

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

[Signature]

[Signature]

[Signature]
T.C. YÜKSEK LİSANS ENSTİTÜSÜ
DOKÜMAN YON MERKEZİ

**DOPAMİNİN POLAROGRAFİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Kimyager Hacer YILMAZ

**F.B.E. Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Şule AYCAN

67868

İSTANBUL, 1997

İÇİNDEKİLER		Sayfa No
		I
	TEŞEKKÜR	IV
	ÖZET	V
	ABSTRACT	VI
1.	GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI	1
2.	GENEL BÖLÜM	2
2.1.	DOPAMİNİN ÖZELLİKLERİ	2
2.2.	DOPAMİN İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR	5
3.	KOMPLEKSLER HAKKINDA GENEL BİLGİ	11
3.1.	Giriş	11
3.2.	Komplekslerin Stabilite ve Reaktiviteleri	13
3.2.1.	Kompleksin Stabilesini Etkileyen Faktörler	15
4.	KOMPLEKSLERİN STABİLİTE SABİTLERİNİN TAYİNİ	17
4.1.	Giriş	17
4.1.1.	Optik ve Spektroskopik Yöntem	18
4.1.1.1.	Mol Oranı Yöntemi	22
4.1.2.	Oksidasyon Potansiyelleri	23
4.1.3.	Dağılım Yöntemi	24
4.1.4.	Magnetik Susseptibilite	26
4.1.5.	Potansiyometrik Yöntem	27
4.1.5.1.	Ahrland'ın Potansiyometrik Yöntemi	28
4.1.5.2.	Bjerrum'un Potansiyometrik Yöntemi	28
4.1.5.3.	Calvin ve Wilson'un Potansiyometrik Yöntemi	29
4.1.6.	Polarografik Yöntem	29
4.1.6.1.	Metalik Duruma İndirgenme (Lingane Yöntemi)	30

	Sayfa No
4.1.6.2. Deford-Hume Yöntemi	31
4.1.7. İyon Değiştirilmesi Yöntemi	33
4.1.8. Çözünürlük Tayininden Stabilite Sabitinin Hesaplanması	35
4.1.9. Diğer Yöntemler	36
5. UV SPEKTROFOTOMETRİSİ HAKKINDA GENEL BİLGİ	40
6. POLAROĞRAFI	46
6.1. Giriş	46
6.2. Polarogram	47
6.3. Polarografik Akımlar	48
6.3.1. Yük (Kondanser) Akım	48
6.3.2. Migrasyon Akımı	49
6.3.3. Difüzyon Akımı	50
6.3.4. Kinetik Akım	51
6.3.5. Katalitik Akım	51
6.3.6. Adsorpsiyon Akımları	52
6.4. Polarografik Nitel ve Nicel Analiz	54
6.4.1. Polarografik Analize Hazırlık	54
6.4.2. Polarografik Nitel Analiz	56
6.4.3. Polarografik Nicel Analiz	56
6.4.4. Polarografik Dalgaların Analizi	57
6.5. ÖZEL POLAROĞRAFİK TEKNİKLER	58
6.5.1. Genel Sınıflandırma	58
6.5.2. Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP)	60
7. DENEYSEL BÖLÜM	64

	Sayfa No
7.1. Maddeler ve Çözücüler	64
7.2. Çözeltiler	64
7.3. Gereçler	65
7.4. Spektrofotometrik Ölçümler	65
7.5. Polarografik Ölçümler	75
8. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	87
KAYNAKLAR	92
ÖZGEÇMİŞ	



TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında bilgi ve tecrübesi ile bana her zaman destek olan, çok değerli hocam Prof.Dr. Şule AYCAN'a teşekkür ederim.

Bu çalışmada ayrıca Araştırma Görevlisi arkadaşlarım Gülnur Keser ve Fikriye Elmalı'ya yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Hacer YILMAZ

ÖZET

Kateşolaminler, memelilerin sinir sistemi ve beyinde nörotransmitter olarak görev yapan biyolojik aminlerdir. Bir kateşolamin olan dopamin, anodik olarak polarlanmış bir elektrodta kolayca, yükseltgenebildiğinden analizi için elektrokimyasal teknikler uygundur. Beyin dokusunda, kateşolamin bakımından zengin olan bölgelerin saptanmasında osmiyum tetraoksit ve uranil tuzları gibi ağır metal lekelelerinden yararlanılır. Bu metallerin kateşolaminlere nasıl bağlandığı açık değildir. Kateşolaminlerin bakır, kobalt ve nikel kompleksleri hazırlanmıştır.

Bu çalışmada, dopamin hidroklorürün polarografik ve spektrofotometrik özellikleri incelendi. Ayrıca dopamin hidroklorürün krom (6+) kompleksi hazırlanarak bu bileşiğin karakteristikleri spektrofotometrik ve polarografik olarak belirlendi.

Spektrofotometrik ölçümlerde FTIR ve UV-Visible yöntemleri kullanıldı. Polarografik deneyler doğru akım (DC) ve Diferansiyel puls polarografik (DPP) yöntem ile gerçekleştirildi. Krom (6+)-dopamin hidroklorür kompleksinin ligand sayısı altı, stabilite sabiti 7.1×10^{22} olarak hesaplandı.

Bu kompleks için önerilen kapalı formül $[\text{CrO}_2(\text{Hdpm})_2]$ dir.

ABSTRACT

Catechol amines are biogenic amines which function as neurotransmitters in the brain and nervous system of mammals.

Dopamine is a catechol amine, is easily oxidized at an anodically polarized electrode, so that electrochemical techniques are applicable. Heavy-metal stains such as osmium tetroxide and uranyl salts have been used to help in the location of catechol amine-rich sites in brain tissue. It is not clear whether these metals are bound to the catechol amines. Copper, cobalt and nickel complexes of catechol amines have been prepared.

In this study, polarographic and spectrophotometric properties of dopamine hydrochloride were investigated. In addition, chromium (6+) complex of dopamine hydrochloride was prepared and characterizations of this complex were determined by polarographically and spectrophotometrically.

In the spectrophotometric measurements were used UV-Visible and FTIR methods. Polarographic experiments were realised by using Direct Current (DC) and Differential Pulse Polarographic (DPP) methods. Ligands number and stability constant of chromium (VI)-dopamine hydrochloride complex were calculated as 6 and 7.1×10^{22} respectively. Suggested formula of this complex is $[\text{CrO}_2(\text{Hdpm})_2]$.

1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI

Kimyasal ismi; 4-(2-aminoetil)-1,2-benzendiol hidroklorür olan dopamin hidroklorür diğer kateşolaminler gibi memelilerin sinir sistemi ile beyinde nörotransmitter olarak görev yapar. Bu maddenin eksikliği beyinde tahribat yaptığından Parkinson, Şizofreni, Alzheimer hastalıklarının tedavisinde kullanılır. Beyin dokusunda kateşolamin bakımından zengin olan bölgelerin belirlenmesinde, çeşitli ağır metal tuzları ile oluşturdukları lekelerden yararlanılır.

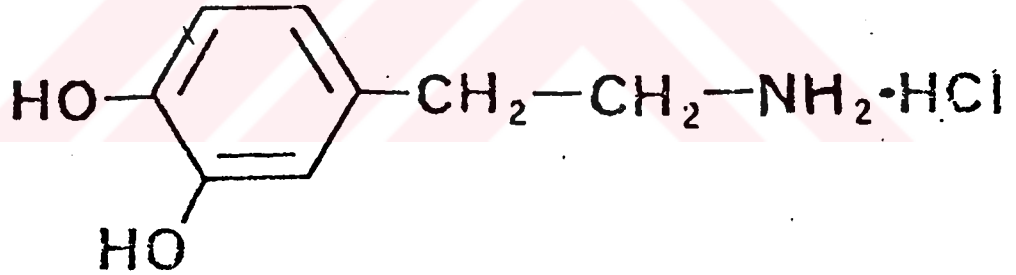
Bu çalışmada, dopamin hidroklorürün polarografik ve spektrofotometrik özelliklerinin incelenmesi yanında dopamin hidroklorürün krom (6+) ile oluşturduğu füme renkli kompleks hazırlanarak bu kompleksin koordinasyon sayısı ve stabilite sabiti saptandı.

2. GENEL BÖLÜM

2.1. DOPAMİNİN ÖZELLİKLERİ

Dopamin hidroklorürün kimyasal ismi; 4-(2-aminoetil)-1,2-benzendiol hidroklorürdür. Bu bileşiğin serbest bazı olan dopamin, kimya literatüründe 3-hidroksitriamin ve 3,4-dihidroksifenetilamin olarak bilinir (Budavari, 1989).

Dopamin hidroklorürün açık formülü aşağıdaki gibidir (Şekil 2.1).



4-(2-aminoetil)-1,2-benzendiol hidroklorür

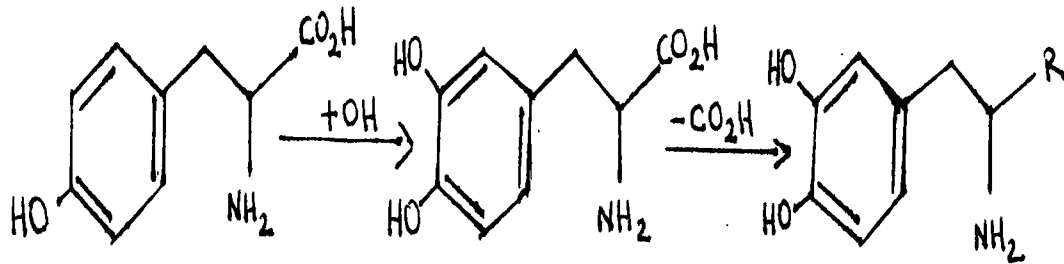
Şekil 2.1. Dopamin Hidroklorürün Açık Formülü

Dopamin hidroklorür; beyaz, kokusuz, kristal bir tozdur. Su, metanol, etanol ve alkali hidroksitlerde tamamen çözünür. Bu bileşiğin erime aralığı (havasız ortamda) 245°C - 246°C olarak belirtilmiştir.

Dopamin hidroklorürün IR spektrumunda 3350 cm^{-1} ve 3230 cm^{-1} de kuvvetli absorpsiyon bandları görülür. Bu bandlar moleküldeki O-H ve N-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Moleküldeki serbest aminin varlığı bu titreşimlerden anlaşılmaktadır. $3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ de aromatik ve $3000\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ de alifatik C-H gerilme bandları görülmektedir. NH_3^+ grubunun N-H eğilme bandları 1610 cm^{-1} de gözlenir. 1,2,4 trisüstitüe benzen halkasının düzlemdışı C-H eğilme titreşimleri keskin bandlar halinde 876 cm^{-1} ve 812 cm^{-1} de görülür.

Dopamin hidroklorür molar absorptivitesi 2707 olan ve 280 nm. de gözlenen bir absorpsiyon piki verir (Florey, 1982).

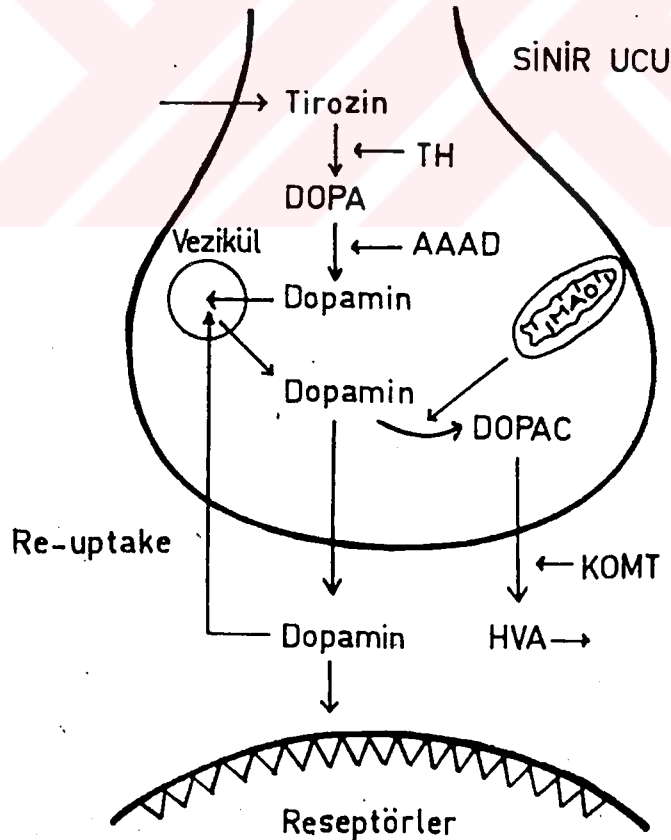
Dopamin, tirosinin dopaya dönüşünden oluşmaktadır (Finar, 1975).



Şekil 2.2. Tirosinden Dopaminin Eldesi

Dopamin tıpta Parkinson, Şizofreni ve Alzheimer hastalıklarının tedavisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Parkinson hastalığı beyindeki bazı sinir uçlarının ileri derecede tahrip olmasıyla ortaya çıkan bir hastalıktır. Dopaminin sinir uçlarında azalmasıyla oluşan istemsiz kas hareketlerinin etkisini gidermek için hastalara dopamin içeren ilaçlar verilmektedir (Kayaalp, 1985).

Normal insanlarda dopamin sinir hücrelerinde tirozinden üretilmektedir (Kayaalp, 1978). Buna ilişkin şema Şekil 2.3 de verilmiştir.



Şekil 2.3. Dopaminin Sinir Hücrelerinde Oluşumu

Dopamin, Monoaminoksidaz (MAO) ve Kateşol-O-metiltransferaz (COMT) enzimleriyle inaktive edildiğinden oral yolla kullanılamaz (Dökmeci, 1992).

Dopaminin solunum parametrelerindeki değışmeler üzerine de inhibitör etkisi yaptığı saptanmıştır. Ayrıca dopaminin aşırı dozda verilmesiyle kan basıncının arttığı da bilinmektedir (Temizyürek ve diğeri, 1996).

Dopaminin şizofren hastaları üzerindeki doz ayarlama çalışmaları uzun yıllardan beri araştırma konusudur (Shaikh, 1993).

2.2. Dopamin İle İlgili Çalışmalar

Önceki bölümde de belirtildiği gibi dopaminle ilgili biyolojik çalışmalar, beyin üzerindeki etkisini inceleme konusunda yoğunlaşmıştır (Abbott and Strange, 1985; Fuxe et. al, 1986; Lee et. al, 1987; Luthman et. al, 1994; Prohaska and Duluth, 1984; Rajan et. al, 1976; Saratikov et. al, 1975; Sotomatsu et. al, 1990).

Dopaminle yapılan biyolojik deneylerde genellikle fareler ve tavşanlar kullanılmaktadır. Dopaminin immünolojik etkileri de araştırılmıştır (Fowles et. al, 1994).

Dopaminin kimyasal analizi ile ilgili çok çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Örneğin Waite ve Tanzer 1981 de dopaminin nitrit ile oluşturduğu kırmızı renkli bileşiği

kolorimetrik olarak incelemişlerdir. Renk reaksiyonuna benzer bir çalışma, Japon araştırmacılar tarafından yapılmıştır (Fujita et. al, 1984).

Dopamin analizlerinde çeşitli araştırmacılar tarafından fluorimetrik yöntemler de kullanılmıştır (Higashidate and Imai, 1994; Wolf and Kapatos. 1989; Zhao et. al, 1993).

Yapılan literatür çalışmasında HPLC ile gerçekleştirilen çalışmaların fazlalığı dikkat çekicidir. Birçok Japon araştırmacının bu konuya önem verdiği gözlenmiştir (Kojima, 1974; Nagatsu et. al, 1979; Nishimura and Sato, 1988; Yoshida and Nakajimo, 1979; Yoshimura et. al, 1989). HPLC yönteminin biyolojik örneklerde başarılı bir yöntem olduğu bilinmekte olup, bu tip çalışmalar da son yıllarda önem kazanmıştır (De Saint Blanquat et. al, 1987; Gerhardt et. al, 1989; Lin et. al, 1992; Szucs et. al, 1990). Çeşitli elektrokimyasal detektörler kullanılarak HPLC analizleri gerçekleştirilmiştir (Mattusch et. al, 1992; Svendsen et. al, 1993). Dopaminin sulu ortamdaki kararlılığı Shen ve Ye tarafından (1994) HPLC yöntemiyle incelenmiş olup analiz HPLC sisteminin kolonu değiştirilerek de yapılmıştır (Descombes and Haerdi, 1989).

Dopamin, spektroeletrokimyasal olarak incelenmiş (Deputy et. al, 1990), sensor olarak kullanıldığı çalışmalara da rastlanmıştır (Deshpande and Hall, 1990).

Birçok biyolojik örneğin saptanmasında olduğu gibi dopamin analizinde de 1986'da geliştirilen Elektrokimyasal

Deteksiyonlu Likit Kromatografi (LCEC) kullanılmaktadır. Böyle bir çalışmada Jianxun ve Erkang (1992), prusya mavisi ile kimyasal olarak modifiye edilmiş elektroddan yararlanmışlardır. Bu elektrod ile 10 pg. örneğin saptanması mümkün olmuştur.

Eser miktarda organik madde analizi için voltametrik esasa dayalı detektörlerin kullanıldığı HPLC çalışmalarına sıkça rastlanmaktadır. Bu analizin sonunda elde edilen kromatovoltamogram yardımıyla kantitatif analiz yapılabilir (Kennedy and Jorgenson, 1989). Daha önce de belirtildiği gibi HPLC yöntemi biyolojik materyallerin analizinde önemli rol oynadığı gibi (Davis et. al, 1979, Gürkan T. ve Özdemir O., 1988), enzim elektrodlarının hazırlanmasında da kullanılır (Connor et. al, 1989).

Malaki ve Koupparis (1989), 1-floro-2,4-dinitrobenzen (FDNB) ile amino bileşiklerinin etkileşiminden florür iyonuna duyarlı bir elektrod hazırlamışlardır. Bu çalışmada kullanılan amino bileşikleri, bazı aminoasitler iler dopamindir.

Camsı karbondan yapılmış bir disk, sellüloz asetat tabakası ile modifiye edildiğinde, dopamin ve benzeri bazı maddelere karşı duyarlı olmaktadır (Wang and Tuzhi, 1986).

3,4,9,10-Perilentetrakarboksilik dianhidritin pirolizi ile hazırlanan iletken karbon film elektrod, voltametrik çalışmalarda dopamin analizi için kullanılmıştır (Rojo et. al, 1986).

Camsı karbon elektrodların çeşitli organik maddeler ile modifikasyonu ile hazırlanan yeni elektrodların voltametrik analizlerde kullanımı, günümüzün yaygın çalışma konuları arasındadır. Liu and Wang (1994) camsı karbon elektrodu, maleik asid anhidritinin kopolimeri ile kaplamışlardır.

Gao ve arkadaşları (1994) ise, camsı karbon elektrodla-
rı polipirel filmi ile modifiye ederek dopamin ve askorbik asit analizinde kullanmışlardır. Bu elektrodun saptama sınırı 1.0 μ mol kadardır. Bir seramik üzerinde metanın pirolizi ile hazırlanan karbon film elektrodla-
r ile polimer-modifiye elektrodla-
r, organik maddelerin analizleri için uygundur (Mc Fadden et. al, 1990; Witkowski and Toth, 1992). Jaramillo ve arkadaşları (1993), hazırladıkları yüzey aktif maddelerle modifiye edilmiş grafit elektrodla-
r, biyolojik örnek analizinde kullanarak, sonuçlara iyon şiddetinin etkisini araştırmışlardır.

Birçok yeni elektrod hazırlanarak dopamin ve benzeri biyolojik önemi olan maddelerin analizinde kullanılmaktadır (Akiyama et. al, 1985; Messner and Engstrom, 1981; Wang and Dewald, 1982). Biyolojik örneklerin analizinde elektrokimyasal yöntemlerin kullanımı çok fazladır (Armstrong et. al, 1981, Baur et. al, 1988; Fogg et. al, 1985; Gonon et. al, 1984; Mc Kenna et. al, 1988).

Bu çalışmanın konusu, spektrofotometrik ölçümlerin yanısıra polarografik ölçümlere dayandığından, literatür

alışmasının bir bölümü polarografi ve voltametri üzerinde yoğunlaşmıştır.

Bazı Amerikalı araştırmacılar, hazırladıkları özel elektrodlarla dopaminin voltametrik analizini yapmışlardır (Bowling et. al, 1989; Coury et. al, 1989; Kovach et. al, 1986). Camsı karbon elektrodların çeşitli tipleri de dopaminin voltametrik analizinde kullanılmaktadır (Liu et. al, 1989; Mattusch et. al, 1989).

Hafizi ve arkadaşları (1990) ile Ohmori (1991), Russel ve arkadaşları (1991), Lin ve Qiao (1993) alışmalarında mikroelektrodları tercih etmişlerdir.

Japon araştırmacılar, voltametrik çalışmalarını mikrokomptr ile kontrol altına almışlardır (Nakazato et. al, 1988; Niwa et. al, 1993).

Çinli araştırmacılar, geliştirdikleri elektrodlarla dopamin ve birarada bulunduğu biyolojik önem taşıyan bazı bileşikleri yanyana saptamayı amaçlamışlardır (Li et al, 1994; Peng et. al; 1992; Qi et. al, 1993).

Amerikalı araştırmacılar ise özel modifiye elektrodlar ile ilgilenmişlerdir (Capella et. al, 1990; Mueller, 1986; Wang et. al, 1992).

Dopaminin askorbik asit ile yanyana tayininde diferansiyel puls polarografik yöntemler kullanılmaktadır (Mattusch and Werner, 1989; Suadu-Chagny et. al, 1992; Li et. al, 1994).

Dopaminin çeşitli metallerle kompleksler oluşturduğu

bilinmektedir (Bhattacharya et. al, 1986). Daniel ve arkadaşları (1986), dopaminin $\text{Cu}(2+)$ ile oluşturduğu komplekslerin stabilite sabitlerini potansiyometrik olarak saptamışlardır. Kiss ve arkadaşları (1984), dopaminin $\text{Mn}(2+)$, $\text{Co}(2+)$, $\text{Ni}(2+)$, $\text{Cu}(2+)$ ve $\text{Zn}(2+)$ komplekslerinin stabilite sabitlerini saptamada spektrofotometri, Burlamacchi ve arkadaşları (1983) ise benzer komplekslerin yapılarını aydınlatmak için NMR ve EPR tekniklerini kullanmışlardır.

Dopamin, $\text{Sb}(3+)$ ile de kompleks oluşturur. Bu kompleksin yapısı, elementel analiz, IR ve manyetik susseptibilite verileri yardımıyla aydınlatılmıştır (Rastogi; 1986).

Borik asidin dopamin gibi azot içeren bileşiklerle kompleks oluşturduğu, Grachek ve arkadaşları (1987) tarafından belirtilerek, yapısı IR spektrumlarına göre açıklanmıştır.

Dopamin osmiyum, uranyum, molibden ve tungsten gibi metaller ile de kompleks bileşikler oluşturmaktadır (Ellendawy et. al, 1988).

Borgias ve arkadaşları (1986), Galyumun dopamin ile etanollü ortamda $[\text{GaL}_3] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ ve potasyum hidroksit yanında $\text{K}_3[\text{GaL}_3] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ tipinde kompleksler oluşturduğunu belirtmiş, komplekslerin kristal yapılarını x-ışınları kırınımı yöntemi ile aydınlatmışlardır.

3. KOMPLEKSLER HAKKINDA GENEL BİLGİ

3.1. Giriş

Bu bölümle ilgili bilgiler Apak, 1994; Bekaroğlu, 1972; Paksoy, 1992; Rodgers, 1994 kaynaklarından yararlanarak hazırlanmıştır.

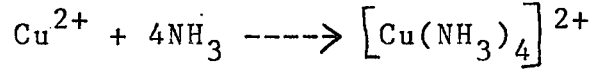
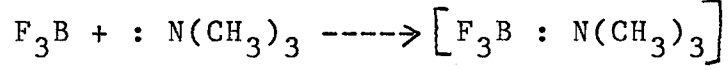
Metal kompleksleri, metal atomlarının veya iyonlarının "ligand" denilen elektron çifti verici moleküllerle yaptığı bileşiklerdir. Metal kompleksleri 1938'de Lewis tarafından incelenmiş ve bir asit-baz nötralleşmesinin ürünü olduğu anlaşılmıştır.



Burada metal atomu veya iyonu elektron-çifti aldığı için (akseptör) bir Lewis asidi, L ligand elektron-çifti verdiğinden (donör) bir Lewis bazı ve oluşan ML kompleksi de bir Lewis tuzu durumundadır.

Lewis'e göre asit-baz nötralleşmeleriyle ortaya çıkan tuzlarda yani komplekslerde elektron-çiftleri bazdan aside doğru geçerek ortaklaşır ve bu bağlara koordinatif kovalent ya da datif bağ denilir.

Örneğin:



Bu örneklerde oluşan tuzlar kompleks bileşiklerdir. Kompleksler daha geniş anlamda bir metal atomunun (iyonunun) buna koordinatif kovalent bağlarla bağlı belli sayıda molekül veya iyonlar (ligandlar) tarafından, belli bir geometrik düzene uygun biçimde sarılmasıyla oluşurlar. Merkezi metal atomu çevresindeki ligand moleküllerinin sayısı, metalin koordinasyon sayısıdır. 2'den 12'ye kadar koordinasyon sayıları görülürse de en sık rastlanan sayı 6'dır.

Çeşitli metal iyonları için en bilinen koordinasyon sayıları aşağıdaki Tablo 3.1 de verilmiştir.

Tablo 3.1. Bazı Metal İyonlarının Koordinasyon Sayıları

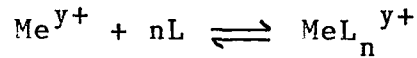
Cu^+	2 - 4	Co^{2+}	4 - 6	Al^{3+}	4 - 6
Ag^+	2	Ni^{2+}	4 - 6	Sc^{3+}	6
Au^+	2 - 4	Cu^{2+}	4 - 6	Cr^{3+}	6
Ca^{2+}	6	Zn^{2+}	4	Fe^{3+}	6
Fe^{2+}	6	Au^{3+}	4	Co^{3+}	6

Bir kompleks iyonun yükü, kompleksi oluşturan iyonların yüklerinin cebirsel toplamına eşittir. Yüksüz ligandlarla oluşan komplekslerde ise merkezi metal iyonunun yükü sabittir, değişmez. Birden fazla türden ligandla oluşan komplekslerde ise yük, kompleks yapısında yer alan bütün türlerin yüklerinin toplamına eşittir.

Komplekslerin yapısını aydınlatmak için Değerlik Bağı (Valens Bağ, VB) Kuramı ve Kristal Alan (Ligand Alan, CFT-LFT) Kuramından yararlanılır.

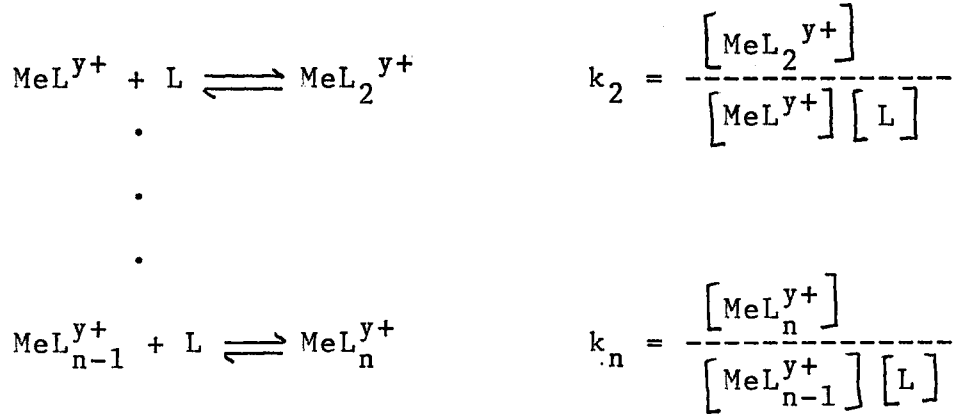
3.2. Komplekslerin Stabilite ve Reaktiviteleri

Bugün henüz kompleksin yapısı ile stabilite ve reaktivitesi arasındaki ilişki sadece kalitatif boyutlarda kurulabilmiştir. Bir kompleksin stabilitesi, oluşumundaki denge sabiti ile belirlenir.



Bu tip bir reaksiyon kademeli yürür ve her kademe için bir k_1 , k_2 ... sabitleri vardır. Esas stabilite sabiti her bir sabitin çarpımına eşittir.





$$K = \frac{[\text{MeL}_n^{y+}]}{[\text{Me}^{y+}][\text{L}]} = k_1 \cdot k_2 \dots k_n$$

Kompleks oluşumu kademeli olduğundan çözeltideki ana ürünlerde tam koordine olmamış MeL^{y+} , MeL_2^{y+} ..., MeL_{n-1}^{y+} gibi iyonlar da bulunur. Bu ürünlerin konsantrasyonu metal iyonuna ve ligandın konsantrasyonuna ve her reaksiyonun denge sabitine göre değişir. Genelde sabitlerin değeri gittikçe küçülür. Metal iyonu içeren bir çözeltiye ligand eklenirse önce MeL^{y+} kompleksi oluşur. Artan ligand konsantrasyonu ile MeL_2^{y+} , MeL_3^{y+} ve diğer kompleks konsantrasyonu artar. Bir önceki kompleks konsantrasyonu ise azalır. Eğer yeterli ligand konsantrasyonu sağlanırsa tamamen koordine olmuş MeL_n^{y+} bulunur.

Denge sabitlerinin sürekli azalmasının nedenleri ise; artan bağlı ligand sayısı ile sterik tepkinin azalması, yüklü ligandlardaki Coulomb itmesi ve statik faktörlerdir.

Statik faktör, merkez atomuna bağlı ligand sayısı arttıkça ligandların merkez atomu ile uygun bölgeden çarpışma olasılığının azalmasıdır.

Stabilizasyon sabiti, kompleksin serbest enerjisi ile metal iyonu ve ligandların serbest enerjisi arasındaki farkın bir ölçüsüdür. Bu fark ne kadar çok ise kompleks de o derece sağlam olur.

Kompleks denge reaksiyonları genellikle sulu ortamda incelenir. Bu durumda aqua kompleksinde su yerine başka ligandların geçmesi söz konusudur. Genel olarak metal iyonları pozitif yüklü olduklarından, negatif yüklü ligandları, pozitif yüklü ve nötral ligandlara tercih ettikleri kabul edilir. Bu arada başka faktörler de söz konusudur.

3.2.1. Kompleksin Stabilitesini Etkileyen Faktörler

1. Merkez atomunun artan yük yoğunluğu ile stabilite artmalıdır. Bu durum floro ve hidrokso komplekslerinde görülür.

2. Kompleksin stabilitesini merkez iyonunun kristal alan stabilizasyon enerjisi (CFSE) etkiler.

d-elektronları oktahedral modelde, enerjisi düşük triplet t_{2g} ile enerjisi yüksek dublet e_g 'ye ayrılır. t_{2g} 'nin elektron alması merkez atomunu $4Dq$ kadar stabilize ederken, e_g 'nin 1 elektron alması $6Dq$ kadar kararsızlaştırır. Absorp-

siyon spektrumu ile herbir metal iyonunun CFSE değeri saptanabilir.

3. Merkez atomunun yükü ve büyüklüğü stabiliteyi etkilediği gibi oksidasyon basamağı da etkiler.

4. Küçük çaplı, negatif ligandlar stabil kompleks yaparlar (F^- gibi). Nötral ligandlarda büyüklüğün yanında dipol momentin polarize yeteneği de etkindir.

5. Bir ligand, kompleks oluşumuna en az bir elektron çifti ile katıldığından bazik karakteri fazla ligandların metalle yaptığı kompleks o derece stabildir. Kuvvetli bazik ligandlar, kristal alan yarılmasını arttırdıkları için kararlı kompleks verirler.

6. IA, IIA metalleri, I. geçiş metalleri, Aktinid ve Lantanidler orta, hatta kuvvetli Lewis asididirler ve kuvvetli bazları tercih ederler. Cu, Zn, Sn ve Pb gibi metaller daha zayıf Lewis asidi oldukları için daha zayıf bazlarla (S^{2-} , CN^- gibi), stabil kompleks yaparlar. Bu kompleksde bağ daha çok kovalent karakter gösterir.

4. KOMPLEKSLERİN STABİLİTE SABİTLERİNİN TAYİNİ

4.1. GİRİŞ

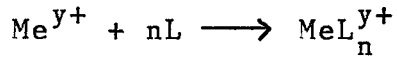
Bu bölümde ilgili bilgiler (Apak, 1994; Aycan, 1994; Bekaroğlu, 1972; Genç, 1993; Gülen, 1995; Inczédy, 1976) kaynaklarından hazırlanmıştır.

Stabilite sabitini saptamak için kullanılan yöntemlerin esası, miktarı belli bir seri kompleks oluşturacak çeşitli oranlarda bileşenleri içeren çözeltilerin hazırlanmasına dayanır. Bileşenlerden biri veya ürünler, doğrudan ya da dolaylı yoldan uygun bir analitik yöntemle izlenir. Genelde metal iyonunun konsantrasyonu sabit tutulup ligandın konsantrasyonu geniş aralıklar içinde değiştirilir. Stabilite sabitlerini analitik konsantrasyondan bağımsız olarak hesaplamak için, tüm çözeltilerdeki iyonik kuvvet eşit olmalıdır. Bu nedenle, çoğunlukla kompleks yapıcı maddelerin konsantrasyonları $10^{-2}M$ 'a eşit ya da daha düşük olmalı ve inert elektrolitin $0,1 M$ 'a eşit ya da büyük olan konsantrasyonu sabit iyonik kuvveti sağlamalıdır.

En uygun analitik yöntemler, çözeltideki dengeyi bozmayan ve düşük konsantrasyonların seçici olarak titizlikle saptandığı yöntemlerdir. Bu yöntemleri görelim.

4.1.1. Optik ve Spektroskopik Yöntem

Görünür ve ultraviyole alanlardaki absorpsiyonlar, çözeltideki dengelerin incelenmesinde kullanılabilir.



reaksiyonundaki gibi, L ve Me^{y+} içeren bir reaksiyon çözeltisinin absorpsiyonu

$$A = b \left\{ [\text{Me}^{y+}] \sum_0^n \epsilon_n K [\text{L}]^n + \epsilon_L [\text{L}] \right\} \quad (4.1)$$

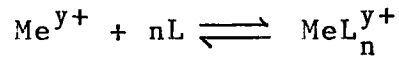
şeklinde yazılır. Burada

- A : Absorbans (ekstinksiyon),
- $[\text{Me}^{y+}]$: Serbest metal konsantrasyonu,
- $[\text{L}]$: Serbest ligand konsantrasyonu,
- ϵ_n : MeL_n^{y+} 'nin ekstinksiyon katsayısı,
- ϵ_L : L 'nin molar absorptivitesi,
- K : MeL_n^{y+} 'nin toplam stabilite sabiti,
- b : Küvet kalınlığı (cm).

Spektrofotometrik değerlerden stabilite sabitlerini hesaplamak için yöntem seçiminde etken olan faktörler ise şunlardır:

- a) Sistemin karışık oluşu,
- b) Bağımsız olarak saptanabilen ekstinksiyon katsayılarının sayısı.

Absorbans A, serbest ligand konsantrasyonu L ve toplam metal konsantrasyonu Me_T değerlerinin ölçülmesi, eskiden ilk kez dengelerin kantitatif tayinlerinde kullanılmıştır.



reaksiyonuna göre MeL_n^{y+} kompleksi var ise,

$$A = b \left\{ [Me] \epsilon_n + \epsilon_L [L] \right\} \quad (4.2)$$

$$\epsilon_L = \sum_0^n \epsilon_n \alpha_n \quad (4.3)$$

α_n : Sekonder konsantrasyon

$$\alpha_n = \frac{[MeL_n^{y+}]}{[Me_T]}$$

olup değeri aşağıdaki gibidir.

$$\alpha_n = \frac{[MeL_n^{y+}]}{[Me^{y+}] + [MeL^{y+}] + [MeL_2^{y+}] + \dots [MeL_n^{y+}]} \quad (4.4)$$

(4.2) eşitliği incelenen örneğe göre değişebilir.

$$\varepsilon = \frac{A-b\varepsilon_L[L]}{Me_T b} = \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_1 K[L]}{1+K[L]} \quad (4.5)$$

Burada ε_0 ligand içermeyen çözeltinin, ε_1 ise MeL^{y+} kompleksinin molar absorptivitesidir.

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{[L]} = K(\varepsilon_1 - \varepsilon) \quad (4.6a)$$

ve

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon_1 - \varepsilon} = K[L] \quad (4.6b)$$

olduğundan stabilite sabiti K , $\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{[L]} = f(\varepsilon_1 - \varepsilon)$ ya da $\frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)}{(\varepsilon_1 - \varepsilon)} = f[L]$ arasında çizilecek lineer grafiğin eğimin-

den elde edilir. Bu işlemin yapılabilmesi için ε_0 ve ε_1

değerleri bilinmelidir.

Bir kompleks olmuşsa, K stabilite sabiti, Me_T ve L_T toplam konsantrasyonları ile değişen A değerinden (ΔA) bulunabilir. MeL' nin denge konsantrasyonu ile ölçülen absorbands arasında,

$$[MeL^{y+}] = \frac{\Delta A}{b \cdot \Delta \epsilon} \quad (4.7)$$

bağıntısı vardır.

$$\text{Burada, } \Delta A = A - b \{ \epsilon_L [L_T] + \epsilon_o [Me_T] \}$$

ve

$$[MeL^{y+}]^2 \ll Me_T \cdot L_T$$

ise

$$[MeL^{y+}] = \frac{[Me_T] [L_T]}{K^{-1} + [Me_T] + [L_T]} \quad (4.8)$$

eşitliği yazılabilir.

$1/\Delta \epsilon$ ve $1/K\Delta \epsilon$ değerleri ordinata $b [Me_T] [L_T] / \Delta A$ ve apsise $[L_T] + [Me_T]$ değerleri yerleştirilerek elde edilen lineer grafiğin eğim ve kesişiminden bulunur.

4.1.1.1. Mol Oranı Yöntemi

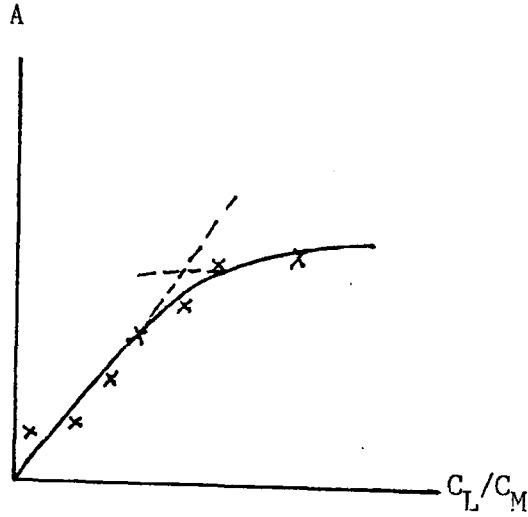
Bu yöntemde ligand konsantrasyonunun değiştirildiği ve metal iyonu derişiminin sabit tutulduğu bir seri çözelti hazırlanır. Bu çözeltilerin herbiri ile ışığı sadece kompleksin absorplayacağı dalga boyundaki absorbansı ölçülür. Bu değerler C_L/C_M oranına karşı grafiğe geçirilir ve Şekil 4.1 de görülen grafik elde edilir.

Eğer seçici ışık absorbansına sahip sadece bir kararlı kompleks oluştuysa, absorbans mol kesrine, yaklaşık lineer bir artış gösterir ve sabit kalır. Eğer farklı konsantrasyonlarda alınan ligand ise, iki teğetin kesişme noktasının apsisi, kompleksteki ligand sayısını verir. Düz çizgilerin ve eğri üzerindeki noktaların koordinatlarından stabilite sabiti hesaplanabilir.

En basit durumda, MeL^{y+} şeklinde sadece bir kompleks oluşursa, kompleksin aynı apisteki ekstrapolasyonla bulunan için A_x ve gerçek aborbans için A alınırsa,

$$K = \frac{(A/A_x)C_x}{\left[C_M - \frac{A}{A_x} C_x \right] \left[C_L - \frac{A}{A_x} C_x \right]} \quad (4.9)$$

eşitliği yazılabilir.



Şekil 4.1. Mol Oranı Yönteminde Elde Edilen Grafik

4.1.2. Oksidasyon Potansiyelleri

Kompleks veya metal şelat çözeltisi ile dengede bulunan bir metal elektrodun oluşturduğu pilin elektromotor kuvveti ölçülerek stabilite sabitleri bulunur. Potansiyelden serbest haldeki metal iyonları konsantrasyonu saptanarak, kabul edilen bileşimdeki komplekslerin dissosiasyon sabitleri hesaplanır. Fakat aynı anda çözeltideki iyonların aktivite katsayıları, sıcaklık ve çözeltinin pH' ı sabit tutulmalı, şelat teşkil edenin hidrolizi dikkate alınmalıdır. Aksi takdirde sabit değerlere ulaşılamaz.

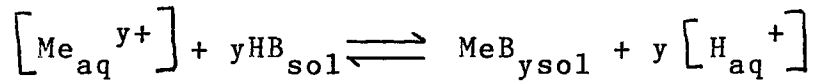
Standart elektrot potansiyeli E^0 olan bir reaksiyonda, E^0 ile denge veya stabilite sabiti arasında,

$$E^{\circ} = -\frac{RT}{nF} \ln K \quad (4.10)$$

bağıntısı kullanılarak stabilite sabiti hesaplanır.

4.1.3. Dağılım Yöntemi

Sulu çözeltide oluşan kompleksler serisinden biri, su ile karışmayan bir çözücü içine kısmen alınabilirse, bu iki karışmayan çözücü arasındaki dağılım, stabilite sabitinin tayininde kullanılabilir. Bu yöntemle tuz, eklenen madde ya da oluşan komplekslerin dağılımını ölçmek mümkündür. Dağılım, sabit bir pH değerinde ve verilen metal ile bir iç tuz oluşturan HB reaktifinin yeterli miktarda aşırısını kullanarak incelenir.



işleminin denge sabiti,

$$K = \frac{[MeB_y][H^+]_{aq}^n}{[Me^{y+}]_{aq} [HB]_{sol}^y} \quad (4.11)$$

yazılır. H^+ ve HB konsantrasyonları sabit olan şartlar uygulandığına göre,

$$\frac{[MeBy]_{sol}}{[Me^{y+}]_{aq}} = D_o \quad (4.12)$$

yazılabilir. D_o kompleksin oluşmadığı durumdaki dağılım katsayısıdır. A maddesi sulu çözelti fazına eklenirse, organik çözücü ve sulu çözelti fazında metal konsantrasyonu değişir.

$$\frac{[MeBy]_{sol}}{[Me_T]_{aq}} = D \quad (4.13)$$

Burada, $[Me_T]_{aq}$ sulu çözelti fazında metalin toplam konsantrasyonu, D kompleks varlığında dağılım katsayısıdır. Böylece, kompleks oluşumunun derecesi

$$\alpha = \frac{D_o}{D} \quad (4.14)$$

olarak bulunur ve buradan stabilite sabitleri hesaplanır.

Dağılım yöntemi kağıt kromatografisi ile de yapılır. Dağılım katsayısı burada R_F değeriyle bulunur.

4.1.4. Magnetik Susseptibilite

Spesifik molar susseptibilitesi X_s olan, çeşitli S_i maddelerini içeren bir çözeltinin ölçülen spesifik magnetik susseptibilitesi genel olarak,

$$X = \sum_i X_s [S] \quad (4.15)$$

formülü ile verilir. Buna göre, sabit bir çözelti konsantrasyonunda M ve B nin seyreltik bir çözeltisi için,

$$\Delta X = X - X^0 = X_B b + \sum_0^n X_n [MB_n] \quad (4.16)$$

yazılır. Burada,

X^0 : Saf çözücünün spesifik susseptibilitesi,

X : Çözeltinin spesifik susseptibilitesi,

X_B : B nin spesifik molar susseptibilitesi,

X_n : $[MB_n]$ nin spesifik molar susseptibilitesi,

b : Serbest halde B konsantrasyonu.

X_B ve X_n değerleri, ortamın bileşimindeki küçük değişmelere bağlı olmadığından, prensip olarak $X(b)$ ya da $X(M, B)$ fonksiyonlarından stabilite sabiti bulunabilir. Ancak kompleks

oluşumu, ölçülebilir bir magnetik susseptibilite değişimi ile birlikte yürümelidir.

Bu yöntem, kompleks formasyonu sonucunda yüksekspin elektronları sayısında ve dolayısıyla X_n değerinde değişim olan paramagnetik maddelere uygulanır. Ayrıca polinükleer komplekslerin incelenmesinde de kullanılabilir.

4.1.5 Potansiyometrik Yöntem

Bu yöntem, hidrojen ve metal iyonları aktivitelerinin potansiyometrik ölçümüne dayanır.

Kompleks ve şelat oluşturunclar aynı zamanda asit veya baz olduklarından bir çözeltinin pH değeri kompleks formasyonu ile değişir. Bu yolla yapılan tayinlerde incelenen sistemin özelliğine uygun yöntem kullanılır. Hem ligandın hem de metal iyonlarının aşırısı kullanılarak yapılan titrasyon ve tayinler vardır. Metal iyonlarının aşarısının kullanımı stabilite sabitlerinin hesaplanmasını kolaylaştırır. Bu sabitlerin tayini, asidin dissosiasyon sabitleri kullanılarak yapılır.

4.1.5.1 Ahrland'ın Potansiyometrik Yöntemi

Bu yöntemde, metal iyonunun hidrolizlenmediği pH larda ligand asidinin yüksek tamponlama gücüne sahip bir çözeltisi hazırlanır. Bu çözeltinin uygun kısımları metal tuzu çözeltileri ile titre edilerek oluşan pH değişimleri bir pH elektrodu yardımıyla ölçülür.

4.1.5.2. Bjerrum'un Potansiyometrik Yöntemi

Bjerrum'un uyguladığı yöntemde, aşırı amonyum nitrat içeren çözeltilerden kompleksleşme için gereken NH_3 kuvvetli bir baz ilavesi ile oluşturulur. Herhangi bir çözelti için,

$$[\text{NH}_3] = k_{\text{NH}_4^+} ([\text{NH}_4^+] / [\text{H}^+]) \quad (4.17)$$

ifadesi geçerli olup $k_{\text{NH}_4^+}$ amonyum iyonunun asidik dissosiasyon sabitidir. Deney koşullarında toplam amonyum konsantrasyonu sabitleştirilir ve toplam amonyak konsantrasyonu pH dan bulunabilir.

$$k_n = [\text{MeL}_n] / [\text{MeL}_{n-1}] [\text{L}] \quad (4.18)$$

$$K = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \dots k_n \quad (4.19)$$

k_n : Basamak stabilite sabiti

K : Toplam stabilite sabiti.

4.1.5.3. Calvin ve Wilson'un Potansiyometrik Yöntemi

Yöntem esasen Bjerrum yönteminin bir uyarlamasıdır. Bakır (2+) iyonu, şelat yapıcı ligand asidi ve bazın bilinen miktarlarını içeren çözeltilerin hidrojen iyonu konsantrasyonları bir pH-metre ile ölçülür. Şelat yapıcı ligandın asidik dissosiasyon sabiti bilindiğinde, titrasyon eğrilerinden ilgili kompleks stabilite sabitleri bulunur.

4.1.6. Polarografik Yöntem

Polarografik yöntemler metal komplekslerinin incelenmesinde kullanılır. Bu yöntem, kompleks yapıcı ajan varlığında metal iyonunun yarı dalga potansiyelindeki kaymaya dayanır ve sadece reversibl sistemlere uygulanır.

Kompleksleşmiş bir metal iyonu, aşağıdaki iki modelin birine uygun şekilde indirgenir ya da yükseltgenir.

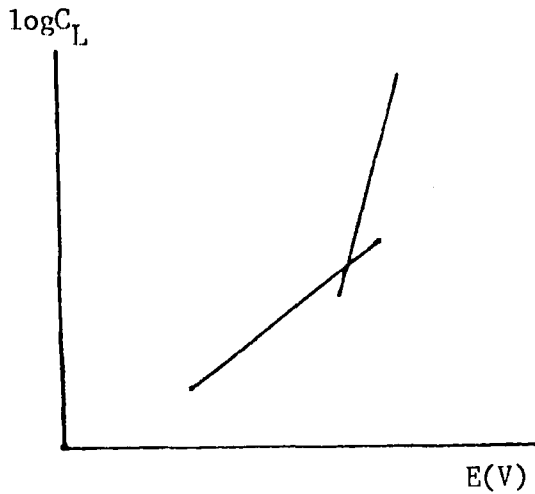
1. Kompleks iyon, katottan bir ya da daha fazla elektron alabilir ve civa ile amalgam oluşturan metalik şekle

dönüşür. Sonuçta ligand molekülleri serbest kalır.

2. Kompleks iyon, indikatör elektroda bir ya da daha fazla elektron vererek ya da olarak başka bir oksidasyon basamağına geçer. İyon, çözeltide kalır.

4.1.6.1. Metalik Duruma İndirgenme (Lingane Yöntemi)

Bu yöntem, biplombit (HPbO_2^-) iyonu gibi birçok kompleksin varlığını incelemeye kullanılır. Yöntem, sadece bir kompleksin bulunduğu ya da egemen olduğu sistemlerde kullanılabilir. Birden fazla türün olduğu durumlarda, yöntem farklı türlerin stabiliteleri birbirlerinden farklı ise yine kullanılabilir. $\log C_L$ 'ye karşı $E_{1/2}$ değişimi farklı doğru parçaları verir (Şekil 4.2). Her doğru kısmından, P (ligand sayısı) değeri ve uygun stabilite sabiti saptanabilir.



Şekil 4.2. Lingane Eşitliğine Göre Kesişen Doğrular.

$$\Delta E_{1/2} = - \frac{0,06}{n} \left[\log K + p \log C_L \right] \quad (4.20)$$

bu eşitlikten

$$\frac{d(E_{1/2})_k}{d \log C_L} = -p \cdot \frac{0,06}{n} \quad (4.21)$$

bağıntısı elde edilir.

$E_{1/2}$: Yarı dalga potansiyeli,

K : Stabilite sabiti,

C_L : Ligand konsantrasyonu,

n : Alınan ya da verilen elektron sayısı,

p : Ligand sayısı.

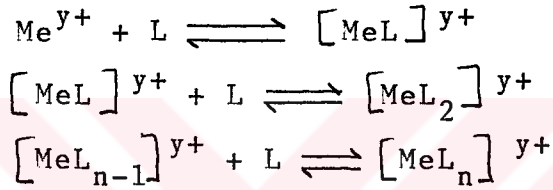
Sonuç olarak, $\log C_L$ ye karşı $(E_{1/2})_k$ değişimi, eğimi $-p(0.06)/n$ (30°) olan bir doğru verir. Buradan p hesaplanır. p bulunduktan sonra (4.20) eşitliğine göre toplam stabilite sabiti olan K değeri bulunur.

4.1.6.2. Deford-Hume Yöntemi

Genellikle, girişim yapan kompleks dengeleri ile karşı-

laşılabilir. Böyle bir sistemin ardışık toplam oluşum sabitleri, potansiyometrik titrasyonlardaki Leden yaklaşımını esas alan Deford ve Hume tarafından hesaplanmıştır.

Çözeltideki bir metal iyonun kompleksinin oluşum basamakları aşağıdaki şekilde ligand üzerindeki yükler ihmal edilerek gösterilebilir.



Ardarda gelen stabilite sabitleri her basamak için verilebilir. Böylece toplam stabilite sabiti, ardarda gelen tüm basamak stabilite sabitlerinin çarpımı olacaktır.

Tüm basamaklar için $E_{1/2}$ deki kayma bulunur.

$$\Delta E_{1/2} = - \frac{2.303RT}{nF} \log \sum_0^n K [\text{L}]^n \quad (4.22)$$

Her bir stabilite sabitini hesaplamak için 4.22 eşitliği yeniden yazılabilir.

$$\text{antilog}(-\Delta E_{1/2} \frac{nF}{2.303RT}) = \sum_0^n K [\text{L}]^n \quad (4.23)$$

Bu ifadenin sol tarafı $f[L]$ ligand konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak dikkate alınırsa 4.23 eşitliği yeniden düzenlenebilir.

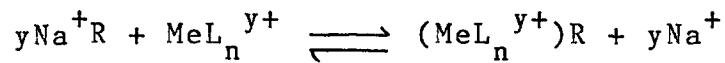
$$f[L] = k_0 + k_1[L] + k_2[L]^2 + \dots + k_n[L]^n \quad (4.24)$$

Grafik yöntemi; $k_1, k_2, \dots, k_n$ değerlerini saptamada kullanılabilir.

4.1.7. İyon Değiştirilmesi Yöntemi

Me merkez atomunun veya bir L ligandının iyon değiştirici ve sulu faz arasındaki genel dağılımının incelenmesinden çözeltideki maddeler hakkında bilgiler çıkarılabilir.

Hem anyon hem katyon değiştiriciler, çözeltide bulunan maddelerin yapısı hakkında bilgi edinmekte kullanılırsa da katyon değiştiriciler stabilite sabitlerinin tayin edilmesine daha uygundur.



Burada R reçine fazını ifade eder.

$$K_n = \frac{[MeL_n^{y+}]_R [Na^+]^y}{[MeL_n^{y+}] [Na^+]^y_R} \quad (4.25)$$

K_n : Denge veya değişim sabiti

$$P_n = \frac{[MeL_n^{y+}]_R}{[MeL_n^{y+}]} \quad (4.26)$$

P_n : Oran katsayısı olup bir sabittir ve birim ağırlıktaki her bir katyon değiştiriciye bağlı metal veya başka katyonun mol sayısının, dengedeki metal ya da katyonların konsantrasyonuna bölümüne eğittir.

$$K_n = P_n \frac{[Na^+]^y}{[Na^+]^y_R} \quad (4.27)$$

$$P_n = K_n \left(\frac{[Na^+]_R}{[Na^+]} \right)^y \quad (4.28)$$

4.1.8. Çözünürlük Tayininden Stabilite Sabitinin Hesaplanması

Çözünürlük ölçümleri, doymuş çözeltilerin analizine dayanmakta ise de, konsantrasyonları bilinen çözelti karıştırılıp oluşan çözeltinin ağırlığını tayin etme şeklinde denemeler de yapılmıştır.

Çözünürlük ölçümüyle dengelerin incelenmesinde en basit durum, iyonik ortam ve çözücü dışında sadece bir türün bulunduğu haldir. Yani merkezi grup Me ve ligand L. Direkt olarak çözünürlüğün ölçümüne dayanan bu yöntem, az çözünen maddeden oluşan gruba oranla mononükleer olan kompleks sistemlerde daha çok kullanılır. Bu nedenle L ligand içeren çözelti MeL_c çözünürlüğünün incelenmesi her bir kompleksteki Me gruplarının sayısı hakkında bir bilgi vermez. Ligand çözünürlüğünün ölçümü sadece bir ligand grubu içeren maddelerin incelenmesinde kullanılabilir.

L ligand içeren bir çözeltide az çözünen bir MeL_c katı maddesinin çözünürlüğü,

$$M_T = [Me] + [MeL] + [MeL_2] + \dots + [MeL_n] \quad (4.29)$$

$$M_T = \sum_{0}^n [MeL_n] = s \sum_{0}^n K_n b^{n-c} \quad (4.30)$$

s : Çözünürlük çarpımı

$$S = f_{Me} [Me] \cdot f_L [L]^c \quad (4.31)$$

f_{Me} ve f_L : Aktivite katsayıları .

(4.30) eşitliği, aktivite katsayıları sabit, çözeltide mononükleer kompleksler oluşmadığı, katı fazın içeriği ve dolayısıyla S 'nin sabit kaldığı kabulüne dayanır. Bu koşullar sağlandığında S , $k_1 \dots k_n$ parametreleri hesap ya da daha uygun olan grafik yoluyla bulunur.

4.1.9. Diğer Yöntemler

Stabilite sabitlerinin tayininde kullanılan diğer yöntemler şunlardır:

Donma Noktası Azalması (Kriyoskopi)

Stabilite sabiti tayininde az kullanılan bir yöntemdir. Saf çözücü ve çözeltinin donma noktaları farkından stabilite sabiti bulunur. Hızlı hidroliz olan kompleksler ya da zayıf asidlerin konjuge bazı olan ligandlar durumunda yöntem uygun değildir.

Kaynama Noktası Artması (Ebülyoskopi)

Saf çözücü ve uçucu olmayan katı madde içeren seyreltik bir çözeltinin kaynama noktası farkından stabilite sabiti bulunabilir.

Buhar Basıncı Ölçülmesi

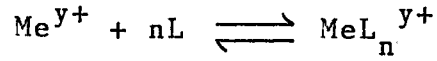
Bir çözücü veya katı bir maddenin kısmi basıncı, aktiviteleri ile orantılı olduğundan, ideal gaz kanunlarından ileri gelen sapmalar düzeltilmek koşuluyla, bir çözeltinin toplam basıncı, çözeltiyi oluşturan bileşenlerin aktivitelerinin bir ölçüsüdür. Bu nedenle, bir çözeltinin buhar basıncı veya maddelerden birinin kısmi basıncı ölçülerek sıvı fazdaki dengeler hakkında bilgi edinilebilir.

Elektroforez

Elektroforez, çözeltideki yüklü partiküllerin elektrik alanının etkisiyle hareketidir. M ya da B iyonik ise, bir ya da daha fazla türün migrasyonunu kontrol etmek suretiyle stabilite sabitleri bazen elde edilebilir.

Kalorimetri

Me ve L arasındaki,



reaksiyonunun ısisına göre, K_n stokiyometrik stabilite sabiti,

$$\frac{\Delta H}{\text{Me}_T} = \frac{\sum_{n=1}^n \Delta H_n K_n [L]^n}{\sum_{n=0}^n K_n [L]^n} \quad (4.32)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada,

ΔH : Reaksiyonun toplam ısısı

ΔH_n : Reaksiyonun entalpi değişimidir.

$\Delta \text{Me}/\text{Me}_T$ oranı sadece L 'nin bir fonksiyonudur ve ΔH_n ve K_n değerleri ΔH , Me_T , L veya ΔH , Me_T , L_T 'ye ait rakamlardan elde edilebilir.

Ultrasonik Absorpsiyon

Kompleks formasyonu genellikle basınca bağlı olduğundan çözeltilerden ultrasonik dalgalar geçirilirse, dissosiasyon

dengesine bağlı olarak bir absorpsiyon meydana gelir. Maksimum aşırı absorpsiyon frekansı ile metalin toplam konsantrasyonu arasındaki grafiğin ekstrapolasyonundan denge sabiti bulunabilir.

Ultrasantrifüasyon

Büyük molekülli maddeler arasındaki etkileşmeler, yüksek santrifüasyon alanındaki sedimantasyon hızını tayin etmekle incelenebilir. Sedimantasyonun incelenerek stabilite sabitinin bulunması, elektroforez yöntemine benzer şekilde yapılır.

Işık Dağılımı Yöntemi

Büyük molekül ağırlığına sahip iki ya da daha fazla madde arasındaki kompleks oluşumunu incelemeye kullanılan bu yöntem, çözeltinin ışığı dağıtma özelliğinde oluşan değişimlerin izlenmesine dayanır.

Burada anlatılan stabilite sabitlerini saptama yöntemlerinden başka, biyolojik ölçme tekniği, dielektrik polarizasyon ve yer değiştirme reaksiyonlarına dayanan yöntemler de vardır.

5. UV SPEKTROFOTOMETRİSİ HAKKINDA GENEL BİLGİ

Bu bölümle ilgili bilgiler Bäuer et. al, 1978; Braun, 1987; Gündüz, 1988; Harris, 1991; Skoog, 1992; Willard et. al, 1981; Yıldız, 1993 kaynaklarından yararlanılarak hazırlanmıştır.

Monokromatik ve I_o şiddetindeki bir ışın demeti, b cm. kalınlığında, homojen ve saydam bir madde tabakasına gönderilsin. Bu ışın demetinin bir kısmı yansımaya uğrar, bir kısmı tabakadan geçer, bir kısmı da absorplanır.

$$I_o = I_a + I_t + I_r \quad (5.1)$$

I_o : Gelen ışın şiddeti,

I_a : Absorplanan ışının şiddeti,

I_t : Geçen ışının şiddeti,

I_r : Yansıyan ışının şiddeti

Pratikte örnek çözeltisi aynı çözücü ile hazırlanmış boş deneme çözeltisine karşı ölçüldüğünde I_r ihmal edilir.

$$I_o = I_a + I_t \quad (5.2)$$

Örnek kabını terkeden ve kaba giren ışık şiddetleri arasındaki orana geçirgenlik (transmitans) adı verilir ve T ile gösterilir.

$$T = \frac{I_t}{I_o} \quad (5.3)$$

Maddenin o dalgaboyundaki ışımıyı absorplaması Lambert-Beer yasası denilen eşitlikle ifade edilir.

Buna göre; monokromatik bir ışın demeti b cm. kalınlığındaki örnek çözeltisine, dik açı ile yollandığında ışın şiddetindeki azalma,

1. Geçen ışının I_o şiddeti
2. Absorplayan maddenin c konsantrasyonu,
3. Çözelti tabakasının b kalınlığı ile orantılıdır.

$$I = I_o \cdot e^{-k \cdot b \cdot c} \quad (a = \frac{k}{2.303}) \quad (5.4)$$

$$\frac{I}{I_o} = 10^{-a \cdot b \cdot c} = T \quad (5.5)$$

$$\log\left(\frac{I}{I_o}\right) = -a \cdot b \cdot c \quad (5.6)$$

$$\log\left(\frac{I_o}{I}\right) = a \cdot b \cdot c = A \quad (5.7)$$

A ile T arasındaki ilişki $A = -\log T$ şeklindedir.

Burada,

a: Absorptivite (absorpsiyon katsayısı, sönüm). Moleküler yapıya ve ışının dalga boyuna bağlı bir sabittir (L/g.cm)

b: Örnek kabının kalınlığı (cm).

c: Madde konsantrasyonu (g/L).

A: Absorbans (optik yoğunluk).

Absorptivitenin absorplayan maddenin molekül ağırlığı ile çarpımı molar absorptiviteyi verir ve ϵ ile gösterilir.

$$\epsilon = M \cdot a \text{ (L/mol. cm)} \quad (5.8)$$

Bu durumda Lambert-Beer eşitliği

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \text{ halini alır. } c \text{ nin birimi de (mol/L) olur.}$$

Bir spektrofotometrik yöntemin hassasiyeti ϵ 'nin büyüklüğüne bağlıdır. Genellikle $\epsilon \geq 10^4$ durumunda şiddetli bir absorpsiyon var demektir. Miktar tayinlerinde ϵ değerleri dikkate alınmalıdır. Bu ise yüksek geçiş olasılığına bağlıdır.

$$\epsilon = 0,87 \times 10^{20} \times P \times A \quad (5.9)$$

A : Hedef alanı (cm²)

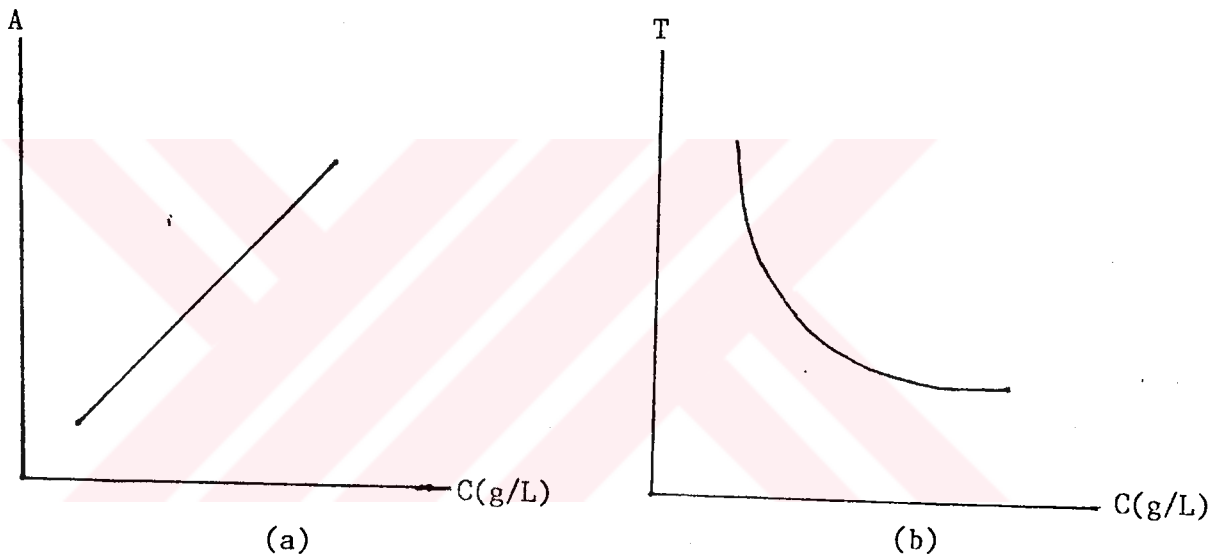
P : Geçiş olasılığı

$$\varepsilon = 10^4 - 10^5 \quad \text{ise} \quad P = 0,1 - 1$$

$$\varepsilon = 10^3 - 10^4 \quad \text{ise} \quad P = 0,01 - 0,1$$

$$\varepsilon < 10^3 \quad \text{ise} \quad P \leq 0,01 \quad \text{Yasaklanmış geçiş}$$

A ile c arasındaki doğrusal orantıdan analitik uygulamalarda yararlanılır (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. (a) $A=f(C)$, (b) $T=f(C)$. Değişimleri

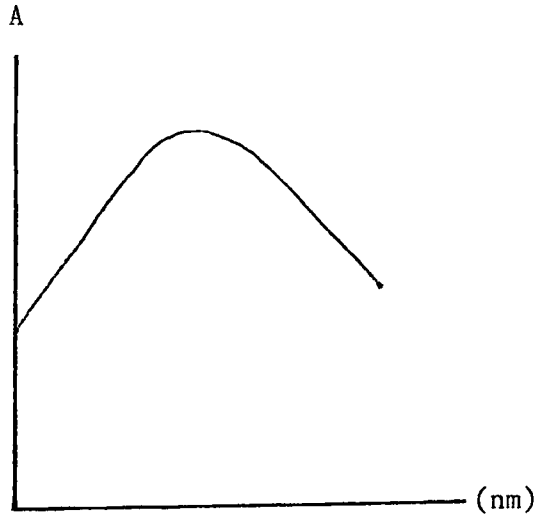
Lambert-Beer yasası, aralarında etkileşme olmamak koşuluyla birden fazla madde içeren çözeltilere de uygulanabilir. Çözeltinin toplam absorbansı, tek tek maddelerin absorbanlarının toplamına eşittir.

$$A = A_1 + A_2 + \dots = \varepsilon_1 \cdot b \cdot c_1 + \varepsilon_2 \cdot b \cdot c_2 + \dots \quad (5.10)$$

Lambert-Beer yasasının geçerli olabilmesi için, uygulama-

nan ışığın monokromatik yani tek dalga boyu olması, absorpsiyon olayının örneğin her yerinde eşit miktarda olması (homojen), ayrıca birden fazla bileşenin ışığı absorplaması halinde her bir bileşenin diğerlerinin absorpsiyonunu etkilememesi gerekir. Bu koşullarda A ile c arasındaki ilişki doğrusaldır. Genellikle c değerinin 0,01 M dan küçük olduğu durumlarda bu doğrusallık sağlanır. Daha derişik çözeltilerde moleküllerarası etkileşmeler önem kazanır ve bu etkileşmeler doğrusallığı bozar.

Bir maddenin absorbansının dalgaboyuna karşı değişimini gösteren eğrilere absorpsiyon spektrumu denir (Şekil 5.2). Bunun için istenen maddenin uygun çözücünde çözeltisi hazırlanır. Farklı dalgaboylarındaki absorbans değerleri aynı koşullardaki boş deneme çözeltisine karşı ölçülür. Ölçülen absorbans değerleri ordinata, dalgaboyları apsise yerleştirilip absorbans spektrumu çizilir.



Şekil 5.2 Absorpsiyon SPektrumu

Her madde için kendine özgü bir absorpsiyon spektrumu ve maksimum absorpsiyon gösterdiği dalgaboyu vardır. Fakat UV-Visible da spektrumlar, IR 'deki sivri ve ayrıntılı piklere göre daha geniş olduğundan kalitatif analizde kullanımı kısıtlıdır. UV-Visible spektrofotometride maksimum, minimum ve dönüm noktaları bilinen maddenin dalgaboyu ile kıyaslanarak sonuca varılır. Benzen halkası 250 nm. civarında dört kuvvetli pik ve bunun yanında zayıf pik verdiği için aromatik bileşiklerin spektrum bandları daha tipiktir.

UV bölgede, çözücü olarak, su, etanol, eter. doymuş hidrokarbonlar ve kuartz küvet, görünür bölgede ise kloroform, karbon tetraklorür, aseton, karbonsülfür, benzen ve türevleri ile cam küvet kullanılır. Madde kullanılan çözücüde iyi çözünmelidir.

6. POLAROGRAFİ

6.1. Giriş

Bu bölüm hakkındaki bilgiler Aycan, 1994; Brainina, 1974; Geissler, 1981; Heyrousky, 1966; Kapoor, 1991; Meites, 1965; Zuman, 1967 kaynaklarıyla hazırlanmıştır.

Polarografi çalışma elektrodu olarak civa-damla elektrodu (DME) nun kullanıldığı bir elektrokimyasal yöntemdir. Başka bir deyişle polarografi, polarlanabilen elektrodlarla çizilen akım-gerilim eğrilerini inceleme yöntemidir.

Polarografik yöntemler, 1922 'de Çekoslovakya'nın Prag kentinde J. Heyrousky tarafından geliştirilmiştir. DME, iç çapı 0,05 - 0,10 mm olan bir cam kapiler içerir. Bu kapiler bir civa rezervuarına bağlıdır. Eski cihazlarda civa rezervuarının yüksekliği değiştirilerek civa damlasının büyüklüğü değiştirilebilirdi. Modern cihazlarda ise damlanın büyüklüğü ve düşme hızı elektronik sistemlerle sağlanır.

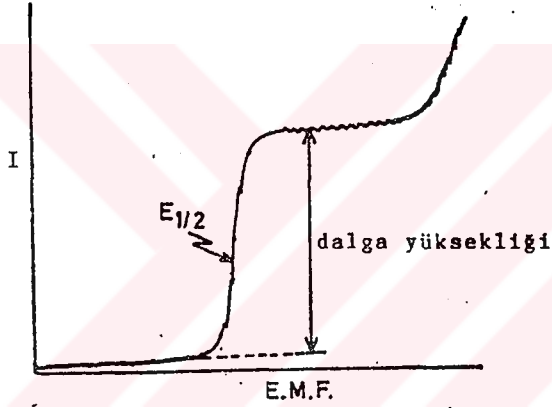
Civa-damla elektrod genellikle katod olarak görev yapar. Anod olarak ise bir referans elektrod kullanılır. Polarografide kullanılan referans elektrodlar; doymuş kalomel elektrod (SCE, Saturated Calomel Electrode), Ag/AgCl elektrod, geniş yüzeyli civadır.

Polarografi hücresinde bulunan çözeltinin oluşturduğu direnci azaltmak için bir yardımcı elektroda ihtiyaç vardır. Bu elektrod platin tel ya da camsı karbon elektrod olabilir.

Böylece polarografik çalışmalarda üç elektrod kullanılmış olur.

6.2. Polarogram

Polarografik ölçümlerden elde edilen akım-gerilim eğrilerine polarogram denilir (Şekil 6.1).



Şekil 6.1. Bir Doğru Akım (DC) Polarogramı

Bir polarogramın iki karakteristik özelliği vardır. Biri, akımın limit akımın yarısına eşit olduğu andaki potansiyel olan yarı dalga potansiyelidir ($E_{1/2}$). Her elektroetkin maddenin belirli koşullarda karakteristik yarı dalga potansiyeli vardır ve bu maddeler $E_{1/2}$ değerleriyle karakterize edilebilir. İkinci özellik, polarografik dalganın yüksekliği ya da limit akımın büyüklüğüdür. Genellikle limit akım, elektroetkin maddenin

konsantrasyonu ile orantılıdır.

6.3. Polarografide Akımlar

Polarografik analizler sırasında herhangi bir potansiyelde ölçülen akım; yük akımı ya da kondanser akım, migrasyon akımı, difüzyon akımı, adsorpsiyon akımı, kinetik akım ve katalitik akımları içerebilir.

6.3.1. Yük (Kondanser) Akım

Potasyum ya da klorür iyonlarının elektrolizlenmediği bir potansiyel aralığında, bir polarografik seldeki potasyumklorür gibi saf bir elektrolit çözeltisinden de bir akım geçtiği gözlenmiştir. Bu durum, tüm olası kirlilikler bulunmasa da görülür. Akım, uygulanan potansiyel ile doğrusal artar. Bu akım faradik değildir yani Faraday yasalarına uymaz ve yük ya da kondanser akım olarak bilinir. Polarografide çoğunlukla artık akım olarak belirtilir.

Yük akımı (i_c) aşağıdaki eşitlikle verilmiştir.

$$i_c = (k \cdot t^{-1/2}) m^{2/3} t^{1/6} \quad (6.1)$$

Burada k bir sabit, t damla ömrü (s), m damlanın akış

hızıdır (mg s^{-1}).

6.3.2. Migrasyon Akımı

Konveksiyon olmadığında yani çözelti karıştırılmadığı zaman, çözeltide elektrikçe indirgenebilen ya da yükseltgenebilen bir iyon, difüzyon ve migrasyon gibi iki proses yardımıyla DME'ye taşınabilir. Difüzyon elektrod yüzeyi ile çözeltideki iyonların konsantrasyonlarındaki farktan oluşur. Migrasyon, elektrod ile zıt yüklü iyonlar arasındaki elektriksel çekimden ileri gelir ve iyonların taşıma sayısına bağlıdır.

Migrasyon akımı, elektrod reaksiyonlarının incelenmesinde karmaşıklıklara neden olur. Çözeltiye bir destek elektrolitinin aşırı miktarda katılmasıyla giderilebilir. Destek elektroliti, akımı iletmeli fakat elektroetkin türler ile etkileşmemeli ve iyonları, deneysel potansiyel aralığında indirgenip yükseltgenmemelidir. Böylece, destek elektrolitinin iyonları iletkenliğe katkıda bulunur fakat akıma katılmaz. Polarografide destek elektroliti olarak genellikle KCl , KNO_3 , NaClO_4 , LiClO_4 gibi tuzlar kullanılır. Susuz ortamda çalışırken tetrametilamonyumbromür, tetrametilamonyumhidroksit gibi destek elektrolitlerinden yararlanılır.

6.3.3. Difüzyon Akımı

Polarografik analizler sırasında elde edilen limit akım, diğer engelleyici faktörler bulunmadığında migrasyon ve difüzyon akımlarının toplamına eşittir. Migrasyon akımı, destek elektrolitinin aşırısı katılarak elimine edilebilir. Böyle bir durumda akımın büyüklüğü sadece elektroetkin türlerin difüzyonuna bağlıdır. Destek elektrolitinin katılımı sadece migrasyon akımının etkisini gidermez, aynı zamanda çözeltideki IR düşmesini de en aza indirir.

Difüzyon limit akım yüksekliği (i_d) ile konsantrasyon arasındaki doğrusal ilişki, İlkoviç Eşitliği ile gösterilir.

Bu eşitlik aşağıdaki gibidir.

$$i_d = 607 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C \quad (6.2)$$

i_d : Difüzyon limit akımı (MA)

n : Elektrokimyasal reaksiyonda kullanılan elektron sayısı

D : İncelenen maddenin difüzyon katsayısı ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

m : Civanın akış hızı ($\text{mg} \cdot \text{s}^{-1}$)

t : Damla ömrü (s)

C : Konsantrasyon ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Bir ölçüm sırasında n , D , m , t sabit kalacağından İlkoviç eşitliği

$$i_d = K.C \quad (6.3)$$

şeklinde kısaltılabilir. Buradaki K orantı katsayısıdır.

6.3.4. Kinetik Akım

Bazı durumlarda normal difüzyon kontrollü bir eğri görünümünde fakat onun özelliklerini içermeyen polarogramlarla karşılaşılabilir. Böyle eğriler $t^{1/6}$ ile orantılı olmayan limit akımlar verir. Bu tür polarogramlar kinetik akımlar içerir. Elektrodun yakınındaki kimyasal reaksiyonun bir sonucu olarak elektroetkin türler oluştuğunda kinetik akım gözlenir. Böyle bir durumda reaksiyon kinetikleri polarografik dalganın şeklini belirler.

Kinetik akımlar, civanın kapilerden akış hızından bağımsızdır.

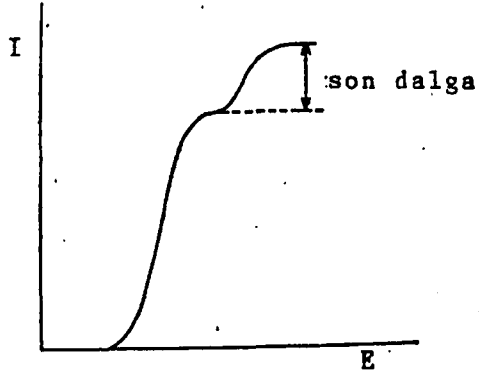
6.3.5. Katalitik Akım

Bazen bir maddeden eser miktarda katılmasına karşın yüksek bir polarografik dalga gözlenir. Yani, akımın

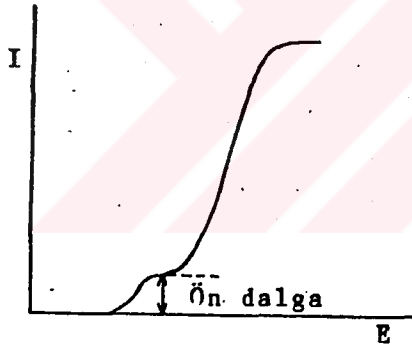
büyüklüğü normal bir elektron-transfer işleminden beklenenden daha fazladır. Böyle bir akım katalitik akım olarak bilinir ve bir maddenin indirgenmesi ya da yükseltgenmesi sırasında katalizör olarak etki eden bir maddenin varlığından ileri gelir. Gözlenen birçok katalitik akımın nedeni hidrojenin oluşumudur. Katalitik bir dalganın yüksekliği pH 'taki artış ile azalır. Katalitik dalgalar civa damlasının yüzey alanına bağlı olup verilen bir kapilerin damla ömründen bağımsızdır.

6.3.6. Adsorpsiyon Akımları

Büyük organik moleküllerle çalışırken bazı durumlarda polarografik akımın elektrodun yüzey alanı ile kontrol edildiği görülür. Bu durum birçok elektroetkin türün ya da elektrod reaksiyonlarından oluşan ürünlerin elektrod yüzeyinde adsorplanmasından kaynaklanır. Böylece normal indirgenme ya da yükseltgenme dalgasına ek olarak ayrı bir ön-dalga veya son-dalga gözlenir. Şekil 6.2 ve Şekil 6.3 de bu dalgalara örnek verilmiştir.



Şekil 6.2. Son Dalga



Şekil 6.3. Ön Dalga

Adsorpsiyon akımı (i_a), sadece dar bir aralıkta elektif maddenin artan konsantrasyonuyla artar. Konsantrasyon daha çok artınca, normal dalga büyümeye devam ederken, adsorpsiyon dalgasının yüksekliği sabit kalır. Bir adsorpsiyon dalgasının limit akımı, aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir.

$$i_a = 0,85 \cdot n \cdot F \cdot Z \cdot m^{2/3} \cdot t^{-1/3} \quad (6.4)$$

Burada Z elektrod yüzeyinin bir cm^2 sinde adsorplanan maddenin mol sayısıdır. Yukarıdaki eşitlikten görüldüğü gibi adsorpsiyon akımı $t^{-1/3}$ ile orantılıdır.

Bazı durumlarda, karmaşık reksiyonlar ve birden fazla adsorpsiyon prosesi nedeniyle çok sayıda adsorpsiyon dalgası gözlenir.

6.4. Polarografik Nitel ve Nicel Analiz

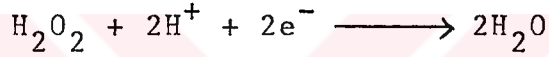
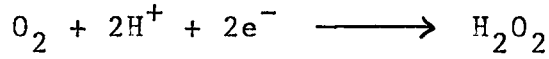
6.4.1. Polarografik Analize Hazırlık

İdeal bir polarografik dalgada akım-gerilim eğrisi S şeklinde olup yarı dalga potansiyeline göre simetriktir. Ancak polarografik dalga her zaman S şeklinde olmayıp limit akımın başlangıcında bir maksimum göstermektedir. Bunlar daima aynı yerde görülürler ve limit akımın tayininde güçlük çıkartırlar. Polarografik maksimumu gidermek için ortama ; metil kırmızısı, fuksin, jelatin, α -naftol gibi yüzey aktif maddeler katılır. Maksimum yokedicisi değişik konsantrasyonlarda ilave edilerek difüzyon akımı yüksekliğinin değişip değişmediği kontrol edilir.

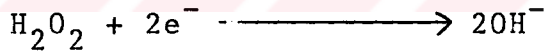
Tüm çözeltiler kapatılmadıkları sürece atmosferik

oksijene açıktırlar. Bu yüzden suda hazırlanan çözeltiler oda sıcaklığında yaklaşık $10^{-3}M$ çözünmüş oksijen içermektedir. Çözünmüş bu oksijen, civa damla elektrodunda kolayca indirgenir. Polarografik indirgenme iki basamakta olmaktadır.

Asidik çözeltide:



Alkali çözeltide:



şeklindedir. Bu dalgalar incelenen maddelerin çalışma aralığında bulunuyorsa polarografik olarak incelenecek maddeleri engeller. Bu yüzden çözeltinin oksijeninin giderilmesi gerekir. Bunun için çözeltiden bir inert gaz geçirilir ya da çözeltiye sodyumsülfite gibi bir indirgen ajan katılır. Pratikte en uygunu, çözeltiden on dakika kadar azot gazı geçirmektir.

6.4.2. Polarografik Nitel Analiz

Polarografik nitel analizin esası; her elektroetkin maddenin değişik destek elektrolitlerinde ve pH 'larda farklı yarı-dalga potansiyeline ($E_{1/2}$) sahip olmasına dayanır. Polarogram üzerinde herhangi bir nokta üzerindeki potansiyel, Nernst eşitliğine göre aşağıdaki gibi yazılır.

$$E = E_{1/2} - \frac{R.T}{\alpha n.F} \ln \frac{I}{I_d - I} \quad (6.5)$$

Bu eşitliğe göre yarı-dalga potansiyeli çözeltideki elektroetkin maddenin konsantrasyonundan bağımsızdır. Tersinir olaylarda $\alpha=1$ olduğu için yazılmasına gerek yoktur.

6.4.3. Polarografik Nicel Analiz

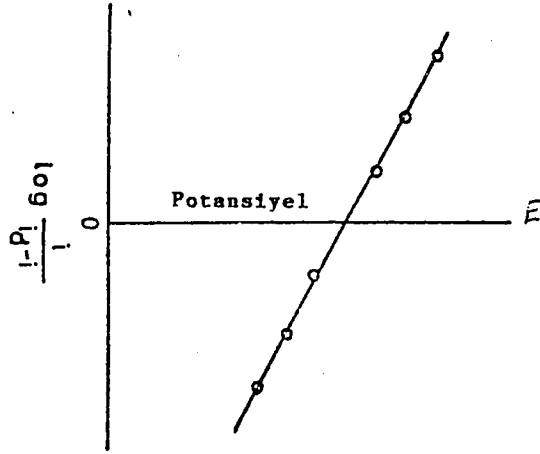
Polarografik olarak nicel analiz yapabilmek için bölüm 6.3.3'de verilen İlkoviç eşitliğinden yararlanılır. Bu eşitliğe göre difüzyon akımı, elektroetkin maddenin konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen bir doğru elde edilmelidir. Bu lineerliğin geçerliliği çok sayıda deneyle incelenmiştir. Her sistem için lineer değişim, konsantrasyonun belirli bir aralığı için

geçerlidir. Çok yüksek konsantrasyonlarda oluşan sapmalar; kompleksleşme, polimerleşme ya da kondensasyon reaksiyonları nedeniyledir. Çok düşük konsantrasyonlarda belirsizlik, artık akımın bağıl büyüklüğü nedeniyle artar. Doğrusallık sınırı, sadece deneysel olarak bulunabilir.

6.4.4. Polarografik Dalgaların Analizi

Akım-gerilim eğrisinin logaritmik analizi bir elektroetkin maddenin polarografik davranışı ile ilgili nicel bilgiler verir. Bu analiz genellikle sistemin tersinirliğini saptamak ve elektrod sürecinde gerekli olan elektron sayısını belirlemek için yapılır.

Analizin esası, bölüm 6.4.2'de verilen eşitliğe dayanır. Bu eşitlik, $y=mx+c$ şeklinde bir doğru denklemidir. İdeal koşullar altında, E değerlerine karşı $\log I/(I_d - I)$ değişimi bir doğrudur ve eğimi 30°C de $-\frac{0,060}{n}$ dir (Şekil 6.4).



Şekil 6.4. E 'ye Karşı $\log \frac{I}{(I_d - I)}$ Değişimi

6.5. ÖZEL POLAROGRAFİK TEKNİKLER

6.5.1. Genel Sınıflandırma

Klasik DC polarografisinin çalışma koşullarını iyileştirmek amacıyla yeni teknikler geliştirilmiştir. Bu teknikler hassas ve hızlı olup anorganik kimya, organik kimya, biyoloji, tıp, jeokimya ve eczacılıkta kullanılır.

Çeşitli voltametrik teknikler aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

A) Sabit uyarma sinyalleri gerektiren teknikler.

1- Kronopotansiyometri

2- Kronoamperometri

B) Büyük genlikli, değişebilen uyarma sinyalleri gerektiren teknikler.

1- Derivatif polarografi

2- Tast polarografi

3- Lineer-sweep voltametri

4- Siklik voltametri

5- Osilopolarografi

6- Puls polarografi

C) Küçük genlikli, uyarma sinyalleri gerektiren teknikler.

I- Birinci merteye teknikler.

1- Basamaklı polarografi

2- AC polarografi

3- Kare-dalga polarografi

4- Diferansiyel puls polarografi

II- İkinci merteye teknikler.

1- Yüksek harmonik AC polarografi

2- Faz duyar polarografi

3- Radyofrekans polarografi

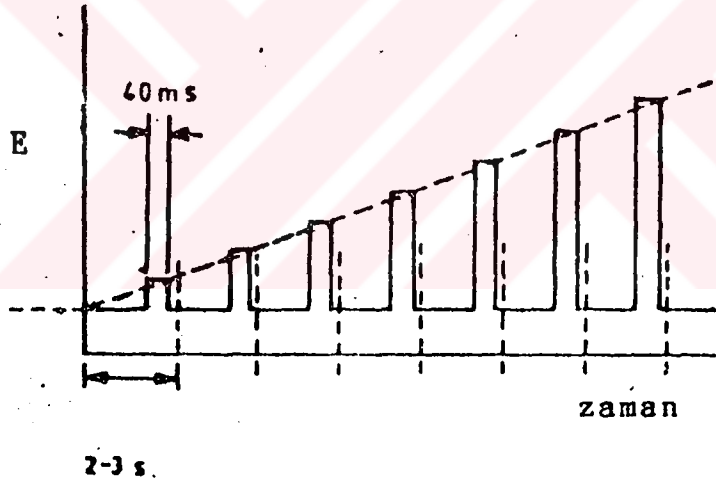
D) Stripping Teknikleri.

Bu çalışmada doğru akım (DC) polarografisi yanında diferansiyel puls (DP) polarografisi de kullanıldığından, bir sonraki bölümde DP polarografisi ayrıntılı olarak anlatılacaktır.

6.5.2. Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP)

Puls polarografide; bir civa damlasına kapilerden düşmeden yaklaşık 57 ms. önce, bir puls potansiyeli uygulanır. Kapasitif akım, pulsun ilk 40 ms'i sırasında hemen hemen sıfıra üstel olarak azalır ve son 17 ms. sırasında kalan Faradik akım ölçülür.

Puls polarografide kullanılan voltaj rampası Şekil 6.5 de şematik olarak gösterilmiştir.



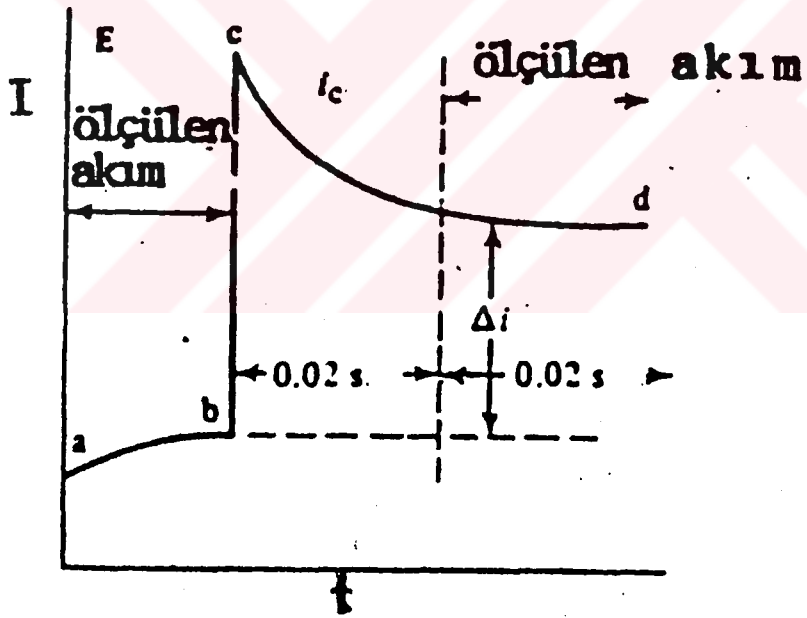
Şekil 6.5. Puls Polarografide DME 'ye Uygulanan Voltaj Rampası

Puls polarografisiyle alınan polarogram, klasik DC polarogramına benzer ve basamaklar içerir.

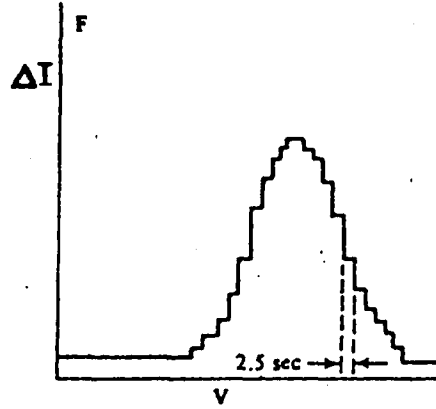
Diferansiyel puls polarografide, kullanılan voltaj rampası, damlanın son 57 ms'i sırasında uygulanan 5-100 mV genlikli bir potansiyel pulsun bindirildiği klasik bir

polarografik rampadır (Şekil 6.6).

Diferansiyel puls polarografide; akım, pulsun uygulanmasından 17 ms. önce ve pulsun uygulandığı son 17 ms. lik sürede (kapasitif akımın çok az olduğu) ölçülür. Polarogram, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak iki akım arasındaki farkın grafiğidir. Diferansiyel puls polarogramın şekli, klasik polarogramın birinci türevine benzer (Şekil 6.7).



Şekil 6.6. Diferansiyel Puls Polarografide DME'ye Uygulanan Voltaj Rampasının Şematik Gösterilişi.



Şekil 6.7. Bir Diferansiyel Puls Polarogramı.

Şekil 6.7 deki pikin yüksekliği, reversibl sistemler için konsantrasyonla orantılıdır.

$$i_p = \frac{n.F.A.D^{1/2}.c [\exp(nF\Delta E/2RT) - 1]}{\pi^{1/2} t^{1/2} [\exp(nF\Delta E/2RT) + 1]} \quad (6.6)$$

Burada ΔE , katodik bir puls için pozitif, anodik bir puls için negatif olarak dikkate alınır. Kantitatif analiz, kalibrasyon eğrisi ya da standart katma teknikleri kullanılarak yapılır. Pulsun genliği arttırıldıkça daha düşük konsantrasyonlar saptanabilir. Fakat bu durumda yanya-piklerin ayrılması zorlaşır. Polarogramda tek bir pik varsa ya da birden fazla pik birbirlerinden yeterince uzak ise maksimum hassasiyet elde edebilmek için potansiyel pulsu 50-100 mV olabilir.

Polarogramda birbirine yakın iki ya da daha fazla pik varsa, iyi sonuç alabilmek için puls genliği 5-10 mV kadar olmalıdır. DPP ile 10^{-8} M düzeyindeki maddeler saptanabilir.



7. DENEYSEL BÖLÜM

7.1. MADDELER VE ÇÖZÜCÜLER

Dopamin hidroklorür, borik asit, fosforik asit, asetik asit, sodyum hidroksit, amonyum molibdat, potasyum bikromat, potasyum klorür, metanol (Merck), permanganat üzerinden destillenmiş bidestile su, N₂ gazı (Boss).

7.2. ÇÖZELTİLER

Dopamin hidroklorür (C₈H₁₂ClNO₂): 1.0x10⁻³ M (stok çözelti).

Amonyummolibdat [(NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O] : 1.0x10⁻² M (suda)

Potasyumbikromat (K₂Cr₂O₇): 1.0x10⁻² M (suda)

KCl: 3.0 M

Britton Robinson Çözeltileri

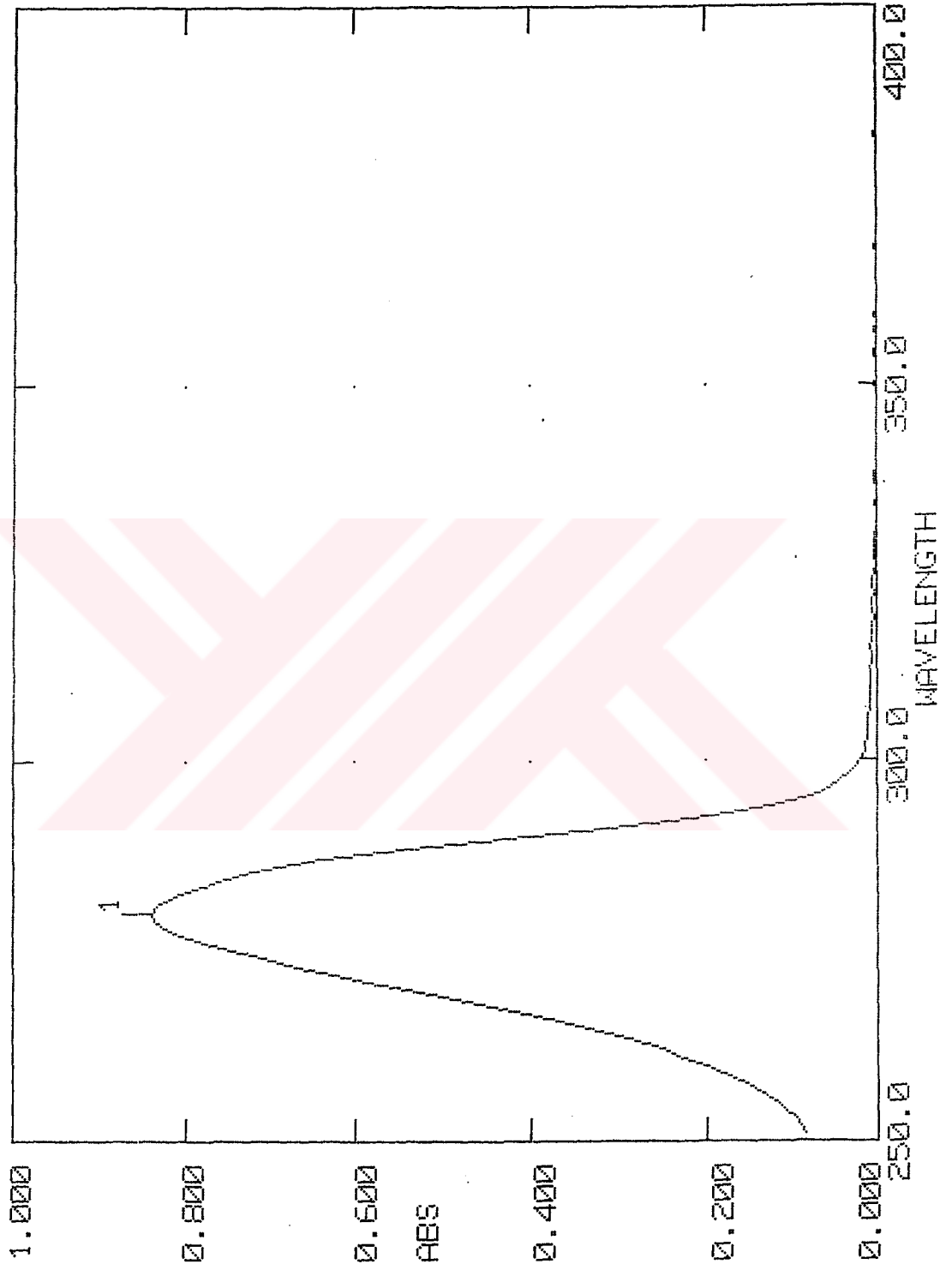
0.04 M H₃BO₃, 0.04 M H₃PO₄, 0.04 M CH₃COOH 1L. hazırlandı. Karışımdan 100 mL. alıp 0.2 N NaOH ile çalışılacak pH 'lara ayarlandı. Sonra bidestile su ile 200 mL. ye tamamlandı.

7.3. GEREÇLER

Polarograf (Metrohm Herisau E 506), Polarecord VA 526, pH metre (Metrohm Herisau Prazisions E 510), UV-Visible Spektrofotometre (Unicam UV2-100), yazıcı (Epson Fx-870), Defrost (Sanyo Medicoool), FTIR Spektrofotometre (Mattson 1000 Atı Unicam), analitik terazi (Mettler H72, 0.1 mg'a kadar hassas), bidestile su cihazı (NS 278.TS 8234), etüv (Heraeus), kuartz küvet, çeşitli cam malzemeler.

7.4. Spektrofotometrik Ölçümler

1.0×10^{-3} Molar dopamin hidroklorürün sudaki ve metanoldeki çözeltilerinin UV spektrumu alındı. Sulu çözeltisinin 279.6 nm. de, metanollü çözeltisinin 282.4 nm. de maksimum absorpsiyon gösterdiği izlendi. Şekil 7.1. de dopamin hidroklorürün 1.0×10^{-3} Molarlık sulu çözeltisinin UV spektrumu verilmiştir. Bu çözeltinin birer gün ara ile bir hafta boyunca alınan UV spektrumlarında herhangi bir değişme gözlenmedi. Böylece denemelere her gün taze stok çözeltiler ile başlamaya gerek olmadığı belirlendi.

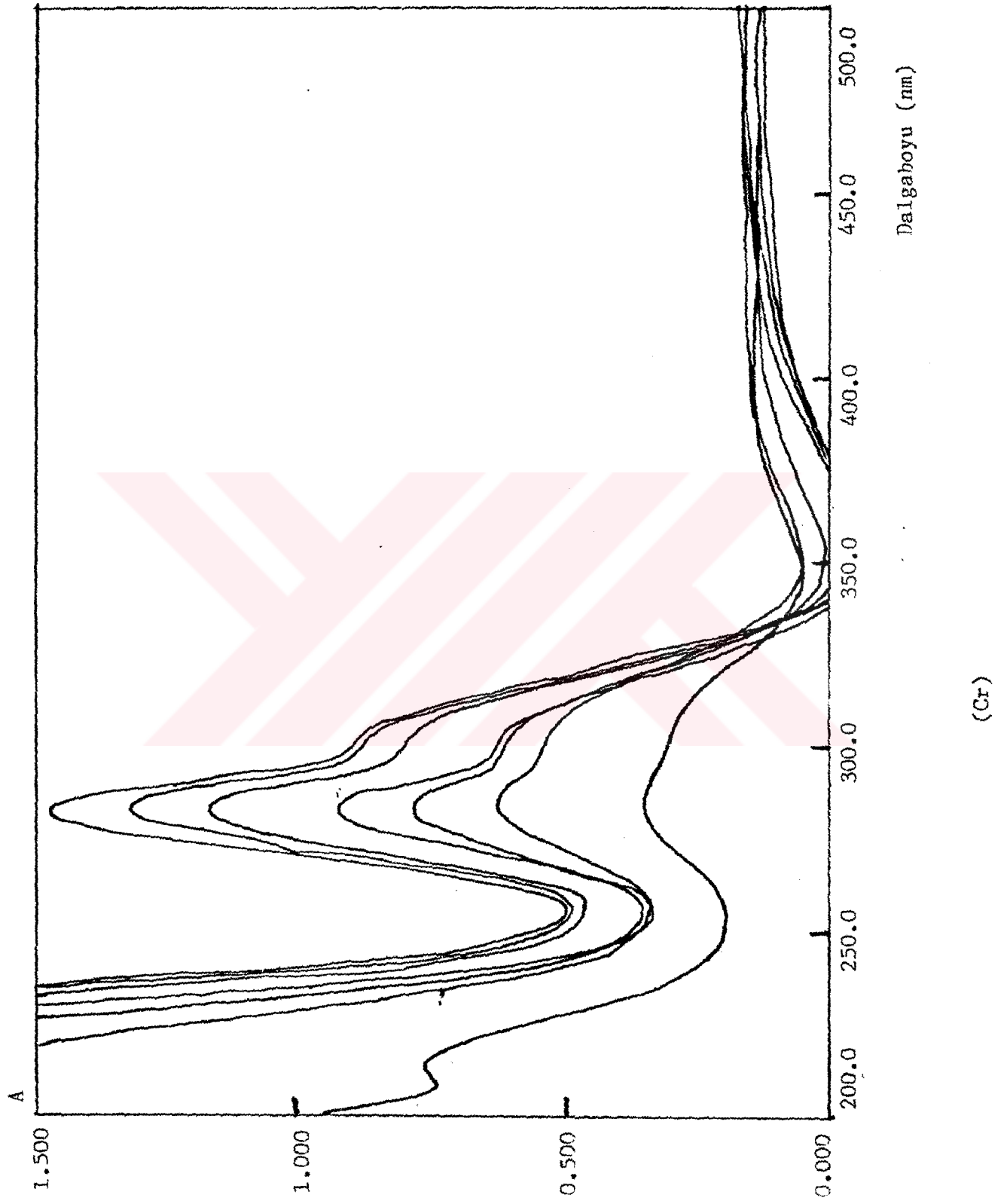


Şekil 7.1. Dopamin Hidroklorürün Sulu Çözeltisinin (1.0×10^{-3} M) UV Spektrumu.

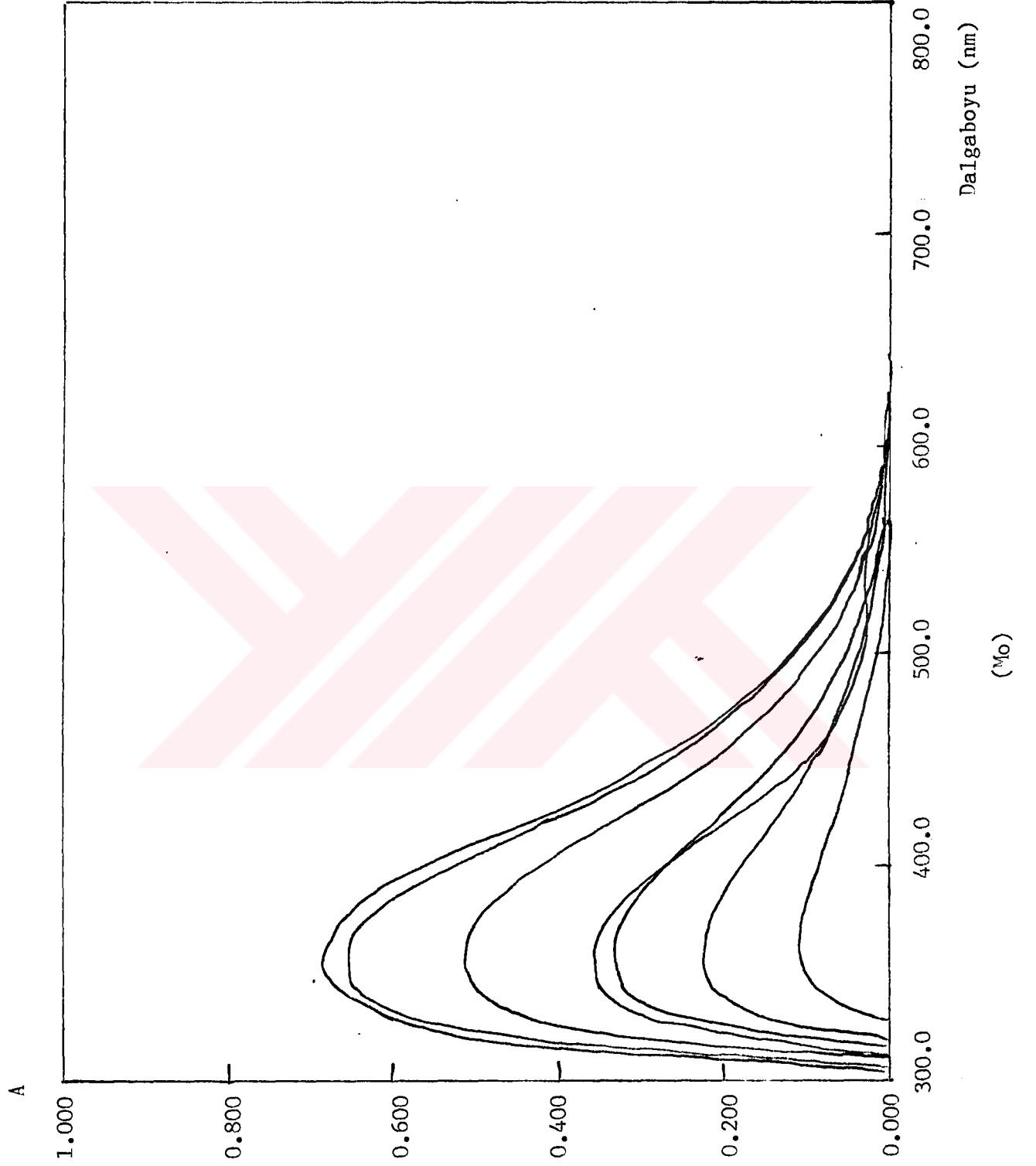
Dopamin hidroklorürün krom (6+) ve molibden (6+) gibi periyodik sistemin VI B grubu elementleri ile sulu ortamda kompleks oluşturup oluşturmayacağı spektrofotometrik olarak mol oranları yöntemi ile incelendi. Bu amaç M, metal (Cr^{6+} ve Mo^{6+}) konsantrasyonu 8.0×10^{-4} Molar değerinde sabit tutularak, L, ligand (dopamin hidroklorür) konsantrasyonu 8.0×10^{-4} - 2.4×10^{-3} Molar aralığında değişen çözeltiler hazırlandı (Tablo 7.1). Bu çözeltilerin absorpsiyon spektrumları alınarak, ligand konsantrasyonunun metal konsantrasyonuna oranının (C_L/C_M), absorbans değişimini nasıl etkilediği incelendi (Şekil 7.2 ve Şekil 7.3).

Tablo 7.1. Sabit Konsantrasyonlu ($8.0 \times 10^{-4} \text{M}$) Cr^{6+} ve Mo^{6+} ile Değişen Konsantrasyonlu Dopamin hidroklorür Çözeltileri Karışımının Absorbans Değerleri.

$C_L \times 10^3 (\text{M})$	C_L/C_M	$A(\text{Cr}^{6+})$	$A(\text{Mo}^{6+})$
0.8	1	0.351	0.108
1.6	2	0.627	0.225
2.4	3	0.783	0.339
3.2	4	0.923	0.438
4.0	5	1.168	0.523
4.8	6	1.319	0.658
5.6	7	1.404	0.695
6.4	8	1.400	0.819

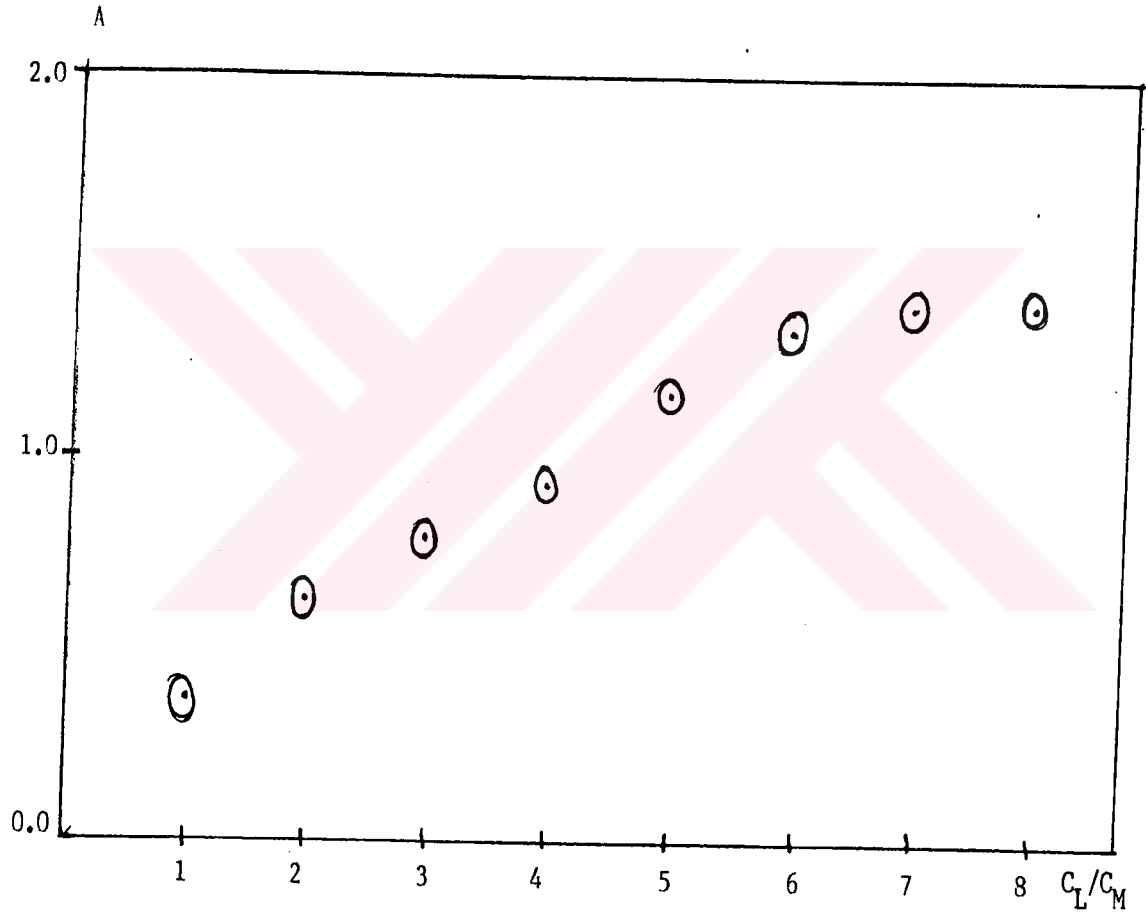


Şekil 7.2. Cr(6+) - Dopamin Hidroklorür Karışımlarının
Sulu Çözeltideki UV Spektrumları

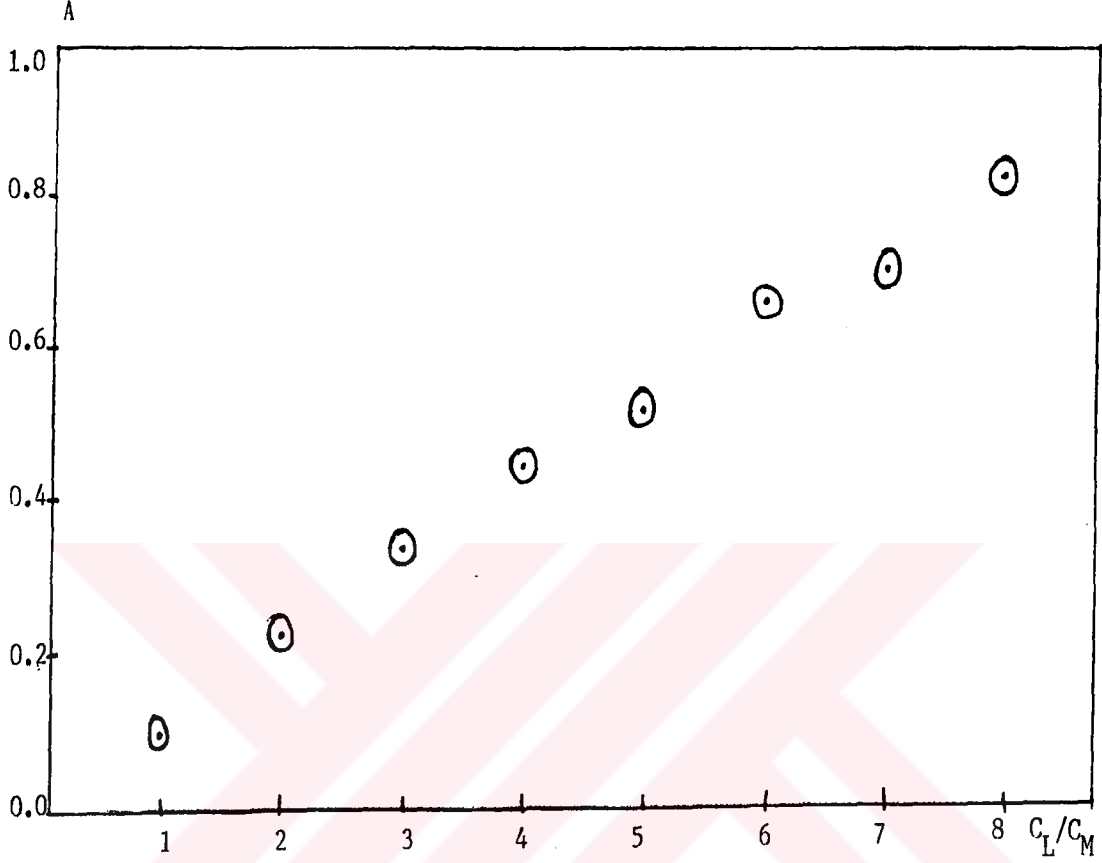


Şekil 7.3. Mo(6+) - Dopamin Hidroklorür Karışımlarının Sulu Çözeltideki UV Spektrumları.

Cr (6+) - dopamin hidroklorür karışımının 283.0 nm. de, Mo (6+) - dopamin hidroklorür karışımının 359.0 nm. de maksimum absorbands gösterdiği saptandı. Bu spektrumlardan yararlanılarak $A=f(C_L/C_M)$ grafikleri çizildi. Böylece kompleksin bileşimi mol oranları yöntemine göre belirlenmeye çalışıldı (Şekil 7.4 ve Şekil 7.5).

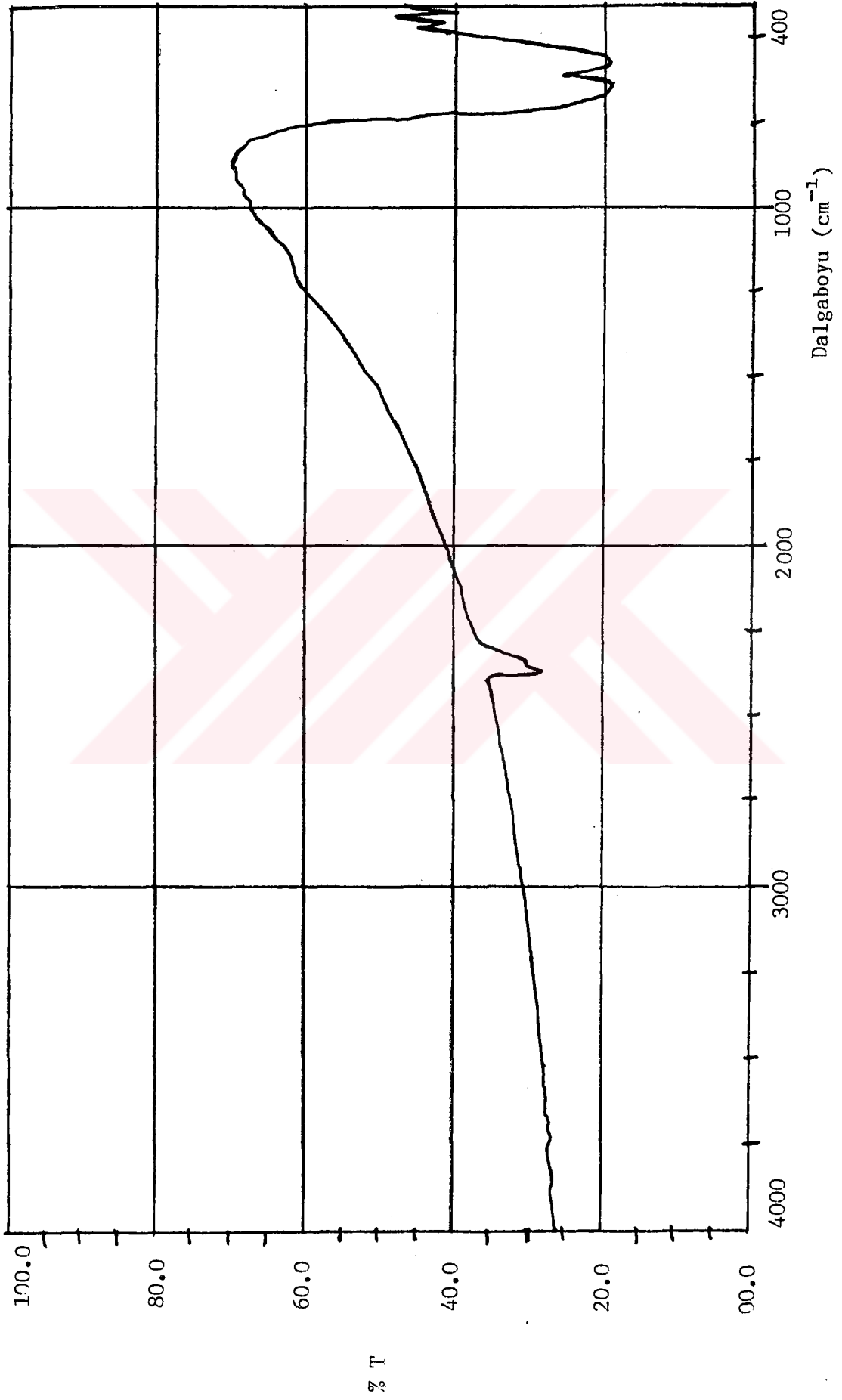


Şekil 7.4. Cr⁶⁺ İçeren Örnek İçin $A= f(C_L/C_M)$ Değişimi.

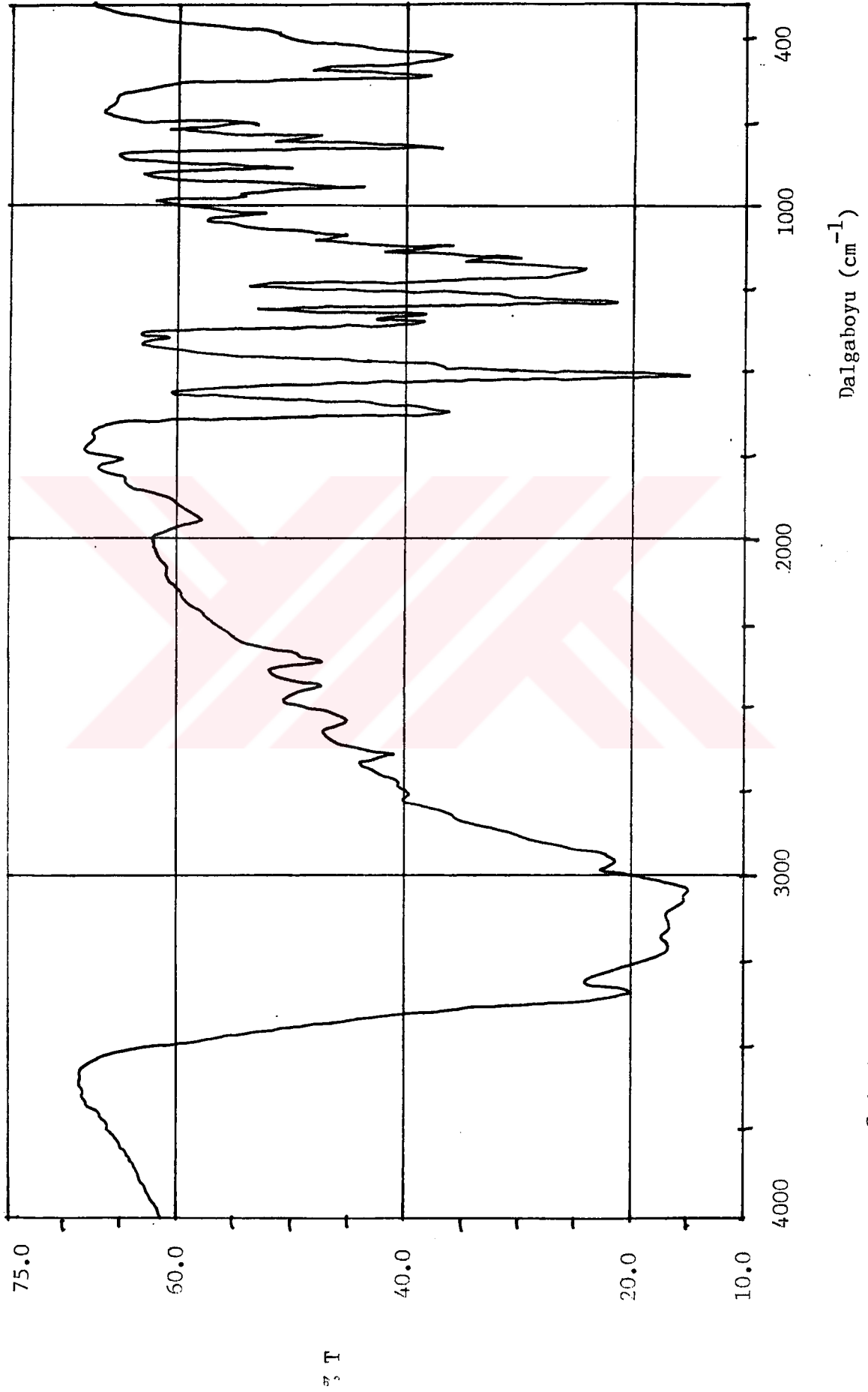


Şekil 7.5. Mo^{6+} İçeren Örnek İçin $A=f(C_L/c_M)$ Değişimi.

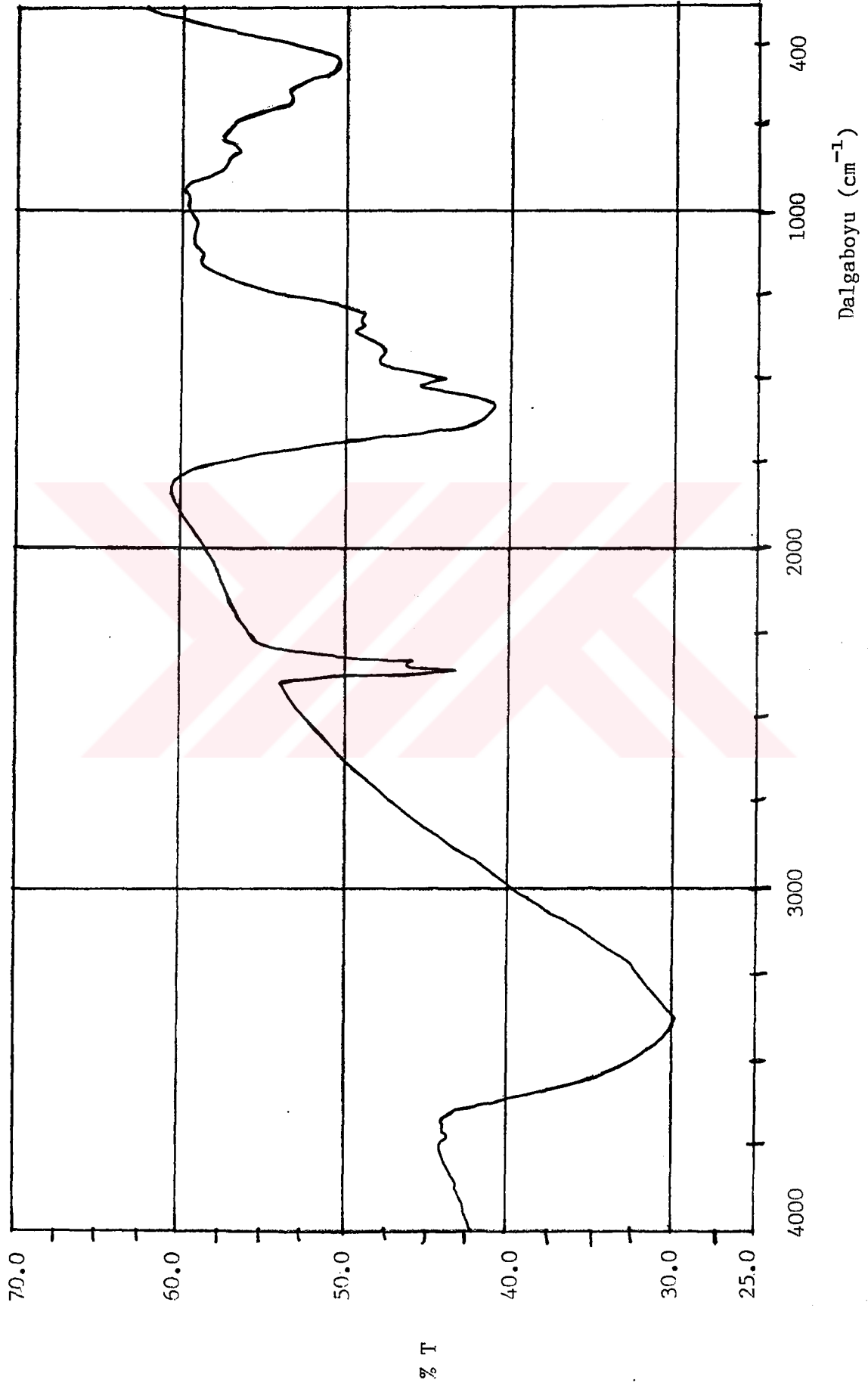
Dopamin hidroklorürün $Cr(6+)$ ile oluşturduğu füme renkli katı maddenin erime noktası saptanmak istendi. Fakat, erime noktası cihazının maksimum sıcaklığı olan $360^{\circ}C$ 'ye çıkıldığı halde maddenin erimediği gözlemlendi. Bu katının Cr_2O_3 (Şekil 7.6) ve dopamin hidroklorür (Şekil 7.7) den farklı olup olmadığını anlamak için FTIR spektrumu alındı (Şekil 7.8).



Şekil 7.6 Cr_2O_3 in FTIR Spektrumu



Şekil 7.7 Dopamin Hidroklorür'ün FTIR Spektrumu



Şekil 7.8 Krom (6+)-Dopamin hidroklorür Kompleksinin FTIR Spektrumu

7.5. Polarografik Ölçümler

Çalışmanın bu bölümünde, önce dopamin hidroklorürün polarografik indirgenmesi için en uygun pH ve çözücü araştırıldı. Bu amaçla dopamin hidroklorürün önce pH= 2.57-10.75 aralığında Britton Robinson (BR) tampon çözeltileri yanında diferansiyel puls (DP) polarogramları alındı. En uygun pH'ın 10.75 olduğu belirlendi. Dopamin hidroklorürün polarografik indirgenmesine ilişkin en uygun pik, maddenin hacimce 1:1 metanol içeren sulu çözeltisinde elde edildi.

Bu denemeler için polarografik koşullar aşağıda belirtilmiştir.

U : 0.0 V
başlangıç

ΔU : - 1.5 V

t : 0.8 s
damla

Damla Hızı : 2.0 mm/damla

Puls Genliği: 50.0 mV

Hassasiyet : 1.0×10^{-8} A/mm

Çalışma Elektrodu : Stasyoner Civa Damla Elektrod (SMDE)

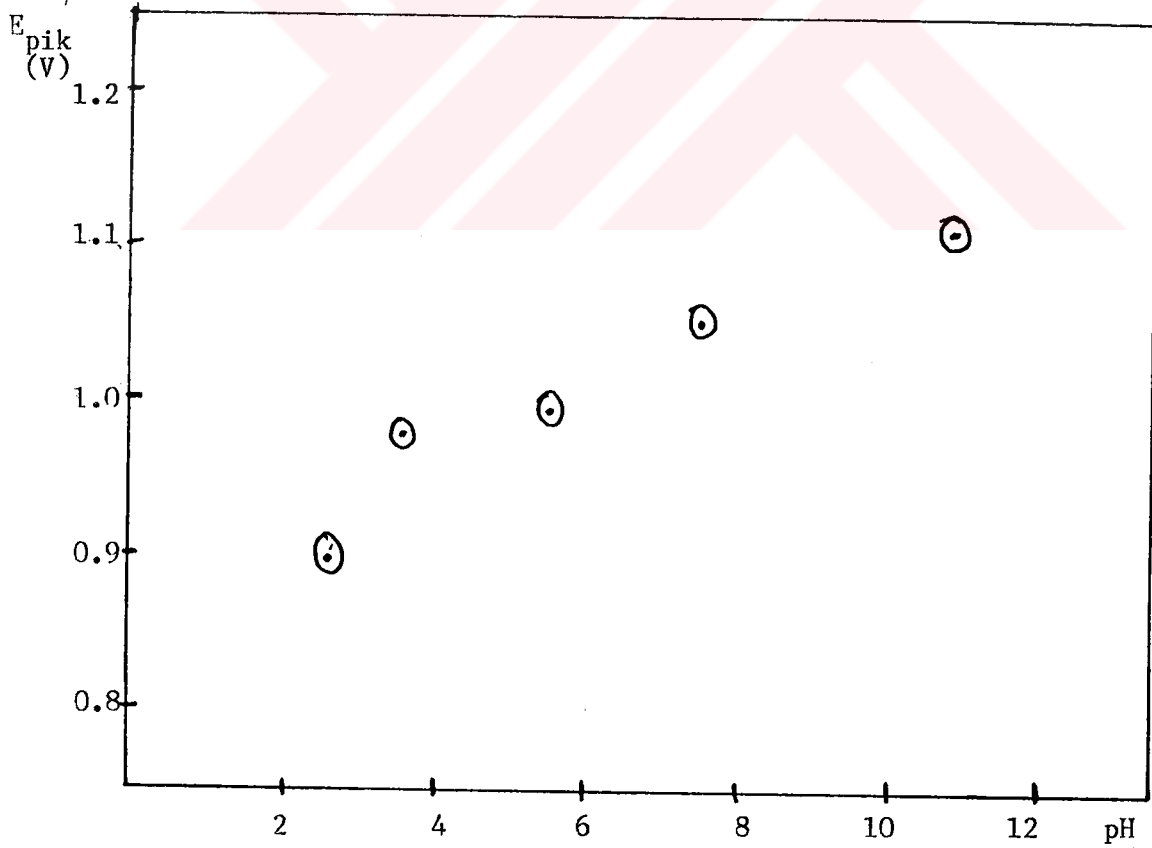
Referans Elektrod : Ag/AgCl, KCl (3M) Elektrod

Yardımcı Elektrod : Camsı Karbon Elektrod

Bu koşullarda farklı pH'larda çizilen DP polarogramlarının (dörder ölçüm) Epik değerlerinin pH ile değişimi Tablo 7.2 de ve Şekil 7.9 da verilmiştir.

Tablo 7.2. Dopamin Hidroklorürün Farklı pH' larda (BR Tampo-
nu ile) Alınan DP Polarogramlarına İlişkin Epik
Değerleri

pH	Epik (V)
2.57	- 0.90
3.57	- 0.98
5.63	- 0.99
7.47	- 1.05
10.75	- 1.11

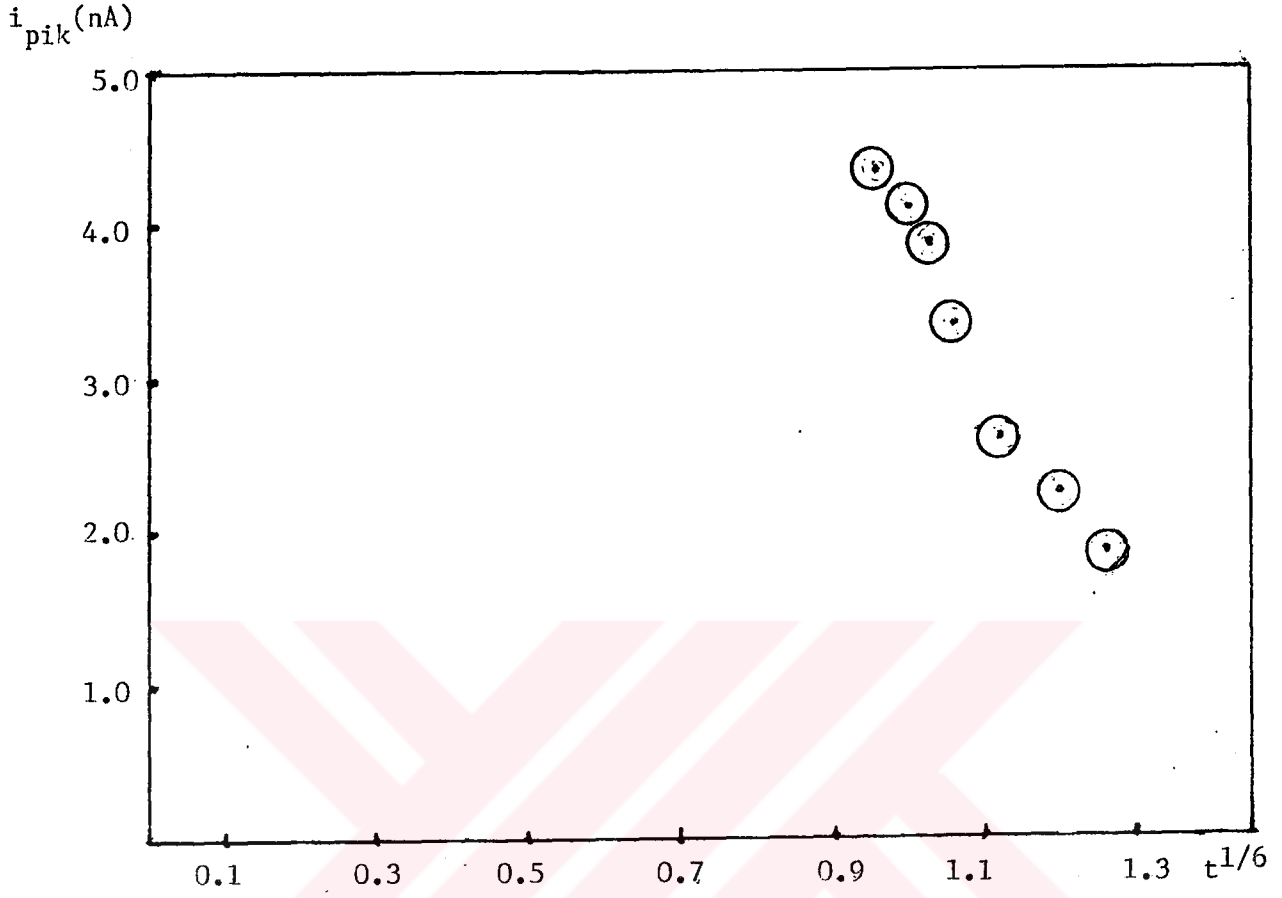


Şekil 7.9. Dopamin Hidroklorürün Polarografik İndirgenmesine
İlişkin $Epik = f(pH)$ Değişimi.

Dopamin hidroklorür örneklerinin metanol-su içeren, ortamda polarografik miktar tayininin mümkün olup olmadığı araştırıldı. Bunun için değişik konsantrasyonlu ($0.6-2.0 \times 10^{-4} M$) dopamin hidroklorür çözeltilerinin DP polarogramları alındı. Bu polarogramların i_{pik} değerleri, dopamin hidroklorür konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilemedi. Yani veriler İlkoviç Eşitliğine uymadı. Bu durumda maddenin indirgenmesinin difüzyon kontrollü olmadığı düşünüldü. Bilindiği gibi İlkoviç Eşitliği difüzyon kontrollü akımlar için geçerli olup, difüzyon akımı $t^{1/6}$ değeri ile orantılıdır. Burada t damla ömrüdür. Fakat $t^{1/6}$ değerleri ile pik akımı arasında çizilen eğrinin bir doğru olmadığı görüldü (Tablo 7.3, Şekil 7.10).

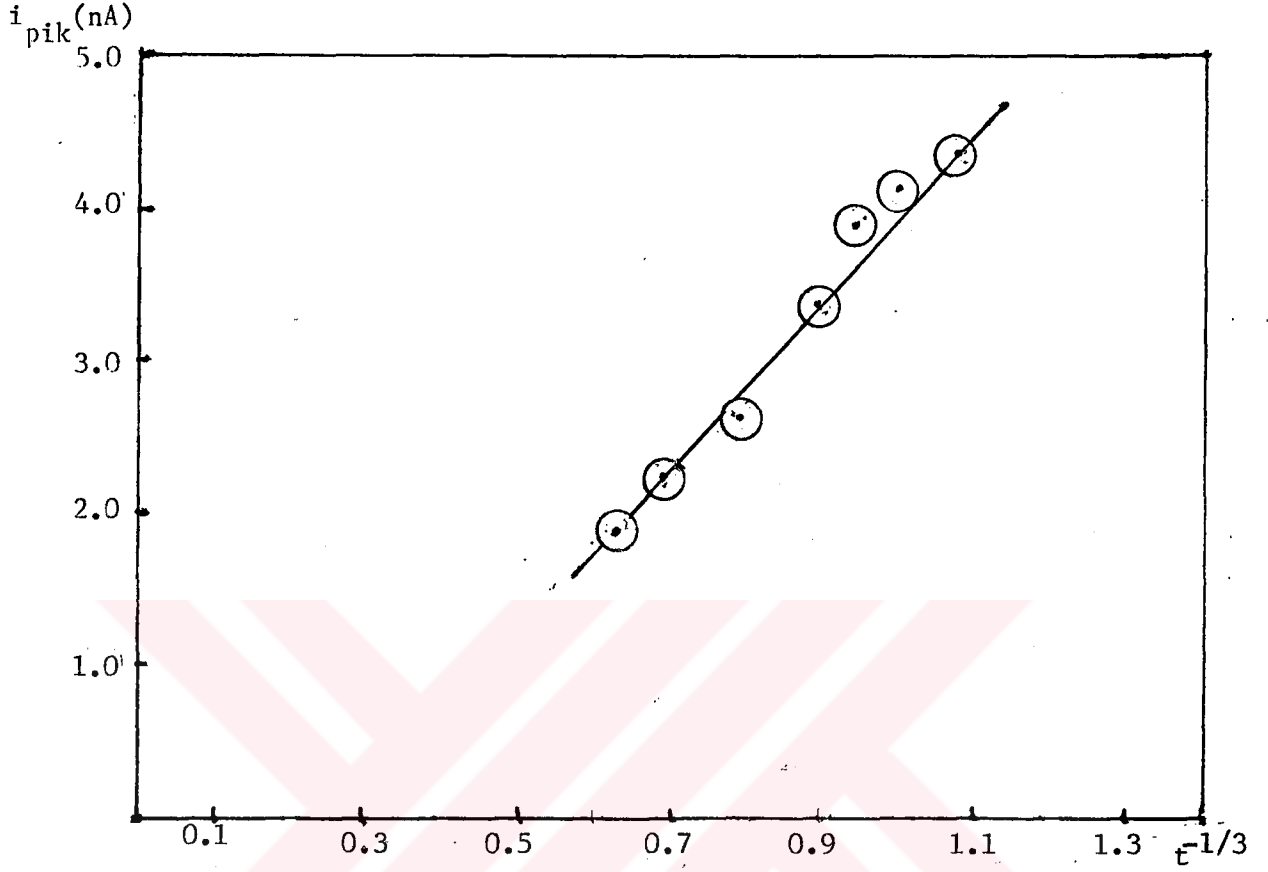
Tablo 7.3. $4.0 \times 10^{-4} M$ Dopamin hidroklorür Çözeltisinin (pH:10.75) Farklı Civa-Damla Ömürlerinde Alınan DP Polarogramlarına İlişkin i_{pik} Değerleri

t (s)	$t^{1/6}$	$t^{-1/3}$	i_{pik} (nA)
0.8	0.96	1.08	4.38
1.0	1.00	1.00	4.13
1.2	1.03	0.94	3.88
1.4	1.06	0.89	3.38
2.0	1.12	0.79	2.63
3.0	1.20	0.69	2.25
4.0	1.26	0.63	1.88



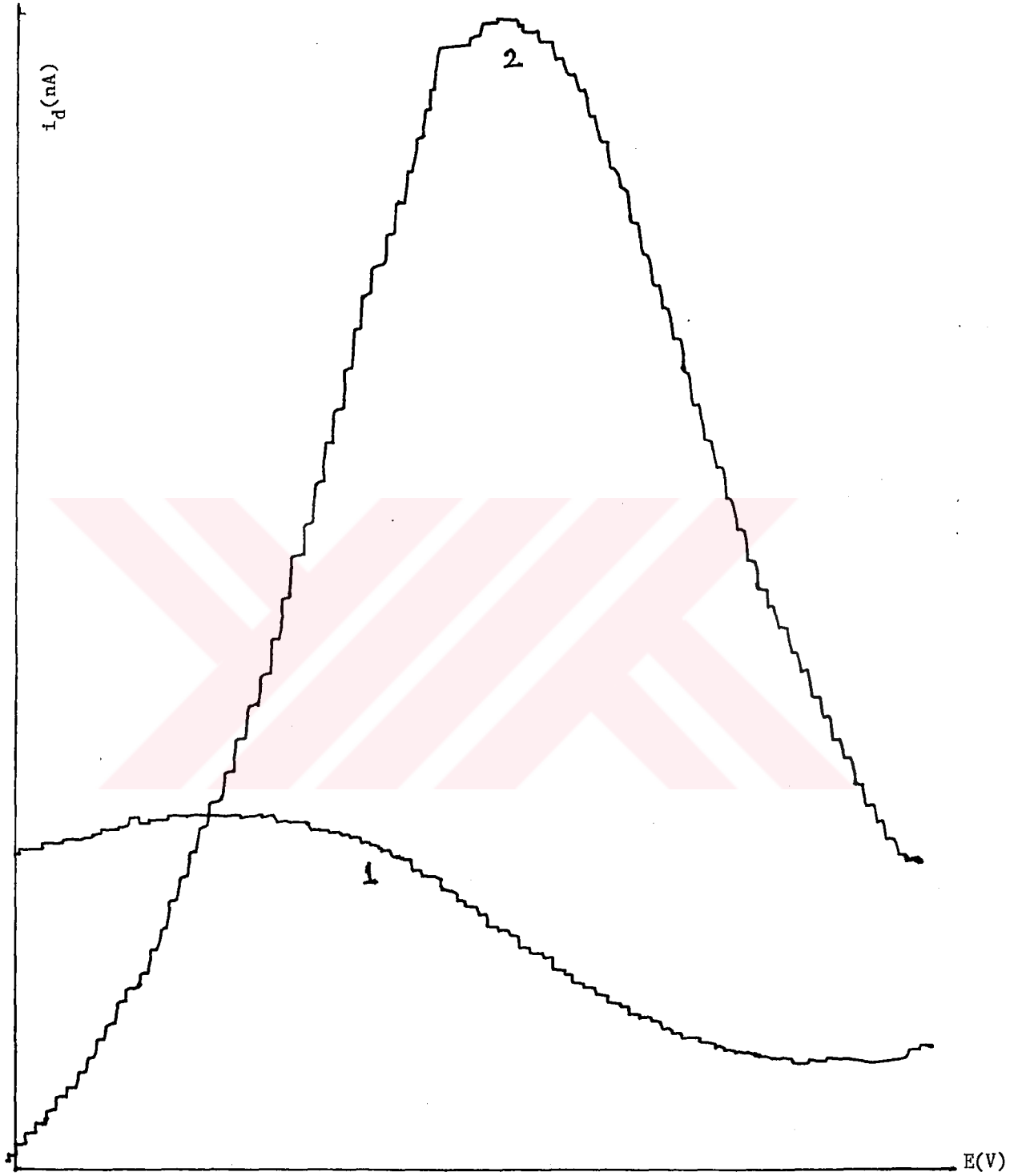
Şekil 7.10 Dopamin hidroklorürün İndirgenmesine İlişkin $i_{pik} = f(t^{1/6})$ Değişimi

Dopamin hidroklorürün bir organik bileşik olması ve bazı organik bileşiklerin adsorbsiyon kontrollü polarografik indirgenme dalgası vermelerinden yararlanarak bu akımın adsorpsiyon akımı olup olmadığı araştırıldı. Adsorpsiyon akımları $t^{-1/3}$ ile orantılıdır. Elde edilen polarogramlardan $i_{pik} = f(t^{-1/3})$ değişimi çizildiğinde bir doğru elde edildi (Şekil 7.11).



Şekil 7.11. Dopamin hidroklorürün İndirgenmesine İlişkin $i_{pik} = f(t^{-1/3})$ Değişimi

Dopamin hidroklorürün belirlenen koşullarda doğru akım (DC) polarogramı alındı (Şekil 7.12). Bu polarogram yardımıyla S eğrisinin yükselen kısmındaki noktaların E ve i değerleri belirlenerek $\log(i/i_d - i) = f(E)$ eğrisi çizildi (Tablo 7.4, Şekil 7.13). Bu eğrinin eğiminden dopamin hidroklorürün indirgenmesine ilişkin elektron sayısı 1 olarak saptandı.

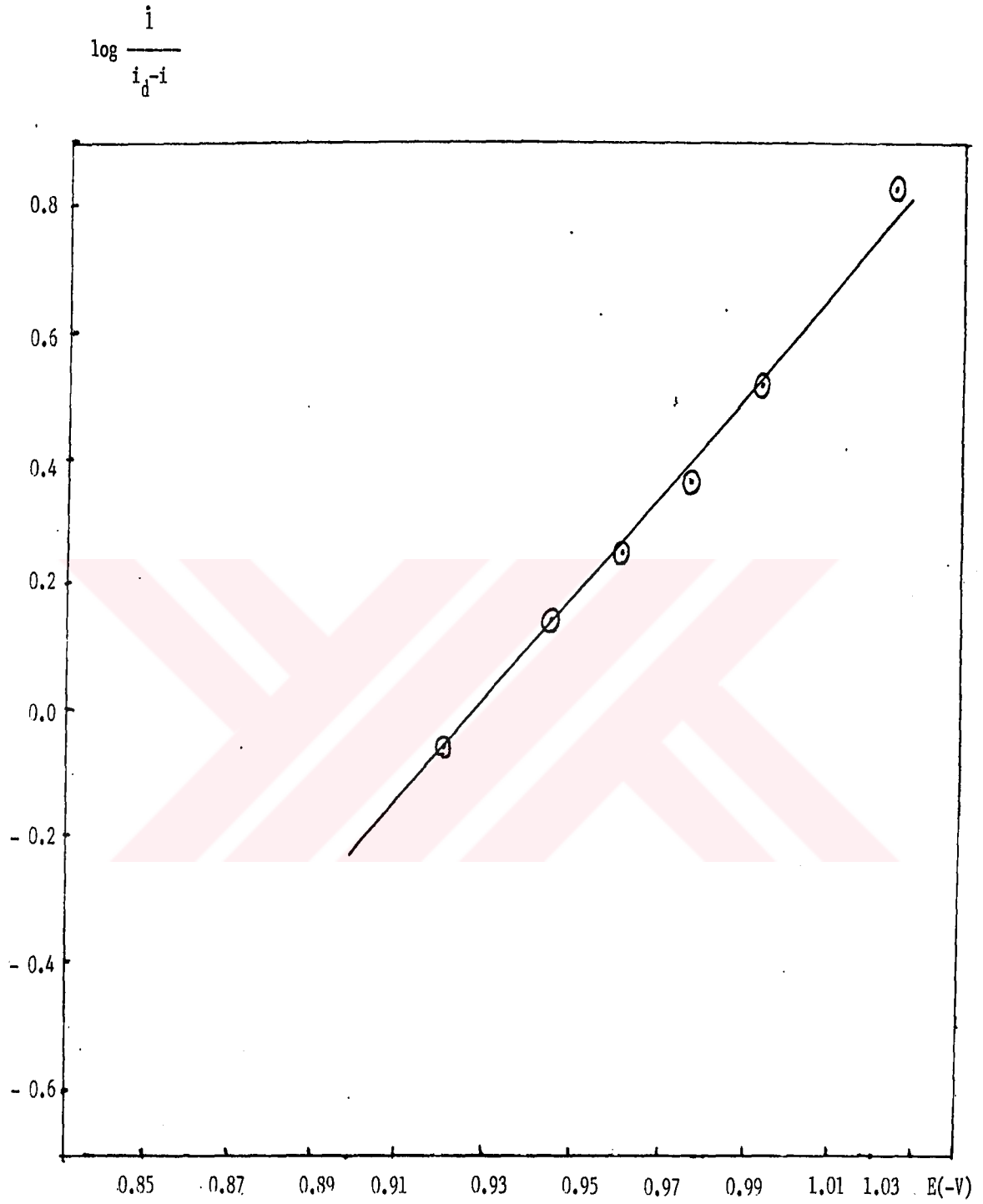


Şekil 7.12 10^{-3} M Dopamin hidroklorürün pH:10.75
lık BR Tamponunda Alınan 1) DC, 2) DP
Polarogramı. $U_{\text{başlangıç}} = -0.6$ V,
 $\Delta U = -1.0$ V, Hassasiyet= 1.0×10^{-9} A/mm

Tablo 7.4. 10^{-3} M Dopamin hidroklorürün pH=10.75 lik BR Tamponunda Alınan DC Polarogramından Elde Edilen E ve $\log(i/i_{d-i})$ Değerleri.

E(V)	i(nA)	i_{d-i}	i/i_{d-i}	$\log(i/i_{d-i})$
- 0.920	20.0	23.0	0.870	- 0.060
- 0.944	25.0	18.0	1.389	0.143
- 0.960	27.5	15.5	1.775	0.249
- 0.976	30.0	13.0	2.308	0.363
- 0.992	33.0	10.0	3.300	0.518
- 1.024	37.5	5.5	6.818	0.834

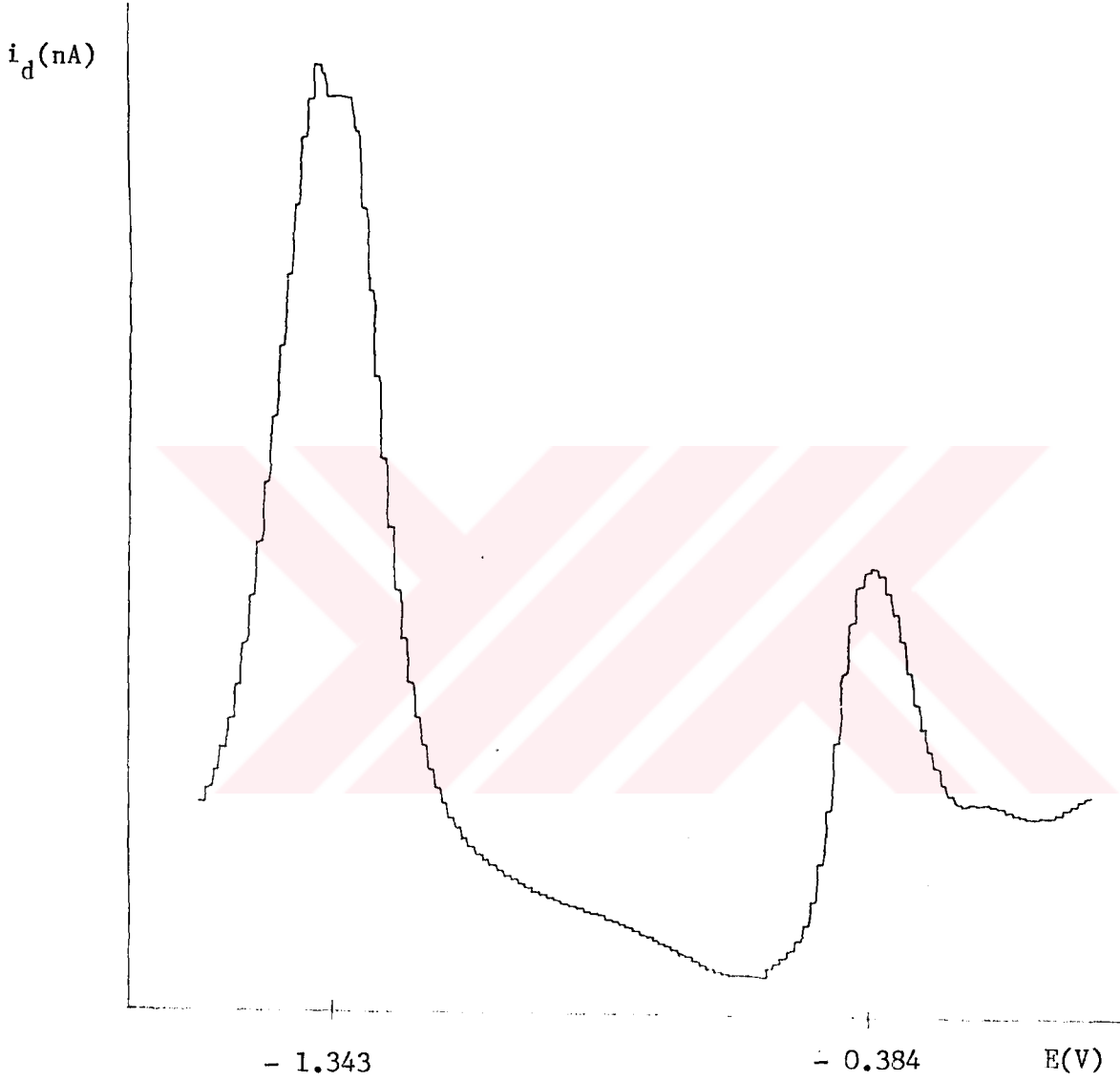
Dopamin hidroklorürün Cr (6+) ve Mo (6+) iyonları ile kompleks bileşik oluşturup oluşturamayacağı incelendi. El-Hendawy ve arkadaşlarının (1988), önerdiği şekilde 1.3 mmol dopamin hidroklorür 5 mL. suda çözöldü. 0.66 mmol amonyummolibdat 10 mL. suda çözölerek, bu iki çözelti karıştırıldı. Turuncu renkli bir çökelti oluştu. Çökelti süzölerek etanol ve dietileterle yıkanarak kurutuldu. Kompleks olduğu varsayılan bu çökeltinin ligand sayısını ve stabilite sabitini saptamak için polarografik ölçömler yapıldı. Bu amaçla Tablo 7.1 de verildiği gibi farklı C_L/C_M oranlarındaki molibden (6+)- dopamin hidroklorür karışımlarının polarogramları alındı. Polarogramlarda molibden (6+) ya ilişkin Epik değeri (-0.024 v) değışmediği gözlendi. Benzer deneyler krom (6+) çözeltisi ile tekrarlandığında, krom (6+)



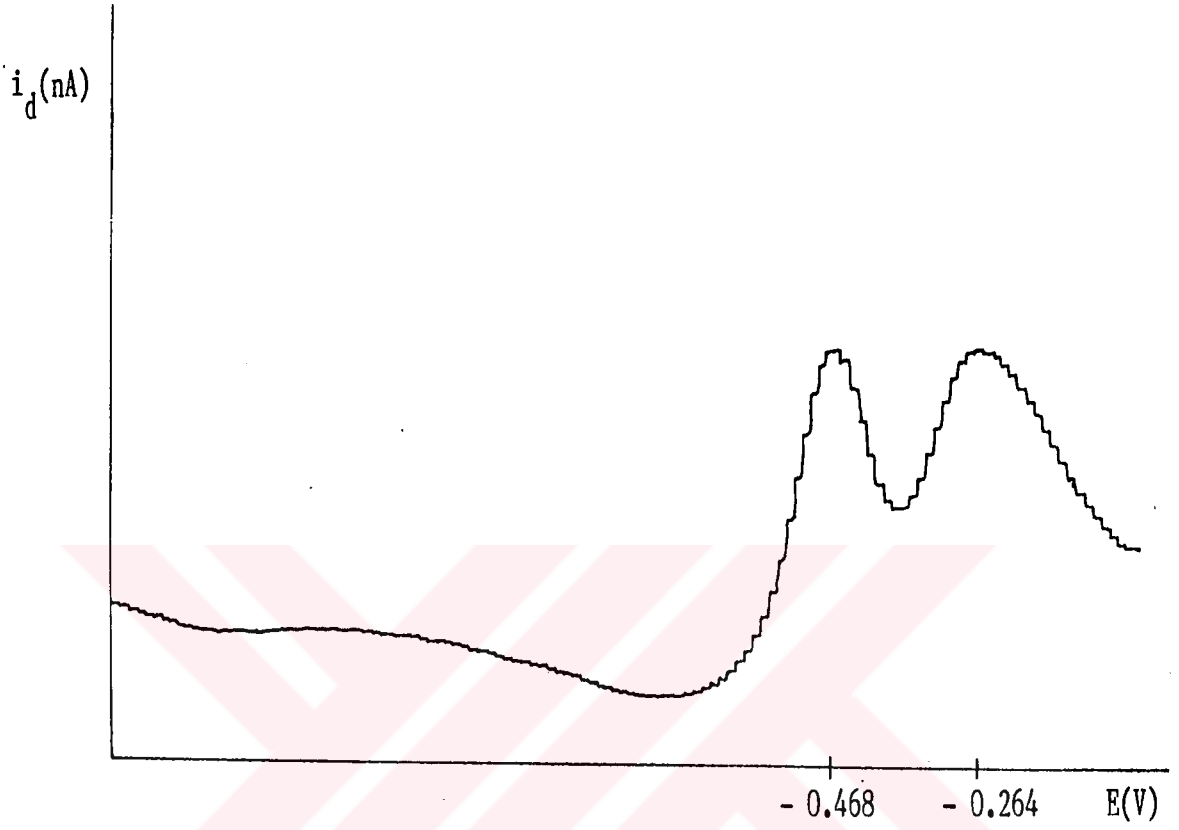
Şekil 7.13 Dopamin hidroklorürün DC Polarogramından
Elde Edilen $\log(i/i_d - i) = f(E)$ Değişimi.

ya ilişkin pik potansiyelinin (-0,384 V) (Şekil 7.14) daha negatif değere kaydığı ve belirli C_L/C_M oranından sonra

değişmediği saptandı (Şekil 7.15).



Şekil 7.14 8.0×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ Çözeltisinin DP Polarogramı. $U_{\text{başlangıç}} = 0.0V$, $U = -1.5V$
Hassasiyet= 2.5×10^{-8}

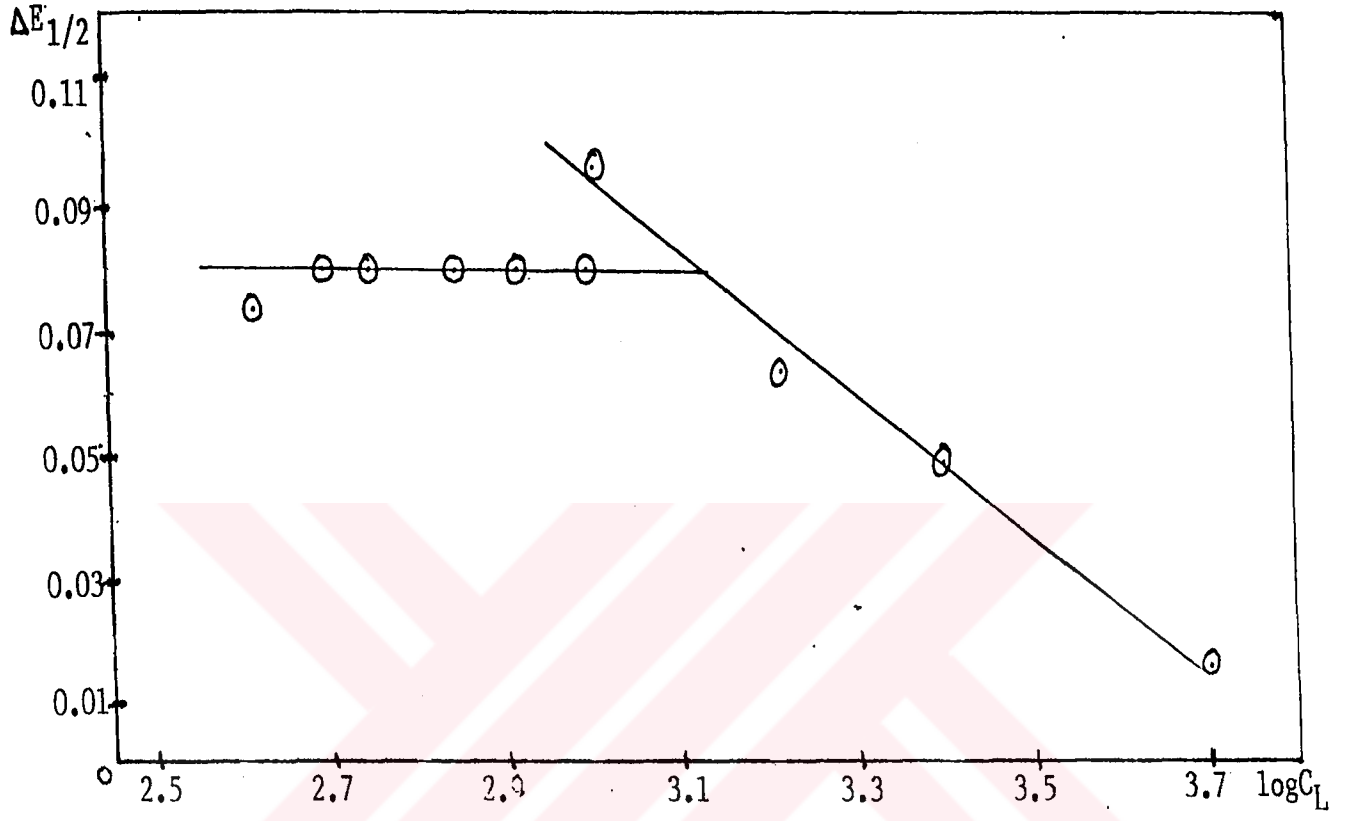


Şekil 7.15. C_L/C_M Oranı 2:1 Olan Dopamin hidroklorür
- Cr^{6+} Çözeltisinin DP Polarogramı.

Bu polarogramlardan elde edilen ΔE_{epik} değerlerinin dopamin hidroklorür konsantrasyonunun logaritması ile değişimi Tablo 7.5 ve Şekil 7.16 da verilmiştir.

Tablo 7.5. Sabit Konsantrasyonlu (8.0×10^{-4}) Cr^{6+} ile Değişen
Konsantrasyonlu Dopamin hidroklorür Çözeltileri
Karışımının Epik Değerleri.

$C_L \times 10^3$ (M)	$\log C_L$	C_L/C_M	E_{pik} (V)	ΔE_{pik}
0.2	- 3.70	0.25	- 0.400	- 0.016
0.4	- 3.40	0.50	- 0.432	- 0.049
0.6	- 3.22	0.75	- 0.448	- 0.064
0.8	- 3.10	1.00	- 0.480	- 0.096
1.0	- 3.00	1.25	- 0.464	- 0.080
1.2	- 2.92	1.50	- 0.464	- 0.080
1.4	- 2.85	1.75	- 0.464	- 0.080
1.8	- 2.75	2.25	- 0.464	- 0.080
2.0	- 2.70	2.50	- 0.464	- 0.080
2.4	- 2.62	3.00	- 0.460	- 0.076



Şekil 7.16. Cr^{6+} nın Farklı Konsantrasyonlu Dopamin hidroklorür Çözeltilerine İlişkin $\Delta E_{1/2} = f(\log C)$ Değişimi.

8. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

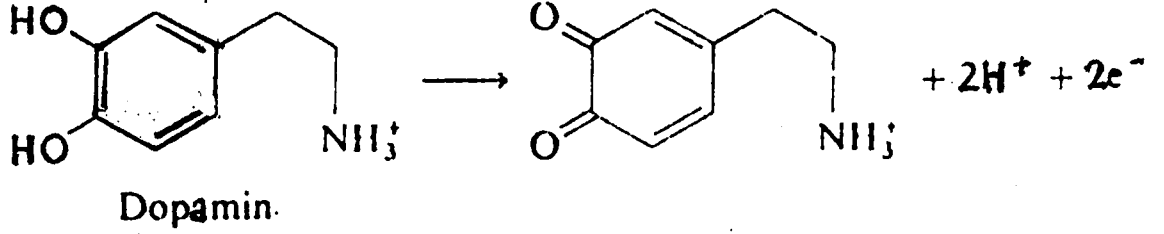
Deneyssel bölümde açıklandığı gibi dopamin hidroklorürün krom (6+) ve molibden (6+) iyonları ile kompleks bileşikler oluşturup oluşturmadığı spektrofotometrik ve polarografik olarak saptanmaya çalışıldı. Mol oranları yöntemine uygun olarak çizilen Şekil 7.4 ve Şekil 7.5 karşılaştırıldığında molibden (6+) iyonunun dopamin hidroklorür ile bir kompleks oluşturmadığı, artan absorbands değerlerinin, karışımın renk şiddetinden kaynaklandığı görüldü. El-Hendawy ve arkadaşları (1988), benzer şekilde hazırlanan molibden (6+)-dopamin hidroklorür karışımının, $[\text{MoO}_2(\text{Hdpm})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ yapısında bir kompleks olduğunu ileri sürerek bu maddenin IR spektrumlarını vermiştir. Oysa bilindiği gibi MoO_4^- iyonu bazı durumlarda oda sıcaklığında $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formülüne sahip sarı kristaller, sıcak çözeltide ise $[\text{MoO}_{4/2}\text{O}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ tipinde bileşikler oluşturur (Cotton and Wilkinson, 1980). Benzer çalışma krom (6+) iyonu ile tekrarlandığında Şekil 7.4 den görüldüğü gibi dopamin hidroklorür konsantrasyonunun krom (6+) konsantrasyonuna oranı 6 olan bir kompleks oluşturmaktadır. Çünkü C_L/C_M değeri 6 ve 6 'dan büyük olduğunda absorbands değişmemektedir. Zaten krom (6+) iyonu molibden (6+) dan farklı olarak polianyon vermez. Krom (6+) ile dopamin hidroklorür arasında bir kompleks olduğu Şekil 7.8 de verilen FTIR spektrumundan da görülmektedir.

Dopamin hidroklorürün FTIR spektrumunda, 3350 cm^{-1} ve 3230 cm^{-1} de görülen kuvvetli absorpsiyon bandları O-H ve N-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 3700 cm^{-1} - 3500 cm^{-1} deki serbest hidroksil grupları ile 3500 cm^{-1} - 3300 cm^{-1} deki serbest aminden ileri gelen absorpsiyon bandları hidrojen bağları nedeniyle daha düşük frekanslara kaymıştır. Aromatik C-H gerilme bandları 3100 cm^{-1} - 3000 cm^{-1} de, alifatik C-H gerilme bandları 3000 cm^{-1} - 2900 cm^{-1} de yer almaktadır. NH_3^+ grubunun N-H eğilme titreşimleri 1610 cm^{-1} de orta şiddette bir absorpsiyon gösterir. 1,2,4-trisüstitüe benzen halkasının düzlemdışı C-H eğilme titreşimleri 876 cm^{-1} ve 812 cm^{-1} de keskin bandlar verir.

Krom (6+)-dopamin hidroklorür kompleksinde 3300 cm^{-1} de aromatik aminden ileri gelen N-H gerilme bandı yok olmuştur. Bu durum aromatik amindeki azota bağlı hidrojenlerden birinin yerine metal atomunun bağlanmış olabileceğini gösterir. Dopamin hidroklorürün FTIR spektrumunda 1450 cm^{-1} - 1640 cm^{-1} arasında aromatik halkaya ait asimetric C=C gerilme bandları komplekste de yerini korumaktadır. Cr-O bağına ilişkin 370 cm^{-1} - 420 cm^{-1} aralığındaki band (Phillips, 1964) kompleksin spektrumunda da kaybolmamıştır. 2300 cm^{-1} dolayındaki pikin havadaki karbondioksitten ileri geldiği bilindiğinden dikkate alınmamıştır.

Dopamin hidroklorürün polarografik incelenmesi, yapısındaki -OH gruplarının iki elektronlu yükseltgenmesi

ile aşağıdaki denkleme uygun olarak gerçekleşmektedir.



Bu çalışmada, büyük moleküllü organik maddelerin civa damla elektrodu üzerindeki adsorpsiyon özelliklerinden yararlanılarak dopaminin indirgenmesine ilişkin adsorpsiyon dalgası incelenmiştir.

Adsorpsiyon akımı (i_a) aşağıdaki eşitlikte verilmiştir (Aycan, 1994).

$$i_a = 0.85 \text{ nFZ m}^{2/3} t^{-1/3} \quad (8.1)$$

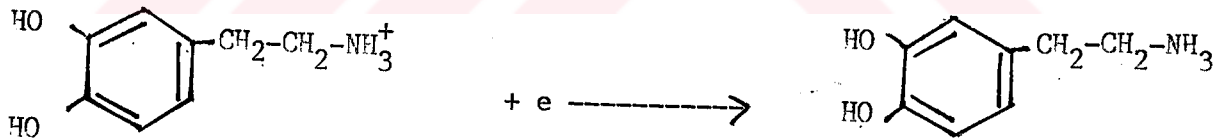
Bu eşitlikte Z, elektrod yüzeyinin bir cm^2 sinde adsorblanan maddenin mol sayısıdır. Eşitlikten görüldüğü gibi adsorpsiyon akımı, damla ömrünün $-1/3$ üncü kuvveti ile doğru orantılıdır. Bu özellik dopamin için doğrulanmıştır (Şekil 7.11).

Adsorpsiyon olayları genellikle tersinmez olup dopaminin indirgenmesine ilişkin adsorpsiyon dalgasından elde edilen veriler yardımıyla çizilen $\log(i/i_d - i) = f(E)$ değişimi (Şekil 7.13) doğrusaldır. Bu doğrunun eğiminin

tersi, $0.05916/n$ (25°C için) değerine eşit olduğundan reaksiyonda kullanılan elektron sayısı (n) 0.6 olarak bulundu. n değeri, reaksiyon tersinmez olduğu için birden küçüktür. Böylece reaksiyonun yüzde altmış oranında tersinir olduğunu söyleyebiliriz.

Adsorpsiyon akımları dikkate alındığında, indirgen ya da yükseltgen şekillerin adsorblanmasına göre, son dalga ya da ön dalga denilen adsorpsiyon dalgaları ile birlikte iki dalga görülür. İncelenen madde önce adsorblanır sonra indirgenirse polarografik olarak tek dalga gözlenir (Meites, 1965).

Bu bilgilere göre dopamin hidroklorür önce civa damla elektrodunda adsorplanır. Asidik ortamda



Bazik ortamda



indirgeme reaksiyonlarının gerçekleştiği tahmin edilmektedir.

Dopamin hidroklorürün Cr (6+) ve Mo (6+) iyonları ile kompleks oluşturup oluşturmayacağı polarografik olarak, Lingane yöntemi ile incelendi. Tablo 7.5 deki verilerle çizilen $\Delta E_{1/2} = f(\log c)$ değişiminden (Şekil 7.16) dopamin hidroklorürün Cr (6+) ile oluşturduğu kompleksin ligand sayısı ve stabilite sabiti hesaplandı. Bunun için denklemi

$$\Delta E_{1/2} = - \frac{0,06}{n} [\log K + p \log C_L]$$

olan doğrunun eğiminden ligand sayısı (p), 6 bulundu. Aynı denklemden krom (6+)-dopamin hidroklorür kompleksinin stabilite sabiti $K=7.1 \times 10^{22}$ olarak hesaplandı.

Bu bilgilere göre elde edilen kompleksin formülü $[CrO_2(Hdpm)_2]$ olmalıdır. Dopamin iki dişli ligand görevi yaptığından toplam ligand sayısı altı olacaktır.

KAYNAKLAR

- ABBOTT, W.M.; STRANGE, P.G., 1985, "Partial Purification of Dopamine D₂ Receptors Using Lectin Affinity Columns", Biosci. Rep, 5(4), 303-308, Ref. C.A., 1985, 103, 48314c.
- AKIYAMA, A.; KATO, T.; ISHII, K.; YASUDA, E., 1985, "In Vitro Measurement of Dopamine Concentration with Carbon Fiber Electrode", Anal. Chem., 57, 1518-1522.
- APAK, R., 1994, Koordinasyon Kimyasına Giriş, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- ARMSTRONG, J. M.; FOX, K.; KRUK, Z. L.; MILLAR, J., 1981, "Quantitative Ionophoresis of Catecholamines Using Multibarrel Carbon Fiber Microelectrodes", J. Neurosci. Methods, 4(4), 385-406, Ref. C.A. 1982, 96, II6054 g.
- AYCAN, Ş.; 1994, Polarografik ve Voltametrik Teknikler, Yıldız Teknik Üniversitesi Yayını, İstanbul.
- BAUER, H. H., CHRISTIAN, G. D., ORELLY, J. E., 1978, Instrumental Analysis, Allyn and Bacon Inc., U.S.A.
- BAUR, J.E.; KRISTENSEN, E. W.; MAY, L. J.; WIEDEMANN, D. J.; WIGHTMAN, R. M., 1988, "Fast-Scan Voltammetry of Biogenic Amines", Anal. Chem., 60, 1268-1272.
- BEKAROĞLU, Ö., 1972, Koordinasyon Kimyası, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.

BHATTACHARYA, P. K.; EMANUEL, N. A.; KULKARNI, N. D., 1986, "Ternary Complexes of Substituted Catechols and Catecholamines", Proc.- Indian Acad. Sci., Chem. Sci., 97(5-6), 529-534, Ref. C. A., 1987, 106, 221165s.

BORGIAS, B. A.; BARCLAY, S. J.; RAYMOND, K. N., 1986, "Structural Chemistry of Gallium (III). Crystal Structures of Tripotassium tris (catecholato) gallate. 1.5 hydrate and tris (benzohydroxamato) Gallium Monohydrate Ethanolate", J. Coord. Chem., 15 (2), 109-123, Ref. C. A., 1987, 106, 77583 g.

BOWLING, R. J.; PACKARD, R.T.; MCCREEY, R. L.; 1989, "Activation of Highly Ordered Pyrolytic Graphite for Heterogeneous Electron Transfer: Relationship Between Electrochemical Performance and Carbon Microstructure", J. Am. Chem. Soc., 111(4), 1217-1223. Ref. C. A. 1989, 110, 84129z.

BRAININA, Kh. Z., 1974, Stripping Voltammetry in Chemical Analysis, John Wiley and Sons Inc., Jerusalem.

BRAUN, R. D., 1987, Introduction to Instrumental Analysis, Mc. Graw-Hill Book Company, USA.

BUDAVARÍ, S., 1989, The Merck Index, Merck and Co. Inc., Rahway, N. J., U.S.A.

BURLAMACCHI, L.; LAS, A.; MONDUZZI, M.; SABA, G., 1983,

"NMR, EPR and INDO Studies on the Complexes of Dopamine with Copper (2+), Manganese (2+) and Iron (3+) in Aqueous Solution", J. Mag. Reson., 55(1), 39-50, Ref. C. A., 1983, 99, 204937 q.

CAPELLA, P.; GHASEMZADEH, B.; MITCHEL, K.; ADAMS, R. N., 1990, "Nafion-coated Carbon Fiber Electrodes for Neurochemical Studies in Brain Tissue", Electroanalysis, 2(3), 175-182, Ref. C. A., 1991, 114: 221490 j.

CHRISTIAN, G. D., O'REILLY, J. E., 1978, Instrumental Analysis, Allyn and Bacon Inc., U.S.A.

CONNOR, M. P.; SANCHEZ, J., 1989, "Silicone-graese-based Immobilization Method for the Preparation of Enzyme-electrodes", Analyst, 114(11), 1427-1429, Ref. C. A., 1990, 112, 3716 e.

COTTON, F. A.; WILKINSON, G., 1980, Anorganische Chemie, John Wiley and Sons Inc., Nürnberg, 863-865.

COURY, L. A.; HUBER, E. W.; BIRCH, E. M.; HEINEMAN, W. R., 1989, "Polymer-modified, Carbon Fiber Microelectrodes as Catechol Sensors", J. Electrochem. Soc., 136(4), 1044-1049, Ref. C. A., 1989, 110, 201423 d.

DANIELE, P. G.; AMICO, P.; ZERBINATI, O.; OSTACOLI, G., 1986, "Ternary Copper (II) Amino Acid Complexes with some Catecholic Compounds in Aqueous Solution",

Ann. Chim., 76(11-12), 393-404, Ref. C. A., 1987, 106, 126824 x.

DAVIS, P. T.; GEHRKE, C. W.; GEHRKE, C.W.Jr.; CUNNIGHAM, T.D., KUO, K.C.; GERHARDT, K.O., 1979, "High-Performance Liquid Chromatographic Analysis of Biogenic Amines in Biological Materials as α -phatalaldehyde Derivatives" Journal of Chromatography, 162, 293-310.

DEPUTY, A.; WU, H.P., MC CREERY, R.L., 1990, "Spatially Resolved Spectroelectrochemical Examination of the Oxidation of Dopamine by Chlorpromazine Cation Dical", J. Phys. Chem., 94(9), 3620-3624, Ref. C.A. 1990, 112, 187752 t.

DE SAINT, B.G.; LAMBOEUF, Y.; FRITSCH, P., 1987, "Determination of Catecholamines in Biological Tissues by Liquid Chromatography with Coulometric Detection", J. Chromatogr., 415(2), 388-392, Ref. C.A., 1987, 106, 207819 b.

DESCOMBES, A.A.; HAERDI, W.; 1989, "Selective Preconcentration on a Metal Loaded Sicila Precolum and on-line HPLC Separation of Catechol Derivatives in a Complex Medium. Application to the Analysis of Catecholamines in Urine", Chromatographia, 28(9-10), 459-464, Ref. C.A., 1990, 112, 94771 h.

DESH PANDE, M.V.; HALL E.A.H., 1990, "An Electrochemically Grown Polymer as an im Mobilization Matrix for Whole Cells: Application in an Amperometric Dopamine Sensor", Bioelectron, 5(6), 431-448, Ref. C.A., 1991, 115, 109596 t.

DÖKMECİ, I, 1992, Farmakoloji, Nobel Tıp Kitabevleri, İstanbul.

EL-HENDAWY, A.M.; GRIFFITH, W.P.; PUMPHREY, C.A., 1988, "Complexes of Osmium, Uranium, Molybdenum and Tungsten With the Catechol Amines Adrenaline, Noradrenaline Dopamine, Dopa and Isoproterenol", J. Chem. Soc. Dalton Trans., (7), 1817-1821.

FİNAR, I.L., 1975, Organic Chemistry, Volum: 2, V. Edt., Longman, London.

FLOREY, K., 1982, Analytical Propiles of Drug Substances Volum: 11, Academic Press, NewYork.

FOGG, A.G.; SUMMAN, A.M.; ARCINIEGA, M.A.F., 1985, "Flow Ingection Amperometric Determination of Ascorbic Acid and Dopamine at a Sessile Mercury Drop Electrode Without Deoxygenation", Analyst, 110, 341-343.

FOWLES, J.R.; FAIRBROTHER, A.; BAECHER-STEPPAN, L.; KERKVLİET, N., 1994, "Immunologic and Endocrine Effects of the Flameretardant Pentabromodiphenyl Ether (DE-71)

in C57BL/6J Mice", Toxicology, 86(1-2), 49-61, Ref. C.A., 1994, 120, 263331 n.

FUJITA, Y.; MORI, J.; KITANO, S.; KAMADA, Y., 1984, "Application of Xanthene Derivatives for Analytical Chemistry. Part XXX VI. Color Reaction Between Polyamines and o-hydroxyhydroquinonephthalein-copper (II) Complex", Bunseki Kagaku, 33(3), E 103-E 106, Ref. C.A., 1984, 100, 202829 w.

FUXE, K.; ANDERSSON, K.; HUERFSTRAND, A.; AGNATI, L.F., 1986, "Increases in Dopamine Utilization in Certain Limbic Dopamine Terminal Populations After a Short Period of Intermittent Exposure of Male Rats to Cigaret Smoke", J. Neural Transm., 67(1-2), 15-29, Ref. C.A., 1987, 106, 45603 x.

GAO, Z.; ZI, M.; CHEN, B., 1994, "Permeability Controllable Overoxidised Polypyrrole Film Modified Glassy Carbon Electrodes", Analytica Chimica Acta, 286, 213-218.

GEISSLER, M., 1981, Polarographische Analyse, Verlag Chemie, Basel.

GERHARDT, G.A.; DWOSKIN, L.P.; ZAHNISER, N.R., 1989, "Outflow and Overflow of Picogram Levels of Endogenous Dopamine and DOPAC From Rat Striatal Slices: Improved

Methodology for Studies of Stimulus-Evoked Release and Metabolism", J. Neurosci. Methods, 26(3), 217-227, Ref. C.A., 1989, 110, 88779 j.

GONON, F.G.; NAVARRA, F.; BUDA, M.J., 1984, "In vivo Monitoring of Dopamine Release in the Rat Brain with Differential Normal Pulse Voltammetry", Anal. Chem., 56, 573-575.

GRACHEK, V.I.; NAUMOVA, S.F.; SHELEMOVA, I.U., 1987, "Synthesis and Study of New Boron Complexes", Ser. Khim. Navuk, (1), 116-118, Ref. C.A., 1987, 106, 206657k

GÜLEN, E., ÇELİK, B., 1995, Altın-Civa Pasta Elektrodu ile Uygulamalar, Bitirme Tezi, YTÜ, Fen-Ed. Fakültesi, İstanbul.

GÜNDÜZ, T., 1988, Instrümental Analiz, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara.

GÜRKAN, T.; ÖZDEMİR, O., 1988, "Simultaneous Determination of TNP-Derivatized Dopamine, Noradrenaline and 5-Hydroxytryptamine in Rat Brain Tissue by High Performance Liquid Chromatography", Scientia Pharmaceutica, 56, 97-103.

HAFIZI, S.; KRUK, Z.L.; STAMFORD, J.A., 1990, "Fast Cyclic Voltammetry: Improved Sensitivity to Dopamine with Extended Oxidation Scan Limits", J. Neurosc. Met-

hods, 33(1), 41-49, Ref. C.A., 1991, 114, 115159 y.

HARPER, A.H., 1976, Fizyolojik Kimyaya Bakış (Çevirenler: N.K. Menteş, G. Menteş), Ege Üniversitesi Yayınları İzmir.

HARRIS, D.C., 1991, Quantitative Chemical Analysis W.H. Freeman and Company, New York.

HEYROVSKY, J., KUTA, J., 1966, Principles of Polarography, Academic Press Inc., Czechoslovakia.

HIGASHIDATE- S.; IMAI, K., 1993, "Method and Apparatus for Determination of Catecholamine", Jpn Kokai Tokkyo Koho, Jp 05, 232, 026, Ref. C.A., 1994, 120, 123883u.

INCZEDY, J., 1976, Analytical Applications of Complex Equilibria, John Willeyand Sons Inc., London.

JARAMILLO, A.; MARINO, A.; TOTU, A.B., 1993, "Surfactant-Modified Graphite Surfaces in Biological Analysis: Ionic Strength and Ion Charge Effects", Anal. Chem., 65, 3441-3446.

JIANXUN, Z.; ERKANG, W., 1992, "Amperometric Detection of Catecholamines with Liquid Chromatography at a Novelty Constructed Prussian Blue Chemically Modified Electrode", Talanta, 39(3), 235-242.

KAIM, W.; SCHWEDERSKI, B., 1994, Bioinorganic Chemistry:

Inorganic Elements in the Chemistry of Life, John Wiley and Sons, Chichester.

KAPOOR, R.C., AGGARWAL, B.S., 1991, Principles of Polarography, John Wiley and Sons Inc., Delhi.

KAYAALP, O., 1978, Rasyonel Tedavi Yönünden Tıbbi Farmakoloji Cilt: 2, Garanti Basımevi, Ankara.

KAYAALP, O., 1985, Tıbbi Farmakoloji, Ayyıldız Matbaası, Ankara.

KENNEDY, R.T.; JORGENSON, J.W., 1989, "Quantitative Analysis of Individual Neurons by Open Tubular Liquid Chromatography with Voltammetric Detection", Anal. Chem., 61, 436-441.

KISS, T.; DEAK; G.; GERGELY, A., 1984, "Complexes of 3,4-dihydroxyphenyl Derivatives. VII. Mixed-ligand complexes of L-dopa and Related Compounds", Magy. Kem. Foly., 90(1), 12-20, Ref. C.A., 1984, 100, 145858 d.

KOJIMO-SUDO, A., 1974, "Analysis of Catechol Amines by High-Speed Liquid Chromatograph", Ind. Health, 12(3-4), 153-169, Ref. C.A., 1976, 85, 58980 r.

KOVACH, P.M.; DEAKIN, M.R.; WIGHTMAN, R.M., 1986. "Electrochemistry at Partially Blocked Carbon Fiber Microcylinder Electrodes", J. Phys. Chem., 90(19), 4612-4617,

Ref. C.A., 1986, 105, 122772 k.

LEE, E.H.Y.; TSAI, M.J.; TANG, Y.P.; CHAI, C.Y., 1987, "Differential Biochemical Mechanism Mediate Locomotor Stimulation Effects by Caffeine and Nicotine in Rats", Pharmacol., Biochem. Behav. 26(2), 427-430, Ref. C.A. 1987, 106, 188896 f.

LI, G.; WANG, H.; CHEN, H., 1994, "Separation of the Anodic Peaks of Ascorbic Acid and Dopamine at Polyaniline Modified Electrodes", Fenxi Huaxue, 22(2), 38-42, Ref. C.A., 1994, 120, 235138 m.

LIN, Q.S.; Su, W.; Run, Q.Y.; Liu, Q., 1992, "Simultaneous Determination of Six Monoamines in Tissues and Its Application", Int. Congr. Ser-Excerpta Med., 991, 161-162, Ref. C.A., 1993, 119, 86327 x.

LIN, Z.; QIAO, W., 1993, "Voltammetric Microbiosensor Based on Plant Tissue-eggplant, Tissue-based Carbon Paste. Microelectrode", Fenxi Huaxue, 21(2), 196-198, Ref. C.A., 1993, 118, 225833 d.

LIU, A.; WANG, E., 1994, "Determination of Catechol Derivatives on Pretratment and Copolymer Coated Glassy Carbon Electrode", Talanta, 41(1), 147-154.

LIU, Y.; ZHANG, H.; CAI, K., 1989, "In Vivo Measurement of Monoamine Transmitters Using Differential Pulse

Voltammetry", Shanghai Dier Yike Daxue Xuebao, 9(4), 321-325, Ref. C.A. 1990, 112, 192028. r.

LUTHMAN, J.,; LINDQVIST, E.; GERHARDT, G.A., 1994., "Alterations in Central Monoamine Systems After Postnatal Lead Acetate Treatment in Rats", Environ. Res, 65(1), 100-118, Ref. C.A., 1994, 120, 291752 u.

MALAKI, E.A.; KOPPARIS, M.A., 1989, "Kinetic-Potentiometric Study and Analytical Applications of Micellar-Catalysed Reactions of 1-Fluoro-2,4-Dinitrobenzene with Amino Compounds", Analytica Chimica Acta, 219, 295-307.

MASUBUCHI, Y.; OKAZAKI, S., 1989, "Separation and Determination of Catecholamin in Food by Electrochromatocanning Method", Bunseki Kagaku, 38(11), 613-617, Ref. C.A., 1990, 75395 x.

MATTUSCH, J.; WERNER, G., 1989, "Differential Pulse-Voltammetric Determination of Dopamine with Electrochemical-pretreated Carbon Electrodes", Pharmazie, 44(1), 39-41.

MATTUSCH, J.; HALLMEIER, K.H.; STULIK, K.J.; PACAKOVA, V., 1989, "Pretreatment of Glass Carbon Electrodes by Anodic Galvanostatik Pulses with a Large Amplitude" Electroanalysis, 1(5), 405-412, Ref. C.A., 1990, 112, 245415 y.

MATTUSCH, J.; WELSCH, T.; WERNER, G., 1992. "HPLC-electrochemical Detector with a Carbon Fiber Working Electrode", J. Prakt. Chem./Chem.-Ztg., 334(1), 49-52, Ref. C.A., 1992, 116, 247603 q.

MC FADDEN, C.F.; MELARAGNO, P.R.; DAVIS, J.A., 1990, "Fabrication of Pyrolytic Carbon Film Electrodes by Pyrolysis of Methane on a Machinable Glass Ceramic", Anal. Chem., 62, 742-746.

MC KENNA, K.; BOYETTE, S.E.; TOTH, A.B., 1988, "Electrochemical Behavior of Small Biological Molecules at Organic Donor-Acceptor Electrodes in Aqueous Media", Analytica Chimica Acta, 206, 75-84.

MEITES, L., 1965, Polarographic Techniques, John Wiley and Sons Inc., New York.

MESSNER, J.L., ENGSTROM, R.C., 1981, "Capillary Packed-Bed Electrodes for Microanalysis, Anal. Chem., 53, 128-130.

MUELLER, K., 1986, "In Vivo Voltammetric Recording With Nafion-Coated Carbon Paste Electrodes: Additional Evidence That Ascorbic Acid Release is Monitored", Pharmacol., Biochem. Behav., 25(2), 325-328, Ref. C.A., 1986, 105, 146391 m.

NAGATSU, T., YAMAMATO- T.; KATO, T., 1979, "A New and

Highly Sensitive Voltammetric Assay for Aromatic L-Amino Acid Decarboxylase Activity by High-Performance Liquid Chromatography", *Anal. Biochem.*, 100(1), 160-165, Ref. C.A., 1980, 92, 53894 a.

NAKAZATO, T.; AKIYAMA, A.; SHIMIZU, A., 1985, "Microcomputer-controlled in Vivo Voltammetry", *Biog. Amines*, (5), 339-350, Ref. C.A., 1988, 109, 183648 d.

NISHIMURA, N.; SATO, Y., 1988, "Analysis of Human Amniotic Fluid Catecholamines by High-performance Liquid Chromatography with Electrochemical Detector Method", *Niigata Igakkai Zasshi*, 62(9), 586-590, Ref. C.A., 1989, 110, 88792 h.

NIWA, O.; MORITA, M.; Tabei, H., 1993, "Highly Sensitive Small Volume Voltammetry of Reversible Redox Species with an IDA Electrochemical Cell and Its Application to Selective Detection of Catecholamine", *Sens. Actuators, B*, 14(1-3), 558-560, Ref. C.A., 1993, 119, 174275 j.

OHMORI, H.; OHMAE, H.; VEDA, C., 1991, "Fabrication of a Micro-macro Composite Electrode Used for Voltammetric Determination of Dopamine in the Presence of Ascorbic Acid", *Bunseki Kagaku*, 40(3), 137-141, Ref. C.A., 1991, 114, 199798 s.

PAKSOY, Ş., 1992, *Koordinasyon Kimyası*, Yıldız Üniversitesi Yayınları, İstanbul.

PENG, T.; Lu, H.; ZHU, W.; LIU, G.; CAO, Y., 1992, "Analytical Application of Microcylinder Carbon Fiber Electrode-electrochemical Pretreatment and Determination Some Neurotransmitters", Shengwu Huaxue Yu Pengwu Wuli Jinzhan, 19(3), 209-212, Ref. C.A., 1994, 120, 96003y.

PHILLIPS. J.P., 1964, Academic Press Inc., New York, 144-145.

PROHASKA, J.R.; COX, D.A., 1983, "Decreased Brain Ascorbate Levels in Copper Deficient Mice and in Brindied Mice", J. Nutr., 113(12), 2623-2629, Ref. C.A. 1984, 100, 50331 n.

QUI, D.; YING, T.; HU, S., 1993, "A New Bio-electrode Based on Mixed Potato, Tissue-carbon Paste", Fenxi Huaxue, 21(2), 212-214, Ref. C.A., 1993, 118, 205354v.

RAJAN, K.S.; SKRIPKUS, A.; MARKS, G.E.; DAVIS, J.M., 1976, "Coordination of Biogenic Amines with Synaptosomal and Vesicular Metal Ions: Equilibrium and Spectral Studies in Model Systems", Bioinorg. Chem., 6(2), 93-117, Ref. C.A., 1976, 85, 187958 p.

RASTOGI, M.K., 1986, "Synthesis and Characterization of Some Complexes of Antimony (III) with Polyhydric Phenols, Acid Amides and Indene", Indian J. Chem., 25 A(7), 689-693, Ref. C.A., 1987, 106, 94827 g.

RODGERS, G.E., 1994, Introduction to Coordination, Solid State, and Descriptive Inorganic Chemistry, McGraw-Hill, Inc. Singapore.

ROJO, A.; ROSENSTRATTEN, A.; DENNIS, A., 1986, "Characterization of a Conductive Carbon Film Electrode for Voltammetry", Anal. Chem., 58, 2988-2991.

SARATIKOV, A.S.; SPIRIDONOVA, Z.I.; ALEKSEEVA, L.P., 1975, "Effect of Lithium on the Level of Catechol Amines in the Brains of Rabbits and Rats", Byull. Eksp. Biol. Med. 79(2), 55-57, Ref. C.A., 1975, 82, 133021 x.

SHAÍKH S., COLLIER D., KERWIN RW, 1993, "Dopamine D4 Receptor Subtypes and Response to Clozapine", Current Medical Literature Psychiatry, Vol. 4, No:3, 76.

SHEN, Y.; Ye, M.Y., 1994, "Determination of the Stability of Dopamine in Aqueous Solutions by High Performance Liquid Chromatography", J.Liq. Chromatogr., 17(7), 1557-1565, Ref. C.A., 1994, 120, 261475 p.

SKOOG, D.A., LEARY, J.J., 1992, Principles of Instrumental Analysis, Saunder College Publishing, U.S.A.

SKOOG, D.A., WEST, D.M., HOLLER, F.J., 1992, Fundamentals of Analytical Chemistry, Saunder College Publishing U.S.A.

SOTOMATSU, A.; NAKANO, M.; HIRAI, S., 1990, "Phospholipid Peroxidation Induced by the Catechol-Iron (Copper) Complex: A Possible Mechanism of Nigrostriatal Cell Damage", Arch. Biochem. Biophys, 283(2), 334-341, Ref. C.A., 1991, 114, 21882 b.

SUADU-CHAGNY, M.F.; BRUN, P.; BUDA, M.; GONON, F., 1992, "Fast in Vivo Monitoring of Electrically Evoked Dopamine Release by Differential Pulse Amperometry with Untreated Carbon Fiber Electrodes", J. Neurosci. Methods, 45(3), 183-190, Ref. C.A., 1993, 118, 247785 s.

SVENDSEN, C.N., 1983, "Multi-electrode Array Detectors in High-Performance Liquid Chromatography: A New Dimension in Electrochemical Analysis", Analyst, 118(2), 123-125, Ref. C.A., 1993, 118, 160252 s.

SZUCS, L.; GIMESI, A.; SCHULER, D.; NAGY, I., 1990, "Significance of Determination of Catecholamines and Their Metabolites in Neuroblastomas", Z. Med. Laboratoriumsdiagn., 31(8), 421-425, Ref. C.A., 1991, 114, 115178 d.

TAIT, R.J.; BOND, A.M.; FINNIN, B.C.; REED, B.L., 1991, "Rapid Scanning Voltammetry Under Steady-state Conditions in a Flow Through Thin Layer Cell with a Microelectrode", Collect. Czech. Chem. Commun, 56(1), 192-205, Ref. C.A., 1991, 114, 152904 h.

TEMİZYÜREK, K., KALKAN, M.T., ÇAKAR, L., 1996, "Dopaminin Periferik Kimoreseptörler Üzerine Olan İnhibitör Etkisinin Normoksik ve Hipoksik Gaz Karışımları Solunumu Sırasında İncelenmesi", Dirim, Sayı 1-2-3, 6-13.

WAITE- J.H.; TANZER, M.L., 1981, "Specific Colorimetric Detection of O-Diphenols and 3,4-dihydroxyphenylalanine-containing Peptides", Anal. Biochem., 111(1), 131-136, Ref. C.A., 1981, 94, 170451 f.

WANG, J.; DEWALD, H.D., 1982, "Rapid Stopped-flow Voltammetry with Potential Scanning", Analytica Chimica Acta, 136, 77-84.

WANG, J.; TUZHI, P., 1986, "Selectivity and Sensitivity Improvements at Perfluorinated Ionomer/Cellulose Acetate Bilayer Electrodes", Anal. Chem., 58, 3257-3261.

WANG, J.; GOLDEN, T.; LIN, Y.; ANGNESE, L., 1992, "Electrodeposition of Platinum and Palladium Particles into Base-hydrolyzed Cellulose Acetate Films. Electrocatalytic/Permselective Surface Microstructures", J. Electroanal. Chem., 333(1-2), 65-75, Ref. C.A., 1993, 118, 72634 n.

WILLARD, H.H., MERRITT, L.L., DEAN, I.A.; SETTLE, F., 1981, Instrumental Methods of Analysis, D. Van Nostrand Company, U.S.A.

WITKOWSKI, A.; TOTH, A.B., 1992, "Overoxidized Polypyrrole Films: A Model for Design of Permselective Electrodes", Anal. Chem., 64, 635-641.

WOLF, M.E.; KAPATOS, G., 1989, "Flow Cytometric Analysis and Isolation of Permeabilized Dopamine Nerve Terminals From Rat Striatum", J. Neurosci, 9(1), 106-114, Ref. C.A., 1989, 110, 88794 k.

YILDIZ, A., GENÇ, Ö., 1993, Enstrümental Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, Ankara, 1993.

YOSHIDA, H.; NAKAJIMA, T., 1979, "Low-pressure High Performance Liquid Chromatography and its Application in Clinical Chemistry", Koen Yoshishu-Seitcu Seibun no Bunseki Kagaku Shinpojumu, 4th, 92-95, Ref. C.A., 1980, 92, 176705 x.

ZHAO, Y.; GUO, X.; Xu, J.; CHEN, G., 1993, "Application of Marquis Reaction to Fluorescence Determination of Drugs", Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao, 14(5), 625-626, Ref. C.A., 1993, 119, 151523 z.

ZUMAN, P., PERRIN, C.I., 1967, Organic Polarography, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, U.S.A.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi : 24 Temmuz 1968

Doğum Yeri : İstanbul

İlkokul : 1974-1979, Emirgan Karacapaşa İlkokulu

Ortaokul : 1979-1982, Özdemir Sabancı Emirgan Ortaokulu

Lise : 1982-1985, Behçet Kemal Çağlar Lisesi

Üniversite : 1985-1989, Yıldız Teknik Üniversitesi

Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü.