



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

O-denzoil-1,5di fenilpir. -3-
karb. asidin polag. inc.

Yüksek Lisans Tezi

Mehmet Verirşen

O-denzoil-1,5di fenilpir. -3-
karb. asidin polag. inc.

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

361
91

78

4-BENZOİL-1,5-Dİ
FENİL PİRAZOL-3-KARBOKSİLLİ ASİDİN
(BDPPCA) POLAROGRAFİK İNCELENMESİ

Yüksek Lisans Tezi
Mehmet VERİŞEN

İSTANBUL 1989

YILDIZ UNİVERSİTESİ
GENEL KİTAPLIĞI

R 361

Kot : 91
Alındığı Yer : Fen Bilimleri Enst.
Tarih : 12/12/1990
Fatura :
Fiatı : 10.000 TL
Ayniyat No : 1/28
Kayıt No : 47414
UDC : 54 378.242
Ek :

+

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



4-BENZOİL-1,5 Dİ FENİL PİRAZOL-3-KARBOKSİLLİ
ASİDİN (BDPPCA) POLAROGRAFİK İNCELENMESİ

91

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

KİM.MOH.MEHMET VERİRŞEN

İSTANBUL-1989

4-BENZOİL-1.5 Dİ FENİL PİRAZOL-3-KARBOKSİLLİ
ASİDİN (BDPPCA) POLAROGRAFİK İNCELENMESİ

TEZ YÖNETİCİSİ : Yrd.Doç.Dr.Seyfettin ERTURAN

TEZ TESLİM TARİHİ : 27 Ocak 1989

JÜRİ ÜYELERİ : Prof.Dr.Salih DİNÇER
Prof.Dr.Selahattin GÖKMEN
Yrd.Doç.Dr.Seyfettin ERTURAN

SAVUNMA TARİHİ : 17.5.1989

ÖZET

Biz bu çalışmamızı Prof. Dr. Salih DİNÇER'e, Prof. Dr. Musa ŞAHİN'e, Araş. Gör. Ali Rıza

ÖZKAYA'ya ve M.Ü. Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü'nün diğer mensuplarına bu vesileyle teşekkür etmek isterim.

TEŞEKKÜR

Tez çalışması olarak bu konuyu bana veren Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Salih DİNÇER'e, çalışmalarımın her kademesinde benden hiçbir yardımı esirgemeyen tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Seyfettin ERTURAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Gösterdikleri alaka ve bölümlerinde sağladıkları imkanlarla tez çalışmamı büyük emekleri geçen Prof. Dr. Musa ŞAHİN'e, Araş. Gör. Ali Rıza ÖZKAYA'ya ve M.Ü. Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü'nün diğer mensuplarına bu vesileyle teşekkür etmek isterim.

ÖZET

Biz bu çalışmamızda BDPPCA'nın civa damla elektrod üzerindeki reaksiyon mekanizmasını ve kinetiğini özellikle açıklamak istedik.

4-Benzoil-1,5-Di Fenil Pirazol-3-Karboksilli Asidin (BDPPCA) polarografik davranışı %76 etil alkol içeren sulu çözeltide $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ de Methrom polarografiyle değişik taşıyıcı elektrolit (LiCl , Na_2SO_4 , NaNO_3 , NH_4Cl , NaCl) ve pH da (Mc.I Tampon Sisteminde) polarogramları alınarak incelenmiştir. $3 < \text{pH} < 7,5$ da bir dalga boyu elde edilmiştir ve bunun bir elektrona karşıt geldiği tesbit edilmiştir.

Redüksiyon irreversibildir ve diffüzyon akımıyla gerçekleşmektedir. Redüksiyonda alınan elektron sayısı polarografik verilerden saptanmıştır ve redüksiyon mekanizması, benzoil grup üzerinde gerçekleştiğinden karboksilli grubu indirgemek mümkün değildir.

Since the benzoil group is reduced first, the carboxylic group

is not possible to reduce.

ABSTRACT

We report the investigations of the polarographic reductions of BDPPCA with a special emphasis on the kinetics and mechanism of the electrode process.

Polarographic behaviour of 4-Benzoyl-1,5-Diphenyl Pyrazol-3-Carboxylic Acid (BDPPCA) in aqueous ethanol (76 % v/v) has been studied at $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ as a function of pH using Mc.I buffer and supporting electrolytes. One well-defined wave is obtained in the pH range $7,5 > \text{pH} > 3,2$ the first wave which corresponds to one-electron reduction process is irreversible and diffusion controlled. The number of electrons involved in the reduction process was determined by the polarographic data.

Since the benzoyl group is reduced first, the corboxylic group is not possible to reduce.

	Sayfa
TEŞEKKÜR	I
ÖZET	II
ABSTRACT	III
İÇİNDEKİLER	IV
TABLO LİSTESİ	VII
ŞEKİL LİSTESİ	VIII
I. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	3
2.1. VOLTAMETRİK YÖNTEMLER	3
2.1.1. Türevsel Doğru Akım Polarografisi	3
2.2. CİVA DAMLA ELEKTROD (DME)	4
2.3. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER	5
2.3.1. I.R.Spektroskopisi	5
2.3.2. ¹ H NMR Spektroskopisi	5
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	7
3.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN MATERYALLER	7
3.1.1. Kimyasal Maddeler	7
3.1.2. Taşıyıcı Elektrolitler	7
3.1.3. İncelenen Madde (4-benzoil 1.5-di fenil pirazol-3- Karboksilli Asid'in sentezi)	7
3.2. ÇALIŞMA YÖNTEMİNDE KULLANILAN ALETLER	10
3.2.1. Türevsel Doğru Akım Polarografisi	10
3.2.2. Spektroskopik Yöntemler	11
3.2.2.1. I.R. Spektroskopisi	11
3.2.2.2. ¹ H NMR Spektroskopisi	12

3.3. DENEL KISIM	12
3.3.1. Alkol-su Ortamında Civa Damla Elektrod Kullanarak dcp ile Yapılan Çalışmalar	12
3.3.3.1. Etil Alkol-su Sisteminde Taşıyıcı Elektrolit Olarak Sodyum Nitrat Kullanıldığında ve DPPCA'nın $4,44.10^{-4}$ mol/l konsantrasyonunda çalışıldığında elde edilen polarogramlar, çalışma koşulları ve veriler	12
3.3.1.2. Etil Alkol-su Sisteminde Taşıyıcı Elektrolit Olarak Amonyum Klorür kullanıldığında ve DPPCA'nın $4,44.10^{-4}$ mol/l konsantrasyonunda çalışıldığında elde edilen polarogramlar, çalışma koşulları ve veriler	15
3.3.1.3. Etil Alkol-su Sisteminde Taşıyıcı Elektrolit Olarak Sodyum Klorür Kullanıldığı ve DPPCA'nın $4,44.10^{-4}$ mol/l konsantrasyonunda çalışıldığında elde edilen polarogramlar, çalışma koşulları ve veriler	18
3.3.1.4. Etil Alkol-su Sisteminde Taşıyıcı Elektrolit Olarak Sodyum Sülfat Kullanıldığı ve DPPCA'nın $4,44.10^{-4}$ mol/l konsantrasyonunda çalışıldığında elde edilen polarogramlar, çalışma koşulları ve veriler	21
3.3.1.5. Etil Alkol-su Sisteminde Taşıyıcı Elektrolit Olarak Lityum Klorür Kullanıldığında ve DPPCA'nın $4,44.10^{-4}$ mol/l konsantrasyonunda çalışıldığında elde edilen polarogramlar, çalışma koşulları ve veriler	24
3.3.2. Redüksiyon Akım Türünün Saptanması	27
3.3.2.1. Etil Alkol-Su sisteminde (Taşıyıcı Elektrolit Olarak Lityum Klorür Kullanıldığında) BDPPCA'nın Sabit Konsantrasyonunda ve Farklı Civa Haznesi Yüksekliklerinde Alınan Polarogramlar ve Elde Edilen Veriler	27
3.3.2.2. Etil Alkol-su Sisteminde (Taşıyıcı Elektrolit Olarak Lityum Klorür Kullanıldığında) BDPPCA'nın Farklı Konsantrasyonlarında ve Sabit Civa Haznesi Yüksekliklerinde Alınan Polarogramlar ve Elde Edilen Veriler	31
3.3.3. Redüklenen Maddenin Bir Molekülünün Redüklenmesinde Yer Alan Elektron Sayısının Hesaplanması	34
3.3.3.1. Taşıyıcı Elektrolit Olarak Sodyum Nitratın Seçilmesi Halinde Redüksiyonda Yer Alan Elektron Sayısının Hesaplanması İçin Seçilen Polarogram, Elde Edilen Veriler ve Oluşturulan Grafik	34
3.3.3.2. Taşıyıcı Elektrolit Olarak Amonyum Klorürün Seçilmesi Halinde Redüksiyonda Yer Alan Elektron Sayısının Hesaplanması İçin Seçilen Polarogram, Elde Edilen Veriler ve Oluşturulan Grafik	37
3.3.3.3. Taşıyıcı Elektrolit Olarak Sodyum Klorürün Seçilmesi Halinde Redüksiyonda Yer Alan Elektron Sayısının Hesaplanması İçin Seçilen Polarogram, Elde Edilen Veriler ve Oluşturulan Grafik	39

	<u>Sayfa</u>
3.3.3.4. Taşıyıcı Elektrolit Olarak Sodyum Sülfatın Seçilmesi Halinde Redüksiyonda Yer Alan Elektron Sayısının Hesaplanması İçin Seçilen Polarogram, Elde Edilen Veriler ve Oluşturulan Grafik	41
3.3.3.5. Taşıyıcı Elektrolit Olarak Lityum Klorürün Seçilmesi Halinde Redüksiyonda Yer Alan Elektron Sayısının Hesaplanması İçin Seçilen Polarogram, Elde Edilen Veriler ve Oluşturulan Grafik	43
4. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	46
4.1. pH ETKİSİ	46
4.2. TAŞIYICI ELEKTROLİTLERİN ETKİSİ	46
4.3. REDÜKSİYON AKIM TÜRÜNÜN SAPTANMASI	46
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	47
KAYNAKLAR	51

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1 : Taşıyıcı elektrolit olarak sodyum nitrat kullanıldığında çalışma koşulları ve elde edilen veriler	15
Tablo 2 : Taşıyıcı elektrolit olarak amonyum klorür kullanıldığında çalışma koşulları ve elde edilen veriler	18
Tablo 3 : Taşıyıcı elektrolit olarak sodyum klorür kullanıldığında çalışma koşulları ve elde edilen veriler	21
Tablo 4 : Taşıyıcı elektrolit olarak sodyum sülfat kullanıldığında çalışma koşulları ve elde edilen veriler	24
Tablo 5 : Taşıyıcı elektrolit olarak lityum klorür kullanıldığında çalışma koşulları ve elde edilen veriler	27
Tablo 6 : Alkol-su sisteminde (Taşıyıcı elektrolit olarak lityum klorür kullanıldığında) BDPPCA'nın sabit konsantrasyonunda ve farklı civa haznesi yüksekliklerinde alınan polarogramlardan elde edilen veriler	29
Tablo 7 : Alkol-su sisteminde (Taşıyıcı elektrolit olarak lityum klorür kullanıldığında) BDPPCA'nın farklı konsantrasyonlarında ve sabit civa haznesi yüksekliğinde alınan polarogramlardan elde edilen veriler	32
Tablo 8 : Redüksiyondaki elektron sayısının hesaplanması için Şekil 1a'daki 2 nolu polarogramdan elde edilen veriler ...	35
Tablo 9 : Redüksiyondaki elektron sayısının hesaplanması için Şekil 2b'deki 5 nolu polarogramdan elde edilen veriler ...	37
Tablo 10: Redüksiyondaki elektron sayısının hesaplanması için Şekil 3b'deki 4 nolu polarogramdan elde edilen veriler ...	39
Tablo 11: Redüksiyondaki elektron sayısının hesaplanması için Şekil 4b'deki 7 nolu polarogramdan elde edilen veriler ...	41
Tablo 12: Redüksiyondaki elektron sayısının hesaplanması için Şekil 5a'daki 1 nolu polarogramdan elde edilen veriler ...	43

Sekil 7 : Difüzyon (BDPPCA'nın sabit konsantrasyonunda $4,44 \cdot 10^{-4}$ mol/l) civa haznesi yüksekliğinin karekökü ile değişimi	30
Sekil 8 : Etil alkol-su sisteminde (Taşıyıcı elektrolit olarak Lityum klorür kullanıldığında) BDPPCA'nın farklı konsantrasyonlarında ve sabit civa haznesi yüksekliğinde elde edilen polarogramlar	31
Sekil 9 : Difüzyon (BDPPCA'nın konsantrasyonu ile değişim)	33

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1a: Etil alkol-su sisteminde (Taşıyıcı elektrolit olarak Sodyum nitrat kullanıldığında) $4,44 \cdot 10^{-4}$ mol/l konsantrasyonundaki BDPPCA'nın elde edilen polarogramları	13
Şekil 1b: Etil alkol-su sisteminde (Taşıyıcı elektrolit olarak Sodyum nitrat kullanıldığında) $4,44 \cdot 10^{-4}$ mol/l konsantrasyonundaki BDPPCA'nın elde edilen polarogramları	14
Şekil 2a: Etil alkol-su sisteminde (Taşıyıcı elektrolit olarak Amonyum klorür kullanıldığında) $4,44 \cdot 10^{-4}$ mol/l konsantrasyonundaki BDPPCA'nın elde edilen polarogramları	16
Şekil 2b: Etil alkol-su sisteminde (Taşıyıcı elektrolit olarak Amonyum klorür kullanıldığında) $4,44 \cdot 10^{-4}$ mol/l konsantrasyonundaki BDPPCA'nın elde edilen polarogramları	17
Şekil 3a: Etil alkol-su sisteminde (Taşıyıcı elektrolit olarak Sodyum klorür kullanıldığında) $4,44 \cdot 10^{-4}$ mol/l konsantrasyonundaki BDPPCA'nın elde edilen polarogramları	19
Şekil 3b: Etil alkol-su sisteminde (Taşıyıcı elektrolit olarak Sodyum klorür kullanıldığında) $4,44 \cdot 10^{-4}$ mol/l konsantrasyonundaki BDPPCA'nın elde edilen polarogramları	20
Şekil 4a: Etil alkol-su sisteminde (Taşıyıcı elektrolit olarak Sodyum sülfat kullanıldığında) $4,44 \cdot 10^{-4}$ mol/l konsantrasyonundaki BDPPCA'nın elde edilen polarogramları	22
Şekil 4b: Etil alkol-su sisteminde (Taşıyıcı elektrolit olarak Sodyum sülfat kullanıldığında) $4,44 \cdot 10^{-4}$ mol/l konsantrasyonundaki BDPPCA'nın elde edilen polarogramları	23
Şekil 5a: Etil alkol-su sisteminde (Taşıyıcı elektrolit olarak Lityum klorür kullanıldığında) $4,44 \cdot 10^{-4}$ mol/l konsantrasyonundaki BDPPCA'nın elde edilen polarogramları	25
Şekil 5b: Etil alkol-su sisteminde (Taşıyıcı elektrolit olarak Lityum klorür kullanıldığında) $4,44 \cdot 10^{-4}$ mol/l konsantrasyonundaki BDPPCA'nın elde edilen polarogramları	26
Şekil 6 : Etil alkol-su sisteminde (Taşıyıcı elektrolit olarak Lityum klorür kullanıldığında) BDPPCA'nın sabit konsantrasyonunda ve farklı civa haznesi yüksekliklerinde alınan polarogramlar	28

	<u>Sayfa</u>
Şekil 7 : Diffüzyon (BDPPCA'nın sabit konsantrasyonunda $4,44.10^{-4}$ mol/l) civa haznesi yüksekliğinin karekökü ile değişimi	30
Şekil 8 : Etil alkol-su sisteminde (Taşıyıcı elektrolit olarak Lityum klorür kullanıldığında) BDPPCA'nın farklı konsantrasyonlarında ve sabit civa haznesi yüksekliğinde elde edilen polarogramlar	31
Şekil 9 : Diffüzyon akımının, BDPPCA'nın konsantrasyonu ile değişimi	33
Şekil 10: Taşıyıcı elektrolit olarak Sodyum nitratın kullanılması halinde redüksiyonda yer alan elektron sayısının hesaplanması	36
Şekil 11: Taşıyıcı elektrolit olarak amonyum klorürün kullanılması halinde redüksiyonda yer alan elektron sayısının hesaplanması	38
Şekil 12: Taşıyıcı elektrolit olarak sodyum klorürün kullanılması halinde redüksiyonda yer alan elektron sayısının hesaplanması	40
Şekil 13: Taşıyıcı elektrolit olarak sodyum sülfatın kullanılması halinde redüksiyonda yer alan elektron sayısının hesaplanması	42
Şekil 14: Taşıyıcı elektrolit olarak lityum klorürün kullanılması halinde redüksiyonda yer alan elektron sayısının hesaplanması	44

Önemli organik bileşimin polarografik incelenmesine 1959 yılında Rusya'da başlanmıştır. Bazı pirazolün türevlerinin susuz ortamda incelenmiş olmasına karşın sulu ortamda polarografik olarak incelenmelerine rastlanmamıştır (19-21).

Bu çalışmada amacı yeni bir pirazol türevinin alkol-su sisteminde değişik taşıyıcı elektrolit ve cıva damla elektrod kullanarak polarografik davranışlarını incelemek ve elde edilen bilgileri pirazollere ait literatürde verilen genel verilerle karşılaştırmaktır.

I. GİRİŞ

20. yüzyılda pirazol halkasının değişik özelliklerinin incelenmesi dikkate değer gelişmeler göstermiştir. Pirazol türevleri, geleneksel boya ve ilaç ham maddesi yanında, çeşitli anesteziklerin yapımında rol almıştır (1-2).

Pirazoller siklopropen sentezinde ara madde olarak kullanılarak aynı zamanda beyazlatıcı etkileride ortaya konulmuştur. Lumunisans ve floresans maddeler üretilmiştir (3-4).

1-fenil 3-amino pirazolin sınavi filmlerin banyosunda oksidan olarak motor yakıtlarında kullanılmaya başlanılmıştır. Pirazolin, di thio karbamat katyonlarının ayırımında ve analizinde entrasan kompleksler vererek onların tanımı için kullanılır (6-7).

Bazı pirazol türevleri tıpta bakteriyal-statik ve bakteriyal fonksiyonel etkiler gösterir (5-9). Pirazollere dayanan sulfamidler bu bakımdan entrasandır. Örneğin, orisil'in canlı hücrede bakteriyal-statik etki yaptığı gözlenmiştir (10-11).

Alkil ve aril pirazollerin sinir sistemi üzerinde teskin edici etkisi vardır (12-13). Streoid bileşiklerin yapısında pirazol halkalarının bulunuşu bu maddelerin psikofarmakolojik etkisini gösterir (14-15).

Primidon pirazolleri kansere karşı savaşta incelenmektedir (16). Isolan, pyaralon ve pyrazoloksi'nin farmakolojik toksikliği çok fazla olduğundan sentetik insektik olarak kullanılmıştır. Örneğin 3,5 di metil pirazol'ün bitkiler üzerinde ilaç etkisi vardır (17).

Yukarıda bazı örnekler ile açıklamak istediğimiz pirazol türevleri günümüzde literatürde geniş bir yer tutmaktadır (18). Bu kadar

önemli organik bileşiğin polarografik incelenmesine 1959 yılında Rusya'da başlanılmıştır. Bazı pirazolidin türevlerinin susuz ortamda incelenmiş olmasına karşın sulu ortamda polarografik olarak incelenmelerine rastlanmamıştır (19-21).

Bu çalışmada amaç; yeni bir pirazol türevinin alkol-su sisteminde değişik taşıyıcı elektrolit ve civa damla elektrod kullanarak polarografik davranışlarını incelemek ve elde edilen bilgileri pirazollere ait literatürde verilen genel verilerle karşılaştırmaktır.

2.1. VOLTAMETRIK YÖNTEMLER

2.1.1. Türevsel doğru akım polarografisi (ddcp)

Elektrokimyasal yöntemlerden polarografi, 58 yıllık bir geçmişine rağmen, çok kullanılan üç veya dört analiz yöntemi arasında yer alır. İlk polarografik ölçümler 1922 yılında J. Heyrovsky tarafından Çekoslovakya'daki Charles Üniversitesinde yapılmış ve yayımlanmıştır. Civa damla elektrod (DME) kullanılan voltametik yöntemler polarografi adı verilmiştir (22).

Kuantitatif polarografik analiz ilk defa 1934 de Heyrovsky tarafından açıklanmış ve aşağıdaki denklem verilmiştir. Bu ifade denem olarak gerçekleştirilmiştir.

$$i_d = 607 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot c \cdot t^{1/2}$$

i_d = Ortalama difüzyon (limit) akımı (μA)

n = Katodik redüksiyonda alınan elektron sayısı

D = Elektrolitlerin difüzyon katsayısı ($cm^2 \cdot s^{-1}$)

c = Elektrolit konsantrasyonu ($mol \cdot cm^{-3}$)

t = Civa damlasının süresi (saniye)

c_0 = Konsantrasyon (mol/l)

Kısa bir zaman sonra Kolthoff polarografik ölçümlere temel teşkil edecek pratik ve teorik kavramları açıklamıştır. Bütün bu çalışmalar 1941 yılında Kolthoff ve Lingane (45) tarafından polarography isim altında yayınlanmıştır. İkinci polarografik kitabı 1951 yılında yayınlanmıştır.

2.2. CIVA DAMLA ELEKTROD (DME)

Civa damla elektrodu ilk defa Heyrovsky (22) tarafından geliştirilmiştir ve kullanılmaktadır. Literatüre 1922 yılında girmiştir.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. VOLTAMETRİK YÖNTEMLER

2.1.1. Türevsel doğru akım polarografisi (ddcp)

Elektrokimyasal yöntemlerden polarografi, 58 yıllık bir geçmiş olmasına rağmen, çok kullanılan üç veya dört analiz yöntemi arasında yer alır. İlk polarografik ölçümler 1922 yılında J. Heyrovsky tarafından Çekoslovakya'daki Charles Üniversitesinde yapılmış ve geliştirilmiştir. Civa damla elektrod (DME) kullanılan voltametrik yöntemlere polarografi adı verilmiştir (22).

Kantitatif polarografik analiz ilk defa 1934 de Ilkoviç tarafından açıklanmış ve aşağıdaki denklem verilmiştir. Bu ifade denel olarak gerçekleştirilmiştir.

$$i_d = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c$$

i_d = Ortalama diffüzyon (limit) akımı (μA)

n = Katodik redüksiyonda alınan elektron sayısı

D = Elektro aktifin dielektrik sabiti ($cm^2 s^{-1}$)

m = Saniyede akan civa damlasının kütlesi ($mg s^{-1}$)

t = Civa damlasının damlama süresi (s)

c = Konsantrasyon (m Mol/l)

Kısa bir zaman sonra Kolthoff polarografik ölçümlere temel teşkil edecek pratik ve teorik kavramları açıklamıştır. Bütün bu çalışmalar 1941 yılında Kolthoff ve Lingane (45) tarafından polarography ismi altında yayınlanmıştır. İkinci polarografi kitabı 1951 yılında yayınlanmıştır.

2.2. CİVA DAMLA ELEKTROD (DME)

Civa damla elektrodu ilk defa Heyrowsky (22) tarafından bulunmuş ve kullanılmıştır. Literatüre 1922 yılında geçmiştir.

Kullanım amaçlarına göre DME üç çeşittir:

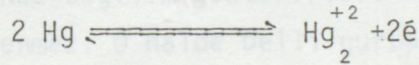
- a) Aşağı doğru akan civa damla elektrod (Downward Electrodes)
- b) Yatay akan civa damla elektrod (Horizontal Electrodes)
- c) Yukarı doğru akan civa damla elektrod (Upward Electrodes)

En fazla kullanılan elektrod tipi (a)'dır. (c) tipi civa damla elektrodu kullanım şekline göre ikiye ayrılır.

1- Geniş çaplı civa damla elektrod (Wide-bore dropping mercury electrode)

2- Döner civa damla elektrod (Rotary dropping mercury electrode) (RDME).

Civa damla elektrodu 0,4 v ile -1,3 v arasında çalışır. (Normal hidrojen elektroda göre) 0,4 voltun üstünde civa okside olur:



-1,3 volt'dan daha negatif potansiyelde hidrojen çıkar. Civa damla elektrodta civa yüzeyi devamlı yenilediğinden elektrodun zehirlenmesi mümkün değildir. 0,1-0,2 amp/v değerinde kapasitif bir akımın oluşması DME uygulamasının tek sakıncalı tarafıdır.

Bilindiği gibi damlayan civa elektrodun civa yüzeyinde oluşacak kapasitif akım, elektrodun duyarlılığını azaltacaktır. Depolarize iyon konsantrasyonu azaldıkça faraday akımının azalmasına rağmen kapasitif akım sabit kalır. Böylece kapasitif akımın faraday akımına oranı devamlı büyür. Faraday akımı kapasitif akımdan daha küçüktür. Bu nedenle bunların birbirine oranı daima birden büyüktür.

Pek çok polarograflarda bu kapasitif akımı yok etmek için ters yönde doğrusal değişen bir akım, elektrod yüzeyinden geçirilir. Düşük depolarizör konsantrasyonlarında bu tip dengeleme bazen yeterli olur.

2.3. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER

2.3.1. IR Spektroskopi Yöntemi

Molekül yapısının aydınlatılmasında en çok yararlanılan yöntemlerden biridir. Titreşim spektrumları yardımıyla bir molekülün biçimini ve simetrisini aydınlatma olanağı vardır. Titreşim ve dönme absorpsiyon spektrumlarından yararlanarak;

1- Molekül yapısı

2- Moleküldeki bağlara ait kuvvet sabiti ve eylemsizlik momentleri tayin edilebilir.

IR Spektroskopisinin organik kimyada ki uygulamaları başarılı sonuçlar vermiştir. Büyük organik moleküllerin IR Spektrumları ile bileşiğin hangi bileşik olduğu veya bileşikte hangi gurupların olduğunu tesbit etmek mümkündür.

Organik molekülündeki bazı bağlar veya fonksiyonel guruplar belli bir frekans ile titreşim yaparlar. Yani bu bağlar veya guruplar belli bir enerji düzeyinde dağılım gösterirler. Bu dağılım molekülün öteki kısımlarından etkilenmez. O halde belli gurupların daha önceden bilinen frekansları bir spektrumda denel olarak gözlenmiş ise organik molekülde o gurubun varlığı ispatlanmış olur. Aynı zamanda poliatomik moleküllerin titreşim spektrumları bunların saflığı hakkında fikir verir.

Bir çok organik maddelerin IR spektrumları katalog halinde yayınlanmıştır. Bu kataloglardan yararlanarak IR spektrumlarını parmak izi gibi kullanarak analiz yapmak mümkündür (47-48).

2.3.2. ^1H Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopi Yöntemi

Kuvvetli ve homojen bir manyetik alana konmuş bir bileşikte, nötron veya proton sayısı tek olan atom çekirdekleri ile, radyo dalgaları bölgesindeki elektromagnetik ışınların karşılıklı etkileşmesine dayanan nükleer magnetik rezonans 1946 da Purcell ve Blook tarafından keşfedilmiştir. Karbon, oksijen ve kükürt gibi proton ve nötron sayıları çift

olan çekirdekler NMR absorpsiyonu göstermezler.

NMR-Spektroskopisinin organik kimyada başlıca uygulama alanı molekülde hidrojenlerin hangi atomlara ve kaçar tane bağlı olduklarını belirtmeğe yarayan, dolayısıyla konstitüsyon aydınlatılmasına birinci derecede yardımcı olan, proton magnetik rezonanstır. Hidrojen çekirdeği yani proton, dönen artı yüklü bir birim olarak dönüş eksenini boyunca zayıf bir magnetik alan meydana getirir (Protonun bir magnetik momenti vardır). Proton, içinde bulunduğu H_0 magnetik alanına paralel bir durum alır. Bu, proton için düşük enerjili yani kararlı haldir. Küçük bir magnet olan protonun, kuvantum kısıtlamaları nedeni ile, bir de ikinci bir enerji düzeyine geçme seçeneği vardır. Bu da, belirli bir enerji kuvantumu alıp H_0 alanına (dış magnetik alan) zıt yönlenmektir (anti paralel durum). Her iki hal arasındaki enerji farkı : $\Delta E = 2\mu H_0$ dır. (μ = protonun magnetik momenti)

E'nin büyüklük mertebesi radyo dalgalarının enerji bölgesine rastlar ve şimdi bileşiğe ν frekanslı radyo dalgaları gönderilecek olursa $\Delta E = h\nu$ enerjisini absorbe ederek H_0 alanına antiparalel duruma geçer. E eşitliklerinden çıkarılacağı üzere radyo frekansı;

$$\nu = \frac{2\mu}{h} H_0$$

olduğundan, enerji absorpsiyonu için (rezonans haline varmak için) ya dış magnetik alan sabit tutulur, radyo frekansları değiştirilir; yahut ta frekans sabit tutulur, H değiştirilir. Pratikte bu ikinci yöntem uygulanır. Molekülde elektronların meydana getirdiği H magnetik alanı H_0 'a zıt veya paralel olabileceğinden protonun rezonansa geçmesinde etkin olan dış magnetik alan H_0 değil $H_0 - H$ veya $H_0 + H$ dır. Bundan dolayı bütün protonlar aynı rezonans frekansında absorpsiyon göstermezler: tepeler aralıklı çıkar, yani birbirine göre kaymışlardır (Kimyasal kayma).

alkol ilavesi kristallendirmeyi iyileştirdi. Likit maddemiz solid hale geçti. Kristallendirmeyi cabuklaştırmak için karıştırma işleminin sonuna doğru elinizde bulunan Benzal Aseto Fenon kristallerinden 1-2 kristal ilave edildi. Karıştırmadan sonra maddemiz buzdolabında bir gece bekletildi. Sonra nüçe'den süzülüp 200 ml H_2O ve 140 ml C_2H_5OH karışımı ile yıkandı. Madde aliminyum kağıt ile nüçe içinde tromp altında süzülüp vakum desikatöründe P_2O_5 ortamında iyice kurutuldu. Benzal Aseto Fenon iyi kurutulduğunda açık sarı kristaller halinde elde edilir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN MATERYALLER

3.1.1. Kimyasal Maddeler:

Söz konusu çalışmamızda maddemizi (BDPPCA)'yı çözmek için %76'lık etil alkol çözeltisi ve tampon sistemi oluşturmada sitrik asid, disodyum fosfat ikilisi kullanıldı.

3.1.2. Taşıyıcı Elektrolitler:

Taşıyıcı elektrolit olarak, sodyum klorür ($NaCl$), sodyum sülfat (Na_2SO_4), sodyum nitrat ($NaNO_3$), lityum klorür ($LiCl$) ve amonyum klorür (NH_4Cl) kullanılmıştır. Söz konusu maddelerin tamamı Merck ürünü olup, herhangi bir işleme tabi tutulmaksızın kullanılmışlardır.

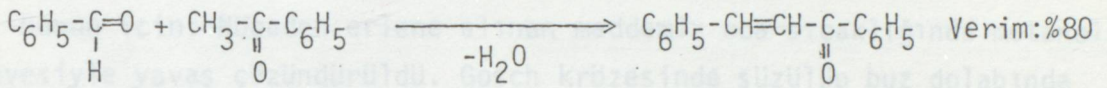
3.1.3. İncelenen Madde:

Araştırma konumuz olan 4-benzoil-1,5-di fenil pirazol-3-karboksilli asidin (BDPPCA) sentezi 5 aşamada organik laboratuvarında yapıldı ve saflaştırıldı. İlgili maddeler, sentezin yapılışında açıklanacaktır.

a) Benzal Aseto Fenon'un Elde Edilişi :

1 litrelik üç boyunlu balona 22 g $NaOH$ kondu. 500 ml'lik bir ölçü kabında 200 ml H_2O ve 140 ml alkol karıştırıldıktan sonra üç boyunlu balona döküldü. Bir mekanik karıştırıcı yardımıyla buz üzerinde karıştırılarak çözüldü. Buz üzerine tuz ilave edip biraz bekledikten sonra vakumda destillenmiş 52 g Aseto-Fenon (51 cc) yavaş yavaş damlatıldı. Bu iş bittikten sonra destillenmiş 46 g benzaldehit üç boyunluya ilave edildi ve 5-6 saat kadar tuz-buz karışımı üzerinde karıştırılmaya devam edildi. Banyo temperaturü $-10^{\circ}C$ da sabit tutuldu. Arada sırada 20 cc daha

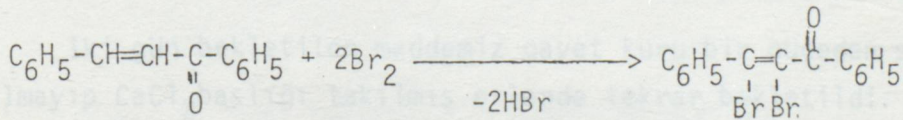
alkol ilavesi kristallendirmeyi iyileştirdi. Likit maddemiz solid hale geçti. Kristallendirmeyi çabuklaştırmak için karıştırma işleminin sonuna doğru elimizde bulunan Benzoil Aseto Fenon kristallerinden 1-2 kristal ilave edildi. Karıştırmadan sonra maddemiz buzdolabında bir gece bekletildi. Sonra nüçe'den süzülüp 200 ml H₂O ve 140 ml C₂H₅OH karışımı ile yıkandı. Madde aliminyum kağıt ile nüçe erlende tromp altında süzülüp vakum desikatöründe P₂O₅ ortamında iyice kurutuldu. Benzoil Aseto Fenon iyi kurutulduğunda açık sarı kristaller halinde elde edilir.



b) Benzoil Aseto Fenon Di Bromid'in Elde Edilişi :

Hesaplanan miktarda tartılan Benzoil Aseto Fenon tuz-buz karışımı içinde bulunan üç boyunluya konulup CCl₄ de çözüldü. Bu çözeltiye hesaplanan miktar Br₂, bir damlatma hunisi vasıtasıyla yavaş yavaş damlatıldı ve karıştırıldı. Reaksiyona girmeyen Br₂ buharları 3 boyunludan bir lastik boru ile tahliye edildi. Karıştırma sürerken madde kristallenmeye başladı. Kristallendirme işlemine Br₂ rengi kayboluncaya kadar devam edildi. Br₂ ilavesi bittikten sonra yarım saat daha karıştırıldı.

Madde nüçeden süzüldü, alkol ve sıcak alkol ile iyice yıkandı. Aliminyum kağıt altında vakum desikatöründe P₂O₅ altında kurutuldu. Desikatöre ayrıca CCl₄ için parafin ilave edildi. Renksiz kristaller halinde maddemiz iyice kuruduktan sonra tartıldı ve E.N.'na bakıldı.

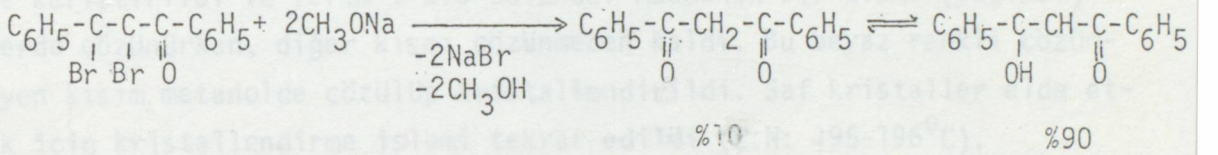


c) Benzoil Aseto Fenon di Bromid'in Metillendirilmesi :

90 g Benzoil Aseto Fenon di Bromid üç boyunluya konuldu ve karıştırılırken 100 ml CH₃OH ilave edildi. Diğer taraftan şilifli gayet kuru 300 ml'lik erlen alınıp üzerine CaCl₂'lü bir geri soğutucu takıldı. Bu erlene 120 ml CH₃OH kondu, üzerine tartılmış metalik Na'dan azar azar

ilave edildi. Geri soğutucu altında Na metalinin çözünmesi beklendi. Sıcaklığın 50°C'ın üzerine çıkmaması sağlandı. 12 g Na'un çözünmesi tamamlandıktan sonra elde edilen Na-Metilat geri soğutucu takılmış üç boyunlu içindeki maddemiz üzerine yavaş yavaş ilave edildi. 75°C da bir saat karıştırıldı ve soğumaya bırakıldı. Bunun üzerine pH = 1.0 oluncaya kadar derişik HCl ilave edildi. 5 dakika daha karıştırıldıktan sonra buzdolabında soğumaya bırakıldı.

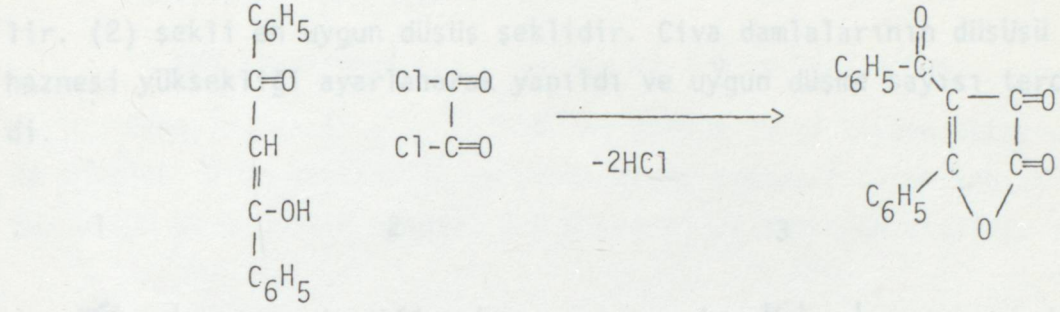
Bir gün sonra karışım nüçeden süzülüp %50'lik soğuk metil alkol ile yıkandı. Daha sonra destile su ile yıkanıp metanolde kristallendirildi. Bunun için: Nüçeden erlene alınan maddemiz oda sıcaklığında metanol ilavesiyle yavaş çözündürüldü. Gosch krözesinde süzülüp buz dolabında 2-3 saat bekletildi. Kristallenen maddemiz nüçeden süzülüp süzüntü ile yıkandı. P₂O₅ altında vakum desikatöründe kurutuldu.



d) Furondion 2-3'ün Eldesi :

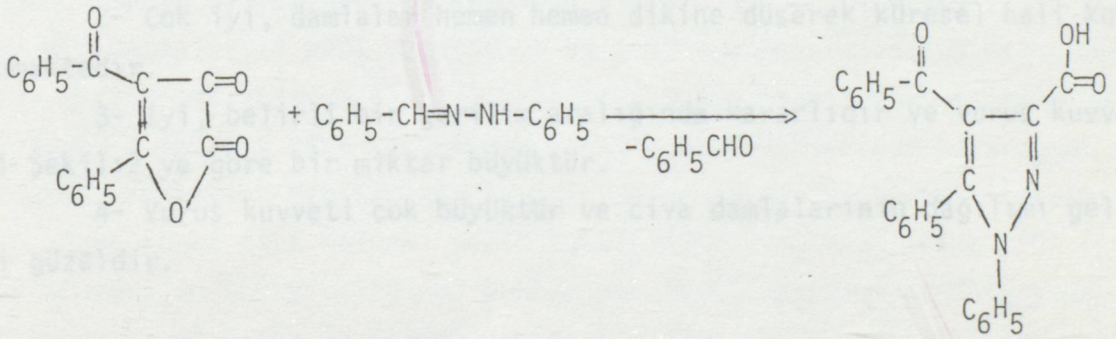
10 g di benzol metan tartılıp 300 ml'lik şilifli bir erlene kondu. Üzerine 100 ml mutlak eter ilave edildi. Di benzol metan çözüldü. Anorganik tuzlardan iyice ayrılması için bir daha filtre edildi. Bundan sonra üzerine 4 ml oksil klorür ilave edilip CaCl₂ başlığı altında 2-3 gün bekletildi. Furondion 2,3, sarı iğne şeklinde kristallendi (oksil klorür ile çalışırken çok dikkat edilmeli ve daima kuru kaplarla çalışmalıdır).

İki gün bekletilen maddemiz gayet kuru bir nüçeden süzüldü. Süzüntü atılmayıp CaCl₂ başlığı takılmış erlende tekrar bekletildi. Furondion-2,3 bir şilifli erlene alınıp CCl₄'de kristallendirildi. CCl₄ fazlasından kaçınmak gerekir, aksi halde kristaller kirli olur. Ayrıca Furondion fazla sıcakta bozunur. Erlendeki madde buz dolabında bir saat bekletildi, tekrar süzüldü. P₂O₅ ve parafin bulunan vakum desikatöründe kurutuldu.



e) 4-Benzoil-1.5 Di Fenil-Pirazol-3 Karboksilli Asid'in Elde Edilişi :

0.5 g Furondion-2.3 ve 0.55 g benzoil hidrazon (1:1) karışımı 90-100°C da yağ banyosunda kuru kuruya reaksiyona sokuldu. Eriyen karışım kısa bir müddet (5 dakika) sonra katılaşır. Soğutulan ürün mutlak eter ile karıştırıldı ve verim : %70 bulundu. Maddenin bir kısmı (yağımsı) eterde çözünürken, diğer kısmı çözünmeden kaldı. Bu beyaz renkli çözünmeyen kısım metanolde çözülüp kristallendirildi. Saf kristaller elde etmek için kristallendirme işlemi tekrar edildi (E.N: 195-196°C).



3.2. ÇALIŞMA YÖNTEMİNDE KULLANILAN ALETLER

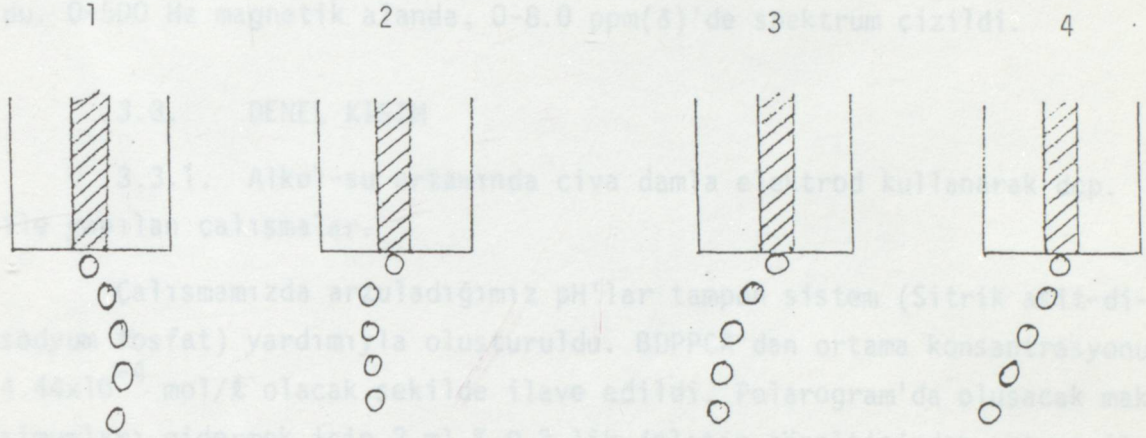
3.2.1. Türevsel Doğru Akım Polarografisi (dcp)

Polarografi : Methrom E-261

pH-Metre : WTW-91

Elektrod : Civa damla elektrodu

Aşağıda gösterildiği gibi civa damlası çeşitli şekillerde düşebilir. (2) şekli en uygun düşüş şeklidir. Civa damlalarının düşüşü civa haznesi yüksekliği ayarlanarak yapıldı ve uygun düşme sayısı tercih edildi.



Civa damlasının düşüş şekilleri

- 1- Vuruş kuvveti pek zayıftır.
- 2- Çok iyi, damlalar hemen hemen dikine düşerek küresel hali korumaktadır.
- 3- İyi, belirli bir gerilim aralığında kararlıdır ve vuruş kuvveti Şekil:2 ye göre bir miktar büyüktür.
- 4- Vuruş kuvveti çok büyüktür ve civa damlalarının dağılımı gelişti güzeldir.

3.2.2. Spektroskopik Yöntemler

3.2.2.1. IR Spektroskopisi :

IR Spektrometresi : Double-Beam yazıcılı Infrared, Perkins-Elmer Gratin model 1621 (Optical-null)

Deneyin yapılışı : 2 mg BDPPCA ile 200 mg KBr bir porselen kroze de karıştırıldı. Tablet haline getirmek için vakum pompalı presde sıkıştırıldı. 1 cm çapında 1 mm kalınlığında tablet halinde 2.5-16 mikron dalga boyunda ($4000-600 \text{ cm}^{-1}$) spektrum alındı.

3.2.2.2. ^1H NMR Spektroskopisi :

^1H NMR spektrometresi : Varian HA-100 fa.Varian-Mat.

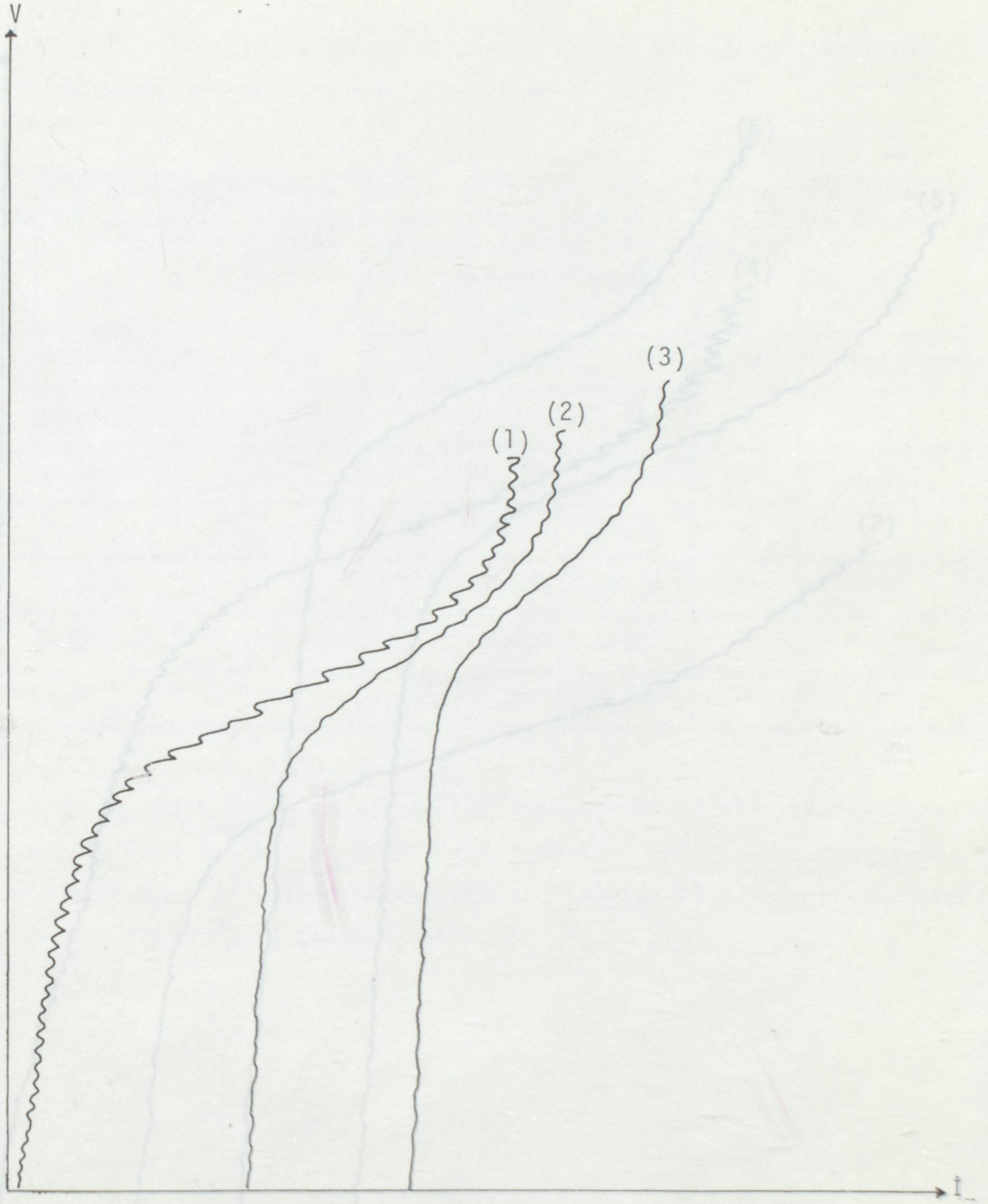
Deneyin yapılışı : 150 mg BDPPCA 20 ml karbon tetra klorür de çözöldü. 2 mm çapında 12 cm uzunluğunda standart ölçme kabına konuldu. 0-500 Hz magnetik alanda, 0-8.0 ppm(δ)'de spektrum çizildi.

3.3. DENEL KISIM

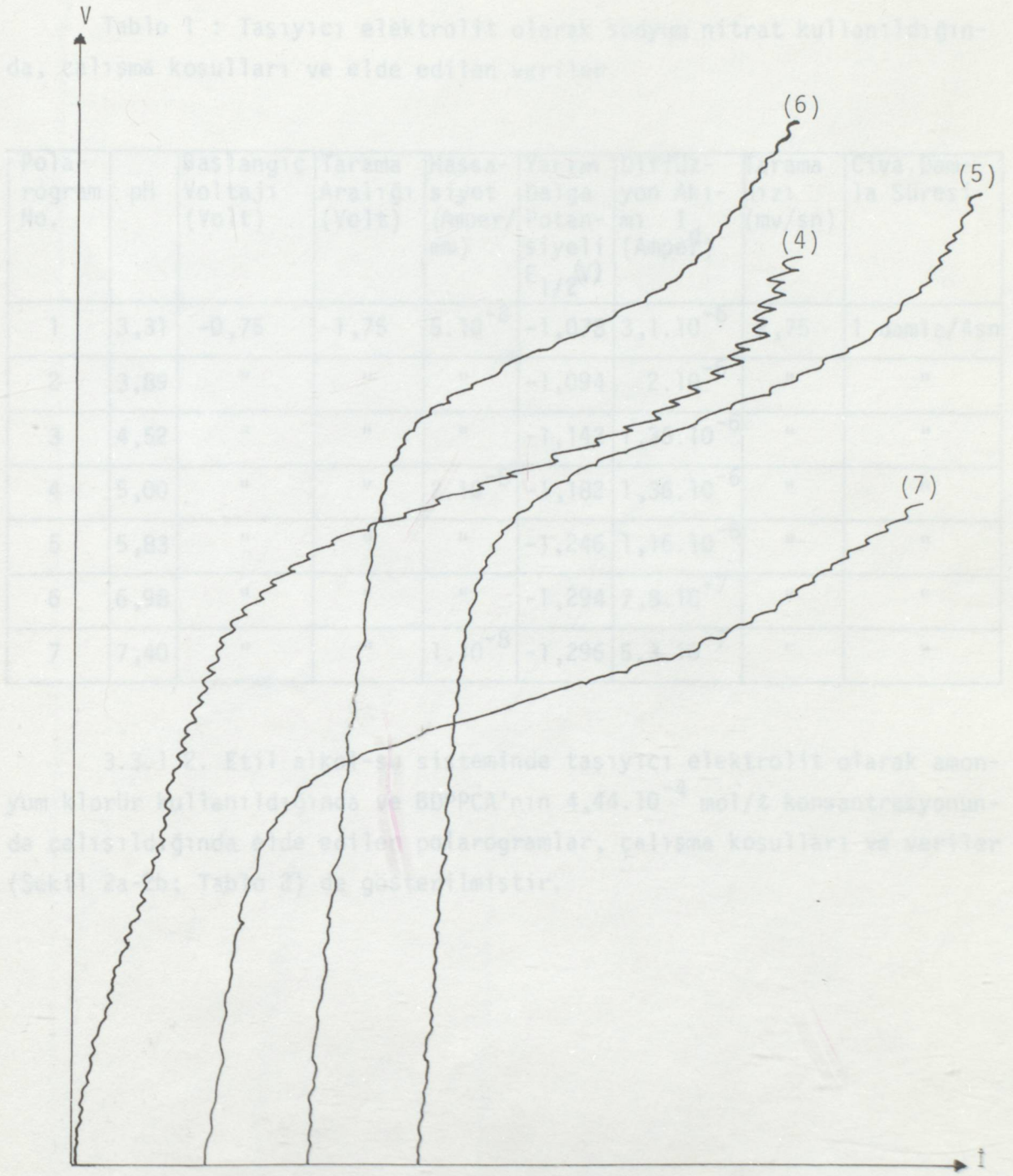
3.3.1. Alkol-su ortamında civa damla elektrod kullanarak dcp. ile yapılan çalışmalar.

Çalışmamızda arzuladığımız pH'lar tampon sistem (Sitrik asit-di-sodyum fosfat) yardımıyla oluşturuldu. BDPPCA'dan ortama konsantrasyonu 4.44×10^{-4} mol/l olacak şekilde ilave edildi. Polarogram'da oluşacak maksimumları gidermek için 2 ml % 0.2 lik jelatin çözeltisinden ortama ilave edildi. İstenmeyen sonuçlar yarattığından çözelti hücresindeki O_2 'yi gidermek için 15 dakika süreyle N_2 (Azot) gazı geçirildi ve sabit sıcaklıkta (25 ± 0.1 °C) polarogramlar alındı. Bu çalışmalarda beş değişik taşıyıcı kullanıldı. Bunlar NaCl (Sodyum klorür), Na_2SO_4 (sodyum sülfat), NaNO_3 (Sodyum nitrat), NH_4Cl (Amonyum klorür) ve LiCl (Lityum klorür)dür. Her bir taşıyıcıyla yedi değişik pH'da polarogramlar alınmaya çalışılmıştır. Ayrıca LiCl(Lityum klorür) taşıyıcılığında, sabit konsantrasyonda (4.44×10^{-4} mol/l), civa haznesinin farklı yüksekliklerinde polarogramlar alınmış. Yükseklik değişiminin I_d (diffüzyon akımı)'ye etkisi incelenmiştir. Daha sonra civa haznesi sabit yükseklikte tutularak, yine LiCl (Lityum klorür)'ün taşıyıcılığında BDPPCA'nın farklı konsantrasyonlarında polarogramlar alınarak I_d (diffüzyon akımı)'ları ve $E_{1/2}$ (Yarı dalga potansiyel)'leri elde edilmiş, şartların değişiminin bunlar üzerindeki etkisi incelenmiştir.

3.3.1.1. Etil alkol-su sisteminde taşıyıcı elektrolit olarak Sodyum nitrat kullanıldığında ve BDPPCA'nın 4.44×10^{-4} mol/l konsantrasyonunda çalışıldığında elde edilen polarogramlar, çalışma koşulları ve veriler (Şekil 1a-1b; Tablo 1)de gösterilmiştir.



Şekil 1a : Etil alkol-su sisteminde (Taşıyıcı Elektrolit olarak sodyum nitrat kullanıldığında) $4,44 \cdot 10^{-4}$ mol/l konsantrasyonundaki BDPPCA'nın elde edilen polarogramları

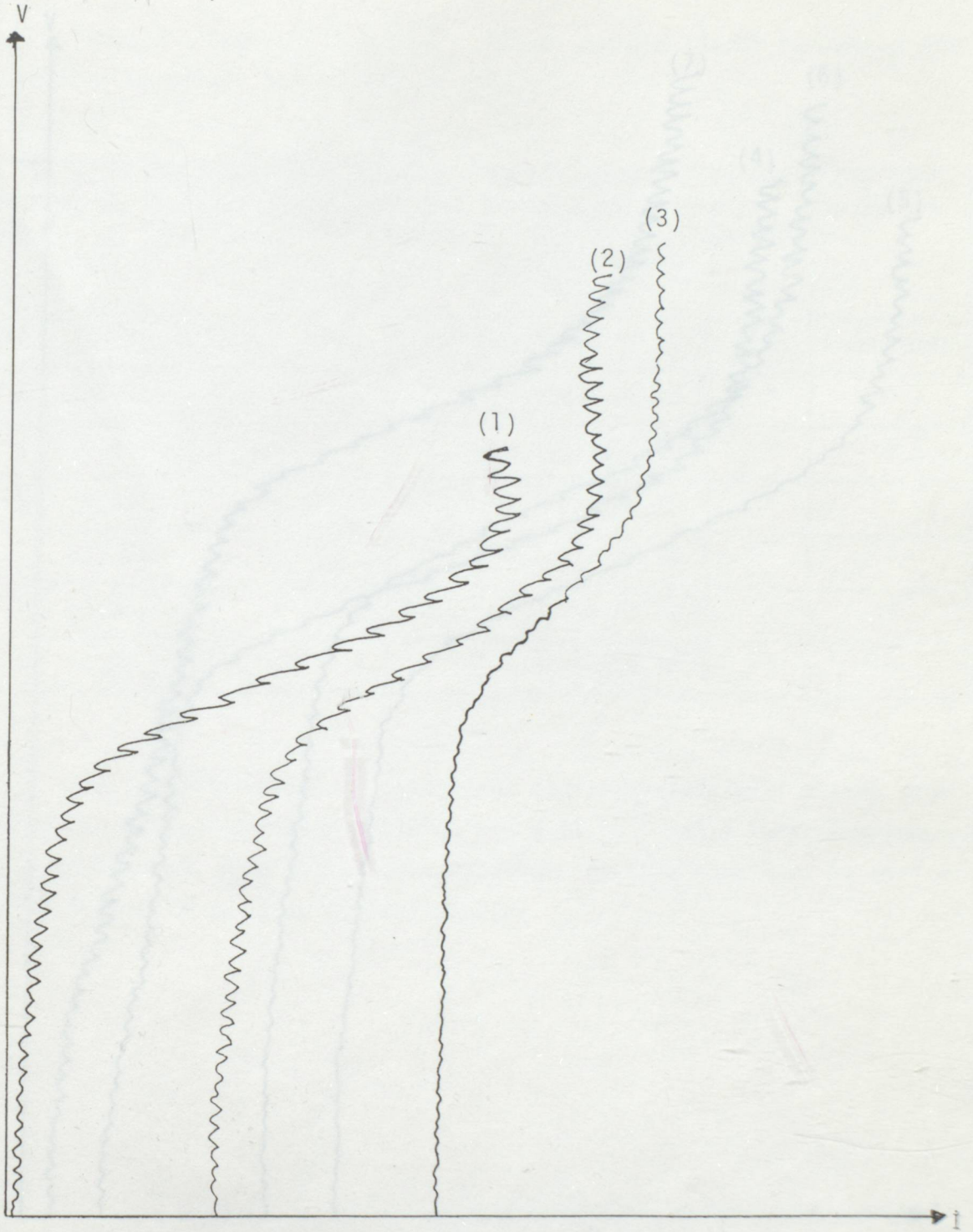


Şekil 1b : Etil alkol-su sisteminde (Taşıyıcı elektrolit olarak sodyum nitrat kullanıldığında) $4,44 \cdot 10^{-4}$ mol/l konsantrasyonundaki BDPPCA'nın elde edilen polarogramları.

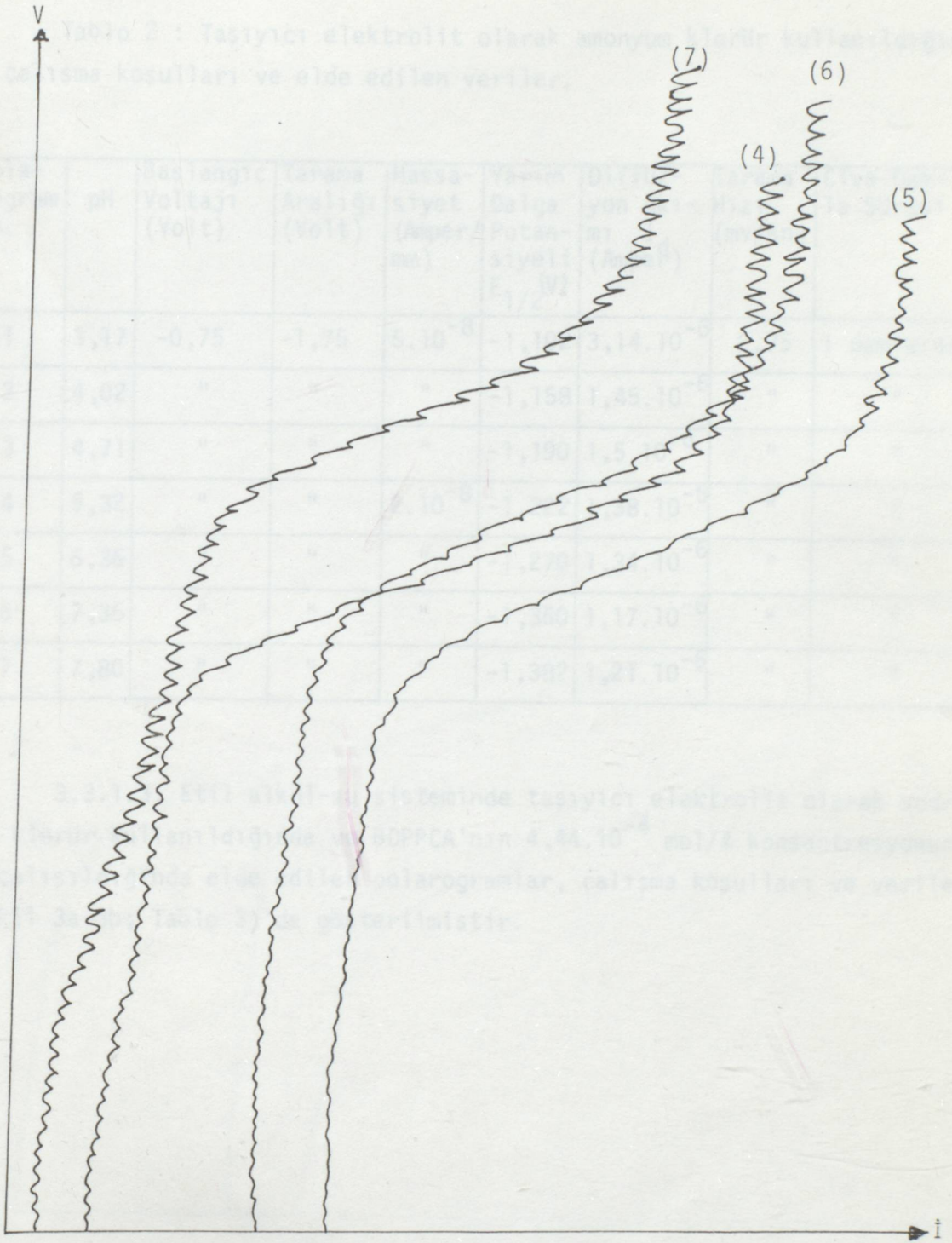
Tablo 1 : Taşıyıcı elektrolit olarak sodyum nitrat kullanıldığında, çalışma koşulları ve elde edilen veriler.

Polarogram No.	pH	Başlangıç Voltajı (Volt)	Tarama Aralığı (Volt)	Hassasiyet (Amper/mm)	Yarım Dalga Potansiyeli $E_{1/2}$ (V)	Diffüzyon Akımı I_d (Amper)	Tarama Hızı (mv/sn)	Civa Damla Süresi
1	3,31	-0,75	-1,75	$5 \cdot 10^{-8}$	-1,078	$3,1 \cdot 10^{-6}$	2,75	1 damla/4sn
2	3,89	"	"	"	-1,094	$2 \cdot 10^{-6}$	"	"
3	4,52	"	"	"	-1,142	$1,35 \cdot 10^{-6}$	"	"
4	5,00	"	"	$2 \cdot 10^{-8}$	-1,182	$1,36 \cdot 10^{-6}$	"	"
5	5,83	"	"	"	-1,246	$1,16 \cdot 10^{-6}$	"	"
6	6,98	"	"	"	-1,294	$7,8 \cdot 10^{-7}$	"	"
7	7,40	"	"	$1 \cdot 10^{-8}$	-1,296	$5,3 \cdot 10^{-7}$	"	"

3.3.1.2. Etil alkol-su sisteminde taşıyıcı elektrolit olarak amonyum klorür kullanıldığında ve BDPPCA'nın $4,44 \cdot 10^{-4}$ mol/l konsantrasyonunda çalışıldığında elde edilen polarogramlar, çalışma koşulları ve veriler (Şekil 2a-2b; Tablo 2) de gösterilmiştir.



Şekil 2a : Etil alkol-su sisteminde (Taşıyıcı elektrolit olarak amonyum klorür kullanıldığında) $4,44 \cdot 10^{-4}$ mol/l konsantrasyonundaki BDPPCA'nın elde edilen polarogramları.

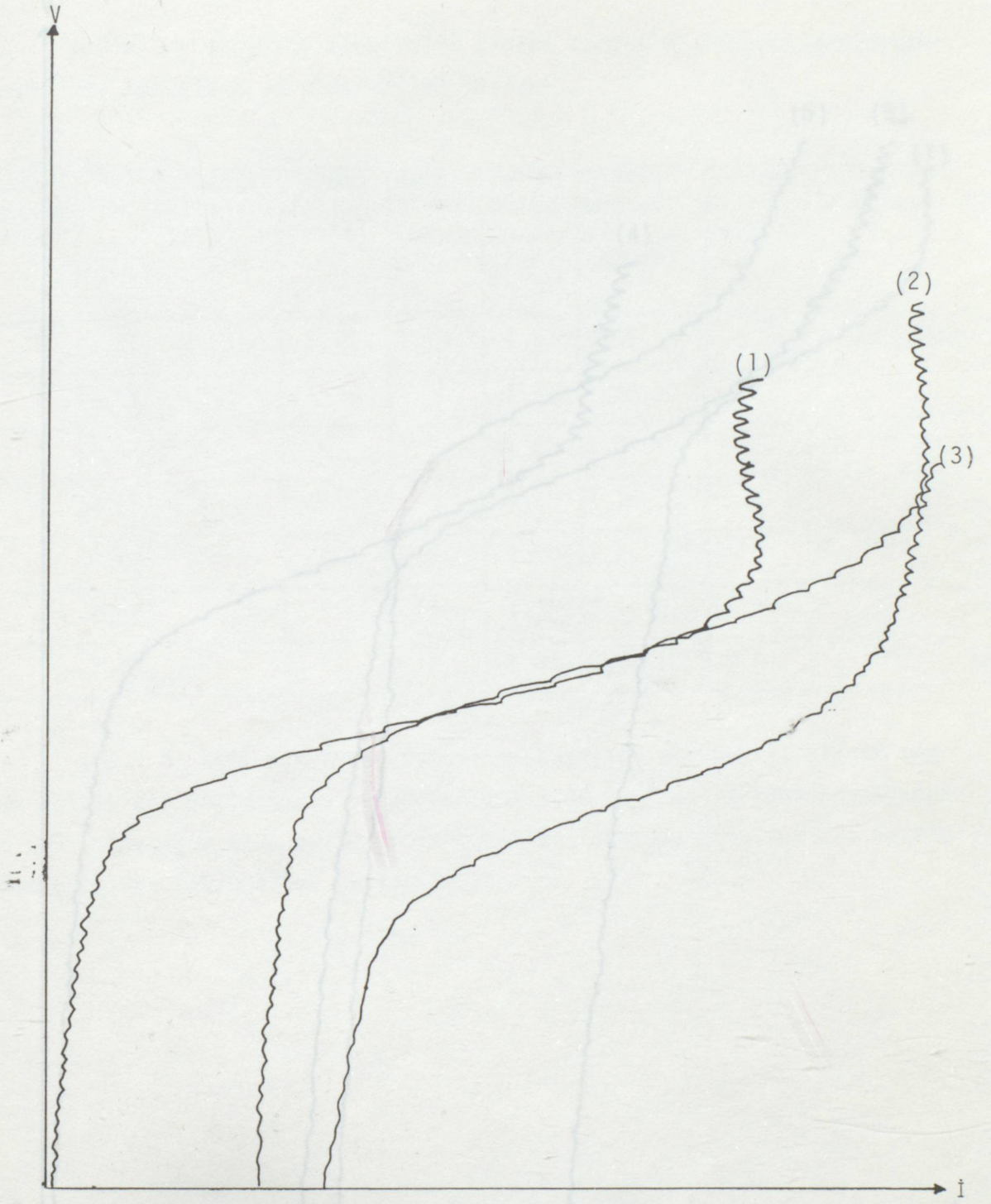


Şekil 2b : Etil alkol-su sisteminde (Taşıyıcı elektrolit olarak amonyum klorür kullanıldığında) $4,44 \cdot 10^{-4}$ mol/l konsantrasyonundaki BDPPCA'nın elde edilen polarogramları.

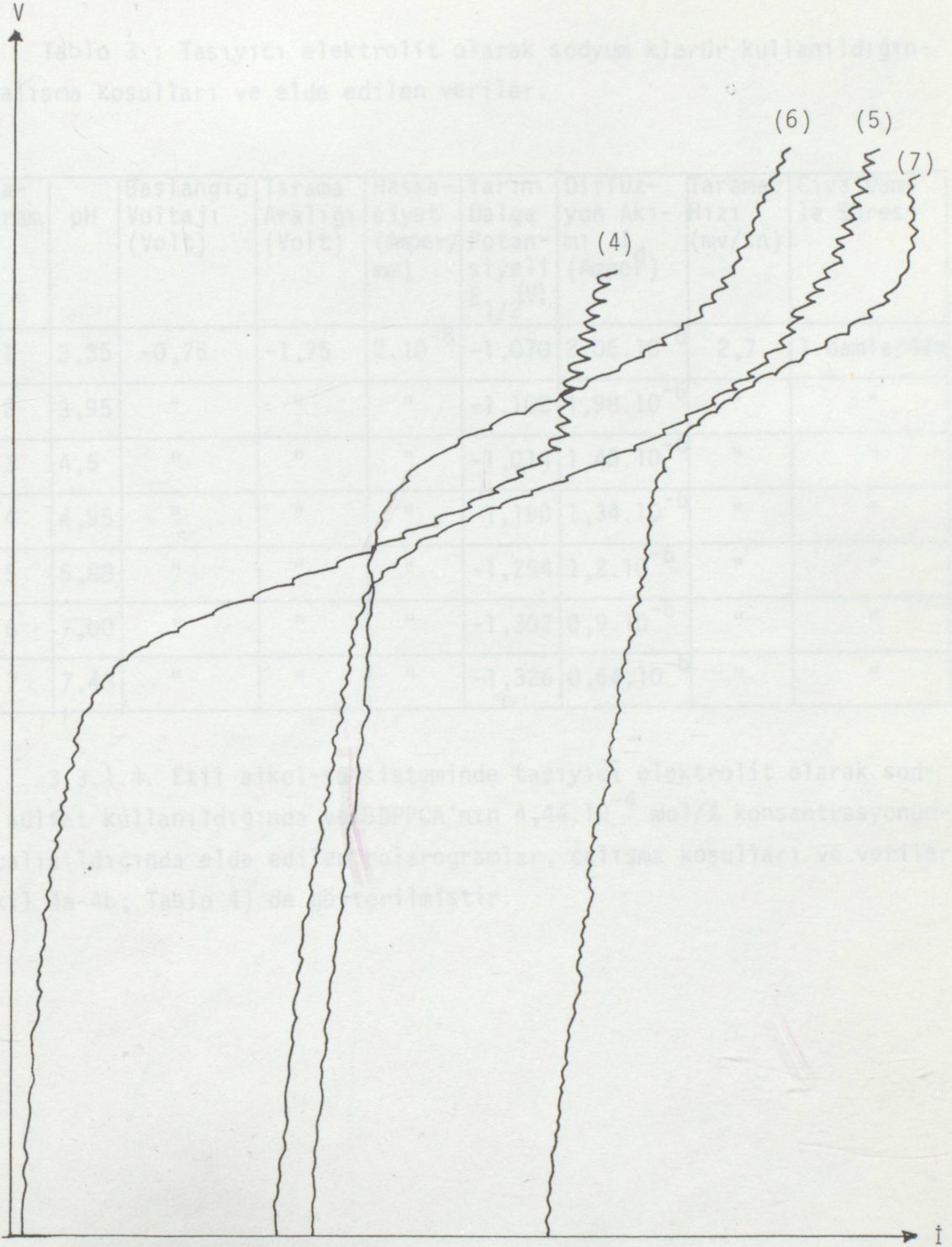
Tablo 2 : Taşıyıcı elektrolit olarak amonyum klorür kullanıldığında çalışma koşulları ve elde edilen veriler.

Polarogram No.	pH	Başlangıç Voltajı (Volt)	Tarama Aralığı (Volt)	Hassasiyet (Amper/mm)	Yarım Dalga Potansiyeli $E_{1/2}$ (V)	Diffüzyon Akımı I_d (Amper)	Tarama Hızı (mv/sn)	Civa Damla Süresi
1	3,17	-0,75	-1,75	$5 \cdot 10^{-8}$	-1,102	$3,14 \cdot 10^{-6}$	2,75	1 damla/4sn
2	4,02	"	"	"	-1,158	$1,45 \cdot 10^{-6}$	"	"
3	4,71	"	"	"	-1,190	$1,5 \cdot 10^{-6}$	"	"
4	5,32	"	"	$2 \cdot 10^{-8}$	-1,222	$1,38 \cdot 10^{-6}$	"	"
5	6,36	"	"	"	-1,270	$1,34 \cdot 10^{-6}$	"	"
6	7,35	"	"	"	-1,350	$1,17 \cdot 10^{-6}$	"	"
7	7,80	"	"	"	-1,382	$1,21 \cdot 10^{-6}$	"	"

3.3.1.3. Etil alkol-su sisteminde taşıyıcı elektrolit olarak sodyum klorür kullanıldığında ve BDPPCA'nın $4,44 \cdot 10^{-4}$ mol/l konsantrasyonunda çalışıldığında elde edilen polarogramlar, çalışma koşulları ve veriler (Şekil 3a-3b; Tablo 3)'de gösterilmiştir.



Şekil 3a : Etil alkol-su sisteminde (Taşıyıcı elektrolit olarak sodyum klorür kullanıldığında) $4,44 \cdot 10^{-4}$ mol/l konsantrasyonundaki BDPPCA'nın elde edilen polarogramları.

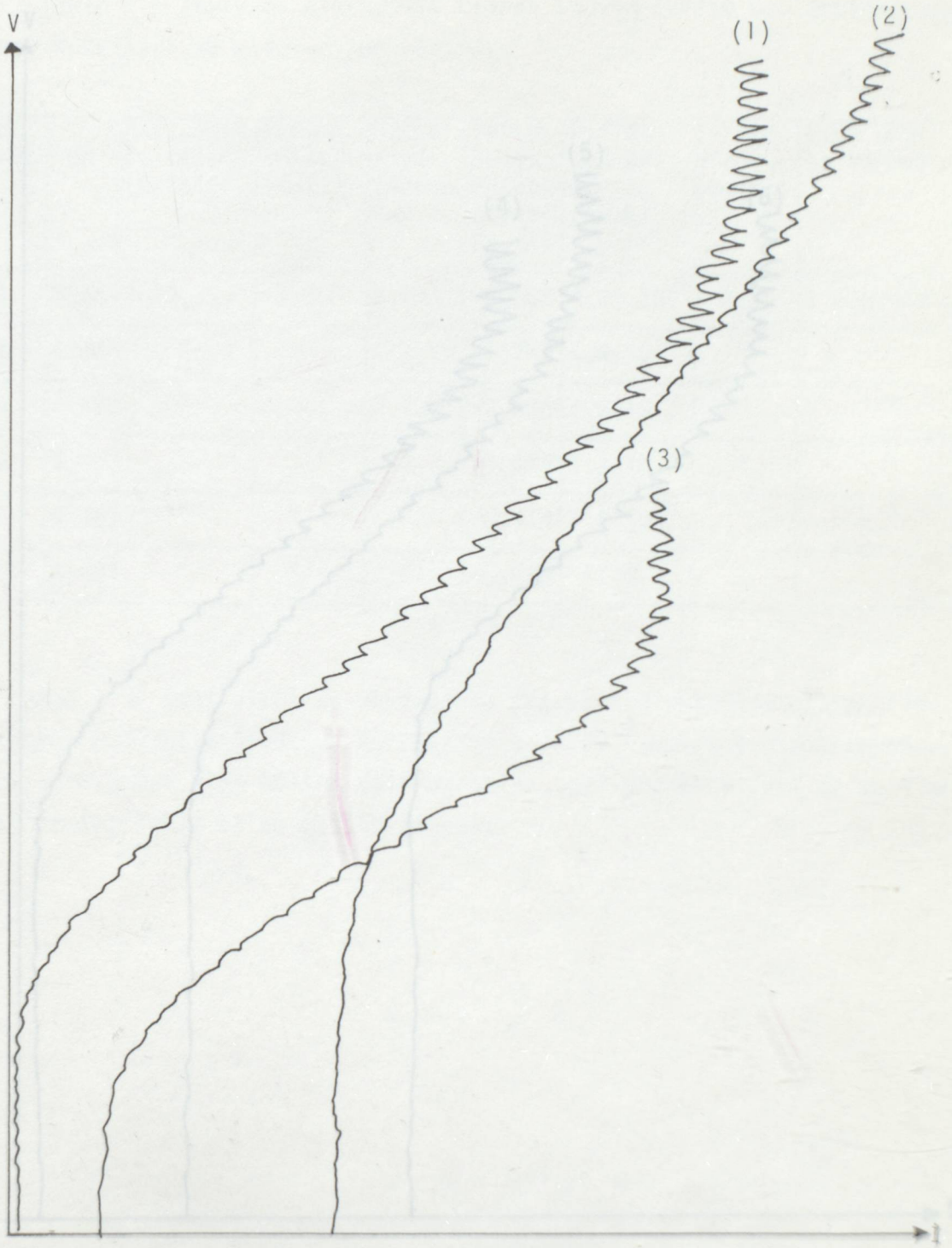


Şekil 3b : Etil alkol-su sisteminde (Taşıyıcı elektrolit olarak sodyum klorür kullanıldığında) $4,44 \cdot 10^{-4}$ mol/l konsantrasyonundaki BDPPCA'nın elde edilen polarogramları.

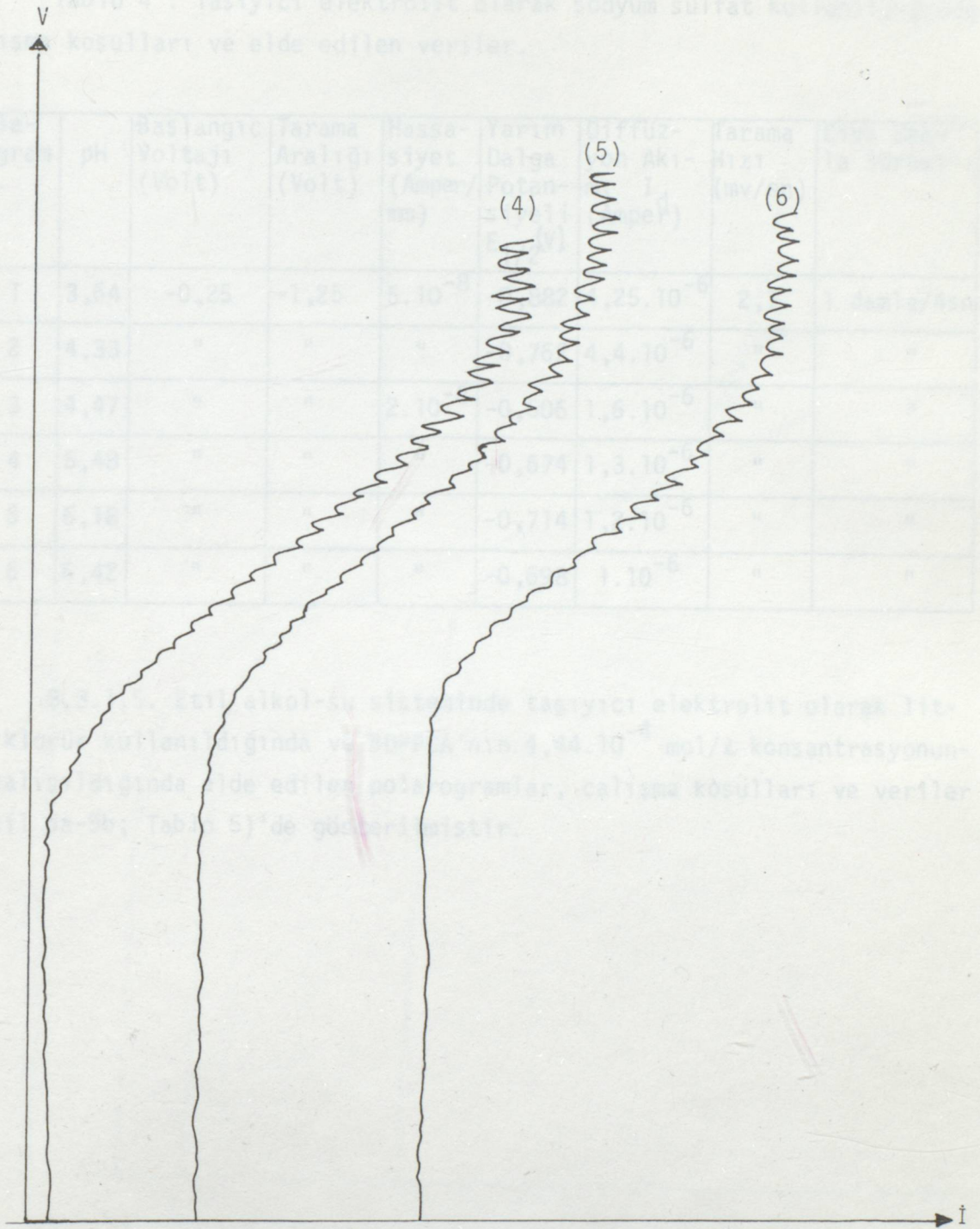
Tablo 3 : Taşıyıcı elektrolit olarak sodyum klorür kullanıldığında çalışma koşulları ve elde edilen veriler.

Polarogram No.	pH	Başlangıç Voltajı (Volt)	Tarama Aralığı (Volt)	Hassasiyet (Amper/mm)	Yarım Dalga Potansiyeli $E_{1/2}$ (V)	Diffüzyon Akımı I_d (Amper)	Tarama Hızı (mv/sn)	Civa Damla Süresi
1	3,35	-0,75	-1,75	$2 \cdot 10^{-8}$	-1,070	$2,06 \cdot 10^{-6}$	2,7	1 damla/4sn
2	3,95	"	"	"	-1,102	$1,98 \cdot 10^{-6}$	"	"
3	4,5	"	"	"	-1,014	$1,46 \cdot 10^{-6}$	"	"
4	4,95	"	"	"	-1,190	$1,34 \cdot 10^{-6}$	"	"
5	5,88	"	"	"	-1,254	$1,2 \cdot 10^{-6}$	"	"
6	7,00	"	"	"	-1,302	$0,9 \cdot 10^{-6}$	"	"
7	7,43	"	"	"	-1,326	$0,64 \cdot 10^{-6}$	"	"

3.3.1.4. Etil alkol-su sisteminde taşıyıcı elektrolit olarak sodyum sülfat kullanıldığında ve BDPPCA'nın $4,44 \cdot 10^{-4}$ mol/l konsantrasyonunda çalışıldığında elde edilen polarogramlar, çalışma koşulları ve veriler (Şekil 4a-4b; Tablo 4) de gösterilmiştir.



Sekil 4a : Etil alkol-su sisteminde (Taşıyıcı elektrolit olarak sodyum sülfat kullanıldığında) $4,44 \cdot 10^{-4}$ mol/l konsantrasyonundaki BDPPCA'nın elde edilen polarogramları.

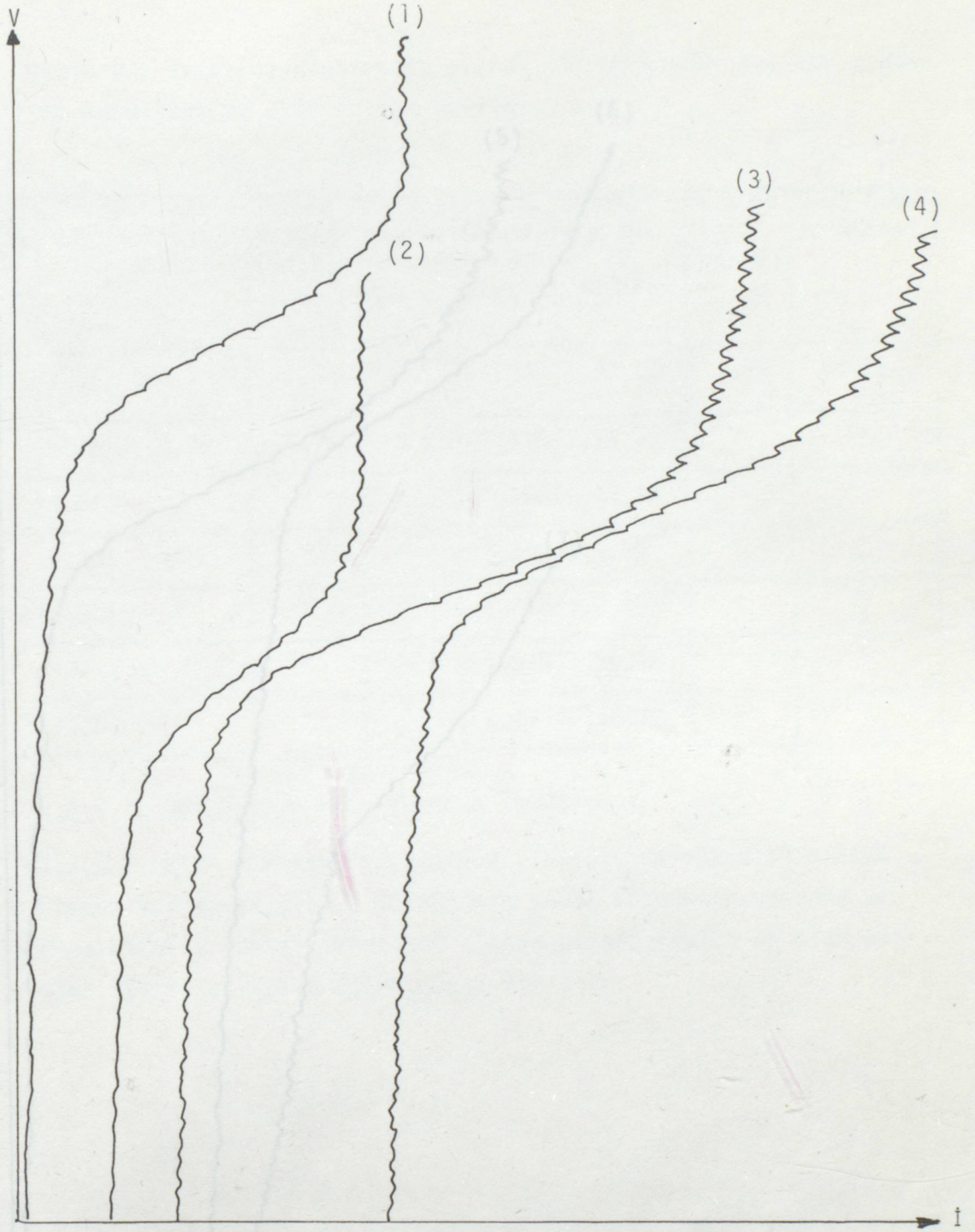


Şekil 4b : Etil alkol-su sisteminde (Taşıyıcı elektrolit olarak Sodyum sülfat kullanıldığında) $4,44 \cdot 10^{-4}$ mol/l konsantrasyonundaki BDPPCA'nın elde edilen polarogramları.

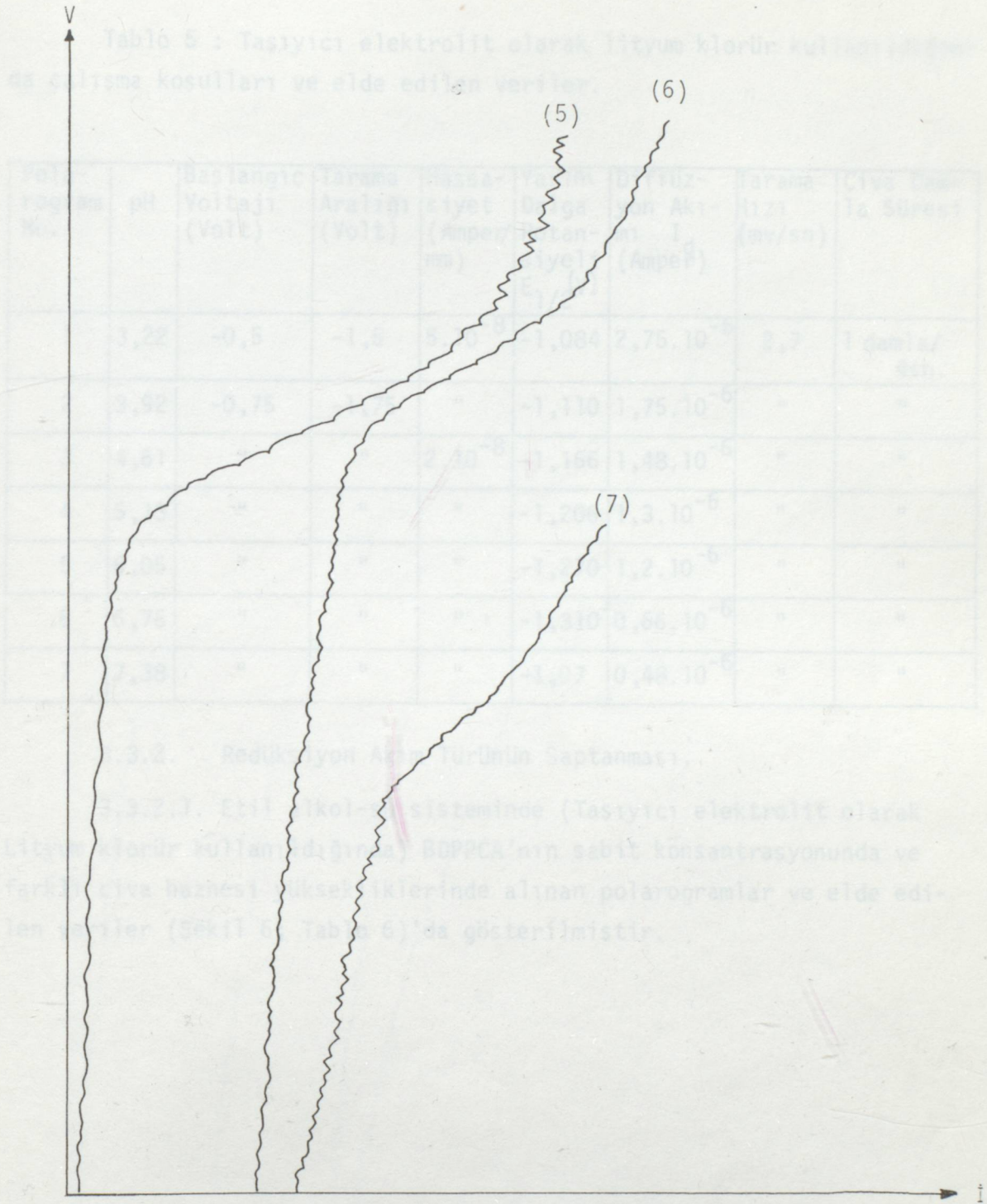
Tablo 4 : Taşıyıcı elektrolit olarak sodyum sülfat kullanıldığında çalışma koşulları ve elde edilen veriler.

Pola- rogram No.	pH	Başlangıç Voltajı (Volt)	Tarama Aralığı (Volt)	Hassa- siyet (Amper/ mm)	Yarım Dalga Potan- siyeli $E_{1/2}$ (V)	Diffüz- yon Akı- mı I_d (Amper)	Tarama Hızı (mv/sn)	Civa Dam- la Süresi
1	3,64	-0,25	-1,25	5.10^{-8}	-0,882	$4,25.10^{-6}$	2,7	1 damla/4sn
2	4,33	"	"	"	-0,762	$4,4.10^{-6}$	"	"
3	4,47	"	"	2.10^{-8}	-0,506	$1,6.10^{-6}$	"	"
4	5,48	"	"	"	-0,674	$1,3.10^{-6}$	"	"
5	6,18	"	"	"	-0,714	$1,2.10^{-6}$	"	"
6	6,42	"	"	"	-0,698	1.10^{-6}	"	"

3.3.1.5. Etil alkol-su sisteminde taşıyıcı elektrolit olarak lit-
yum klorür kullanıldığında ve BDPPCA'nın $4,44.10^{-4}$ mol/l konsantrasyonun-
da çalışıldığında elde edilen polarogramlar, çalışma koşulları ve veriler
(Şekil 5a-5b; Tablo 5)'de gösterilmiştir.



Şekil 5a : Etil alkol-su sisteminde (Taşıyıcı elektrolit olarak lityum klorür kullanıldığında) $4,44 \cdot 10^{-4}$ mol/l konsantrasyonundaki BDPPCA'nın elde edilen polarogramları



Şekil 5b : Etil alkol-su sisteminde (Taşıyıcı elektrolit olarak Lityum klorür kullanıldığında) $4,44 \cdot 10^{-4}$ mol/l konsantrasyonundaki BDPPCA'nın elde edilen polarogramları.

Tablo 5 : Taşıyıcı elektrolit olarak lityum klorür kullanıldığında çalışma koşulları ve elde edilen veriler.

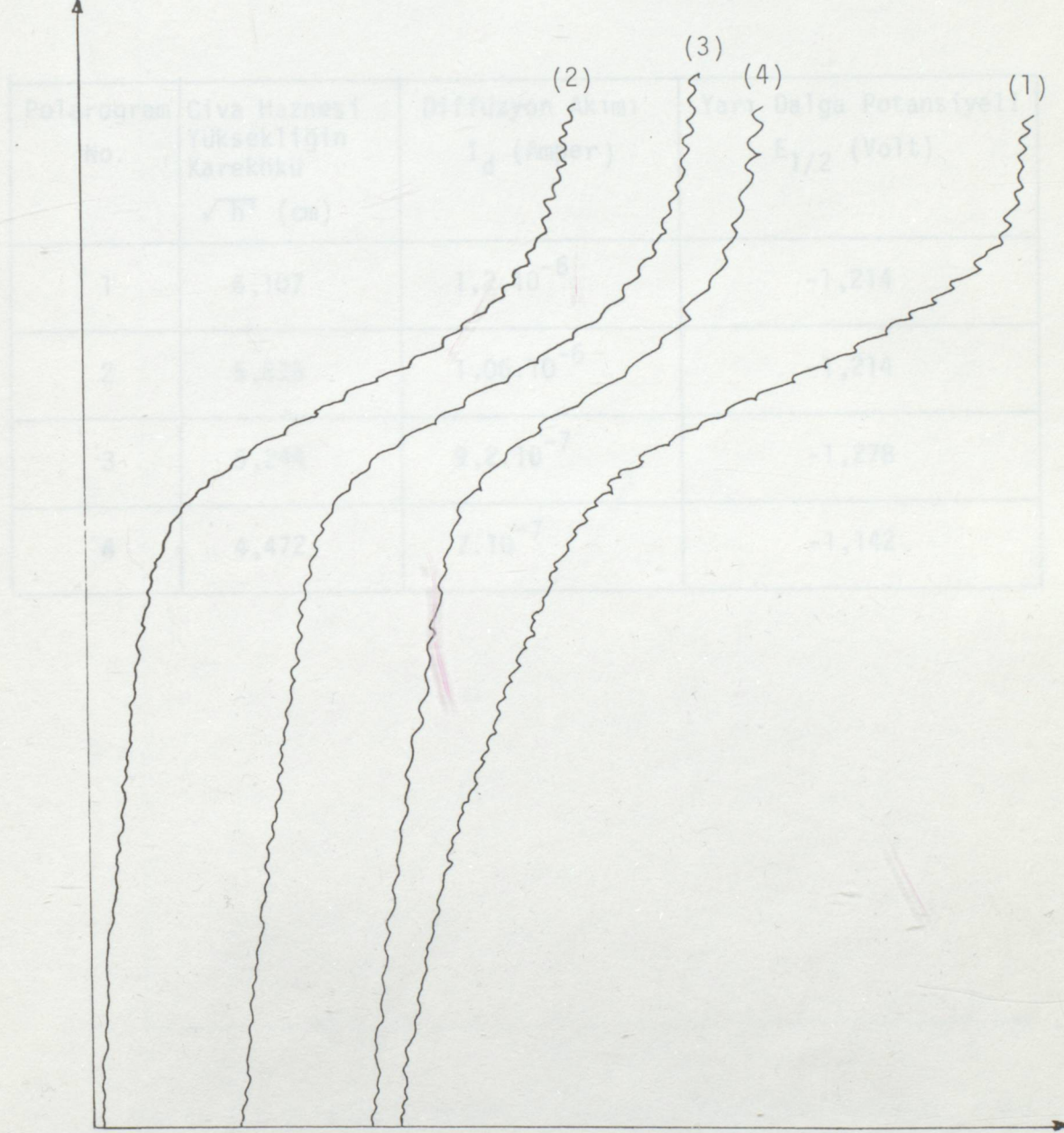
Polarogram No.	pH	Başlangıç Voltajı (Volt)	Tarama Aralığı (Volt)	Hassasiyet (Amper/mm)	Yarım Dalga Potansiyeli $E_{1/2}$ (V)	Diffüzyon Akımı I_d (Amper)	Tarama Hızı (mv/sn)	Civa Damla Süresi
1	3,22	-0,5	-1,5	5.10^{-8}	-1,084	$2,75.10^{-6}$	2,7	1 damla/4sn.
2	3,92	-0,75	-1,75	"	-1,110	$1,75.10^{-6}$	"	"
3	4,61	"	"	2.10^{-8}	-1,166	$1,48.10^{-6}$	"	"
4	5,13	"	"	"	-1,206	$1,3.10^{-6}$	"	"
5	6,05	"	"	"	-1,270	$1,2.10^{-6}$	"	"
6	6,75	"	"	"	-1,310	$0,66.10^{-6}$	"	"
7	7,38	"	"	"	-1,07	$0,48.10^{-6}$	"	"

3.3.2. Redüksiyon Akım Türünün Saptanması.

3.3.2.1. Etil alkol-su sisteminde (Taşıyıcı elektrolit olarak Lityum klorür kullanıldığında) BDPPCA'nın sabit konsantrasyonunda ve farklı civa haznesi yüksekliklerinde alınan polarogramlar ve elde edilen veriler (Şekil 6; Tablo 6)'da gösterilmiştir.

Şekil 6 : Etil alkol-su sisteminde (Taşıyıcı elektrolit olarak Lityum klorür kullanıldığında) BDPPCA'nın sabit konsantrasyonunda ve farklı civa haznesi yüksekliklerinde alınan polarogramlar.

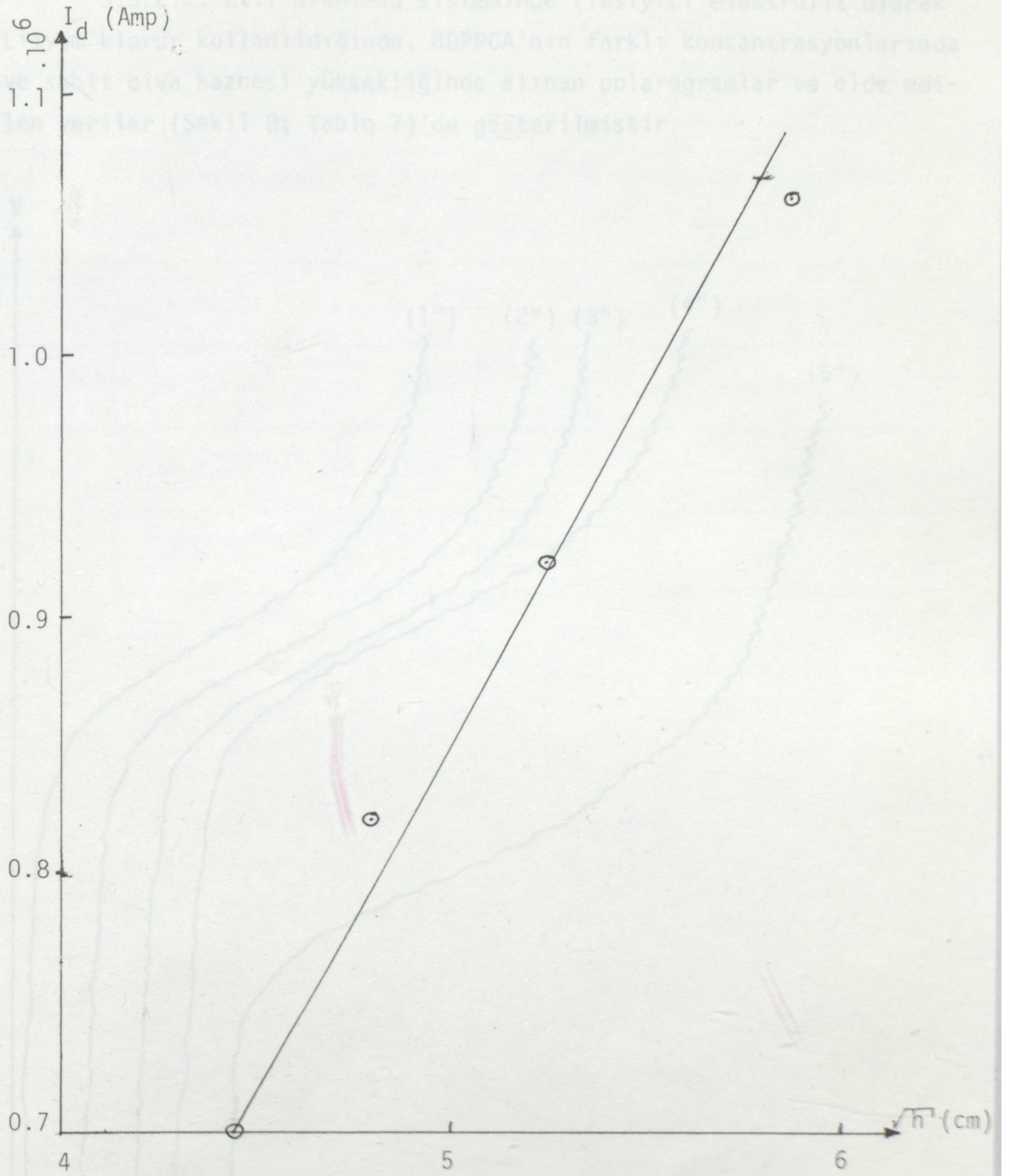
Tablo 6 : Etanol-su sisteminde (Taşıyıcı elektrolit olarak Lityum klorür kullanıldığında) BDPPCA'nın sabit konsantrasyonunda ve farklı civa haznesi yüksekliklerinde alınan polarogramlardan elde edilen veriler



Şekil 6 : Etanol-su sisteminde (Taşıyıcı elektrolit olarak Lityum klorür kullanıldığında) BDPPCA'nın sabit konsantrasyonunda ve farklı civa haznesi yüksekliklerinde alınan polarogramlar.

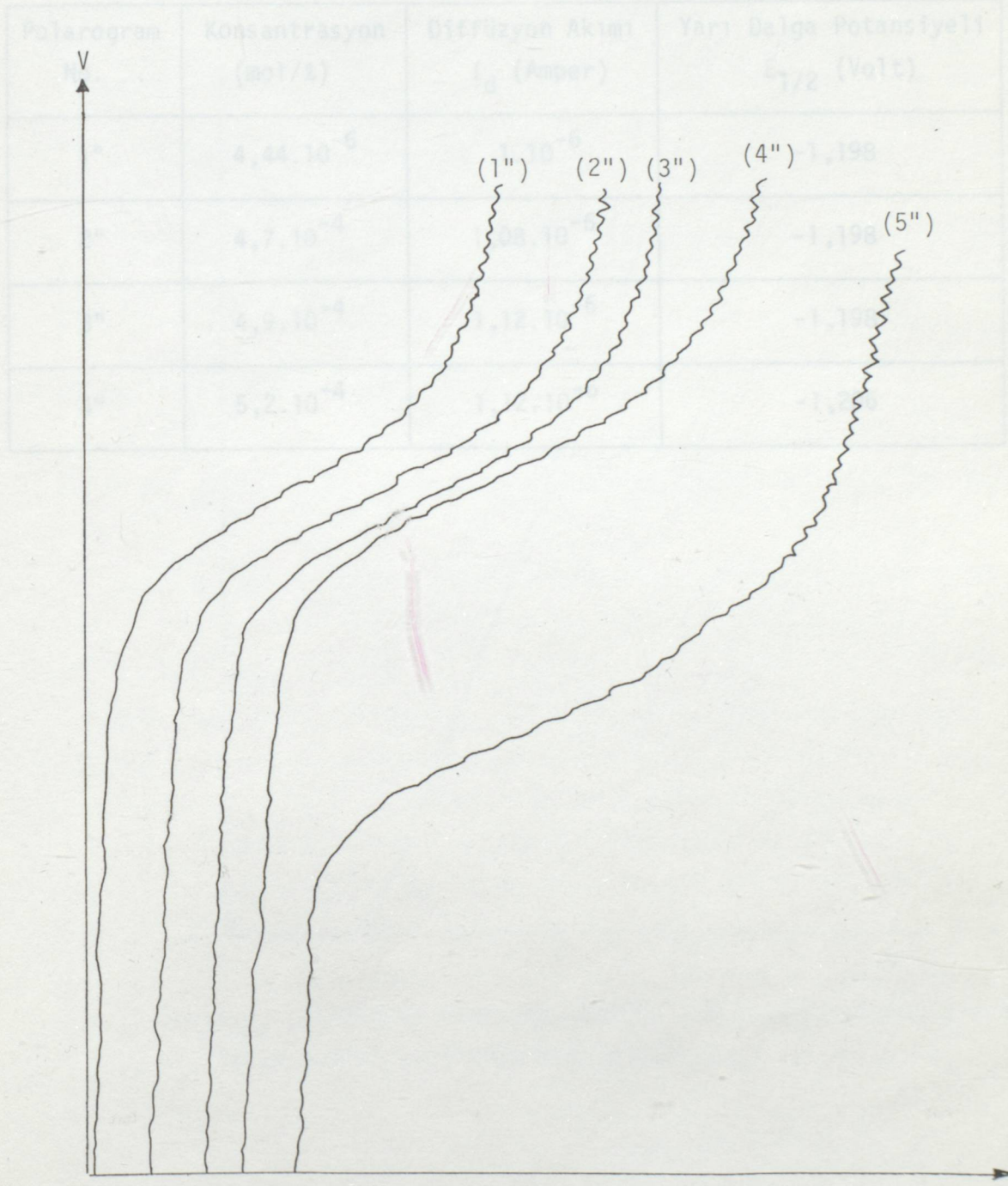
Tablo 6 : Alkol-su sisteminde (Taşıyıcı elektrolit olarak Lityum klorür kullanıldığında) BDPPCA'nın sabit konsantrasyonunda ve farklı civa haznesi yüksekliklerinde alınan polarogramlardan elde edilen veriler.

Polarogram No.	Civa Haznesi Yüksekliğinin Karekökü $\sqrt{h}$ (cm)	Diffüzyon Akımı I_d (Amper)	Yarı Dalga Potansiyeli $E_{1/2}$ (Volt)
1	6,107	$1,2 \cdot 10^{-6}$	-1,214
2	5,873	$1,06 \cdot 10^{-6}$	-1,214
3	5,244	$9,2 \cdot 10^{-7}$	-1,278
4	4,472	$7 \cdot 10^{-7}$	-1,142



Şekil 7 : Diffüzyon (BDPPCA'nın sabit konsantrasyonunda, $4,44 \cdot 10^{-4}$ mol/l) civa haznesi yüksekliğinin karekökü ile değişimi. (Tablo 6'daki verilerle çizilmiştir.)

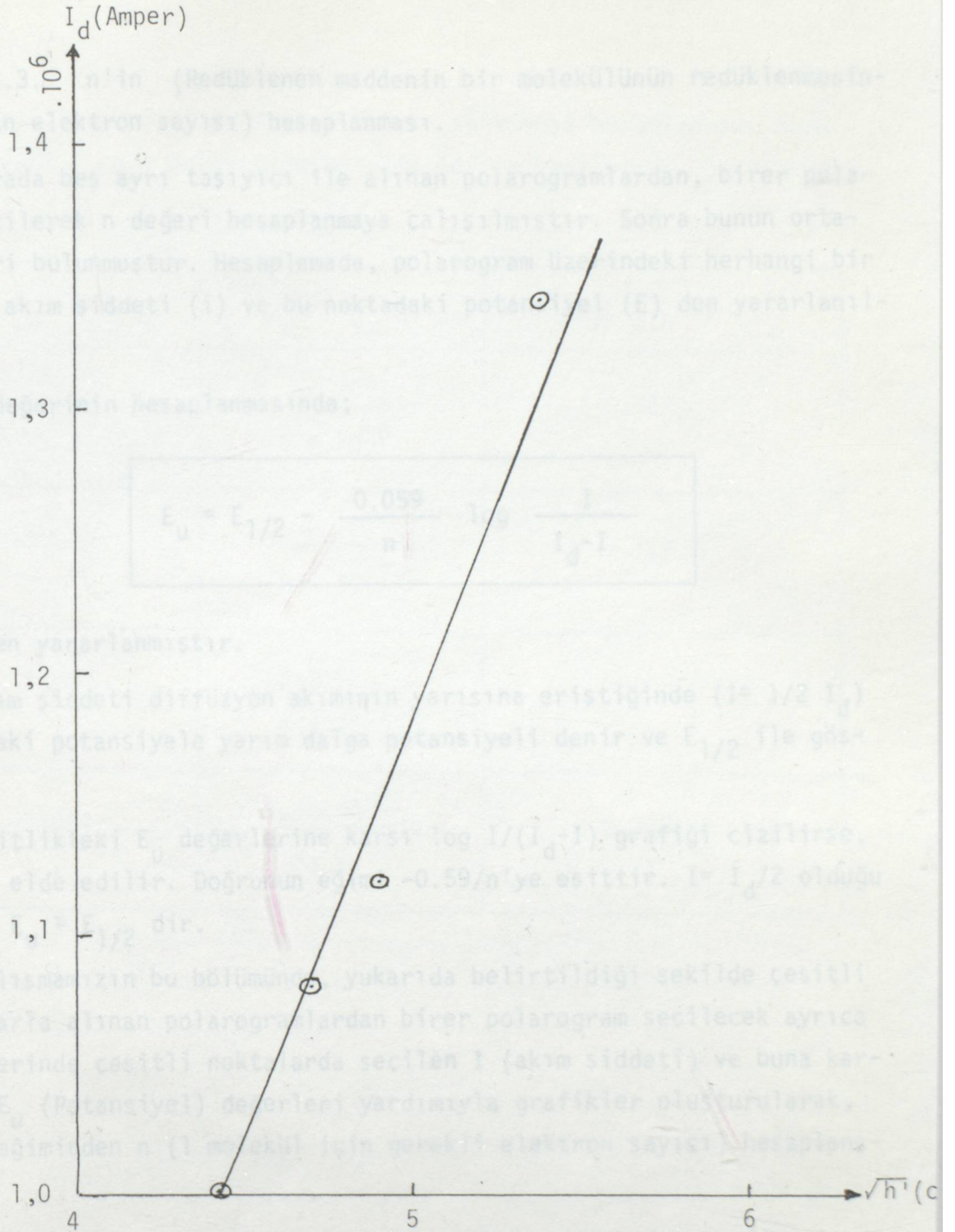
3.3.2.2. Etil alkol-su sisteminde (Taşıyıcı elektrolit olarak Lityum klorür kullanıldığında, BDPPCA'nın farklı konsantrasyonlarında ve sabit civa haznesi yüksekliğinde alınan polarogramlar ve elde edilen veriler (Şekil 8; Tablo 7)'de gösterilmiştir.



Şekil 8 : Etil alkol-su sisteminde (Taşıyıcı elektrolit olarak Lityum klorür kullanıldığında) BDPPCA'nın farklı konsantrasyonlarında ve sabit civa haznesi yüksekliğinde elde edilen polarogramlar.

Tablo 7 : Alkol-su sisteminde (Taşıyıcı elektrolit olarak Lityum klorür kullanıldığında) BDPPCA'nın farklı konsantrasyonlarında ve sabit civa haznesi yüksekliğinde alınan polarogramlardan elde edilen veriler.

Polarogram No.	Konsantrasyon (mol/l)	Diffüzyon Akımı I_d (Amper)	Yarı Dalga Potansiyeli $E_{1/2}$ (Volt)
1"	$4,44.10^{-6}$	1.10^{-6}	-1,198
2"	$4,7.10^{-4}$	$1,08.10^{-6}$	-1,198
3"	$4,9.10^{-4}$	$1,12.10^{-6}$	-1,198
4"	$5,2.10^{-4}$	$1,12.10^{-6}$	-1,206



Şekil 9 : Diffüzyon akımının, BDPPCA'nın konsantrasyonu ile değişimi (Tablo 7'deki verilerle çizilmiştir.)

3.3.3. n 'in (Redüklenen maddenin bir molekülünün redüklenmesinde yer alan elektron sayısı) hesaplanması.

Burada beş ayrı taşıyıcı ile alınan polarogramlardan, birer polarogram seçilerek n değeri hesaplanmaya çalışılmıştır. Sonra bunun ortalama değeri bulunmuştur. Hesaplama, polarogram üzerindeki herhangi bir noktadaki akım şiddeti (i) ve bu noktadaki potansiyel (E) den yararlanılmıştır.

n değerinin hesaplanmasında;

$$E_u = E_{1/2} - \frac{0.059}{n} \log \frac{I}{I_d - I}$$

formülünden yararlanılmıştır.

Akım şiddeti diffüzyon akımının yarısına eriştiğinde ($I = 1/2 I_d$) bu noktadaki potansiyele yarım dalga potansiyeli denir ve $E_{1/2}$ ile gösterilir.

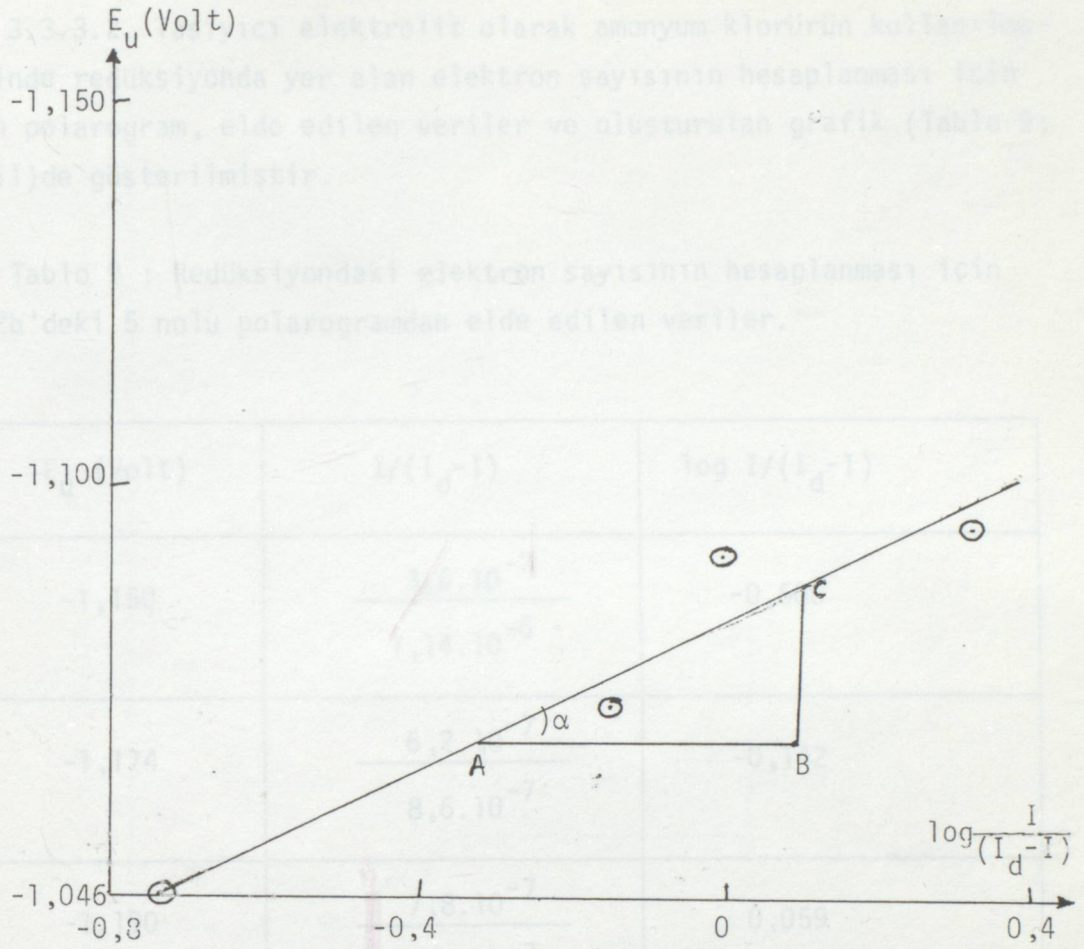
Eşitlikteki E_u değerlerine karşı $\log I/(I_d - I)$ grafiği çizilirse, bir doğru elde edilir. Doğrunun eğimi $-0.59/n$ 'ye eşittir. $I = I_d/2$ olduğu zaman da, $E_u = E_{1/2}$ dir.

Çalışmamızın bu bölümünde, yukarıda belirtildiği şekilde çeşitli taşıyıcılarla alınan polarogramlardan birer polarogram seçilecek ayrıca bunlar üzerinde çeşitli noktalarda seçilen i (akım şiddeti) ve buna karşı gelen E_u (Potansiyel) değerleri yardımıyla grafikler oluşturularak, bunların eğiminden n (1 molekül için gerekli elektron sayısı) hesaplanacaktır.

3.3.3.1. Taşıyıcı elektrolit olarak Sodyum nitratın seçilmesi halinde redüksiyonda yer alan elektron sayısının hesaplanması için seçilen polarogram, elde edilen veriler ve oluşturulan grafik (Tablo 8; Şekil 10) da gösterilmiştir.

Tablo 8 : Redüksiyondaki elektron sayısının hesaplanması için
Şekil 1a'daki 2 nolu polarogramdan elde edilen veriler.

E_u (Volt)	$I/(I_d - I)$	$\log I(I_d - I)$
-1,046	$\frac{3 \cdot 10^{-7}}{1,6 \cdot 10^{-6}}$	-0,727
-1,070	$\frac{6 \cdot 10^{-7}}{8,5 \cdot 10^{-7}}$	-0,151
-1,090	$\frac{9,5 \cdot 10^{-7}}{9,5 \cdot 10^{-7}}$	0
-1,094	$\frac{1,25 \cdot 10^{-6}}{6 \cdot 10^{-7}}$	0,318



Şekil 10 : Taşıyıcı elektrolit olarak sodyum nitratın kullanılması halinde redüksiyonda yer alan elektron sayısının hesaplanması. (Şekil, Tablo 8'deki verilerle çizilmiştir.)

n(elektron sayısı)in hesaplanması.

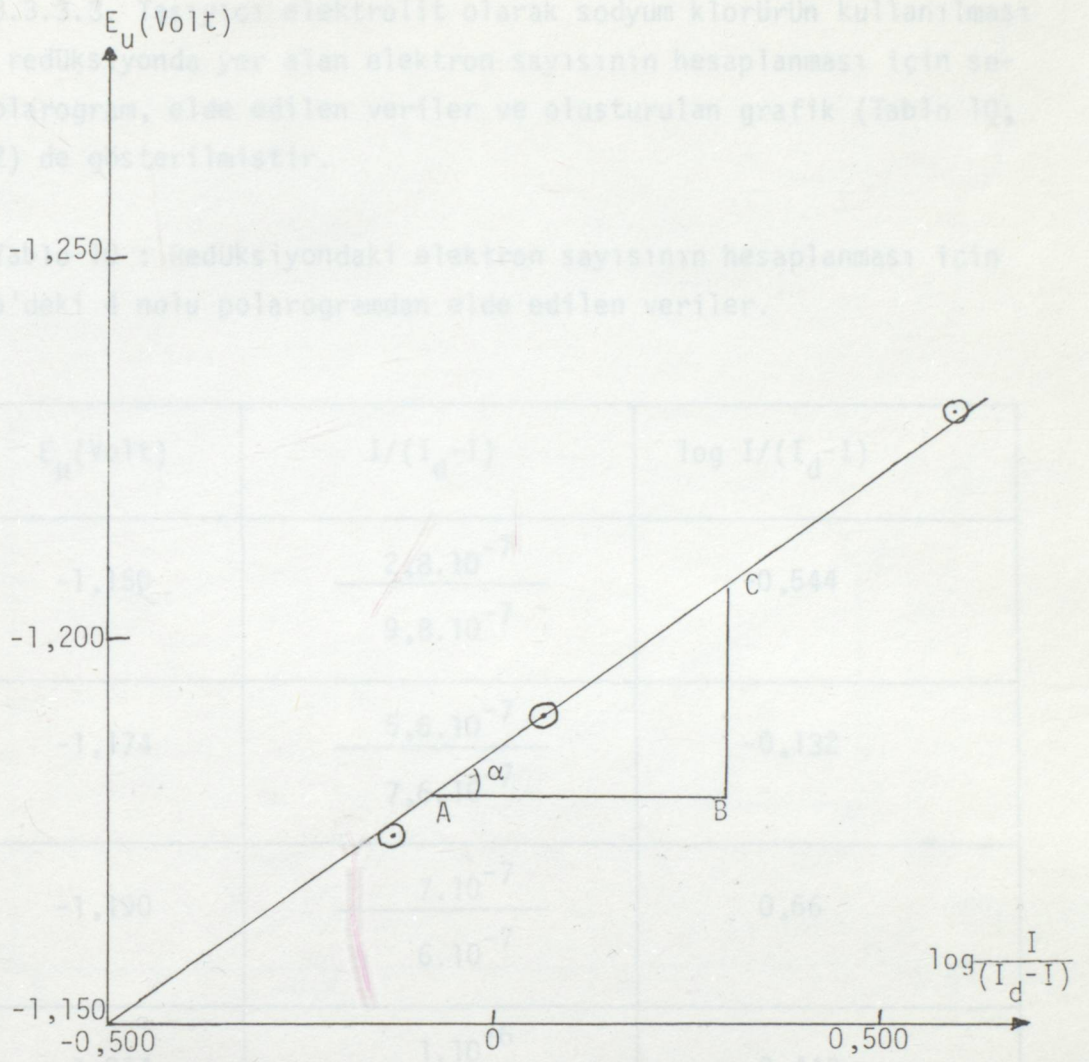
$$\text{Eğim} = \text{tg}\alpha = \frac{|CB|}{|AB|} = \frac{-0,059}{n} = \frac{-1,086 - (-1,066)}{0,10 - (-0,31)} = \frac{-0,02}{0,41}$$

$$\Rightarrow n = \frac{-0,059 \cdot 0,41}{-0,02} = 1,21$$

3.3.3.2. Taşıyıcı elektrolit olarak amonyum klorürün kullanılması halinde redüksiyonda yer alan elektron sayısının hesaplanması için seçilen polarogram, elde edilen veriler ve oluşturulan grafik (Tablo 9; Şekil 11)de gösterilmiştir.

Tablo 9 : Redüksiyondaki elektron sayısının hesaplanması için Şekil 2b'deki 5 nolu polarogramdan elde edilen veriler.

E_u (Volt)	$I/(I_d-I)$	$\log I/(I_d-I)$
-1,150	$\frac{3,6 \cdot 10^{-7}}{1,14 \cdot 10^{-6}}$	-0,500
-1,174	$\frac{6,2 \cdot 10^{-7}}{8,6 \cdot 10^{-7}}$	-0,142
-1,190	$\frac{7,8 \cdot 10^{-7}}{6,8 \cdot 10^{-7}}$	0,059
-1,230	$\frac{1,2 \cdot 10^{-6}}{3 \cdot 10^{-7}}$	0,602



Şekil 11 : Taşıyıcı elektrolit olarak amonyum klorürün kullanılması halinde redüksiyonda yer alan elektron sayısının hesaplanması. (Tablo 9'daki verilerle çizilmiştir).

n(elektron sayısı)in hesaplanması.

$$\text{Eğim} = \text{tg}\alpha = \frac{|BC|}{|AB|} = \frac{-0,059}{n} = \frac{-1,207 - (-1,180)}{0,300 - (-0,070)} = \frac{-0,027}{0,37}$$

$$\Rightarrow n = \frac{-0,059 \cdot 0,37}{-0,027} \approx 0,81$$

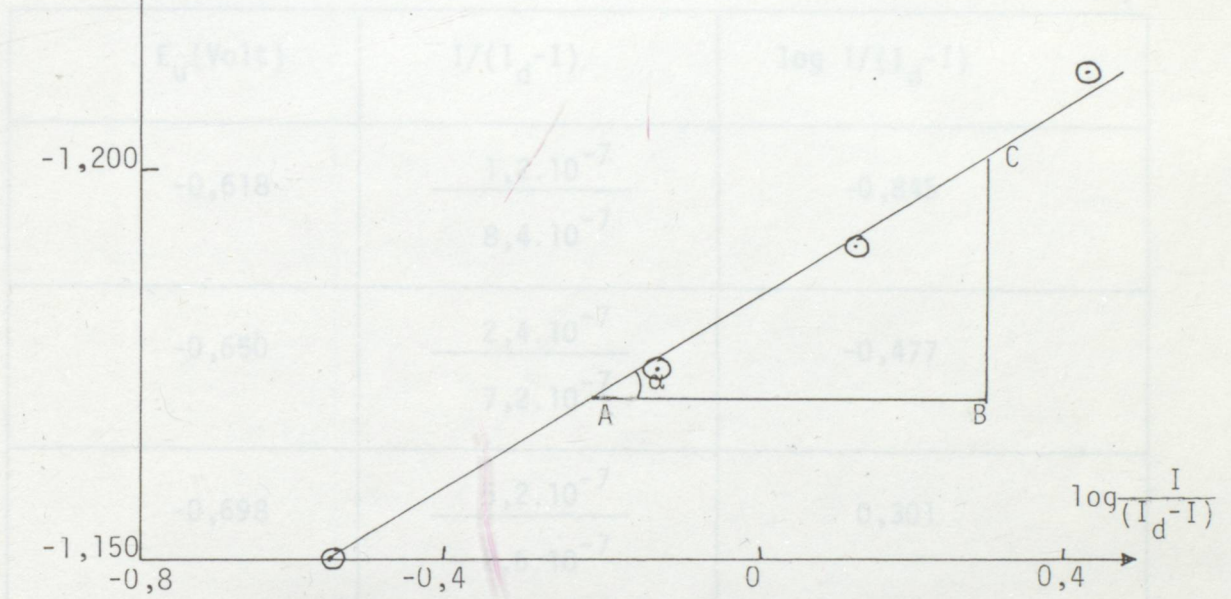
3.3.3.3. Taşıyıcı elektrolit olarak sodyum klorürün kullanılması halinde redüksiyonda yer alan elektron sayısının hesaplanması için seçilen polarogram, elde edilen veriler ve oluşturulan grafik (Tablo 10; Şekil 12) de gösterilmiştir.

Tablo 10 : Redüksiyondaki elektron sayısının hesaplanması için Şekil 3b'deki 4 nolu polarogramdan elde edilen veriler.

$E_u(\text{Volt})$	$I/(I_d-I)$	$\log I/(I_d-I)$
-1,150	$\frac{2,8 \cdot 10^{-7}}{9,8 \cdot 10^{-7}}$	-0,544
-1,174	$\frac{5,6 \cdot 10^{-7}}{7,6 \cdot 10^{-7}}$	-0,132
-1,190	$\frac{7 \cdot 10^{-7}}{6 \cdot 10^{-7}}$	0,66
-1,214	$\frac{1 \cdot 10^{-6}}{3,6 \cdot 10^{-7}}$	0,443
-1,230	$\frac{1,14 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 10^{-7}}$	0,755

3.3.3.4. Taşıyıcı elektrolit olarak sodyum sülfatın kullanılması halinde redüksiyonda yer alan elektron sayısının hesaplanması için seçilen polerogramda elde edilen veriler ve oluşturulan grafik (Tablo 11; Şekil 12) aşağıda gösterilmiştir.

Tablo 11 : Redüksiyondaki elektron sayısının hesaplanması için Şekil 12'deki 7 nolu polerogramdan elde edilen veriler.



Şekil 12 : Taşıyıcı elektrolit olarak sodyum klorürün kullanılması halinde redüksiyonda yer alan elektron sayısının hesaplanması (Tablo 10'daki verilerle çizilmiştir.)

n (elektron sayısı)'in hesaplanması :

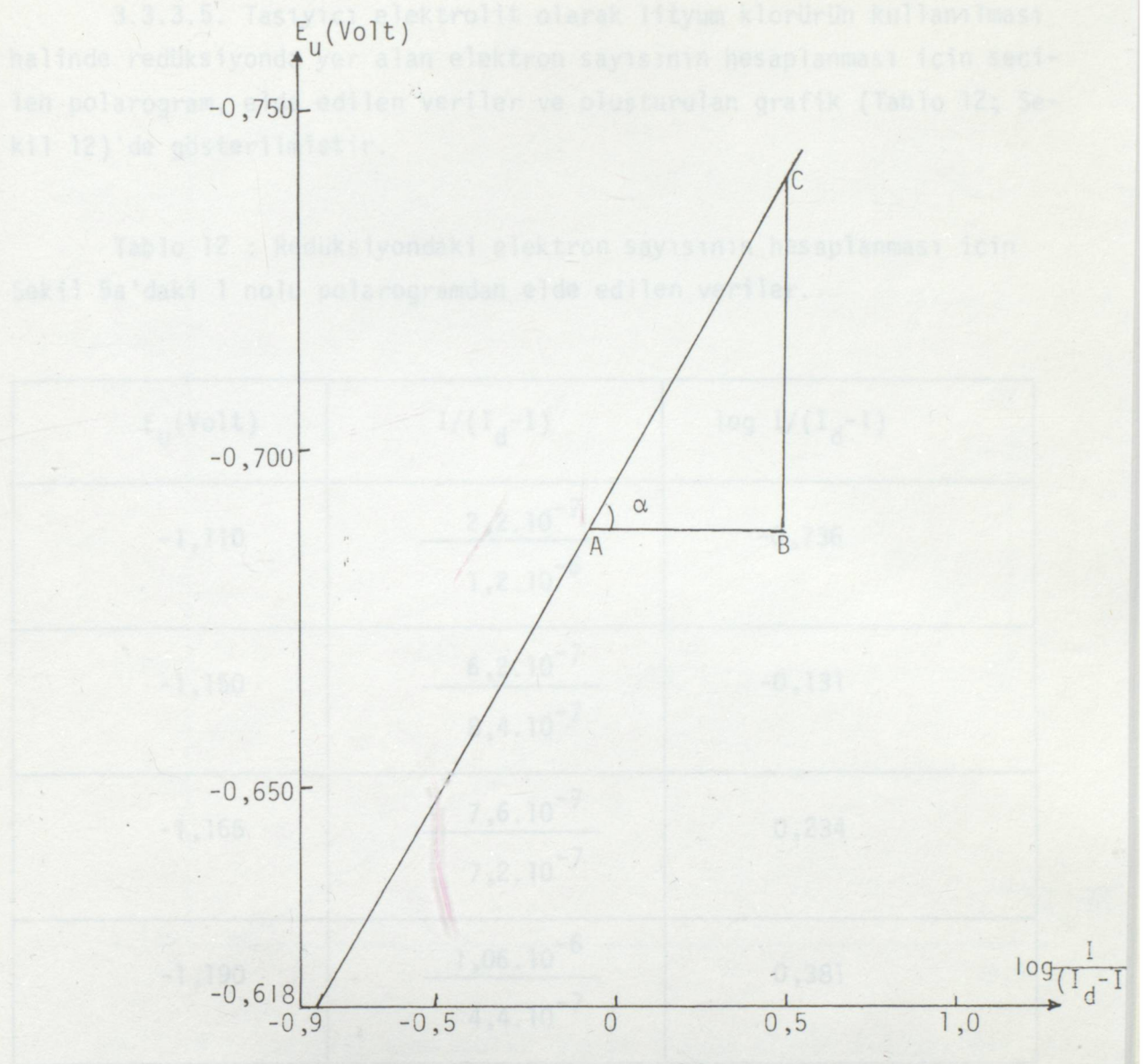
$$\text{Eğim} = \text{tg} \alpha = \frac{|CB|}{|AB|} = \frac{-0,059}{n} = \frac{-1,204 - (-1,170)}{0,300 - (-0,230)} \Rightarrow$$

$$n = \frac{-0,059 \cdot 0,53}{-0,034} \approx 0,92$$

3.3.3.4. Taşıyıcı elektrolit olarak sodyum sülfatın kullanılması halinde redüksiyonda yer alan elektron sayısının hesaplanması için seçilen polarogram, elde edilen veriler ve oluşturulan grafik (Tablo 11; Şekil 12)'de gösterilmiştir.

Tablo 11 : Redüksiyondaki elektron sayısının hesaplanması için Şekil 4b'deki 7 nolu polarogramdan elde edilen veriler.

$E_u(\text{Volt})$	$I/(I_d-I)$	$\log I/(I_d-I)$
-0,618	$\frac{1,2 \cdot 10^{-7}}{8,4 \cdot 10^{-7}}$	-0,845
-0,650	$\frac{2,4 \cdot 10^{-7}}{7,2 \cdot 10^{-7}}$	-0,477
-0,698	$\frac{5,2 \cdot 10^{-7}}{2,6 \cdot 10^{-7}}$	0,301
-0,730	$\frac{7,2 \cdot 10^{-7}}{2,8 \cdot 10^{-7}}$	0,410
-0,786	$\frac{8,4 \cdot 10^{-7}}{1,8 \cdot 10^{-7}}$	0,669



Şekil 13 : Taşıyıcı elektrolit olarak sodyum sülfatın kullanılması halinde redüksiyonda yer alan elektron sayısının hesaplanması (Tablo 11'deki verilerle çizilmiştir.)

n (elektron sayısı)'in hesaplanması:

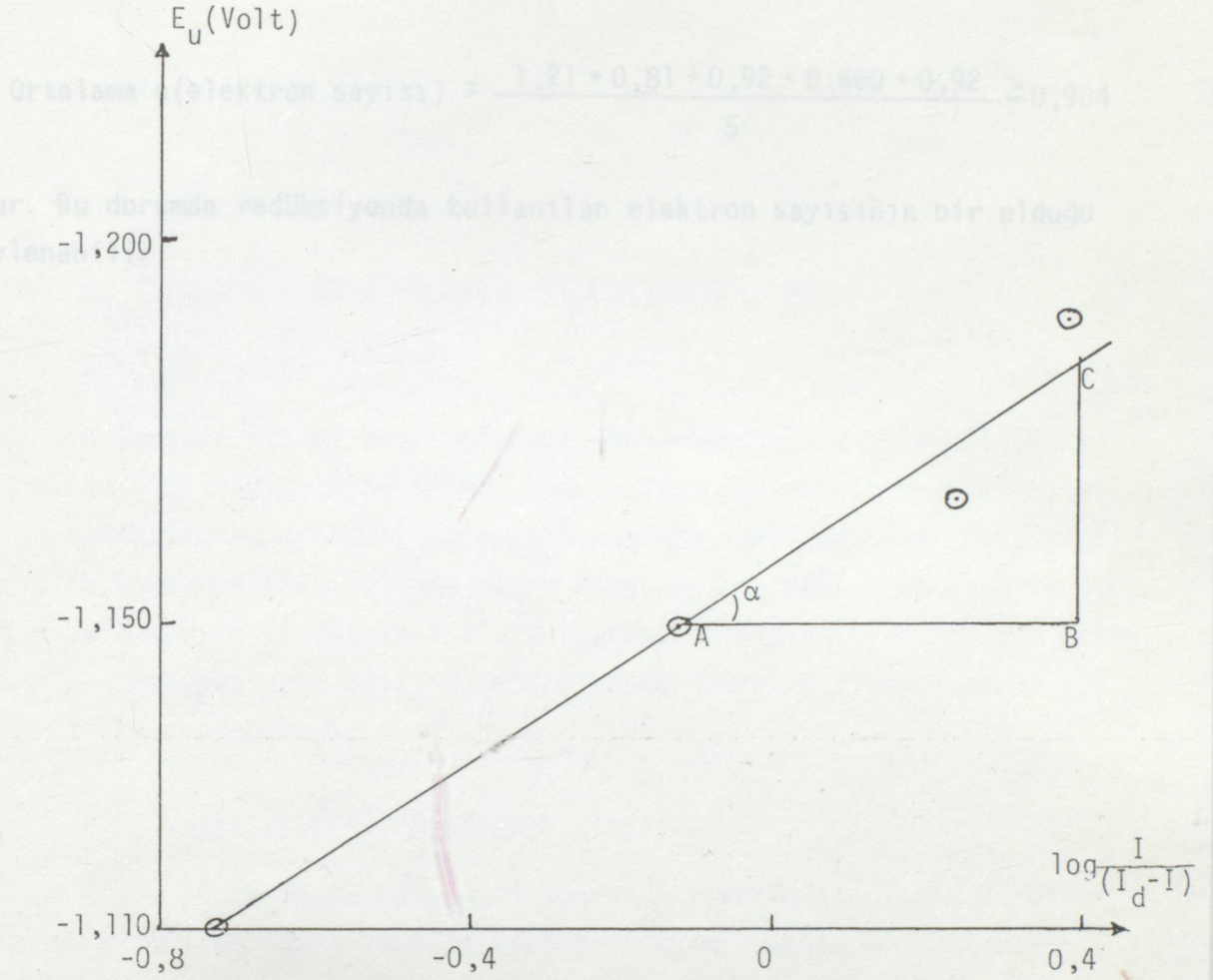
$$\begin{aligned} \text{Eğim} = \text{tg}\alpha &= \frac{|BC|}{|AB|} = \frac{-0,059}{n} = \frac{-0,738 - (-0,638)}{0,5 - (-0,06)} \\ &= \frac{-0,05}{0,56} \Rightarrow n = \frac{-0,059 \cdot 0,56}{-0,05} = 0,660 \end{aligned}$$

3.3.3.5. Taşıyıcı elektrolit olarak lityum klorürün kullanılması halinde redüksiyonda yer alan elektron sayısının hesaplanması için seçilen polarogram, elde edilen veriler ve oluşturulan grafik (Tablo 12; Şekil 12)'de gösterilmiştir.

Tablo 12 : Redüksiyondaki elektron sayısının hesaplanması için Şekil 5a'daki 1 nolu polarogramdan elde edilen veriler.

$E_u(\text{Volt})$	$I/(I_d-I)$	$\log I/(I_d-I)$
-1,110	$\frac{2,2 \cdot 10^{-7}}{1,2 \cdot 10^{-6}}$	-0,736
-1,150	$\frac{6,2 \cdot 10^{-7}}{8,4 \cdot 10^{-7}}$	-0,131
-1,166	$\frac{7,6 \cdot 10^{-7}}{7,2 \cdot 10^{-7}}$	0,234
-1,190	$\frac{1,06 \cdot 10^{-6}}{4,4 \cdot 10^{-7}}$	0,381

(Şekil 1a-2b-3b-4b-5a) polarogramlarından yararlanarak hesaplanan ve redüksiyonda kullanılan elektron sayısının hesaplanması aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 14 : Taşıyıcı elektrolit olarak lityum klorür kullanılması halinde redüksiyonda yer alan elektron sayısının hesaplanması (Tablo 12'deki verilerle çizilmiştir.)

n(elektron sayısı)'in hesaplanması :

$$\text{Eğim} = \text{tg}\alpha = \frac{|CB|}{|AB|} = \frac{-0,059}{n} = \frac{-1,184 - (-1,150)}{0,400 - (-0,130)} = \frac{-0,034}{0,530}$$

$$\Rightarrow n = \frac{-0,059 \cdot 0,530}{(-0,034)} = 0,92$$

(Şekil 1a-2b-3b-4b-5a) polarogramlarından yararlanarak hesaplanan ve redüksiyonda kullanılan elektron sayısının hesaplanması aşağıda gösterilmiştir.

$$\text{Ortalama } n(\text{elektron sayısı}) = \frac{1,21 + 0,81 + 0,92 + 0,660 + 0,92}{5} \approx 0,904$$

olur. Bu durumda redüksiyonda kullanılan elektron sayısının bir olduğu söylenebilir.

4. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1. pH ETKİSİ

4 Benzoil 1,5 di feetil piazol 3-karboksilik asit alkol-su karışımında ($3,2 < \text{pH} < 7,5$) arasında incelendiğinde tek bir redüksiyon piksi vermektedir. pH arttıkça yarı dalga potansiyeli Uni-Univalent (1:1) taşıyıcı elektrolitler halinde yarı dalga potansiyeli daha negatif olmakta buna karşın bi-bivalent (2:2) taşıyıcı elektrolitler halinde yarı dalga potansiyeli daha pozitif değere kaymaktadır. Diffüzyon akımı ise, pH arttıkça azalmaktadır.

4.2. TAŞIYICI ELEKTROLİTLERİN ETKİSİ

Düşük pH'lar ($3 < \text{pH} < 4,3$) taşıyıcı elektrolit olarak bi-bivalent (2:2) kullanılması halinde diffüzyon akım miktarı Uni-Univalent (1:1) taşıyıcı elektrolitler kullanılması halinde elde edilen diffüzyon akım miktarından daha fazladır.

4.3. REDÜKSİYON AKIM TİPİNİN SAPTANMASI

Diffüzyon akımının tipinin belirlenmesi için I_d $\sqrt{t}$ ve I_d $\sqrt{t}$ arasında çizilen polarogramlardan elde edilen verilerle çizilen diyagramlardan akımın Linier olduğu görüldü. Buna göre, redüksiyon akım diffüzyon akım olup ilk dalga boyunca indirgeme irreversibl olan diffüzyon akım LiCl , NaCl ve NaNO_3 gibi taşıyıcı elektrolitler halinde kontrolüdür. Na_2SO_4 gibi 2 değerlikli taşıyıcı elektrolit halinde ise diffüzyon akım maksimum olarak kontrol edildi.

4. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1. pH ETKİSİ

4 Benzoil 1,5 di fenil pirazol -3-karboksilli asit alkol-su karışımında ($3,2 < \text{pH} < 7,5$) arasında incelendiğinde tek bir redüksiyon piki vermektedir. pH arttıkça yarım dalga potansiyeli üni-ünivalent (1:1) taşıyıcı elektrolitler halinde yarım dalga potansiyeli daha negatif olmakta buna karşın bi-bivalent (2:2) taşıyıcı elektrolitler halinde yarım dalga potansiyeli daha pozitif değere kaymaktadır. Diffüzyon akımı ise, pH arttıkça azalmaktadır.

4.2. TAŞIYICI ELEKTROLİTLERİN ETKİSİ

Düşük pH'larda ($3 < \text{pH} < 4,3$) taşıyıcı elektrolit olarak bi-bivalent (2:2) kullanılması halinde diffüzyon akım miktarı üni-ünivalent (1:1) taşıyıcı elektrolitler kullanılması halinde elde edilen diffüzyon akım miktarından daha fazladır.

4.3. REDÜKSİYON AKIM TÜRÜNÜN SAPTANMASI

Diffüzyon akımın türünün belirlenmesi için $I_d = f\sqrt{t}$ ve $I_d = f(c)$ arasında çizilen polarogramlardan elde edilen verilerle çizilen diyogramlardan akımın Lineer olduğu gözlemlendi. Buna göre, redüksiyon akım diffüzyon akım olup ilk dalga boyunca indirgeme irreversibl olup diffüzyon akım LiCl , NaCl ve NaNO_3 gibi taşıyıcı elektrolitler halinde kontrollüdür. Na_2SO_4 gibi 2 değerlikli taşıyıcı elektrolit halinde ise diffüzyon akım maximum olup kontrolsüzdür.

1) BDPPCA pirazol türevleri gibi redüksiyon değil pirazol halkasına bağlı substituentler üzerinde olmaktadır. Pirazol halkası redüksiyondan hiçbir şekilde etkilenmemektedir.

2) Susuz ortamda çalışmak imkansıza ise en az alkol-su sisteminde BDPPCA'yi tespit polarografik olarak incelemek gerekir.

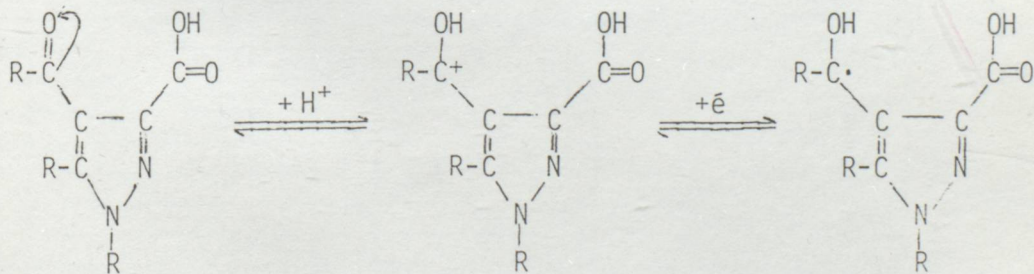
3) Alkol-su sistemi için en iyi taşıyıcı elektrolit uni-univalent elektrolitler halinde sodyum nitrat ve litium klorürdür. Bi-bivalent elektrolitler halinde ise sodyum sülfattır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

4 benzoil 1,5 di fenil pirazol-3-karboksilli asit (BDPPCA) alkol-su çözeltisinde değişik taşıyıcı elektrolitlerle polarografik olarak incelendiğinde susuz ortamda, incelenmiş pirazol türevleri gibi tek bir redüksiyon piki vermektedir. Buna karşın sulu çözeltide iki pik vermiştir (51).

Redüksiyon piki BDPPCA'nın benzoil gurubundaki karbonil üzerinde olmaktadır. Önce bir hidrojen atomu $\text{ph}-\text{C}=\text{O}$ bu guruba katıldı ve arkasından bir elektron alarak karbon radikalini (C) oluşturdu. Eğer ortamda H^+ atomu yani proton olmuş olsaydı kolaylıkla radikale katılarak kararsız hale getirip ikinci bir elektronun benzoil gurubuna katılıp bu gurubu anyonik yapıya dönüştürmesi mümkün olacaktı.

Bu açıklamalara göre redüksiyon mekanizması şöyledir :



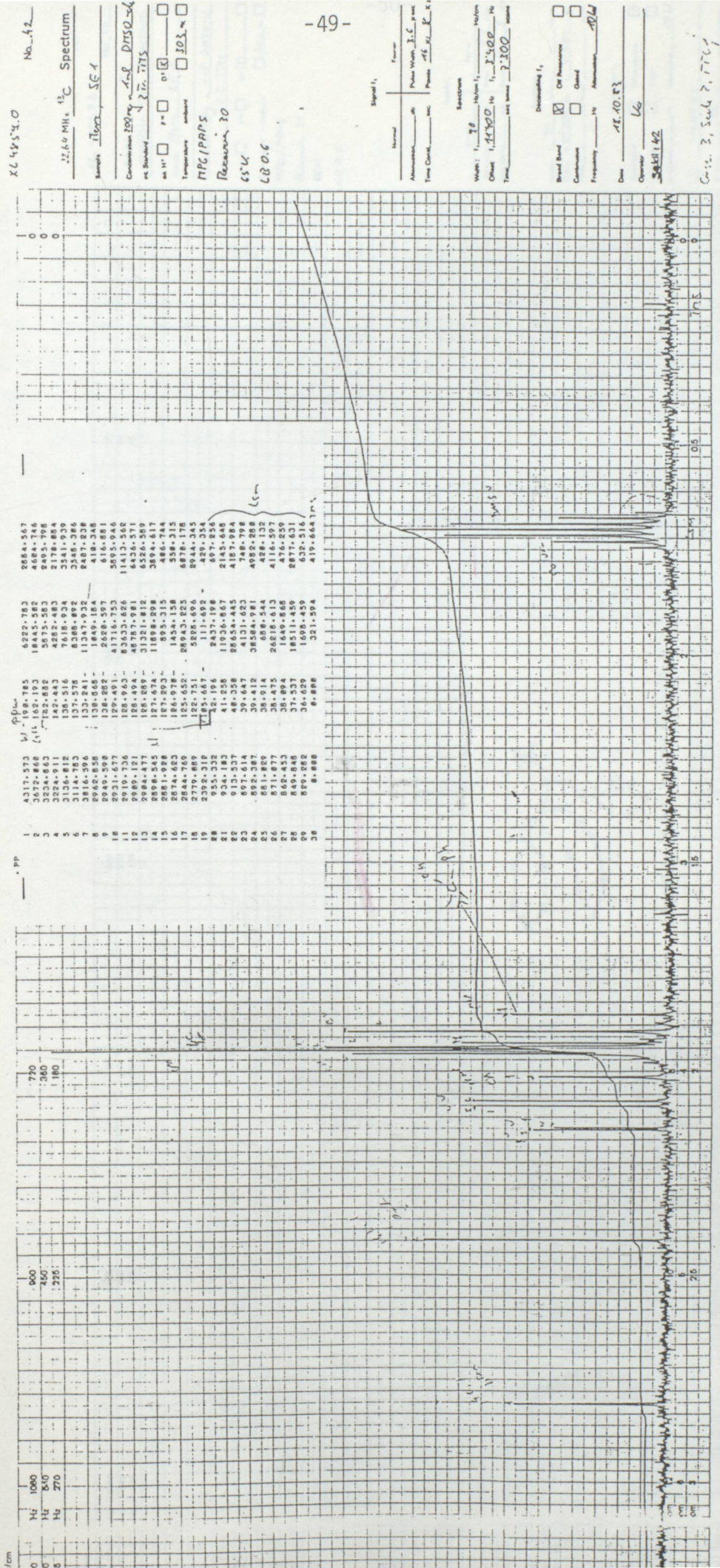
Buna göre alkol-su sistemiyle elde edilen polarogramlar susuz ortamda elde edilen polarogramlar gibi tek bir redüksiyon piki vermektedir. Yeni bir pirazol türevi olan BDPPCA için çalışma ortamı en az alkol-su karışımı olmalıdır. Diğer pirazol türevleri gibi susuz ortamda çalışmak en uygunudur.

1) BDPPCA pirazol türevleri gibi redüksiyon daima pirazol halkasına bağlı sübstitüentler üzerinde oluşmaktadır. Pirazol halkası redüksiyondan hiçbir şekilde etkilenmemektedir.

2) Susuz ortamda çalışmak imkansız ise en az alkol-su sisteminde BDPPCA'yı çözüp polarografik olarak incelemek gerekir.

3) Alkol-su sistemi için en iyi taşıyıcı elektrolit üni-ünivalent elektrolitler halinde sodyum nitrat ve lityum klorürdür. Bi-bivalent elektrolitler halinde ise sodyum sülfattır.

5) Diğer pirazol türevleri gibi BDPPCA içinde en iyi çalışma elektrodu civa damla elektrod (DME) olduğu gözlemlendi.



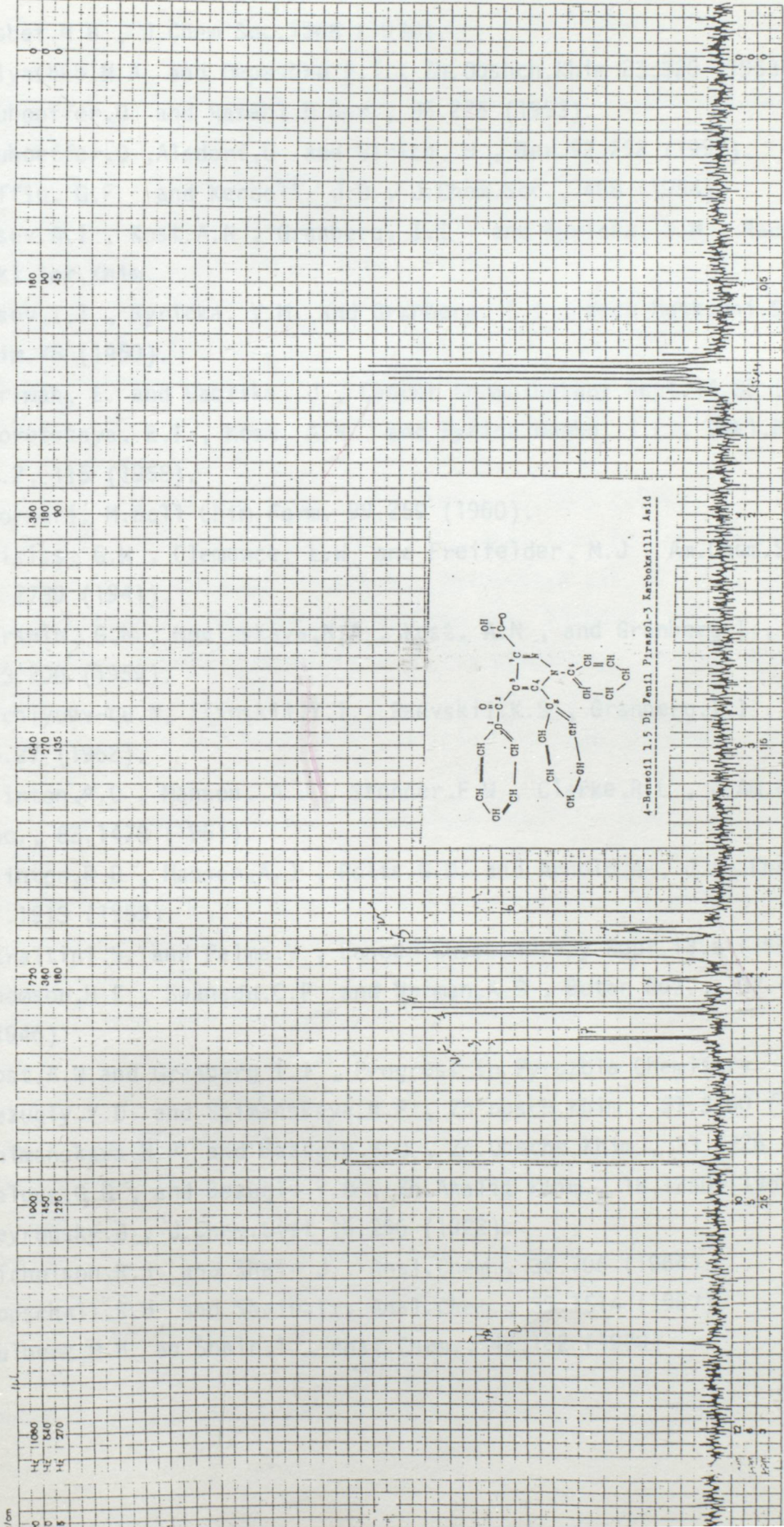
Sekil 15: Baslangic moddesinin ¹³C NMR Spektrumu

KL 4553.02 No. 40
 22.66
 214MHz 13C Spectrum
 Sample Name SE-1
 Concentration 100% in d₂O DMSO-d₆
 ref. Standard 77.2711
 an H⁺ ☐ p⁺ ☐ 0⁺ ☐ ☐ 102.4
 Temperature ambient
 MPE/PAPS
 Resonance 10
 65K
 630.6

Signal 1
 Normal
 Acquisition 10
 Pulse Width 3.6 μ s
 Time Constant 100
 Phase 0
 Spectrum
 Value: 10
 Offset: 14700 Hz
 Time: 10.000 sec
 Date: 17.10.82
 Operator: Sekili, S.O.

Decoupling 1
 Broad Band ☐ ON Resonance ☐
 Continuous ☐ ON
 Frequency 100 MHz
 Date 17.10.82
 Operator Sekili, S.O.

Case 3, Sub 2, 7702



Sekil 16 : Hidrojen taşımayan karbonlar Singlet halinde

KAYNAKLAR

- 01- Misbet.H.B , J.Chem Soc.1568 (1938).
- 02- Volyashko.N.A and Depeshko I.T., Zh.Obshch.Khim 23.320 (1953).
- 03- Neuhoefter.O and Rasahl.D.Ber., 86.226 (1953).
- 04- Neuhoefter.O ,Alsdorf,G and Ulrich, H , Ber.92.252 (1959).
- 05- Duffin, G.F and Kendoll, J.D , J.Chem.Soc., 408 (1954).
- 06- Busev.A.I , Kost.A.N , Granberg. I.I and Byricka. V.M/, Nauchn Dokl.Ser.Khim.
- 07- Busev.I.I , Byricka. V.M. and Granberg. I.I , Vetn Mosk.Uni.Ser. Khim.76 (1960).
- 08- Herrman. E. and Gabliks. J , Cancer Chemotherapy Rept.14.85 (1961).
- 09- Ovoretckaya. E.I , Kost. A.N and Pyrina Nauhn. I.L , Dokl.Biol. No.2, 115 (1958).
- 10- Guorneri. M.Boll Chim.Form. 99.259 (1960).
- 11- Raiziss. G.W , Clemence. L.W and Freifelder. M.J , Am.Chem.Soc. 63 2739 (1941).
- 12- Pershin. G.N , Novitskaya.N.A , Kost. A.N , and Granberg.I , SSSR. 123.200 (1959).
- 13- Vichlyoev-Lu.N, ilinskii.Y.I , Raevskii.K.S , Granberg.I.I , Farmkol, 25.27 (1962).
- 14- Clinton.R.O , Manson. A.J , Stonner.F.W , Clarke.R.L , J.Am.Chem. Soc., 83.1478 (1961).
- 15- Clinton.R.D , Manson.A.J , Polts.G.D. and Arnold.A , J.Am.Chem.Soc. 81.1513 (1959).
- 16- Garaltini.S. and Palma.V , Cancer Chemotherapy Rept.13.q (1961).
- 17- Thomson.H.E , Swanson.C.P and Norman.A.G , Botan Guz., 107.476 (1946).
- 18- Kost.A.N and Granberg I.I , Progress in Pyroazole Chemistry.
- 19- Bezugly.V.D and Shimanskaya.N.P , Zh obsch.Khim., 31.3160 (1961).
- 20- Shimanskaya.N.P and Bezugly.V.D , Zh.Obsche.Khim., 33.1726 (1963).
- 21- Belous.G.G , and Bezugly.V.D , Zh.Analit Khim., 18,1250 (1963).
- 22- Heyrousky.J , J.Chem.List 16.256 (1922).
- 23- Nicholson.R.S and Shain J., Anal.Chem., 36.706 (1964).
- 24- Wopschall.R.H and Shain,I., Anal.Chem., 39.1514 (1967).
- 25- Hulbert.M.H. an Shain.I , Anal.Chem., 42.162 (1970)

- 26- Nicholson,R.S and Shain,I , Anal.Chem., 37.190 (1965).
- 27- Mastragostino.M , Nadjo.L and Saveant.J.M ,Electrochim.Acta., 13. 721 (1968).
- 28- Adams,R.N , Electrochemistry at solid electrodes.,Marcel.Dekker., (1969).
- 29- Hickling.A , Trans Faraday Soc., 38.27 (1942).
- 30- Lingane.J.J , J.Am.Chem.Soc., 67.1916 (1945).
- 31- Antweiler.H.J , Zh.Electrochem., 44.831 (1938).
- 32- Kemula.W and Kublik. Z , Advances in Anal.and Chem.V.2p.123 (1963).
- 33- Gerischer.H , Zh.Physik.Chem.(Leipzig) 202.302 (1953).
- 34- Gaikazyon.Melik.V.I , Zh.Fiz.Khim.26.560 (1952).
- 35- De Mars,R.D , and Sham.I , Anal. Chem., 30-1808 (1958).
- 36- H.Gerischer , Anal.Chem., 31-33 (1959).
- 37- Martin,K.J , and Shain.I , J.Am Chem., 30.1808 (1958).
- 38- Ross.J.W , De Mars.R.D and Shain.I , Anal.Chem.28.1768 (1956).
- 39- Skobets,E.M and Kacherova.S.A , Zavodskaya Lab., 13.133 (1947).
- 40- Berzuis.T and P.Delahay , J.Am.Chem.Soc. 77.6448 (1955).
- 41- Adams,R.N , Electrochemistry at solid electrodes, Marcel Dekker., (1969).
- 42- Piekarski,S.P and Adams,R.N., Physical Methods of Chem., Vol.I part. II.(1971).
- 43- Elving,P.J and Smith.D.L , Analytical Chemistry 1962, Amsterdam, (1963).
- 44- Beilby.A.L , Bibliography on the use and nature of carbon as a electrode material in Electroanalytical methods pomono College., California (1965).
- 45- Laitinen,H.A and Kolthoff,I.M , J.Phys.Chem., 45.1061.1079 (1941).
- 46- Skobets,E.M and Kacherova.S.A Zavodskaya lab., 13.133 (1947).
- 47- Szymanski,H.A , Infrared Band Handbook., Plenum Press., Newyork 1963. I.II.Newyork 1964-III.IV. (1965).
- 48- Hershenson,H.M , Infrared Adsorbsion Spectra Index., Newyork, London (1964).
- 49- Merritt.D , Instrumental Methods of Analysis (1965).
- 50- Akçamur.Y , Gerhard Penn., Ziegler,E., Kollenz, G., Peters,k., Chem., 117.231-245 (1986).
- 51- Erturan.S., BDPPCA'nın Polarografik İncelenmesi ve Elektrokimyasal Redüksiyonu.Doktora Tezi,İ.Ü.Fen Bilimleri,Eylül (1986).

