



## ARAŞTIRMA MAKALESİ /RESEARCH ARTICLE

### 4-NİTROZO-N, N-DİMETİLANİLİNİN GRAFİT ELEKTROT ÜZERİNDEKİ ELEKTRO-İNDİRGENME REAKSİYONU ÜZERİNE ORGANİK ÇÖZÜCÜ VE ASİT ETKİSİ

Kamran POLAT<sup>1</sup>, A. Tarık PEKEL

#### ÖZ

Bu çalışmada, 4-nitrozo-N,N-dimetilanilinin grafit elektrot üzerinde, organik çözücü içeren sulu asitli ortamda, 4-amino-N,N-dimetilaniline elektro-indirgenme reaksiyonu dönüşümlü voltametri yöntemiyle incelenmiştir. Organik çözücü ile destek elektroliti olarak kullanılacak uygun asit ve derişimi gibi değişkenlerin elektro-indirgenme reaksiyonunun yürüyüşüne etkisi araştırılmış, optimum koşullar belirlenmeye çalışılmıştır. En iyi sonuç, %10 MeOH içeren 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde elde edilmiştir. Ayrıca, elde edilen bulgulara dayanılarak elektro-indirgenme reaksiyonunun yürüyüşü için bir mekanizma önerilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** 4-Nitrozo-N,N-dimetilanilin, Elektro-indirgenme, Grafit elektrot, Destek elektroliti, Dönüşümlü voltametri

#### THE ORGANIC SOLVENT AND ACID EFFECT ON THE ELECTRO-REDUCTION REACTION OF THE 4-NITROSO-N,N-DIMETILANILINE ON GRAPHITE ELECTRODE

#### ABSTRACT

In this study, the electro-reduction reaction of 4-nitroso-N,N-dimethylaniline to 4-amino-N,N-dimethylaniline in a aqueous acidic media containing organic solvents on graphite electrode has been studied with cyclic voltammetric methods. Parameters such as organic solvent, supporting electrolyte and concentration effect on the reduction mechanism have been investigated and optimized. Best results were obtained in 10% MeOH containing 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A mechanism on the electro-reduction process with respect to the result obtained has been suggested.

**Keywords:** 4-Nitrozo-N,N-dimethylaniline, Electro-reduction, Graphite Electrode, Supporting electrolyte, Cyclic voltammetry

<sup>1</sup> Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 06100, Tandoğan-Ankara

**Tel:** +90 312 2126720/1454; **Faks:** +90 312 2232395; **E-posta:** :kpolat@science.ankara.edu.tr

## 1. GİRİŞ

4-Nitrozo-N,N-dimetilanilin (4-NDMA) indirgenme ürünü olan 4-Amino-N,N-dimetilanilin (4-ADMA) ve türevleri, endüstride pek çok alanda ve çoğu organik bileşiğin sentezinde çıkış maddesi ve ara ürün olarak kullanılmaktadır.

En çok kullanıldığı alanların başında, boya ve renkli fotoğrafçılık endüstrisi gelmektedir. Boya sanayinde; leuco, azin, azometin, indoanilin ve tiyinin türündeki boyaların elde edilmesinde kullanılmaktadır.

1912 yılında Fischer tarafından geliştirilen ve fotoğrafçılık endüstrisinde devrim yaratan renk çıkartma (developing) prosesi (Reaksiyon 1.1 ve 1.2), 4-ADMA ve türevlerinin diğer organik bileşikler ile yükseltgen bağlanma reaksiyonu (oxidative coupling) sonucunda cyan (mavi), magenta (kırmızı) ve sarı gibi temel renklerin oluşumunu içermektedir (Kirk ve Othmer, 1978).

Işığa maruz bırakılmış gümüş tuzu (AgX) + geliştirici  $\rightarrow$  yükseltgenmiş geliştirici (1.1)

Yükseltgenmiş geliştirici + bağlayıcı  $\rightarrow$  boya (renk) (1.2)

Ayrıca, 4-ADMA ve türevleri, enzimlerin aktifliğinin ve proteinler içindeki kükürdün nitel ve nicel tayininde (Robinowitz, 1978; Löwstad, 1973), peroksit tayininde (Dugan, 1961), sudaki serbest ve toplam klor miktarının bulunmasında (Polin, 1986), çok kolay yükseltgenebilme özelliklerinden dolayı da inhibitör olarak korozyon ve polimer alanlarında kullanılmaktadır (Yates vd., 1965).

4-Amino-N,N-dimetilanilin, e.n.; 53 °C, kaynama noktası 262 °C olan kararsız bir bileşiktir (Lide, 1990-91). Hava oksijeni ve adi ışık ile oda sıcaklığında bile kolaylıkla yükseltgenerek bozunduğu için genellikle sülfat, HCl ve oksalat tuzları şeklinde hazırlanmakta ve saklanmaktadır.

N,N-Dialkilanilinler toksik özellik gösteren maddelerdir. Dermotit ve alerjiye sebep oldukları yapılan klinik çalışmalarla belirlenmiştir (Bent vd., 1951).

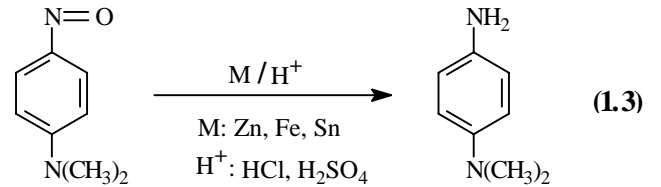
4-ADMA'nın yukarıda belirtilen olumsuz özelliklerinden dolayı gerek kimyasal ve gerekse elektrokimyasal yöntemlerle elde edilmesi çalışmaları araştırmacılara cazip gelmemiştir.

Bu madde ilk kez 1894 yılında Erdmann tarafından, 4-NDMA'nın HCl asitli ortamda ve oda sıcaklığında SnCl<sub>2</sub> ile indirgenmesiyle elde edilmiştir (Kaufmann, 1907).

Bu konuda yapılan diğer klasik kimyasal sentez yöntemlerinde de, benzer şekilde uygun metal-asit çiftleri kullanılmıştır. Merz, Weith, Weber, Kochlin, Poul ve Wurster adlı araştırmacılar Zn/HCl çifti ile alkollü ortamda, Lumiere ve Seyewitz ise Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/NaCO<sub>3</sub> reaktifleri ile 4-NDMA'yı indirgeyerek 4-ADMA'yı elde etmiştir (Bernhard vd., 1930).

Lukoshevick, Kaufmann ve Hage adlı araştırmacılar 4-NDMA'yı eterli ortamda metalik sodyum ve Sn ile indirgemişler ancak indirgenen maddenin metal tuzları ile kompleks oluşturması ve oluşan kompleksten serbest bazın elde edilmesi sırasında karşılaşılan ayırma ve saflaştırma güçlükleri sebebiyle verimin düşük olduğunu vurgulamıştır (Zuman ve Shah, 1994).

Yukarıda sözü edilen klasik kimyasal yöntemlerle yapılan indirgeme çalışmalarında, Kaufmann'ın geliştirdiği temel reaksiyon örnek alınmıştır (reaksiyon 1.3).



Utzinger ve Regenass, 4-NDMA'yı, etanol ve NH<sub>4</sub>Cl'li ortamda Zn tozu ile indirgemiş, reaksiyon ortamında oluşan 4-ADMA'yı, benzaldehit ile reaksiyonu sonucu oluşan renkli aldehit-anil türevi ile teşhis etmiştir (Fieser ve Fieser, 1976).

Gross ve Kaim (1987), p-fenilendiaminler ve bunların alkil türevlerini kullanarak renkli koordinasyon bileşiklerini elde etmiştir.

1977 yılında Japon araştırmacılar tarafından yapılan patentli bir çalışmada, 4-NDMA HCl asitli ortamda Ca, Mg ve Al gibi metaller üzerinde indirgenerek %83 verimle 4-ADMA elde edilmiştir (Manda ve Shigeru, 1977).

1962 de çeşitli nitro bileşikleri yanında 4-NDMA ve diğer alkil-fenilendiaminler Pd-C katalizörü beraberinde NaBH<sub>4</sub> ile indirgenerek bunlara karşı gelen aminler elde edilmiştir. Bu çalışmada %93 verimle elde edilen 4-ADMA, benzamit türevi (e.n.; 226 °C) şeklinde teşhis edilmiştir (Neilsen vd., 1962).

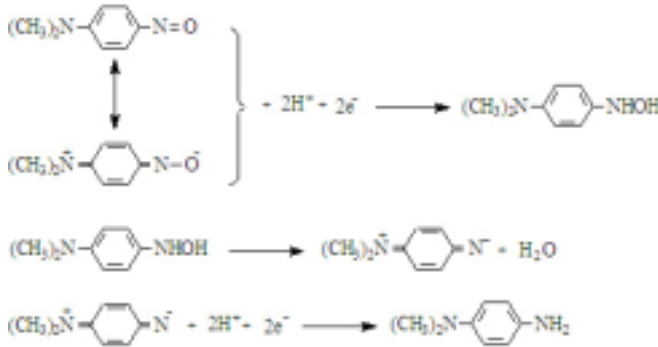
1962 yılında yapılan diğer bir çalışmada da, 4-NDMA.HCl yine Pd-C katalizörü ile HCl asitli ortamda indirgenerek 4-ADMA.HCl tuzu (e.n.; 198-200 °C) elde edilmiştir (Patent, 1962).

4-ADMA ile diğer alkil ve sübstitüe türevlerinin kimyasal sentez yöntemleri ve bu konuda yapılan bütün çalışmaların kaynağını oluşturduğu en ayrıntılı çalışma, Kodak Araştırma Laboratuvarında geniş bir araştırma grubu tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada, Kodachrome, Ektachrome, Kodocolor, Agfa Color, Fuji Color ve Ansa Color gibi fotoğrafçılık endüstrisinde söz sahibi olan ticari kuruluşlar tarafından gerçekleştirilen renkli fotoğrafçılık prosesinde renk oluşturma reaksiyonunun temel prensipleri verilmiştir (Bent vd., 1951).

Literatürlerde, 4-ADMA'nın elektrokimyasal sentez yöntemleri ve elektro-indirgenme reaksiyonu üzerine etki eden değişkenler ile ilgili çalışmalar ise oldukça azdır.

Holleck ve Schindler (1956), çeşitli nitrozo bileşiklerinin civa damla elektrodu üzerindeki elektroindirgenme reaksiyonunu inceledikleri bir çalışmada, 4-NDMA'nın elektroindirgenmesi için bir mekanizma önermişlerdir. Bu konuda yapılan diğer çalışmalarda, bu mekanizma temel alınmıştır (Şekil 1).

Leady ve Adams (1967), dönüşümlü voltametri (DV) ve kronopotansiyometri gibi yöntemlerle 4-NDMA.HCl'nin karbon pasta elektrodu üzerindeki indirgenme reaksiyonunu incelemiş ve sonuçta Holleck ve Schindler'in indirgenme mekanizmasının doğru olduğunu teyit etmişlerdir.



**Şekil 1.** 4-NDMA'nın civa damla elektrodu üzerindeki indirgenme mekanizması (Holleck ve Schindler, 1956).

Manda ve Shimura (1981), 4-NDMA'nın sabit akım altında çeşitli katı elektrotlar üzerindeki elektroindirgenme reaksiyonunda, akım yoğunluğu ve katot malzemesi gibi değişkenlerin ürün verimi üzerine etkisini incelemiştir.

1982 yılında Japon araştırmacılar, %10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'li ortamda, katot olarak Cu, Ni, Çelik, Fe, Pb, Monel, Pt ve C ile anot olarak C ve Pt kullanarak, disüstitüe nitrozo bileşiklerinin indirgenmesiyle ilgili olarak yaptıkları preparatif elektroliz çalışmalarında, bunlara karşı gelen disüstitüe-p-fenilendiaminleri elde etmiştir (Patent, 1982).

Bu konuda son yıllarda yapılan bir çalışmada, 4-NDMA'nın grafit, Cu, Cu/Hg, Sn, Pb ve TiO<sub>2</sub>/Ti gibi elektrotlar üzerindeki elektroindirgen davranışı, DV yöntemiyle incelenmiş; kimyasal reaksiyon hız sabiti gibi bazı kinetik parametrelerin yanında indirgenme reaksiyonunun, E.C.E (elektrokimyasal-kimyasal-elektrokimyasal) mekanizmasına göre yürüdüğü belirtilmiştir (Polat vd., 2002). Bir diğer çalışmada ise, yukarıda bahsedilen aynı elektrotlar ile sabit akım altında gerçekleştirilen preparatif elektroliz çalışmalarında, 4-ADMA ürün verimi üzerine etki eden; katot malzemesi, sıcaklık, akım yoğunluğu, elektroaktif madde derişimi ve katottaki kütle kaybı gibi değişkenler incelenmiştir. En iyi sonuçların, 6 mA cm<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda, %92.7 seçicilik ve %90.3 ürün verimi olacak şekilde Sn elektrot ile elde edildiği, ayrıca indirgenme ürününün HCl ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tuzlarının da hazırlanarak yapılarının aydınlatıldığı belirtilmiştir (Polat vd., 2000).

Bu çalışmada ise, daha önceki çalışmalarda değinilmeyen ve eksik kaldığı düşünülen, organik çözücü ile destek elektroliti olarak kullanılan inorganik asitler ve derişimlerinin indirgenme reaksiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Ayrıca elde edilen sonuçlara göre, elektroindirgenme reaksiyonunun yürüyüşü için bir de mekanizma önerilmiştir.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1 Kullanılan elektrot ve destek elektrolitlerin hazırlanması

IR saflıktaki grafit elektrot (5 mm), 13 cm uzunluğunda ve 0.8 cm genişliğindeki teflon çubuk içine yerleştirilerek akril polimer (dişçilikte takma diş kalıplarında dolgu maddesi olarak kullanılan polimer) ile doldurulduktan sonra 24 saat kurumaya bırakılmış daha sonra teflon çubuğun alt kısmı zımparalanarak elektrodun yuvarlak ucunun dışarı çıkması sağlanmıştır.

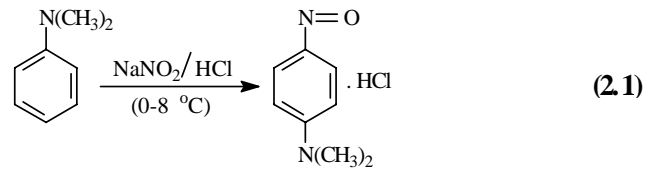
Destek elektroliti olarak, 0.01, 0.1, 1, 2, 3 ve 5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ve 1 M HCl çözeltileri ve organik çözücü olarak metanol, etanol, aseton, 1-propanol, 2-propanol, dioksan ve asetik asit kullanılmıştır.

Organik çözücüler ve destek elektrolitleri Merck saflığında olup tekrar saflaştırma işlemi yapılmamıştır.

Çalışmada kullanılan bütün çözücü ve destek elektrolitlerinin hazırlanmasında, iletkenliği 1/12.4 x 10<sup>-6</sup> mho olan bidestile su kullanılmıştır.

### 2.2 4-NDMA sentezi ve saflaştırılması

Bu çalışmada 4-NDMA, serbest bazının kararsız olması nedeniyle HCl tuzu şeklinde literatürde verilen klasik yöntemle hazırlanmıştır (Vogel, 1989). Bununla ilgili reaksiyon aşağıda gösterilmiştir (Reaksiyon 2.1).



Elde edilen ham tuz, alkol içeren 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'den kristallendirilerek saflaştırılmıştır. Vakum desikatöründe CaCl<sub>2</sub> ve der. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinde kurutulan ürünün erime noktası 175-177 °C (Vogel, 1989; e.n.; 177 °C) ve ürün verimi %80 olarak bulunmuştur. Ayrıca, kurutma işleminden önce ham tuzdan alınan az miktardaki örnekten de serbest bazı hazırlanmıştır. Bunun için; örnek önce nötrleştirilerek serbest bazın açığa çıkması sağlanmış, benzenle çekilerek, susuz K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> üzerinde kurutulmuş ve benzenin yarısı damıtlarak uzaklaştırıldıktan sonra yeşil plakalar şeklinde elde edilmiştir. Elde edilen serbest bazın e.n.; 84-86 °C (Vogel, 1989; e.n.; 85 °C) olarak bulunmuştur.

### 2.3 Çalışma elektrotlarına uygulanan ön işlemler

Dönüştürümlü voltamogramlar elde edilmeden önce grafit elektroda, yüzeyinde oluşabilecek oksit ve kirleri uzaklaştırmak için ön işlem uygulanmıştır; önce 5  $\mu$   $Al_2O_3$  sonra 1  $\mu$   $Al_2O_3$  üzerinde zımparalanmış, bidestile su ve aseton ile çalkalandıktan sonra kurutma kağıdı ile kurularak elektrokimyasal hücreye yerleştirilmiştir. Ön işlem uygulanmadığında, akım yoğunluğunun azaldığı ve bir kaç kez kullanımda azalmanın daha da arttığı gözlenmiştir.

### 2.4 Deneilerin yapılışı

Dönüştürümlü voltametri çalışmaları, karşı elektrot olarak çalışma elektrodunu helezon şeklinde saran Pt ve referans elektrot olarak doygun kalomel elektrodunu (DKE) içeren bölmesiz H-tipi bir elektrokimyasal hücrede; bir potansiyostat (EGG Princeton Applied Research Model 362 Scanning Potentiostat) ve Karl Kobb, Scientific Technical Supplies, Servagor XY kaydedicisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Voltamogramlar elde edilmeden önce, çözelti için 20-30 dakika  $N_2$  gazı geçirilmiştir. Azot gazı,  $VCl_2$  çözeltisi, der.  $H_2SO_4$ ,  $H_2O$  ve  $CaCl_2$  üzerinde saflaştırılmıştır.

## 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 3.1 Dönüştürümlü voltametri

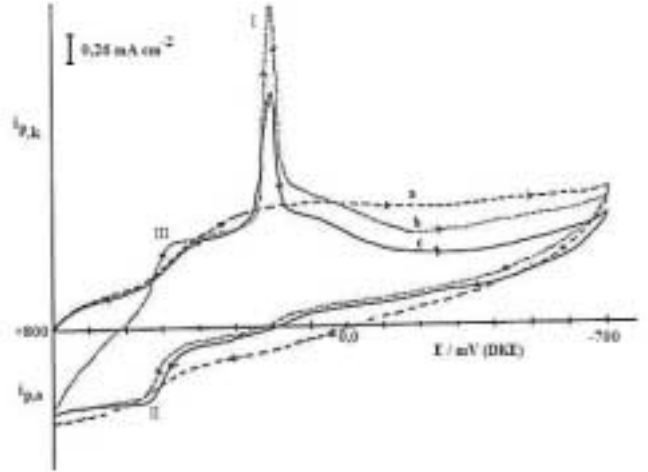
Öncelikle, elektro-indirgenme reaksiyonu üzerine organik çözücü ve destek elektroliti olarak kullanılacak asit ile derişimlerinin etkisini inceleyebilmek için, indirgenme reaksiyonunun yürüyüşünü irdelemek gerekmektedir.

Grafit elektrot üzerinde 4-NDMA'nın indirgenmesiyle elde edilen dönüştürümlü voltamogramlarda, katodik bölgede iki ve anodik bölgede bir olmak üzere toplam üç pik gözlenmiştir (Şekil 2; I, II ve III pikleri). Şekilden de görüldüğü gibi, katodik yöndeki ilk taramada +175 mV da keskin bir pik (I) ile hidrojen çıkış reaksiyonununun sonra geri dönüşte anodik bölgede +540 mV'de bir pik (II) olmak üzere toplam iki pik bulunmaktadır. İkinci taramada bu piklere, katodik bölgede +480 mV'de oluşan yeni bir indirgenme piki katılmıştır (III piki). İkinci ve takip eden taramalarda, I pikinin akım yoğunluğu azalırken II ve III piklerinin akım yoğunluğu ise artmaktadır.

I piki, 4-NDMA'nın (1), 2 elektronluk indirgenmesine karşı gelen ara ürün p-N,N-dimetilfenilhidroksilamine (Reaksiyon 3.1 (2) bileşiği), II piki; 2 bileşiğinin protonlanması sonucu oluşan 3 bileşiğinin dehidratasyonu ile meydana gelen p-N,N-dimetilkinondiimine (4) ve III piki ise, 4 bileşiğinin indirgenmesiyle oluşan 4-ADMA (5) bileşiklerine karşı gelmektedir. III pikinin, I pikine göre indirgenme potansiyelinin daha pozitif değerlerde olması, kimyasal

reaksiyonla oluşan bileşiğin, 4-NDMA'ya göre daha kolay indirgenildiğini göstermektedir.

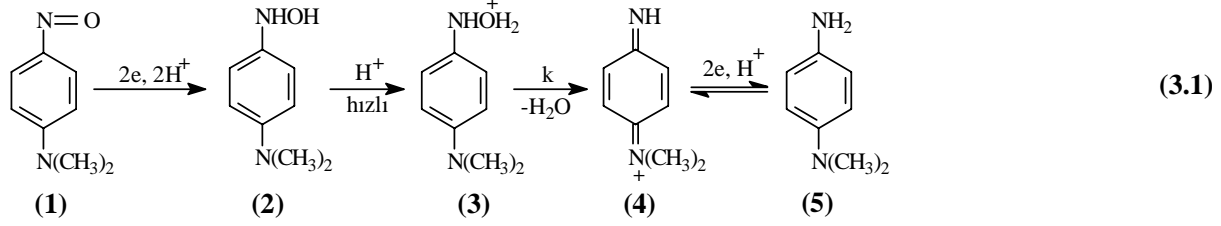
Bunun dışında, bütün tarama hızlarında elde edilen voltamogramlarda ilk taramada I pikinin yükseltgenmesine karşı gelen herhangi bir pikin gözlenmemesi, ilk indirgenme basamağının tersinmez olduğunu, pik akım yoğunluklarının tarama hızıyla ve elektroaktif madde derişimiyle doğrusal olarak artması, indirgenme reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Bileşik 2-3 dönüşümü (Reaksiyon 3.1) için, pik akım yoğunluğunun derişimle değişmesinin sabit olması, anodik ve katodik pik oranlarının ( $i_{p,a}/i_{p,k} \approx 1$ ) 0.846 ile 1.06 arasındaki değerleri sistemin tersinir olduğunu göstermektedir (Polat vd., 2002).



Şekil 2 4-NDMA'nın (3 mM) grafit elektrot üzerinde 50  $mV s^{-1}$  tarama hızında elde edilen dönüştürümlü voltamogramları: (a) Destek elektroliti (1 M  $H_2SO_4$ ), (b) ilk tarama, (c) ikinci tarama.

Şekil 2 de kimyasal reaksiyonla oluşan ürünün indirgenme III pikinin I pikine göre daha geniş olması, kimyasal reaksiyon ürününün tarama süresi boyunca üretilmesinin hala devam etmesi ve bunun sonucunda, elektrot yüzeyinden uzaklaşmasının difüzyon kontrollü duruma göre daha yavaş olmasından kaynaklanmaktadır. Yine bu durumun sonucu olarak, anodik ve katodik pik akımlarının oranı 500  $mV s^{-1}$  tarama hızı dışında 1'den daha küçük değerler almıştır ( $i_{p,a}/i_{p,k} < 1$ ). Oysa, kimyasal reaksiyon içermeyen sistemlerde (elektrokimyasal olarak tersinir sistemler) anodik pik akımının katodik pik akımına oranı 1'e eşit olmaktadır ( $i_{p,a}/i_{p,k} = 1$ ).

Leady ve Adams (1967), 4-ADMA'nın tersinmez iki elektronlu indirgenmesine karşı gelen p-N,N-dimetilfenilhidroksilaminden (I piki) su ayrılmasını (dehidratasyon) içeren kimyasal reaksiyon hızını 0.9  $s^{-1}$  olarak bulmuştur. Bu çalışmada, kimyasal reaksiyon hızı Nicholson ve Shain (1965), tarafından verilen yöntemle 0.930  $s^{-1}$ , Leady ve Adams'ın kullandığı yöntemle ise 0.878  $s^{-1}$  olarak bulunmuştur. Bu bulgulara göre kimyasal reaksiyon, bu çalışmada kullanılan dönüştürümlü voltametri potansiyel tarama hızı skalasına göre oldukça hızlı yürümekte ve tersinmezdir. Eğer kimyasal reaksiyon hızı elektrokimyasal reaksiyon hızından daha düşük olsaydı, bütün potansiyel tarama hızı



zaman skalasında **I** pikinin yükseltgenmesine karşı gelen bir pik gözlenmeliydi. Benzer şekilde, kimyasal reaksiyonun etkisiyle oluşan bileşik **2-3** dönüşümüne karşı gelen pikler de çok yüksek tarama hızlarında gözlenmemeliydi (Polat vd., 2002).

**I** piki için,  $E_{p,k/2} - E_p = 35 - 60$  mV, bileşik **2-3** dönüşümü için  $E_{p2} - E_p = 50 - 60$  mV ve  $E_{p2} - E_{1/2} = 25 - 30$  mV ile yük aktarım katsayısı (ona), 0.729 – 1.250 arasında bulunmuştur. Bu sonuçların literatürde E.C.E sistemleri için verilen kriterlere uygun olduğu görülmektedir (Brown ve Large, 1971). Ayrıca, DV'de elde edilen sonuçlar, Nicholson-Shain Kriterlerine (Nicholson ve Shain, 1964) göre potansiyel tarama hızının; indirgenme pik akımı, 4-NDMA derişimi ve akım fonksiyonu ile değişimi incelenerek, elektro-indirgenme reaksiyonun difüzyon kontrollü E.C.E mekanizmasına göre yürüdüğü bulunmuştur (Reaksiyon 3.1, Polat vd., 2002).

### 3.2 Destek elektroliti etkisi

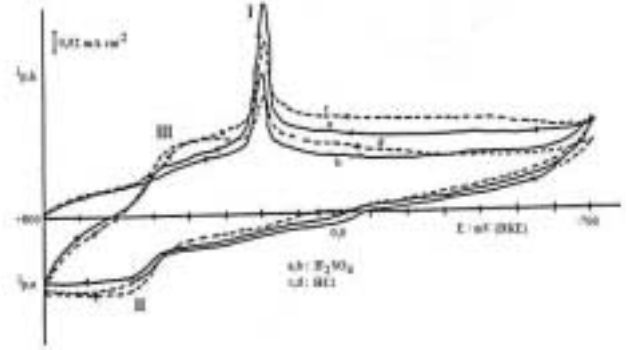
İndirgenme reaksiyonu üzerine destek elektroliti olarak kullanılacak inorganik asitlerin etkisini araştırmak için,  $H_2SO_4$  ve HCl asidi içeren ortamlarda dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır (Şekil 3).

Şekilden de görüldüğü gibi, voltamogramlar görünüş olarak birbirine benzemesine karşın,  $H_2SO_4$  voltamogramında (Şekil 3, **a** ve **b** eğrileri) **I** piklerine ait akım yoğunluğu değeri HCl (Şekil 3, **c** ve **d** eğrileri) ile elde edilen değere göre daha büyük, bileşik **2-3** dönüşümüne göre ise daha küçüktür. Birinci taramada her iki asit için birinci indirgenme piklerinin (**I**) potansiyelleri hemen hemen aynı değerde iken, bileşik **2-3** dönüşümü için; özellikle **III** pikine karşı gelen potansiyel aralığının oldukça yayvanlaşarak **I** piki potansiyel skalasına yaklaşmaya başladığı görülmektedir. Bu gözlemlerden, indirgenme reaksiyonunun üzerinden yürüdüğü **I** pikine karşı gelen ara ürün temel alınarak destek elektroliti olarak  $H_2SO_4$ 'ün seçilmesi uygun bulunmuştur.

### 3.3 $H_2SO_4$ derişiminin etkisi

Destek elektroliti olarak kullanılacak asidin derişiminin indirgenme reaksiyonu üzerine etkisini incelemek için; 4-NDMA, farklı derişimdeki  $H_2SO_4$  içeren destek elektroliti ortamında indirgenmiştir. Şekil 4'de ilk tarama ve Şekil 5'de ikinci tarama sonucunda elde edilen voltamogramlar görülmektedir.

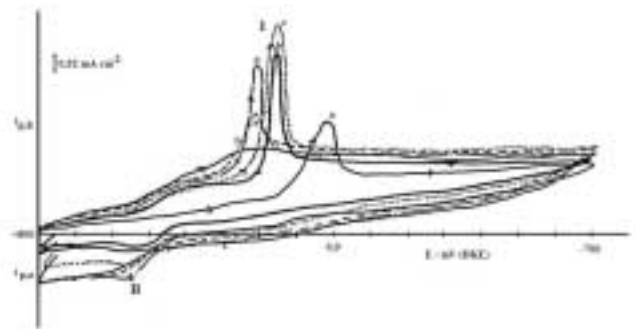
Şekil 4'de **I** pikine ait akım yoğunluklarının; 0.01 M gibi düşük, 3 ve 5 M gibi yüksek asit derişimlerinde azaldığı, bu derişimlerin dışındaki diğer derişimlerde artmaya başladığı ve 1 M'da maksimum bir değere ulaştığı görülmektedir. Piklerin şekilleri de



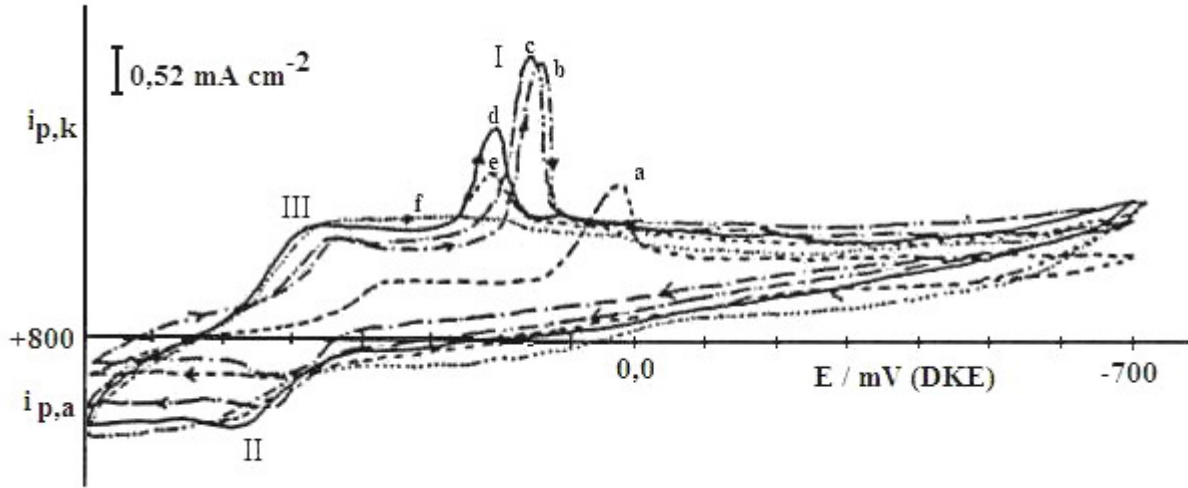
Şekil 3. 4-NDMA'nın (3 mM) grafit elektrot üzerinde  $50 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında 1 M  $H_2SO_4$  ve 1 M HCl ortamında elde edilen dönüşümlü voltamogramları.

asit derişimine bağlı olarak değişmiştir. 0.01, 3 ve 5 M  $H_2SO_4$  ile elde edilen piklerin, diğer derişimlerdeki piklere göre daha yayvan olduğu görülmektedir. 0.1 ve 1 M  $H_2SO_4$  derişimlerinde, **I** piklerine ait indirgenme potansiyeli değerleri arasında fazla bir fark olmazken (Şekil 4, **b** ve **c** voltamogramları), 0.01 M'da **I** pikinin (Şekil 4, **a** voltamogramı) potansiyelinin en negatif olduğu (yaklaşık 150 mV), 2, 3 ve 5 M asit derişimlerine karşı gelen **I** piklerinin (Şekil 4 d, e ve f) ise daha pozitif değerlere (yaklaşık 50-60 mV) kaydığı gözlenmektedir.

İlk taramada, **II** piklerinde, düşük derişimlerde, indirgenme pik akımları azalırken 3 ve 5 M gibi yüksek asit derişimlerde ise artmaktadır. Bunun sebebi, indirgenen maddenin protonlanma hızının düşük derişimle yavaş, yüksek derişimlerde ise hızlı olmasıdır.



Şekil 4.4-NDMA'nın (3 mM) grafit elektrot üzerinde  $50 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında, ilk taramada elde edilen ve  $H_2SO_4$  derişiminin etkisini gösteren voltamogramlar.  $H_2SO_4$  derişimi, M; (a) 0.01; (b) 0.1; (c) 1; (d) 2; (e) 3; (f) 5



Şekil 5. 4-NDMA'nın (3 mM) grafit elektrot üzerinde  $50 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında, ikinci taramada elde edilen ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  derişiminin etkisini gösteren voltamogramlar.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  derişimi, M; (a) 0.01 ; (b) 0.1 ; (c) 1 ; (d) 2 ; (e) 3 ; (f) 5

İkinci taramada (şekil 5), bileşik 2-3 dönüşümünün akım değerinin, asit derişimi ile arttığı görülmektedir.

Elde edilen bulgulara göre,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  derişiminin indirgenme reaksiyonu üzerine etkisi için aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir:

i. Asit derişimi ile pik potansiyelleri ve akım yoğunluğu değerleri değişmektedir.

ii. 0.01 gibi çok düşük asit derişiminde her iki taramada da indirgenme piklerinin akım yoğunluğu azalırken, indirgenme pik potansiyelleri de negatif bölgeye kaymaktadır. 0.1-1 M asit derişiminde her üç pik için akım yoğunluğu değerleri artarken, indirgenme potansiyelleri arasında fazla bir değişim olmamıştır. 2 M asit derişimden itibaren her üç pik için de indirgenme potansiyelleri daha pozitif olurken, indirgenme pik akım yoğunluğu değerleri azalmaya başlamıştır. 3 M asit derişiminde I piki yayvanlaşmaya başlamış ve 5 M gibi çok yüksek asit derişiminde ise pik özelliği tamamen kaybolmuştur.

iii. Bileşik 2-3 dönüşümünün akım yoğunlukları, asit derişiminin artmasıyla artmaktadır.

Çok düşük asit derişiminde (0.01 M) 4-NDMA'nın indirgenme piklerinin potansiyelinin daha negatif ve akım yoğunluğunun daha düşük olması, indirgenmenin zor olduğunu göstermektedir. Asitli ortamda indirgenme reaksiyonları, indirgenen türlerin çözelti içinde protonlanması ve bunu takiben elektrottan elektron alınması şeklinde yürümektedir. Düşük asit derişiminde, ilk indirgenme basamağında oluşan anyon-radikal iyonu, elektrodada yakın bölgede bulunan  $\text{H}^+$  iyonları tarafından protonlanır, aynı zamanda çözelti içinden de elektrodada doğru bir proton göçü olur. Bunun sonucunda, çözelti ile elektrot arasında bir derişim düşmesi olur ve çözeltiden elektrodada difüzyonla kütle aktarımı başlar. Ancak, elektron aktarım hızı, kütle aktarım hızından büyük olduğundan elektrotta indirgenen maddenin elektrot yüzeyindeki kesri azalır. Bu da, indirgenme pik akım

yoğunluğunu küçültür ve yayvanlaştırır. Bunun sebebi, bir yandan indirgenen madde difüzyonla elektrottan ayrılırken, diğer yandan çözeltiden elektrodada elektroaktif türlerin aktarımının hala devam etmesidir. Çözelti içinde gerçekleşen kimyasal reaksiyon, bu ilk indirgenme ürünüyle ilgili olduğundan (kimyasal reaksiyon hızının kütle aktarım hızından büyük olması, çözeltiden elektrot yüzeyine indirgenmek üzere hareket edecek türlerin miktarını azaltır), bileşik 2-3 tersinir sisteminin akım yoğunluğunu azaltacaktır. Ayrıca, çözeltideki düşük  $\text{H}^+$  iyonlarından dolayı i-yonik iletkenliğinin azalmasının da bu olumsuzluklara katkıda bulunacağı düşünülebilir. Çok yüksek asit derişimlerinde ise, çözelti içindeki nitrozo türlerinin protonlanma hızı, difüzyon ile elektrodada taşınma hızından büyük olacağından, indirgenmek üzere elektrodada hareket edecek türlerin kesrinin azalmasına sebep olacaktır. İndirgenme piklerinin yayvan olmasının sebebi ise elektrot yüzeyinde indirgenen nitrozo türlerinin difüzyonla çözelti içine hareket etme hızının, elektrodada yakın bölgede bulunan protonlanmış türlerin elektrodada taşınma hızından düşük olmasındandır. Çok yüksek asit derişiminde ilk indirgenme basamağının akım yoğunluğunun azalmasının sebebi, ortamdaki  $\text{H}^+$  iyonlarının elektrodada difüzyonla taşınma hızının elektroaktif maddeninkinden büyük olmasından kaynaklanan, çözelti ile elektrot arasında oluşan derişim düşmesidir. İkinci taramada, ilk taramada indirgenen ara ürünün çözeltide çok hızlı protonlanması kimyasal reaksiyon hızını da arttıracaktır. Kimyasal reaksiyon hızı elektron aktarım hızından büyük olduğundan, II-III piklerinin akım yoğunluğu artarken, ilk indirgenme ürününe karşı gelen ara ürünün (I piki) akım yoğunluğu ise azalacaktır (Şekil 5). Çok yüksek asit derişiminde (5 M) kimyasal reaksiyon hızı o kadar artmıştır ki, ilk indirgenme basamağına karşı gelen indirgenme piki (I) iyice yayvanlaşarak pik özelliği tamamen kaybolmuştur.

Bu çalışmada, yukarıda verilen sonuçların literatürde benzer sistemler için elde edilen sonuçlara uygun olduğu görülmüştür. Çeşitli nitro ve nitrozo bileşikleriy-



le  $H_2SO_4$  içinde yapılan çalışmalarda; nitro ve nitrozo bileşiklerinin de pek çok organik bileşiğin indirgenme reaksiyonunda olduğu gibi, protonlandıktan sonra elektron alarak indirgendiği,  $H_2SO_4$  derişiminin artmasıyla, piklerin küçülerek deforme olmaya başladığı belirtilmiştir. Asit derişiminin artmasıyla, akım değerinin azaldığı bunun da, elektroda yakın konumda bulunan nitro anyonlarının protonlanma hızının, çözeltide bulunan diğer nitro türlerinin elektrot yüzeyine difüzyonla taşınma hızından büyük olmasından kaynaklandığı vurgulanmıştır (Mairanovski, 1971).

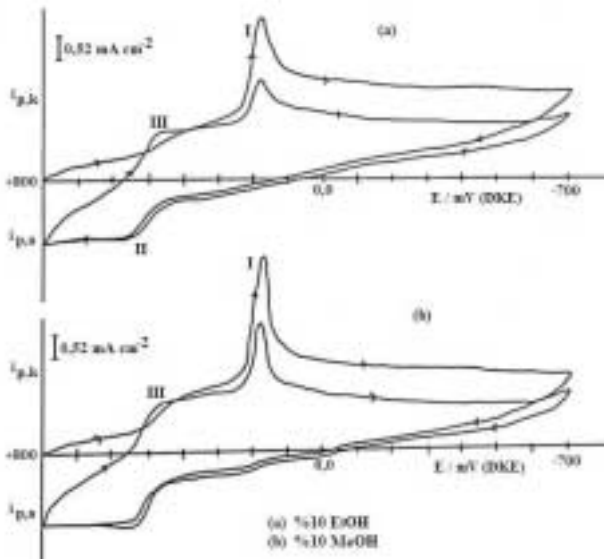
Genel olarak iki elektron ve iki proton aktarımlı sistemler için; protonlanma reaksiyonlarının kütle transferine göre elektron transferiyle yarışacak kadar hızlı olduğu durumlarda, indirgenme pikinin tek elektronlu iki pik veya iki elektronlu tek pik şeklinde; elektron transfer hızının kütle transfer hızından büyük olduğu durumlarda ise, iki elektronlu pikin eşit yükseklikte tek elektronlu iki pik şeklinde gözleneceği belirtilmektedir (Mastrogostina vd., 1968).

Sonuç olarak 2 ve 3 M gibi asit derişimlerinde protonlanma hızı elektron aktarım hızından büyük olduğundan I pikine ait akım yoğunluğu azalmıştır. Asitliğin artması ile kimyasal reaksiyon hızı artacağından, ara ürünün (p-N,N-dimetilfenilhidroksilamin) kimyasal reaksiyonla harcanma kesri de artacaktır (II ve III pikleri oluşumu).

Asit etkisi ile ilgili olarak elde edilen dönüşümlü voltamogram sonuçlarına göre, en uygun  $H_2SO_4$  derişiminin 1 M olduğu görülmektedir.

### 3.4 Çözücü etkisi

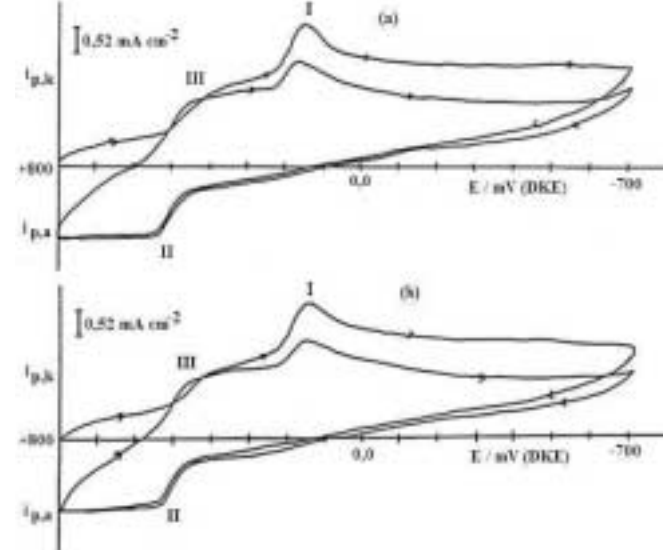
4-NDMA'nın grafit elektrot üzerinde çeşitli organik çözücü içeren 1 M  $H_2SO_4$ 'li ortamda indirgenmesine ilişkin dönüşümlü voltamogramlar elde edilmiştir. Bu voltamogramlar birbirleriyle karşılaştırılarak çözücü etkisi incelenmiştir.



Şekil 6.4-NDMA'nın (5 mM) grafit elektrot üzerinde % 10 organik çözücü içeren 1 M  $H_2SO_4$  içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları: Tarama hızı,  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Metanol ve etanol kullanılarak elde edilen voltamogramlar Şekil 6'da, 2-propanol ve dioksan için Şekil 7'de ve asetik asit, aseton, 1-propanol için Şekil 8'de gösterilmiştir.

Şekillerden de görüldüğü gibi akım yoğunlukları I piki için; metanol>etanol>asetik asit>2-propanol>aseton>dioksan>1-propanol sırasında azalırken, bileşik 2- dönüşümü için bütün voltamogramlarda yaklaşık aynı değerdedir.

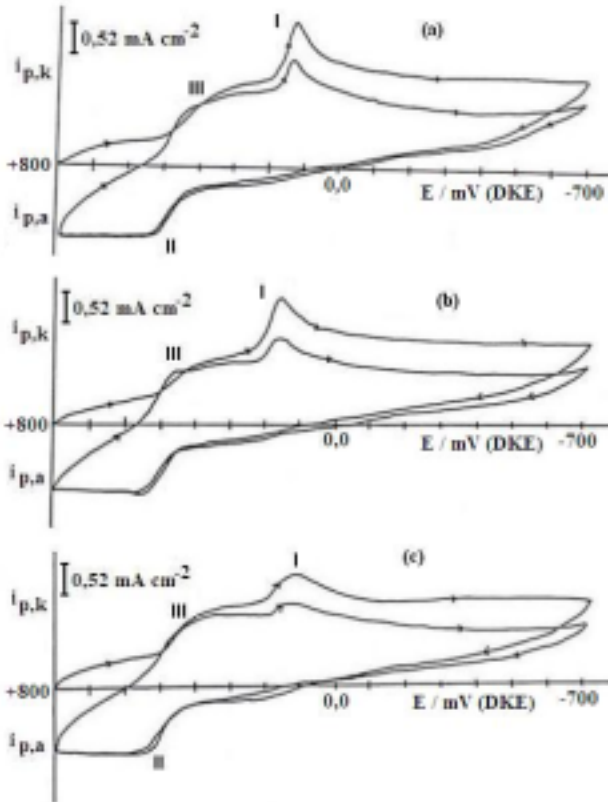


Şekil 7.4-NDMA'nın (5 mM) grafit elektrot üzerinde % 10 organik çözücü içeren 1 M  $H_2SO_4$  içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları: Tarama hızı,  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , (a) 2-propanol (b) Dioksan

İndirgenme piklerinin şekil ve potansiyellerinde, çözücüye göre bazı değişiklikler gözlenmektedir. Metanol ve etanol dışındaki diğer çözücü voltamogramlarında, I pikinin genişleyerek yayvanlaştığı, buna bağlı olarak II piklerinin de yayvanlaşarak I pikine yaklaştığı görülmektedir. I pik potansiyellerinin değerine göre çözücüleri; metanol-etanol, asetik asit-aseton-1-propanol ve 2-propanol-dioksan şeklinde gruplara ayırmak mümkündür.

Metanol-etanol çözücü grubuna göre diğer çözücü gruplarının I pikine ait potansiyelleri 25-30 mV kadar daha negatif bölgeye kaymıştır. Ayrıca, elektrolit içindeki çözücü miktarının (%20, 40, 50 MeOH) artırılması ile piklerin, özellikle de I pikinin yayvanlaşmaya başladığı ve akım yoğunluğunun azaldığı gözlenmiştir.

Elde edilen sonuçlardan, metanol ve etanol dışındaki diğer çözücülerin indirgenme reaksiyonu üzerine olumlu etkilerinin olmadığı görülmektedir. Genel olarak, ortamda organik çözücü bulunmadığı zaman elde edilen sonuçların, çözücü içeren koşullarda sağlanan sonuçlara göre daha iyi olması sürpriz olmamıştır. Çünkü, çıkış maddesi olarak kullanılan elektroaktif madde tuz yapısında olduğundan, organik çözücülerde sulu ortama göre daha az çözünmektedir. Bunun sonucu olarak, ortamdaki elektroaktif maddenin derişiminin azalması indirgenme pikinin akım yoğunluğunu da azaltmıştır.



Şekil 8.4-NDMA'nın (5 mM) grafit elektrot üzerinde %10 organik çözücü içeren 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları: Tarama hızı, 50 mV s<sup>-1</sup> (a) Asetik asit (b) Aseton (c) 1-propanol

Organik çözücülerden metanol ve etanolde diğer çözücülere göre daha iyi sonuç alınması, hem elektroaktif maddenin hem de indirgenme ürününün tuzlarının bu çözücülerde daha çok çözünmesiyle açıklanabilir. Ayrıca, metanol ve etanol kullanıldığında indirgenme pik potansiyellerinin diğer çözücülere göre daha pozitif olması da, hidrojen bağı oluşumuyla açıklanabilir.

Organik çözücülerin yukarıda açıklanan etkilerine ek olarak, voltamogramlar üzerindeki diğer olumsuz etkilerin (piklerin yayvanlaşması vb. gibi) sebepleri şu şekilde açıklanabilir: Alkol ve oksijen içeren organik maddelerin asitli ortamda protonlandıkları bilinmektedir. Bu etki az da olsa ortamdaki H<sup>+</sup> iyonlarının derişimini etkileyecektir. Bunun sonucunda, I pikine karşı gelen ilk indirgenme ürününün (Reaksiyon 3.1 bileşik 2) protonlanması ve dehidratasyon reaksiyonunun hızı da azalacaktır.

Bunun dışında diğer önemli bir etken, organik çözücülerin elektrot yüzeyinde adsorplanmasıdır (Panzer ve Elving, 1965). Özellikle, grafit elektrot üzerinde gözenekli yapıdan dolayı bu etki daha da artmaktadır. Bunun sonucu olarak, indirgenme piklerinin akım yoğunluğu ve potansiyelleri de değişecektir.

Literatürde çözücü etkileri ile ilgili olarak benzer sonuçların verildiği görülmektedir. Fleischmann vd.,

(1965) elektrokimyasal yöntemler ile nitro ve nitrozo bileşiklerinin indirgenmesini incelediği çalışmada,

çözücü olarak kullanılan alkol miktarının artırıldığı durumlarda indirgenme piklerinin küçüldüğünü, ortamda alkol bulunmadığı zaman elektroaktif maddenin daha pozitif potansiyellerde indirgenmediğini ve bu etkilerin, alkolün elektrot yüzeyindeki kuvvetli adsorpsiyonundan kaynaklandığını belirtmektedir.

p-Nitrozofenolün elektro-indirgenme reaksiyonunda, alkol derişiminin %10 artırılması ile ilk indirgenme pikinin %10 küçüldüğü belirtilmekte ve bunun çeşitli etkilerden özellikle de, elektroaktif maddenin difüzyon katsayısının ve reaksiyon hız sabitinin değişmesinden kaynaklanabileceği belirtilmektedir (Albert ve Shain, 1963).

Yaptığımız çalışmanın sonuç ve değerlendirmelelerinden, 4-NDMA'nın indirgenmesinde en uygun organik çözücünün metanol olduğu ve en iyi sonuçların %10 MeOH içeren destek elektroliti ortamında elde edildiği bulundu

#### 4. SONUÇLAR

4-NDMA'nın grafit elektrot üzerinde asitli ortamda elektro-indirgenme reaksiyonunun yürüyüşü için en iyi sonuçların, %10 MeOH içeren 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> destek elektroliti ortamında sağlandığı görülmüştür. Elde edilen bulgular ve sonuçlardan, 4-NDMA'nın asitli ortamdaki elektro-indirgenme reaksiyonunun yürüyüşü için olası basamakları gösteren bir mekanizma önerilmiştir (Şekil 9).

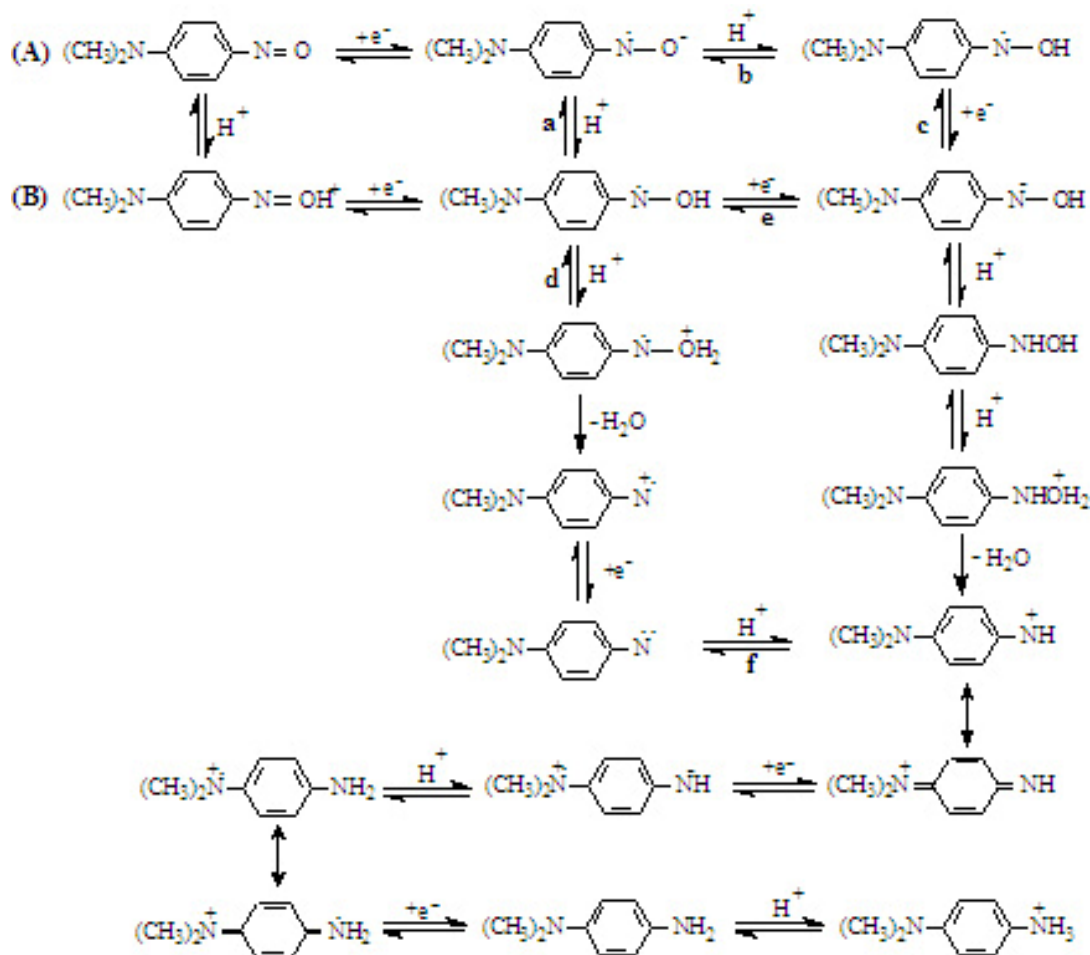
Şekilde, 4-NDMA'nın p-N,N dimetilfenilhidroksilamine indirgenmesini içeren ilk basamağın, A ve B yollarından birini izlemesi olasıdır. Buradaki belirleyici kriter, elektron aktarım hızı ve protonlanma hızı arasındaki ilişkidir. Eğer, elektron aktarım hızı proton aktarım hızından büyük ise A basamağı, küçük ise B basamağı etkin olur. Bu ilk basamak için hangisinin olacağını kestirmek mümkün olmamakla birlikte, bundan sonraki ilerleyiş hakkında daha sağlıklı bilgiler verilebilir;

i) Protonlanma hızı büyük ise reaksiyon a ve d üzerinden,

ii) Birbirleriyle yarışacak değerde olduğunda ise b, c ve e basamakları üzerinden yürüyecektir. Eğer elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından büyük olsaydı, elde edilen voltamogramlarda ilk indirgenme basamağına karşı gelen I piki, iki yarı pik şeklinde gözlenmeliydi. Buna göre de, indirgenme reaksiyonunun B yolu üzerinden d ve f basamaklarını izlediği düşünülebilir.

Bu çalışma ile birlikte, 4-NDMA'nın elektro-organik indirgenme reaksiyonunun yarı-pilot ölçekli optimizasyonu için gerekli olan veri ve sonuçların elde edildiği düşünülmektedir.





Şekil 9. 4-NDMA için önerilen elektro-indirgenme reaksiyonu mekanizması.

## 5. KAYNAKÇA

- Alberts, G.S. and Shain, I. (1963). Electrochemical Study of Kinetics of a Chemical Reaction Coupled Between Two Charge Transfer Reactions: Potentiostatic Reduction of p-Nitrosophenol. *Anal.Chem.* 35(2), 1859-1866.
- Bent, R.L., Dessloch, J.C., Duennebier, F.C., Fassett, D.W., Glass, D.B., James, T.H., Jullian, D.B., Rubby, W.R., Snell, J.M., Sterner, J.H., Thirtle, J.R., Vittum, P.W. and Weissberger, A. (1951). Chemical Constitution, Electrochemical, Photographic and Allergic Properties of p-Amino-N,N-Dialkylanilines. *J. Am. Chem. Soc.* 73, 3100-3125.
- Bernhard, P., Paul, J., Paul, S. and Dara, S. (1930). Funktionelle Derivate des-p-phenylenediamine. *Beilstein, Handbuch Der Organischen Chemie, Vierte Auflage, Band XII*, Sytem Number: 1740-1871.
- Brown C.R. and Large, R.F. (1971). In Weissberger, A. (Ed.), *Techniques of Chemistry*, vol. 1. Part II A: Electrochemical Methods, Wiley-Interscience, New York.
- Dugan, P. (1961). Colorimetric Method For Trace Peroxide Using N,N-Dimethyl-p-Phenylenediamine. *Anal.Chem.* 33, 696-698.
- Fieser, L.F. and Fieser, M. (1976). *Reagents for Organic Synthesis*. John Wiley and Sons Inc., New York.
- Fleischmann, M., Petrov, I. N. and Wyne-Jones, W.F.K. (1965). The Investigation of The Kinetics of The Electrode Reactions of Organic Compounds By Potentiostatic Methods. *Proc. 1st Australian Conf. an Electrochemistry*, Pergamon Press, New York.
- Gross, R. and Kaim, W. (1987). Deprotonated p-Phenylenediamines As Noninnocent Ligands. Metal-To-Ligand Spin Transfer In The Ground State and Ligand-To-Meta Charge Transfer In The Lowest Exiced State of Low-Spin Manganese (II) Complexes. *Inorganic Chemistry* 26, 3596-3600.
- Holleck, L. and Schindler, R. (1956). Polarographisches Verhalten Aromatischer Nitroso Verbindungen. *Zeitschrift Für Electrochemie*, Bd. 60, Nr. 9/10:1138-1144.
- Kaufmann, H. (1907). Vorlesung Sversuche Zur Auxochrom Theorie-Die Sulfogruppe Als Fluorogen. *Berichte D.D.Chem.Gesellschaft*, Jahrg.I:838-843,

Kirk, R.E. and Othmer, D.F. (1978). *Encyclopedia of Chem.Techn.*, 11, 422-439, Wiley-Inc. New York.

Leady, D. and Adams, R.N. (1967). The Reduction of N,N-Dimethyl-p-Nitrosoaniline. *J. Electroanal. Chem.* 14, 119-122.

Lide, D.R. (1990-91). *Crc of Handbook of Chemistry and Physics 71st Edition*. CRC Press, The Chemical Rubber Co.

LØwstad, R.A. and Frieden, E. (1978). The Effect of Anions on the Oxidase Activity of Rat Ceruloplasmin. *Acta Chemica Scandinavica* 27, 121-126.

Mairanowski, S.G. (1971). Electrode Progress Complicated by Chemical Reactions In Frumkin, A.N. (Ed.). *Progress in Electrochemistry of Organic Compounds*, Plenum Press, London and New York.

Mastrogostina, M., Nadjó, L. and Saveant, J.M. (1968). Disproportionation and ECE Mechanism. I. Theoretical Analysis. Relationships for Linear Sweep Voltammetry. *Electrochim. Acta*, 13, 721-749.

Manda, E. and Shigeru, S. (1977). *Jp* 77, 105,130 (Cl.C07c87 162, Ca.88:59458t)

Manda, E. and Shimura, T. (1981). Synthesis of N,N-Dimethyl-p-Phenylenediamine Through Electroreduction of N,N-Dimethyl-p-Nitrosoaniline. *Nippon Kagaku Kaishi*, 8, 1337-1338 (Japan).

Nicholson, R.S. and Shain, I. (1964). Theory of Stationary Electrode Polarography: Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems. *Anal.Chem.* 36(4), 706-723.

Nicholson, R.S. and Shain, I. (1965). Experimental Verification of an ECE Mechanism for the Reduction of p-Nitrosophenol, Using Stationary Electrode Polarography. *Anal.Chem.* 37(2), 190-195.

Nielson, T., Wood, H.C.S. and Wylie, A.G. (1962). Reduction of Aromatic Nitro Compounds by Sodium Borohydride Catalyzed By Palladized Charcoal. *J.Chem.Soc.* 371-372.

Panzer, R.E. and Elving, P.J. (1975). Nature of the Surface Compounds and Reactions Observed on Graphite Electrodes. *Electrochim.Acta.* 20, 635-647.

Patent (1962). *Wako Pure Drug Ind.Co.*, Japan 7222 62 (Ca.63:138424).

Patent (1982). Electropreparation of N,N-Disubstituted-p-Phenylenediamine. Agency of Industrial Sciences and Technology, *Jpn. Ko-*

*Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 7(1) *kai Tokkyo Koko*, Jp 57,123 983 (82, 123983 Japan).

Polat, K., M.L. Aksu and A.Tarık Pekel (2000). Cathodic Reduction of 4-Nitroso-N,N-Dimethylaniline At Various Electrode Materials, *J.Appl.Electrochem.* 30(6), 733-736.

Polat, K., M.L. Aksu and A.Tarık Pekel (2002). The Cyclic Voltammetric Behaviour of 4-Nitroso-N,N-Dimethylaniline on Solid Electrodes. *Bulletin of Electrochemistry* 18(3), 111-120.

Polin, A.T. (1986). Independent Results Obtained in the Application of The DPD Method to Residual Measurement. *Proc.Awva Water Qual .Techn. Conf.* 13, 631-649.

Robinowitz, J.C. (1978). Quantitation of Labile Sulfide in Proteins by The "Methylene Blue" Method. *Methods Enzymol* 53, 275.

Vogel, A.I. (1989). *A Text-Book of Practical Organic Chemistry*. Fifth Edition, Longmans Green and Co.

Weissberger, A. and Rossiter, B.W. (1971). Techniques of Chemistry, Volume 1. Physical Methods of Chemistry, Part II A. Electrochemical Methods. Wiley-Inter Science, A Division of John Wiley and Sons Inc., New York-London.

Yates, W.R. and Ihrig, J.L. (1965). Inhibition Of The Oxidation and Polymerization of Methylmethacrylate. II. Effect of Aromatic Amines. *J.Am.Chem.Soc.* 87(4), 710-715.

Zuman, P. and Shah, B. (1994). Addition, Reduction, and Oxidation Reactions of Nitrosobenzene. *Chemical Reviews*, 94, 1621-1641.



**Kamran Polat**, 1960 yılında Nevşehir'de doğdu. 1988 yılında Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümünden mezun oldu ve aynı yıl Araştırma Görevlisi olarak atandı. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bilim Dalında, 1992 de Yüksek Lisans ve 1997 de Doktorasını tamamladı.

2004 yılından beri Doçent olarak görev yapmaktadır.



**A. Tarık Pekel**, 1947 yılında Çanakkale'de doğdu. 1969 yılında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 1969-1974 yılları arasında, A.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümünde Asistan, 1974-1979 yılları arasında Doktor Asistan ve 1979-1988 arasında Doçent olarak görev yaptı.

1988 yılından itibaren Prof.Dr. olarak çalışmaya devam etmektedir.