S-0432

BAZI ALKİLARİLSELENNURLERİN ELEKTROKİMYASAL OKSİTLENMESİ REAKSİYONUNDA YAPI ETKİLERİ

Hasan GENÇ[1], Hasan CEYLAN[2], Beybala R HASANOV[3], İsmayıl A ALİYEV[3,4]

1.Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Eğitim Fak. Van
2.Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fak. Van
3.Azerbeycan EA Aşgarlar Kimyası Enstitusu, Van
4.M.E.Resulzade adına Bakü Devlet Üniversitesi, Kimya Fak., Bakü

Stasionar grafit anod üzerinde klasik voltamperometre usulu ile bazıselenürlerin XC_6H_4SeR elektrokimyasal oksitleşmesi tetkik edilmiştir. X=H, R=CH_3,C_2H_5,C_3H_7-n,C_3H_7-i,C_4H_9-t,C_6H_{11}-çıklo, C_6H_5Cl,C_6H_5OH,$COCH_3$; X=m-F,R=CH_3; X=p-F, R=CH_3, X= p-CH_3O, R CH_3 ve s.

Aromatik halkaya birleşmiş Se atomu kimyasal bağlarda iştirak etmeyen elektron çifti hesabına elektrokimyasal aktiflik göstererek grafit anod üzerinde bir elektronlu oksitlenmeye maruz kalır. Reaksiyonun ilk mertebesi uygun katyon-radikal meydana gelmesi ile neticelenir.

$$X\text{-}C_6H_4\text{-}\ddot{S}eR \;-\; 1e \rightarrow X\text{-}C_6H_4\text{-}\overset{+}{\ddot{S}}eR$$

Elektrokimyasal oksitlenme prosesine molekul terkibindeki sübstitüsyonların tesiri araştırılmıştır. Görülmüştür ki, SeR grubuna nispeten orto- veya para durumunda elektrodonör substituentlerin dahil edilmesi ürünün elektorkimyasal oksitlenmesini kolaylaştırır (oksitlenme potansiyelini düşürür). Elektronakseptör sübstituentler ise elektrokimyasal oksitlenmeyi zorlaştırır (oksitlenme potansiyelini yükseltir.) Elektrokimyasal oksitlenme elektrofil reaksiyon olduğu için aromatik halkadaki sübstitüentler hem mezomer, hem de hiperkonjugasyon etkisi gösterirler.

Elektroaktif Se atomu ile birleşmiş sübstituentlerin etkisi araştırılırken, görülmüştür ki, radikalın büyümesi ve dallanması elektrokimyasal oksitlenmeyi zorlaştırır. Bu da gösteriyor ki, bu dallanmaların etkisi esas itibariyle onların sterik etkileri ile ilgilidir. Şöyleki, onlar eletroaktif merkezi kuşatarak onun anoda yaklaşmasına engel olur. Bunun neticesinde elektronun koparılması için daha yüksek potansiyele ihtiyaç duyulur.