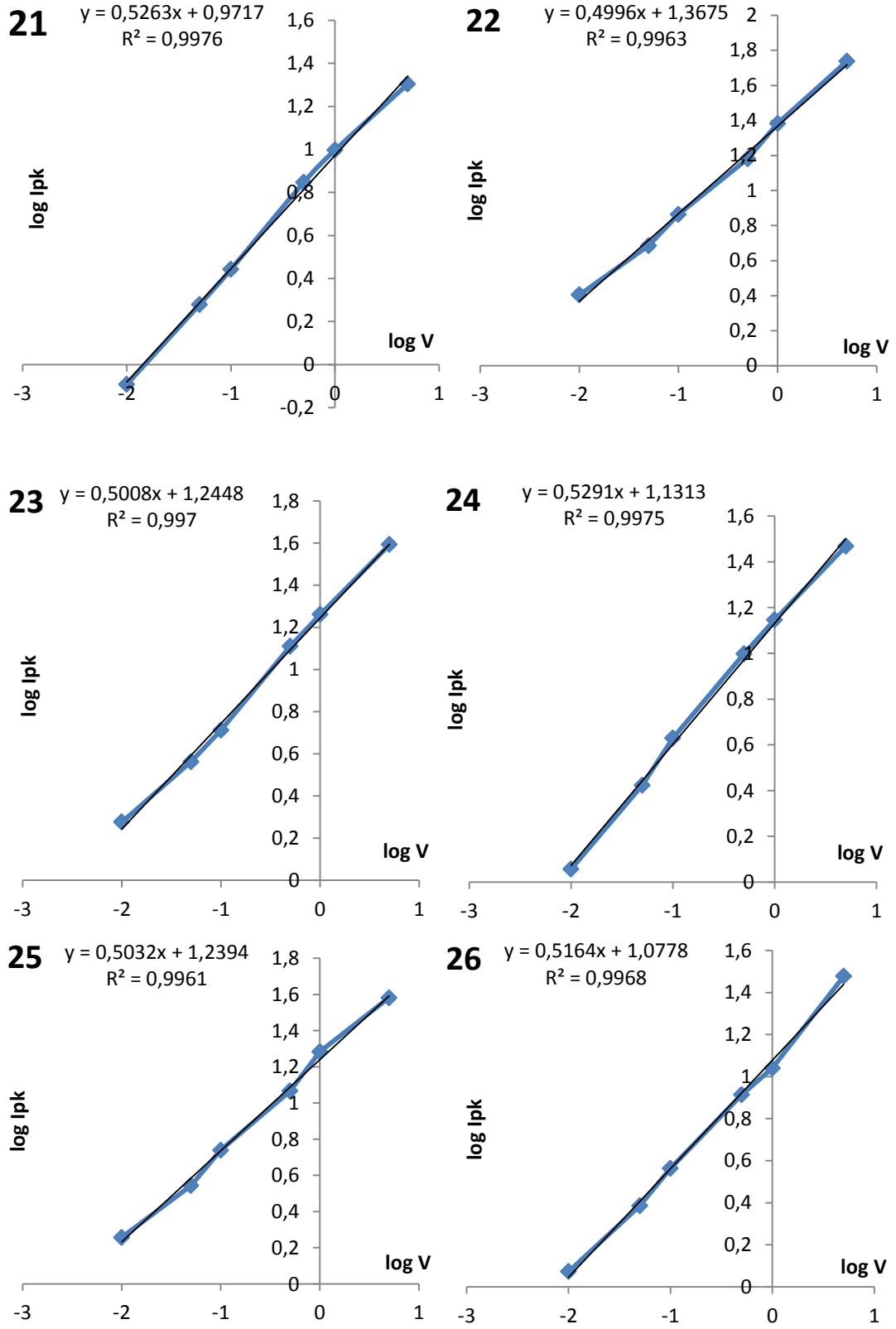
Şekil 4.32. 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 nolu bileşiklerin DMSO'lu ortamda $\log I_{pk}$ - $\log V$ grafiği



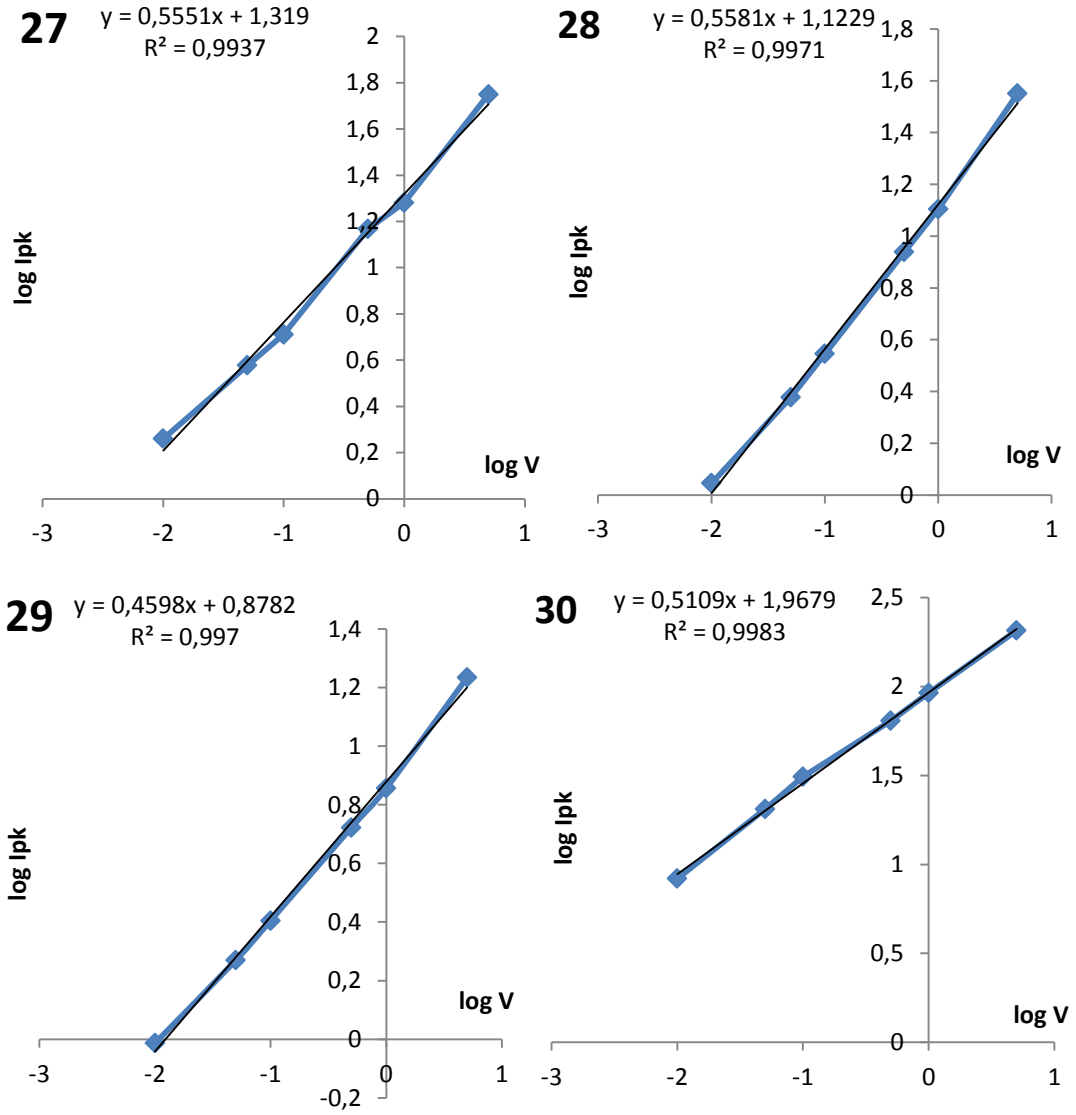
Şekil 4.33. 9, 10, 11, 12, 13 ve 14 no'lu bileşiklerin DMSO'lu ortamda $\log I_{pK}$ - $\log V$ grafiği



Şekil 4.34. 15, 16, 17, 18, 19 ve 20 nolu bileşiklerin DMSO’lu ortamda $\log I_{pK}$ - $\log V$ grafiği

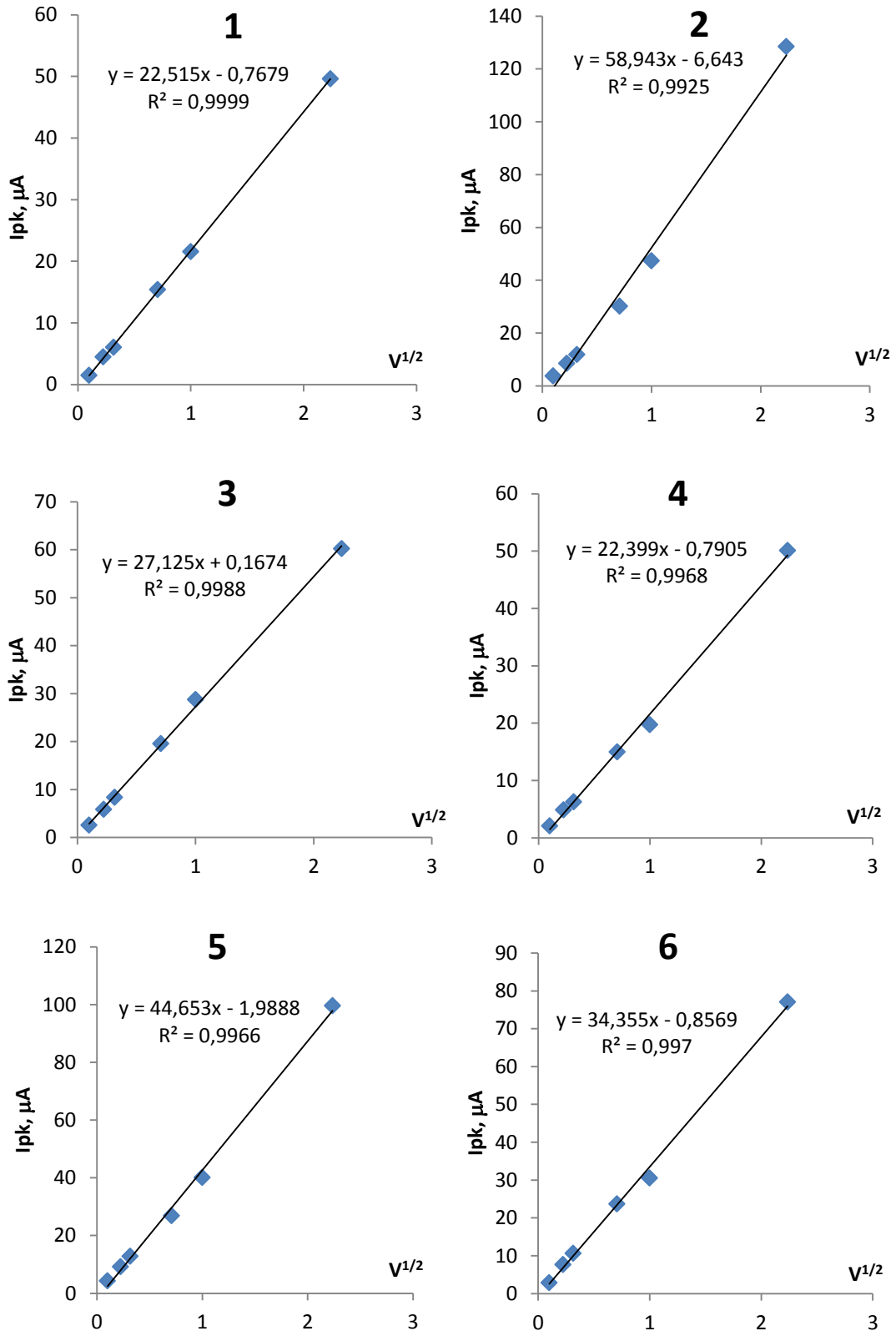


Şekil 4.35. 21, 22, 23, 24, 25 ve 26 nolu bileşiklerin DMSO'lu ortamda $\log I_{pK}$ - $\log V$ grafiği

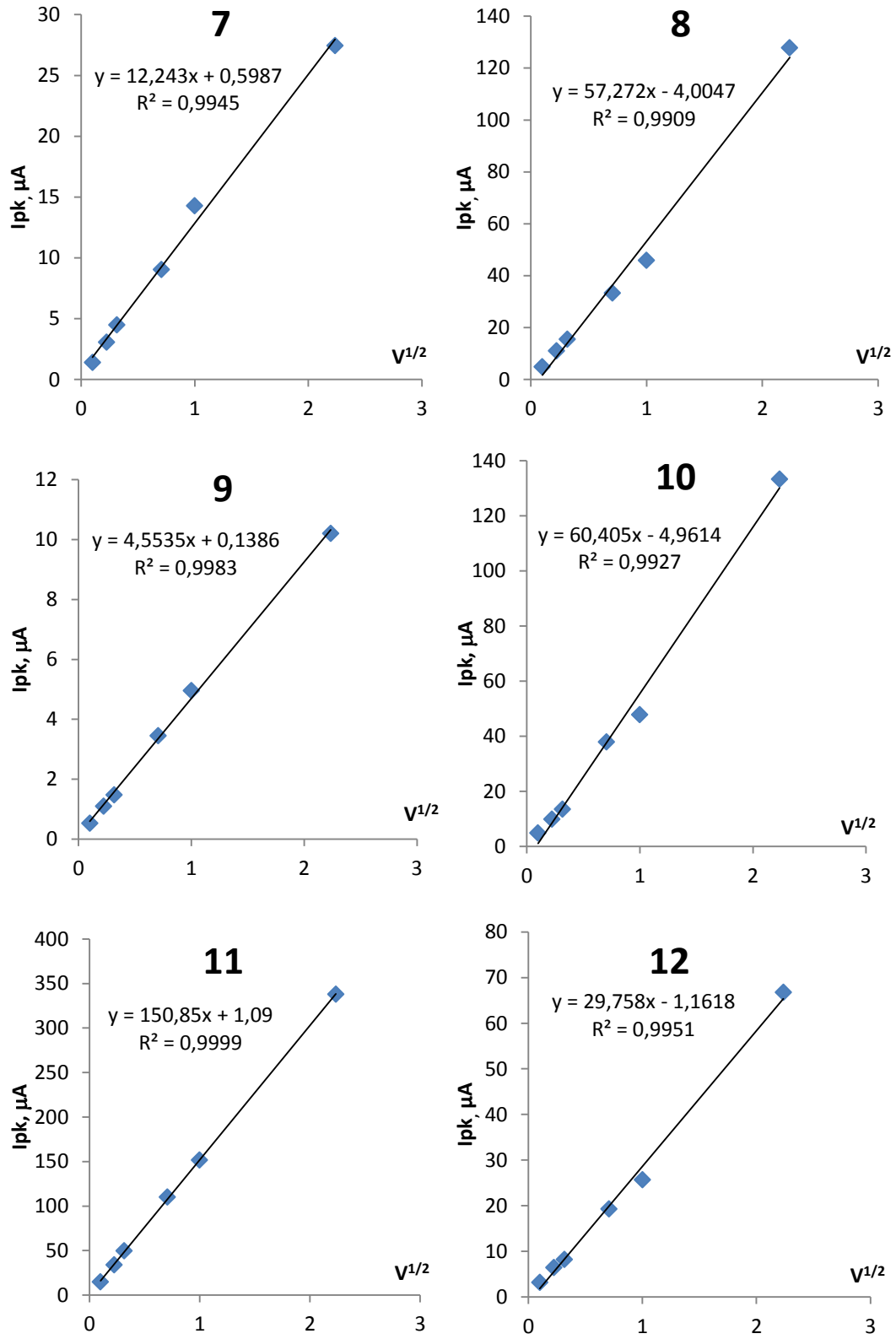


Şekil 4.36. 27, 28, 29 ve 30 no'lu bileşiklerin DMSO'lu ortamda $\log I_{pk}$ - $\log v$ grafiği

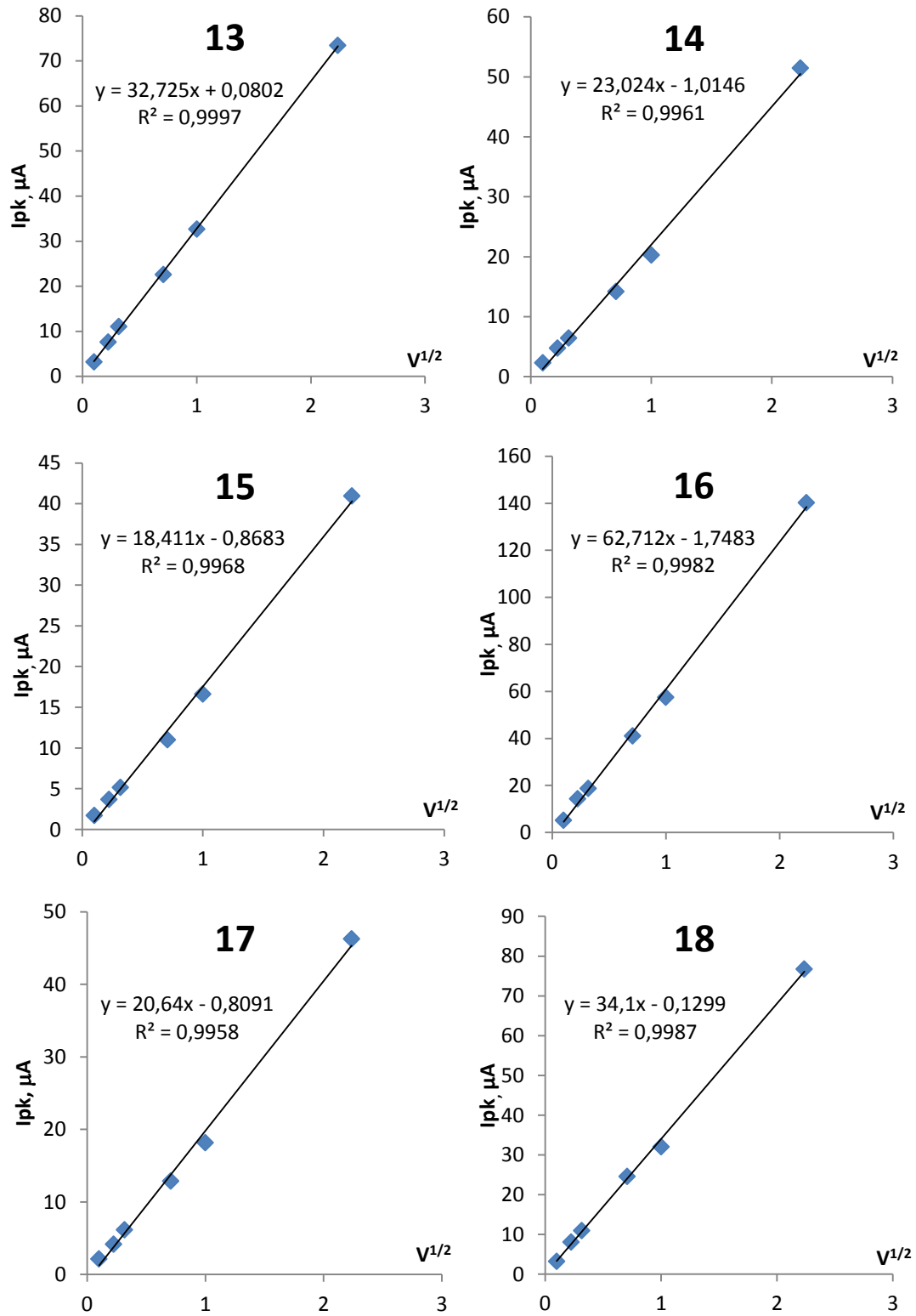
Grafiğe ait eğim değerlerinin 0,5 değerine yakın olması, incelenen bileşiklerin camısı karbon elektrot yüzeyinde indirgenmesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.



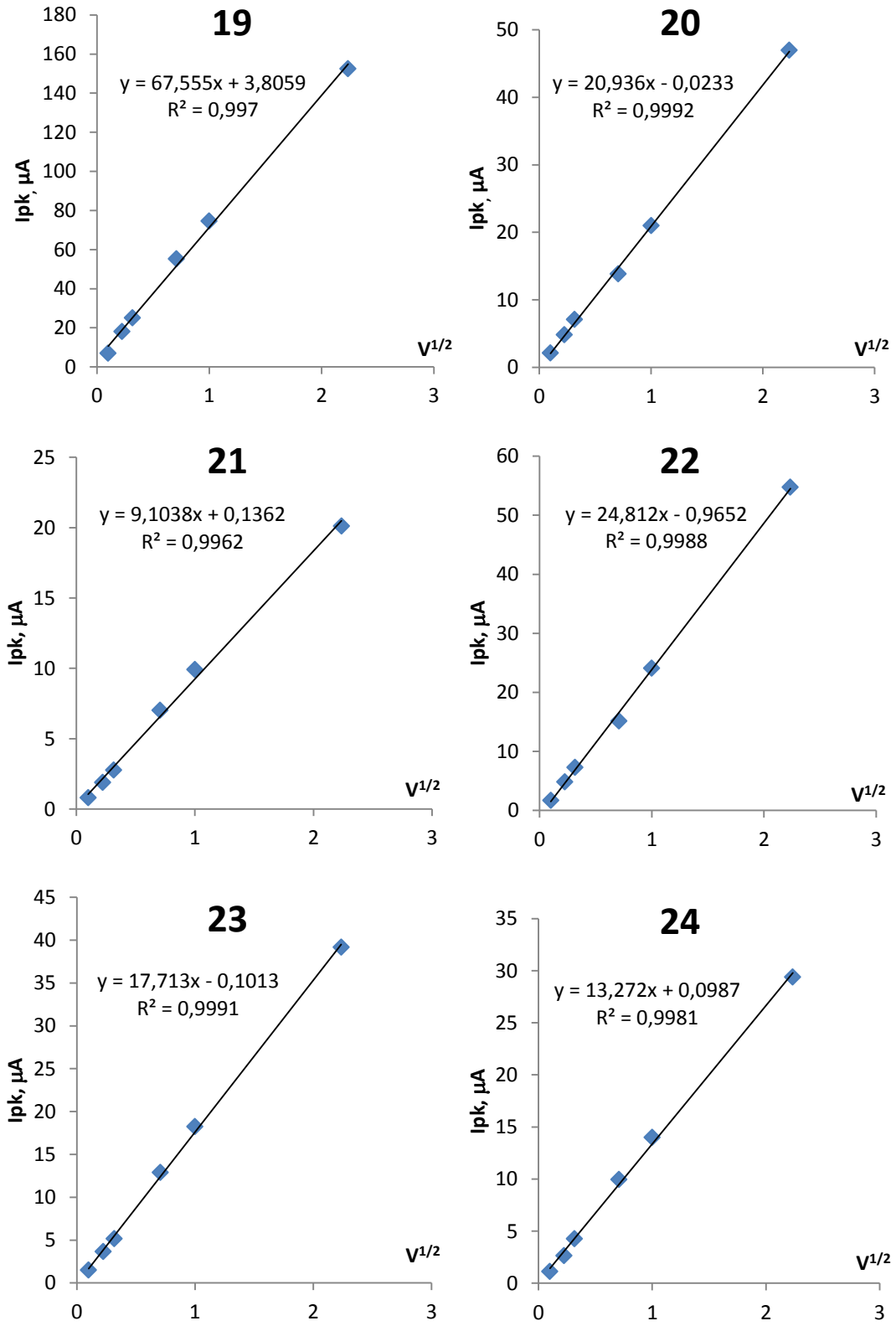
Şekil 4.37. 1, 2, 3, 4, 5 ve 6 nolu bileşiklerin DMSO'lu ortamda I_{p_k} - $V^{1/2}$ grafiği



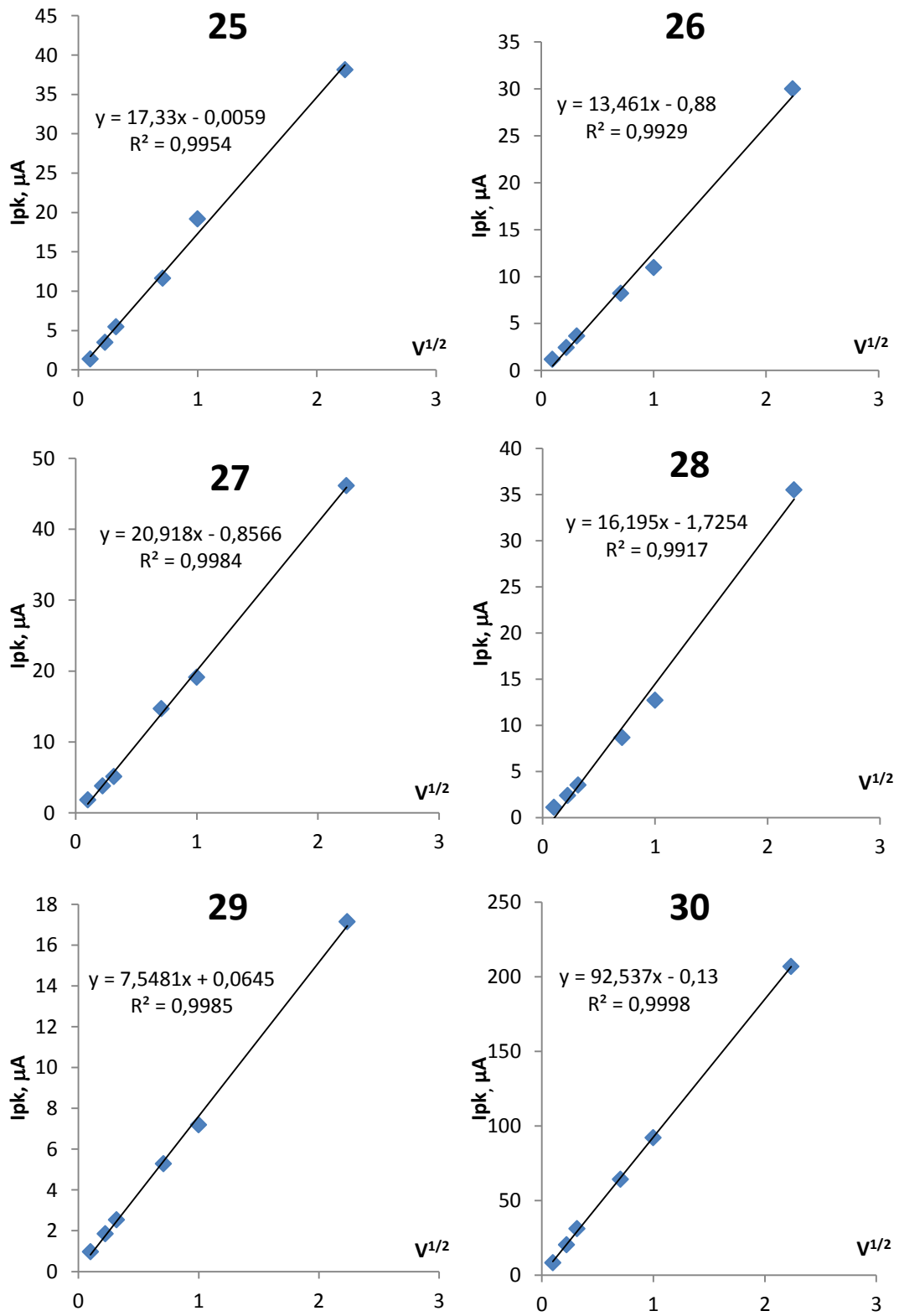
Şekil 4.38. 7, 8, 9, 10, 11 ve 12 nolu bileşiklerin DMSO'lu ortamda I_{p_k} - $V^{1/2}$ grafiği



Şekil 4.39. 13, 14, 15, 16, 17 ve 18 nolu bileşiklerin DMSO'lu ortamda I_{p_k} - $V^{1/2}$ grafiği



Şekil 4.40. 19, 20, 21, 22, 23 ve 24 nolu bileşiklerin DMSO'lu ortamda I_{p_k} - $V^{1/2}$ grafiği

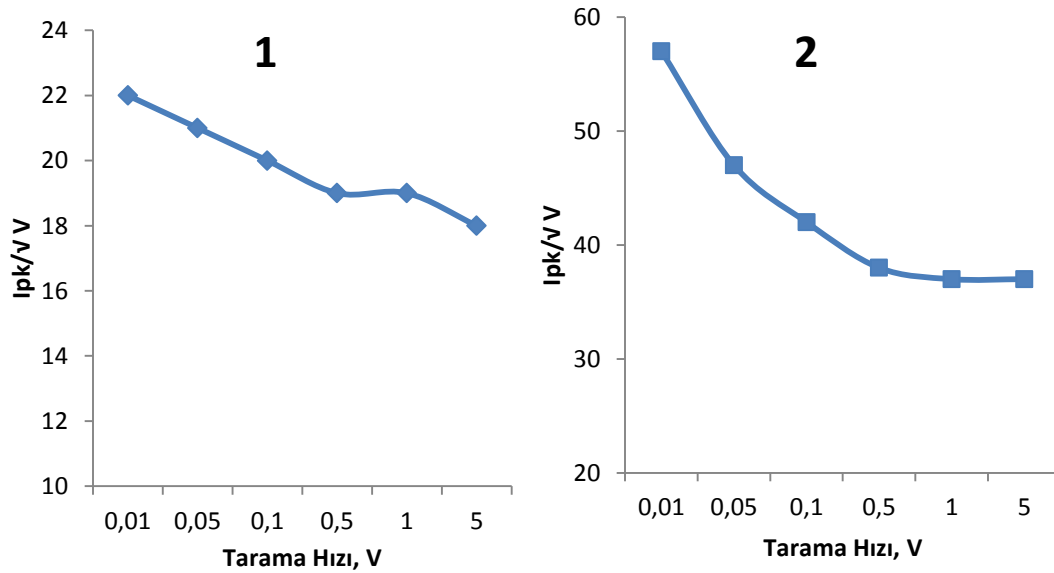


Şekil 4.41. 25, 26, 27, 28, 29 ve 30 nolu bileşiklerin DMSO'lu ortamda I_{p_k} - $V^{1/2}$ grafiği

Katodik pik akımının tarama hızının karekökü ile değişiminin lineer olması, incelenen bileşiklerin camı karbon elektrot yüzeyinde indirgenmesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir.

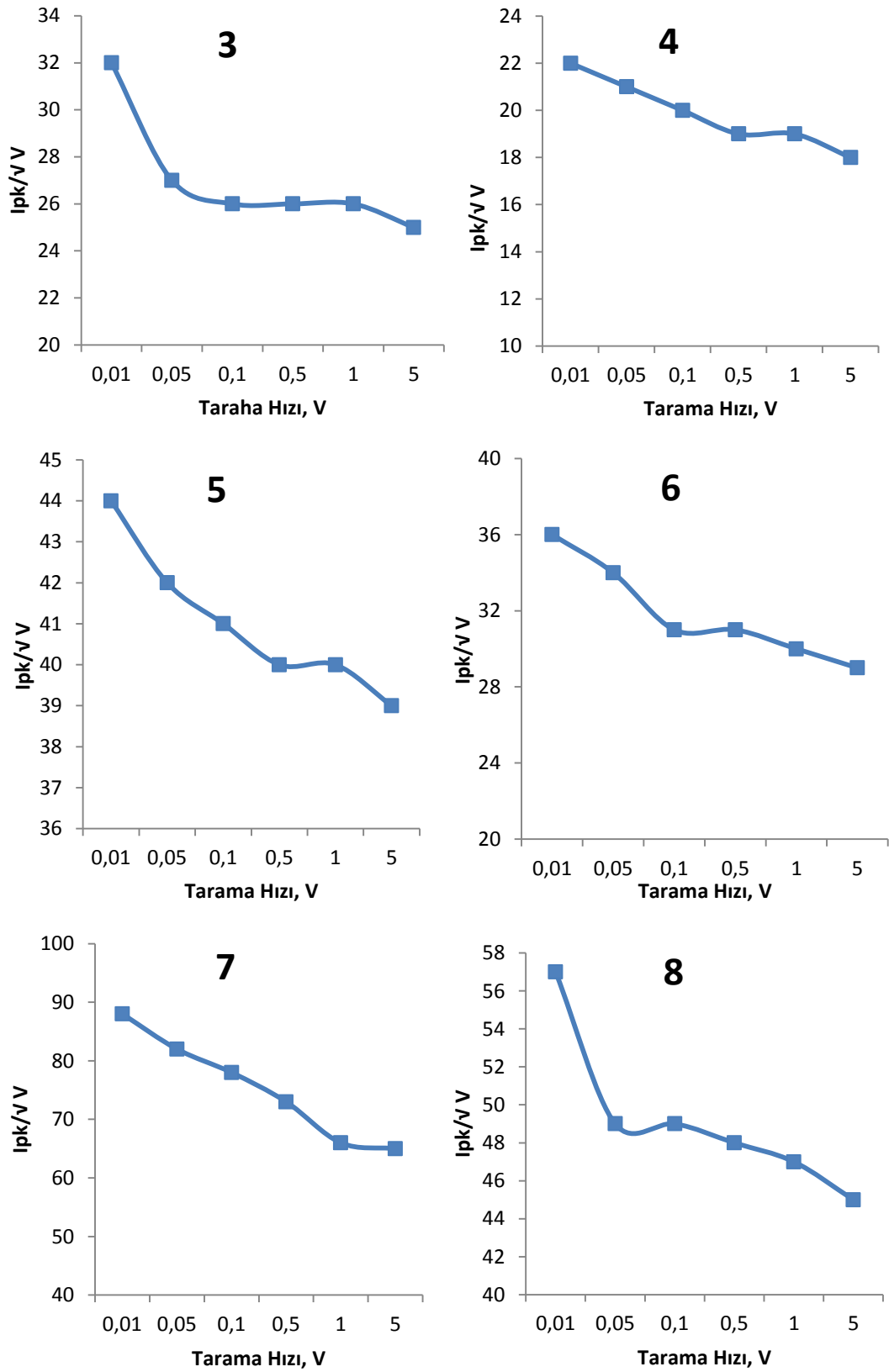
4.1.4. Bileşiklerin elektrokimyasal indirgenme mekanizmasının tayini

Elektrokimyasal indirgenme mekanizması, CV de, $i_{pk}/V^{1/2}$ değerinin tarama hızına(V) karşı çizilen grafiğinden tayin edilmektedir. Tarama hızındaki artışa karşı $i_{pk}/V^{1/2}$ grafiğinin eğimindeki azalma EC indirgenme (elektrokimyasal-kimyasal) mekanizmasının baskın olduğu anlamına gelir. Bileşikler için, akım fonksiyonun tarama hızı ile değişim grafikleri Şekil 4.42-Şekil 4.47’de verilmektedir.

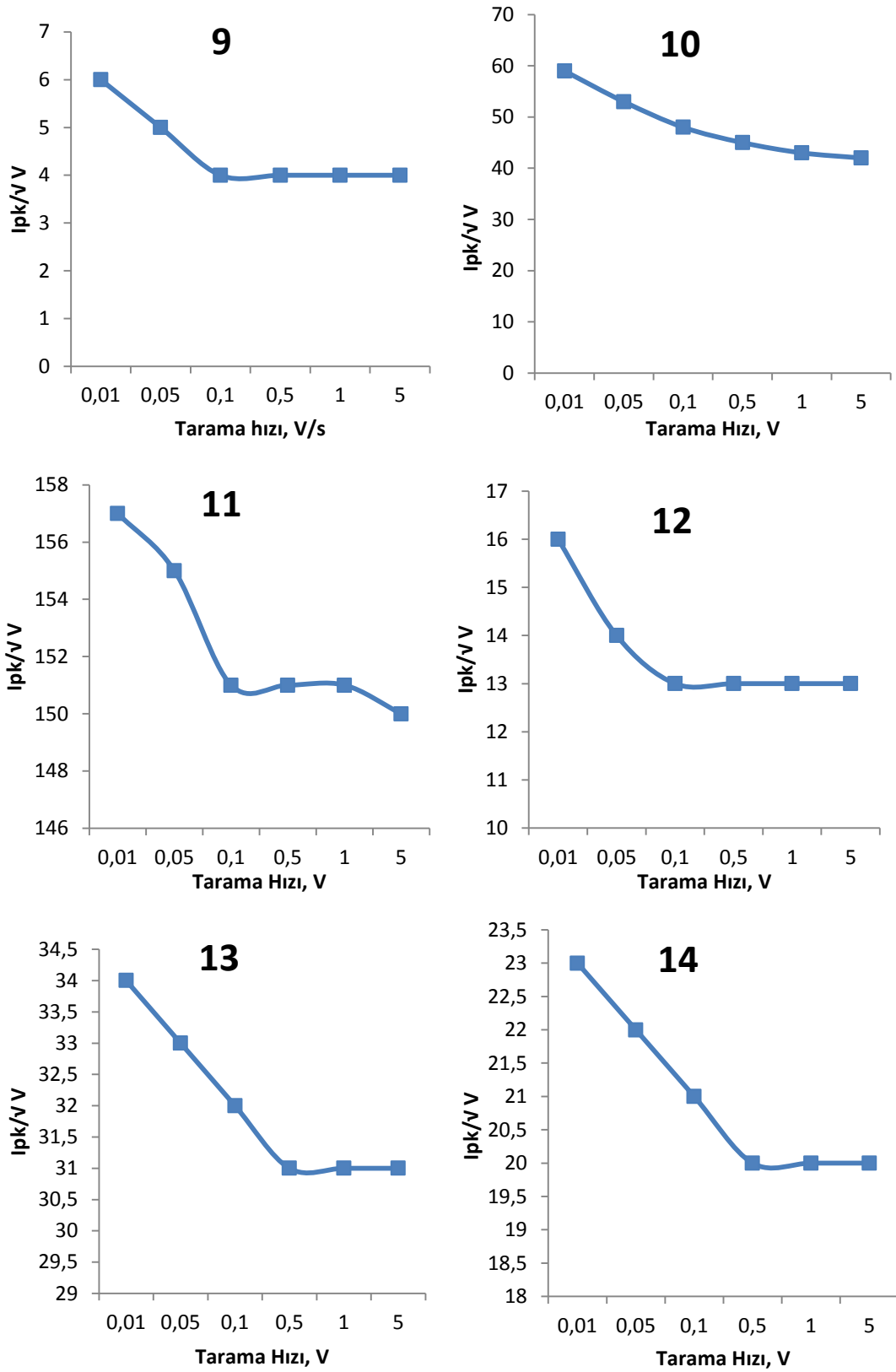


Şekil 4.42. 1 ve 2 nolu bileşiklerin DMSO’lu ortamda $i_{pk}/\sqrt{V}$ -V grafiği

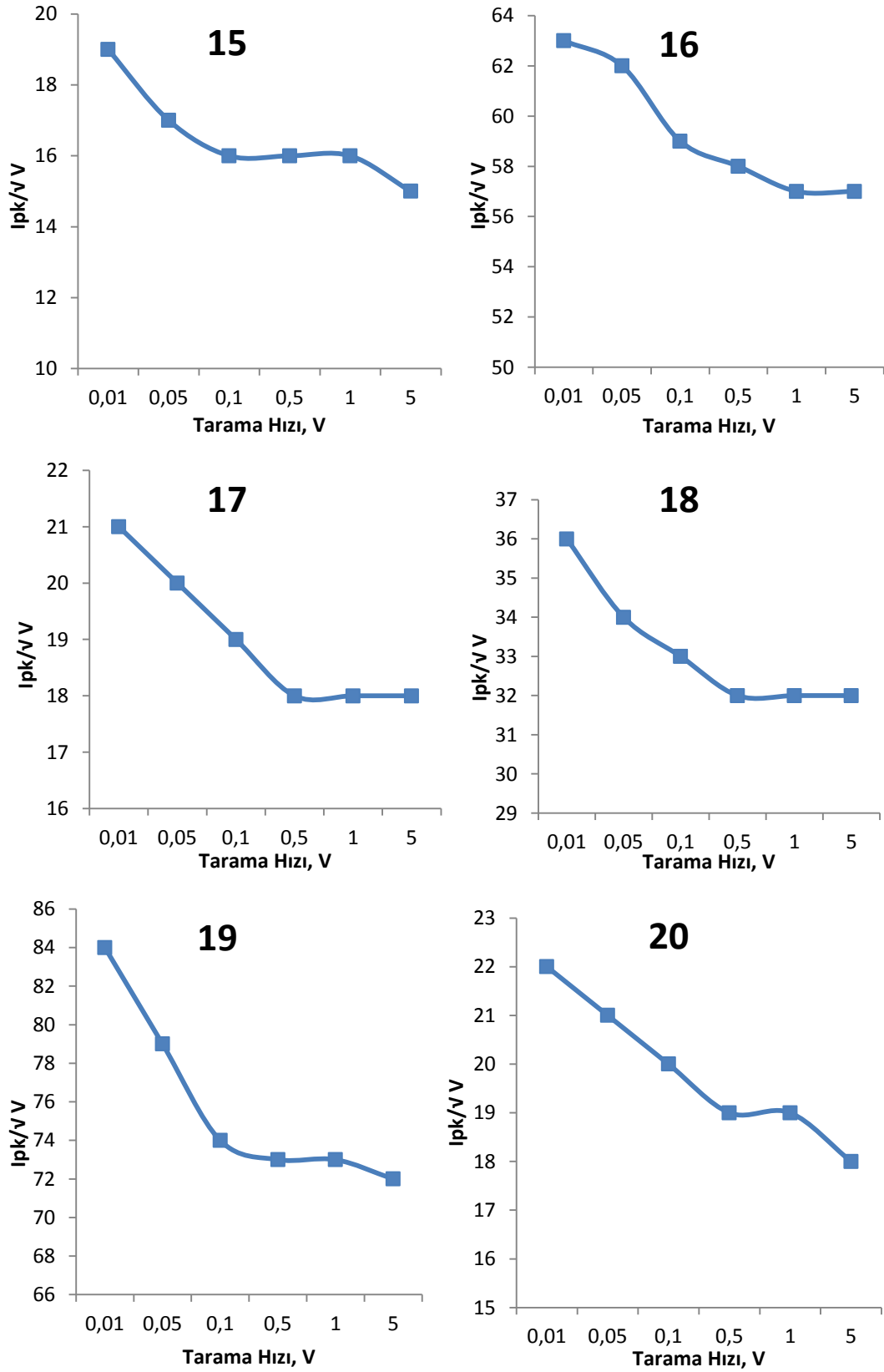
Tarama hızındaki artışa karşı $i_{pk}/\sqrt{v}$ grafiğinin eğiminde azalma, EC indirgenme (elektrokimyasal-kimyasal) mekanizmasının baskın olduğunu göstermektedir.



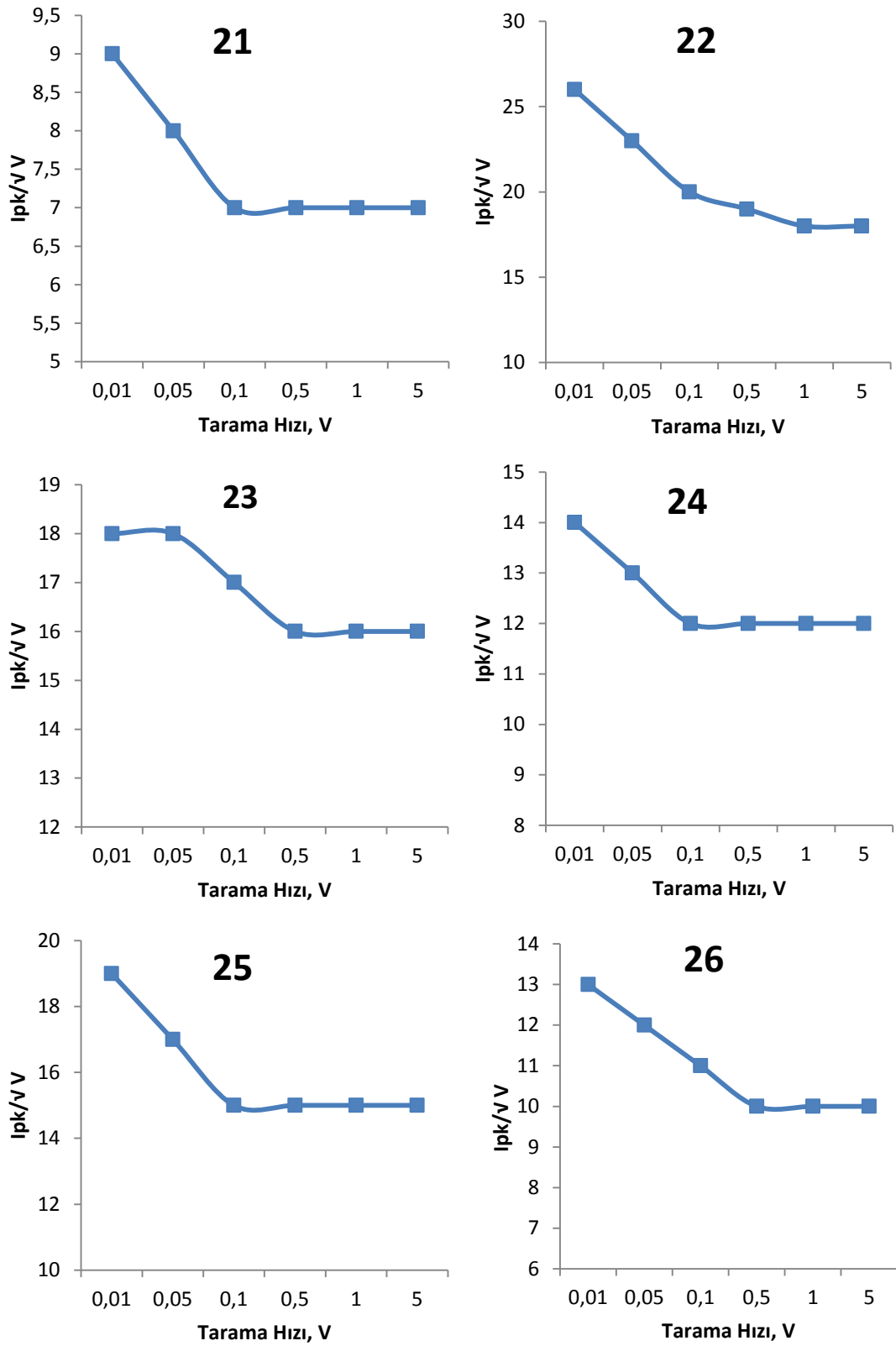
Şekil 4.43. 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 nolu bileşiklerin DMSO’lu ortamda $I_{pk}/\sqrt{V}$ -V grafiği



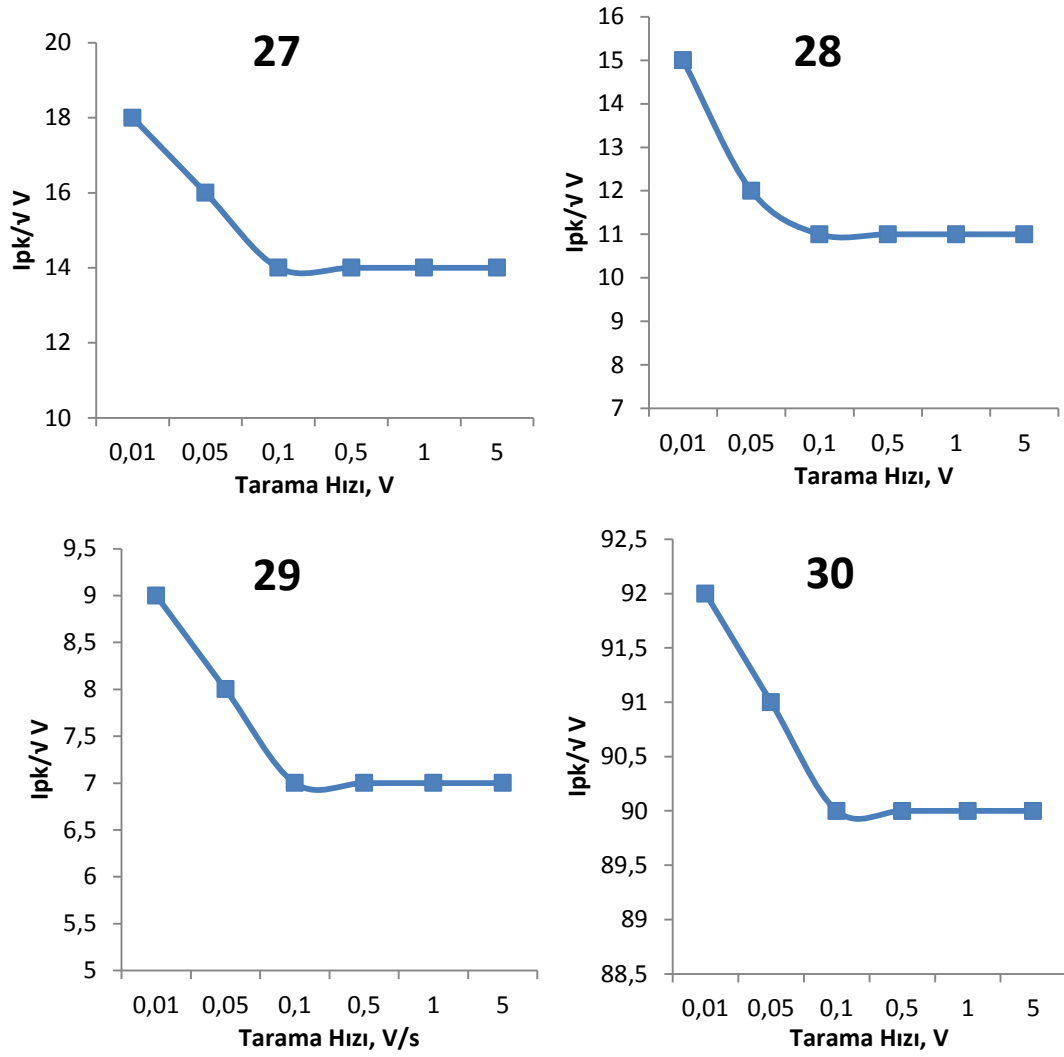
Şekil 4.44. 9, 10, 11, 12, 13 ve 14 nolu bileşiklerin DMSO’lu ortamda $I_{pk}/\sqrt{V}$ -V grafiği



Şekil 4.45. 15, 16, 17, 18, 19 ve 20 nolu bileşiklerin DMSO’lu ortamda $I_p/\sqrt{V-V}$ grafiği



Şekil 4.46. 21, 22, 23, 24, 25 ve 26 nolu bileşiklerin DMSO’lu ortamda $I_{pk}/\sqrt{V}$ -V grafiği



Şekil 4.47. 27, 28, 29 ve 30 nolu bileşiklerin DMSO’lu ortamda I_p/v -V grafiği

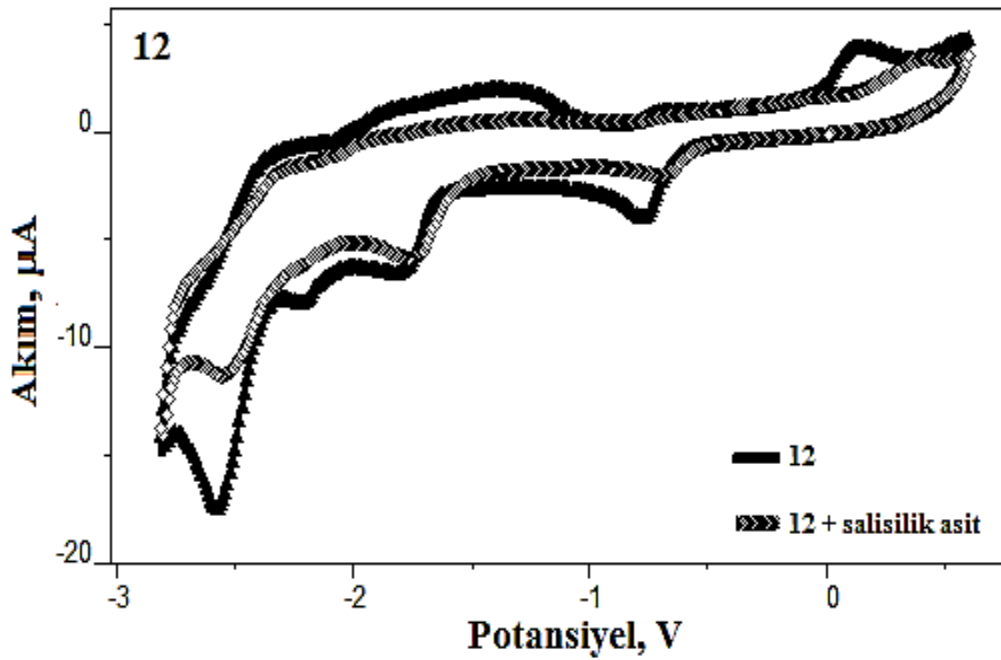
Bileşiklerin CV de tarama hızına karşı çizilen $I_p/v^{1/2}$ grafiklerine bakıldığında tarama hızındaki artışa karşı $I_p/v^{1/2}$ grafiğinin eğiminde azalma, EC indirgenme (elektrokimyasal-kimyasal) mekanizmasının baskın olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla bileşiklerin indirgenmesinde önce elektrokimyasal sonra kimyasal tepkime oluşmaktadır.

4.1.5. Bileşiklerin CV ile pKa tayini

Bileşiklerin DMSO daki ve sudaki çözeltisine pKa'sı bilinen salisilik eklenerek, CV'leri alınmış (Şekil 4.48) ve elde edilen pik değerlerindeki kaymalar ve aşağıdaki eşitlikler kullanılarak pKa değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5' de verilmektedir.

$$\Delta E^{o'} = E^{o'}_{\text{yeni}} - E^{o'}_{\text{orijinal}} = E^{o'}_2 - E^{o'}_{1/2} + 2,3 RT/2F(pK_a^b - pK_a^{\text{eklenen}})$$

$$E^{o'}_{\text{orijinal}} = E^{o'}_1, E^{o'}_{\text{yeni}} = E^{o'}_2$$



Şekil 4.48. $1,0 \times 10^{-3}$ M 12 nolu bileşiğin DMSO ortamında camı karbon yüzeyinde salisilik asit eklenmeden ve eklendikten sonra alınan CV voltamogramı. Tarama hızı; 0,01 V/s, Ag/AgNO₃(Ag⁺=0,01 M)'e karşı.

Çizelge 4.5. Bileşiklerin DMSO'lu ve sulu ortamda tayin edilen pKa değerleri

Bileşik	pKa (DMSO'lu ortam)	pKa (Sulu ortam)
1	6,42	4,48
2	6,48	5,01
3	6,25	4,75
4	8,58	6,72
5	8,51	6,48
6	6,96	5,04
7	6,61	4,88
8	7,67	5,47
9	8,61	7,54
10	10,2	7,55
11	7,81	6,40
12	6,05	4,69
13	4,95	3,88
14	8,45	6,12
15	5,86	4,01
16	6,70	4,86
17	7,14	5,45
18	6,88	4,90
19	7,75	5,66
20	6,72	5,33
21	6,96	5,27
22	6,95	4,84
23	8,66	6,74
24	7,85	5,84
25	6,63	4,36
26	8,71	6,84
27	8,19	6,04
28	8,48	6,28
29	8,29	6,32
30	6,71	4,71

Çalışılan bileşiklerin DMSO daki çözeltileri pH = 8,1-8,7, sudaki çözeltileri ise pH = 4,1-4,7 aralığındadır. Çizelge 4.5’de de görüleceği üzere çoğu bileşiğin pKa sı da bu aralıkta veya yakın değerlerdedir.

Çizelge 4.5 te bileşiklerin sulu ve DMSO’lu ortamda belirlenen pKa değerleri verilmektedir. Sulu ortamda sülfonamit (9 ve 10) bileşikleri hariç diğerleri asidik özellik (pKa~4-6) göstermektedir. Metil yerine fenil grubunun geçmesi sülfonamidin bazik özelliğini arttırmaktadır.

DMSO ($pK_{DMSO} = 37$) çözücüsü, asidik bileşikleri geniş bir aralıkta farklılaştırma imkanı sunar. Bu çözücünde bileşiklerin tamamı asidik özellik göstermektedir (pKa ~ 4-10). Sulu ortamda bazik çözelti oluşturan sülfonamitler, sudan daha bazik olan DMSO çözeltisinde zayıf asit gibi davranmaktadır. Genel olarak sülfonil hidrazonlar (1-8), sülfonamitlerden daha asidik özellik göstermekte, naftil grubu içeren hidrazonlar(6-8) ise salisil grubu (1-5) içeren hidrazonlardan daha az asidik özellik sergilemektedir.

Sulu ortamda bazik özellik gösteren sülfonamitin (9) Cr(III), Co(II) ve Ni(II) kompleksleri zayıf asidik özellik göstermekte, yani kompleks oluşumu asidik karakter arttırmaktadır. Bu durum 16 no lu ligand ve onun Zn(II) kompleksinde (30) de görülmüş ve kompleks oluşumu ile asidik karakter artmıştır. Buna karşılık sülfonil hidrazonların Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinde ise tam tersi bir durum gözlenmiş, kompleks oluşumu ile asidik karakter hafifçe azalmıştır.

4.2. Sulu Ortamda Yapılan Çalışmalar

Karbonik anhidraz inhibitör aktivitesi gösteren bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri sulu ortamda da incelenmiştir.

4.2.1. Bileşiklerin yükseltgenme indirgenme potansiyellerinin belirlenmesi

Bileşiklerin yükseltgenme/indirgenme potansiyelleri dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametri tekniği ile tayin edilmiştir. Bileşiklerin indirgenme potansiyelleri farklı hızlarda belirlenmiş, sonra $\log I_p$ değerleri, $\log V$ 'ye karşı grafiğe alınarak bileşiklerin elektrokimyasal davranışlarının difüzyon veya adsorpsiyon kontrolü oluşuna karar verilmiştir. Bileşiklerin CV'leri Şekil 4.49 - Şekil 4.56'de, katodik pik potansiyelleri Çizelge 4.6'da, anodik pik potansiyelleri ise Çizelge 4.7'de verilmektedir.

Çizelge 4.6. Bileşiklerin katodik pik potansiyelleri

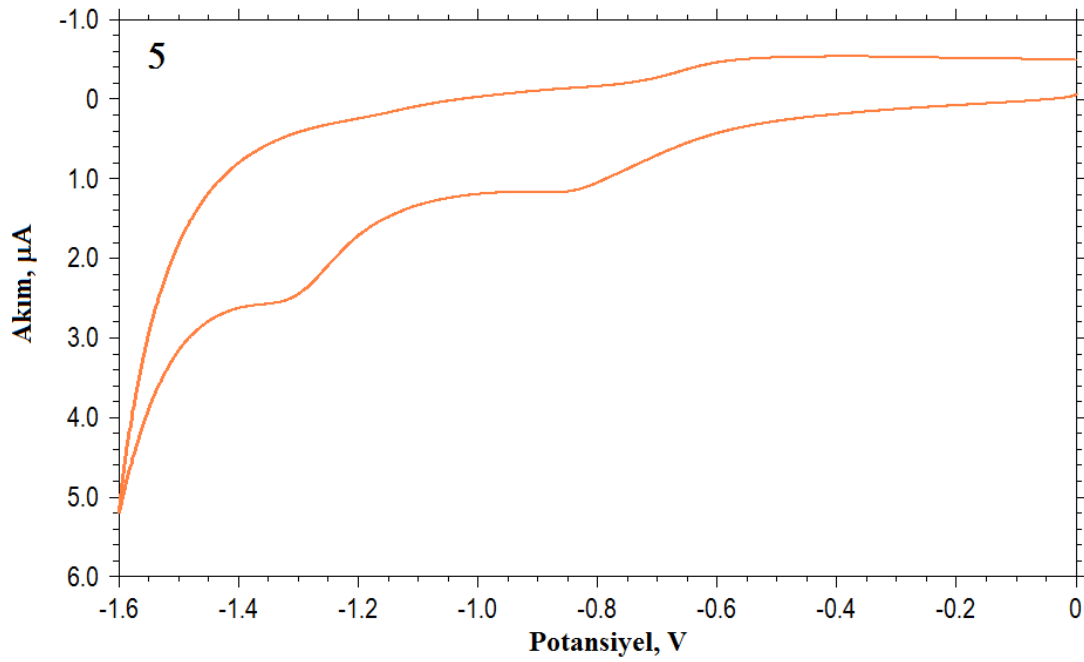
Bileşikler	0.01 V/s	0.05 V/s	0.1 V/s	0.5 V/s	1 V/s	5 V/s
	E_{pk}, V	E_{pk}, V	E_{pk}, V	E_{pk}, V	E_{pk}, V	E_{pk}, V
5	-0,85	-0,88	-0,91	-0,96	-0,96	-0,97
	-1,32	-1,33	-1,33	-1,33	-1,33	-1,33
12	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30	-0,30
	-0,67	-0,81	-0,93	-1,01	-1,14	-1,18
	g	-1,19	-1,20	-1,22	-1,26	-1,27
15	-0,89	-0,95	-1,04	-1,15	-1,18	-1,19
17	-0,78	-0,90	-0,91	-1,06	-1,10	-1,14
	-1,14	g	-1,24	-1,31	-1,32	-1,33
19	-0,68	g	g	g	g	g
	-0,83	-0,92	-0,94	-0,95	-0,95	-0,96
	-1,38	g	g	g	-1,47	g
25	-0,67	-0,75	-1,05	-1,10	-1,14	-1,16
26	-0,94	-0,99	-1,13	-1,15	-1,20	-1,21
	-1,42	-1,47	-1,49	g	g	g
30	-0,78	-0,85	-0,90	-0,95	-0,85	-0,86
	-1,39	g	g	g	g	-1,55
	-1,58	-1,68	-1,70	-1,75	-1,80	g

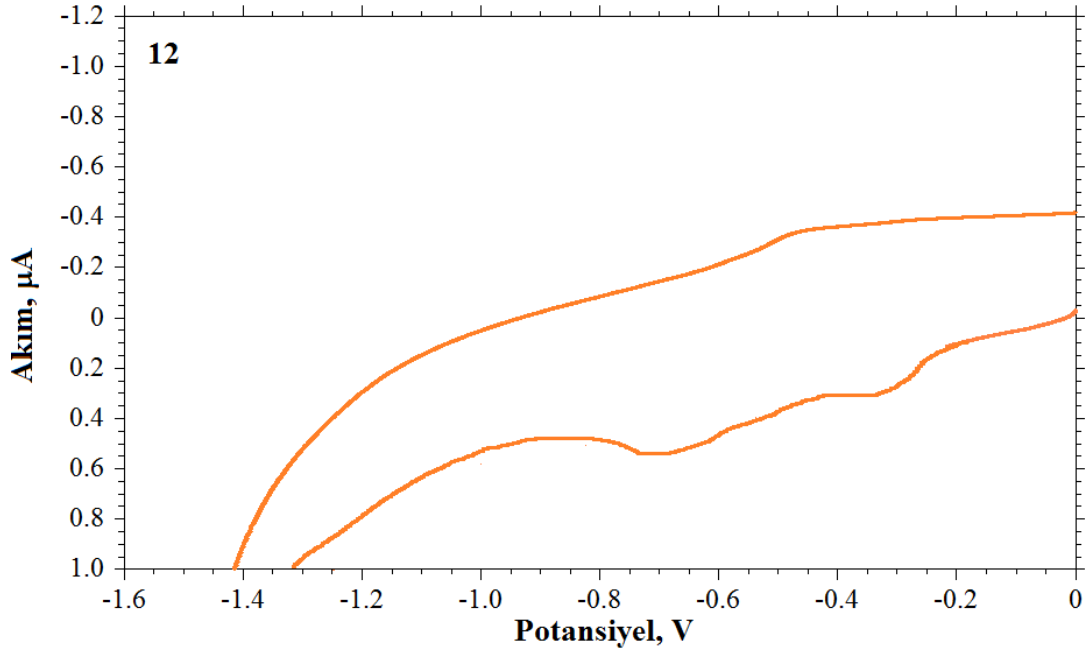
g: gözlenmedi

Çizelge 4.7. Bileşiklerin anodik pik potansiyelleri

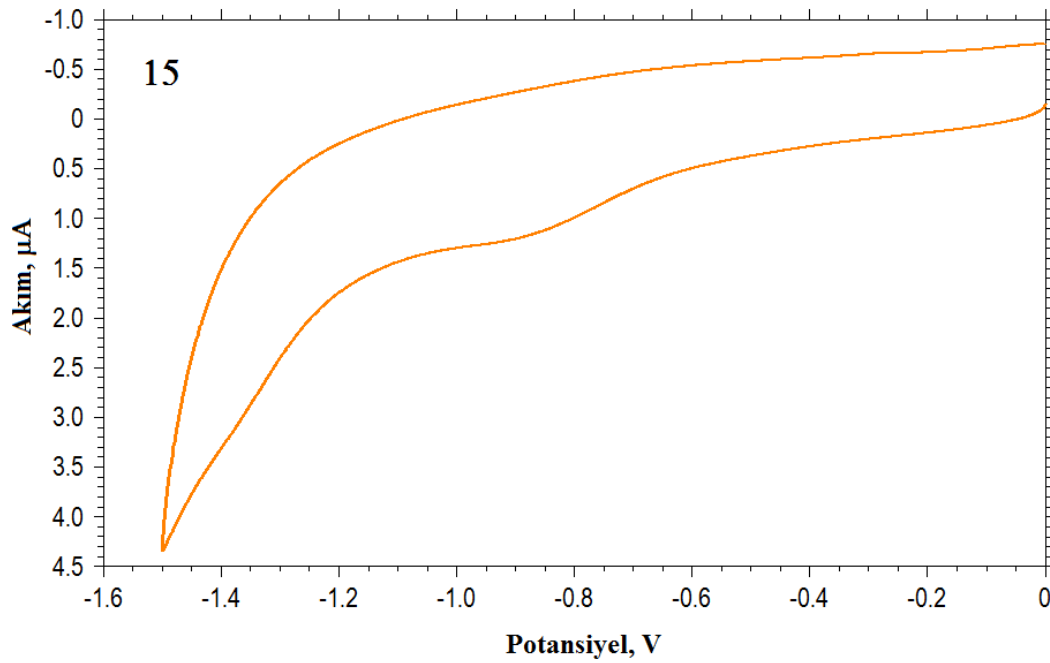
Bileşikler	0,01 V/s	0,05 V/s	0,1 V/s	0,5 V/s	1 V/s	5 V/s
	E_{pa} , V	E_{pa} , V	E_{pa} , V	E_{pa} , V	E_{pa} , V	E_{pa} , V
5	-0,55	-0,47	-0,42	g	g	g
12	-0,46	g	g	g	g	g
15	g	g	g	g	g	g
17	-0,21	g	g	g	g	g
19	-0,26	-0,26	-0,25	g	g	g
25	-0,45	-0,46	-0,46	g	g	g
26	g	g	g	g	g	g
30	-1,10	-1,09	-1,08	-1,08	-1,02	-0,95

g: gözlenmedi

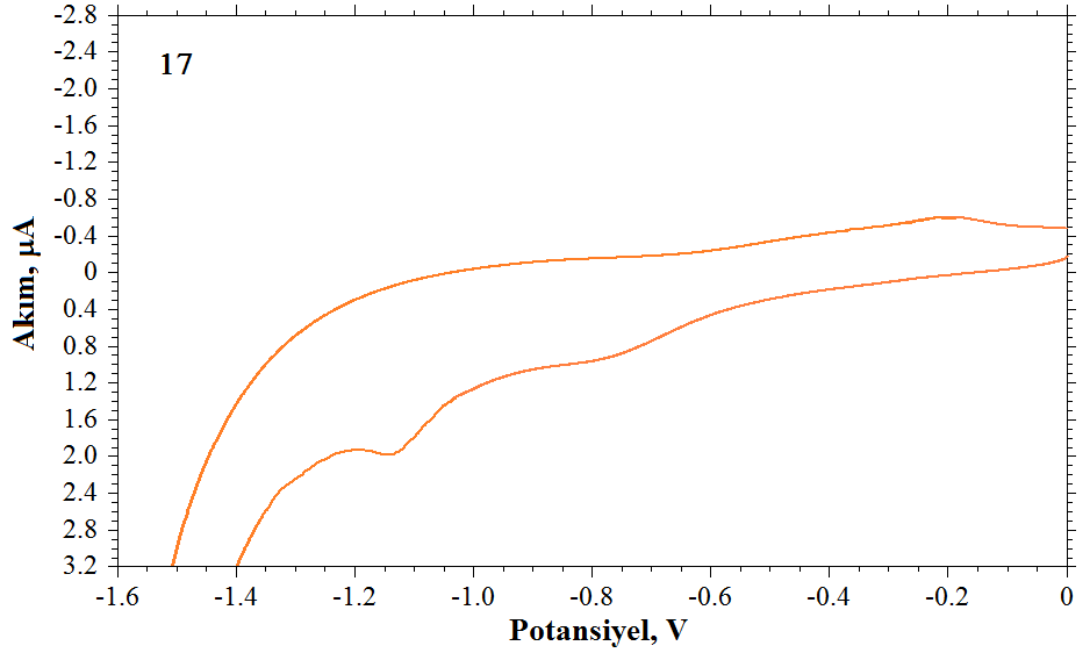
Şekil 4.49. $1,0 \times 10^{-3}$ M 5 no'lu bileşiğin 0,1 M KCl destek elektroliti içeren sulu ortamda camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ (Ag⁺=0,01 M)'e karşı.



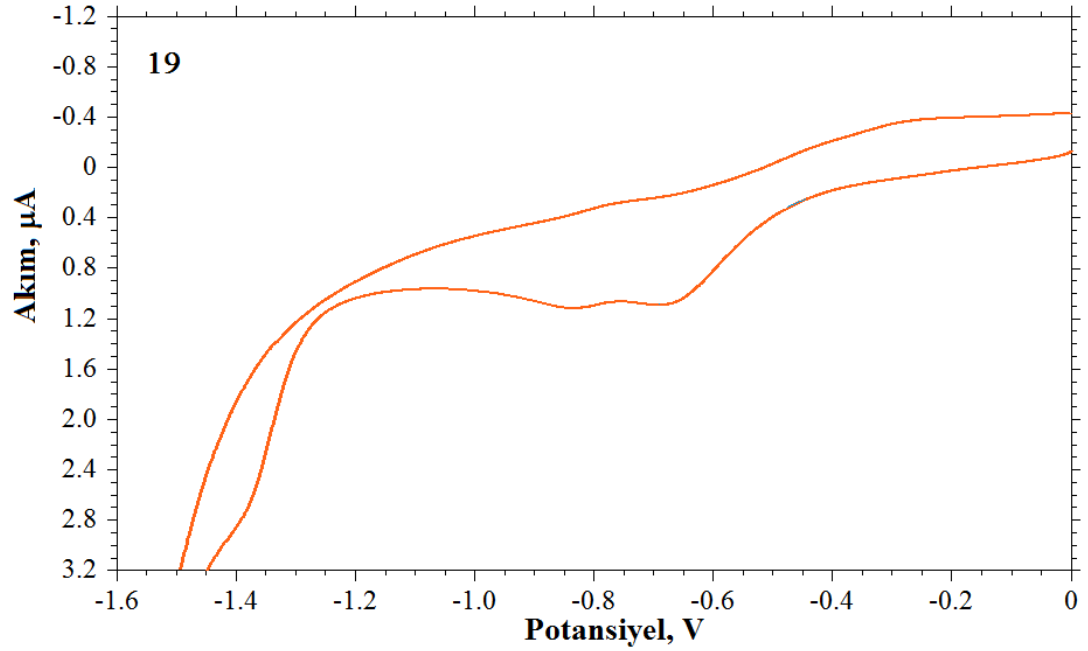
Şekil 4.50. $1,0 \times 10^{-3}$ M 12 no'lu bileşiğin 0,1 M KCl destek elektroliti içeren sulu ortamda camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ (Ag⁺=0,01 M)'e karşı.



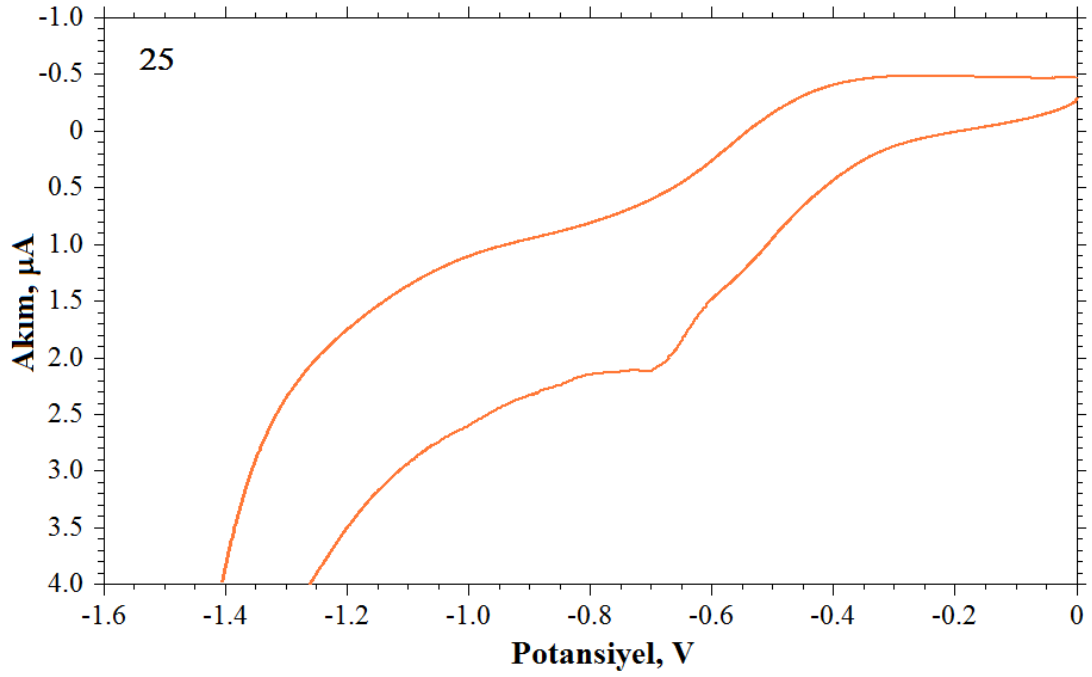
Şekil 4.51. $1,0 \times 10^{-3}$ M 15 no'lu bileşiğin 0,1 M KCl destek elektroliti içeren sulu ortamda camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ (Ag⁺=0,01 M)'e karşı.



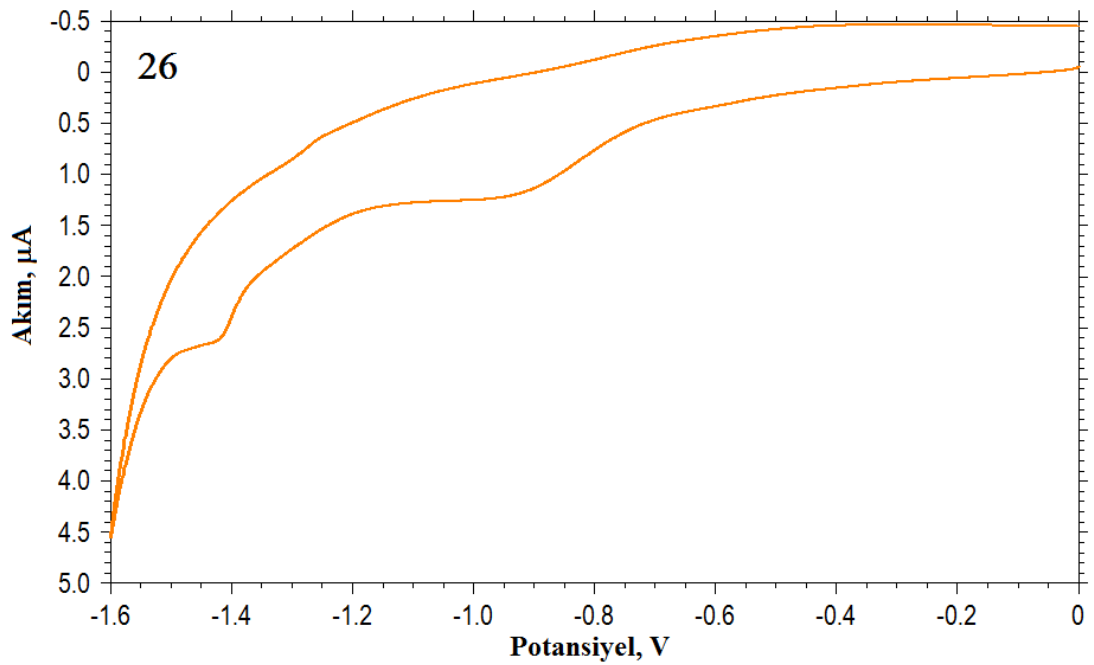
Şekil 4.52. $1,0 \times 10^{-3}$ M 17 no'lu bileşiğin 0,1 M KCl destek elektroliti içeren sulu ortamda camısı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ (Ag⁺=0,01 M)'e karşı.



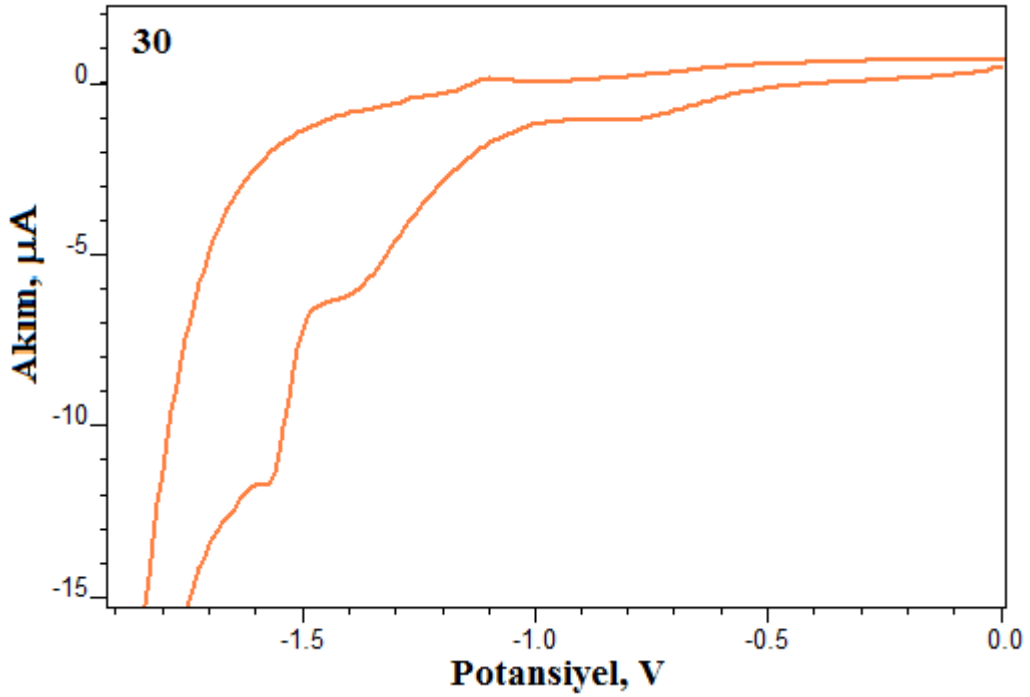
Şekil 4.53. $1,0 \times 10^{-3}$ M 19 no'lu bileşiğin 0,1 M KCl destek elektroliti içeren sulu ortamda camısı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ (Ag⁺=0,01 M)'e karşı.



Şekil 4.54. $1,0 \times 10^{-3}$ M 25 no'lu bileşiğin 0,1 M KCl destek elektroliti içeren sulu ortamda camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ ($\text{Ag}^+ = 0,01$ M)'e karşı.



Şekil 4.55. $1,0 \times 10^{-3}$ M 26 no'lu bileşiğin 0,1 M KCl destek elektroliti içeren sulu ortamda camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ ($\text{Ag}^+ = 0,01$ M)'e karşı.



Şekil 4.56. $1,0 \times 10^{-3}$ M 30 no'lu bileşiğin 0,1 M KCl destek elektroliti içeren sulu ortamda camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı. Tarama hızı; 10 mV/s, Ag/AgNO₃ ($Ag^+ = 0,01$ M)'e karşı.

4.2.2. Bileşiklerin transfer edilen elektron sayıları, difüzyon katsayılarının tayini ve standart heterojen hız sabitleri

Bileşiklerin yükseltgenme veya indirgenmeleri esnasında transfer edilen elektron sayıları ve difüzyon katsayıları kronoamperometrik Cottrell eğimi ve ultra-mikro elektrot yardımıyla belirlenmiştir. Bileşikler için, elektrot yüzeyinde meydana gelen heterojen reaksiyonlarda aktarılan elektron sayısı ve heterojen hız sabitleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8'de verilmektedir.

Çizelge 4.8. Bileşiklerin sulu ortamda Cotrell eğimleri, difüzyon katsayıları, aktarılan elektron sayıları ve standart heterojen hız sabitleri

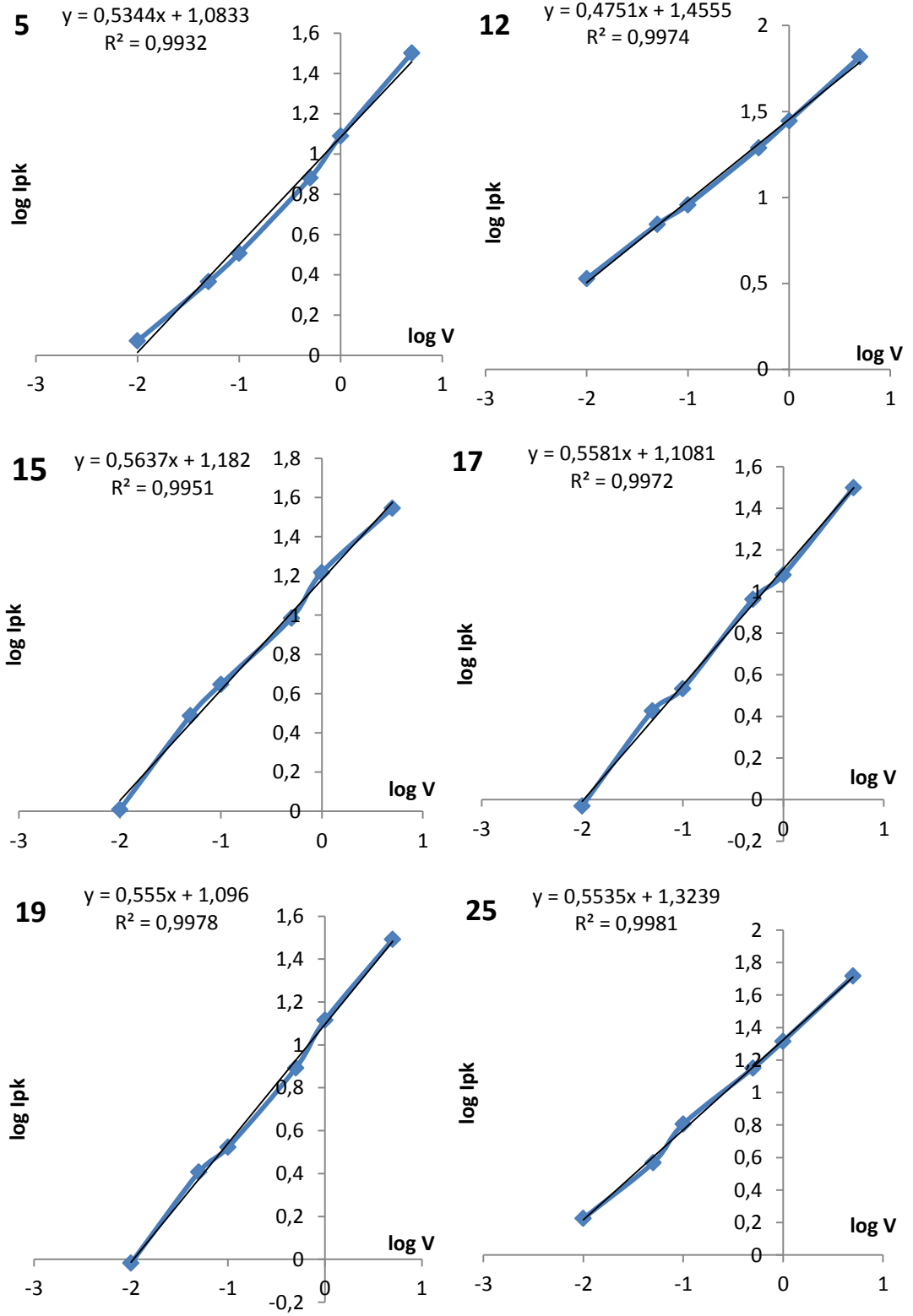
Bileşik	E_{pk} , V (0.01 V/s)	Cotrell Eğimi (S) x 10^6	Difüzyon Katsayısı (D. cm^2/s)x 10^7	UME Sınır Akımı, (i. A) x 10^{10}	Aktarılan Elektron Sayısı (n)	Standart Heterojen Hız Sabiti *ks(cm/s)
5	-0,85	2,29 ± 0,03	7,84 ± 0,04	3,20 ± 0,01	1,92 ± 0,04	5,23 x 10^{-6}
12	-0,67	2,36 ± 0,02	8,63 ± 0,02	3,46 ± 0,03	1,89 ± 0,02	4,31 x 10^{-6}
15	-0,89	2,34 ± 0,04	0,85 ± 0,002	341 ± 8,10	1,88 ± 0,03	5,69 x 10^{-7}
17	-0,78	1,77 ± 0,02	3,79 ± 0,02	1,72 ± 0,04	2,15 ± 0,02	2,47 x 10^{-6}
19	-0,83	2,66 ± 0,02	8,58 ± 0,01	3,89 ± 0,01	2,13 ± 0,01	5,79 x 10^{-6}
25	-0,67	2,31 ± 0,02	9,11 ± 0,03	3,48 ± 0,02	1,80 ± 0,01	7,73 x 10^{-6}
26	-0,94	2,67 ± 0,03	9,74 ± 0,04	4,16 ± 0,02	2,01 ± 0,03	5,79 x 10^{-6}
30	-0,78	3,50 ± 0,05	1,74 ± 0,02	7,28 ± 0,01	1,97 ± 0,02	7,23 x 10^{-6}

Sonuçlar 3 deneyin ortalaması ve standart sapması hesaplanarak verilmiştir.

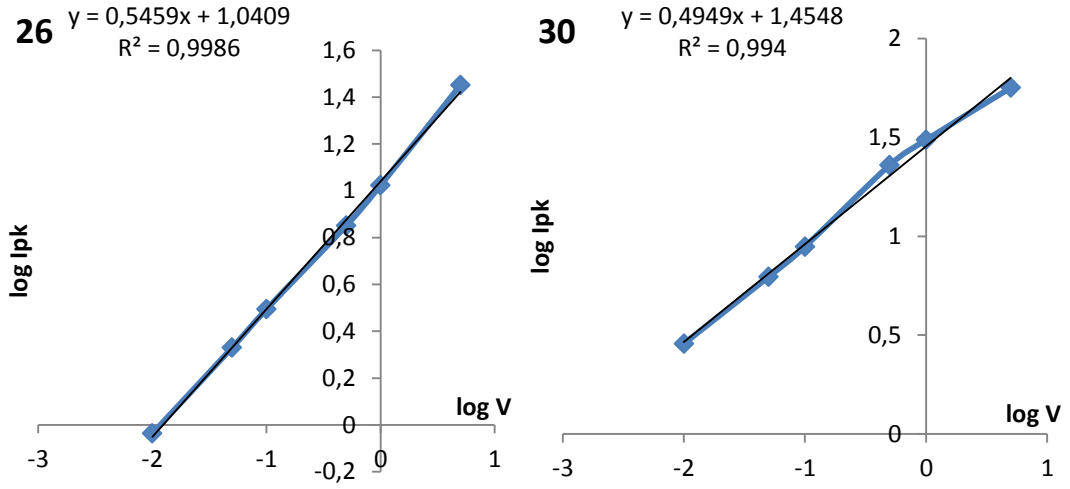
*Sonuçlar tek ölçümden elde edilmiştir.

4.2.3. Bileşiklerin elektrokimyasal davranışının tayini

Bileşiklerin elektrokimyasal davranışlarının difüzyon kontrollü veya adsorpsiyon kontrolü olduğunu belirlemek için $\log I_p$ değerleri, $\log v$ 'ye karşı grafiğe geçirilir. Elde edilen grafikte, ürün veya analit, elektrot yüzeyine adsorbe oluyorsa, CV'de pik akımı tarama hızının karekökü ile $\log v$ değeri orantılı olarak değişmez ve $\log I_p$ 'nin $\log v$ ile değişiminin eğimi 0,5'den farklı olur. Ayrıca katodik pik akımının, tarama hızının karekökü ile değişiminin lineer olması da ürün veya analitin elektrot yüzeyine adsorbe olmadığına bir kanıttır. Şekil 4.57 - Şekil 4.60'da görüldüğü gibi, bileşiklerin elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal davranışının difüzyon kontrollü olduğu anlaşılmaktadır. Bu verilere dayanarak, işlemlerde difüzyona dayalı olarak çıkartılmış eşitlikler kullanılmıştır [31,33,66].

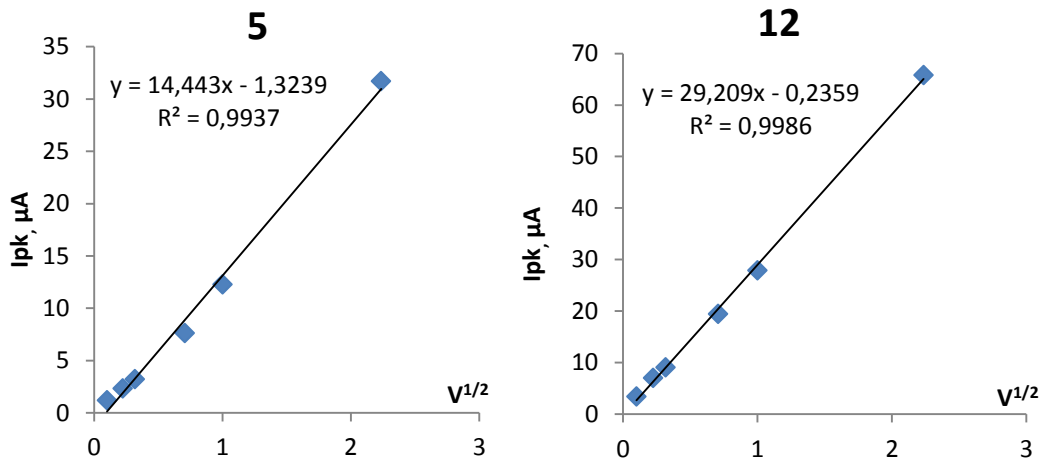


Şekil 4.57. 5, 12, 15, 17, 19 ve 25 nolu bileşiklerin sulu ortamda log I_{p_k} -log V grafiği



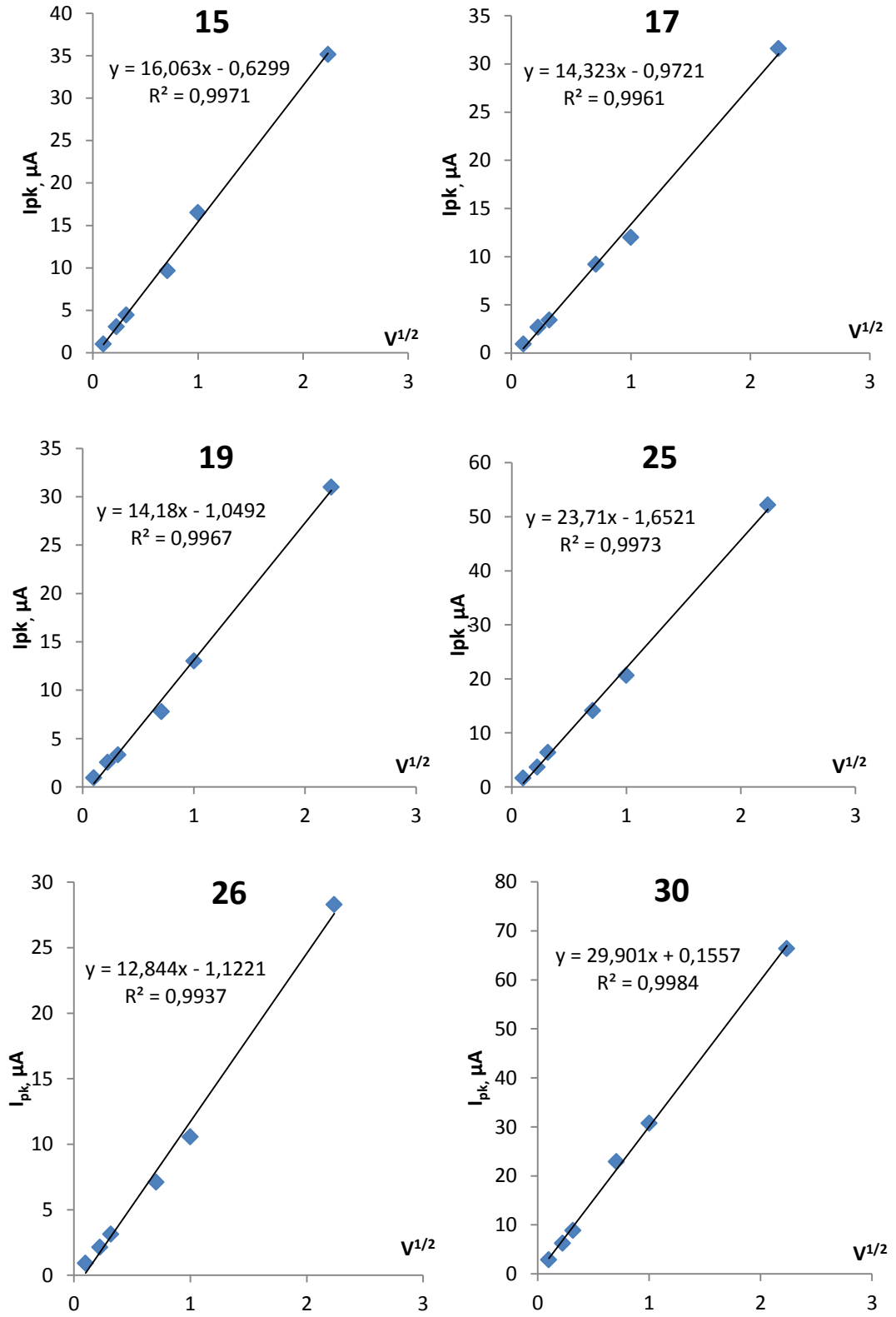
Şekil 4.58. 26 ve 30 nolu bileşiklerin sulu ortamda $\log I_{p_k}$ - $\log v$ grafiği

Grafiğe ait eğim değerinin 0,5 olması, bileşiklerin sulu ortamda camısı karbon elektrot yüzeyinde indirgenmesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.59. 5 ve 12 nolu bileşiklerin sulu ortamda I_{p_k} - $V^{1/2}$ grafiği

Katodik pik akımının tarama hızının karekökü ile değişiminin lineer olması, 5 ve 12 nolu bileşiklerin camısı karbon elektrot yüzeyinde indirgenmesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

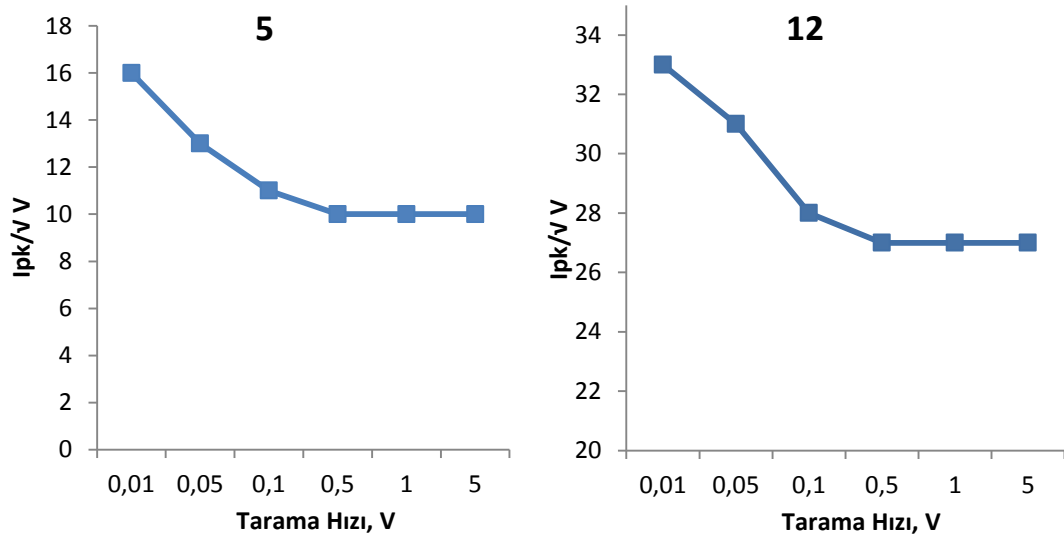


Şekil 4.60. 15, 17, 19, 25, 26 ve 30 no'lu bileşiklerin sulu ortamda I_{p_k} - $V^{1/2}$ grafiği

Katodik pik akımının tarama hızının karekökü ile değişiminin lineer olması, bileşiklerin sulu ortamda camı karbon elektrot yüzeyinde indirgenmesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

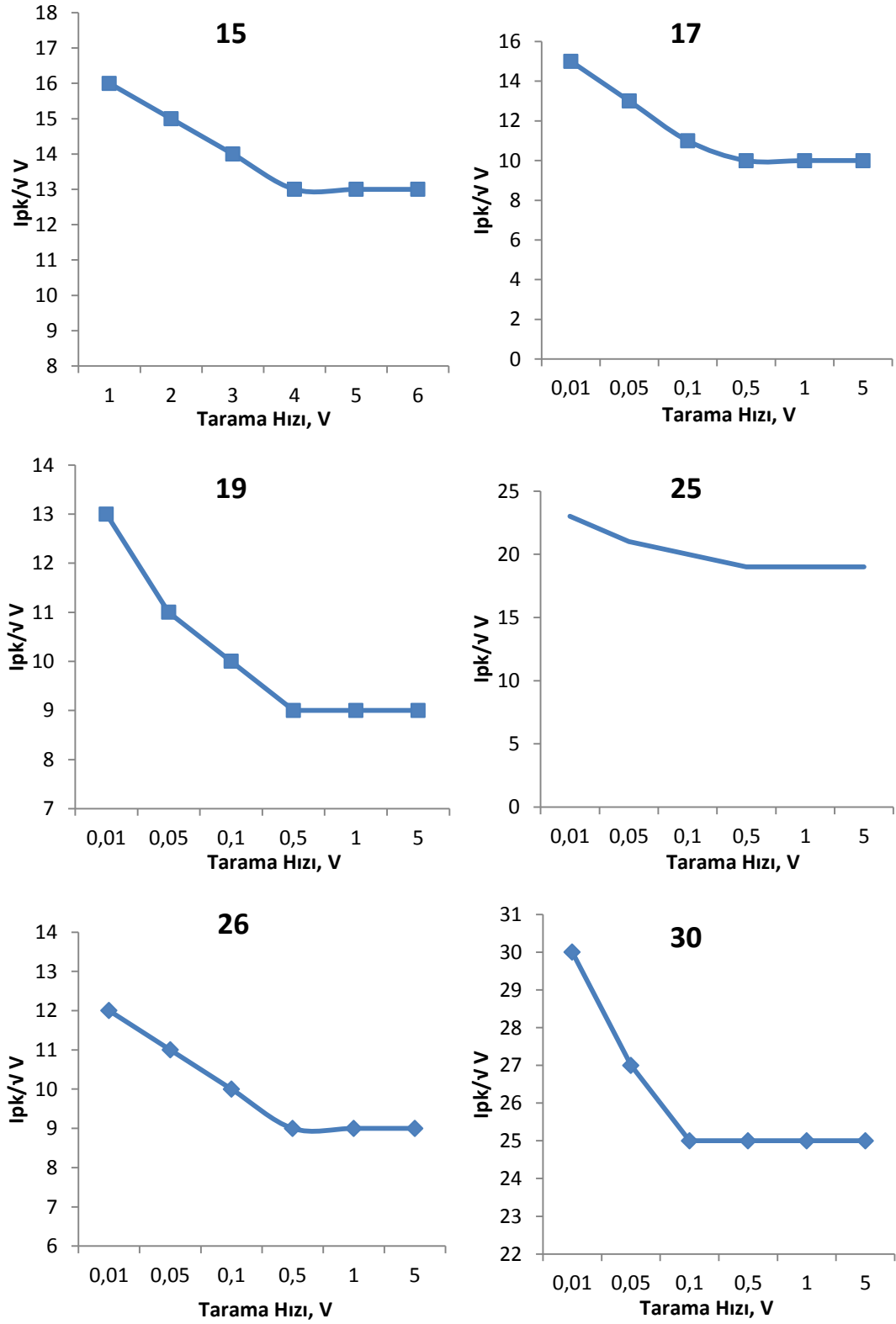
4.2.4. Bileşiklerin elektrokimyasal indirgenme mekanizmasının tayini

Elektrokimyasal indirgenme mekanizması, CV de, $i_{pk}/V^{1/2}$ değerinin tarama hızına(V) karşı çizilen grafiğinden tayin edilmektedir. Tarama hızındaki artışa karşı $i_{pk}/v^{1/2}$ grafiğinin eğimindeki azalma EC indirgenme (elektrokimyasal-kimyasal) mekanizmasının baskın olduğu anlamına gelir. Bileşikler için, akım fonksiyonun tarama hızı ile değişim grafikleri Şekil 4.61 - Şekil 4.62’de verilmektedir.



Şekil 4.61. 5 ve 12 nolu bileşiklerin sulu ortamda $i_{pk}/\sqrt{V}$ -V grafiği

5 ve 12 nolu bileşiklerin CV de tarama hızına karşı çizilen $i_{pk}/v^{1/2}$ grafiğine bakıldığında tarama hızındaki artışa karşı $i_{pk}/v^{1/2}$ grafiğinin eğiminde azalma, EC indirgenme (elektrokimyasal-kimyasal) mekanizmasının baskın olduğunu göstermektedir



Şekil 4.62. 15, 17, 19, 25, 26 ve 30 nolu bileşiğin sulu ortamda $I_{p_k}/\sqrt{V}$ -V grafiği

Bileşiklerin CV de tarama hızına karşı çizilen $I_{p_k}/V^{1/2}$ grafiklerine bakıldığında tarama hızındaki artışa karşı $I_{p_k}/V^{1/2}$ grafiğinin eğiminde azalma, EC indirgenme (elektrokimyasal-kimyasal) mekanizmasının baskın olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla bileşiklerin indirgenmesinde önce elektrokimyasal sonra kimyasal tepkime oluşmaktadır. Elektron transferinden sonra suyun etkisi ile bağ kırılması olabilir. Görülen C'nin bu hidroliz reaksiyonuna ait olduğu düşünülmektedir.

4.3. Bileşiklerin Fotosentetik ve CA İnhibitör Etkilerinin İncelenmesi

Tübitak projesi (108T-317) kapsamında projenin Rus ortakları tarafından yapılan fotosentetik inhibisyon ve karbonik anhidraz inhibisyonu deneylerinden elde edilen sonuçlar aşağıda değerlendirilmiştir.

Bileşiklerin doymuş çözeltilerinin (~ 10 mM) fotokimyasal aktiviteleri, XE-PAM Florometresi ile PS-II deki klorofillerin floresans değişim miktarının ölçülmesiyle belirlenmiştir. Bunun için numunelere bileşikler ilave edildikten sonra PS-II klorofil floresans verimindeki (ΔF) değişim tayin edilmiştir. Kontrol çözeltisine nazaran ΔF değerinin baskılanması (F_v/F_0) oranı ile ifade edilir. Buradaki floresans verimindeki değişim (ΔF) aerobik koşullarda primer elektron akseptörün plastokinon QA, fotoindirgenmesine karşılık gelmektedir. Bu indirgenmeye ait indirgenme potansiyeli $-0,13$ V civarındadır [68]. Başka bir çalışmada ise $pH = 8$ de ışık etkisi olmadan $-0,440$ V da indirgendiği belirtilmektedir [69]. Kullanılan bileşiklerin bu indirgenme potansiyeline yakın indirgenme potansiyellerine sahip olduğu Çizelge 4.1'den görülmektedir. İnhibisyonun plastokinonun yerine, dışarıdan ilave edilen bileşiklerin indirgenmesiyle olduğu düşünülmektedir.

Fotokimyasal aktivitelerin % azalma miktarları, diğer bir deyişle fotosentetik inhibitör etkileri Çizelge 4.9'da verilmektedir. Fotosentetik inhibitör etkileri, yani ΔF (F_v/F_0) baskılamasının büyüklüğü için şu yorum yapılabilir: Bileşiklerin inhibitör etkisi PS-II verici kısmına etki ediyorsa, PS-II dış elektron vericisi (örneğin sodyum askorbat) ilavesi ile bileşiklerin inhibitör etkisinin yok olması gerekir. Buna göre,

sodyum askorbat ilavesinde ΔF değeri yeniden yapılanabilirse, yani başlangıç değerine geri dönerse, inhibitörlerin PS-II nin elektron verici kısmına etki ettiği yorumu doğrulanmış olur. Çizelge 4.9'dan görüleceği gibi, sodyum askorbat varlığında, ΔF değeri, genel olarak artmaktadır. Bu deneysel verilere göre, bileşiklerin PS-II nun elektron verici kısmını inhibe ettiğini söylemek mümkündür.

Fenil sülfonil hidrazonlar (1–4) , naftil sülfonil hidrazonlar (6–8), sülfonamidler (9,10), ve furan sülfonilhidrazon (11) bileşikleri yok denecek kadar fotosentetik inhibitör ve CA inhibitör etkisi göstermektedir. 5 nolu bileşik ise zayıf fotosentetik inhibitör etkisi göstermesine karşın kuvvetli CA inhibitör etkisi göstermiştir. Simetrik bis 2-hidroksi naftil Schiff bazıları yapılarındaki farklar nedeniyle farklı aktiflik göstermiştir. 1,2- dimetil sikloheksil köprüsüne sahip olan 13 nolu bileşik çok zayıf fotosentetik inhibisyon etkisi gösterirken, 3-hidroksi pentil köprüsüne sahip olan 12 nolu bileşik zayıf fotosentetik inhibitör etkisi, kuvvetli Bovin CA inhibitör etkisi göstermekte, PS-II da ise CA yı ise tamamen inhibe etmektedir. Ayrıca fenil bağlı tiazol Schiff bazı (14) çok zayıf fotosentetik inhibisyon gösterirken, 2-hidroksinaftil bağlı tiazol Schiff bazı (15) zayıf fotosentetik inhibisyon, zayıf PS-II CA inhibisyonu göstermektedir. 1,4-piperazin bağlı 2-tiyofenkarboksiamit (16) inhibitör etkisi göstermemiştir.

Metal komplekslerine bakıldığında, Ni(II) naftil hidrazon kompleksleri (17–19) ligandlarına göre (6–8) daha yüksek inhibisyon etkisi göstermektedir. Ni(II)–fenil sülfonilhidrazon kompleksleri (21–23) ligandları gibi pek anlamlı bir inhibisyon etkisi göstermemiştir. Co(II) sülfonil hidrazon kompleksleri (20, 24) de ligandları (3,7) gibi inhibitör etkisi göstermemiştir. Cr(III), Co(II) ve Ni(II) metallerinin sülfonamid kompleksleri (27–29) de inhibitör etkisi göstermemiştir. Bütün bunların aksine Cu(II) fenil sülfonilhidrazon kompleksleri (25,26) hem ligandlara (4,5) hem de diğer komplekslere göre oldukça iyi inhibisyon etkisi göstermiştir. Zn(II) tiyofenkarboksiamit kompleksi de ligandının (16) aksine her iki CA inhibisyonunda da başarılıdır.

İnhibisyon etkisi çalışmaları özetlenecek olursa, 12, 25 ve 26 nolu bileşikler hem fotosentetik inhibisyonunda hem de her iki CA inhibisyonunda başarılıdır. 10 μ M derişimdeki 26 nolu Cu(II) kompleksi % 33,8 fotosentetik inhibisyonu ve PS II deki CA da %100 inhibisyon gösterirken, aynı derişimdeki 25 nolu Cu(II) kompleksi % 75,2 fotosentetik inhibisyon ve %60 PS II de CA inhibisyonu göstermiştir. 12 nolu Schiff bazı aynı derişimde %100 PS II da CA inhibisyonu ve % 82,4 fotosentetik inhibisyon göstermiştir. 30 nolu Zn(II) karboksamit kompleksi %4,4 PS II da CA inhibisyonu gösterirken, fotosentetik inhibisyonu göstermemiştir.

Çizelge 4.9. Bileşiklerin Fotosentetik (F_v/F_0) ve Karbonik Anhidraz inhibisyon değerleri

Bileşik	F_v/F_0 (% kontrol)	BSA da geri kalan CA aktivite % si	PSII da geri kalan CA aktivite, % si
1	95.9	100	100
2	100.0	100	100
3	99.0	100	100
4	89.1	100	100
5	86.8	45	100
6	95.3	100	100
7	93.0	100	100
8	93.4	100	100
9	92.6	100	100
10	95.4	100	100
11	99.2	100	100
12	82.4	35	0
13	95.7	100	100
14	90.1	100	100
15	75.6	100	69
15+askorbat	97.4	-	-
16	98.9	100	100
17	59.0	100	100
17+askorbat	83.2	-	-
18	86.6	54	100
19	95.9	62	75
20	96.8	94	100
21	82.4	100	100
22	90.8	100	100
23	81.3	100	100
24	93.4	100	100
25	75.2	67	60
26	33.8	12	0
26+askorbat	23.7	-	-
27	91.0	100	100
28	94.9	100	100
29	97.7	100	100
30	98.1	35	4.4

4.4. Bileşiklerin Bazı Elektrokimyasal Özelliklerinin Fotosentetik ve Karbonik İnhibisyon Deney Sonuçlarıyla Karşılaştırılması

Çizelge 4.10. Bileşiklerin F_v/F_0 ve Karbonik Anhidraz inhibisyon değerlerinin bazı elektrokimyasal özellikleriyle karşılaştırılması

Bileşik	A	B	C	D (cm ² /s) (DMSO'lu ortam)	ks(cm/s) (DMSO'lu ortam)	D(cm ² /s) (Sulu ortam)	ks (cm/s) (sulu ortam)
1	95,9	100	100	2,10 x 10 ⁻⁷	2,23 x 10 ⁻⁶		
2	100,0	100	100	2,05 x 10 ⁻⁷	2,17 x 10 ⁻⁶		
3	99,0	100	100	3,68 x 10 ⁻⁷	3,31 x 10 ⁻⁶		
4	89,1	100	100	2,07 x 10 ⁻⁶	2,05 x 10 ⁻⁵		
5	86,8	45	100	1,06 x 10 ⁻⁶	9,69 x 10 ⁻⁶	7,84 x 10 ⁻⁷	5,23 x 10 ⁻⁶
6	95,3	100	100	4,91 x 10 ⁻⁷	6,30 x 10 ⁻⁶		
7	93,0	100	100	3,47 x 10 ⁻⁶	3,82 x 10 ⁻⁵		
8	93,4	100	100	1,43 x 10 ⁻⁷	1,63 x 10 ⁻⁶		
9	92,6	100	100	6,90 x 10 ⁻⁹	6,17 x 10 ⁻⁸		
10	95,4	100	100	6,93 x 10 ⁻⁷	2,03 x 10 ⁻⁶		
11	99,2	100	100	8,34 x 10 ⁻⁷	2,49 x 10 ⁻⁶		
12	82,4	35	0	8,00 x 10 ⁻⁸	6,24 x 10 ⁻⁷	8,63 x 10 ⁻⁷	4,31 x 10 ⁻⁶
13	95,7	100	100	7,40 x 10 ⁻⁸	6,06 x 10 ⁻⁷		
14	90,1	100	100	1,24 x 10 ⁻⁷	1,36 x 10 ⁻⁶		
15	75,6	100	69	2,24 x 10 ⁻⁶	1,20 x 10 ⁻⁵	8,52 x 10 ⁻⁸	5,69 x 10 ⁻⁷
15+Askorbat	97,4	-	-				
16	98,9	100	100	1,72 x 10 ⁻⁷	4,82 x 10 ⁻⁷		
17	59,0	100	100	2,68 x 10 ⁻⁶	2,49 x 10 ⁻⁵	3,79 x 10 ⁻⁷	2,47 x 10 ⁻⁶
17 + Askorbat	83,2	-	-				
18	86,6	54	100	1,81 x 10 ⁻⁶	1,24 x 10 ⁻⁵		
19	95,9	62	75	4,27 x 10 ⁻⁷	1,66 x 10 ⁻⁶	8,58 x 10 ⁻⁷	5,79 x 10 ⁻⁶
20	96,8	94	100	2,92 x 10 ⁻⁶	2,79 x 10 ⁻⁵		
21	82,4	100	100	2,32 x 10 ⁻⁷	2,03 x 10 ⁻⁶		
22	90,8	100	100	2,77 x 10 ⁻⁷	2,89 x 10 ⁻⁶		
23	81,3	100	100	1,45 x 10 ⁻⁷	2,27 x 10 ⁻⁶		
24	93,4	100	100	2,56 x 10 ⁻⁷	2,24 x 10 ⁻⁶		
25	33,8	12	0	2,28 x 10 ⁻⁶	1,70 x 10 ⁻⁵	9,11 x 10 ⁻⁷	7,73 x 10 ⁻⁶
25+Askorbat	23,7	-	-				
26	75,2	67	60	2,67 x 10 ⁻⁶	2,65 x 10 ⁻⁵	9,74 x 10 ⁻⁷	5,79 x 10 ⁻⁶
27	91,0	100	100	1,99 x 10 ⁻⁷	1,69 x 10 ⁻⁶		
28	94,9	100	100	4,36 x 10 ⁻⁷	4,54 x 10 ⁻⁶		
29	97,7	100	100	2,11 x 10 ⁻⁷	2,16 x 10 ⁻⁶		
30	98,1	35	4.4	1,90 x 10 ⁻⁶	3,96 x 10 ⁻⁵	1,74 x 10 ⁻⁷	7,23 x 10 ⁻⁶

A; F_v/F_0 (% kontrol)

B; BSA da geri kalan CA aktivite % si

C; PSII da geri kalan CA aktivite % si

Yapılan elektrokimyasal deneylerden sulu ve susuz ortamda elde edilen difüzyon katsayısı ve standart hız sabitlerinin fotosentetik ve karbonik inhibisyon sonuçlarıyla karşılaştırıldığında aşağıdaki çıkarımlar yapılabilir (Çizelge 4.10).

DMSO lu ortamda incelenen bileşiklere bakıldığında en iyi fotosentetik inhibisyon ve her iki CA inhibisyonu gösteren 25 ve 26 nolu bileşiklerin hem difüzyon katsayısının hem de hız sabitinin genel olarak diğerlerinden daha yüksek olduğu gözlenmektedir. İkinci en yüksek fotosentetik inhibisyona sahip 17 nolu bileşiğin de hem difüzyon katsayısının hem de hız sabitinin genel olarak diğerlerinden daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Ayrıca, kısmen fotosentetik inhibisyon ve CA inhibisyonu gösteren 26, 15, 30 nolu bileşikler de diğer bileşiklere göre nispeten daha yüksek difüzyon katsayısı ve hız sabitlerine sahiptir (Çizelge 4.10).

Sulu ortamda incelenen bileşiklere bakıldığında iyi fotosentetik inhibisyonu ve her iki CA inhibisyonunu gösteren 25 ve 26 nolu bileşiğin hem difüzyon katsayısının hem de hız sabitlerinin diğerlerinden daha yüksek olduğu gözlenmektedir.

Difüzyon katsayılarının yüksek olması çözültiden elektroda taşınımının daha iyi olduğu ve elektron almak için elektrot yüzeyine diğerlerinden daha hızlı hareket ettiği anlamına gelmektedir. Bu da bu türlerin indirgenmesinin diğerlerinden daha kolay olduğu şeklinde açıklanabilir.

Hız sabitlerinin daha yüksek olması ise elektron aktarım hızının yüksekliğini göstermektedir. Bu da türlerin indirgenmesinin diğerlerine göre daha hızlı olduğu şeklinde açıklanabilir.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Sülfonamit ve komplekslerinin (9,10,27-29) voltamogramlarındaki pikler, yapılarındaki SO_2 grubunun negatif potansiyellerde iki elektron alarak indirgenmesine aittir. Kompleks oluşumu ile bu pikler pozitif kaymaktadır. Bu kayma miktarı komplekslerin Irwing-Williams kararlılık serisi ile uyum içindedir.

Sülfonil hidrazon (1-8,11) ligand ve komplekslerinin yapısında hem SO_2 hem de imin grubu ($\text{C}=\text{N}$) bulunmaktadır. Voltamogramlarındaki indirgenme piki imin grubuna aittir ve imin grubu 2 elektron alarak indirgenmektedir. *Epk* katodik pik potansiyellerinin tarama hızıyla daha negatife kayması ise bu indirgenmelerin tersinir olmadığı anlamına gelir. Sülfonil hidrazon komplekslerinde ligandların indirgenme potansiyelleri daha pozitif değere kaymaktadır.

Schiff bazlarının (12-15) voltamogramlarında, her biri bir elektrona ait olmak üzere, yapılarındaki CN grubuna ait iki tane indirgenme piki gözlenmiştir. Karboksamit bileşiklerinin (16-30) voltamogramlarında ise iki elektronlu indirgenme pikleri yapılarındaki $\text{C}=\text{O}$ grubuna aittir.

Bileşiklerin, $\log I_p / \log V$ grafiklerinden, elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal davranışının difüzyon kontrollü olduğu ve EC (Elektrokimyasal; Kimyasal) indirgenme mekanizması sergilediği tespit edilmiştir.

25, 17, 26, 15 nolu bileşiklerin sırasıyla, % 33,8; 59; 75,2; 75,6 fotosentetik inhibitör etkisi göstermesi ayrıca bu bileşiklerin DMSO'lu ortamda elde edilen difüzyon katsayıları ve elektron transfer hız sabitlerinin de diğerlerinden büyük olması inhibisyonun plastokinonun indirgenmesi yerine bileşiklerin indirgenmesinin tercih edilebileceği düşüncesini desteklemektedir. Çizelge 4.10'dan da görüleceği üzere bu bileşiklerin difüzyon katsayıları sırasıyla $2,28 \cdot 10^{-6}$; $2,68 \cdot 10^{-6}$, $2,7 \cdot 10^{-6}$, $2,24 \cdot 10^{-6}$ ve heterojen hız sabitleri, $1,7 \cdot 10^{-5}$; $2,49 \cdot 10^{-5}$; $2,65 \cdot 10^{-5}$; $1,20 \cdot 10^{-5}$ olup genelde diğer bileşiklerinkinden büyüktür. Bu bileşiklerin indirgenme bölgesine daha hızlı difüze olarak QA'nın yerine bu bileşiğin indirgendiği düşünülmektedir. Fotosentetik

inhibitör etkisi yüksek olan bileşiklerden 3 tanesine (15, 17, 25) iyi bir elektron verici olan sodyum askorbat ilave edilmiş ve 15, 17 bileşiklerinin ΔF değerinde artma olmuş, diğer bir deyişle bu bileşiklerin inhibitör etkisi ortadan kalkmıştır. Bunun sonucunda bu bileşiklerin PS-II verici (donör) kısmına etki ederek fotosentetik inhibisyon etkisi gösterdiğini söylemek mümkündür. 25 bileşiğinde ise askorbat ilavesi ile ΔF değerinde azalma olmuştur. İyi bir karbonik anhidraz inhibitörü olan bu bileşik farklı bir mekanizma üzerinden etki ederek fotosentetik inhibisyon etkisi göstermektedir [70-79].

Çizelge 4.10. dan da görüldüğü gibi 7 ve 20 nolu bileşikler yüksek difüzyon katsayısı ve hız sabitlerine sahip olduğu halde oldukça zayıf fotosentetik inhibisyon göstermektedir. Bunun nedeninin daha sonraki çalışmalarda araştırılması düşünülmektedir.

Sülfonamit ligant ve komplekslerinin fotosentetik inhibitör etkisi çok düşüktür. Sülfonil hidrazon komplekslerinin fotosentetik inhibitör etkisi ise, ligandlarından daha yüksektir. Schiff bazlarının fotosentetik inhibitör etkisi sülfonamit ve sülfonilhidrazonlarından daha fazladır. Bunlar da PS-II nin elektron verici kısmına etki etmektedir. 25 nolu kompleks en fazla fotosentetik inhibitör etkisi göstermektedir. Diğer bazı çalışmalardanda elde edilen bilgilere göre bakır(II) komplekslerinin fotosentetik inhibitör etkilerinin yüksek olduğu söylenebilir.

Fenil sülfonil hidrazonlar (1-4) , naftil sülfonil hidrazonlar (6-8), sülfonamitler (9,10), ve furan sülfonilhidrazon (11) bileşikleri yok denecek kadar fotosentetik inhibitör etkisi göstermektedir. 5 nolu bileşik ise zayıf fotosentetik inhibitör etkisi göstermesine karşın kuvvetli CA inhibitör etkisi göstermiştir. Simetrik bis 2-hidroksi naftil Schiff bazları yapılarındaki farklar nedeniyle farklı aktiflik göstermiştir. 1,2-dimetil sikloheksil köprüsüne sahip olan 13 nolu bileşik çok zayıf fotosentetik inhibisyon etkisi gösterirken, 3-hidroksi pentil köprüsüne sahip olan 12 nolu bileşik zayıf fotosentetik inhibitör etkisi, kuvvetli Bovin CA inhibitör etkisi göstermekte, PS-II da ise CA yı ise tamamen inhibe etmektedir. Ayrıca fenil bağlı tiazol Schiff bazı (14) çok zayıf fotosentetik inhibisyon gösterirken, 2-hidroksinaftil bağlı tiazol

Schiff bazı (15) zayıf fotosentetik inhibisyon, zayıf PS-II CA inhibisyonu göstermektedir. 1,4-piperazin bağlı 2-tiyofenkarboksiamit (16) inhibitör etkisi göstermemiştir.

Metal komplekslerine bakıldığında Ni(II) naftil hidrazon kompleksleri (17-19) ligandlarına göre (6-8) daha yüksek inhibisyon etkisi göstermektedir. Ni(II)fenil sülfonilhidrazon kompleksleri (21,23) ligandları gibi pek anlamlı bir inhibisyon etkisi göstermemiştir. Co(II) sülfonil hidrazon kompleksleri (20,24) de ligandları (3,7) gibi inhibitör etkisi göstermemiştir. Cr(III), Co(II) ve Ni(II) metallerinin sülfonamit kompleksleri (27,29) de inhibitör etkisi göstermemiştir. Bütün bunların aksine Cu(II) fenil sülfonilhidrazon kompleksleri (25,26) hem ligandlara (4,5) hem de diğer komplekslere göre oldukça iyi inhibisyon etkisi göstermiştir. Zn(II) tiyofenkarboksamit kompleksi de ligandının (16) aksine her iki CA inhibisyonunda da başarılıdır.

Inhibisyon etkisi çalışmalarını özetlersek, 12, 25 ve 26 nolu bileşikler hem fotosentetik inhibisyonda hem de her iki CA inhibisyonunda başarılıdır. 10 mM derişimdeki 26 nolu Cu(II) kompleksi % 33,8 fotosentetik inhibisyonu ve PS II deki CA da %100 inhibisyon gösterirken, aynı derişimdeki 25 nolu Cu(II) kompleksi % 75,2 fotosentetik inhibisyon ve %60 PS-II de CA inhibisyonu göstermiştir. 12 nolu Schiff bazı aynı derişimde %100 PS-II de CA inhibisyonu ve % 82,4 fotosentetik inhibisyon göstermiştir. 30 nolu Zn(II) karboksamit kompleksi %4,4 PS-II de CA inhibisyonu gösterirken, fotosentetik inhibisyonu göstermemiştir.

KAYNAKLAR

1. Singh, R.B., "Hydrazones as analytical reagents", *Talanta*, 29: 77–84 (1982).
2. Goyal, R.N., "Electrochemistry of hydrazones" *Journal of Scientific and Industrial Research*, 51: 948–963 (1992).
3. Buu-Hoi, Ng.Ph., Xuong, Ng.D., Nam, Ng.N., Binon, F., Royer, R., "Tuberculostatic hydrazides and their derivatives", *Journal Chemical Society*, 1358-1364 (1953).
4. Ma, T., S., Tien, T.M., "Antibiot Chemother", **Washington**, USA, 244-251, 3: 491 (1953).
5. Kitaev, Yu.P., Skrebkova, I.M., Maslova, L.I., "Structure and reactivity of nitrogen-containing derivatives of carbonyl compounds", *Izvestiya Akademii , Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 10: 2194-2199 (1970)
6. Dökmeci, İ., "Farmakoloji", *Saray Kitapevleri*, İstanbul, 827-833 (1996).
7. Hansch, C., Sammes, P.G., Taylor, J.B., "In Comprehensive Medicinal Chemistry", *Pergamon Pres.*, Oxford. 2(71): 255 (1990).
8. Dural, E., "Farmakoloji" *Nobel Tıp Kitap.*, İstanbul, 454-457 (2002).
9. Noss, M.B., Christ, G.J., Melman, A., "Sildenafil: a new oral therapy for erectile dysfunction", *Drugs Today*, 35: 211-217 (1999).
10. Brock, G., "Sildenafil citrate", *Drugs Today*, 36: 125-134 (2000).
11. Adkins, J., Faulds, D., "Amprenavir", *Drugs Today*, 55(6): 837-842 (1998).
12. Penning T.D., Taley J.J., Bertenshaw S.R., "Synthesis of 4-[5-substituted or unsubstituted phenyl)-3-substituted-1H-pyrazol-1-yl]benzenesulfonamides", *Journal of Medical Chemistry*, 40: 1347-1365 (1997).
13. Greenfield, R.A., Bronze, M.S., "Prevention and treatment of bacterial diseases caused by bacterial bioterrorism threat agents" *Drugs Discovery*, 8: 881-888 (2003).
14. Hadjoudis E., Rontoyianni A., Ambroziak K., Dziembowskac T., Mavridis I. M., "Photochromism and thermochromism of solid *trans*-*N,N'*-bis-(salicylidene)-1,2-cyclohexanediamines and *trans*-*N,N'*-bis-(2-hydroxynaphylidene)-1,2-cyclohexanediamine", *Journal of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry*, 162: 521–530 (2004).

15. Solomons, J.W., Fryhle, C.B., "Organic Chemistry", *John Willey& Sons*, 972-977 (2004)
16. Lund, H., "Electroorganic Preparations: VI. Reduction of compounds containing the azomethine group", *Acta Chemica Scandinavica*, 13(2): 249-267 (1959).
17. Triebe, F.M., Hawley, M.D., "The electrochemical reduction of fluorenone hydrazone, fluorenone fluorenylhydrazone, fluorenone azine and their benzophenone analogs in DMF", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 125: 421-435 (1981).
18. Gomez Nieto, M.A., Luque de Castro, M.D., Valcarcel, M., "Study of electroreduction of 2-benzoyl-pyridine hydrazone and azine by direct current and differential pulse polarography", *Electrochimica Acta*, 28(12): 1725-1732 (1983).
19. Kitaev, Y.P., Troepol'skaya, T.V., Ermolaeva, L.V., Munin, E.N., "Special features of the electrochemical reduction of aryl- and acylhydrazones of aromatic aldehydes in dimethylformamide", *Russian Chemical Bulletin*, 34(8): 1588-1591 (1985).
20. Fahmy, H.M., "The electroreduction of acyclic hydrazones in aqueous media", *Annali di Chimica*, 75: 457-473 (1985).
21. Kameswara-Rao, V., Venkatachalam, C.S., Kalidas, C., "Electrochemical reduction of hydrazono compounds derived from Meldrum's acid in methanol-water mixtures", *Indian Journal of Chemistry*, 26A: 202-204 (1987).
22. Malik, W.U., Goyal, R.N., Rajeshwari, M., "Electrochemical behaviour of 5-(2-benzothiazolyl hydrazono)-1,3-dimethylbarbituric acid", *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1: 78-82 (1987).
23. Kameswara Rao V., Venkatachalam, C.S., Kalidas, C., "Electrochemical reduction of nickel(II) on the hanging mercury drop electrode in the presence of dimethylglyoxime", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 61: 612-614 (1988).
24. Ismail, M.I., "Polarographic reduction mechanism and quantum chemical calculations of some α -arylhydrazononitriles", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 51: 155-169 (1991).
25. Abou-Elenien, G.M., Ismail, N.A., Hassanin, M.M., Fahmy, A.A., "Electrochemical studies on arylhydrazonomesoxalonitriles in nonaqueous media", *Canadian Journal of Chemistry*, 70: 2704-2708 (1992).

26. Fahmy, H.M., Elgemeie, G.E.H., Aboutabl, M.A., Barsoum, B.N., El-Massry, Z.M., "Electrochemical reduction of 2-(α -arylhydrazono)cyanomethyl-1,3-benzothiazoles at DME", *Indian Journal of Chemistry*, 33B: 859-864 (1994).
27. Soucaze-Guillous, B., Lund, H., "Reduction of hydrazones of aromatic carbonyl compounds in aprotic media", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 423: 109-114 (1997).
28. Baymak, M.S., Celik, H., Ludvik, J., Lund, H., Zuman, P., "Diprotonated hydrazones and oximes as reactive intermediates in electrochemical reductions", *Tetrahedron Letters*, 45: 5113-5115 (2004).
29. Baymak, M.S., Celik, H., Lund, H., Zuman, P., "Experimental evidence of formation of imines in the course of reduction of hydrazones", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 581: 284-293 (2005).
30. Baymak, M.S., Celik, H., Lund, H., Zuman, P., Reduction of diprotonated form of aryl hydrazones", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 589: 7-14 (2006).
31. Bard, A.J., Faulkner, L.R. "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", *John Wiley and Sons. Inc.*, New York. 2001.
32. Izutsu, K., "Electrochemistry in nonaqueous solutions", *Wiley-VCH Verlag GmbH*, Weinheim, 206-214 (2002).
33. Wang, J., "Analytical Electrochemistry. 2nd edition", *John Wiley and Sons. Inc.*, New York, 316-394 (2000).
34. El-Hallag, I.S., El-Hefnawy, G.B., Moharram, Y.I., Ghoneim, E.M., "Electrochemical studies of Schiff base compounds derived from antipyrine nucleus in ethanolic buffer solutions", *Canadian Journal of Chemistry*, 78: 1170-1177 (2000).
35. Uçar, M., Polat, K., Aksu, M.L., Ünver, H., "Electrochemical reduction of 1-[[4-halophenyl]imino]methyl}-2-naphtols in aprotic media", *Analytical Science*, 20: 1179-1183 (2004).
36. Durmuş Z, Solak A. O., Durmuş S, Kılıç E, "Electrochemical behaviour of 3,8-difluorobenzo[c]cinnoline at mercury electrode", *Talanta*, 55:(2) 357-362 (2001).
37. Uçar, A., Deveci, P., Taner, B., Fındık, M., Bereket, S., Özcan, E., Solak, A.O., "Synthesis, characterization, thermal, and redox properties of a vic-dioxime and its metal complexes", *Journal of Coordination Chemistry*, 63(17): 3083-3092 (2010).

38. Gökmeşe, E., Gökmeşe, F., Solak, A.O., Bilge, S., KILIÇ, Z., “Electrochemical behaviour of a crown type polyether: 2,5,8 Trioxa-16,20 diazatricyclo – hexacosa - 9, 11, 13, 15, 20, 22, 24, 26 -octaene”, *Electroanalysis*, 17(22): 2026-2031 (2005).
39. Kasumov, V.T., Köksal, F., Sezer, A., “ Synthesis, spectroscopic and redox properties of a novel series of copper(II) complexes of N-alkyl-3,5-But 2 salicylaldimines. Generation of the directly coordinated Cu(II)-phenoxyl radical complexes”, *Polyhedron*, 24(10): 1203–1211 (2005)
40. Gökmeşe, F., Gökmeşe, E., Solak, A.O., Işıklan, M., KILIÇ, Z., “Investigation of the electrochemical reduction mechanism of 1-[N-(2-pyridyl)aminomethylidene]-2(1H)-naphtalenone (PN)”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 581: 46-53 (2005).
41. Çakır, S., Biçer, E., Odabaşoğlu, M., Albayrak Ç., “Electrochemical and Spectroscopic Study of 4- (Phenyldiazenyl)-2- {[tris- (hydroxymethyl) methyl] aminomethylene} cyclohexa-3,5-dien-1(2H)-one. Mechanism of the Azo and Imine Electroreduction”, *Journal of Brazilian Chemical Society*, 16(4): 711-717 (2005).
42. Deveci, P., Taner, B., Kılıç, Z., Solak, A.O., Arslan, U., Özcan E., “Synthesis, electrochemical and structural characterization of novel azacrown ether containing macrocyclic redox-active vic-dioxime ligand and its mononuclear transition metal complexes: Application of DEPT, HSQC, HMBC-NMR and cyclic voltammetry”, *Polyhedron*, 30(10): 1726-1731 (2011).
43. El Maghraby, A.A., Abou-Elenien, G.M., Abdel-Reheem, N.A., Abdel-Tawab, H.R., “Electrochemical studies on some substituted thiadiazoles”, *Journal of Korean Chemical Society*, 50(4): 307-314 (2006).
44. Skoog, A. D., Holler, F. C. and Nieman T. A., “Principles of Instrumental Analysis”, Estern Press Pvt. Ltd., Singapore, 798-808 (2004).
45. Gökçe, G., “Trifenilformazan ve bazı türevlerinin elektrokimyasal davranışlarına kompleks oluşumunun etkisinin incelenmesi”, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 23-33, (2004).
46. Nicholson, R.S., Shain, I., “Theory of stationary electrode polarography: Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems”, *Analytical Chemistry*, 36(4): 706-724 (1964).
47. Greef, R., Peat, R., Peter, L.M., Pletcher, D., Robinson, J., “Instrumental methods in electrochemistry”, *Ellis Horwood Ltd.*, New York (1990).
48. Monk, P.S.M., “Fundamentals of Electroanalytical Chemistry”, *John Wiley and Sons. Ltd.*, New York (2001).

49. Borman, S.A., Osteryoung, R.A., Osteryoung J.G., O'Dea, J.J., "Pulse Voltammetry - Today and Tomorrow", *Analalytical Chemistry*, Pittsburgh Conference, 54: 698A (1982).
50. Demirel Özel, A., "Bazı hidrazonların elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi ve analitik amaçlı kullanılması", Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 23-33 (2007).
51. Peover, M.E., White, B.S., "Electrolytic reduction of oxygen in aprotic solvents: the superoxide ion", *Electrochimica Acta*, 11(8): 1061-1067 (1966).
52. Baranski, A.S., Fawcett, W.R. and Gilbert, C.M., "Use of microelectrodes for the rapid determination of the number of electrons involved in an electrode reaction", *Analalytical Chemistry*, 57(1): 166-170 (1985).
53. Aslan, H. G., Özcan, S., Karacan, N., "Synthesis, characterization and antimicrobial activity of salicylaldehyde benzenesulfonylhydrazone (Hsalbsmh) and its Nickel(II), Palladium(II), Platinum(II), Copper(II), Cobalt(II) complexes", *Inorganic Chemistry Communications*, 14(9): 1150-1553 (2011)
54. Özbek, N., Alyar, S., Karacan, N., "Experimental and theoretical studies on methanesulfonic acid 1- methylhydrazide: Antimicrobial activities of its sulfonyl hydrazone derivatives", *Journal of Molecular Structure*, 938: 48–53 (2009).
55. Balaban, A, Colak, N, Unver, H., " Synthesis, spectroscopic studies and crystal structure of N,N '-bis((thiophene-2-carboxamido)propyl)piperazine", *Journal of Chemical Crystallography*, 38(5): 369-372 (2008).
56. Özdemir Özmen, Ü., Olgun, G., "Synthesis, characterization and antibacterial activity of new sulfonyl hydrazone derivatives and their nickel(II) complexes", *Spectrochimica Acta Part A*, 70: 641-645 (2008).
57. Özdemir, Ü., Arslan, F., Hamurcu, F., "Synthesis, characterization, antibacterial activities and carbonic anhydrase enzyme inhibitor effects of new arylsulfonylhydrazone and their Ni(II), Co(II) complexes", *Spectrochimica Acta Part A*, 75: 121–126 (2010).
58. Özdemir, Ü., Güvenç, P., Şahin, E., Hamurcu, F., "Synthesis, characterization and antibacterial activity of new sulfonamide derivatives and their nickel(II), cobalt(II) complexes", *Inorganica Chimica Acta*, 362: 2613–2618 (2009).
59. Chung, T. D., Kim, H., "Voltammetric determination of the p_{ka} of various Acids in polaraprotic solvents using 1,4-benzoquinone", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 498: 209–215 (2001).

60. Erk, B., Dilmaç, A., Baran, Y., Balaban, A., "Preparation, characterization and kinetics of formation of some schiff base chelates of Sn(II) and UO₂ (VI)", *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 30(10): 1929-1938 (2000).
61. Yakovleva, K., E., Kurzeev, S., A., Stepanova E., V., Fedorova T., V., Kuznetsov B., A., Koroleva O., V., "Characterization of Plant Phenolic Compounds by Cyclic Voltammetry", *Applied Biochemistry and Microbiology*, 43(6): 661-668 (2007).
62. Franco, E., López-Torres, E., Mendiola, M.A., Sevilla, M.T., "Synthesis, spectroscopic and cyclic voltammetry studies of copper(II) complexes with open chain, cyclic and a new macrocyclic thiosemicarbazones", *Polyhedron*, 19: 441-451 (2000).
63. Kılıç, A., Taş, E., Yılmaz, İ., "Synthesis, spectroscopic and redox properties of the mononuclear NiII, NiII(BPh₂)₂ containing (B-C) bond and trinuclear CuII-NiII-CuII type-metal complexes of N,N'-(4-amino-1-benzyl piperidine)-glyoxime", *Journal of Chemical Sciences*, 121(1): 43-56 (2009)
64. Yari, A., Bagheri, H., "Voltammetric study of the complexation of (2E,3E)-2H-1,4-benzothiazine-2,3 (4H)-dione dioxime, a newly synthesized oxime derivative, with nickel(II)", *Journal of Coordination Chemistry*, 62(8): 3012-3019 (2009)
65. Chandra, S., Gupta, L.K., Sangeetika, L., "Spectroscopic, cyclic voltammetric and biological studies of transition metal complexes with mixed nitrogen-sulphur (NS) donor macrocyclic ligand derived from thiosemicarbazide", *Spectrochimica Acta Part A*, 62: 453-460 (2005)
66. Klingler, R.J., Kochi, J.K., "Electron-transfer kinetics from cyclic voltammetry: Quantitative description of electrochemical reversibility", *Journal of Physical Chemistry*, 85(12): 1731-1741 (1981).
67. Liu, Q., Shinkle, A. A., Li, Y., Monroe, C., W., Thompson L., T., Sleightholme A., E., S., "Non-aqueous chromium acetylacetonate electrolyte for redox flow batteries", *Electrochemistry Communications*, 12: 1634-1637 (2010).
68. Zharmukhamedov S. K., Kristin M. S., Li S., Allakhverdiev S. I., Klimov V. V., "Binding of Novel Inhibitors of Electron Transfer in Photosystem 2, Derivatives of Perfluoroisopropyl dinitrobenzene, with Polypeptide D2 of the Reaction Center", *Biochemistry*, 68(2): 162-171 (2003).
69. Marchal D., Boireau W., Laval J.M., Moiroux J., and Bourdillon C., "An Electrochemical Approach of the Redox Behavior of Water Insoluble Ubiquinones or Plastoquinones Incorporated in Supported Phospholipid Layers" *Biophysical Journal*, (72) 2679-2687 (1997).

70. Wilbur, K. M., Anderson, N. G., "Carbonic anhydrase and growth in the oyster and busycon", *Biological Bulletin*, 98 (1): 19 (1950).
71. Trebst, A., Draber W., "Advances in Pesticide Science", *Pergamon Press*, New York, 223-234 (1979).
72. Taft, R.W., "Steric Effects in Organic Chemistry", *Wiley*, New York, 556 (1959).
73. Moreland D. E., "Mechanisms of Action of Herbicides", *Annual Review of Plant Physiology*, 31: 597-638 (1980).
74. Magalon A., Rothery R. A., Lemesle-Meunier D., Frixon C., Weiner Joel H., Blasco F., "Inhibitor binding within the narI subunit (Cytochrome b_{nr}) of escherichia coli nitrate reductase A", *Journal of Biological Chemistry*, 273(18), 10851-10856 (1998).
75. Li, S., Tang, C., Li, L., Khorobrykh, A.A., Zharmukhamedov, S. K., Klimov, V.V., Kuang, T., "Effects of a new inhibitor K-23 on electron transport in photosystem II of higher plants" *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 82(1): 46-51 (2005).
76. Klimov, V.V., Zharmukhamedov, S.K., Allakhverdiev, S.I., Kolobanova, L.P., Baskakov Yu.A. , *Biology of Memory*, 7(6): 545-550 (1994).
77. Klimov, V. V., Allakhverdiev, S. I., Zharmukhamedov, S. K., *Fiziologiya Rastenii*, 36: 770-777 (1989).
78. Hadjoudis, E., Rontoyianni, A., Ambroziak, K., Dziembowskac, T., Mavridis, I. M., "Photochromism and thermochromism of solid *trans-N,N'*-bis-(salicylidene)-1,2-cyclohexanediamines and *trans-N,N'*-bis-(2-hydroxynaphylidene)-1,2-cyclohexanediamine", *Journal of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry* , 162: 521–530 (2004).
79. Fedtke, K., "Biokhimiya i Fizologiya Deistviya Gerbitsidov (Biochemistry and Physiology of Herbicide Action)", *Baskakov Yu. A., Agropromizdat*, Moscow, Russian, 14-15 (1985).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : MAMAŞ Serhat
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 10.01.1978, Ereğli
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (312) 280 71 32
 Faks : 0 (312) 280 71 32
 e-mail : smamas@gazi.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Bölümü	2003
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2000
Lise	Ereğli Lisesi	1995

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2002-2006	Gazi Üniv. Kırşehir Fen-Edb. Fak .	Araştırma Görevlisi
2006-2007	Ahi Evran Üniv. Kırşehir Fen-Edb. Fak.	Araştırma Görevlisi
2007-2013	Milli Eğitim Bakanlığı	Öğretmen

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Özbek N., Alyar S., Mamaş S., Şahin E., Karacan N., “Synthesis, crystal structure, antibacterial activities, and electrochemical studies of new N,N0-polymethylene bis-sulfonamides”, *J. Molecular Structure*, 1010: 1-7 (2012).

2. Mamaş S, Kıyak T, Kabasakaloğlu M, Koç A., “The effect of benzotriazole on brass corrosion” , *Material Chem. and Phys.*, 93: 41-47 (2005).

Bildiriler

1. Karacan M.S., Oruç H., Mamaş S., Gündeş M., Yaşar M., TOSUN Ş., Berberinin Elektrokimyasal Özellikleri ve Kare Dalga Yöntemi ile Sentetik Numunede ve Zerdeçal Bitkisindeki Tayini, Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Poster Bildiri, Mustafa Kemal Üniversitesi, Hatay, 2012
2. Karacan M.S., Güngör M., Mamaş S., Bazı Sülfonil Hidrazonların Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi Ve Kare Dalga Anodik Sıyırma Voltametrisi İle Kalayla Kurşunun Birlikte Tayininde Kullanılması, Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Poster Bildiri, Mustafa Kemal Üniversitesi, Hatay, 2012
3. Karacan M.S., Taşdelen S., Mamaş S., Bazı Folklorik Bitkilerde Kare Dalga Katodik Sıyırma Voltametrisi Yöntemiyle Oleuropein Tayini, Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Poster Bildiri, Mustafa Kemal Üniversitesi, Hatay, 2012
4. Karacan, M.S., Shitov, A., Kupriyanova, E.V., Zharmukhamedov , S.K, Karacan N., Mamaş S., Özbek, N., Özmen Ü., Balaban, A., Klimov,V.V., Los,D.A., Allakhverdiev, S.I., “Inhibition of photosystem II carbonic anhydrase activity by some sulphonamides and their metal complexes" Photosynthesis Research for Sustainability, Baku, Azerbaijan, 2011.
5. Ceylan M., Karacan M.S., Mamaş S., Kılıçer Ç., Özmen Ü.Ö., "Method development of determination of Pb(II) and Sn(II) by square wave anodic stripping voltammetry" 8th International Electrochemistry Meeting in Turkey, Antalya, 2009

- 6.** Daşdemir F., Karacan M. S., Mamaş S., “Şimşir Bitkisinin Hava Kirliliğine Sebep Olan Eser Element Takibinde Biyoizleyici Olarak Kullanılabilirliğinin İncelenmesi” Ulusal Spektroskopi Kongresi, Poster Bildiri, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2009
- 7.** Mamaş S., Çevrimli B., Kariptaş E., “ 1,3-diaminopropansalisilaldimin(SALPN) Schiff Bazının Yumuşak Çelik Korozyonuna Karşı İnhibitör Etkinliğinin Elektrokimyasal Polarizasyon Teknikleriyle İncelenmesi”, Uluslararası Korozyon Sempozyumu, Sözlü Bildiri, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, 2008
- 8.** Mamaş S., Çevrimli B., Kariptaş E., “Yumuşak Çeliğin %3'lük NaCl Ortamındaki Korozyonuna Saponin'in İnhibitör Etkisinin Araştırılması”, Ulusal Kimya Kongresi, Poster Bildiri, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2007
- 9.** Koç A., Kıyak T., Mamaş S., Çelik S., “SALPHEN'in Çinko Korozyonuna Karşı Etkinliğinin Araştırılması”, Uluslararası Korozyon Sempozyumu, Sözlü Bildiri, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2004
- 10.** Mamaş S., Kıyak T., Çevrimli B., “Alüminyum Yüzeyine Boya astarı Olarak Polipirol Uygulanması ve Korozyon Çalışmaları”, Ulusal Kimya Sempozyumu, Poster Bildiri, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 2004
- 11.** Mamaş S., Kıyak T., Çevrimli B., “Alüminyum Yüzeyine Boya astarı Olarak Polipirol Uygulanması ve Korozyon Çalışmaları”, Uluslararası Korozyon Sempozyumu, Poster Bildiri, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2004
- 12.** Mamaş S., Kıyak T., “Polipirol Filmlerle Kaplanmış Alüminyum Levhaların Korozyon Çalışmaları”, Uluslararası Korozyon Sempozyumu, Poster Bildiri, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2004
- 13.** Koç A., Mamaş S., Kıyak T., Kabasakaloğlu M., “Benzotriazol'ün Pirinç'in Korozyon Mekanizmasına Etkisi ”, Uluslararası Korozyon Sempozyumu, Poster Bildiri, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 2002

14. Kıyak T., Koç A., Mamaş S., Kabasakaloğlu M., “Korozyon İnhibitörü Olarak Tolitriazol”, Uluslararası Korozyon Sempozyumu, Poster Bildiri, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 2002

15. Mamaş S., Kıyak T., “Alüminyum”un Polipirol Filmlerle Kaplaması”, Ulusal Kimya Kongresi, Sözlü Bildiri, Selçuk Üniversitesi, Konya, 2001

Hobiler

Bilgisayar teknolojileri, Fotoğrafçılık, Müzik