



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Organometalik tellur bil. sikl.
yöntemle inc.

Yüksek Lisans Tezi

Nalan Adaşoğlu

361
82

Kim 74

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

69

ORGANOMETALİK TELLUR BİLEŞİKLERİNİN
SİKLOVOLTAMETRİK YÖNTEMLE İNCELENMESİ

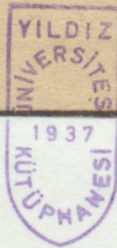
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

KİM. MÜH. NALAN ADAŞOĞLU

İSTANBUL-1989

YILDIZ UNİVERSİTESİ
GENEL KİTAPLIĞI

Kot : R 361
Alındığı Yer : Fen Bil. Enst. 82
Tarih : 12.12.1990
Fatura :
Fiatı : 20.000 TL
Ayniyat No : 1/28
Kayıt No : 47405
UDC : 54 378.242
Ek :



YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
D.B. No. 45064

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak bu konuyu
veren ve ayrıca bu tez için gerekli olan ilgililer ve
yardımlarını sağlayan öğretim üyelerine Prof. Dr. Salih
Dinçer'e, Doç. Dr. Mustafa Kemal Ertekin'e, Doç. Dr. Beyfethi Erturan'a
en içten teşekkürlerimi sunarım.

ORGANOMETALİK TELLUR BİLEŞİKLERİNİN
SİKLOVOLTAMETRİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Deneylerimi İstanbul Kültür Bakanlığı Kimya Bölümü'nde
Doç. Dr. Mustafa Kemal Ertekin'e, Doç. Dr. Beyfethi Erturan'a ve
Yrd. Doç. Dr. Mustafa Kemal Ertekin'e yaptırılmıştır. Tezime
Doç. Dr. Mustafa Kemal Ertekin'e ve Doç. Dr. Beyfethi Erturan'a
çok değerli yardımlarını için teşekkür ederim.

82

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

KİM. MÜH. NALAN ADAŞOĞLU

İSTANBUL-1989

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışması olarak bana bu konuyu veren ve ayrıca çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm Bölüm Başkanımız Prof. Dr. Salih Dinçer'e , tez yöneticim Yrd. Doç. Dr. Seyfettin Erturan'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını benden esirgemeyen Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü'nden Yrd. Doç. Dr. Ahmet Önal'a, Dr. Bilge Hacıoğlu'na ve Arş. Gör. Semih Yiğit'e, İstanbul Üniversitesi'nden Yrd. Doç. Dr. Mustafa Yalçın'a da ayrıca teşekkür ederim.

ÖZET

Bu çalışmada yeni üretilmiş bazı organometalik tellur bileşiklerinin susuz ortamda oksidasyon ve redüksiyon potansiyelleri araştırılmıştır.

Polimerleşip polimerleşmediklerinin anlaşılması sırasında bu bileşikler, oksidasyon potansiyellerinde okside edilmişlerdir; Sonra oksidasyon ürünleri IR ve NMR analiz metotları yardımıyla araştırılmıştır.

In this study, oxidation and reduction potentials of some newly produced organometallic tellurium compounds in nonaqueous medium were investigated.

These compounds were oxidized in their oxidation potentials, in order to understand whether they are polymerized or not ;Then, their oxidation products were investigated by IR and NMR analysis methods.

1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TAKRİMİ	3
2.1. ORGANOMETALİK BİLEŞİKLER VE ENDÜSTRİYEL ÖNEMİ	3
2.2. ELEKTROKİMYASAL POLİMERİZASYON....	4
2.2.1. GENEL DENEYSSEL TEKNİKLER.	6
2.2.1.1. Siklovoltametri	8
2.2.2. ELEKTROLİTİK HÜCRELER	16
2.2.3. ÇÖZÜCÜLER	17
2.2.4. ELEKTROLİTLER	21
2.2.5. ELEKTROTLAR	22
2.2.6. ÇÖZELTİDE MADDEİN TRANSFERİ	22
3. DENEYSSEL ÇALIŞMALAR	24
3.1. DENEMELERDE KULLANILACAK KİMYASAL MADDELER	24

İÇİNDEKİLER

Sayfa No:

TEŞEKKÜR	I
ÖZET	II
SUMMARY	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİL LİSTESİ	VI
TABLO LİSTESİ	XII
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	3
2.1. ORGANOMETALİK BİLEŞİKLER VE ENDÜS- TRİYEL ÖNEMİ	3
2.2. ELEKTROKİMYASAL POLİMERİZASYON....	4
2.2.1. GENEL DENEYSEL TEKNİKLER.	6
2.2.1.1. Siklovoltametri	8
2.2.2. ELEKTROLİTİK HÜCRELER	16
2.2.3. ÇÖZÜCÜLER	17
2.2.4. ELEKTROLİTLER	21
2.2.5. ELEKTROTLAR	22
2.2.6. ÇÖZELTİDE MADDENİN TRANSFERİ	22
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	24
3.1. DENEMELERDE KULLANILACAK KİMYASAL MADDELER	24

İÇİNDEKİLER

Sayfa No:

3.1.1.	BAŞLANGIÇ MADDELERİ	24
3.1.2.	ÇÖZÜCÜNÜN HAZIRLANMASI	25
3.1.3.	ELEKTROLİTİN HAZIRLANMASI	25
3.1.4.	CV HÜCRESİNİN HAZIRLANMASI	26
3.2.	DENEYİN YAPILIŞI	26
3.3.	ELEKTROKİMYASAL POLİMERİZASYON	29
3.3.1.	ELEKTROLİZ HÜCRESİNİN HAZIRLANMASI	29
3.3.2.	DENEYİN YAPILIŞI	49
3.4.	ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN İNCELENMESİ	51
3.4.1.	SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER	51
3.4.1.1.	NMR Spektroskopisi	52
3.4.1.1.1.	Deneysel çalışma	53
3.4.1.2.	IR Spektroskopisi	53
3.4.1.2.1.	Deneysel çalışma	63
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER	74
	KAYNAKLAR	80
	EK-1	82
	EK-2	84

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No:

Şekil 2.1.	Üçgen dalga taraması	8
Şekil 2.2.	Anot ve katot yönünde oluşan pikleri gösteren voltamogramlar...	9
Şekil 2.3.	Akım-potansiyel ilişkisi	9
Şekil 2.4a.	Reversibl reaksiyon için siklo-voltamogram	10
Şekil 2.4b.	İrreversibl reaksiyon için siklo-voltamogram	11
Şekil 2.5.	Redüklenme ve oksitlenme pik yönleri	12
Şekil 2.6a.	Önce redüklenme yönünde yapılan tarama	12
Şekil 2.6b.	Önce oksitlenme yönünde yapılan tarama	13
Şekil 2.7.	Pik oluşumu	13
Şekil 2.8.	Çalışılan maddenin elektrotlar üzerinde kaplama yaptığını gösteren siklovoltamogram	14
Şekil 2.9.	Zaman-potansiyel ilişkisi	15

Şekil 3.7d.	gösteren siklovoltamogram	36
Şekil 3.6a.	p-etoksifeniltellurtriklorür'ün önce oksidasyon sonra redüksiyon yönünde yapılan taraması sonucunda elde edilen siklovoltamogram.	37
Şekil 3.6b.	p-etoksifeniltellurtriklorür'ün yalnızca oksidasyon yönünde yapılan taraması sonucunda elde edilen siklovoltamogram	38
Şekil 3.6c.	p-etoksifeniltellurtriklorür'ün yalnızca redüksiyon yönünde yapılan taraması sonucunda elde edilen siklovoltamogram	39
Şekil 3.7a.	Bis-(p-metoksifenil)ditellur'un yalnızca redüksiyon yönünde yapılan taraması sonucunda elde edilen siklovoltamogram	40
Şekil 3.7b.	Bis-(p-metoksifenil)ditellur'un yalnızca oksidasyon yönünde yapılan taraması sonucunda elde edilen siklovoltamogram	41
Şekil 3.7c.	Bis-(p-metoksifenil)ditellur'un önce oksidasyon sonra redüksiyon yönünde yapılan taraması sonucunda elde edilen siklovoltamogram	42

Şekil 3.7d.	Bis-(p-metoksifenil)ditellur'un önce redüksiyon sonra oksidasyon yönünde yapılan taraması sonucunda elde edilen siklovoltamogram	43
Şekil 3.8a.	Tellursiklopenta 1,1, diiyodür'ün yalnızca oksidasyon yönünde yapılan taraması sonucunda elde edilen siklovoltamogram	44
Şekil 3.8b.	Tellursiklopenta 1,1, diiyodür'ün yalnızca redüksiyon yönünde yapılan taraması sonucunda elde edilen siklovoltamogram	45
Şekil 3.8c.	Tellursiklopenta 1,1, diiyodür'ün önce oksidasyon sonra redüksiyon yönünde yapılan taraması sonucunda elde edilen siklovoltamogram	46
Şekil 3.8d.	Tellursiklopenta 1,1, diiyodür'ün önce redüksiyon sonra oksidasyon yönünde yapılan taraması sonucunda elde edilen siklovoltamogram	47
Şekil 3.9.	Elektroliz hücresi	48
Şekil 3.10a.	p-metoksifeniltellurtriklorür için NMR spektrumu	54

Şekil 3.10b.	p-metoksifeniltellurtriklorür'ün birinci oksidasyon ürününe ait NMR spektrumu	55
Şekil 3.11a.	Bis-(p-etoksifenil)ditellur için NMR spektrumu	56
Şekil 3.11b.	Bis-(p-etoksifenil)ditellur'un birinci oksidasyon ürününe ait NMR spektrumu	57
Şekil 3.12a.	p-etoksifeniltellurtriklorür için NMR spektrumu	58
Şekil 3.12b.	p-etoksifeniltellurtriklorür'ün birinci oksidasyon ürününe ait NMR spektrumu	59
Şekil 3.13b.	Bis-(p-metoksifenil)ditellur'un birinci oksidasyon ürününe ait NMR spektrumu	60
Şekil 3.14a.	Tellursiklopenta 1,1, diiyodür için NMR spektrumu	61
Şekil 3.14b.	Tellursiklopenta 1,1, diiyodür'ün birinci oksidasyon ürününe ait NMR spektrumu	62
Şekil 3.15a.	p-metoksifeniltellurtriklorür için IR spektrumu	64

Şekil 3.15b.	p-metoksifeniltellurtriklorür'ün birinci oksidasyon ürününe ait IR spektrumu	65
Şekil 3.16a.	Bis-(p-etoksifenil)ditellur için IR spektrumu	66
Şekil 3.16b.	Bis-(p-etoksifenil)ditellur'un birinci oksidasyon ürününe ait IR spektrumu	67
Şekil 3.17a.	p-etoksifeniltellurtriklorür için IR spektrumu	68
Şekil 3.17b.	p-etoksifeniltellurtriklorür'ün birinci oksidasyon ürününe ait IR spektrumu	69
Şekil 3.18a.	Bis-(p-metoksifenil)ditellur için IR spektrumu	70
Şekil 3.18b.	Bis-(p-metoksifenil)ditellur'un birinci oksidasyon ürününe ait IR spektrumu	71
Şekil 3.19a.	Tellursiklopenta 1,1, diiyodür için IR spektrumu	72
Şekil 3.19b.	Tellursiklopenta 1,1, diiyodür'ün birinci oksidasyon ürününe ait IR spektrumu	73

TABLO LİSTESİ

Sayfa No:

Tablo 2.1. Elektroanalitiksel teknikler	7
Tablo 3.1. Başlangıç maddelerinin özellikleri...	24
Tablo 3.2. Başlangıç maddelerine uygulanan potansiyel ve sonuçta ele geçen birinci ve ikinci oksidasyon ürünlerinin özellikleri	50

Bugün, kullanılmakta olan pekçok kimyasal yöntemi bir kenara bırakarak halen gelişme süreci içerisinde bulunan elektroorganik kimya endüstrisinde araştırmalar yapmanın ve büyük yatırımlara girişmenin nedeni ne olabilir?

Çevre kirliliğinin büyük bir sorun olmaya başladığı günümüzde elektroorganik yöntemler diğer yöntemlere oranla daha az çevre kirliliğine sebep olurlar. Çünkü tepkimeleri yürüten elektronlardır ve çoğunluğu zehirli olan organik ve inorganik redoks maddelerine bu tür tepkimelerde gerek yoktur. Ayrıca reaksiyona girecek maddelere verilecek enerji seçmeli bir şekilde uygulanır ve bunun

1-GİRİŞ

Elektroorganik kimya ile ilgili ilk çalışmalar 19. yüzyılın sonlarında başlamış ve 20. yüzyılın başlarında da devam etmiştir. Ancak bu çalışmalar için gerekli aletlerin pek çoğunun var olmaması bu alanda fazla bir gelişmenin olmasını engellemiştir. Elektrokimyanın yeniden doğuşu 1940'lardan sonra daha çok pratik teorinin gelişimi ve modern elektronik aletlerin (potentiostat, dalga jeneratörü vb.) birleştirilmesi ile mümkün olmuştur. Elektroorganik kimyanın gelişmesi ve endüstriye uygulanması ise 1960'lardan sonra başlamıştır. Birçok komplike modern elektrokimya uygulamaları ise bu "yeniden doğuş"un bir sonucu olarak son 20 yıl içerisinde oluşturulmuştur.

Bugün, kullanılmakta olan pekçok kimyasal yöntemi bir kenara bırakarak halen gelişme süreci içerisinde bulunan elektroorganik kimya endüstrisinde araştırmalar yapmanın ve büyük yatırımlara girişmenin nedeni ne olabilir?

Çevre kirliliğinin büyük bir sorun olmaya başladığı günümüzde elektroorganik yöntemler diğer yöntemlere oranla daha az çevre kirliliğine sebep olurlar. Çünkü tepkimeyi yürüten elektronlardır ve çoğunluğu zehirli olan organik ve inorganik redoks maddelerine bu tür tepkimelerde gerek yoktur. Ayrıca reaksiyona girecek maddelere verilecek enerji seçimli bir şekilde uygulanır ve bunun

sonucu olarak da daha az yan ürün elde edilir.

Elektrokimyasal endüstrilerde karar faktörü genellikle elektrik maliyeti olmasına rağmen maliyet, diğer metotlara oranla yüksek bile olsa belli başlı bu iki özellik onu çekici hale getirmeye yeterli olacaktır.

Elektrokimyasal polimerizasyon ile ilgili bir araştırmanın elektrokimyacı gözü ile endüstriye uygulanabilmesi için elektrodun cinsi, akım yoğunluğu, elektrolitin bileşimi, sıcaklık vb. noktaların belirlenmesi gerekir. Kimya mühendisi açısından ise elektroliz sırasında elektrodun fiziksel ve kimyasal kararlılığı, ömrü, elektrod ve membran üzerinde yeterli kütle transfer hızının sağlanması, membranların endüstriyel ölçekte hazırlanması, reaksiyon sıcaklığı ve ısı aktarımı gibi pek çok koşul ön plana geçer. Ayrıca elektroliz hücresindeki çözeltinin karıştırılması, çözücünün geri kazanılması da düşünülmesi gereken sorunlardandır.

bu çalışmanın sınırları içerisinde bu kimya dalının gelişimi ve uygulamalarını ayrıntıca anlatmak olanaksızdır.

Son zamanlarda organometalik kimya biyolojik araştırmalarda da önemli bir yer alarak "Bio-Organometalik Kimya" adlı yeni bir kimya dalının doğmasına neden olmuştur. Bununla beraber 1950 yılında homojen katalitik sistemlerinin, dolayısıyla "Endüstriyel Organometalik Kimya"ya dayalı proseslerden Amerika Birleşik Devletleri ekonomisi yaklaşık 25 milyar dolar kazanmıştır.

2-KAYNAK TARAMASI

2.1. ORGANOMETALİK BİLEŞİKLER VE ENDÜSTRİYEL ÖNEMİ

Ticaret alanındaki ilginin saf kimyasal maddelere, iyi özellikli polimerlere ve elektronik maddelere doğru kayması nedeni ile organometalik bileşikler, organik bileşiklerin endüstriyel sentezinde katalizör ve reaktif olarak kullanılmaya başlamıştır. Olefinlerin polimerleştirilmesinde kullanılan Ziegler-Natta katalizörleri, organosilisyum bileşikleri, tetraetil ve tetrametil kurşun ile polimer stabilizörleri endüstriyel önemi olan organometalik bileşikler olarak sayılabilir.

1937 yılında Krause ve Grosse tarafından yayınlanan organometalik kimya hakkındaki ilk etraflıca bilgilerden günümüze değin organometalik kimya alanı o kadar gelişmiştir ki bu çalışmanın sınırları içersinde bu kimya dalının gelişimini ve uygulamalarını etraflıca anlatmak olanaksızdır.

Son zamanlarda organometalik kimya biolojik araştırmalarda da önemli bir yer alarak "Bio-Organometalik Kimya" adlı yeni bir kimya dalının doğmasına neden olmuştur. Bununla beraber 1980 yılında homojen kataliz sistemlerine, dolayısıyla "Endüstriyel Organometalik Kimya"ya dayalı proseslerden Amerika Birleşik Devletleri ekonomisi yaklaşık 23 milyar dolar kazanmıştır.

Organometalik bileşikler birçok organik tepkimede birkaç basamağı ortadan kaldırabilecek kadar etkili ve aktiftir. Bu aktiflikleri onların endüstriyel olarak kullanım alanı bulmalarına neden olmuştur. Örneğin, ilaç endüstrisinde göze çarpan bir başarı, Parkinson hastalığının tedavisinde kullanılan l-DOPA sentezinin gerçekleştirilmesidir. Tıp alanında ise "Salvarson" olarak da adlandırılan organoarsenik bileşikler frengi hastalığının tedavisinde, organociva bileşikleri antiseptik üretiminde kullanılmaktadır. Diğer taraftan organometalik bileşikler, galyumarsenit gibi yarı iletkenlerin elde edilmesinde de stokiometrik olarak kullanım alanı bulmaktadır (8).

2.2. ELEKTROKİMYASAL POLİMERİZASYON

Elektrolitik bir hücredeki anot ve katot bölümlerinde gerçekleşen oksidasyon ve redüksiyon olayına "elektroliz" denir. Elektrokimyasal reaksiyon, ortamdaki parçacıklar ve elektrotlar arasındaki elektron transferi ile oluşur. Elektrokimyasal polimerizasyonun gerçekleşmesi için ise ortamda monomerin bulunması şarttır.

Elektrokimyasal polimerizasyonda başlama, monomerin adsorplandığı yer olan elektrot yüzeyinde olur. Polimer zincirinin büyümesi ise monomer moleküllerinin birbirine eklenmesi ile elektrolitik çözeltide veya elektrot yüze-

yinde sağlanır. Reaksiyonun sonlanması, özel bir durum dışında kimyasal polimerizasyon reaksiyonlarına benzer.

Esası heterojen polimerizasyona dayanan elektrokimyasal polimerizasyonda elektrotların kimyasal ve fiziksel doğası, onların yüzeyi, elektrot aşırı potansiyeli, akım yoğunluğu vb. şartlar kazanılan polimerin verimine, dağılım büyüklüğüne ve yapısına etki eder.

Elektrokimyasal polimerizasyon genellikle elektrotlar, elektrolit, monomer ve çözücünün bulunduğu elektroliz hücresinde oluşturulur. Elektrik akımı sisteme aktığı zaman elektrot reaksiyonları başlar. Ürün dağılımına ve reaksiyon hızına etki ettiği için difüzyon çok önemlidir. Bazı durumlarda ise polimerin moleküler ağırlık dağılımını, polimerizasyon mekanizmasını, kimyasal doğasını ve ara yüzeylerin konsantrasyonunu etkileyeceği için karıştırmaya engel olunur (7).

Elektrokimyasal polimerizasyon reaksiyonları genellikle kontrollü akım ve kontrollü potansiyel elektroliz teknikleri ile gerçekleştirilir. Kontrollü akım elektrolizinde kontrol edilen parametre "akım"dır ve elektroliz boyunca sabit tutulur. Kontrollü potansiyel elektroliz de ise potansiyel sabit tutulurken değişen parametre akımdır. Bu teknik, daha karmaşık olduğu için üç elektroda,

elektroliz hücresine ve özel olarak dizayn edilmiş potensiyometre ihtiyacı duyar.

Elektrokimyasal polimerizasyon proseslerinde genellikle kullanılan elektrot reaksiyonlarının tipleri :

- 1- Monomer ve elektrot arasında direkt elektron transferi
- 2- Metallerin anodik çözünmesi ve katodik birikmesi
- 3- Anyonların ve katyonların yer değiştirmeleri
- 4- Organik redoks reaksiyonları
- 5- Polimerizasyon hızlandırıcıların elektrot reaksiyonu vasıtası ile şekillendirilmesi, şeklinde özetlenebilir.

Kullanışlı elektrot reaksiyonlarının türleri nedeni ile elektrokimyasal polimerizasyon reaksiyonları -100 ve $+200$ °C gibi geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleştirilebilir (7).

2.2.1. GENEL DENEYSEL TEKNİKLER

Polimerizasyon işlemlerinin sürekli kontrolünü sağlayan ve polimerin verimini ölçebilen klasik elektroanalitiksel teknikler tablo 2.1'de gösterilmiştir.

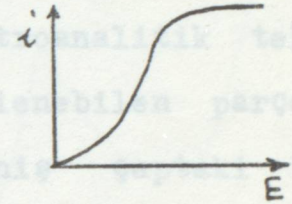
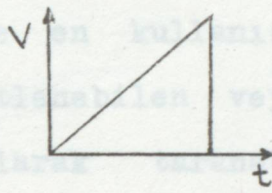
Tablo 2.1. Elektroanalitiksel teknikler(2)

TEKNIĞİN ADI

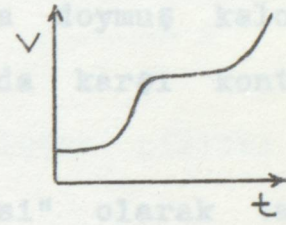
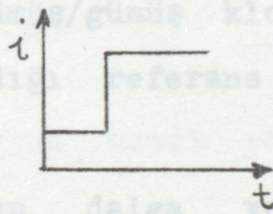
GİRİŞ SINYALI

CEVABI

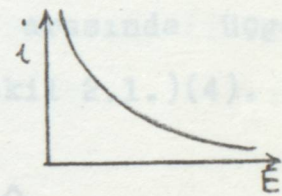
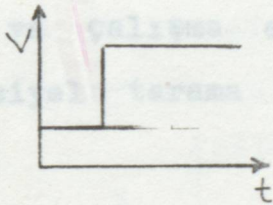
Polarografi



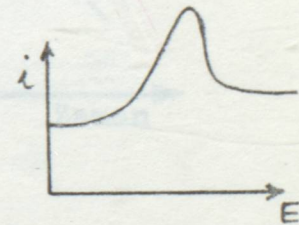
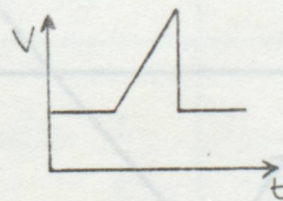
Kronopotansiyometri



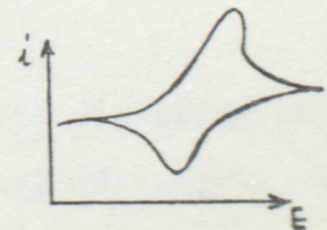
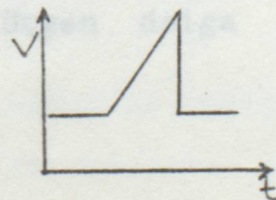
Kronoamperometri



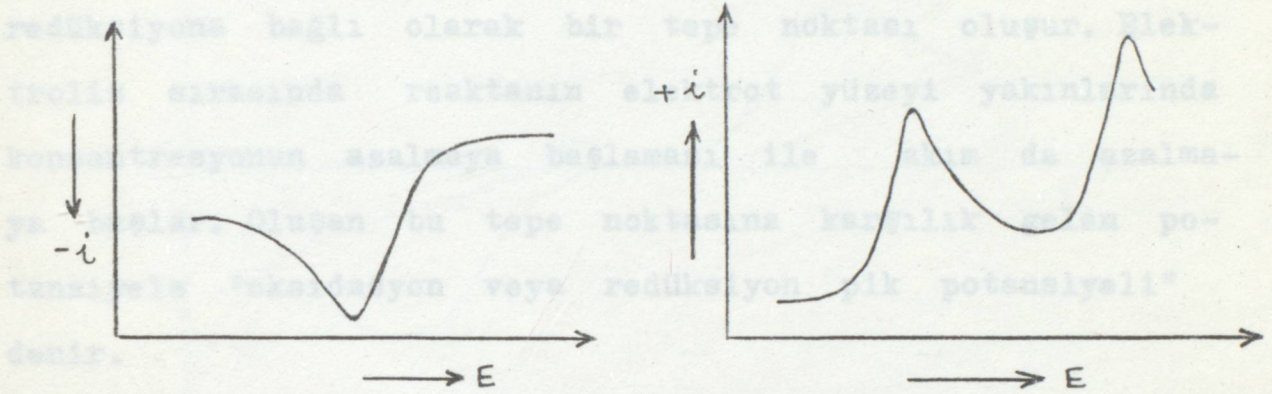
Voltametri



Siklovoltametri (dönüşümlü voltametri)

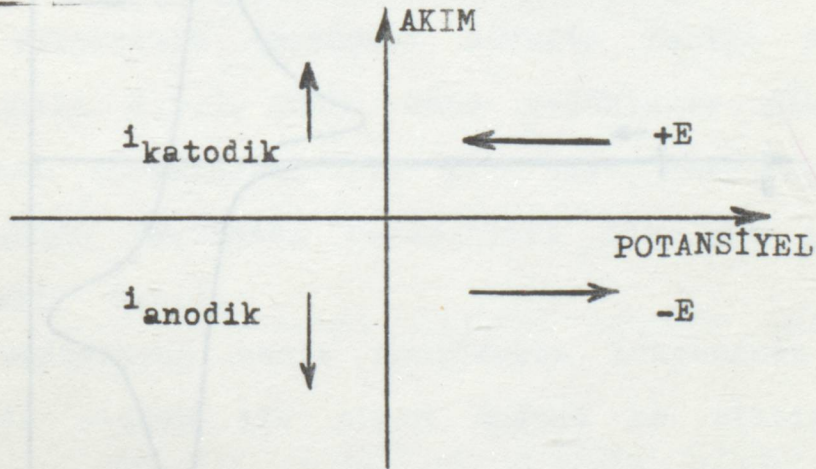


Bu taramalar sonucunda anot ve katot yönünde bazı pikler oluşur (Şekil 2.2.).



Şekil 2.2. Anot ve katot yönünde oluşan pikleri gösteren voltamogramlar.

Aslında oluşan bu voltamogramlar potansiyele (yatay eksen) karşı, akımı (dikey eksen) gösterir (Şekil 2.3.)(3).

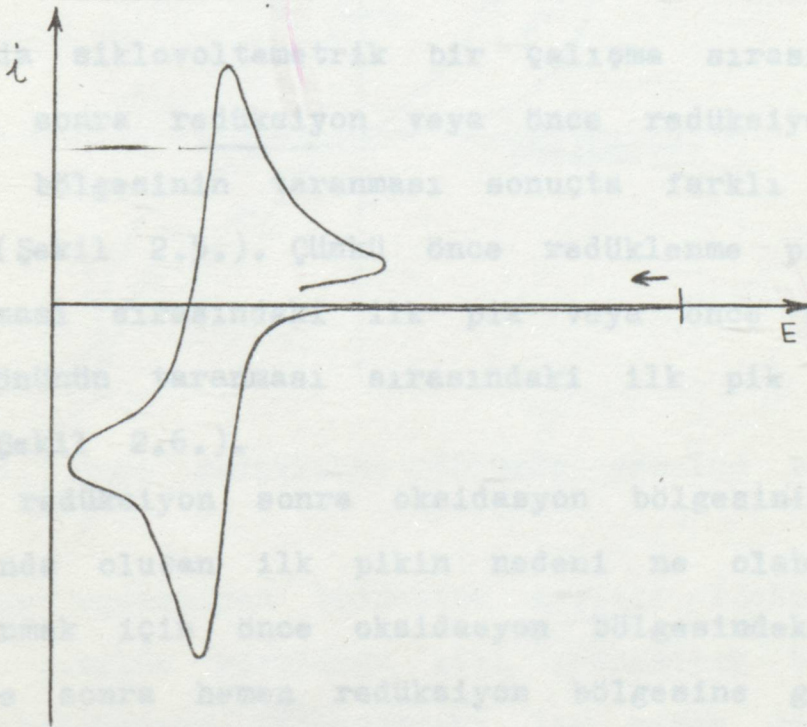


Şekil 2.3. Akım-potansiyel ilişkisi

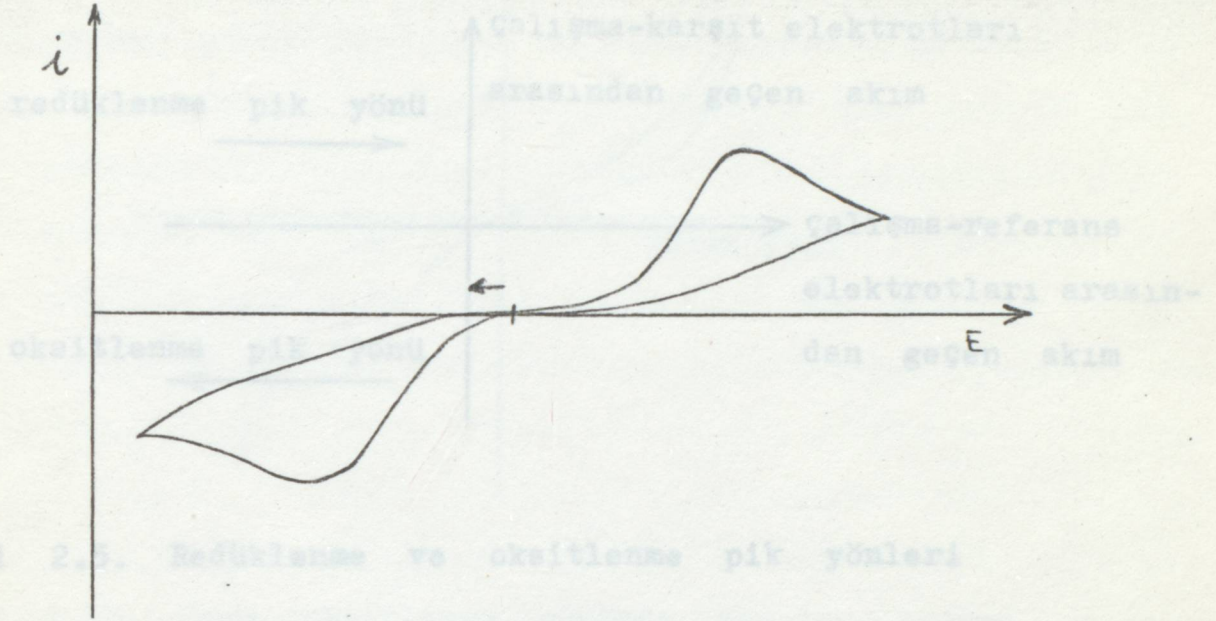
Akım, elektron transfer reaksiyonuna ve elektroaktif maddenin yüzeye doğru hareket etmesine bağlıdır. Uygun bir

potansiyelde madde ve elektrot arasındaki akımda bir artış başlar. Elektrot yüzeyinde oluşan oksidasyon veya redüksiyona bağlı olarak bir tepe noktası oluşur. Elektroliz sırasında reaktanın elektrot yüzeyi yakınlarında konsantrasyonun azalmaya başlaması ile akım da azalmaya başlar. Oluşan bu tepe noktasına karşılık gelen potansiyelle "oksidasyon veya redüksiyon pik potansiyeli" denir.

Çizilen voltamogramlar sonuçta bize reaksiyonun irreversibl veya reversibl olduğu konusunda bilgi verir (Şekil 2.4.).



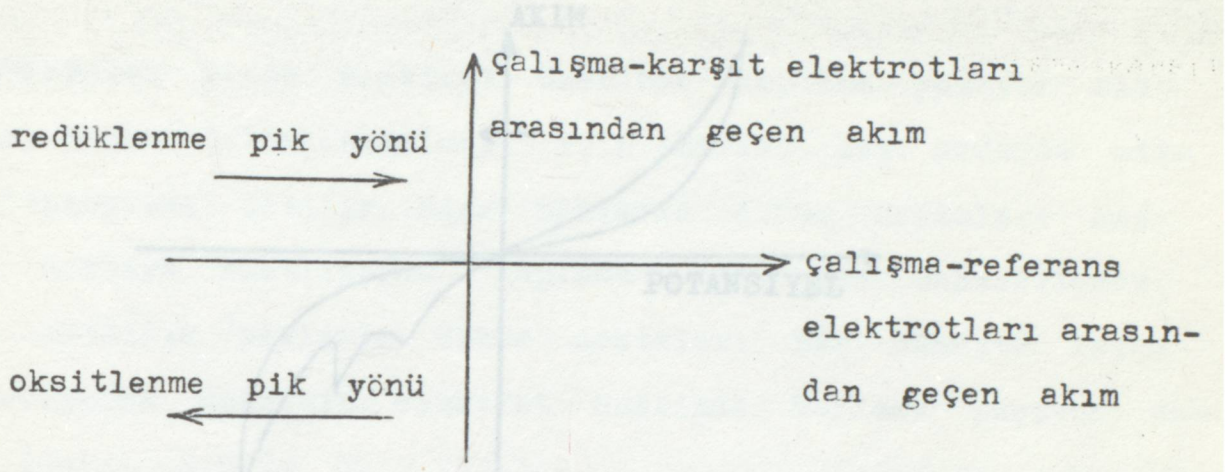
Şekil 2.4a. Reversibl reaksiyon için siklovoltamogram



Şekil 2.4b. İrreversibl reaksiyon için siklovoltamogram

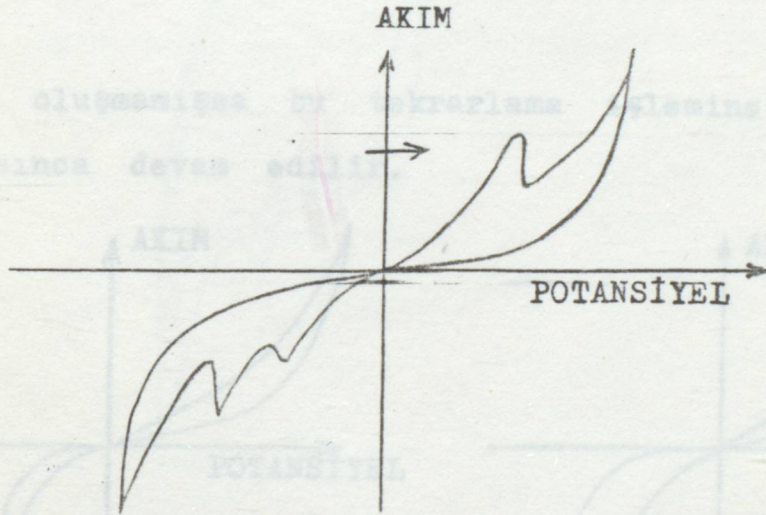
Aslında siklovoltametrik bir çalışma sırasında, önce oksidasyon sonra redüksiyon veya önce redüksiyon sonra oksidasyon bölgesinin taranması sonuçta farklı durumlar gösterir (Şekil 2.5.). Çünkü önce redüklenme pik yönünün taranması sırasındaki ilk pik veya önce oksitlenme pik yönünün taranması sırasındaki ilk pik gözükmeyebilir (Şekil 2.6.).

Önce redüksiyon sonra oksidasyon bölgesinin taranması sırasında oluşan ilk pikin nedeni ne olabilir? Nedenini öğrenmek için önce oksidasyon bölgesindeki ilk pik çizilir ve sonra hemen redüksiyon bölgesine geri dönülür (Şekil 2.7a.). Pik şekilde görüldüğü gibi oluşmazsa yeniden oksidasyon bölgesinde ikinci pikin çizimi yapılır ve



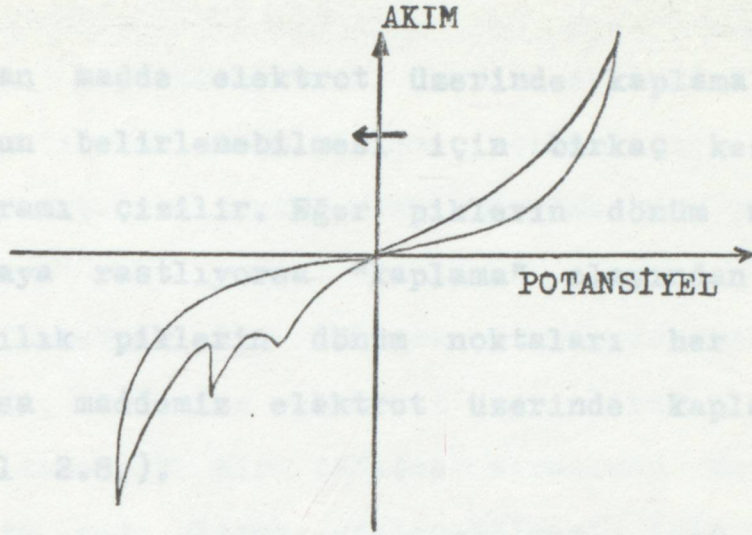
Şekil 2.5. Redüklenme ve oksitlenme pik yönleri

Şekil 2.6a. Önce oksitlenme yönünde yapılan tarama



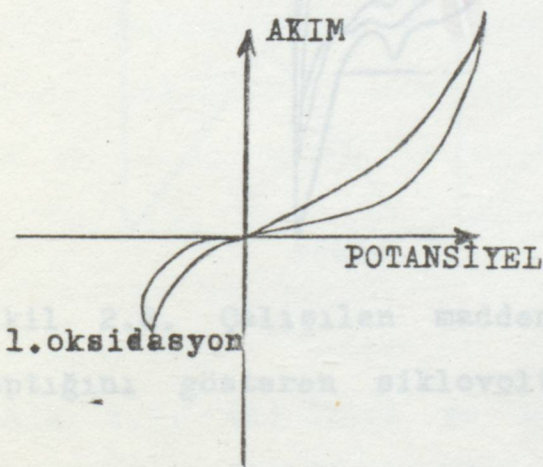
- Şekil 2.6a. Önce redüklenme yönünde yapılan tarama

sonra hemen redüksiyon bölgesine geçilir (Şekil 2.7b.). Eğer pik, şekilde görüldüğü gibi redüksiyon bölgesinde oluşmuşsa, redüksiyon bölgesindeki ilk pikin nedeni "oksidasyon bölgesindeki ilk pikten kaynaklanıyordur" denir.

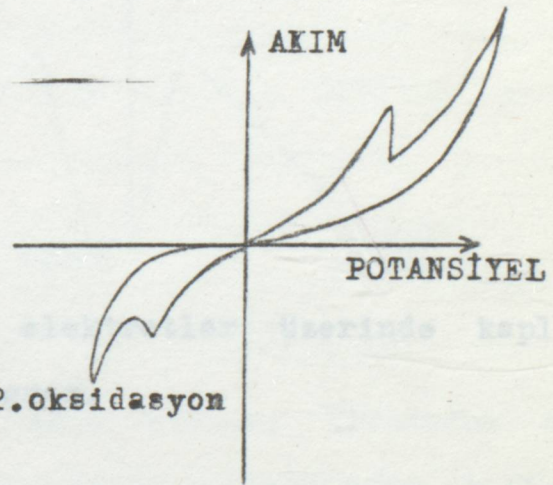


Şekil 2.6b. Önce oksitlenme yönünde yapılan tarama

Eğer pik oluşmamışsa bu tekrarlama işlemine geride kalan pik sayısına devam edilir.



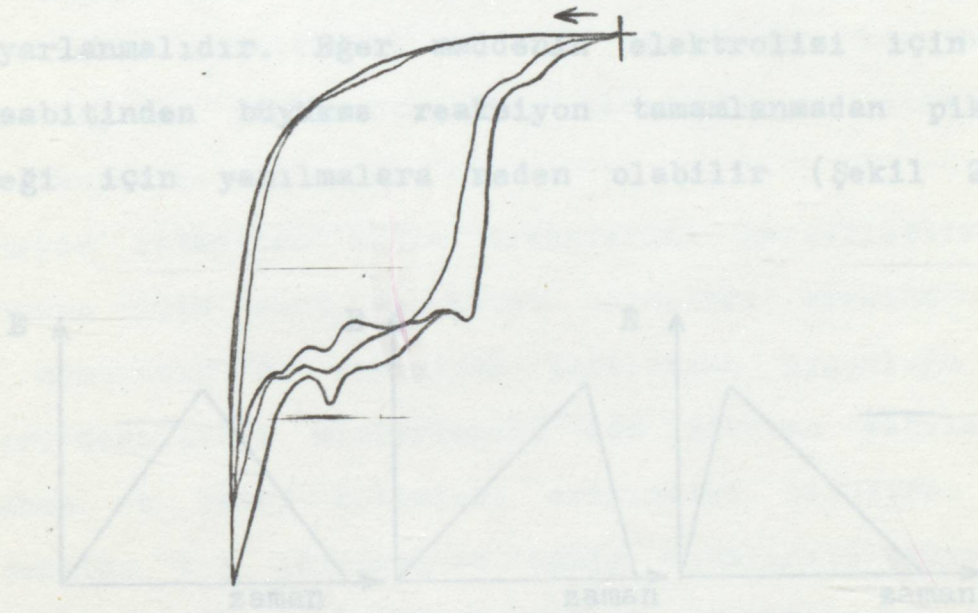
Şekil 2.7a.



Şekil 2.7b.

Siklovoltametik bir çalışma yapılırken dikkat edilmesi gereken bazı noktalar vardır.

1. Çalışılan madde elektrot üzerinde kaplama yapıyor olabilir. Bunun belirlenebilmesi için birkaç kez ardarda siklovoltamogramı çizilir. Eğer piklerin dönüm noktaları hep aynı noktaya rastlıyorsa "kaplama" olayından bahsedilemez. Buna karşılık piklerin dönüm noktaları her dönüşte kayma gösteriyorsa maddemiz elektrot üzerinde kaplama yapıyor demir (Şekil 2.8.).



Şekil 2.8. Çalışılan maddenin elektrotlar üzerinde kaplama yaptığını gösteren siklovoltamogram.

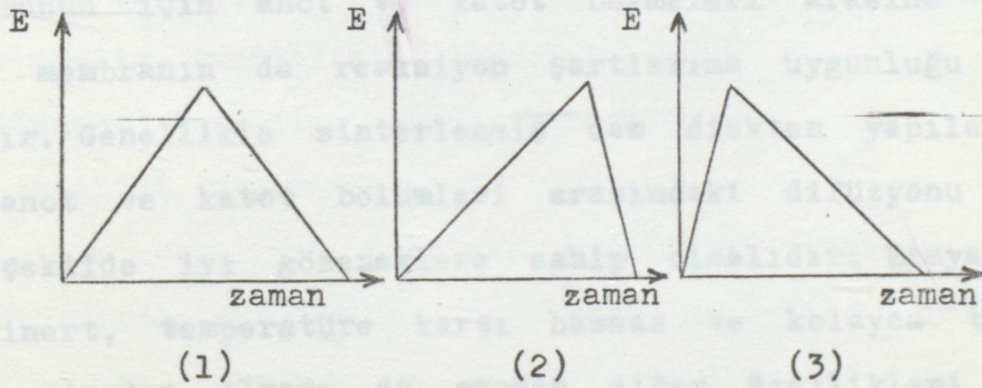
Bu soruna çare getirmesi açısından siklovoltametri taraması yapılırken her dönüşün sonunda elektrot mutlak surette yakılarak temizlenmelidir.

2. Siklovoltametrik bir çalışma sırasında yazıcı açık iken

azot ortamı kapatılmaktadır. Çevrim sağlandıktan sonra ise yazıcı kapatılarak azot ortamı açılmalıdır. Bu ortamda biriken çözünmüş oksijenin uzaklaştırılmasına yardımcı olacaktır.

3. Siklovoltametrik bir çalışma sırasında çalışma ve karşıt elektrot Pt, referans elektrot Ag olarak alınmalıdır.

4. Siklovoltametrik bir çalışma sırasında maddenin elektron transferinin net olarak gözlenebilmesi için tarama hızı iyi ayarlanmalıdır. Eğer maddenin elektrolizi için gerekli hız sabitinden büyükse reaksiyon tamamlanmadan pikler gözükeceği için yanılmalara neden olabilir (Şekil 2.9.).



Şekil 2.9. (1) İleri ve geri adım hızları birbirine eşit
(2) İleri adım hızı yavaş, geri adım hızı hızlı
(3) İleri adım hızı hızlı, geri adım hızı yavaş

2.2.2. ELEKTROLİTİK HÜCRELER

Elektrokimyasal polimerizasyonda kullanılacak olan hücreler henüz standartlaştırılmamıştır. Buna karşılık bilinen bazı gerçekler hücre seçiminde etkili olmaktadır. Bunun için hücreler :

1. Atmosferik oksijen ve su gibi gizli tahrip edici ajanlardan çözeltinin izole edilmesini sağlamalı.
2. Elektroliz çözeltisini zararlı etkilerden koruyabilmeli.
3. Gerektiğinde ısı kontrolüne, karışmaya ve azot geçişine imkan tanımalı.
4. Deneyde istenilen kütle transferini gerçekleştirebilmelidir. Bunun için anot ve katot bölmeleri arasına yerleştirilen membranın da reaksiyon şartlarına uygunluğu sağlanmalıdır. Genellikle sinterlenmiş cam diskten yapılan membran anot ve katot bölümleri arasındaki difüzyonu sağlayacak şekilde iyi gözeneklere sahip olmalıdır. Kimyasal yönden inert, temperatüre karşı hassas ve kolayca temizlenebilen cinsten olması da aranan diğer özellikleri arasındadır.

Elektrokimya açısından genellikle anot ve katot yüzeylerinde paralellik sağlanması ön planda tutulduğu için çalışma ve karşıt elektrot bölgeleri yanyana yerleştirilmiştir. Harrar ve Shain tarafından yapılan araştırmalar sonucunda ise en yüksek akım yoğunluğunun sağlandığı karşıt

ve çalışma elektrotları arasına referans elektrodun yerleştirilmesinin gerekli olduğu bulunmuştur. Referans elektrot ikisi arasındaki iR düşüşünü minimuma indirmede kolaylık sağlaması amacıyla çalışma elektroduna mümkün olan yakınlıkta yerleştirilmelidir.

2.2.3. ÇÖZÜCÜLER

Elektroorganik kimyadaki susuz çözücülerin kullanımı organik sistemlerdeki gelişmeler nedeniyle son 10-15 yıl içerisinde artmıştır. Elektrokimyasal polimerizasyonun başarısı için yardımcı elektrolit ve çözücünün seçimi oldukça önemlidir. Bu seçimi etkileyecek faktörler şunlardır.

1. Elektroliz şartlarında kararlılık
2. Başlangıç maddesini çözme kolaylığı
3. İletkenliği sağlama
4. Ürünlere veya ara ürünlere reaktiflik sağlama
5. Saflaştırma ve üründen ayrılmada kolaylık
6. Kullanımda kolaylık ve zehirlilik derecesi

Aşağıdaki özet bilgiler susuz ortamda geniş çapta kullanılan çözücülerini ve elektrokimyacılara yararlı olacak bazı birikimleri içermektedir (1).

ASETONİTRİL - CH_3CN

Asetonitrilin mükemmel çözücü özellikleri, uygun elek-

trolit ile iyi iletkenliği, kolay temizlenmesi, oksidasyona ve redüksiyona karşı kararlı olması nedeni ile organik elektrokimyadaki kullanımını oldukça fazladır.

Dielektrik sabiti : 37.45

Uygun elektrolitler : Tetraalkilamonyum halojenürler, perkloratlar ve tetrafloroboratlar

Çalışma temperatur aralığı : -45 ile 82°C

Potansiyel sınırı : -3.5V ile +2.4V (Pt/NaBF₄ ile +4.0V)

Referans elektrot : Ag/AgCl

DİMETİLFORMAMİD (=DMF) - HCON(CH₃)₂

Elektroorganik sistemlerde geniş çapta kullanılan DMF yüksek dielektrik sabitine sahiptir, iletken çözeltiler veren birçok alkali metal tuzlarını çözer ve redüksiyonda kararlıdır.

Dielektrik sabiti : 36.7

Uygun elektrolitler : Tetraalkilamonyum halojenürler, perkloratlar ve floroboratlar

Çalışma temperatur aralığı : -61 ile 153°C

Potansiyel sınırı : -3.0V ile +1.6V

Referans elektrotlar : Sodyum amalgam / Sodyum perklorat, kadmiyum amalgam / kadmiyum klorür

HEKZAMETİLFOSFORAMİD (=HMPA) - [(CH₃)₂N]₃PO

Yüksek polar özelliği ve çok düşük proton bulundurması

nedeni ile gelecekte çok fazla miktarda kullanılacak olan bir çözücüdür.

Uygun elektrolitler : Lityum klorür ve perklorat, tetraetil ve tetrabutylamonyum perklorat

Potansiyel sınırı : Anot bölgesinde +0.75V, katot bölgesinde ise katyona ve su konsantrasyonuna bağlıdır.

Referans elektrot : Ag/AgCl kompleks oluşturması nedeni ile kararlı değildir. Ag/Ag⁺

PIRIDİN - C₅H₅N

Bazık ortam istendiği zaman kullanılır.

Dielektrik sabiti : 13.2

Uygun elektrolitler : Lityum tuzları, tetraalkilamonyum tuzları, potasyum tiosiyanat, sodyum klorür ve tetrafenil borat

Çalışma temperatur aralığı : -42 ile 115°C

Referans elektrotlar ve potansiyel sınırı : Ag/Ag⁺ için katot bölgesinde -2.3V, grafit/perklorat için anot bölgesinde +1.4V

TETRAHİDROFURAN (=THF) - C₄H₈O

Evaporasyonla uzaklaştırılmasındaki kolaylığı ve birçok organik bileşik için kullanılabilir olması bakımından tercih edilmesine rağmen dielektrik sabiti düşüktür.

Dielektrik sabiti : 7.4

Uygun elektrolitler : Lityum ve sodyum perklorat, tetrabutil

amonyum iyodür.

Çalışma temperatur aralığı : -108 ile 65°C

Potansiyel sınırı : -4V ile +1.5V

Referans elektrot : Ag/Ag⁺

ASETİK ASİT - CH₃COOH

Dielektrik sabiti : 6.2

Uygun elektrolitler : Sodyum ve amonyum asetatlar, hidroklorik ve sülfürik asit

Çalışma temperatur aralığı : 16.6 ile 118°C

Potansiyel sınırı : -1.7V ile +2.0V

Referans elektrot : Hg/Hg₂Cl₂

METANOL - CH₃OH

Yüksek alkali ortam arzu edildiği zaman kullanılır.

Dielektrik sabiti : 32.6

Uygun elektrolitler : Tetraalkil amonyum tuzları, sodyum lityum ve potasyum hidroksitler

Çalışma temperatur aralığı : -97.5 ile 64.5°C

Referans elektrot : Ag/Ag⁺

DİMETİLSÜLFOKSİT (=DMSO) - (CH₃)₂SO

Son yıllarda tanınmış ve elektrolitik çalışmalarda kullanılmaya başlamıştır.

Dielektrik sabiti : 46.7

Uygun elektrolitler : Lityum ve sodyum tuzları, potasyum perklorat, tetraalkil amonyum tuzları

Çalışma temperatur aralığı : 18.6 ile 189°C

Potansiyel sınırı : -3.0V ile +0.7V

Referans elektrot : Lityum amalgam / Lityum klorür

2.2.4. ELEKTROLİTLER

Katı, sıvı veya çözelti halinde ikinci sınıftan bir iletkenlik (İletkende hareket eden elektrik yükleri yalnızca anyonlar ve katyonlardır) gösteren saf maddelerdir.

Bir elektrolitin iletkenliği taşıdığı elektrik akımının bir ölçüsüdür. Ve bir elektrolitin iletkenliği şu etkenlere bağlıdır.

1. Her iyonun taşıdığı elektrik yük sayısına (değerlik arttıkça taşınan yük sayısı artar).
2. İyonların konsantrasyonuna (konsantrasyon arttıkça taşınan yük sayısı artar).
3. İyonların hızına (hız arttıkça taşınan yük sayısı artar).

Bir elektrolitin elektrik iletkenliği içerdiği iyonlardan ileri geldiği için çeşitli elektrolitlerin aynı konsantrasyona karşılık gösterecekleri iletkenlikleri farklı olacaktır.

2.2.5. ELEKTROTLAR

"İkinci türden elektrot"ta denilen metal ve çözünmeyen tuzunu içeren elektrotlar elektrokimya açısından çok önemli olup referans elektrot olarak kullanılırlar. Pratikte en çok kullanılanlar: Ag/AgCl, Hg/Hg₂Cl₂, Hg/HgSO₄, Pb/PbSO₄ elektrotlarıdır. Bunların ortak özelliği, hepsinin bir metali, metal üzerinde çözünmeyen bir tuzu ve bunun üzerinde de az çözünen tuzun anyonu ile ortak iyonu bulunan bir çözeltiyi içermesidir (9).

Elektroanalizde genellikle platin elektrotlar kullanılır. Fakat bunlar saf platin değildir, genellikle %90 platin ve %10 iridyum alaşımı içerirler.

2.2.6. ÇÖZELTİDE MADDENİN TRANSFERİ

Çözeltideki maddenin transferi üç şekilde gerçekleşir(6).

1. Taşınma(=göç): Negatif yüklü anyonlar ve pozitif yüklü kationlar karşıt yönlerde hareket ederler.

2. Difüzyon: Elektroliz sırasında elektrot yakınında elektrolizlenen maddenin konsantrasyonunda bir değişim olur. Böylece çözelti ve elektrot yüzeyinde oluşan konsantrasyon farkından yararlanarak maddenin transferi sağlanır.

3. Konveksiyon : Maddeler yoğunluk, temperatur, titreşim, karıştırma vb. nedenlerin değişiminden dolayı çözeltilerde hareket ederler. Çözeltinin mekaniksel karıştırılması ile meydana gelen transfer şekline ise "konveksiyon" denir.

Bu nedenle bir elektrolizdeki toplam akım hesaplanırken :

$$i_t = i_d + i_g \quad (2.1.)$$

i_t : Toplam elektroliz akımı

i_d : Difüzyonla transfer olan iyonların elektrolizinde kullanılan akım

i_g : Taşınma ile transfer olan iyonların elektrolizinde kullanılan akım

Aradaki işaret oksidasyon için (+), redüksiyon için (-) olarak seçilmelidir.

BASLANGIÇ MADDELERİ	RENK	ERİME NOKTALARI(°C)
1. $(\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{TeCl}_2$ (p-metoksifenil-tellurtriklorür)	Sarı	194-195
2. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{Te}_2$ (Bis-(p-etoksifenil) ditellur)	Turuncu	94-95
3. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{TeCl}_2$ (p-etoksifenil-tellurtriklorür)	Açık sarı	178-179
4. $(\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{Te}_2$		

3- DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. DENEYLERDE KULLANILACAK KİMYASAL MADDELER

3.1.1. BAŞLANGIÇ MADDELERİ

Deneylerde kullanılan başlangıç maddeleri İstanbul Üniversitesi Kimya Bölümü'nde görevli olan Yrd.Doç.Dr. Mustafa Yalçın tarafından hazırlanmış ve kristallendirilmiştir. Hiçbir saflaştırma işlemine tabi tutulmaksızın kullanılan bu başlangıç maddelerinin özellikleri tablo 3.1.'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Başlangıç maddelerinin özellikleri

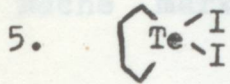
<u>BAŞLANGIÇ MADDELERİ</u>	<u>RENK</u>	<u>ERİME NOKTALARI(°C)</u>
1. $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{TeCl}_3$ (p-metoksifenil-tellurtriklorür)	Sarı	194-195
2. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{Te}_2$ (Bis-(p-etoksifenil) ditellur)	Turuncu	94-95
3. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{TeCl}_3$ (p-etoksifenil-tellurtriklorür)	Açık sarı	178-179
4. $(\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{Te}_2$		

Tablo 3.1.'in devamı

(Bis-(p-metoksifenil)
ditellur)

Sarı

65-66



(Tellursiklopenta
1,1,diiodür)

Kırmızı

128-130

3.1.2. ÇÖZÜCÜNÜN HAZIRLANMASI

Gerek siklovoltametrik gerekse elektrokimyasal polimerizasyon reaksiyonlarını içeren çalışmalar sırasında su-suz ortam arzu edildiği için çözücü olarak asetonitrilin kullanılması tercih edildi. Merck marka asetonitril ön denemeler sırasında kirli bulunduğu için de 12 saat süre ile CaH_2 üzerinde karıştırılarak azot atmosferi altında destillendi. Daha sonra yeniden taze CaH_2 ile 6 saat temas ettirilerek destillendi ve kullanıma hazır duruma getirildi.

3.1.3 ELEKTROLİTİN HAZIRLANMASI

Siklovoltametrik ve elektrokimyasal polimerizasyon reaksiyonlarında asetonitril çözücüsüne uygun olması açısından elektrolit olarak tetraetilamonyumtetrafloroborat'ın kullanılması gerektiği düşünüldü.

Siklovoltametik çalışmalar sırasında asetonitrilin hassaslığını -1.8V ile +3.2V arasında gösterēbilen bu elektrolit, $(C_2H_5)_4N(BF_4)$, Fluka AG Chem. Fabrik CH-9470 Buchs marka olup saf kristaller halinde kullanıldı.

3.1.4. CV HÜCRESİNİN HAZIRLANMASI

Şekil 3.1'de görülen CV hücresi karşıt, çalışma ve referans elektrotlarının yerleştirileceği üç boyundan ve azot ortamının giriş-çıkışını sağlayan iki delikten oluşur.

Karşıt ve çalışma elektrotları Pt, referans elektrot ise Ag/AgCl'dür.

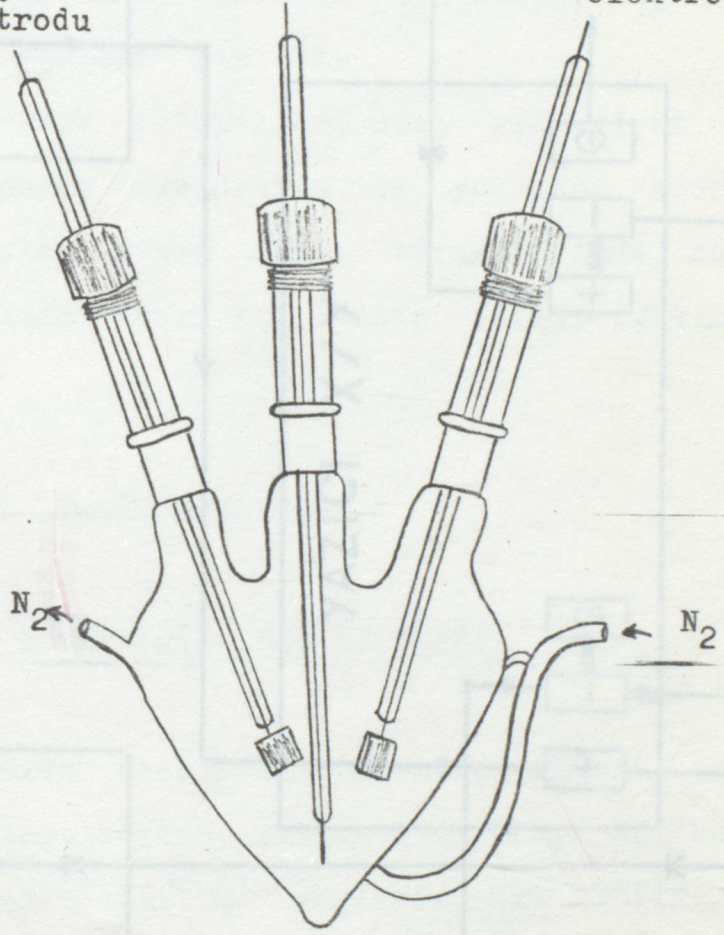
CV hücresi üçgen dalga taramasının yapılacağı sisteme Şekil 3.2.'de görüldüğü gibi bağlanmaktadır.

3.2. DENEYİN YAPILIŞI

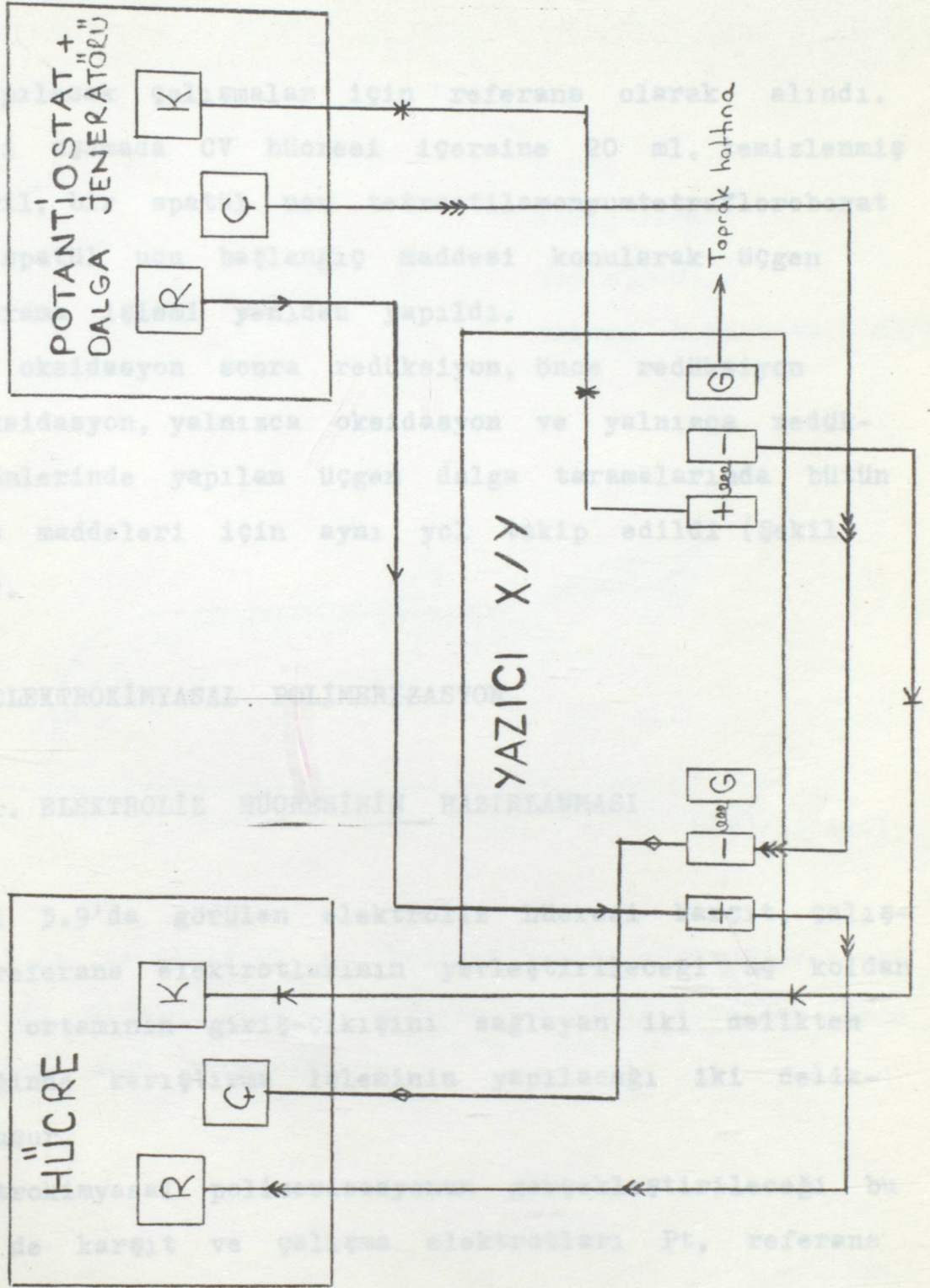
CV hücresi içersine önce 20 ml. temizlenmiş asetonitril, bir spatül ucu tetraetilamonyumtetrafloroborat konuldu ve Şekil 3.2.'de görülen sisteme bağlandı.

$X=0.5$ V/cm ve $Y=5$ mV/cm olacak şekilde orta hızda yapılan üçgen taraması sonunda yazıcıda bir siklovoltamogram elde edildi. Şekil 3.3.'de görülen ve yalnızca çözücü-elektrolit çiftini içeren bu siklovoltamogram daha

çalışma elektrodu referans elektrot karşıt elektrot



şekil 3.1. CV hücresi



Şekil 3.2 CV çalışmasının bağlantı şeması

sonra yapılacak çalışmalar için referans olarak alındı.

İkinci aşamada CV hücresi içersine 20 ml. temizlenmiş asetonitril, bir spatül ucu tetraetilamonyumtetrafloroborat ve bir spatül ucu başlangıç maddesi konularak üçgen dalga tarama işlemi yeniden yapıldı.

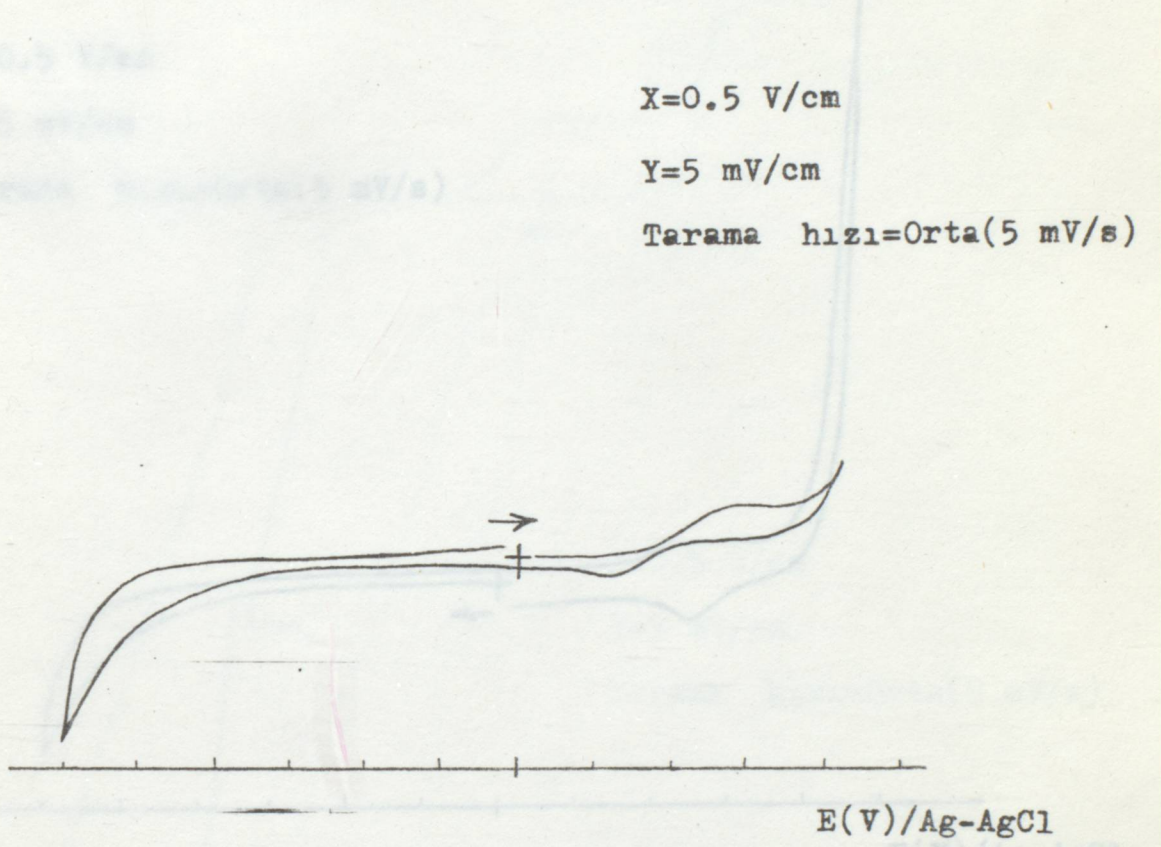
Önce oksidasyon sonra redüksiyon, önce redüksiyon sonra oksidasyon, yalnızca oksidasyon ve yalnızca redüksiyon yönlerinde yapılan üçgen dalga taramalarında bütün başlangıç maddeleri için aynı yol takip edildi (Şekil 3.4-3.8).

3.3.ELEKTROKİMYASAL . POLİMERİZASYON

3.3.1. ELEKTROLİZ HÜCRESİNİN HAZIRLANMASI

Şekil 3.9'da görülen elektroliz hücresi karşıt, çalışma ve referans elektrotlarının yerleştirileceği üç koldan ve azot ortamının giriş-çıkışını sağlayan iki delikten (gerektiğinde karıştırma işleminin yapılacağı iki delikten) oluşur.

Elektrokimyasal polimerizasyonun gerçekleştirileceği bu hücrede de karşıt ve çalışma elektrotları Pt, referans elektrot Ag/AgCl'dür.

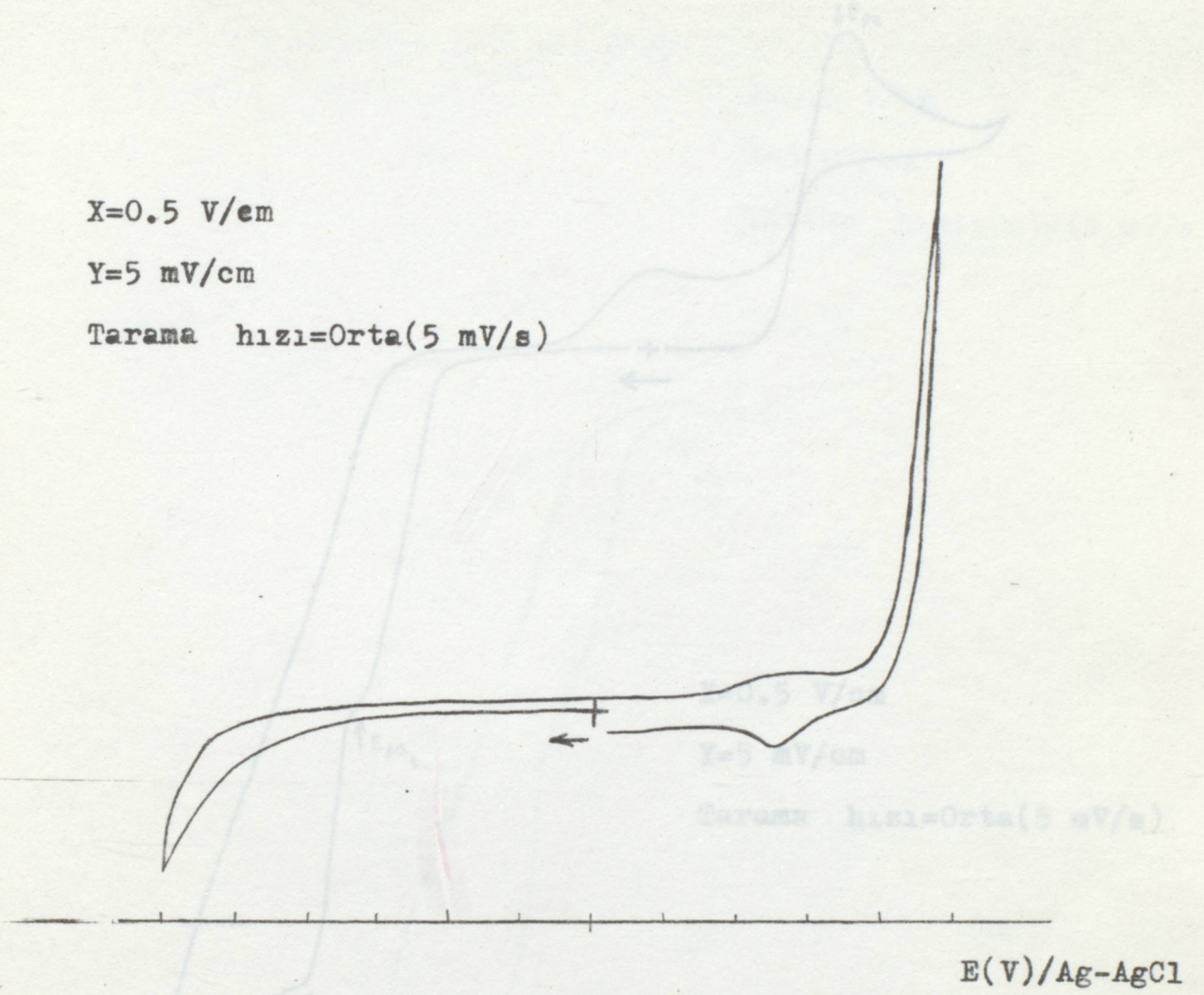


Şekil 3.3a. Asetonitril ve tetraetilamonyumtetrafloroborat elektrolit çiftini içeren referans siklovoltamogram (önce redüksiyon yönü taranmıştır).

X=0.5 V/cm

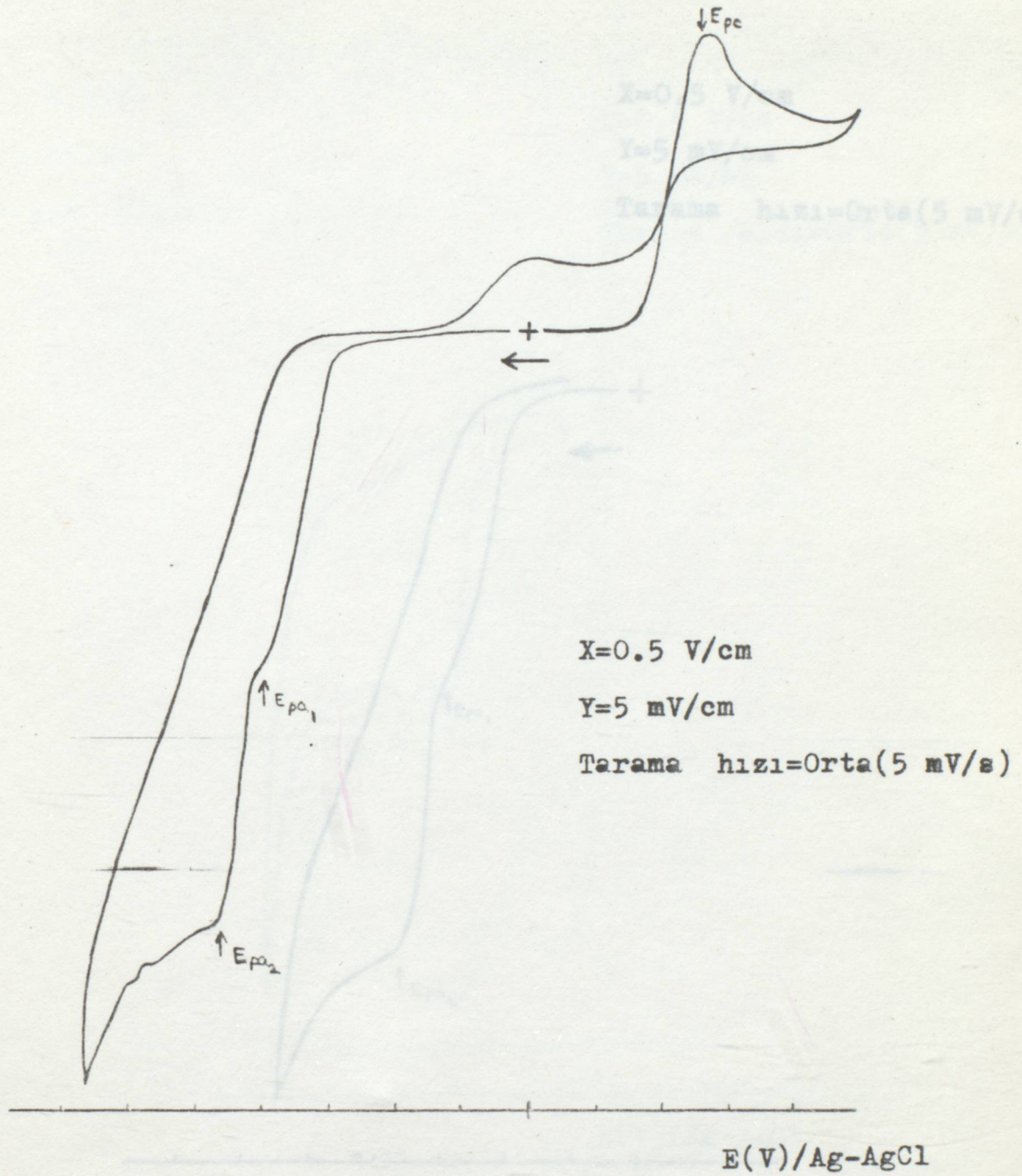
Y=5 mV/cm

Tarama hızı=Orta(5 mV/s)



Şekil 3.3b. Asetonitril ve tetraetilamonyumtetrafloroborat elektrolit çiftini içeren referans siklovoltamogram (önce oksidasyon yönü taranmıştır).

Şekil 3.4a. p-oksifeniltellurtriklorür'ün önce oksidasyon sonra reduksiyon yönünde yapılan taraması sonucu elde edilen siklovoltamogramı.

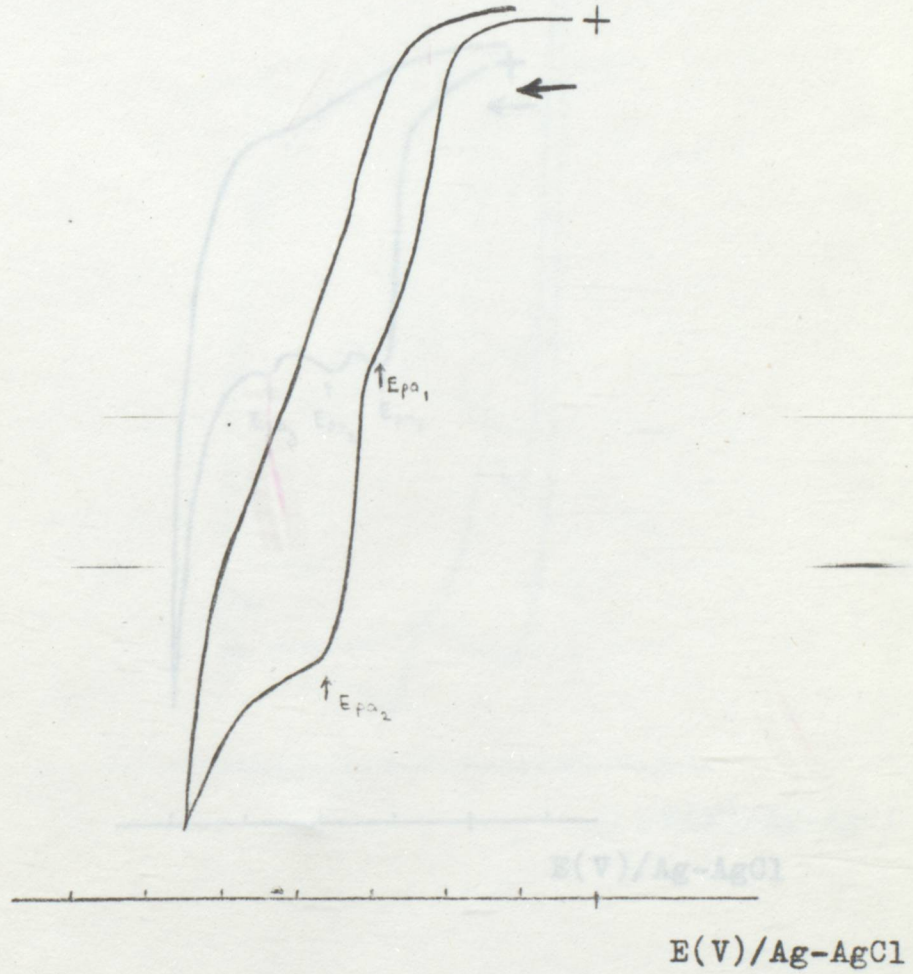


Şekil 3.4a. p-metoksifeniltellurtriklorür'ün önce oksidasyon sonra redüksiyon yönünde yapılan taraması sonucu elde edilen siklovoltamogramı

X=0.5 V/cm

Y=5 mV/cm

Tarama hızı=Orta (5 mV/s)



Şekil 3.4b. p-metoksifeniltellurtriklorür'ün yalnızca oksidasyon yönünde yapılan taraması sonucunda elde edilen siklovoltamogramı

X=0.5 V/cm

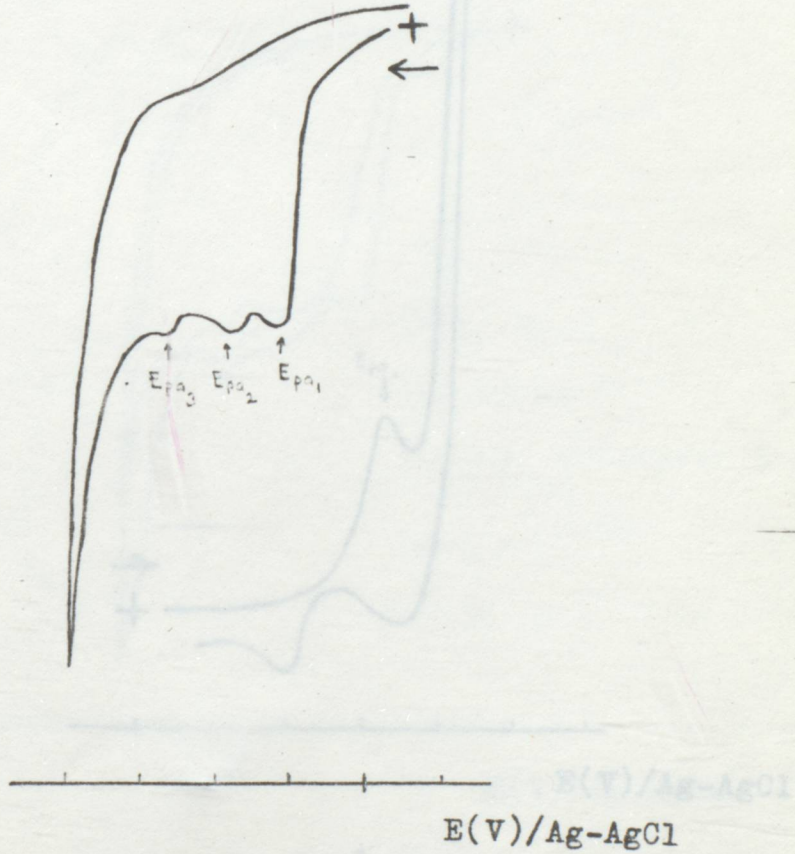
Y=5 mV/cm

Tarama hızı=Orta(5 mV/s)

X=0.5 V/cm

Y=5 mV/cm

Tarama hızı=Orta(5 mV/s)

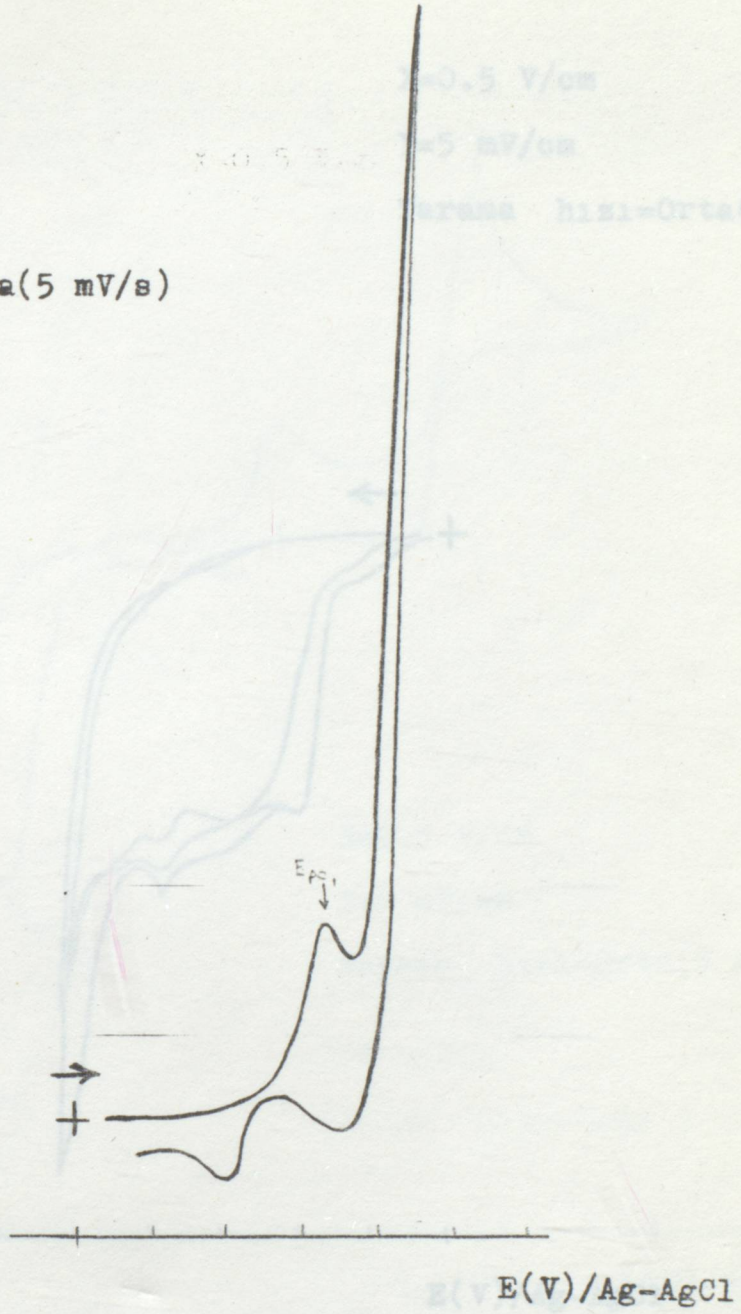


Şekil 3.5a. Bis-(p-etoksifenil)ditellur'un yalnızca oksidasyon yönünde yapılan taraması sonucunda elde edilen siklovoltamogramı

X=0.5 V/cm

Y=5 mV/cm

Tarama hızı=Orta(5 mV/s)

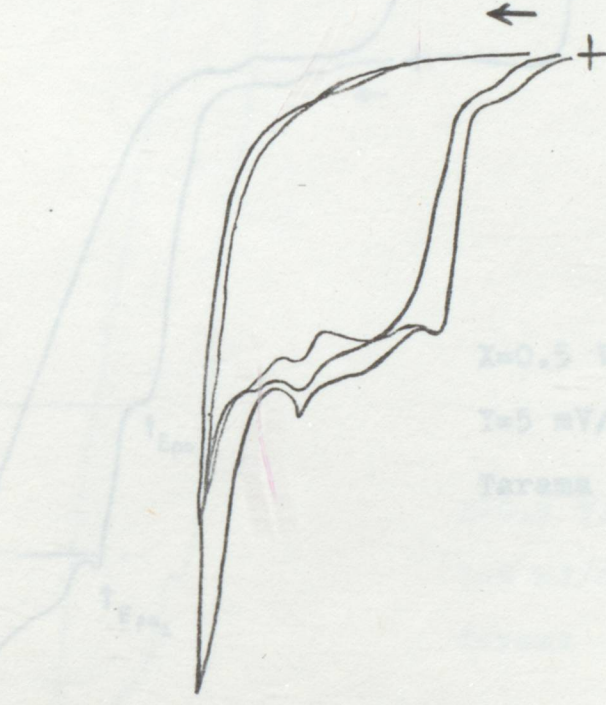


Şekil 3.5b. Bis-(p-etoksifenil)ditellur'un yalnızca redüksiyon yönünde yapılan taraması sonucunda elde edilen siklovoltamogramı

X=0.5 V/cm

Y=5 mV/cm

Tarama hızı=Orta(5 mV/s)



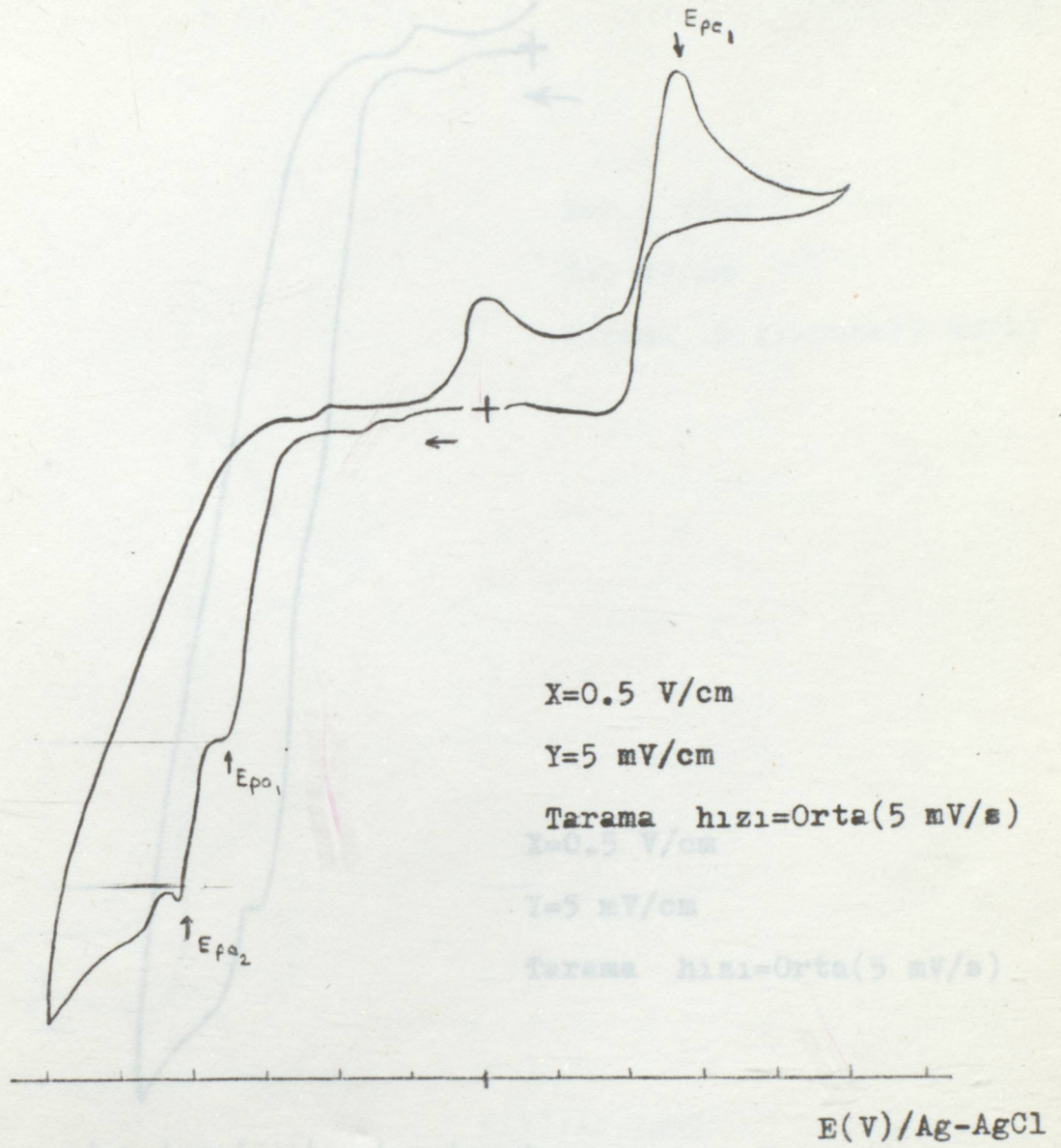
X=0.5 V/cm

Y=5 mV/cm

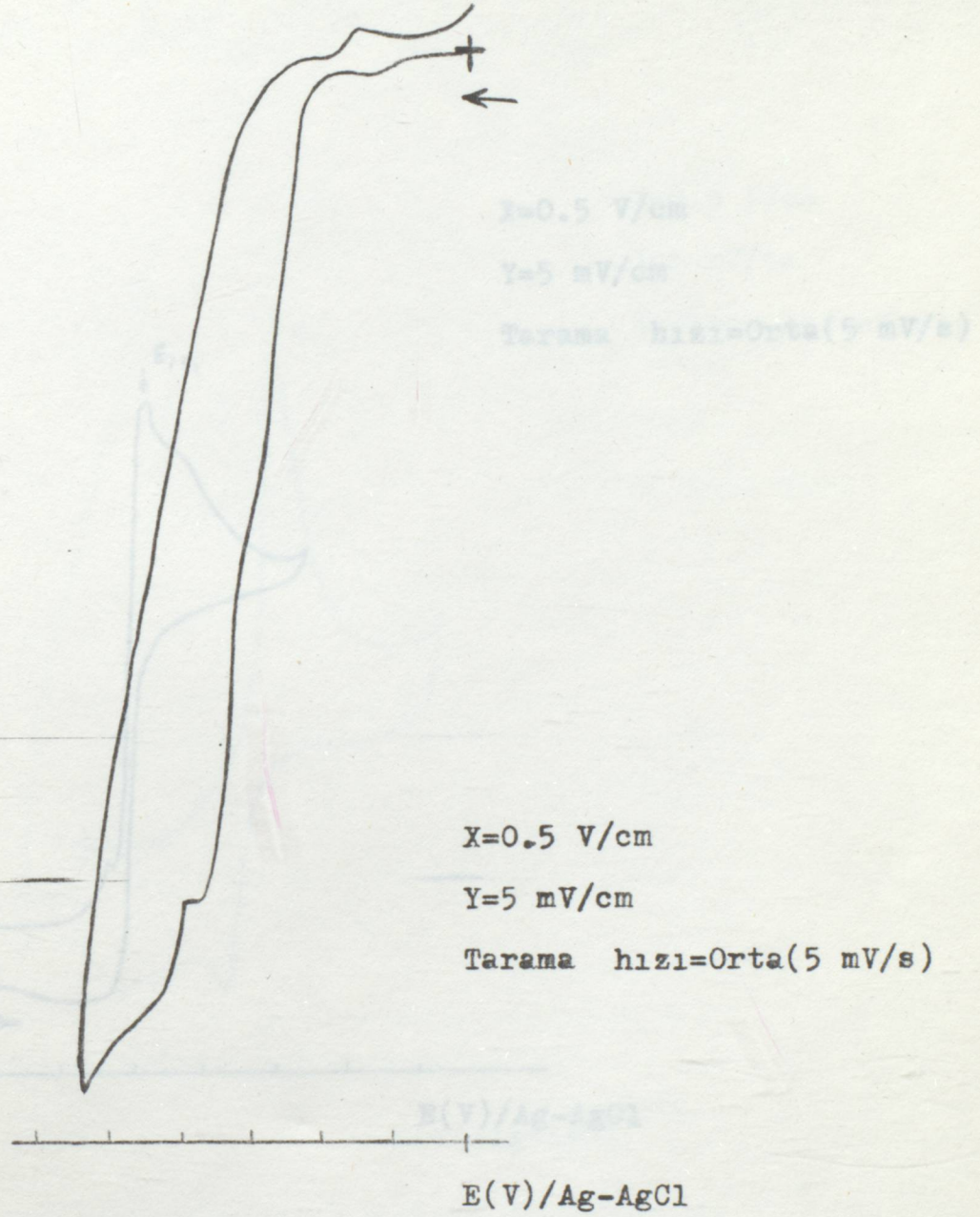
Tarama hızı=Orta(5 mV/s)

E(V)/Ag-AgCl

Şekil 3.5c. Bis-(p-etoksifenil)ditellur'un aynı tarama hızında ve çok kısa bir süre içerisinde kaplama yaptığını gösteren siklovoltamogram



Şekil 3.6a. p-etoksifeniltellurtriklorür'ün önce oksidasyon sonra redüksiyon yönünde yapılan taraması sonucunda elde edilen siklovoltamogramı

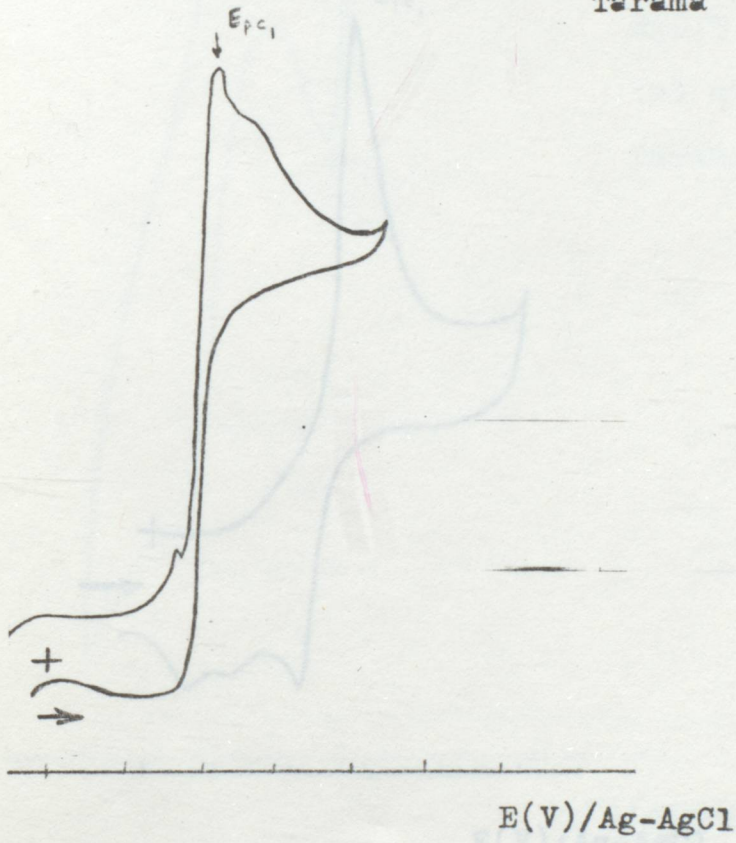


Şekil 3.6b. p-etoksifeniltellurtriklorür'ün yalnızca oksidasyon yönünde yapılan taraması sonucunda elde edilen siklovoltamogramı

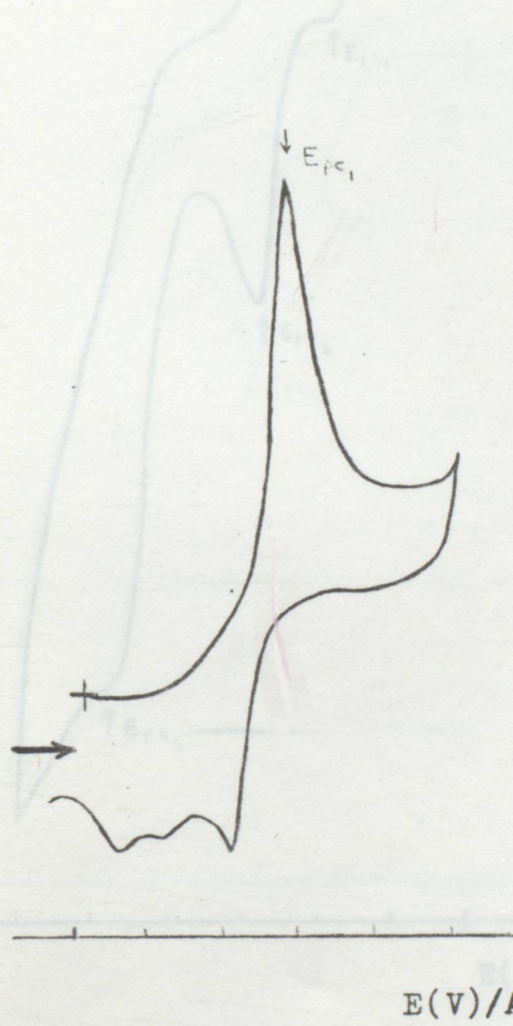
X=0.5 V/cm

Y=5 mV/cm

Tarama hızı=Orta(5 mV/s)



Şekil 3.6c. p-etoksifeniltellurtriklorür'ün yalnızca redüksiyon yönünde yapılan taraması sonucunda elde edilen siklovoltamogramı

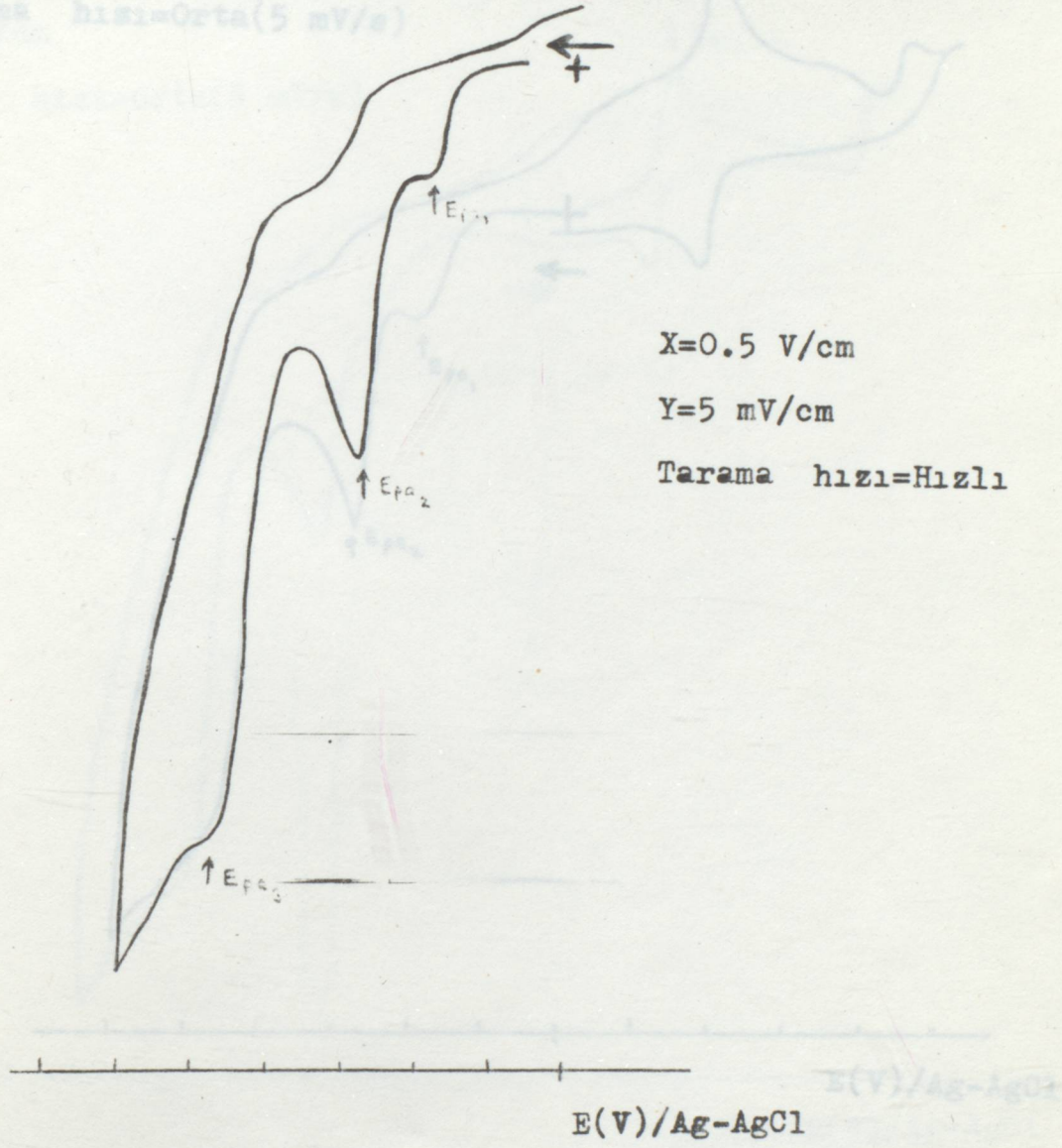


Şekil 3.7a. Bis-(p-metoksifenil)ditellur'un yalnızca redüksiyon yönünde yapılan taraması sonucunda elde edilen siklovoltamogramı

X=0.5 V/cm

Y=5 mV/cm

Tarama hızı=Orta(5 mV/s)



X=0.5 V/cm

Y=5 mV/cm

Tarama hızı=Hızlı

E(V)/Ag-AgCl

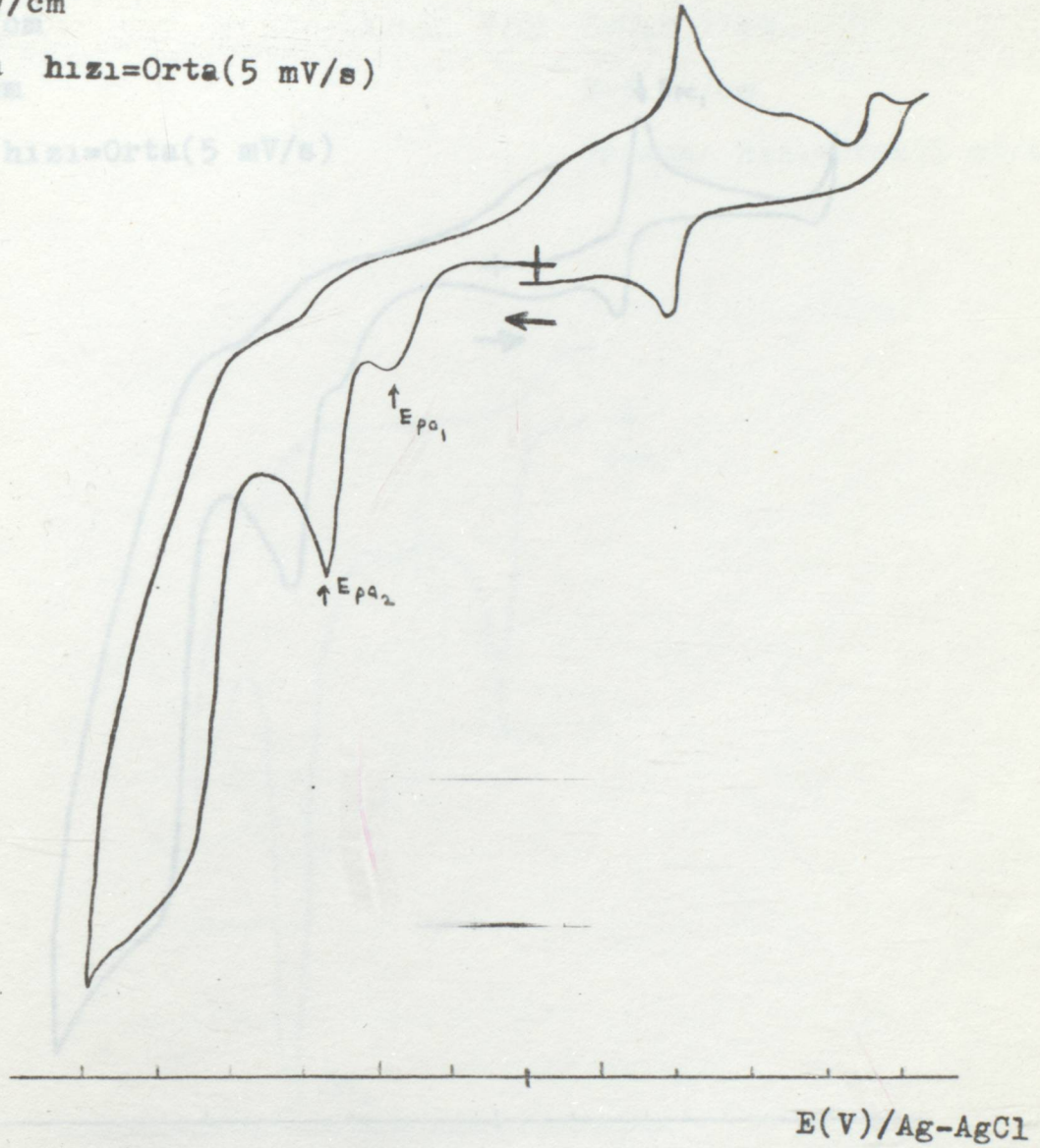
Şekil 3.7b. Bis-(p-metoksifenil)ditellur'un önce oksidasyon sonra reduksiyon yönünde yapılan taraması sonucunda elde edilen siklovoltamogramı

X=0.5 V/cm

Y=5 mV/cm

Tarama hızı=Orta(5 mV/s)

Tarama hızı=Orta(5 mV/s)

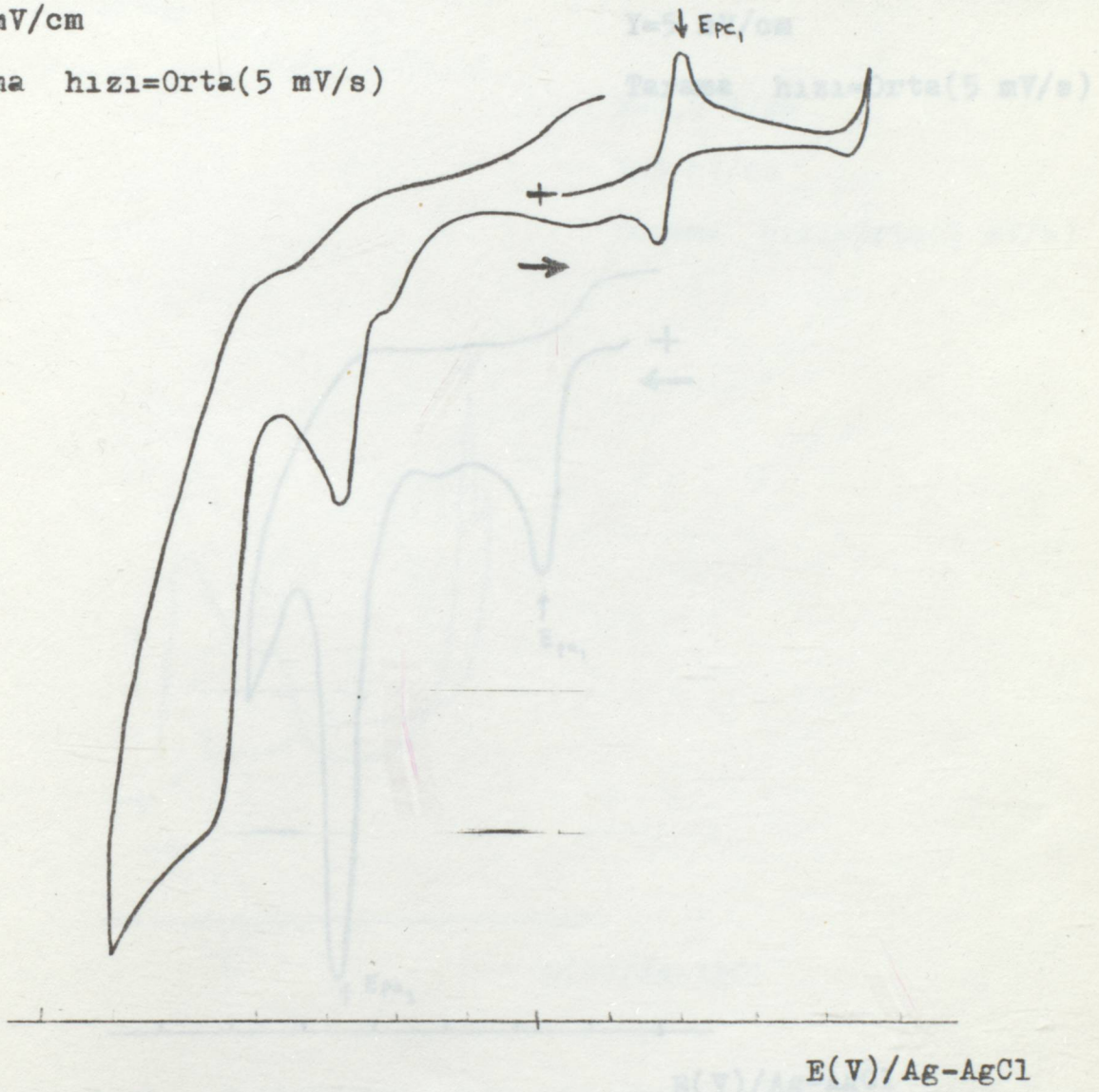


Şekil 3.7c. Bis-(p-metoksifenil)ditellur'un önce oksidasyon sonra redüksiyon yönünde yapılan taraması sonucunda elde edilen siklovoltamogramı

X=0.5 V/cm

Y=5 mV/cm

Tarama hızı=Orta(5 mV/s)

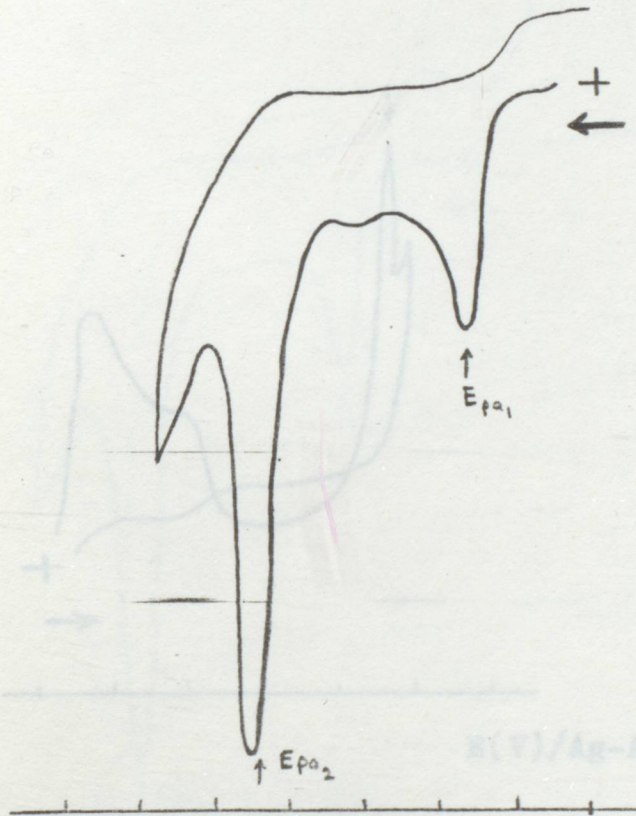


Şekil 3.7d. Bis-(p-metoksifenil)ditellur'un önce redüksiyon sonra oksidasyon yönünde yapılan taraması sonucunda elde edilen siklovoltamogramı

X=0.5 V/cm

Y=5 mV/cm

Tarama hızı=Orta(5 mV/s)



E(V)/Ag-AgCl

Şekil 3.8a. Tellursiklopenta 1,1, diyodür'ün yalnızca oksidasyon yönünde yapılan taraması sonucunda elde edilen siklovoltamogramı

X=0.5 V/cm

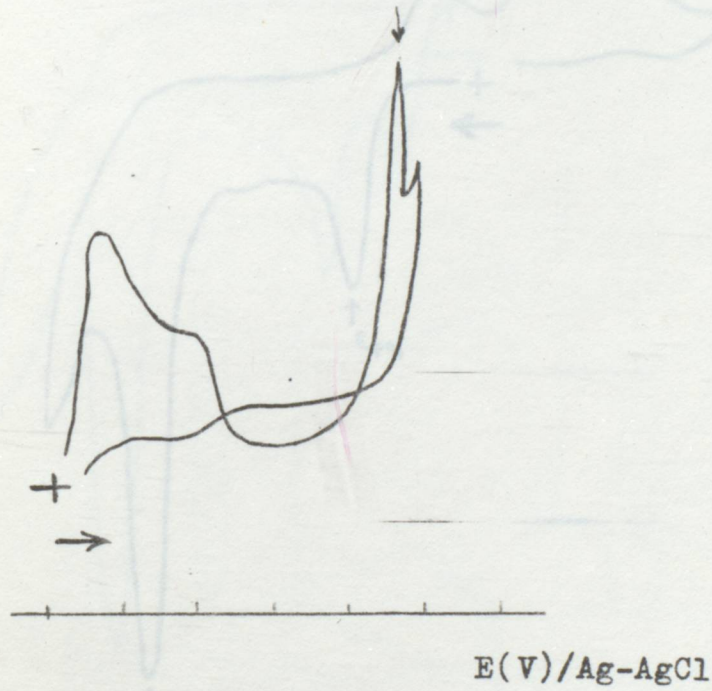
Y=5 mV/cm

Tarama hızı=Orta(5 mV/s)

X=0.5 V/cm

Y=5 mV/cm

Tarama hızı=Orta(5 mV/s)



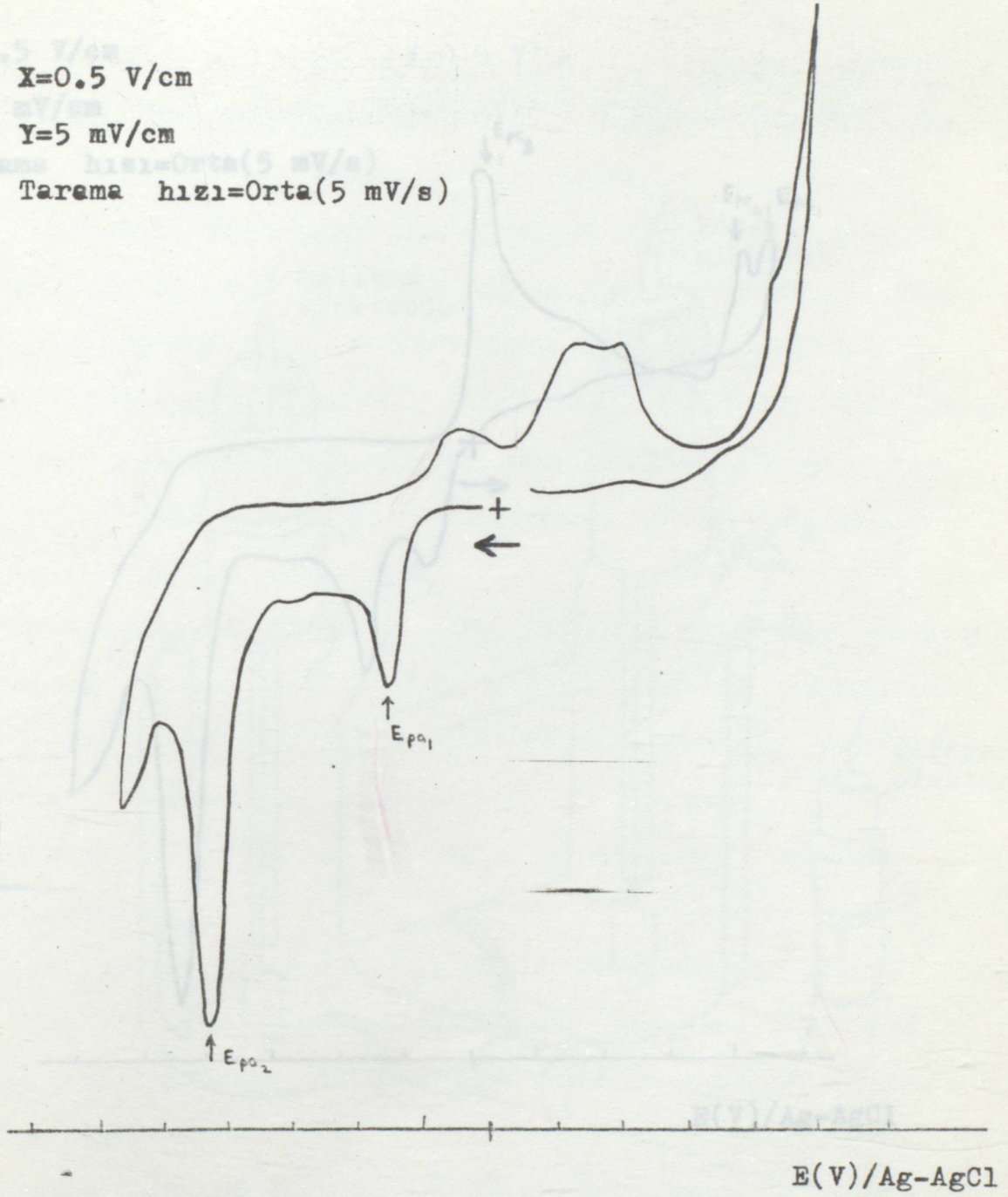
Şekil 3.8b. Tellursiklopenta 1,1, diiyodür'ün yalnızca redüksiyon yönünde yapılan taraması sonucunda elde edilen siklovoltamogramı

Şekil 3.8a. Tellursiklopenta 1,1, diiyodür'ün önce oksidasyon sonra redüksiyon yönünde yapılan taraması sonucunda elde edilen siklovoltamogramı

X=0.5 V/cm

Y=5 mV/cm

Tarama hızı=Orta(5 mV/s)



Şekil 3.8c. Tellursiklopenta 1,1, diiyodür'ün önce oksidasyon sonra redüksiyon yönünde yapılan taraması sonucunda elde edilen siklovoltamogramı

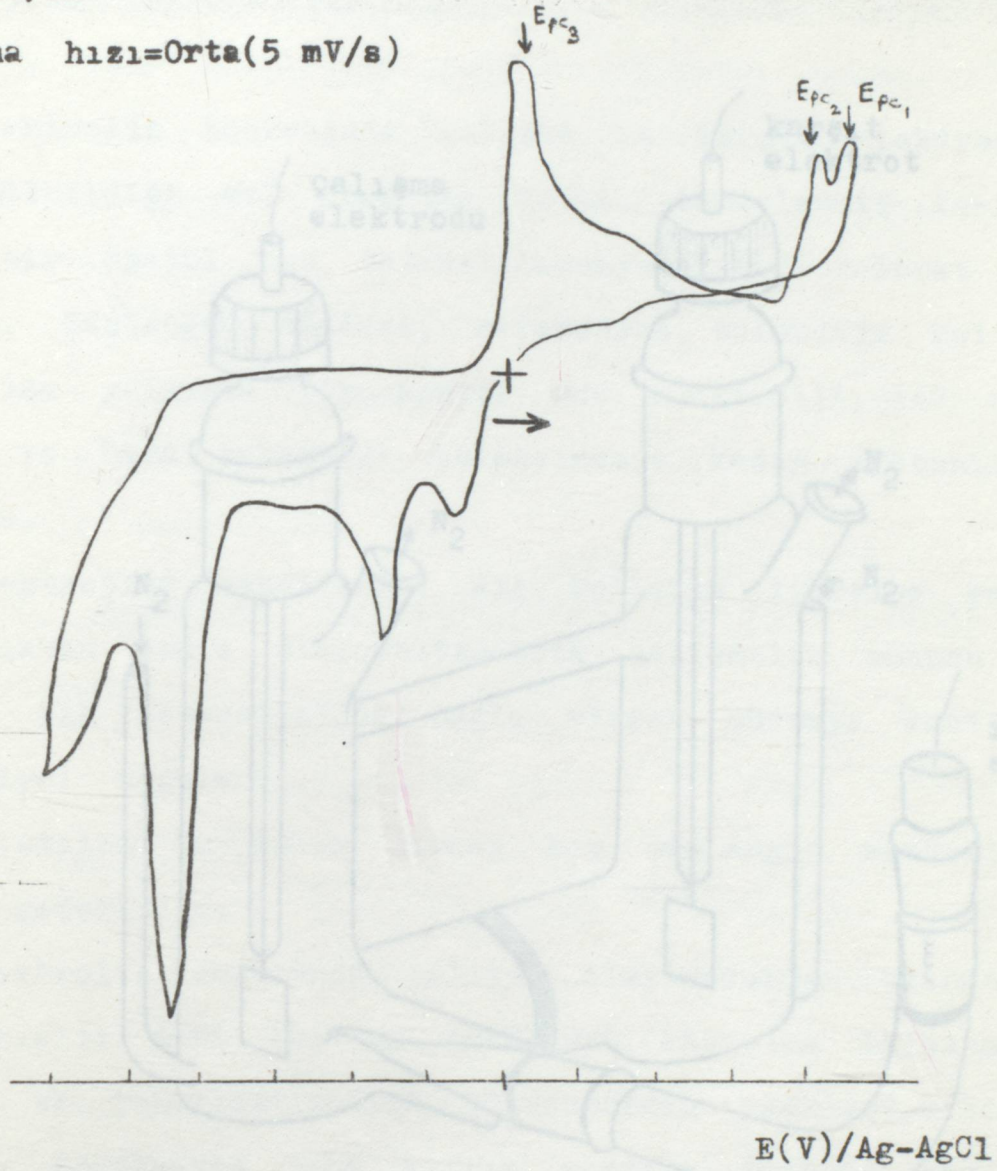
X=0.5 V/cm

Y=5 mV/cm

Tarama hızı=Orta(5 mV/s)

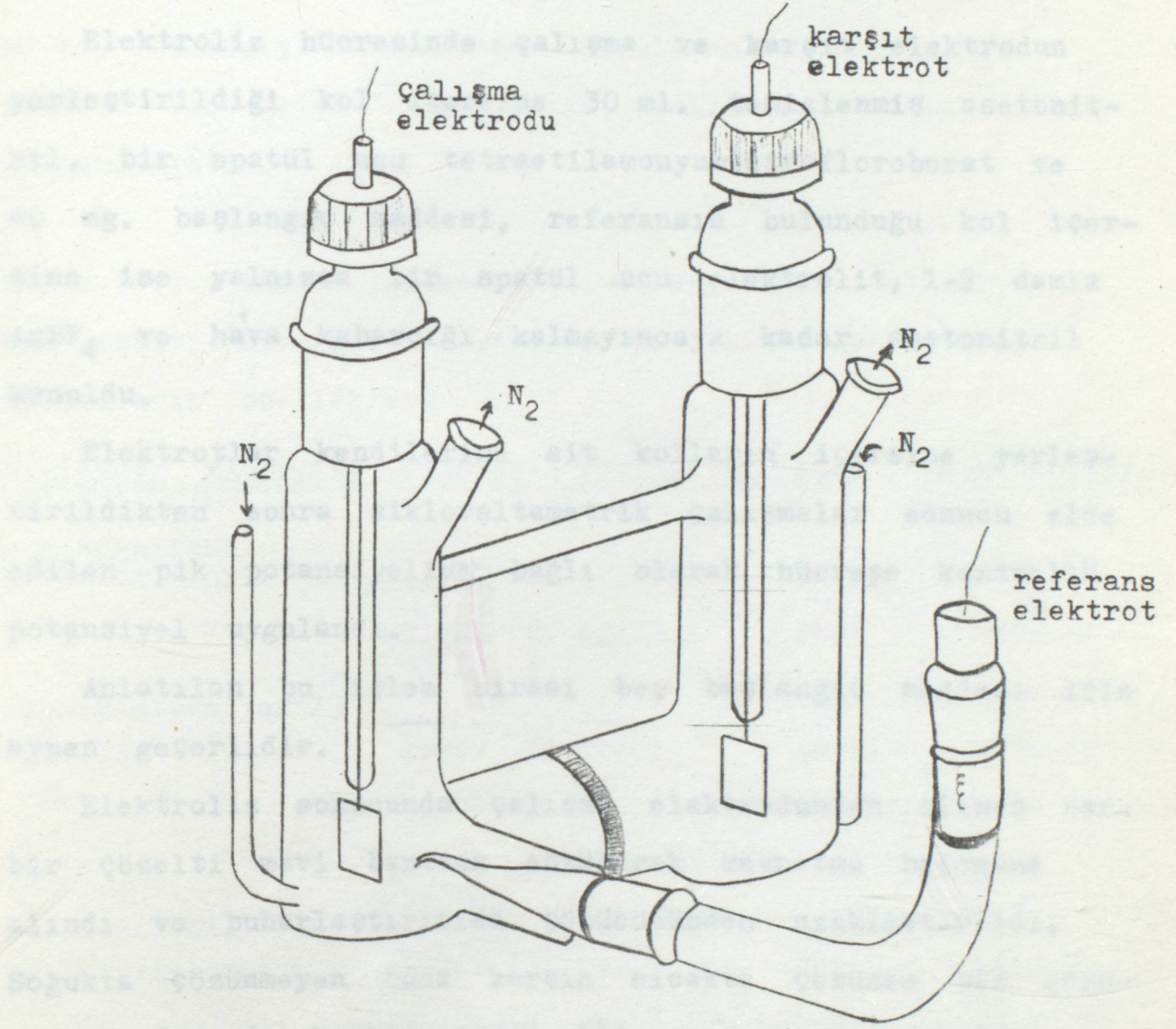
X=0.5 V/cm

Y=5 mV/cm



Şekil 3.8d. Tellursiklopenta 1,1, diiyodür'ün önce redüksiyon sonra oksidasyon yönünde yapılan taraması sonucunda elde edilen siklovoltamogramı

3.3.2. DENEYİN YAPILIŞI



Şekil 3.9. Elektroliz hücresi

3.3.2. DENEYİN YAPILIŞI

Elektroliz hücresinde çalışma ve karşıt elektrodun yerleştirildiği kol içersine 30 ml. temizlenmiş asetonit- ril, bir spatül ucu tetraetilamonyumtetrafloroborat ve 40 mg. başlangıç maddesi, referansın bulunduğu kol içersine ise yalnızca bir spatül ucu elektrolit, 1-2 damla $AgBF_4$ ve hava kabarcığı kalmayınca kadar asetonitril konuldu.

Elektrotlar kendilerine ait kolların içersine yerleş- tirildikten sonra siklovoltametik çalışmalar sonucu elde edilen pik potansiyeline bağlı olarak hücreye kontrollü potansiyel uygulandı.

Anlatılan bu işlem sırası beş başlangıç maddesi için aynen geçerlidir.

Elektroliz sonucunda çalışma elektrodundan alınan her- bir çözelti mavi banttın süzülerek kaynatma balonuna alındı ve buharlaştırıcıda çözücüsünden uzaklaştırıldı. Soğukta çözünmeyen buna karşın sıcakta çözünen bir çözü- cü arandığında her bir madde için en uygun çözücünün metanol olduğu bulundu. Kaynatma balonunun çeperlerine yapışmış bulunan maddeler su banyosu üzerinde metanol ilavesi ile çözüldü. Tekrar mavi banttın süzülerek kris- tallendirilmenin yapılacağı erlenlere alındı. Üzerlerine bir miktar petrol eteri dökülen çözeltiler, kristaller oluşuncaya kadar soğuk ortamda bekletildi. Daha sonra

yeniden süzülerek süzgeç kağıdında kalanlar etüvde kurutuldu. Böylece oksidasyon ürünleri kristal olarak ele geçti. Başlangıç maddelerine uygulanan potansiyel ve sonuçta ele geçen kristallerin özellikleri Tablo 3.2'de gösterilmiştir.

Tablo 3.2. Başlangıç maddelerine uygulanan potansiyel ve sonuçta ele geçen birinci ve ikinci oksidasyon ürünlerinin özellikleri

<u>BAŞLANGIÇ MADDELERİ</u>	<u>UYGULANAN POTANSİYEL</u>	<u>RENK</u>	<u>ERİME NOKTASI</u>
p-metoksifenil tellurtriklorür	1.85V (1. oks.)	Beyaz	>370 °C
	2.40V (2. oks.)	Sarı	>370 °C
Bis-(p-etoksifenil) ditellur	1.20V (1. oks.)	Beyaz	>370 °C
	1.50V (2. oks.)	A.Kahve	>370 °C
p-etoksifenil tellurtriklorür	1.80V (1. oks.)	Beyaz	>370 °C
	2.24V (2. oks.)	Beyaz	>370 °C
Bis-(p-metoksifenil) ditellur	1.00V (1. oks.)	Beyaz	>370 °C
	1.45V (2. oks.)	Beyaz	>370 °C

Tablo 3.2.'nin devamı Tablo 3.2.'nin devamı

Tellursiklopenta

1,1, diiyodür	0.80V (1. oks.)	Beyaz	>370 °C
3.4.1.1. NMR Spe	2.13V (2. oks.)	Beyaz	>370 °C

3.4. ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN İNCELENMESİ

3.4.1. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER

Bugün laboratuvarlarda uygulanan spektroskopik yöntemler ile bileşiklerin yapıları çok kısa zaman içerisinde belirlenebilmektedir. Spektroskopik yöntemlerle yapı tayininde çok az miktarda maddeye ihtiyaç duyulur ve üstelik madde bozulmadan geri kazanılabilir (10).

Günümüzde laboratuvarlarda yapı tayini için uygulanan yöntemlerden bazıları şunlardır.

1. IR Kızılötesi soğurma spektroskopisi
2. UV Morötesi ve görünen bölge soğurma spektroskopisi
3. MS Kütle spektroskopisi
4. NMR Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
5. MWS Mikro dalga spektroskopisi
6. X ışınları spektroskopisi

Bu spektroskopik yöntemlerin herbiri molekül yapısı hakkında ayrı ayrı bilgi vermesine rağmen hiçbiri tek başına bir bileşiğin yapısı hakkında sağlıklı bilgi veremez. Buna rağmen adı geçen spektroskopik yöntemler-

den en kısa zaman içerisinde ve moleküler yapısını üzerine en fazla bilgi veren yöntem NMR'dır.

3.4.1.1. NMR Spektroskopisi

NMR Spektroskopisinin vermiş olduğu bilgiler:

1. Molekülde kaç proton olduğunu gösterir
2. Protonun türünü (aromatik, olefinik, alifatik vb.) gösterir
3. Sinyal gruplarının altında kalan alanların integrasyonu protonların sayıları hakkında bilgi verir.
4. Sinyal gruplarında gözlenen ince yapılar komşu grupların proton sayılarını gösterir.
5. Sıcaklık değiştirilerek molekülde bulunan dinamik prosesler belirlenir.

NMR Spektroskopisinin temeli çekirdeğin manyetik özelliğine dayanır. İçinde proton bulunan atom çekirdeği küre şeklindedir ve merkezinden geçen eksen etrafında dönmektedir. Bu nedenle pozitif yüklü atom çekirdeği etrafında bir manyetik alan meydana gelir. Atom çekirdeği kendi eksenini etrafında dönerken aynı zamanda bir açısal momentuma sahiptir ki buna "spin" denir. Her bir spinin bir kuantum sayısı vardır.

Bir elementin NMR spektroskopisinde gözlenebilmesi için o elementin spin kuantum sayısının (çekirdekte bulunan proton ve nötron sayısı) $I > 0$ olması gerekir.

Spin kuantum sayıları $I=0$ olan elementler NMR'da aktif olmayan elementlerdir.

Genel olarak NMR deneylerinde numune homojen bir alan içersine yerleştirilir ve elektromanyetik ışınlandırma yapılır. Işınlandırma alanında ise elektromanyetik dalganın frekansı devamlı olarak değiştirilir. Enerjinin bir kısmı alt seviyeden üst seviyeye geçen protonlar tarafından absorplanırken bu olay kağıt üzerinde sinyal olarak kayıt edilir.

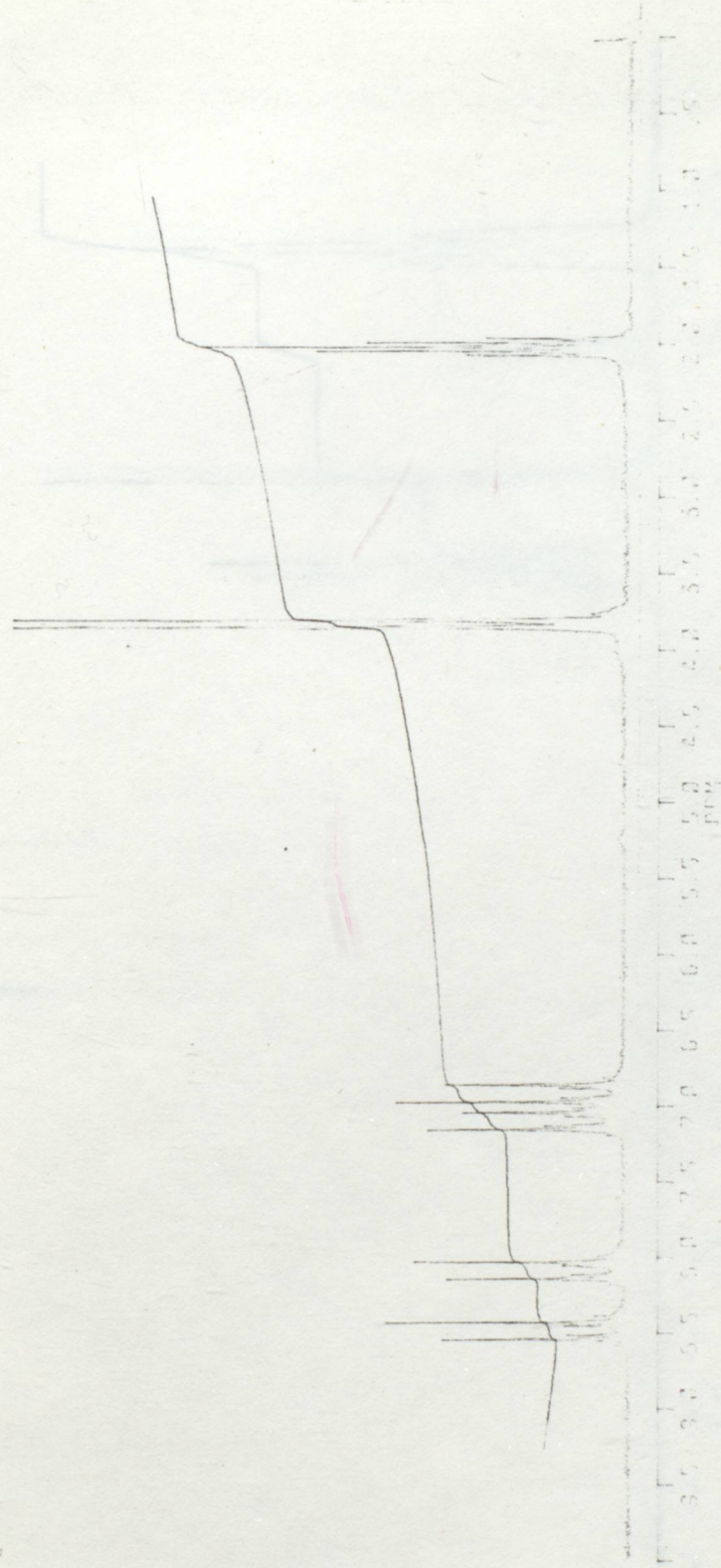
3.4.1.1.1. Deneysel çalışma

Herbir başlangıç maddesi ve oksidasyon ürünü döteryumlu aseton içersinde çözüldü ve 0.5 ml'lik çözeltiler halinde 5 mm çapında ve 18 cm uzunluğunda olan NMR tüplerine konuldu. Brüker NMR Type AC 80 marka NMR spektrometresi kullanılarak 0-10 ppm arasında verdikleri sinyaller kaydedildi (Şekil 3.10-3.14).

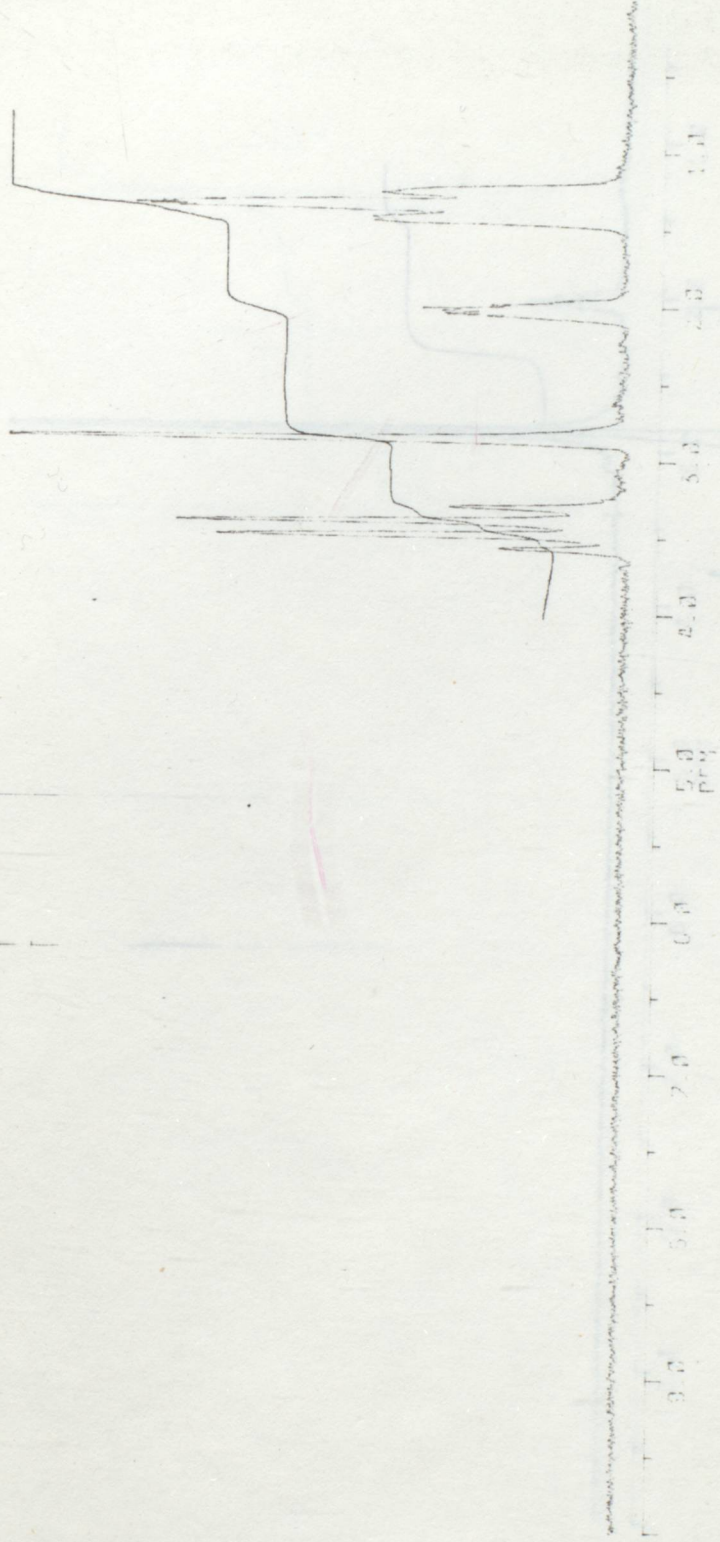
3.4.1.2. IR Spektroskopisi

IR Spektroskopisinde ise titreşim spektrumları yardımı ile bir molekülün biçiminin ve yapısının aydınlatılması mümkündür.

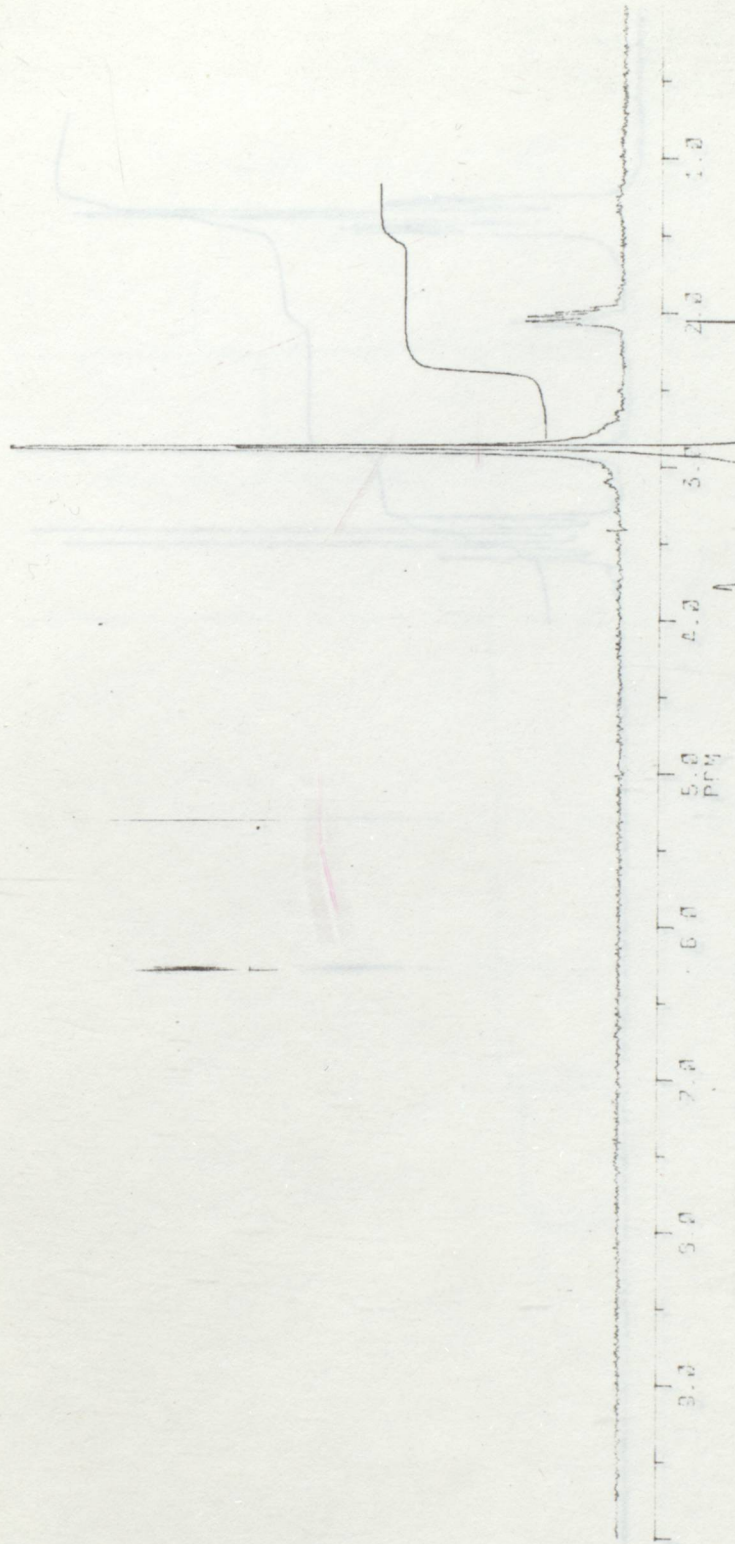
Organik bileşikler sahip oldukları fonksiyonel gruplara ve bağlara göre belli bir enerji düzeyinde dağılım gösterirler. Bu enerji dağılımı bileşiğin diğer kısımlarını etkilemeyeceği için daha önceden deneysel ola-



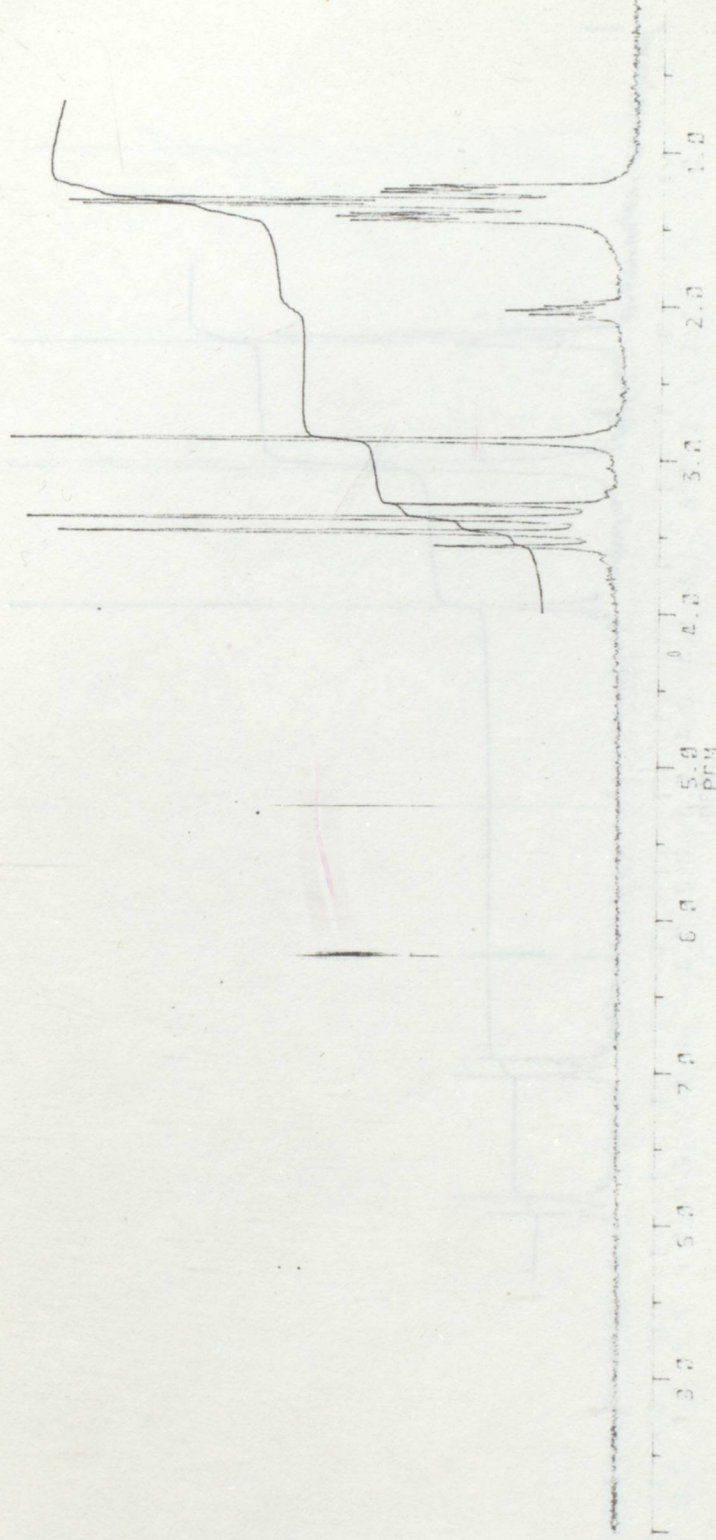
Şekil 3.10a. p-metoksifeniltellurtriklorür için NMR spektrumu



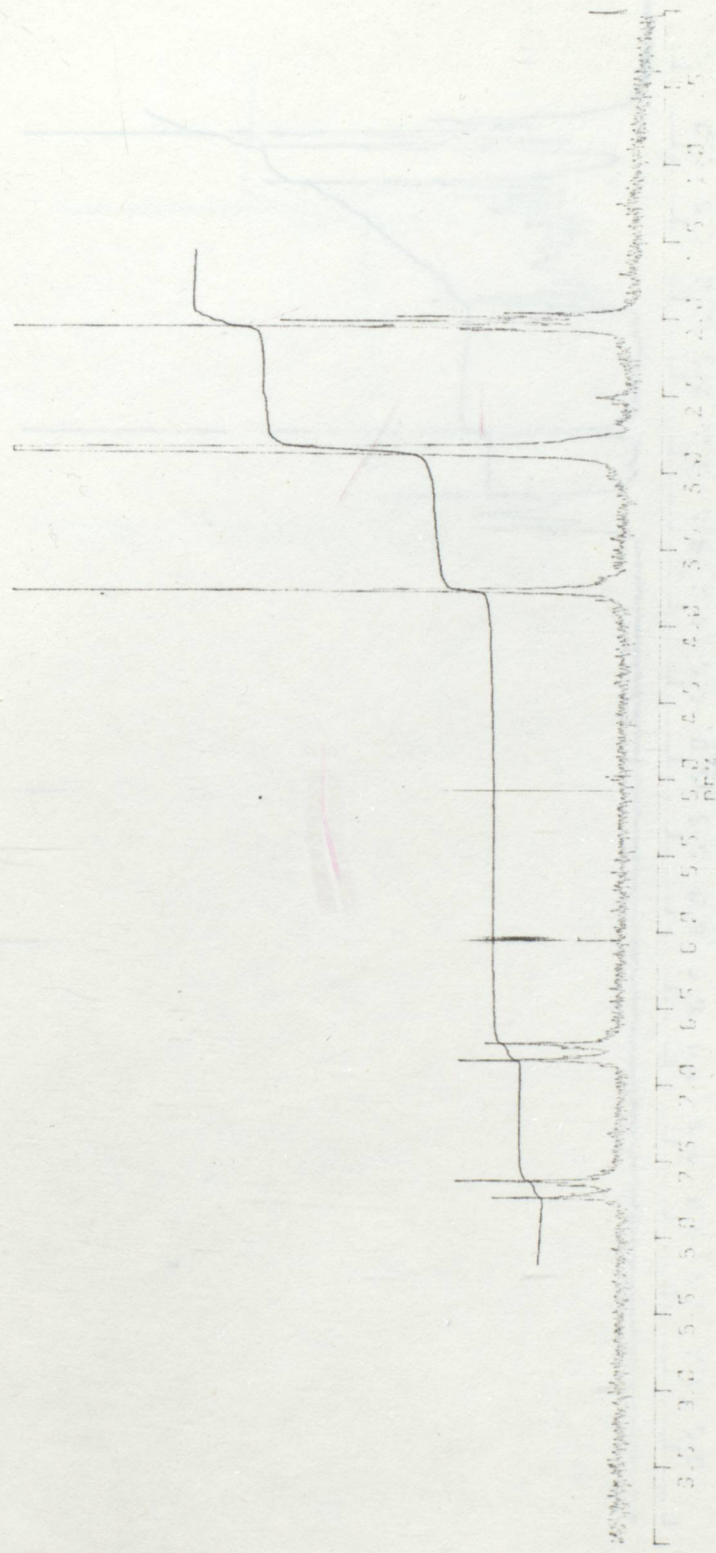
Şekil 3.10b. p-metoksifeniltellurtriklorür'ün birinci oksidasyon ürününe ait NMR spektrumu



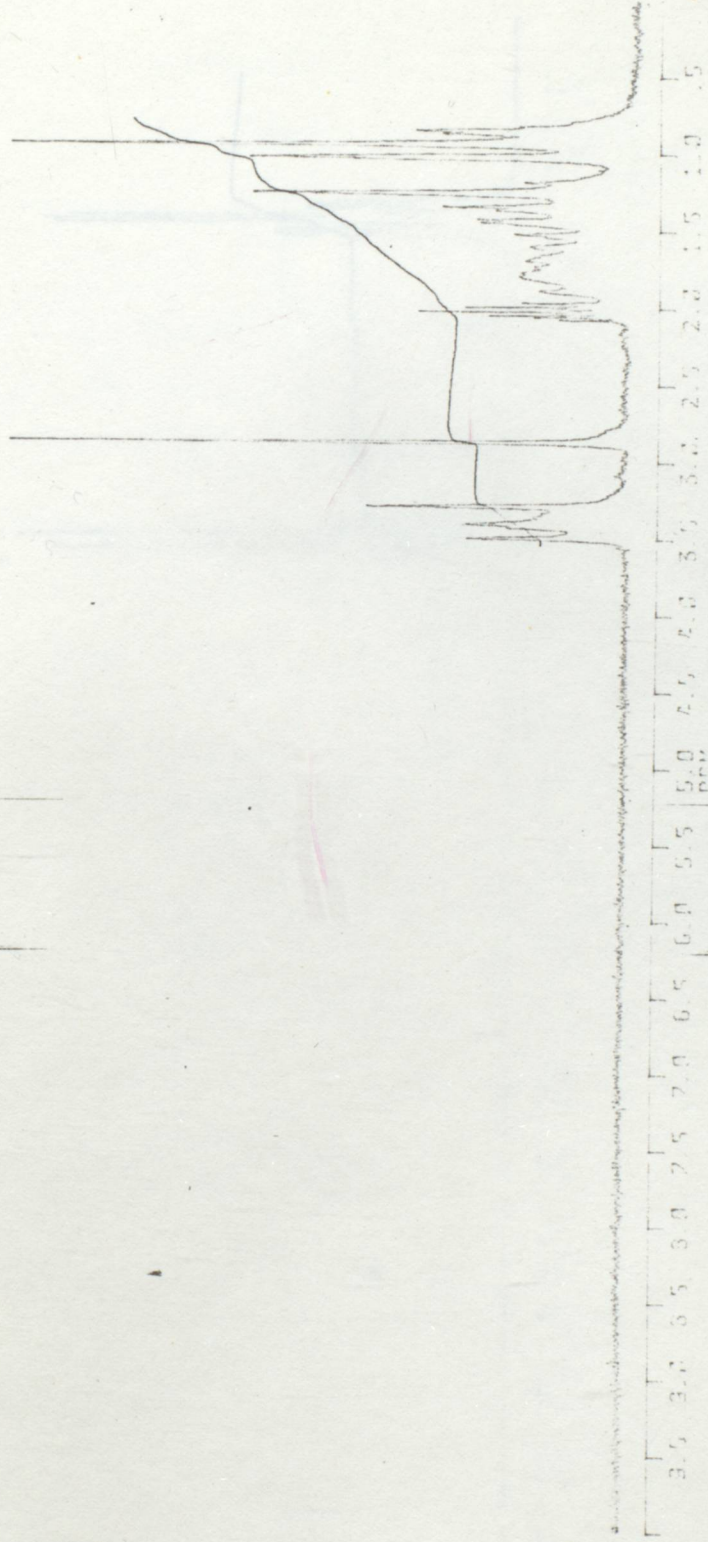
Şekil 3.11a. Bis-(p-toksisifenil)ditellur için NMR spektrumu



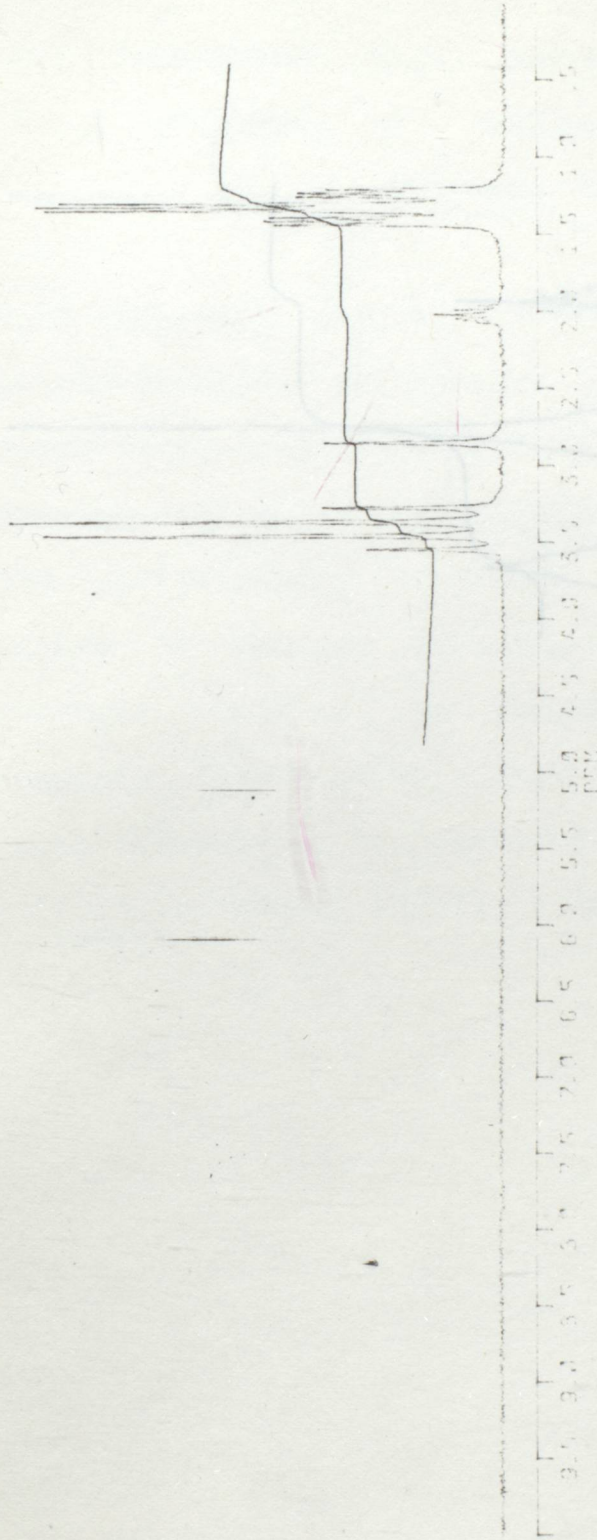
Şekil 3.11b. Bis-(p-toksisifenil)ditellur'un birinci oksidasyon ürününe ait NMR spektrumu



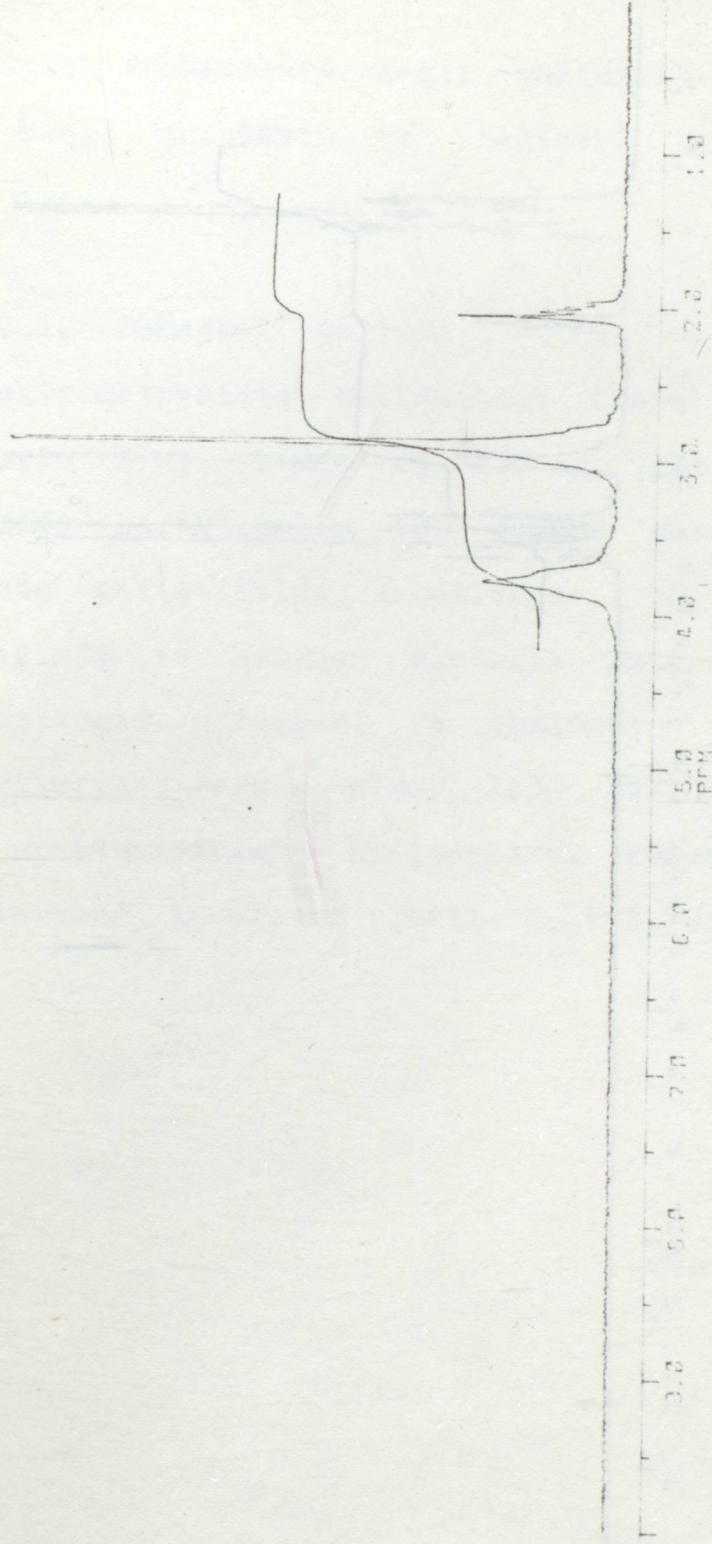
Şekil 3.12a. p-etoksifeniltellurtriklorür için NMR spektrumu



Şekil 3.12b. p-etoksifeniltellurtriklorür'ün birinci oksidasyon ürününe ait NMR spektrumu



Şekil 3.13b. Bis-(p-metoksifenil)ditellur'un birinci oksidasyon ürününe ait NMR spektrumu



Şekil 3.14a. Tellursiklopenta 1,1, diiyodür için NMR spektrumu.

Tellursiklopenta 1,1, diiyodür'ün birinci cisideasyon ürüne ait NMR spektrumu

rak gözlenmiş frekanslara bağlı kalınarak bir organik bileşikte hangi grupların ve bağların bulunduğu kestirilebilir.

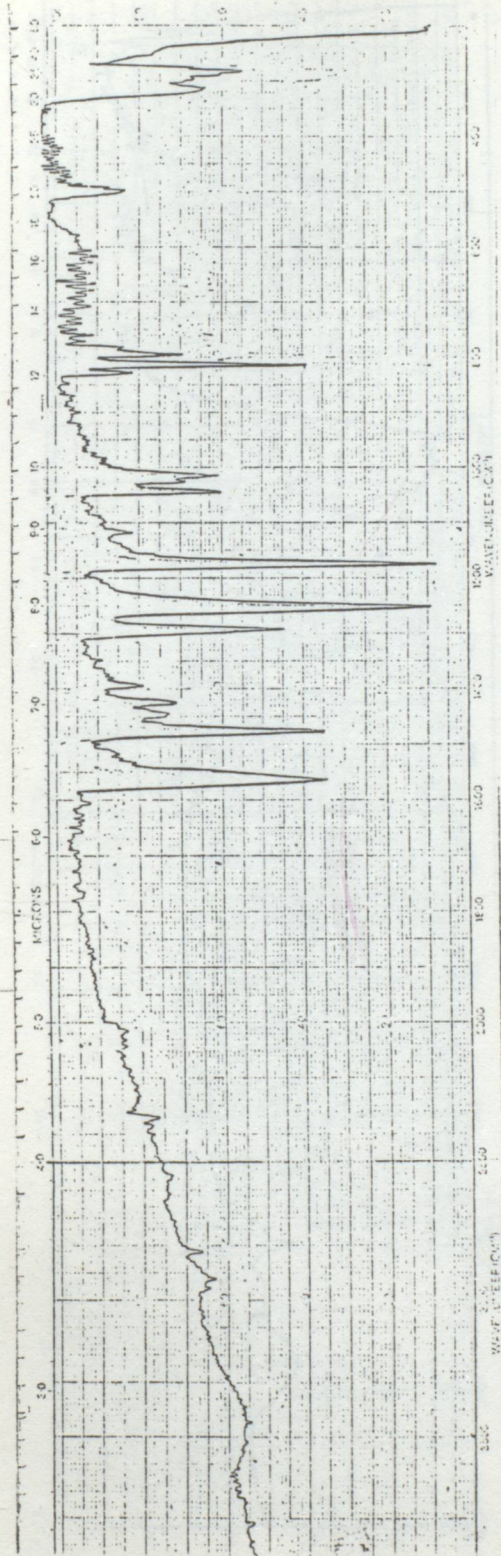
3.4.1.2.1. Densysel çözümler
IR Spektrometresinde kullanılmak üzere hazırlanan peletler için 1 mg. maddeden 100 mg. KBr (kuru) selen krosodanla karıştırılarak matirildi ve vakumlu preste sıkıştırıldı. Peletlerin 1 cm çapında, 5 mm kalınlığında ve homojen olmasına dikkat gösterildi. Böylece başlangıç maddeleri ve oksidasyon ürünleri tutucu yardımıyla Perkin Elmer 1430 Record marka IR spektrometresi kullanılarak 2000-4000 cm⁻¹ dalga boylarında incelendi (Şekil 3.15-3.19).

Şekil 3.14b. Tellursiklopenta 1,1, diiyodür'ün birinci oksidasyon ürününe ait NMR spektrumu

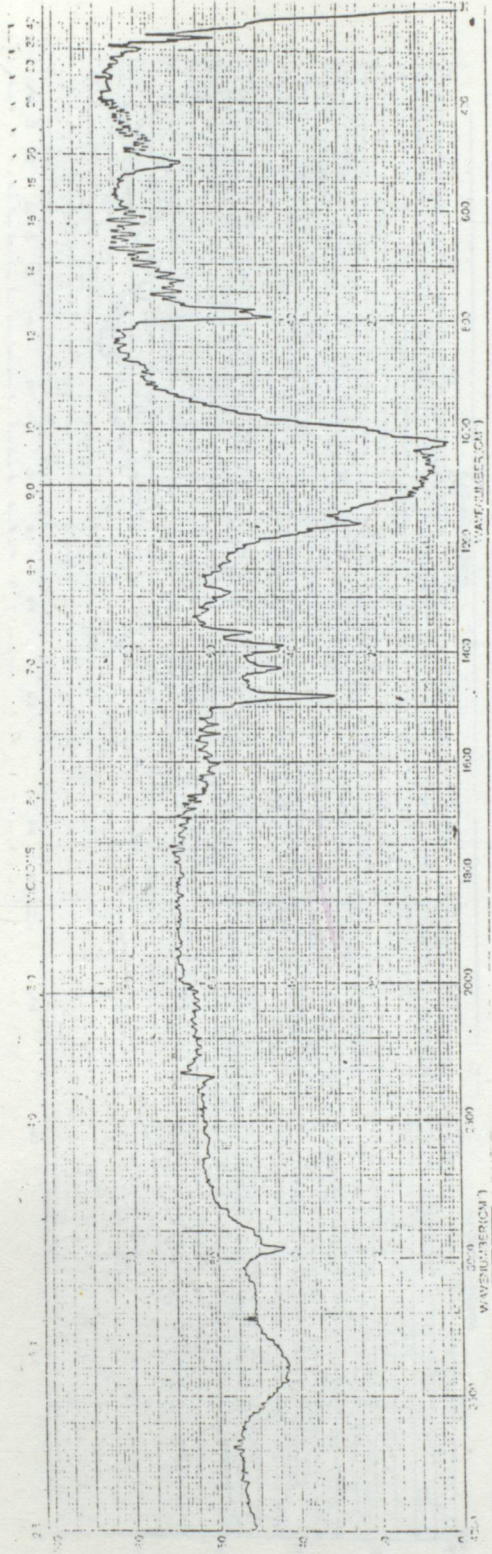
rak gözlenmiş frekanslara bağlı kalınarak bir organik bileşikte hangi grupların ve bağların bulunduğu kestirilebilir.

3.4.1.2.1. Deneysel çalışma

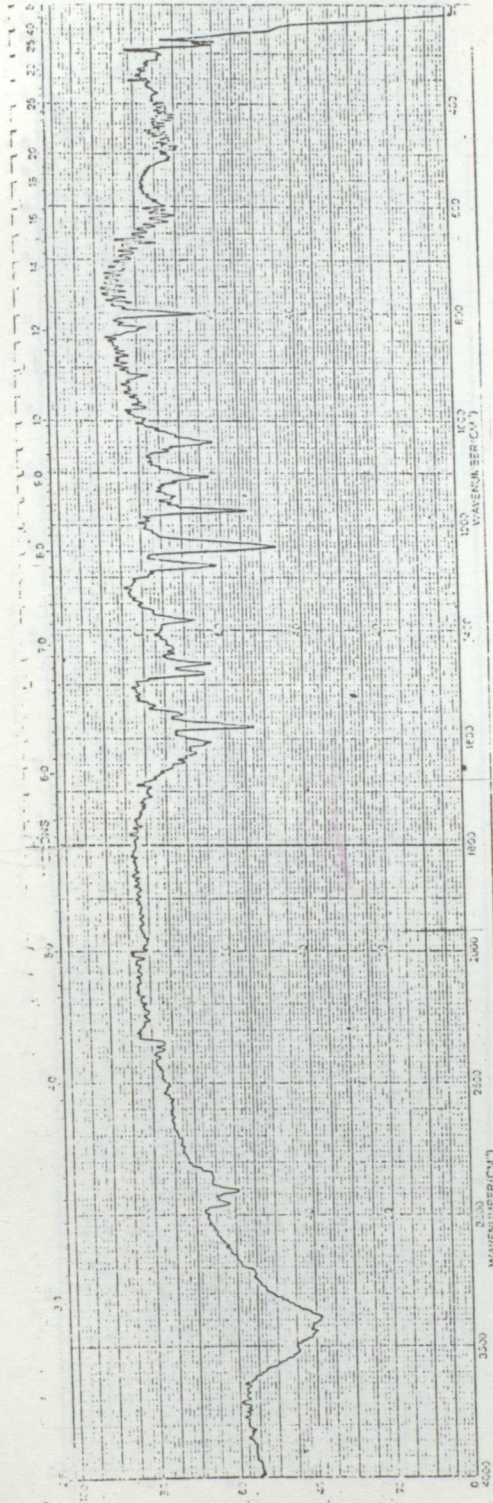
IR Spektrometresinde kullanılmak üzere hazırlanan peletler için 1 mg. madde ve 100 mg. KBr (kuru) por-selen krozede karıştırılıp toz haline getirildi ve vakumlu preste sıkıştırıldı. Peletlerin 1 cm çapında, 0.5 mm kalınlığında ve homojen olmasına özen gösterildi. Böylece başlangıç maddeleri ve oksidasyon ürünleri pelet tutucu yardımıyla Perkin Elmer 1430 Ratio Recording marka IR spektrometresi kullanılarak 200-4000 cm^{-1} dalga boylarında incelendi (Şekil 3.15-3.19).



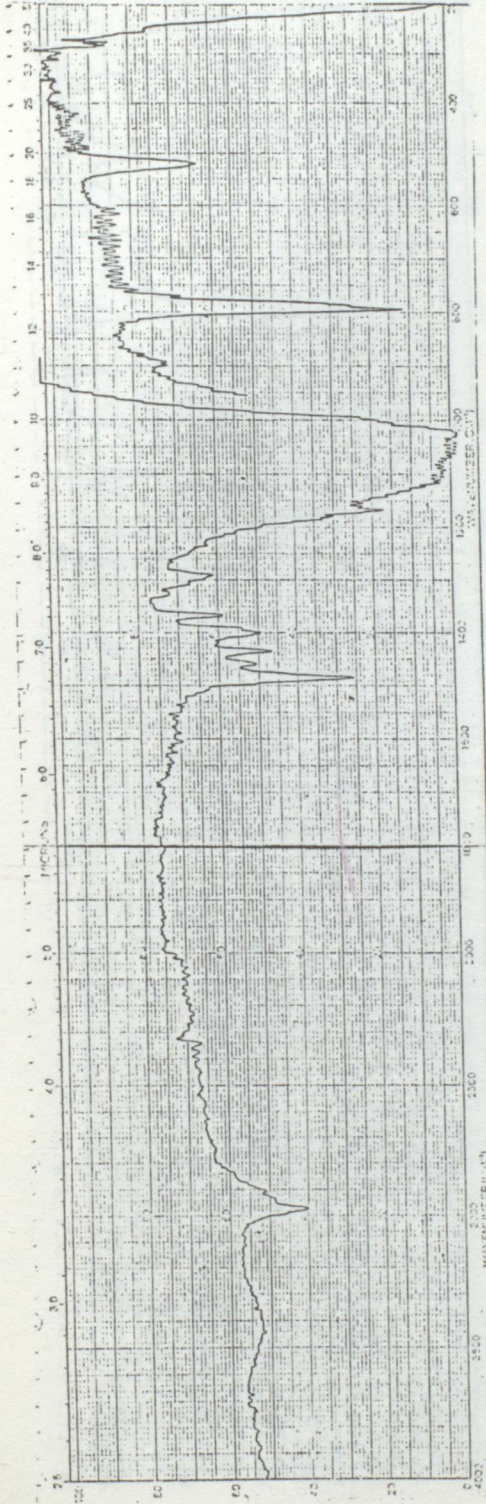
Şekil 3.15a. p-metoksifeniltellurtriklorür için IR spektrumu



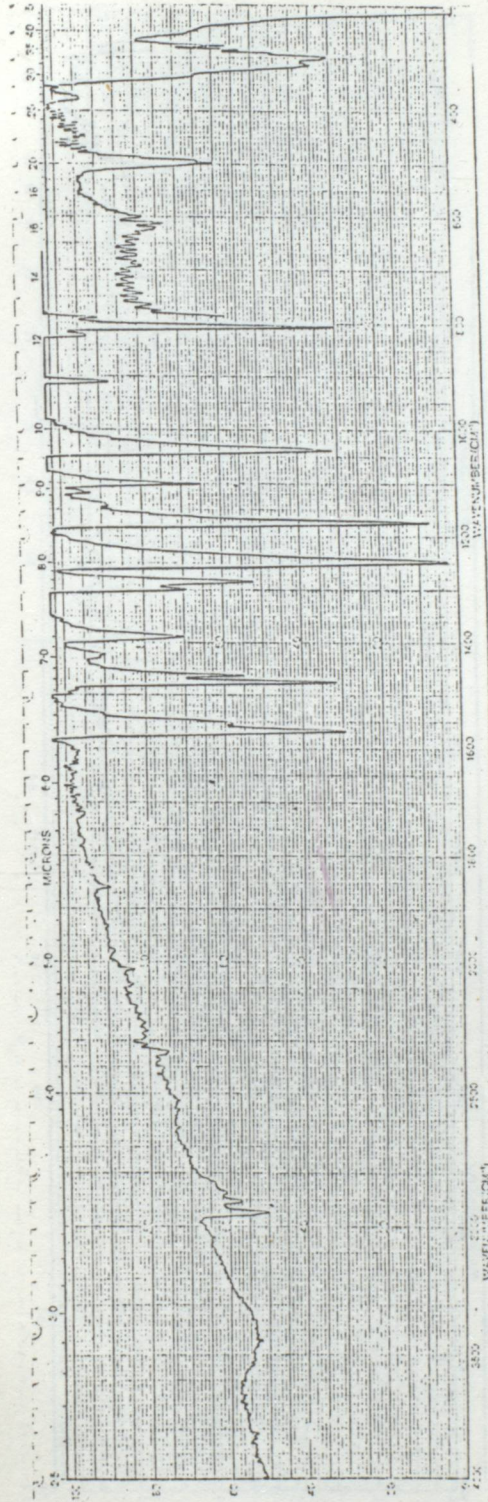
Şekil 3.15b. p-metoksifeniltellurtriklorür'ün birinci oksidasyon ürününe ait IR spektrumu



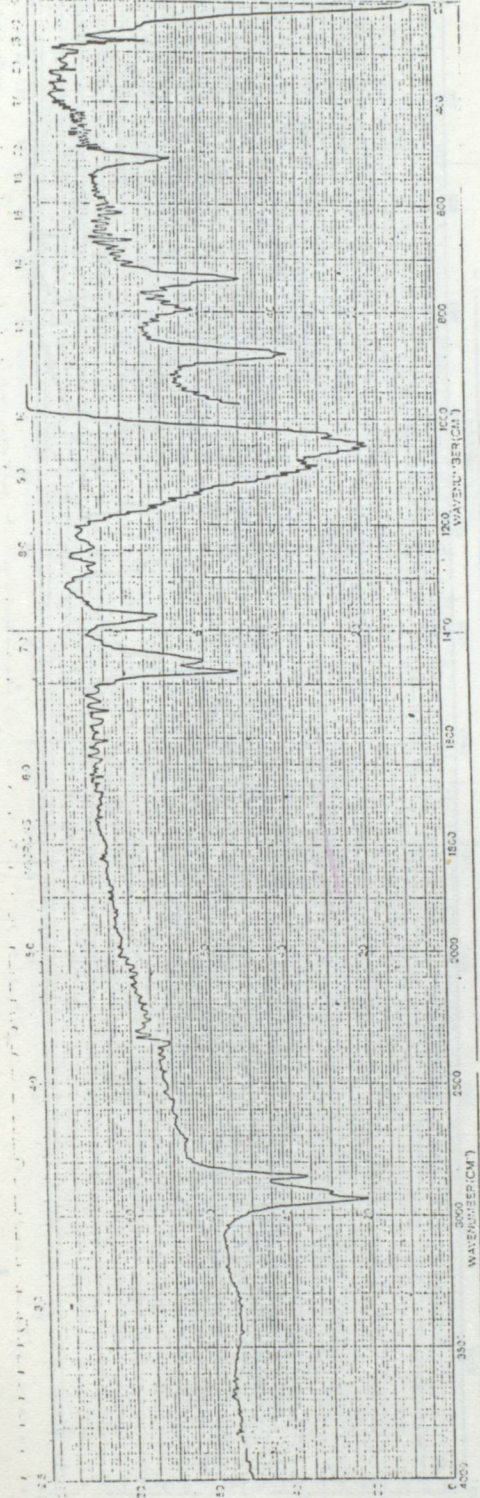
Şekil 3.16a. Bis-(p-toksisifenil)ditellur için IR spektrumu



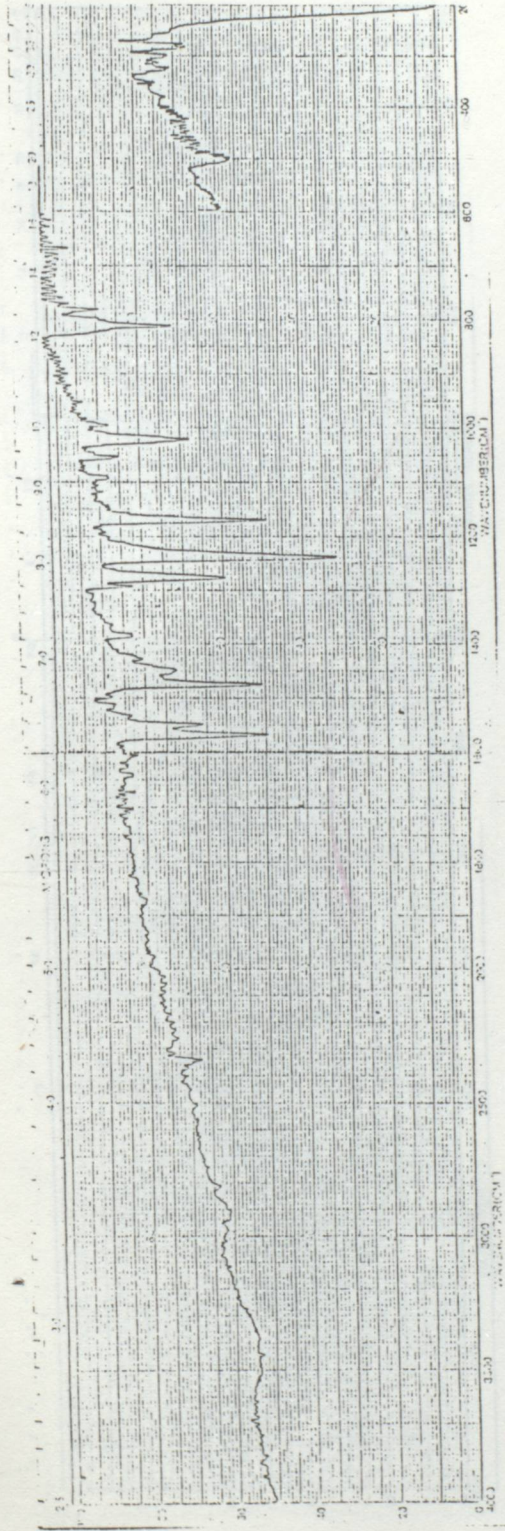
Şekil 3.16b. Bis-(p-etoksifenil)ditellur'un birinci oksidasyon ürününe ait IR spektrumu



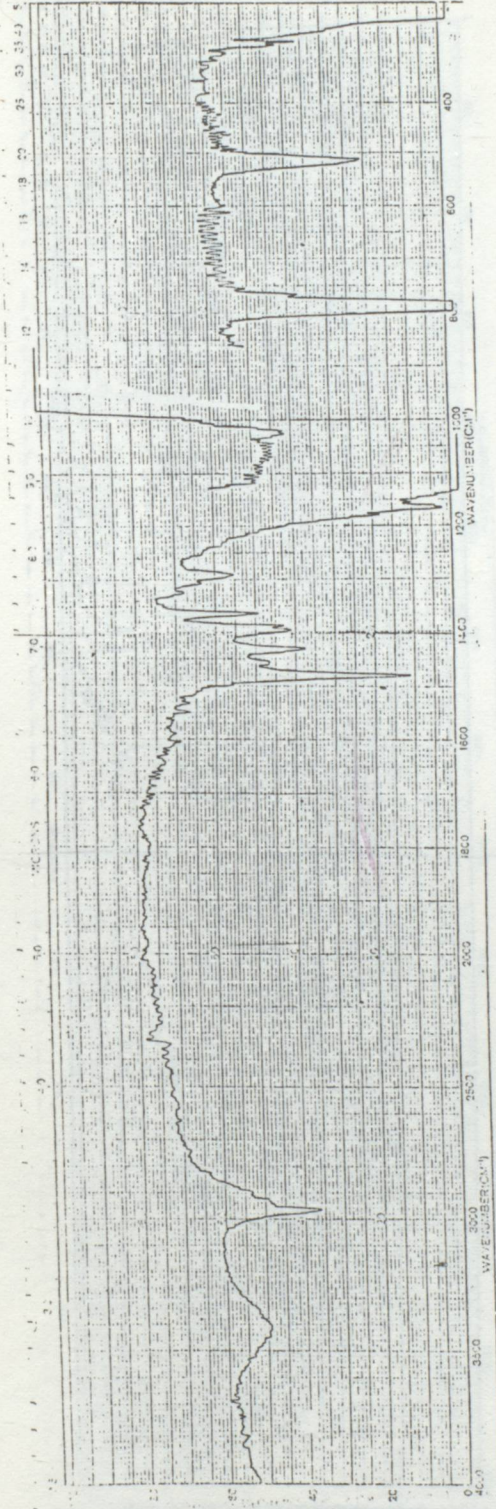
Şekil 3.17a. p-etoksifenil tellurtriklorür için IR spektrumu



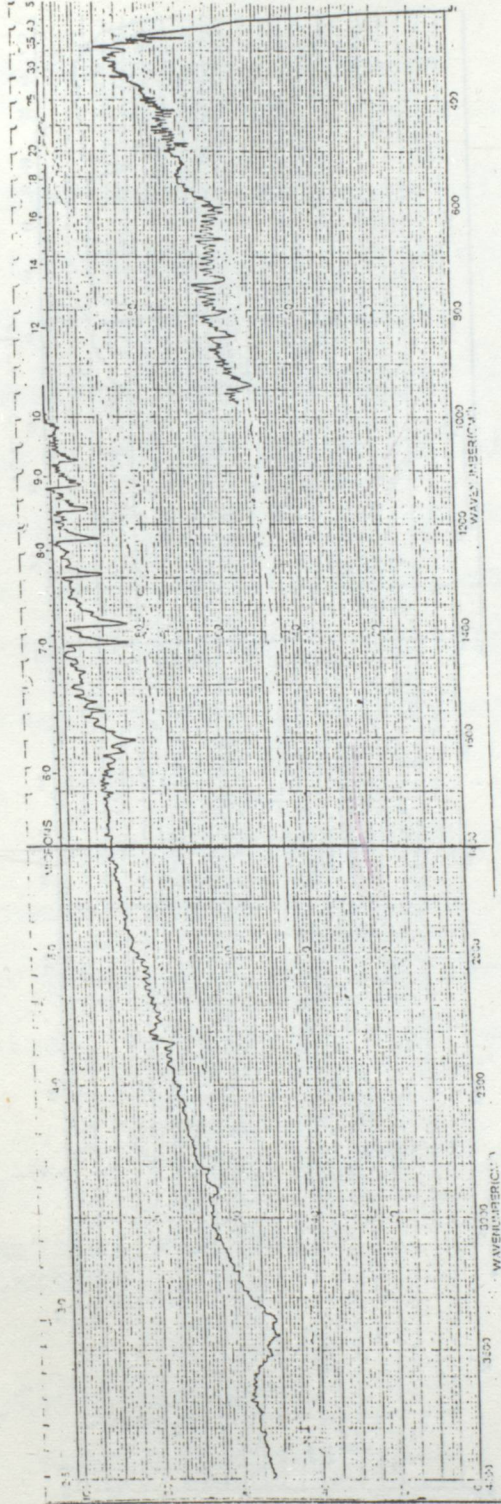
Şekil 3.17b. p-toksisifeniltellurtriklorür'ün birinci oksidasyon ürününe ait IR spektrumu



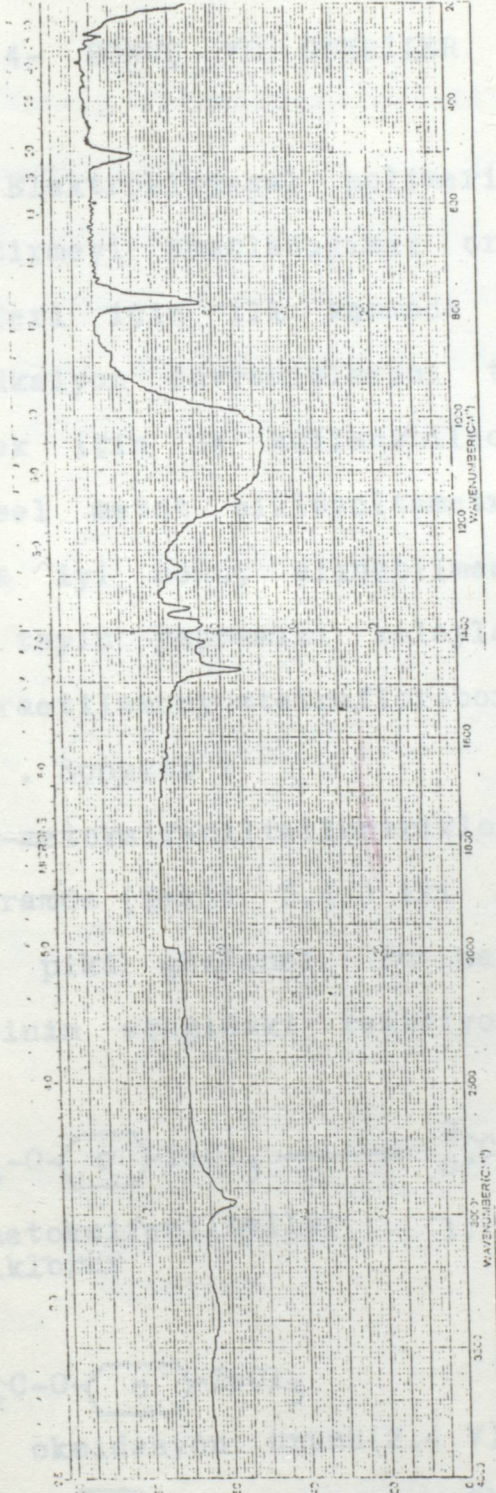
Şekil 3.18a. Bis-(p-metoksifenil)ditellur için IR spektrumu



Şekil 3.18b. Bis-(p-metoksifenil)ditellur'un birinci oksidasyon ürününe ait IR spektrumu



Şekil 3.19a. Tellursiklopenta 1,1, diiyodür için IR spektrumu

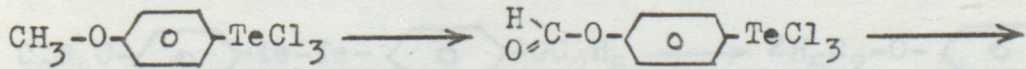


Şekil 3.19b. Tellursiklopenta 1,1, diiyodür'ün birinci oksidasyon ürününe ait IR spektrumu

4- SONUÇ VE ÖNERİLER

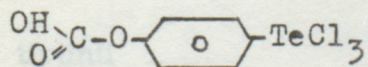
Elektrokimyasal polimerizasyon metodu ile polimerleştirmeyi amaçladığımız organometalik tellur bileşikleri için ilk aşamada monomerlerin oksidasyon ve redüksiyon davranışlarını tesbit etmeliydik. Bunu sağlamak için de kullanabileceğimiz en iyi elektroanalitiksel metot siklovoltametrik çalışma idi. Bu metottan daha iyi sonuç alınabilmesi için de en geniş aralıkta tayin yapmamızı kolaylaştıracak olan asetonitril-tetraetilamonyumtetrafloroborat elektrolit çiftini seçtik. Sonuçta :

1) p-metoksifeniltellurtriklorür için çizilen siklovoltamogramda (Şekil 3.4.) iki oksidasyon ve bir redüksiyon piki gözlemlendi. Bu nedenle birinci başlangıç maddesinin aşağıdaki reaksiyonları verebileceği düşünüldü.

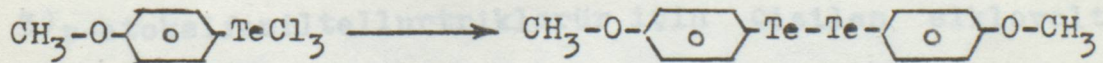


p-metoksifeniltellur
triklorür

1. oksidasyon ürünü(1.85 V)



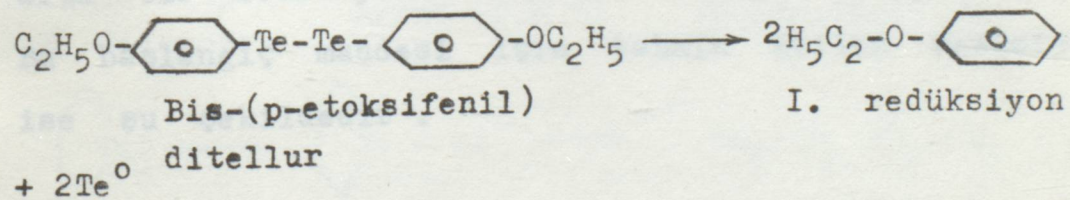
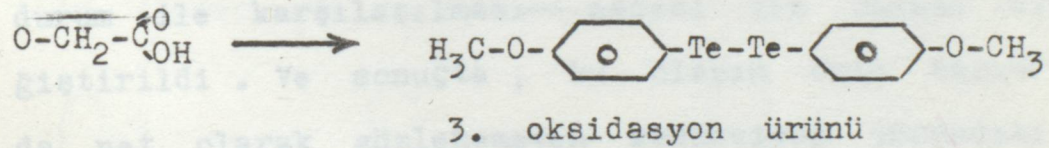
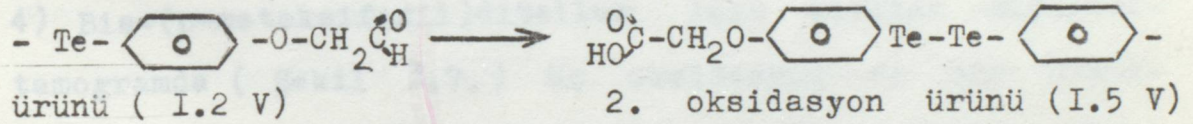
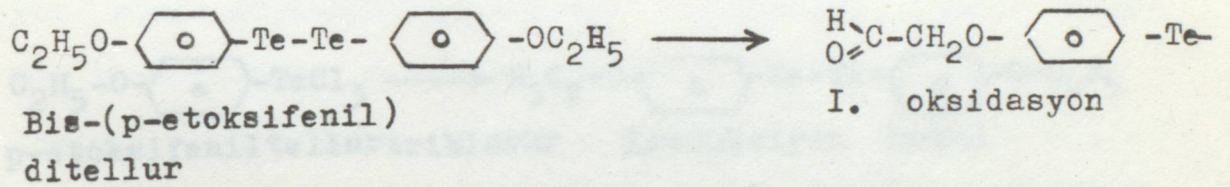
2. oksidasyon ürünü(2.4 V)



p-metoksifeniltellur
triklorür

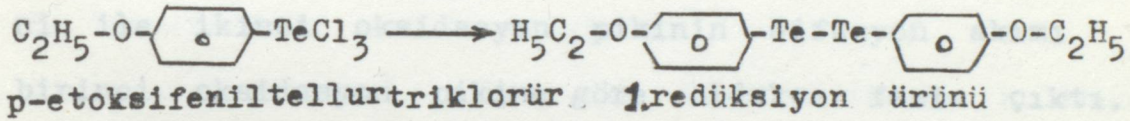
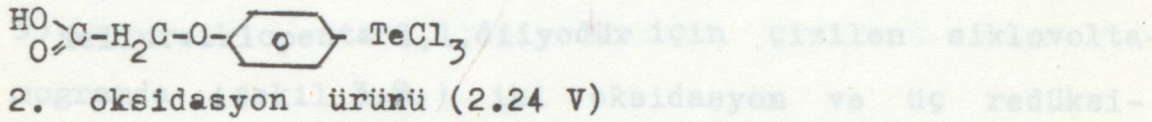
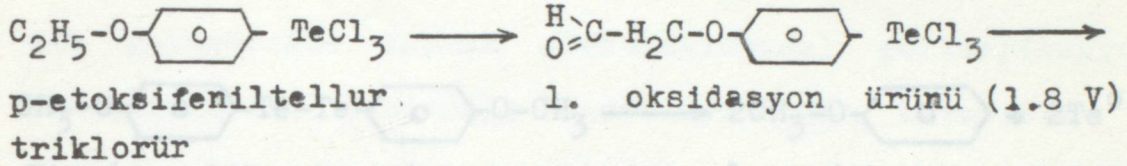
1. redüksiyon ürünü

2) Bis-(p-etoksifenil)ditellur için çizilen siklovoltamogramda (Şekil 3.5.) üç oksidasyon ve bir redüksiyon piki gözlemlendi. Bu maddenin, çalışmalar sırasında çok kısa zaman içerisinde elektrot üzerinde kaplama yapması bizi polimerleşmeyi sağlayabilir düşüncesine yöneltti. Tahmin ettiğimiz reaksiyonlar ise şu şekildedir.

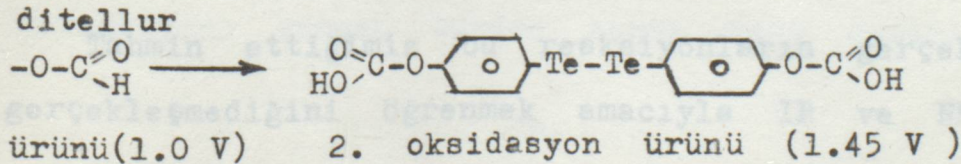
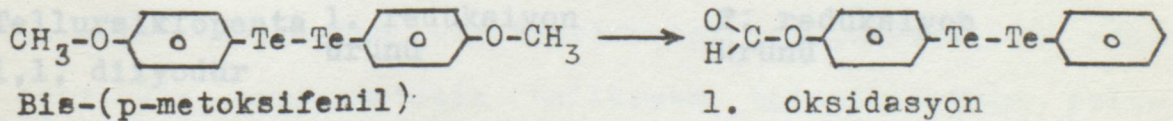


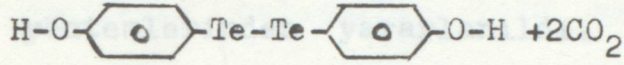
3) p-etoksifeniltellurtriklorür için çizilen siklovoltamogramda (Şekil 3.6.) iki oksidasyon ve bir redüksiyon piki gözlemlendi . Bunun için tahmin edilen reaksi-

yonlar ise şu şekildedir.

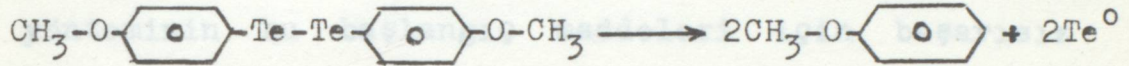


4) Bis-(p-metoksifenil)ditellur için çizilen siklovoltamogramda (Şekil 3.7.) üç oksidasyon ve bir redüksiyon piki gözlemlendi . Bu arada oldukça ilginç bir durum ile karşılaşılması—nedeni ile tarama hızı değiştirildi . Ve sonuçta , bu olayın orta tarama hızında net olarak gözlenemeyen redüksiyon yönündeki reversibl bir reaksiyonun sonucu olduğu ortaya çıktı. Bu başlangıç maddesi için tahmin edilen reaksiyonlar ise şu şekildedir .





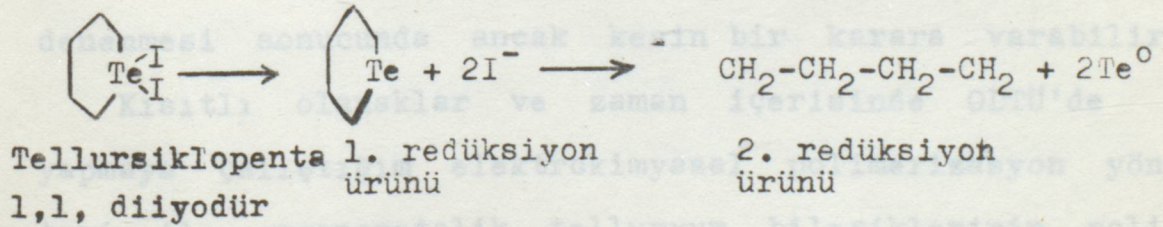
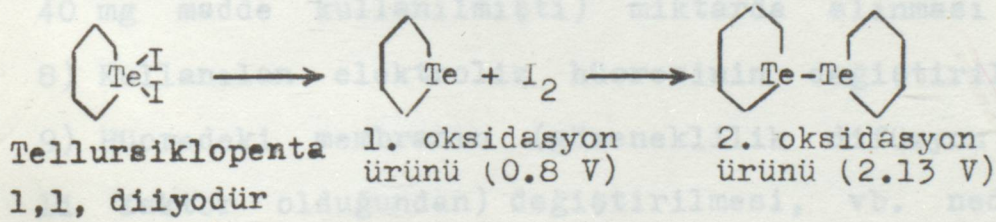
3. oksidasyon ürünü



Bis-(p-metoksifenil)ditellur 1. redüksiyon ürünü

5) Tellursiklopenta 1,1,diiodür için çizilen siklovoltamogramda (şekil 3.8.) iki oksidasyon ve üç redüksiyon piki gözlemlendi. Tellur'un dimerize olması nedeni ile ikinci oksidasyon pikinin difüzyon akımı birinci oksidasyon pikine göre oldukça fazla çıktı.

Buna karşılık redüksiyon tarafında metalik Tellurium'un tetraetilen anyonu ile birleşmesi sonucunda piklerin içiçe geçtiği görüldü. Bu başlangıç maddesi için tahmin edilen reaksiyonlar ise şu şekildedir.



Tahmin ettiğimiz bu reaksiyonların gerçekleşip gerçekleşmediğini öğrenmek amacıyla IR ve NMR analiz

yöntemlerinden yararlanıldı.

Tüm bu çalışmalar sonucunda polimer maddesinin ele geçmemesine rağmen elektrokimyasal polimerizasyon yönteminin bu başlangıç maddeleri için başarısız olacağı sonucuna varılmamalıdır.

- 1) Elektrolit aynen kullanılırken çözücünün değiştirilmesi
- 2) Çözücü-elektrolit çiftinin değiştirilmesi
- 3) Temperaturün sabit tutulması
- 4) Zamanın kontrol edici bir faktör olarak kullanılması
- 5) Azot atmosferinin kullanılması
- 6) Karıştırıcısının hücreye ilave edilmesi
- 7) Başlangıç maddelerinin daha fazla (30 ml çözücüye 40 mg madde kullanılmıştı) miktarda alınması
- 8) Kullanılan elektroliz hücresinin değiştirilmesi
- 9) Hücredeki membranın (gözeneklilik difüzyon için önemli faktör olduğundan) değiştirilmesi, vb. nedenlerin denenmesi sonucunda ancak kesin bir karara varabiliriz.

Kısıtlı olanaklar ve zaman içerisinde ODTÜ'de yapmaya çalıştığım elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile organometalik telluryum bileşiklerinin polimerizasyonu konusu bundan sonra daha derinlemesine

Yapılacak çalışmalar için her ne kadar olumlu sonuçlanmadı ise de bir basamak teşkil edecektir.

1. M.R. Rifi, P.H. Covits, "Introduction to organic electrochemistry-Techniques and applications in organic synthesis", 100,318, (1974)
2. B.L. Funt, J. Tanner, "Electrochemical synthesis of polymers", 560, (1974)
3. D.F. Sawyer, J.L. Roberts, "Experimental electrochemistry for chemist", 117,167, (1974)
4. A.J. Fry, "Synthetic organic electrochemistry", 313, (1972)
5. G.A. Rechnitz, "International series of monographs on analytical chemistry", 19, (1963)
6. G.Charlot, J. Badoz, B. Tremillion, "Electrochemical reactions", 8, (1962)
7. M.M. Baizer, "Organic electrochemistry-An introduction and a guide", 106,948, (1973)
8. Kimya ve Sanayi Dergisi, Cilt 31, Sayı 155-156, 69
9. A.R. Berken, "Elektrokimya", Istanbul Üniversitesi Yayınları No:67, 1984
10. M. Balci, "Nükleer Manyetik Rezonans", (1986)
11. B.L. Weinberg, "Technique of electroorganic synthesis", Part 11., (1975)

12. KAYNAKLAR lov, S.G. Mairanovski, K.Y. Ploshin, V.A. Svirnov,
"Electrochemistry of organic compounds", Chapter XI., (1968)

1. M.R. Rifi, F.H. Covitz, "Introduction to organic electro-chemistry-Techniques and applications in organic synthesis", 100,318, (1974)
2. B.L. Funt, J. Tanner, "Electrochemical synthesis of polymers", 560, (1974)
3. D.T. Sawyer, J.L. Roberts, "Experimental electrochemistry for chemist", 117,167, (1974)
4. A.J. Fry, "Synthetic organic electrochemistry", 313, (1972)
5. G.A. Rechnitz, "International series of monographs on analytical chemistry", 19, (1963)
6. G.Charlot, J. Badoz, B. Tremillion, "Electrochemical reactions", 8, (1962)
7. M.M. Baizer, "Organic electrochemistry-An introduction and a guide", 106,948, (1973)
8. Kimya ve Sanayi Dergisi, Cilt 31, Sayı 155-156, 69
9. A.R. Berkem, "Elektrokimya", İstanbul Üniversitesi Yayınları No:67, 1984
10. M. Balcı, "Nükleer Manyetik Rezonans", (1986)
11. N.L. Weinberg, "Technique of electroorganic synthesis", Part 11., (1975)

12. A.P. Tomilov, S.G. Mairanovski, M.Y. Fioshin, V.A. Smirnov, "Electrochemistry of organic compounds", Chapter XI., (1968)
13. C.K. Mann "Electroanalytical Chemistry", (1969)
14. C.J. Pouchert, "The Aldrich Library of Infrared Spectra", 2. edition, (1975)
15. H.M. Hershenson, "Infrared Adsorbsion Spectra Index", (1964)

AMPER: Elektriğin akış hızı

ANOT : Oksidasyonda yer alan elektrot

ANOLİT : Anodu çevreleyen elektrolit parçası

YARDIMCI(=KARŞIT) ELEKTROT : İlgilenilen reaksiyonda elektrot olarak direkt gereksinmeyen fakat potansiyel-akım ilişkisini kurma konusunda tercih edilen elektrottur.

KATOT : Redüksiyonda yer alan elektrot

KATOLİT : Katodu çevreleyen elektrolit parçası

HÜCRE BÖLÜCÜ : Anolitten katoliti ayıran geçirgen engel

İLETKENLİK : Elektrik akımı üretmede bir maddenin yeteneği.

AKIM YOĞUNLUĞU : Birim elektrot alanındaki akım

SİKLOVOLTAMETRI : Oksidasyon ve redüksiyon taraflarında çalışır elektrot potansiyel adımıyla kazanılan potansiyel-akım ilişkisi

DİFÜZYON TABAKASI : Olusan konsantrasyon farkına bağlı

EK I

BU ÇALIŞMADA KULLANILAN ELEKTROKİMYASAL TERİMLER

AMPER: Elektriğin akış hızı

ANOT : Oksidasyonda yer alan elektrot

ANOLİT : Anodu çevreleyen elektrolit parçası

YARDIMCI(=KARŞIT) ELEKTROT : İlgilenilen reaksiyonda elektrot olarak direkt gerekmeyen fakat potansiyel-akım ilişkisini kurma konusunda tercih edilen elektrottur.

KATOT : Redüksiyonda yer alan elektrot

KATOLİT : Katodu çevreleyen elektrolit parçası

HÜCRE BÖLÜCÜ : Anolitten katoliti ayıran geçirgen engel

İLETKENLİK : Elektrik akımı üretmede bir maddenin yeteneği.

AKIM YOĞUNLUĞU : Birim elektrot alanındaki akım

SİKLOVOLTAMETRİ : Oksidasyon ve redüksiyon tarama bölgelerinde çalışma elektrot potansiyel adımıyla kazanılan potansiyel-akım ilişkisi

DİFÜZYON TABAKASI : Oluşan konsantrasyon farkına bağlı

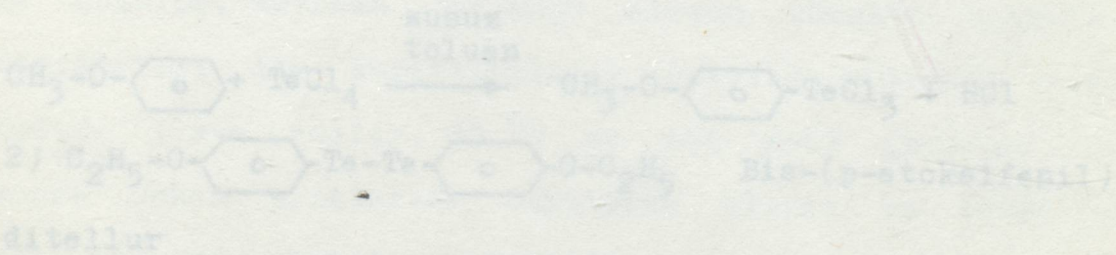
olarak elektrot yakınında gözlenen bölge.

ELEKTROT POTANSİYELİ : Çalışma ve referans elektrot arasındaki potansiyel farkı.

ELEKTROLİZ : Bir elektrotta elektron transferinin hareketi ile moleküllerin kimyasal değişikliği.

REFERANS ELEKTROT : Elektrot potansiyelinin ölçümü için referans sistemi olarak kullanılmaya elverişli reversibl yarım hücre

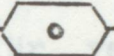
ÇALIŞMA ELEKTRODU : İlgilenilen reaksiyonun gerçekleştiği elektrot



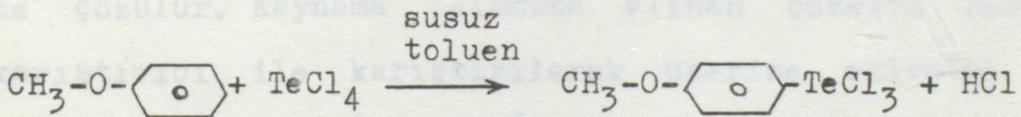
p-etoksifeniltellurklorür... susuz toluen içerisinde çözülmüş, kaynatma balonunda mekanik karıştırıcı ile karıştırılırken üzerine eşit miktarda $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ilave edilir. 80°C civarında 2 saat boyunca ısıtılır ve oluşan kristaller süzülerek alınır. Daha sonra susuz petrol eterinde kristalleştirilir. (Verim %90)

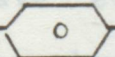

EK 2

BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN ELDESİ

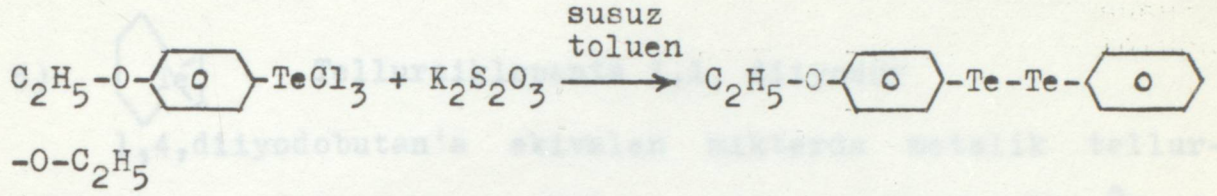
1) $\text{CH}_3\text{-O-}$  -TeCl_3 p-metoksifeniltellurtriklorür

Üç boyunlu bir balona susuz toluen konulduktan sonra geri soğutucu takılır ve içersine damlatma hunisinden ekivalen miktarda anisol (p-metoksi benzen) ilave edilir. Bu arada ikinci boyundan da tellur tetraklorürün toluendeki çözeltisi yaklaşık bir saat boyunca azar azar ilave edilir. Geri soğutucundan HCl çıkışı sona erinceye kadar 80°C 'ye ısıtma işlemi yapılır ve manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Bir gece kendi haline bırakıldıktan sonra süzülüp alınır ve petrol eterinde kristallendirilir. (Verim %80)



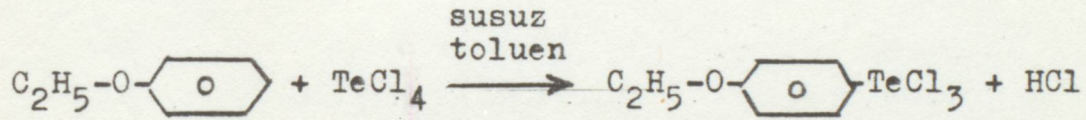
2) $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-}$  -Te-Te-  $\text{-O-C}_2\text{H}_5$ Bis-(p-etoksifenil) ditellur

p-etoksifeniltellurklorür susuz toluen içersinde çözülür. Kaynatma balonunda mekanik karıştırıcı ile karıştırılırken üzerine ekivalen miktarda $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ilave edilir. 80°C civarında 2 saat boyunca ısıtılır ve oluşan kristaller süzülerek alınır, daha sonra susuz petrol eterinde kristallendirilmesi yapılır. (Verim %90)



3) $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{-TeCl}_3$ p-etoksifeniltellurtriklorür

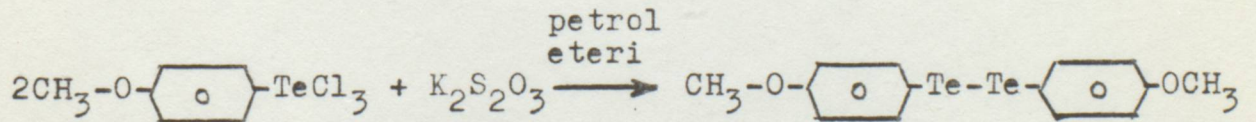
Susuz toluende ekivalen miktarda p-etoksibenzen çözüldürülür ve üç boyunlu kaba konur. Geri soğutucu altında telluryumtetraکلورür yavaş yavaş ilave edilerek mekanik karıştırıcı ile karıştırılır. Bir gece bekletilen çözelti süzülüp çöken kısım alınır, petrol eterinde kristallendirilir. (Verim %85)

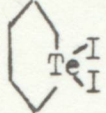


4) $\text{CH}_3\text{-O-} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{-Te-Te-} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{-O-CH}_3$ Bis-(p-metoksifenil)

ditellur

p-metoksifeniltellurtriklorür petrol eteri içinde çözülür. Kaynama balonuna alınan çözelti mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak üzerine ekivalen miktarda $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ilave edilir. 80°C de iki saat ısıtılır. Daha sonra çöken kristaller süzülerek alınır ve susuz petrol eterinde kristallendirilir. (Verim %83.5)



5)  Tellursiklopenta 1,1, diiyodür

1,4,diiodobutan'a ekivalen miktarda metalik tellur-
yum ilave edilir ve reaksiyon susuz ortamda 130 °C da
gerçekleştirilir. (Ham ürünün E.N.: 140 °C, Kristallenen
ürünün E.N.: 150 °C)

