



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



FARKLI METAL MERKEZLERİ İÇEREN
TETRAKLORO TETRATİMOL FTALOSİYANİN
BİLEŞİKLERİNİN ELEKTROKİMYASAL
SPEKTROELEKTROKİMYASAL VE
ELEKTROKATALİTİK İNCELENMESİ

BERFİN HURAİBAT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA

İSTANBUL, 2018



MARMARA UNIVERSITY
INSTITUTE FOR GRADUATE STUDIES
IN PURE AND APPLIED SCIENCES



ELECTROCHEMICAL SPECTROELECTROCHEMICAL
AND ELECTROCATALYTIC INVESTIGATION OF
TETRACHLORO TETRATHYMOL
PHTHALOCYANINES WITH DIFFERENT METAL
CENTERS

BERFİN HURAİBAT

MASTER THESIS

Department of Chemistry
Physical Chemistry Programme

ADVISOR

Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA

İSTANBUL, 2018

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Öğrencisi Berfin Huraibat'ın "Farklı Metal Merkezleri İçeren Tetrakloro Tetratimol Ftalosiyanın Bileşiklerinin Elektrokimyasal Spektroelektrokimyasal ve Elektrokatalitik İncelenmesi" başlıklı tez çalışması 09/01/2019 tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

Prof.Dr. Ali Rıza ÖZKAYA (Danışman)

Marmara Üniversitesi (İMZA).....

Prof.Dr. Mahmut ÖZACAR (Üye)

Sakarya Üniversitesi (İMZA).....

Doç.Dr. Seyfullah MADAKBAŞ (Üye)

Marmara Üniversitesi (İMZA).....

ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 16.01.2019 tarih ve 2019/02-05 sayılı kararı ile Berfin Huraibat'ın Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Bülent EKİCİ



TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması, tetraklor ve tetratimol grupları taşıyan değişik metal merkezli ftalosiyanın bileşiklerine ait redoks davranışlarının ve oksijen indirgenmesindeki katalitik aktivitelerinin incelenmesini içermekte olup, Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu (BAPKO) tarafından desteklenmiş (Proje No: FEN-C-YLP-200318-0411) ve Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Elektrokimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Gerek lisans, gerekse yüksek lisans eğitimim boyunca öğrencisi olmaktan gurur duyduğum, akademik kimliğinin yanında insani değerleriyle de örnek alıp çok sevip saydığım Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA'ya teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmalarında kullandığım komplekslerin sentezini sağlayan çok değerli Hocam Doç. Dr. Zafer ODABAŞ ve öğrencisi Rovshen ATAJanov'a;

Laboratuvarda her türlü sorunumda yanımda olan ve tüm bilgilerini benimle paylaşan değerli Hocam Araştırma Görevlisi Dr. Efe Baturhan ORMAN'a;

Uzaktan veya yakından bir an olsun yardım çağrılarımı cevapsız bırakmayan her türlü sorunumda yanımda olan canım arkadaşım Duygu AKYÜZ'e;

Tez bitirme sürecinde oğluma gözü gibi bakan ve hayatımın diğer süreçlerinde de destekleyici tavrıyla hep yanımda olan canım annem Ferah HEKİMOĞLU'na;

Varlığına her daim şükrettiğim hiçbir konuda beni desteksiz bırakmayan yol arkadaşım, dostum, canım eşim Ahmad HURAİBAT'a;

Bir gülüşüyle bana cenneti getiren biricik oğlum Yahya'ya

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kasım 2018

BERFİN HURAİBAT

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT	v
SEMBOLLER	vii
KISALTMALAR.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
TABLO LİSTESİ	xi
BÖLÜM 1- GİRİŞ.....	1
1.1. Ftalosiyanimler.....	2
1.1.1. Ftalosiyanimlerin Tarihçesi	2
1.1.2. Ftalosiyanimlerin Yapısı.....	2
1.1.3. Ftalosiyanimlerin Fiziksel Özellikleri.....	5
1.1.4. Ftalosiyanimlerin Kimyasal Özellikleri	6
1.1.5. Ftalosiyanimlerin Elektrokimyasal Özellikleri.....	8
1.1.6. Ftalosiyanimlerin UV-Vis spektral özellikleri.....	9
1.1.7.Ftalosiyanimlerin agregasyon özellikleri.....	11
1.1.8. Ftalosiyanimler ve elektrokimyasal oksijen indirgenmesi	12
1.1.9. Ftalosiyanimlerin uygulama alanları	14
1.2. Çalışmada Kullanılan Yöntemler	15
1.2.1. Voltametrik Yöntemler	15
1.2.2. Dönüşümlü Voltametri.....	17
1.2.3.Kare Dalga Voltametri.....	19
1.2.4. Spektroelektrokimya.....	21
1.2.5. Kronoamperometri	22
1.2.6. Kolorimetri	24
1.2.7. Dinamik Elektrot Voltametrisi	25
BÖLÜM 2- MATERYAL ve YÖNTEM	27
2.1. Materyal.....	27
2.1.1.Kullanılan reaktifler ve kimyasal maddeler	27
2.1.2.Kullanılan elektrotlar ve malzemeler	28
2.2.Kullanılan cihazlar ve yöntem.....	28

2.2.1.Cihazlar ve düzenekler	28
2.2.2. Deneysel yöntem	28
2.3.Elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal ve elektrokatalitik �l��mler	29
BÖLÜM 3- BULGULAR ve TARTIŞMA.....	31
3.1. Tetraklor ve tetratimol gruplarına sahip metal Pc bileşiklerinin elektrokimyasal ve e� zamanlı spektroeletrokimyasal davranışlarının DMSO/TBAP ve DCM/TBAP ortamında incelenmesi	32
3.2. Tetraklor ve tetratimol gruplarına sahip metal Pc bileşiklerinin elektrokatalitik performanslarının incelenmesi.....	61
BÖLÜM 4- SONUÇ.....	67
KAYNAKLAR.....	70
EKLER.....	83
ÖZGEÇMİŞ.....	84

ÖZET

FARKLI METAL MERKEZLERİ İÇEREN TETRAKLORO TETRATİMOL FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN ELEKTROKİMYASAL, SPEKTROELEKTROKİMYASAL VE ELEKTROKATALİTİK İNCELENMESİ

20. yüzyılın başlarında tesadüfen keşfedilen ftalosiyanin bileşikleri birbirlerine mezo konumlardaki azot atomlarıyla bağlanmış dört izoindol ünitesinden oluşan makro heterohalkalı bileşiklerdir. Bu bileşikler periyodik tablodaki hemen her metalin konumlandırılabilceği büyüklükte merkezi boşluğa sahip simetrik bir makro halka içerirler. Merkezde bulunan metal iyonu ve çevredeki süstitüentler değiştirilerek yeni ftalosiyaninler elde edilebilmektedir. Tam sentetik özellikteki ftalosiyanin bileşikleri boyar madde ve pigment olarak kullanılırlar. Ayrıca bu bileşiklerin enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri depolanması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için kızıl ötesi boyar madde, kanserin fotodinamik terapisi gibi pek çok alanda da teknolojik uygulamaları bulunmaktadır. Bu bileşikler oksijenin indigenmesinde gösterdikleri elektrokatalitik etki nedeniyle, yakıt pillerinde kullanılan ancak çok pahalı olan heterojen platin katalizörüne alternatif olabilecek özelliklere de sahiptirler.

Bu tez çalışmasında, tetraklor ve tetratimol gruplarına sahip mononükleer metal ftalosiyanin bileşiklerinin Pt çalışma elektrodu üzerindeki ve dimetilsülfoksit/tetrabutil amonyumperklorat ve diklorometan/tetrabutilamonyumperklorat susuz elektrolit ortamlarındaki elektrokimyasal redoks davranışları Dönüşümlü Voltametri teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Bu ölçümler, eş zamanlı mor ötesi-görünür bölge spektroeletrokimya ve elektrokolorimetri teknikleri ile desteklenmiştir. Voltametrik ölçümler Pc bileşiklerinin ardışık birer elektronlu yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları oluşturduğunu göstermiştir. Eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümler voltametrik ölçümler sonucunda belirlenen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının ftalosiyanin halkası üzerinde mi metal merkezde mi gerçekleştiğini saptamamızı sağlamıştır. Söz konusu Pc bileşiklerine ait elektrokimyasal redoks özelliklerinin merkezde bulunan metal iyonlarına bağlı olarak dikkate değer bir şekilde değişiklik gösterdiği anlaşılmıştır. Diğer taraftan, eş zamanlı spektroeletrokimyasal ve elektrokolorimetrik ölçümler ise bileşiklere ait indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının ftalosiyanin halkası üzerinde mi metal merkezde mi gerçekleştiğini ve

redoks proseslerine eşlik eden renk değişimlerini saptamamızı sağlamıştır. Çalışmanın son aşamasında komplekslerin oksijen indirgenmesindeki elektrokatalitik aktiviteleri incelenmiş ve merkezde yer alan metal türünün elektrokatalitik aktiflikte de önemli rol oynadığı belirlenmiştir. Mn, Fe ve Co gibi redoks-aktif metal merkeze sahip komplekslerin elektrokatalitik aktifliklerinin, Cu redoks-inaktif metal merkeze sahip komplekslerinkinden dikkate değer ölçüde daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Kasım 2018

BERFİN HURİBAT



ABSTRACT

ELECTROCHEMICAL, SPECTROELECTROCHEMICAL AND ELECTROCATALYTIC INVESTIGATION OF TETRACHLORO TETRATHYMOL PHTHALOCYANINE COMPOUNDS WITH DIFFERENT METAL CENTERS

Phthalocyanine compounds which were accidentally explored at the beginning of the 20th century are the macrocyclic compounds comprising four isoindole units connected to each other with the nitrogen atom in the meso position. These compounds include a symmetric ring having enough central space in which almost all metals in the periodic table can be placed. New phthalocyanines can be obtained by changing the metal ion in the center and substituents on the periphery. Fully synthetic phthalocyanine compounds are used as dyes and pigments. Furthermore, these compounds have technological applications in the areas such as energy conversion, electrophotography, optical data storage, an infrared dye for laser technology and photodynamic therapy of cancer. Due to their electrocatalytic effect in oxygen reduction, these complexes also have potential to be used as an alternative to heterogeneous platinum catalyst which is utilized in the fuel cells, but quite expensive.

In this thesis study, redox behaviors of mononuclear tetrachlorine tetrathymol phthalocyanine compounds have been investigated on the Pt working electrode in nonaqueous electrolyte environments of dimethylsulfoxide/tetrabutylammonium perchlorate and dichloromethane/tetrabutylammonium perchlorate by using Cyclic Voltammetry and Square Wave Voltammetry techniques. These techniques were supported by *in situ* UV-vis spectroelectrochemistry and electrocolorimetry. The voltammetric measurements showed that the Pc compounds form a series of one-electron reduction and oxidation processes following each other. It was understood that electrochemical redox properties of the phthalocyanine complexes remarkably change depending on the central metal. On the other hand, *in situ* spectroelectrochemistry and electrocolorimetry measurements allowed us to determine whether the reduction and

oxidation reactions of these compounds occur on the phthalocyanine ring or in metal center and the color changes associated to the redox processes. In the last stage of the study, electrocatalytic activities of the complexes in oxygen reduction were examined and the type of the metal involved in the center of the complexes was identified to play an important role in their electrocatalytic activities. Electrocatalytic activities of the complexes with redox-active metal centers such as Mn, Fe and Co were observed to be significantly high compared to the complex with the redox-inactive Cu metal center.

November 2018

BERFİN HURAI BAT



SEMBOLLER

A	: Elektrot yüzey alanı
C	: Konsantrasyon
°C	: Santigrat derece
D	: Difüzyon katsayısı
e⁻	: elektron
E	: Uygulanan potansiyeli
E_o	: Başlama potansiyeli
E_p	: Pik potansiyelleri
E_{1/2}	: Yarı pik potansiyeli
ΔE_p	: Pik potansiyel ayrımları
H₂SO₄	: Sülfirik asit
i_p	: Akım yoğunluğu
i_{pc}	: Katodik pik akımı
i_{pa}	: Anodik pik akımı
i_{pa}/i_{pc}	: Pik akımları oranı
i_D	: Disk akımı
i_R	: Halka akımı
J_L	: Limit difüzyon akım yoğunluğu
M	: Molarite
mV	: Milivolt
n	: Aktarılan elektron sayısı
n_a	: Hız belirleyen basamaktaki elektron sayısı
nt	: Aktarılan toplam elektron sayısı
Nf	: Nafyon
nm	: Nanometre
Pt	: Platin
VC	: Vulcan
V	: Tarama hızı
α	: Elektron transfer katsayısı

KISALTMALAR

CV	: Dönüşümlü Voltametri
CuPc	: Bakır Ftalosiyanin
CoPc	: Kobalt Ftalosiyanin
DCM	: Diklorometan
DKE	: Doymuş kalomel elektrot
DMSO	: Dimetilsülfoksit
FePc	: Demir Ftalosiyanin
HOMO	: En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
LSV	: Doğrusal tarama voltamogramı
LUMO	: En düşük enerjili boş moleküler orbital
MPc	: Metal ftalosiyanin
MnPc	: Mangan Ftalosiyanin
OİR	: Oksijen indirgenme reaksiyonu
Pc	: Ftalosiyanin
PEM	: Polimer Elektrolit Zarlı
RRDE	: Dönen halka-disk elektrot
SWV	: Kare Dalga Voltametri
TBAP	: Tetrabütilamonyumperklorat
UV	: Ultraviyole
UV-Vis	: Ultraviyole- görünür bölge

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Siyanobenzamid Sentezi Sırasında Ftalosiyanin Eldesi.....	2
Şekil 1.2 Ftalosiyanin ve Porfirin yapıları (a) Metalsiz Pc (b) Porfirin	3
Şekil 1.3 Ftalosiyaninlerde merkez atomu olarak kullanılabilen elementlerin gösterimi	4
Şekil 1.4 Pc'ler Periferal, Non-periferal ve Mezo konumları	4
Şekil 1. 5 Ftalosiyaninlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi.....	5
Şekil 1.6 Metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerinUV-Vis adsorpsiyon pikleri	10
Şekil 1.7 Metalli Ftalosiyaninlerin Enerji Diyagramı	11
Şekil 1.8 İndüklenmiş palladyum molekülü için H ve J agregasyon tipleri.....	12
Şekil 1.9 O ₂ Molekülünün Temel Haldeki Moleküler Orbital Diyagramı.....	12
Şekil 1.10 İki veya üç elektrot sistemine uygun voltametrik hücre.	14
Şekil 1.11 Üç elektrotlu sistemin çalışma prensibi.	14
Şekil 1.12 a)Uygulanan potansiyelin zamanla değişimi b)Akım-potansiyel eğrisi (dönüşümlü voltamogram)	16
Şekil 1.13 Dönüşümlü voltametrde elde edilen reversibil, yarı reversibil ve irreversibil voltamogramlar.....	17
Şekil 1.14 Potansiyelin zamanla değişimi.....	17
Şekil 1.15 Tipik bir kare dalga voltamogramı	19
Şekil 1.16 Spektroelektrokimyasal yöntemlerde kullanılan çalışma hücresi	20
Şekil 1.17 Kronoamperometride a)Potansiyel-Zaman b) Akım-Zaman ilişkisi	21
Şekil 1.18 CIE LAB renk uzayı.	22
Şekil 1.19 RRDE üzerinde gerçekleşen reaksiyon.....	24
Şekil 1.20 RRDE voltametri tekniğiyle OİR için kaydedilmiş bir polarizasyon eğrisi. .	24
Şekil 2.1 Çalışmada ele alınan dithymol Pc bileşiklerinin molekül yapısı.	25

Şekil 3.1 Mn(Cl)Pc' nin DCM/TBAP elektrolit ortamında 0.100 Vs ⁻¹ 'de kaydedilen CV (A) ve SWV (B)voltamogramları.....	31
Şekil 3.2 DCM/TBAP çözelti ortamında Mn(Cl)Pc bileşiğinin DKE'ye karşı sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.....	33
Şekil 3.3 Mn(Cl)Pc' nin DMSO/TBAP elektrolit ortamında farklı tarama hızlarında kaydedilen CV (A) ve 0.100 Vs ⁻¹ 'de kaydedilen SWV (B) voltamogramları.....	34
Şekil 3.4 DMSO/TBAP çözelti ortamında Mn(Cl)Pc bileşiğinin DKE'ye karşı sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.....	37
Şekil 3.5 Fe(Cl)Pc'nin DCM/TBAP elektrolit ortamında farklı tarama hızlarında kaydedilen CV (A) ve 0.100 Vs ⁻¹ 'de kaydedilen SWV (B) voltamogramları.....	39
Şekil 3.6 DCM/TBAP çözelti ortamında Fe(Cl)Pc bileşiğinin DKE'ye karşı sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.....	40
Şekil 3.7 Fe(Cl)Pc'nin DMSO/TBAP elektrolit ortamında farklı tarama hızlarında kaydedilen CV (A) ve 0.100 Vs ⁻¹ 'de kaydedilen SWV (B) voltamogramları.....	42
Şekil 3.8 DMSO/TBAP çözelti ortamında Fe(Cl)Pc bileşiğinin DKE'ye karşı sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.....	44
Şekil 3.9 CoPc'nin DCM/TBAP elektrolit ortamında farklı tarama hızlarında kaydedilen CV (A) ve 0.100 Vs ⁻¹ 'de kaydedilen SWV (B) voltamogramları.....	45
Şekil 3.10 DCM/TBAP çözelti ortamında CoPc bileşiğinin DKE'ye karşı sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.....	47
Şekil 3.11 CoPc'nin DMSO/TBAP elektrolit ortamında farklı tarama hızlarında kaydedilen CV (A) ve 0.100 Vs ⁻¹ 'de kaydedilen SWV (B) voltamogramları.....	48

Şekil 3.12 DMSO/TBAP çözelti ortamında CoPc bileşiğinin DKE'ye karşı sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.....	50
Şekil 3.13 CuPc'nin DCM/TBAP elektrolit ortamında farklı tarama hızlarında kaydedilen CV (A) ve 0.100 Vs ⁻¹ de kaydedilen SWV (B) voltamogramları.....	51
Şekil 3.14 DCM/TBAP çözelti ortamında CuPc bileşiğinin DKE'ye karşı sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.....	53
Şekil 3.2.1.(A) Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde VC/Nf/Pc modifiye camsı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş RDE polarizasyon eğrileri (B) Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde VC/Nf/(FePc,CoPc,MnPc) modifiye dönen (2500 devir/dak) camsı karbon disk ve platin halka elektrotlar ile kaydedilmiş RRDE polarizasyon eğrileri (C) VC/Nf/Pc modifiye elektrotlar için aktarılan toplam elektron sayısının disk potansiyeli ile değişimi (D) VC/Nf/(FePc,CoPc,MnPc)modifiye elektrotlar için oluşan % H ₂ O ₂ miktarının disk potansiyeli ile değişimi (E _{halka} = 0.95 V DKE'ye göre).....	57

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1	Ftalosiyanın bileşiklerinin voltametrik verileri	23
Tablo 3.2.	Başlama potansiyeli (E_o) ve limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) parametrelerine göre Fe(Cl)Pc, Mn(Cl)Pc, CoPc ve CuPc komplekslerinin OİR için elektrokatalitikaktivlikleri.....	61



1. GİRİŞ

İlk bilimsel makalesi 1934 yılında Linstead ve çalışma arkadaşları tarafından literatüre kazandırılmış olan ftalosiyanın (Pc) bileşiği 20. yüzyılın başlarında tesadüfen bir yan ürün olarak keşfedilmiştir. Günümüzde ise doğal olarak bulunmayan bu makromoleküler bileşikler hakkında birçok yayın ve çalışma bulunmaktadır. Bu bileşikleri üzerinde çalışılmaya değer yapan özellikleri oldukça fazladır. Çoğunluk olarak yeşil ve mavi renkli olmaları sebebiyle elektro-optik özellikler göstermekte ve bu özellikler sayesinde de fotokopi makinelerinde, lazer yazıcılarda ve benzeri uygulamalarda boyar madde olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bu bileşikler yalnızca boyar madde olarak kullanılmak üzere 2001 yılında 80000 ton civarında üretilmiştir [1]. Yüksek ısı ve kimyasal kararlılıklarıyla fotodinamik terapi, doğrusal olmayan optik ve sınırlayıcı malzeme üretimi, fotovoltaiik piller (güneş pilleri) ve sensörler, gaz sensörleri, elektrokromik gösterge ve malzemeler, bilgi depolama, elektrokatalitik ve fotokatalitik malzemeler gibi çok çeşitli ileri teknolojik uygulamalarda da kullanım alanı bulmakta ve bu nedenle de gittikçe artan bir ilgi görmektedirler [2-4]. Ayrıca, Pc kompleksleri, oksijenin indigenmesinde gösterdikleri elektrokatalitik etki nedeniyle, yakıt pilleri ile ilgili uygulamalarda çok pahalı olan heterojen platin katalizörüne alternatif olarak kullanım potansiyeline sahiptirler. Bu nedenle, son yıllarda bu konuda da Pc'ler ile yoğun bir şekilde araştırmalar gerçekleştirilmekte ve yapılan araştırmalar dikkat çekmektedir [5-10].

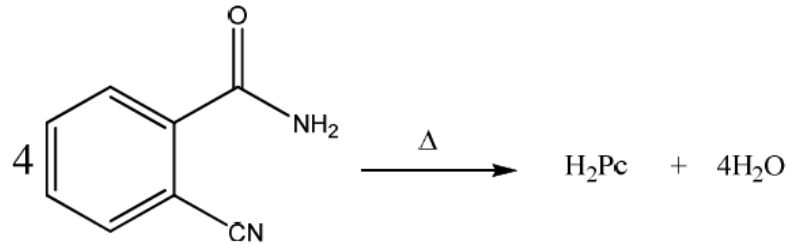
Bu tezin çalışma konusunu oluşturan bileşikler, merkezde metal atomu bulunduran tek Pc çekirdeğine sahip monomerik türler olup ilk olarak bizim araştırma grubumuz tarafından sentezlenmiştir. Bu yeni bileşiklerin teknolojik kullanım alanlarını belirlemek ise asıl amacımızı oluşturmaktadır. Bu amaç doğrultusunda bileşiklerin ilk aşamada dönüşümlü voltametri ve destekleyici tekniklerle çözeltideki elektron transfer prosesleri elektrokimyasal ve eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümlerle aydınlatılmaya çalışılmıştır. Çalışmalar sonucu incelenen bileşiklere ait elektrokimyasal olayların reversibilliği, metal üzerinden mi ligand üzerinden mi gerçekleştiği, aggrege türlerin mevcut olup olmadığı ve bir takım kimyasal reaksiyonların olaya katılıp katılmadığı saptanmaya çalışılıp bileşiklerin elektrokromik özellikleri değerlendirilmiştir. Bileşiklerin elektrokimyasal davranışına çözelti sisteminin etkilerini saptamak amacıyla çalışmalar hem polar hem de apolar organik

susuz çözücü ortamında gerçekleştirilmiştir. Bipotansiyostat sistemi ve dönen halka-disk elektrot (RRDE) kullanmak suretiyle, incelenen kompleksler ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrot sisteminde gerçekleştirilen doğrusal tarama voltametrisi çalışmaları ile söz konusu komplekslerin yakıt pili uygulamalarında oksijen indirgenmesi için elektrokatalizör olarak kullanılabilirlikleri araştırılmıştır.

1.1.FTALOSİYANİNLER

1.1.1. Ftalosiyaninlerin tarihçesi

Ftalosiyanin bileşikler, ilk olarak 1907 yılında 2-siyanobenzamid sentezi esnasında koyu renkli, çözünemeyen bir yan ürün şeklinde bulunmuştur [11].



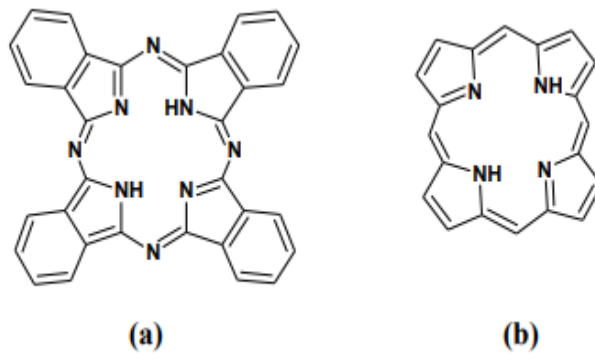
Şekil 1.1 Siyanobenzamid Sentezi Sırasında Ftalosiyanin Eldesi

O dönemlerde ne olduğu pek anlaşılamayan bu sentezden sonra, 1927’de Diesbach vevon der Weid benzenin dinitril türevlerini hazırlamaya çalışırken mavi renkli bakır ftalosiyanin 1,2-dibromobenzen ile bakır siyanur’un piridin içerisindeki reaksiyonundan %23 saflıkla elde edilmiş olup yapısı aydınlatılamamıştır [12]. Bundan yaklaşık bir yıl sonra Scottish Dyes Ltd’ de ftalikanhidrid ve amonyaktan ftalimid üretimi sırasında tesaduf eseri demir ftalosiyanin elde edilmiş ve dayanıklı bir pigment olarak potansiyeli fark edilmiştir [13]. İlk kez Profesör Reginald P. Linstead tarafından bu bileşikler bilimsel anlamda ifade etmek için “Ftalosiyanin” terimi kullanılmış olup Linstead’ın incelemeleri ve Robertson’un X-ışını çalışmalarının takibinde ftalosiyaninlerin yapısı aydınlatılmıştır. Makrosiklik bir madde olan ftalosiyanin çok sağlam olup renkleri mavi ve yeşilin çeşitli tonlarındadır [14-16].

1.1.2.Ftalosiyaninlerin yapısı

Ftalosiyaninler doğada bulunan porfirin halka yapısının analogu olan, sentetik

makro halkalı organik bir moleküldür. Porfirin yapısı dört pirol biriminin metil karbonlarının π konjugasyonu ile oluşmaktadır. Ftalosiyanin molekülü ise yapısındaki dört isoindolin grubunun aza azotları ile bir arada tutulması ile oluşmaktadır [17]. Ftalosiyanin ve porfirin yapıları arasındaki farklılık; dört benzo ünitesi ve mezo pozisyonundaki dört azot atomudur [18]. Bir tetraisoindol ligandının reaksiyon merkezi, kompleks oluşumuna doğrudan katılan pirol halkalarındaki dört azot atomu ile iki imino hidrojen atomundan oluşmaktadır [19]. Porfirindeki metin grupları aza köprüleri ile yer değiştirmişlerdir. Ftalosiyaninler dört isoindol biriminin kondenzasyon ürünü tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırılabilir (Şekil 1.2) [20].



Şekil 1.2 Ftalosiyanin ve Porfirin yapıları (a) Metalsiz Pc (b) Porfirin

Pc'ler yapısal olarak porfirinlere benzer olmalarına karşın onlar gibi doğal olarak bulunmayıp laboratuvar ortamında sentetik olarak üretilmektedirler. Robertson'un metalsiz ftalosiyaninler üzerine yaptığı çalışmalar H_2Pc molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir [21]. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma pirol halkalarındaki eşitsizlikten ziyade komşu mezo-azot atomlarınca oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır. Metalsiz Ftalosiyaninde 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinlere kıyasla daha kısadır. Mezo-azot atomları üzerinde gerçekleştirilen köprü bağlarının bağ açıları ve bağ uzunluklarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirinlere göre daha küçük olmasına neden olmuştur [22].

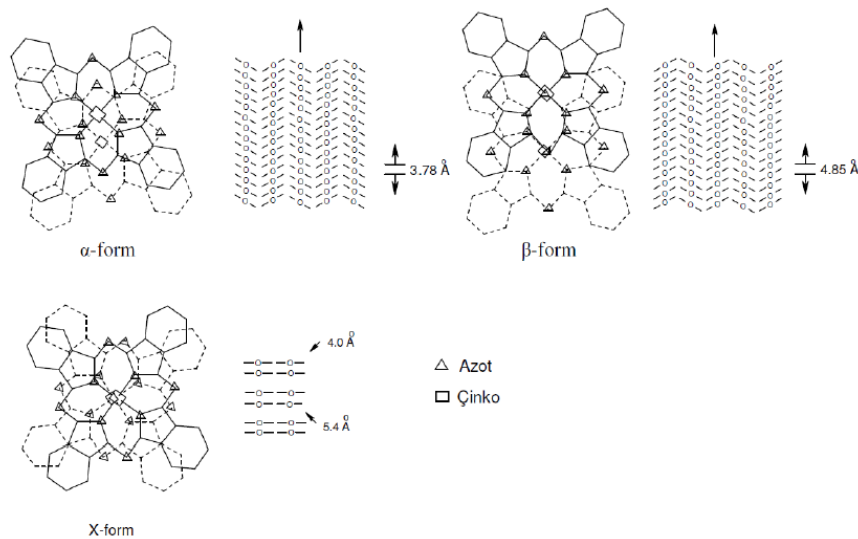
Pc molekülünün merkezini oluşturan iminoizoindoline ait iki adet hidrojen atomu metal iyonları ile yer değiştirerek metal Pc'lerin oluşumunu sağlamaktadır. Bugün çok sayıda değişik element, Pc merkez atomu olarak kullanılmaktadır.

Pc'ler **Şekil 1.4'** de gösterilmekte olan halka sisteminin üzerinde bulunan numaralandırma sistemi kullanılarak adlandırılırlar. Benzen ünitelerinin üzerinde makrosiklik substitüsyon için 16 tane uygun yer vardır. 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları periferel (p),1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları periferel olmayan (np) yerlerdir. Non-periferel konumlarla ilgili birçok çalışma mevcut olsa da, grupların birbirine sterik engelleme oluşturması bu konumlarla alakalı en önemli sorundur. Periferel konumlarda ise böyle bir engelleme ile karşılaşılmaz [25]. Pc halkasında mevcut olan substitüent sayısı ve konumununun Pc özelliklerine katkısının anlaşılabilmesi adına ölçülen UV-Vis absorpsiyon spektrumları çok önemli parametrelerdir. Bu spektrumlar karşılaştırılması sistematik çalışmalar sağlayabilmekte ve değişkenlerin etkileri takip edilebilmektedir [26].

1.1.3. Ftalosiyaninlerin fiziksel özellikleri

Pc'lerin en önemli özelliğinden biri kristal yapılarına bağlı olarak sahip oldukları renkleridir. Pc'ler, yapılarına bağlanan metale göre maviden yeşile kadar birçok renge sahip olabilirler.

Pc'lerin, üretim metoduna göre birçok farklı kristal yapısı mevcut bulunmaktadır [27]. Bunların arasındaki en önemli kristal yapıları α -formu ve β -formudur. Bu iki kristal yapısından farklı olarak birde X-formu vardır.



Şekil 1. 5 Ftalosiyaninlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi

Bu yapılar birbirinden X-ışını difraksiyonu yöntemi ile ayırt edilebilir [28]. α -Yapısı,

sentez esnasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilmektedir. α -Yapısına kıyasla daha kararlı olan β -formu ise, sentez esnasında organik çözücü kullanıldığında oluşmaktadır. α -Formu yüksek sıcaklıkta ısıtıldığında veya aromatik karakterli organik çözücüler ile muamele edildiğinde β -formu elde edilebilmektedir [29]. Bunun yanında X-kristal yapısı α -formunun öğütülmesi ile elde edilebilmektedir. α - yapısında moleküller sık bir şekilde üst üste dizilmekteyken β - yapısında metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapı oluşturur. Pc bileşiklerinin büyük bir bölümünde makrosiklik halka 0,3 Å sapma ile düzlemseldir. Pc molekülünün kalınlığı yaklaşık 3,4 Å olup molekül simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır [30,31].

Pc'ler, merkez boşluklarına yerleştirilebilen katyonların çeşidi ile halkaya ilave edilebilen fonksiyonel grupların konum ve türlerine göre oldukça geniş yelpazede modifiye edilebilirler [32]. Bu özellikleri Pc'leri teknolojik uygulamalarda oldukça değerli hale getirmektedir.

Pc'lerin erime noktaları oldukça yüksektir. Havada 500 °C'ye; vakumda ise 900 °C'ye kadar bozunmaya uğramazlar. Bununla birlikte Pc molekülleri hem büyük hem de düzlemsel olduğundan çok kolay kümelenmektedir. Bu nedenle birçok çözücüde ve suda çok az çözünürler. İyonik veya polar grupların eklenmesiyle bu durumun önüne geçilebilmektedir [33]. Özellikle periferik konumda substituent içermeyen Pc'ler genellikle organik çözücülerde çözünmezler. Periferik pozisyonlara hacimli grupların eklenmesi ile organik çözücülerdeki çözünürlüğü artırılabilir [34].

1.1.4. Ftalosiyanın kimyasal özellikleri

Aromatik o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden elde edilebilen ve oldukça gergin bir yapıya sahip olan Pc'ler dört isoindol çekirdeğinden oluşup karboksil grupları, doymamış aromatik gruba doğrudan bağlı olmadığında sentezlenememektedir. Buna ek olarak siyano veya karboksil gruplarını taşımakta olan karbon atomları arasında çift bağ bulunması Pc sentezi için gerekli diğer bir şart olmaktadır [35].

Pc molekülünün merkezini oluşturan, isoindolin hidrojen atomları farklı metal iyonları ile kolayca yer değiştirip metal Pc'lerin meydana gelmesini sağlamaktadır. Metalli Pc'lerin sentezlenmesinde elde edilen ürünün verimi metal içermeyen Pc'lere kıyasla oldukça fazladır. Buna metal Pc'lerin eldesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun koordinasyon etkisi neden olmaktadır [35].

Metal iyonu Pc 'nin ortasında bulunmakta olan oyuk Pc 'ne uygunluğu kararlılığı etkileyen önemli bir faktördür. 1,35 Å olan oyuk Pc 'nden metal iyonunun küçük veya büyük olması durumunda metal atomları kolayca ayrılmaktadır.

Pc kimyasal özellikleri büyük oranda merkez atomuyla ilişkilidir. Metalli Pc 'lerde, metal iyonunun türü fiziko-kimyasal özellikler üzerinde önemli değişiklikler yapmaktadır. Makrohalkalı yapının redox veya fotokimyasal uyarılmış haldeki özellikleri, kompleks olarak bağlanmış metalin tabiatına bağlıdır.

Üç veya daha yüksek değerkli metal iyonlarının Pc kompleksleri elde edilirken metalin (+2) yükseltgenme basamağı Pc ile karşılanırken geriye kalan bağlar ortamda bulunan uygun anyonlar tarafından doldurulmaktadır.

Metal ftalosiyanınların genel olarak iki tipi vardır:

1. Elektrokvalent Ftalosiyanınlar: Genellikle organik çözücülerde çözünmeyip alkali ve toprak alkali metalleri içerirler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile birleştirildiğinde metal iyonu molekülden ayrılarak metalsiz ftalosiyanın elde edilebilmektedir [36, 37, 38]. Alkali-Metal ftalosiyanınlara (Grup IA) örnek olarak Linstead metoduyla hazırlanabilen dilityum ftalosiyanın (PcLi_2), neme ve alkole karşı dilityum bidesinden daha hassas olan disodyum ftalosiyanın (PcNa_2) ve dipotasyum ftalosiyanın (PcK_2) [39] verilebilirken, Toprak Alkali-Metal ftalosiyanınlara (Grup IIA) örnek olarak baryum ftalosiyanın (PcBa) ve kalsiyum ftalosiyanın (PcCa) [40] örnek verilebilir.
2. Kovalent Ftalosiyanınlar: Elektrokvalent ftalosiyanınlar ile kıyaslandığında daha kararlı olup bir takım türleri inert ortamda vakumda 400-500 °C sıcaklıkta bozunmaya uğramaksızın süblimleşmektedirler. Nitrik asit haricinde organik asitlerle birleştirildiklerinde yapılarında bir değişiklik olmamaktadır; çünkü metal ile ftalosiyanın molekülü arasındaki bağ oldukça sağlamdır [35].

Pc 'lerin çözünürlüğü uygulamalardaki kullanılabilirliği adına oldukça önemlidir. Pc 'ler büyük ve düzlemsel olduğundan moleküller kolaylıkla kümelenmektedir. Bu sebeple ftalosiyanınlar organik solventlerde ve suda az çözünürler [30]. Ftalosiyanınların çözünürlüğünün düşük olması bir dezavantajdır. Özellikle düzlemsel β - periferel pozisyonda süstitüent içermeyen türlerinin organik çözücülerdeki çözünürlüğü hemen hemen yok denilecek niteliktedir [41]. Bunu ortadan kaldırmak için, Pc 'nin iskeletinin çevresel pozisyonlarına hacimli veya uzun zincirli gruplar ilave edilerek Pc türevleri sentezlenebilir, böylece çözünürlük arttırılabilir [42]. Bu

çözünürlük problemine ayrıca metal iyonları ya da aksiyel konumundan ligand bağlanmasının da olumlu etkiler yaptığı bilinmektedir [43].

Pc'ler 18π elektronlu konjuge bir sisteme sahiptir [32]. UV bölgesinde 18π - elektronlu sistemin $\pi-\pi^*$ geçişinden dolayı 600-700 nm'de Q bandı ve 300-350 nm'de B bandı sergilerler [42].

Pc'lerin en önemli özelliklerinden biri de yapısındaki dört adet benzen halkası üzerinde elektrofilik süstitüsyon reaksiyonlarının oluşturulabilmesidir. Molekül etrafındaki 16 pozisyonun hepsi de aynı derecede süstitüsyona uygundur. Pc'ler makrohalkalarının 16 atomu ve 18π elektron sistemi ile Hückel kuralına göre aromatiklerdir. Makrohalkaya bir metal iyonu veya iki proton bağlanmasıyla nötralite sağlanabilmektedir. Bağlı olan süstitüsyon gruplarının elektron çekici veya elektron verici özelliklerine göre farklı kimyasal ve fiziksel özellikler göstermektedirler [44].

1.1.5. Ftalosiyanınların elektrokimyasal özellikleri

Pc kompleksleri genellikle bir elektronlu bir seri indirgenme ve yükseltgenme elektron transfer reaksiyonları gerçekleştirmektedirler [44, 45]. Metal katyonları genellikle +2 yüklüdür (M^{2+}) ve Pc komplekslerine kovalent bağlandıklarında halka sistemi dianyon (Pc^{2-}) olarak bulunur. Pc halka sistemi ardışık redoks reaksiyonları sonucu, en yüksek enerjili dolu moleküler orbitalden (HOMO) toplam 2 elektron kaybederek sırasıyla $Pc(-1)$ ve $Pc(0)$ katyonik radikal türlerine yükseltgenebilir. En düşük enerjili boş moleküler orbitale (LUMO) ise toplamda 4 elektron kazanarak sırasıyla $Pc(-3)$, $Pc(-4)$, $Pc(-5)$ ve $Pc(-6)$ anyonik radikal türlerine de indirgenebilir [46].

Metalsiz Pc'lerin elektrokimyasal özellikleri ile ilgili parametrelerden $\Delta E_{1/2}$ değeri, birinci indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri arasındaki HOMO-LUMO enerji farkına karşılık gelmektedir ve 1.30-1.70 V arasında değişen değerler aldığı belirlenmiştir [46, 47]. Bu değer ayrıca redoks aktif olmayan metal merkezine sahip ftalosiyanınlar için oldukça anlamlıdır [48]. Metalsiz Pc ve redoks aktif olmayan metal merkezine sahip MPc komplekslerinde $\{M= Ni, Zn \text{ ve } Cu \text{ gibi}\}$ gerçekleşen redoks olayları da sadece halkada meydana gelmektedir. Ayrıca elektroaktif ligandların bu Pc halkasına olan süstitüsyonu da, genellikle farklı potansiyel değerlerinde redoks indirgenme/yükseltgenme çiftleri göstermektedir [45].

Pc halka sistemi ile redoks aktif metallerin ($M= Fe, Co \text{ ve } Mn \text{ gibi}$) oluşturduğu komplekslerin elektrokimyasal davranışı ise oldukça farklıdır. Redoks olayları hem

halka hemde metal merkezli gerçekleşir. Söz konusu komplekslerin $\Delta E_{1/2}$ değerlerinin çoğunlukla 1.0 V'un altında olduğu görülmüştür [48]. Dolayısıyla, bu türden MPc'lerin oksidasyonu ve redüksiyonu metalsiz Pc ve redoks aktif olmayan metal merkezine sahip MPc komplekslerinden çok daha kolay gerçekleşmektedir. Bu iki metal merkezli redoks olayı, ligand merkezli olaylardan önce gerçekleşir. Bu farklı davranışın sebebi +2 oksidasyon basamağına sahip redoks aktif metal merkezli Pc türlerinin LUMO ile HOMO arasındaki enerji düzeylerinde d orbital seviyelerine sahip olmasıdır. Bu geçiş metallerinin enerji seviyeleri bu aralıkta olmasaydı bunların da davranışı metalsiz redoks aktif olmayan MPc'ler ile benzer olurdu [49].

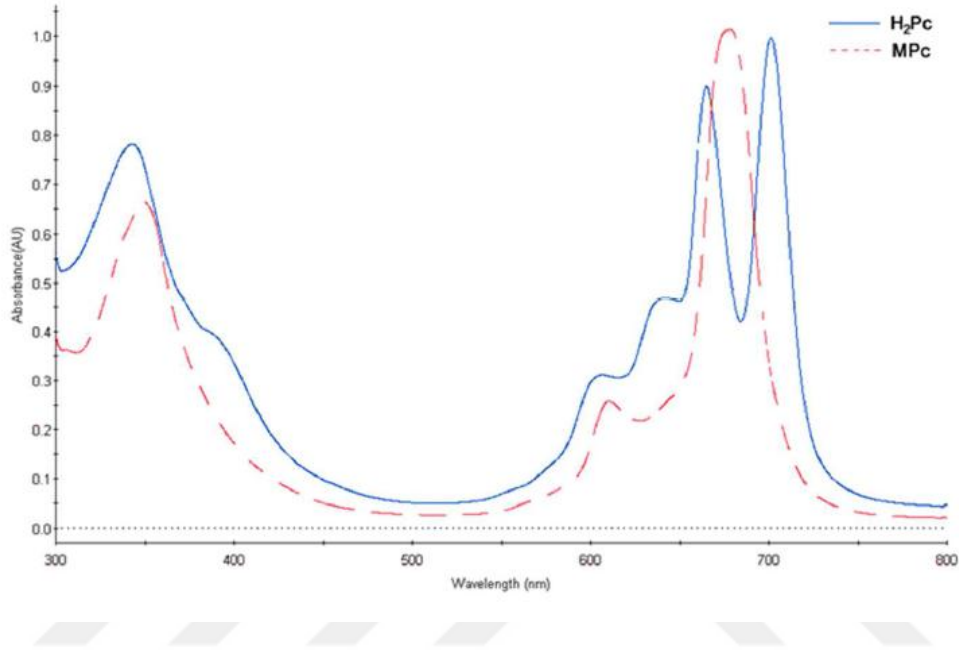
Redoks aktif metal komplekslerinin elektrokimyasal davranışlarından, özellikle ilk yükseltgenme redoks çiftinin metal kaynaklı mı yoksa halka kaynaklı mı gerçekleşeceğini belirlemek önemlidir [48]. Pc'lerin bulunduğu çözücü ortamı ve çevresel şartlar bazı türlerin elektrokimyasal davranışlarını değiştirir [49]. Örneğin apolar DMSO/TBAP ortamında gerçekleştirilen voltametrik ölçümlerde, redoks aktif metallerin (M= Fe, Co ve Mn gibi) ilk yükseltgenme ve ilk indirgenme olayları muhtemelen metal merkezli iken ikinci indirgenme halka merkezli gerçekleşiyor olmalıdır [40, 41]. Polar DCM/TBAP ortamında ise ilk indirgenme olayı metal merkezli iken ilk yükseltgenme olayı halka merkezli gerçekleşiyor olmalıdır. Yine de, bu türden metal Pc komplekslerinin redoks olaylarını net olarak aydınlatmak amacıyla spektroeletrokimyasal ölçümler gerçekleştirilir.

Bir diğer önemli durum ise süstitüentlerin karakteristik özellikleridir. Elektron salıcı grupların Pc süstitüsüyonu ile (-NH₂, Ar-, S-, RO- vb.) elektron çekici grupların (-F, -Cl, -Br, -NO₂ vb.) Pc süstitüsüyonunun elektrokimyasal davranışlarına etkisi karşılaştırıldığında ilk grubun daha negatif yönde kayan $E_{1/2}$ değerleri verdiği görülür [50]. Bunun sonucu indirgenme olayı zorlaşırken, yükseltgenme potansiyel değerlerinin başlangıç potansiyeline yaklaşması ile kolaylaşır. Elektron çekici grupların etkisi ise beklenildiği üzere zor yükseltgenme ve kolay indirgenme potansiyeli değerleri ile kendini gösterir [48].

1.1.6. Ftalosiyanınların UV-Vis spektral özellikleri

Pc'lerin voltametrik davranışlarının tam olarak aydınlatılabilmesi, elektrokimyasal ölçümlerle desteklenmiş UV-Vis (ultraviyole – görünür alan) spektrofotometrik ölçümlerin gerçekleştirilmesiyle mümkün olmaktadır [48]. Pc'lerin UV-Vis elektronik spektrumlarında π - π^* geçişinden kaynaklanan iki karakteristik adsorpsiyon piki verdiği

görülür. Bunlardan biri 600-700 nm aralığındaki Q elektronik soğurma bandı iken diğeri daha zayıf şiddette 320-370 nm aralığındaki B (SORET) elektronik soğurma bandıdır. Q bandının şekli molekülün simetrisiyle yakından ilgili olmakla birlikte D_{4h} simetrisindeki MPc’lerde tek bir absorpsiyon piki görünürken, indirgenmiş D_{2h} moleküler simetriye sahip metalsiz Pc’lerde Q bandı x ve y yönünde polarize olduğundan ikiye yarılmaktadırlar [52] (Şekil 1.6).

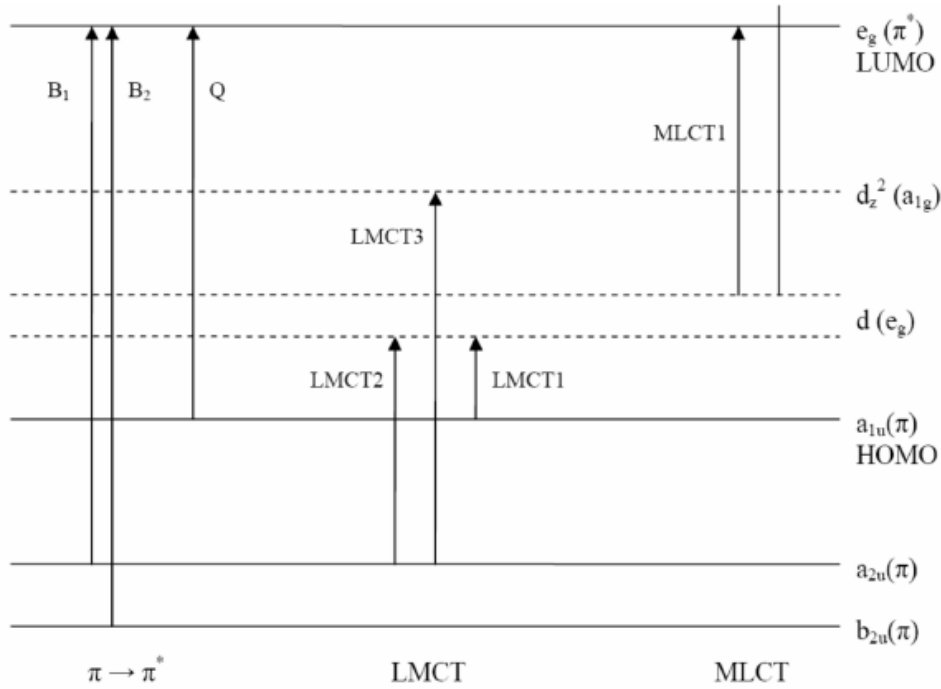


Şekil 1.6 Metalsiz ve metalli ftalosiyenin UV-Vis adsorpsiyon pikleri

MPc bileşiklerinde ftalosiyenin halkası üzerinde bulunan ve metal ile bağ yapabilen dört azot atomunun da birbirlerine eşdeğer olmaları metalli Pc bileşiklerinin D_{4h} simetrisine sahip olmalarını sağlamaktadır. Metalsiz ftalosiyenlerde ise Pc halkasında bulunan azot atomlarından ikisi NH azot atomu olduğundan molekülün simetrisi değişerek D_{2h} olur.

Şiddetli Q bandı temel hal (HOMO) ve uyarılmış hal (LUMO) enerji seviyeleri arasındaki $\pi-\pi^*$ geçişinden kaynaklanmaktadır. B (SORET) bandı ise a_{2u} ya da b_{2u} orbitali ile eg orbitali arasındaki geçişten kaynaklanmaktadır (Şekil 1.7). Spektrumdaki diğer pikler Metal-ligant (MLCT), Ligant-Metal (LMCT) yük transfer geçişlerinden ya da dimerik komplekslerin π sistemleri arasındaki etkileşimlerden kaynaklanabilir [53]. Q bandının yanında omuz şeklinde görülen geçiş ise $n-\pi^*$ geçişini temsil etmektedir.

Q bandının yeri ve şiddeti, merkez metal atomuna, aksiyal koordinasyon bileşiği yapabilme özelliğine, çözücünün polaritesine, substitüentlerin bağlı bulundukları pozisyona, H tipi ve J tipi agregasyon özelliklerine göre değişebilmektedir. Merkez metal atomu oksidasyon basamağı +2 değerlikli metali Pc'ler (Co, Cu, Ni, Zn vb) 700 nm den önce Q bandı verirken +3 oksidasyon basamağına sahip (Fe, Co, Mn, Ti vb) metal merkezli Pc'lerin Q bandı 700 nm'nin üzerindeki dalga boyu değerlerine ulaşmaktadır [54, 55]. Aksiyal konumundan koordinasyon etkisi ise, genel olarak Q bandında küçük kaymalara neden olmaktadır. Çözücü etkisi karşılaştırıldığında, genel olarak DMSO gibi koordine polar solventler yüksek refraktif indeksleri nedeniyle Q bandını düşük enerjili bölgeye kaydardıkları gözlenmiştir. Substitüentlerin periferik olmayan pozisyonunda bağlı olmaları Q bandındaki kaymayı oldukça etkilemekte, periferalde ise bu etki oldukça sınırlı kalmaktadır. Bunun nedeni substitüe grupların, periferik olmayan pozisyonunda çekirdeğe yakınlıkları ile ilgilidir [56].

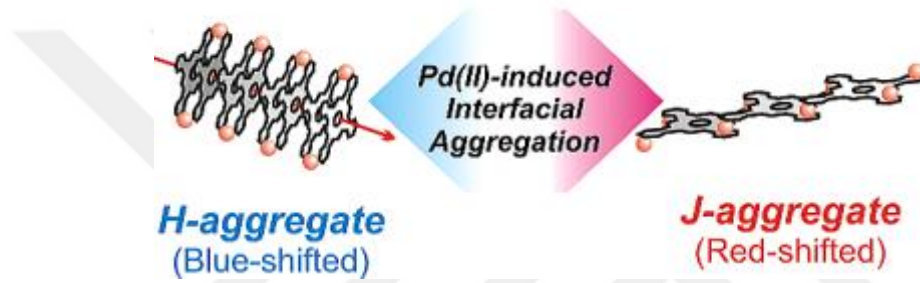


Şekil 1.7 Metalli Ftalosiyanın Enerji Diyagramı

1.1.7. Ftalosiyanın agregasyon özellikleri

Pc bileşikler 18- π elektron sistemine sahip olmaları ile birlikte Van Der Waals ve

çözücü–makrosiklik halkalar arası etkileşimlerinden ötürü büyük ölçüde agregasyon (kümelenme) eğilimi göstermektedirler [57-62]. Bu makromoleküller çoğunlukla “**H tipi agregasyon**” olarak isimlendirilip üst üste istiflenir biçimde kümelenir. Bu agregasyon tipi bileşiklere ait spektrumlarda maviye doğru bir kayma oluşmasına neden olmaktadır. Diğer taraftan çok az da olsa ftalosiyaninler “**J tipi agregasyon**” olarak adlandırılan dip dibe istiflenir şekilde de agregasyon gösterebilmektedir. Bu tür kümelenme gerçekleştiği zaman ise spektrumda kırmızıya doğru bir kayma olur [61]. Agregasyon olayı; Pc bileşiklerinin spektral, fotofiziksel, fotokimyasal, redoks proseslerini ve çözünürlüklerini, dolayısıyla farklı teknolojik uygulamalardaki kullanımını çokönemli bir ölçüde etkilemektedir [63, 64].



Şekil 1.8 İndüklenmiş palladyum molekülü için H ve J agregasyon tipleri

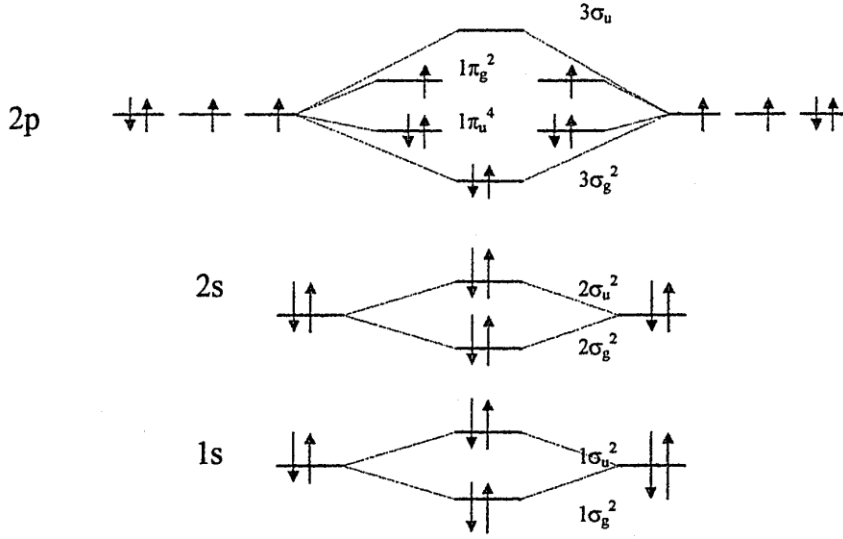
1.1.8 Ftalosiyaninler ve elektrokimyasal oksijen indirgenmesi

Oksijen (O_2), her biri $1s^2 2s^2 2p^4$ elektronik konfigürasyonuna sahip olan iki oksijen atomunun bir araya gelmesiyle oluşmuş iki atomlu bir moleküldür. Moleküler Orbital Teorisine göre, söz konusu iki oksijen atomunun etkileşimi sonucu $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$ moleküler orbital konfigürasyonuna sahip olan oksijen molekülü oluşur. Şekil 1.9' da O_2 molekülünün temel haldeki moleküler orbital diyagramı gösterilmektedir. Temel halde O_2 , $1\pi_g$ antibağ orbitalinde çiftleşmemiş 2 elektrona, $3\sigma_g$ ve $1\pi_u$ orbitallerinde de 6 elektrona sahiptir ve bağ derecesi de 2 dir. Oksijen molekülü 2 elektron alarak indirgendiğinde bu elektronlar $1\pi_g$ antibağ orbitaline girerler ve bağ derecesi 1'e düşer. İkidenden fazla sayıda elektron kazanıldığında ise bağ kırılması gerçekleşir. Termodinamik açıdan oksijenin 4 elektronlu indirgenmesi ekzotermik bir olaydır ve standart indirgenme potansiyeli normal hidrojen elektroda göre +0.40 V tur. Ancak oksijenin 1 elektron alma eğilimi oldukça düşüktür ve bu nedenle ilk elektron transfer adımı yavaş olarak gerçekleşir, yani hız belirleyen

basamaktır. Oksijenin elektrokimyasal olarak indirgenmesi polimer elektrolit membranlı (PEM) yakıt pillerindeki katodik reaksiyon için bir model teşkil ettiğinden literatürde çok büyük ilgiyle araştırılan bir konudur [70,71]. Yakıt pillerinde yaşanan en önemli problem, oksijen indirgenmesinde platin yerine kullanılabilecek etkinliği yüksek ve ucuz bir elektrokatalizörün bulunamamasıdır. Oksijeni yeterince pozitif bir potansiyelde düşük aşırı gerilimle indirgeyebilecek platine alternatif bir katalizörün geliştirilmesi amacıyla yoğun araştırmalar gerçekleştirilmektedir. Yapılan çalışmalar geçiş metalli makrohalka komplekslerden özellikle ftalosiyanınların, sahip oldukları çoklu ve reversibil elektron transfer özellikleri sebebiyle değişik sistemlerde ve yakıt pillerinde elektrokatalizör olarak kullanım için uygun olabileceğini göstermektedir [70,72]. Ftalosiyanın komplekslerinin bazılarının, sudan doğrudan doğruya 4 elektronun transfer edildiği bir redoks prosesiyle oksijeni indirgeme kapasitesine sahip olmaları bilim dünyasında oldukça dikkat çekmiştir. Literatürdeki ilgili çalışmalar incelendiğinde bazı ftalosiyanın komplekslerinde yer alan metal merkez türünün bu bileşiklerin elektrokatalitik aktifliklerini etkiledikleri görülmüştür [73, 74]. Özellikle Fe(II) ve Co(II) gibi redoks aktif metal merkeze sahip komplekslerin elektrokatalitik aktifliklerinin oldukça yüksektir. Bu durum oksijenin, Fe(II) ve Co(II) kompleksleri varlığında oldukça pozitif potansiyellerde ve yüksek limit akım yoğunluğu ile indirgenmesi ile ve Pt katalizörüyle karşılaştırma sonucunda anlaşılmıştır. Co(II) kompleksleri katalizörlüğünde Tafel denklemi yardımıyla hesaplanan n elektron sayısının dörde çok yakın oluşu, bu bileşiklerin yüksek elektrokatalitik aktivitelerine işaret etmekte ve oksijenin önemli derecede yüksek oranla direkt suya indirgendiğini göstermektedir.

Katodik OİR yakıt pilleri, çinko-hava pilleri ve birçok endüstriyel işlemde teknolojik öneme sahiptir. OİR'nin yavaş kinetiği bu tür aygıtların performansında bozulmaya neden olmaktadır. OİR'nin kinetiğini hızlandırmak ve bu tür cihazların performansını arttırmak için daha etkin katalizörlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Çeşitli bileşimde ve konfigürasyonda eletrokatalizörler geliştirilmiş olmakla birlikte, bu konudaki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Şu anda, karbon destekli platin nano partikülleri ve çeşitli platin alaşımları özellikle PEM yakıt pillerinde en etkin sonuç veren katalizörlerdir. Ancak, platinin az bulunan ve çok pahalı bir metal olması ve platin katalizörlüğündeki OİR'nin yavaş kinetiği ve 300-400 mV değerindeki yüksek aşırı gerilim nedeniyle, soy olmayan değişik metaller ve alaşımları ile makrohalkalı metal kompleksleri temelli katalizörler üzerinde çalışmalar devam

etmektedir.



Şekil 1.9 O₂ Molekülünün Temel Haldeki Moleküler Orbital Diyagramı.

1.1.9. Ftalosiyanınların uygulama alanları

Günümüzde gerek temel bilim, gerekse uygulamalı çalışmalarda üzerinde önemle durulan konulardan biri olan Pc'ler yapısal ve zengin koordinasyon özelliklerinden dolayı [70] elektrik, optik, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamaları ile merak uyandırmaktadır [71]. Pc'ler çok yakın zamanda nanoteknoloji alanında yapılan çalışmalarla da daha çok önem kazanacaktır [72]. Günümüzde günden güne artan endüstriyel isteklerin karşılaması için mavi ve yeşil boyar madde olarak yılda binlerce ton Pc üretilmektedir [73]. Ayrıca Pc'ler E.coli, Aureobacterium gibi mikroorganizmaları öldürmek için foto uyarıcı olarak görev yaparlar [74]. Ayrıca Pc'ler:

- Kimyasal katalizör olarak [75]
- Sıvı kristal çalışmalarında [76]
- Kimyasal sensör olarak [77]
- Non-lineer optik cihazlarda [78]
- Güneş pili uygulamalarında [79]
- Elektrokromik görüntüleme [80]

-Langmuir-Blodget Fimlerinde [81]

-Fotodinamik terapi uygulamalarında da [82] kullanılmaktadır.

1.2. Çalışmada Kullanılan Yöntemler

1.2.1. Voltametrik Yöntemler

Voltametri, Volt–am(pero)–metri kelimesinden doğan, elektrokimyasal bir hücreye uygulanan potansiyel sonucu meydana gelen kimyasal değişim sebebiyle hücreden akımın geçtiği ve bu akımın ölçüldüğü bir analiz tekniğidir. Bu teknik genel olarak; elektrokimyasal hücredeki polarize olabilen bir çalışma elektrodu ile bir referans elektrod arasına, değeri zamanla değiştirilen voltaj uygulanıp, üç elektrodlu hücrelerde çalışma elektrodu ile yardımcı elektrod arasındaki, iki elektrodlu hücrelerde ise çalışma elektrodu ile referans elektrod arasındaki akımın ölçülmesine dayanmaktadır [83,84]. Bu yöntemde; polarize olabildiği şartlarda elektrotlar üzerine pozitif ya da negatif yönde bir gerilim uygulanıp, uygulanan her bir gerilime karşılık gelen akımın değişimi ölçülmektedir. Bu aralıkta $I = f(E)$ eğrileri çizilerek akım, potansiyel ve derişim arasındaki ilişki incelenir. Bu ilişkileri gösteren akım–potansiyel eğrilerine de voltamogram denmektedir [85].

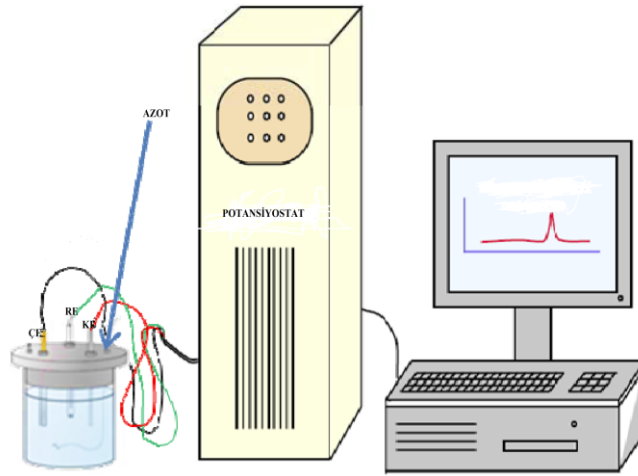
Voltametrik ölçümlerde genellikle üç elektrotlu düzenek kullanılmaktadır. Bu üç elektrotlu düzenekte çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrot bulunmaktadır. Bu düzeneğin iki elektrotlu düzeneden avantajı ise akımın referans elektrot üzerinden geçmemesidir. Ek bir devreyle potansiyel, çalışma elektrodu ile referans elektrot arasında kontrol edilir; fakat hücreden geçen akım, çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında ölçülür (**Şekil 1.10**). Referans elektrodun iç direnci çok yüksek olduğundan hiç akım geçmemektedir. Yani tüm akım yardımcı (karşıt) elektrottan çalışma elektroduna doğru akmaktadır. Çalışma elektrodu, yüzey alanı birkaç milimetre kare olan civa, platin, altın, paladyum, karbon elektrot gibi elektrotlardan oluşur. Çalışma elektrodunun yüzey alanının bu kadar küçük olması bu elektrodun polarize olmasını sağlamaktadır. Çapı 10 µm kadar küçük olan bu elektrotlar ile ohmik düşüş (IR) oldukça küçültülür. Ayrıca bu mikro elektrotların elektriksel çift tabaka kapasitansı da oldukça düşüktür. Bu sayede elektrodun potansiyeli, klasik elektrotlara kıyasla çok daha hızlı değiştirilebilir (saniyede 500 kV kadar). Dönüşümlü voltametri potansiyelin hızlı taranması ile 1 µs den daha kısa ömürlü türlerin dahi incelenmesi mümkün olmaktadır.

Referans elektrot olarak, potansiyeli tüm deney boyunca akımdan bağımsız olan, küçük akımlarda polarlanmayan ve çoğunlukla Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrot (DKE) olan referans (karşılaştırma) elektrottur. Karşıt elektrot ise üzerinden akım geçtiğinden soy metal olan ve çoğunlukla helezon şeklinde sarılmış Pt telin kullanıldığı elektrottur. Karşıt elektrodun yüzey alanı çalışma elektroduna göre oldukça fazla olmalıdır ki elektriğin kaynaktan gelerek çözelti içinden çalışma elektroduna aktarılmasını sağlasın. Yardımcı elektrodun ise çalışma elektrodundaki reaksiyona herhangi bir etkisi olmayıp elektronlar için kaynak havuz oluşturarak pilden akımın geçmesine meydan verir.



Şekil 1.10 İki veya üç elektrot sistemine uygun voltametrik hücre.

Denge halindeki bir elektrokimyasal hücreye dışarıdan denge potansiyelinden farklı bir potansiyel uygulanarak sistemin dengesi bozulduğunda sistem yeniden dengeye dönmeye çalışır. Bu sırada akım geçişinin gerçekleştiği bir elektrot reaksiyonu olur. Voltametrik bir hücrede yer alan, yüzey alanı çok küçük bir mikro çalışma elektrodu ile büyük yüzey alanına sahip bir referans elektrot arasına uygulanan ve değeri zamanla değiştirilen potansiyele karşı, çalışma elektrodu ile yardımcı elektrot arasındaki akım ölçülür (**Şekil 1.10**).



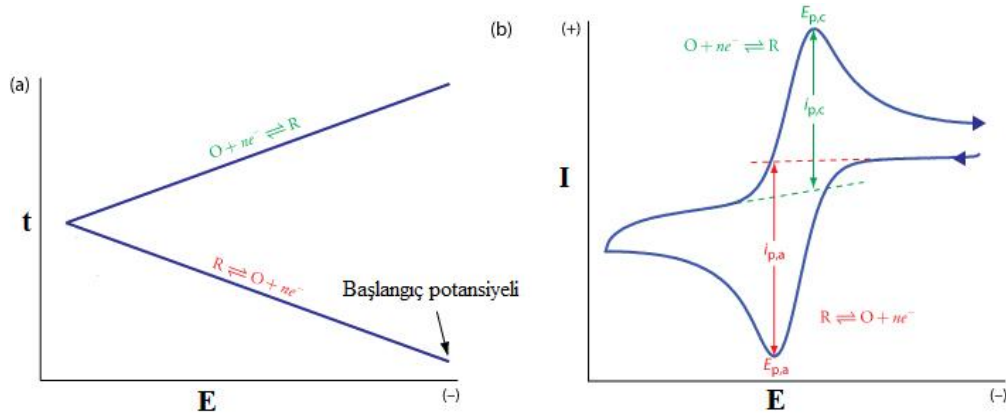
Şekil 1.11 Üç elektrotlu sistemin çalışma prensibi.

Voltametrik ölçüm yapmak için kullanılan analiz hücresi üç elektrodun destek elektrolit denilen ve elektrot tepkimelerine girmeyen elektrolitin aşırısını içeren bir çözeltiye daldırılmasıyla gerçekleştirilir. Bu sayede göçten (migrasyon) kaynaklanan akım ihmal edilir ve artık elektroaktif maddenin elektrot yüzeyine yalnızca difüzyonla taşınmasını sağlanmış olur. Aksi halde elde edilen sonuçların açıklanması güçleşir. Destek elektroliti için, yükseltgenme veya indirgenmesi güç olan alkali metal tuzları gibi anyonu ve katyonu kararlı iyonik bileşikler kullanılmaktadır. Buna ek olarak normal şartlarda havayla dengede olan bir çözeltideki çözünmüş olarak bulunan oksijen molekülü konsantrasyonu 2×10^{-4} M'dır. Bu konsantrasyondaki oksijen ise oldukça elektroaktif olup belirgin bir pik verir. Oksijenin ortamdan uzaklaştırılması için genellikle azot veya argon gibi inert bir gaz, uzun bir süre hücreden geçirilmelidir [48]. Bu yöntemde çalışma elektrodu üzerinde incelenen maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi incelenmekte olup İndirgenme reaksiyonundan dolayı oluşan akıma *katodik akım*, yükseltgenme reaksiyonundan dolayı oluşan akıma ise *anodik akım* denmektedir [83,84].

1.2.2. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri, durgun bir çözelti içine batırılmış bir elektrotun potansiyelini, döngüsel olarak değiştirmek suretiyle bu elektrottan geçen akımın ölçülmesi esasına dayanır [86-88]. Bu teknik ile elde edilen akım-voltaj eğrilerine dönüşümlü voltamogram adı verilmektedir. Bu teknik ile sistemin, hangi potansiyellerde ve kaç

adımında redoks tepkimeleri verdiği, elektrokimyasal reversibilliği ve tepkime sonucu oluşan ürünlerin kararlılığı hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir [89].

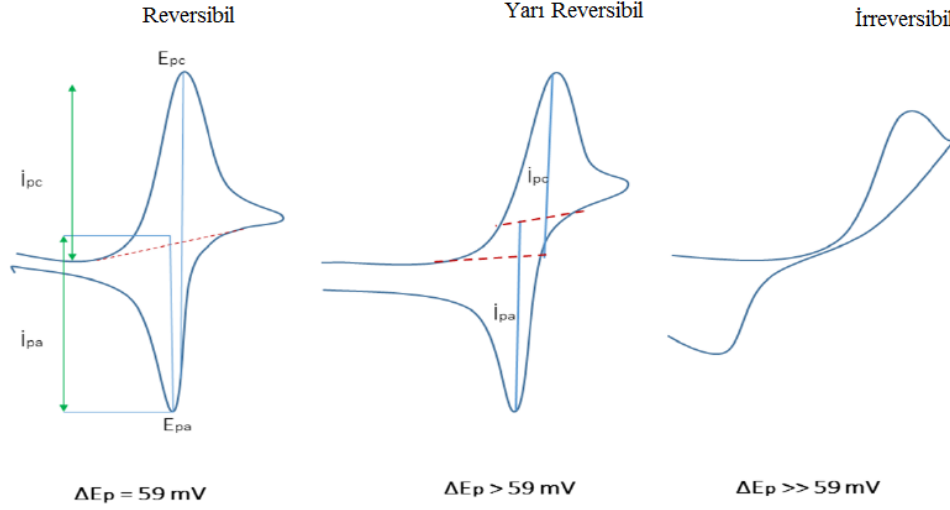


Şekil 1.12 a)Uygulanan potansiyelin zamanla değişimi b)Akım-potansiyel eğrisi(dönüşümlü voltamogram)

Dönüşümlü voltametrde önemli parametreler, katodik pik potansiyeli (E_{pc}), anodik pik potansiyeli (E_{pa}), katodik pik akımı (i_{pc}) ve anodik pik akımı (i_{pa})'dır [89]. **Şekil 1.12**'de dönüşümlü voltametrde uygulanan potansiyelin zamanla değişimi ve akım-potansiyel eğrisi (dönüşümlü voltamogram) gösterilmiştir.

Reversibil bir elektrokimyasal reaksiyonda, anodik potansiyel taraması esnasında bir yükseltgenme olayı meydana geldiğinde bir pik oluşumu gözlenir. Tarama tersine çevrildiğinde ise yükseltgenme olayı ile oluşan ürün elektrotta yeniden indirgenir ve böylece bu yönde de bir pik gözlenir. Katodik potansiyel taraması sırasında gözlenen reversible bir indirgenme reaksiyonu için de aynı durum söz konusudur.

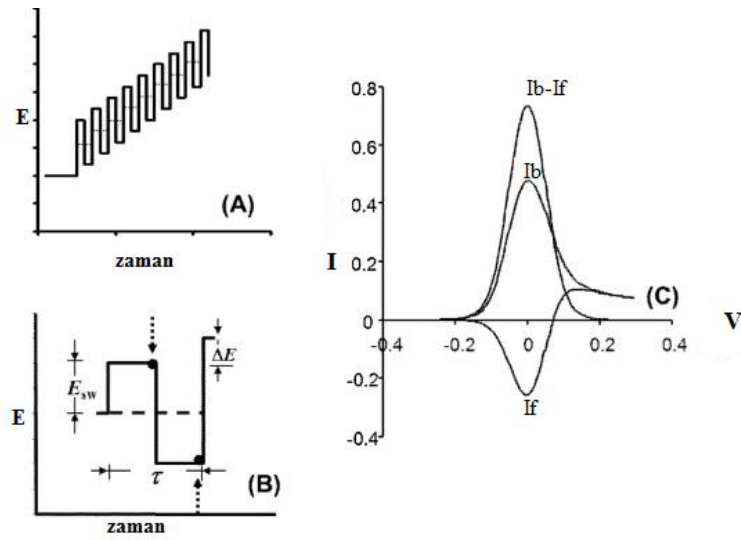
Reversibil ve kimyasal reaksiyonların oluşmadığı bir elektrokimyasal tepkimede anodik pik gerilimi (E_{pa}) ile katodik pik gerilimi (E_{pc}) arasında $59/n$ mV'lik bir gerilim farkı olup (n , aktarılan elektron sayısıdır) anodik pik akımı (i_{pa}) ile katodik pik akımı (i_{pc}) şiddetleri birbirine eşit olmaktadır. $E_{1/2}$ değeri ise $0,028/n$ 'dir. Elektrot tepkimesinin reversibilliği azaldıkça anodik ve katodik pikler birbirinden daha uzak potansiyellerde ve daha yayvan olarak gözlenir (**Şekil 1.13**). İrreversibil bir elektrot tepkimesinde ise anodik ve katodik pikler birbirinden oldukça uzaklaşmıştır ve hiçbir bölümleri birbiriyle karşı karşıya gelmez (yani simetrisini tamamen kaybetmiştir) ya da geri pik gözlenmez ve tamamen kaybolur [89, 92, 93].



Şekil 1.13 Dönüşümlü voltametrizde elde edilen reversibil, yarı reversibil ve irreversibil voltamogramlar.

1.2.3. Kare Dalga Voltametri (SWV)

Kare dalga voltametrisi ilk defa Barker tarafından geliştirilmiş olan oldukça hızlı ve duyarlı bir uygulamadır [90]. Barker kapasitif akımları ayırmak amacıyla, bir rampaya yerleştirilmiş küçük şiddetli simetrik kare dalgaları kullanarak, ardışık iki yarım dairenin uçlarında ölçülen akım farkını kaydetmiştir. Analog cihazların yerine bilgisayar kontrollü cihazların kullanılmasıyla yüksek şiddetlerde, yüksek kare dalga frekanslarında çalışmayı mümkün kılacak şekilde SWV tekniği geliştirilmiştir [91]. Şekil 1.14’de uygulanan potansiyelin zamanla değişiminin gösterildiği SWV dalga şekli sunulmaktadır.



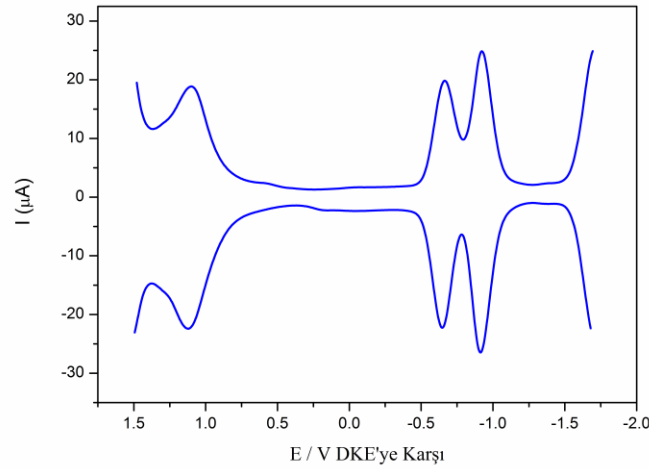
Şekil 1.14 Potansiyelin zamanla değişimi

Kare dalga periyodu τ ile uyarı sinyal frekansı arasında $f = \tau^{-1}$ ve puls süresi arasında $t_p = \tau/2$ şeklinde bağıntı tanımlanmaktadır. Kare dalga şiddeti E_{sw} , pikler arası şiddetin yarısına eşittir. Tarama potansiyel artışı ΔE ise her bir basamak arasındaki sabit yükseklik artışıdır. Tarama hızı $\Delta E/\tau$ şeklinde tanımlanmaktadır. Tarama yönüne göre ΔE 'nin ileri veya geri pulsarı ayırt edilebilir. Her bir puls sonunda ölçülen akımlar ve ölçülen iki ardışık puls arasındaki akım farkı net tepki olarak kaydedilmektedir. Ayrıca net tepkinin iki bileşeni de yani ileri ve geri pulsların akımları sergilenebilir [91]. Bu akımlar uygulanan merdiven dalga formundaki potansiyelin bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirilmektedir.

Reversibil bir indirgenme reaksiyonunda bir pulsun şiddeti, ileri tarama sırasında oluşan ürünün geri tarama sırasında yükseltgenmesini sağlayacak kadar büyük olmalıdır. Böylece ileri puls bir katodik akımı geri puls da bir anodik akımı oluşturmaktadır. Genellikle voltamogramları elde etmek için bu akımların farkı ile potansiyel grafiğe geçirilmektedir. Bu fark derişimle doğru orantılı olup pik potansiyeli yarı dalga potansiyeline karşılık gelmektedir.

Kare dalga voltametri tekniği, akım değişimlerinin tespitinde yüksek hassasiyet göstermektedir. Buradaki yüksek hassasiyet, ölçülen akıma karışmış olan elektriksel çift tabaka ve kapasitif yük kaynaklı akımın elemine edilmesi veya minimize edilmesi sonucunda gerçekleşmektedir [94]. Bu durum esasen bir E_i başlangıç potansiyeli değerinden bir E_s bitiş potansiyeli değerine daha küçük adımlarla ve daha az bir

polarizasyonla geçişin sonudur [94]. Şekil 1.15'te tipik bir kare dalga voltamogramı gösterilmektedir.

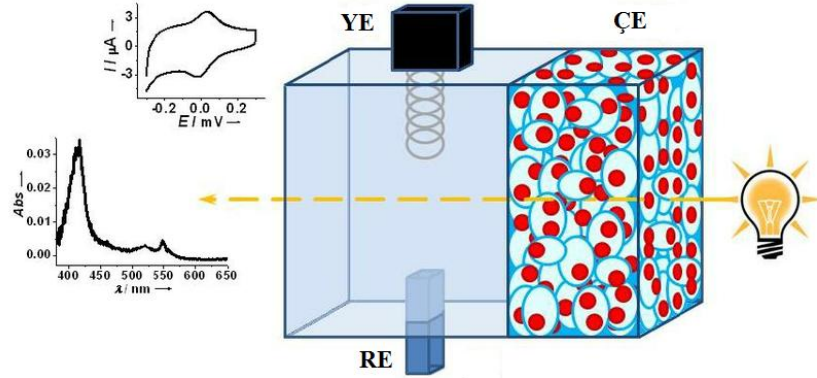


Şekil 1.15 Tipik bir kare dalga voltamogramı

1.2.4. Spektroelektrokimya

Bilim ve teknolojinin birçok dalında, incelenen maddenin elektromanyetik dalgalarla etkileşiminin incelendiği spektroskopi, oldukça etkili bir tekniktir. Elektrokimyasal ve spektroskopik metodların aynı anda uygulanması sonucu ortaya çıkan bir yöntem olan spektroelektrokimya ise *eş zamanlı (in situ)* spektroelektrokimya şeklinde ifade edilir. Spektroelektrokimyasal yöntemler ile bileşiklerde elektrokimyasal değişiklikler görüldüğü sırada bu değişikliklerin optik özelliklere etkisi incelenir. Bu yöntemler, elektrokimyasal veya spektroskopik yöntemlerin tek başına yetersiz kaldığı durumlarda eş zamanlı olarak diğer yöntemle beraber kullanılır. Spektroelektrokimyasal analiz voltametrik bilgileri çok daha iyi yorumlayabilmemizi sağlamaktadır. İncelenen örneğe potansiyel uygulanmasıyla başlayan elektroliz süresince oluşan indirgenme ve yükseltgenme ürünleri ve varsa ara ürünler, görüntülenen spektroskopik değişimler sonucu çok daha iyi yorumlanabilmektedir. Spektroelektrokimyasal ölçümler üçlü elektrot sisteminin kullanıldığı kuvars bir çalışma hücresi kullanılarak yapılmaktadır. Işık kaynağından gönderilen polarize ışıkların, genellikle çalışma elektrodu olarak kullanılan transparan platin perde elektrot üzerinden geçirilmesi ve aynı zamanda bu çalışma elektroduna potansiyelin uygulanması ile başlayan elektroliz sonucu meydana gelen elektrokimyasal olaylardan kaynaklanan kırılma ve yansıma sonucu oluşan spektrum değişiklikleri bilgisayar

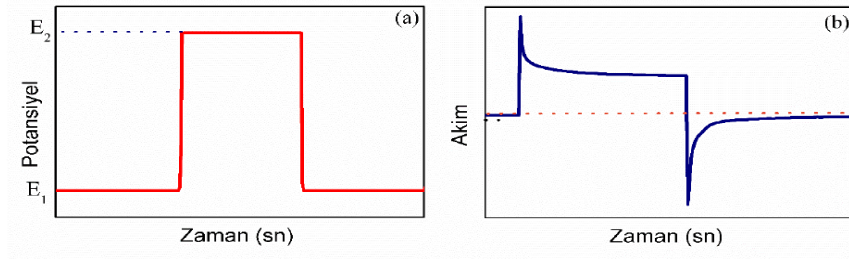
destekli bir sistemde kaydedilir (Şekil 1.16).



Şekil 1.16 Spektroelektrokimyasal yöntemlerde kullanılan çalışma hücresi

1.2.5. Kronoamperometri (CA)

Potansiyostatik yani potansiyel kontrollü tekniklerinden biri olan kronoamperometri, konveksiyon ve migrasyon akımlarının sınırlandırılarak difüzyon akımının ölçüldüğü bir elektrolitte çalışma elektrodunun potansiyelinin aniden değiştirilmesi sonucu oluşan akım-zaman ilişkisinin incelenmesi yöntemidir. Çalışma elektrodunun potansiyeli, elektrot yüzeyindeki elektroaktif tür derişiminin hemen hemen sıfır kabul edildiği nonfaradik bir potansiyelden faradik bir potansiyele taranarak akım zaman ilişkisi kurulur. Şekil 1.17.a'da E_1 , çalışma elektrodunda herhangi bir elektrokimyasal reaksiyonun olmadığı bir potansiyeli gösterirken E_2 , elektrokimyasal prosesin difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiği, ani olarak değiştirilen potansiyeli göstermektedir. CV voltamogramının pik potansiyelinin ötesinde bir E_2 potansiyeli seçilir. Belirli bir zamandan sonra da potansiyel E_1 potansiyeline yine ani olarak değiştirilir. Şekil 1.17.b' de verilen tipik bir kronoamperomogramdan da görüleceği üzere ilk potansiyel uygulandığında indirgenmeden kaynaklanan ani bir akım yükselmesi gözlenir, ikinci potansiyel adımında ise yükseltgenme sonucu ani bir akım düşmesi gözlenir.



Şekil 1.17 Krontamperometride **a)** Potansiyel-Zaman **b)** Akım-Zaman İlişkisi.

Potansiyel E_2 'de bir müddet sabit tutulduğunda, bu potansiyelde oluşan akım Cottrell eşitliği ile verilmektedir:

$$I_t = \frac{nFAC_0D_0^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = Kt^{-1/2} \quad (1.1)$$

I_t = t anındaki akım, A

n = elektron sayısı, eq.mol⁻¹

F = Faraday sabiti, 96485 C.eq⁻¹

A = Elektrot alanı, cm²

D_0 = O türlerin difüzyon katsayısı, cm².s⁻¹

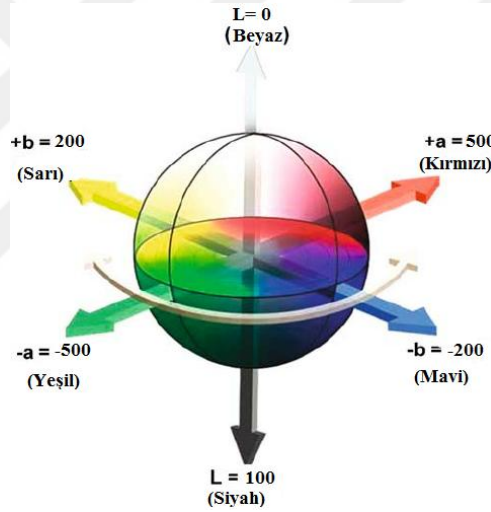
C_0 = O türlerin konsantrasyonu, mol.cm⁻³

t = zaman, s

Cottrell eşitliğine göre akım $t^{-1/2}$ ile doğru orantılıdır. Dolayısıyla $i-t^{-1/2}$ grafiği çizildiğinde orjinden geçen bir doğru elde edilir, bu doğrunun eğiminden de incelenen maddenin difüzyon katsayısı ve çalışma elektrodunun gerçek alanı hesaplanabilmektedir. Eşitlikten anlaşılacağı üzere düzlemsel bir elektrotta gerçekleşen difüzyon kontrollü reaksiyonlar için $I.t^{1/2}$, K sabitidir. Bulunan K sabiti kullanılarak elektron sayısı bilinen bir reaksiyonun difüzyon katsayısı hesaplanabilir. $I.t^{1/2}$, çarpımının sabit K değerinden sapması elektrodun yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonun difüzyon kontrollü bir reaksiyon olmadığını, elektrodun yavaş yüklenmiş olabileceğini veya kimyasal reaksiyonların eşlik etmiş olabileceğini gösterir[95].

1.2.6. Kolorimetri

Elektrokromik özelliğe sahip olan malzemeler (çeşitli konjüge malzemeler/sistemler, bu malzemelerle kaplı iletken elektrotlar gibi vs.) uygulanan elektriksel potansiyel döngüsü altında (nötral halden indirgenmeleri veya yükseltgenmeleri, tekrardan nötral forma dönmeleri çevrimi gibi) yeni reversibil renk geçişleri sergilerler [96]. Bu elektrokimyasal olarak oluşmuş yeni türlerinin elektrokromik davranışı, sadece herbir redoks potansiyel değerine özgü bir renkte gözlemlenen bir farklılık olmayıp, aynı anda malzemenin bu yeni elektrokimyasal türlerinin ışık geçirgenliği (% Geçirgenlik), yansıtması ve emilimi (Absorbans) gibi optik özelliklerinin değişimini de gösterir [96]. Elektrokromik bir malzeme üzerine ışın gönderildiğinde renk değişir. Malzemenin renk değiştirmesi sistemin yükseltgenip indirgenebileceği bir potansiyelde sabit tutulması ile moleküldeki $\pi-\pi^*$ geçişine karşılık gelen HOMO-LUMO optik bant boşluğunun (E_g) sonucudur.



Şekil 1.18 CIE LAB renk uzayı.

Elektrokromik ölçümlerin sonucu olarak gözlenen renklerin ölçülebilir olması bilimsel çalışmalar için gerekli olmaktadır. Kolorimetri bu renkleri sayısal değerlerle ifade eden ve grafiksel olarak gösterilmesini sağlayan bir teknik olup, renkleri üç boyutlu uzayda çeşitli koordinatlar verecek şekilde tanımlayarak bir renk skalası oluşturur. İlk kullanımı 1931 yılında The 26 Commission Internationale de l'Eclairage (CIE system) tarafından gerçekleştirilmiştir (**Şekil 1.18**) [97].

CIE 1931 LAB renk uzayında; kolorimetrik analizde ifade edilmesi için “L, a, b” notasyonu kullanılmaktadır. L: Parlaklık, a: Renk tonu b: Doygunluk olarak ifade

edilmektedir. CIE LAB sistemine benzer Yxy notasyonu da renklerin iki boyutlu grafiksel kullanımı için oldukça elverişlidir. Y-koordinatı parlaklık, renkteki kırmızılık x ve yeşil renk y koordinatı ile gösterilir [97].

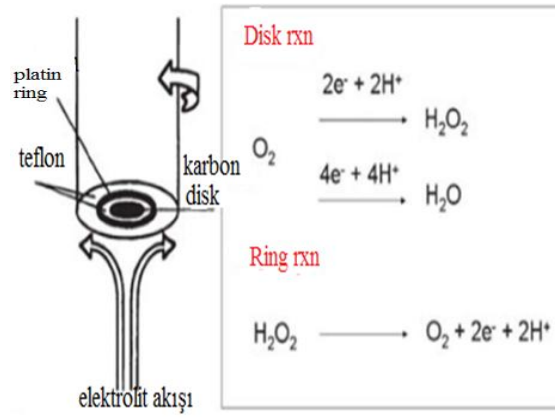
1.2.7. Dinamik Elektrot Voltametrisi

Genel olarak çalışma elektrodunun döndürülmesiyle çözeltinin hareketinin sağlandığı dinamik elektrot voltametrinde, dönen disk elektrot (rotating disk electrode-RDE) ve dönen halka-disk elektrot (rotating ring-disk electrode, RRDE) olmak üzere iki çeşit elektrot kullanılmaktadır. Durağan bir çözeltiye kıyasla bu sistemde redox aktif türlerin taşınması çok daha kolaylaşmaktadır. Ayrıca sistem fiziksel bir etkiye maruz bırakıldığından madde taşınımı konveksiyon ile olup akış hızı elektrodun dönme hızı ile ayarlanmaktadır. Dönen disk elektrotlar soy metal veya camı karbon malzemeden üretilirken Halka-disk elektrotlarda ortadaki diskten (genelde karbon malzeme) elektriksel olarak yalıtılmış, halka şeklinde ikinci bir elektrot bulunur. Bu ikili elektrot sistemin çalışması birbirinden bağımsız olmaktadır. Bu sistemde her iki elektrota da farklı potansiyel-akım uygulayan iki ayrı potansiyostat kullanılır. Bir potansiyostat sistemi ile disk elektrotta doğrusal taramalı voltametrisi uygulanırken, başka bir potansiyostat sistemi belli bir değerde sabit potansiyel altında tutulur. Bu değer, halka üzerinde oluşan türlerin indirgenebileceği veya yükseltgenebileceği bir potansiyel değeridir [98,99].

RRDE voltametri tekniğinde, dönme işlemi sırasında elektrot yüzeyine ulaşan elektroaktif türlerin indirgenme veya yükseltgenmesi sonucu oluşan ürün veya ara ürünler, halka elektroda ulaşarak burada uygulanan potansiyele bağlı olarak indirgenir veya yükseltgenirler.

Dinamik elektrot voltametrisi tekniği ile gerçekleştirilen modifiye elektrod çalışmaları, enerji alanında yakıt pillerinde kullanılan elektrokatalizörlerin temel özelliklerinin aydınlatılmasında kullanılan üstün bir yöntemdir [48]. Bu yöntemde katot elektrotun katalizlenmesi sırasında gerçekleşen oksijen indirgenme reaksiyonu (OİR) sonucu yan ürün olarak hidrojen peroksit (H_2O_2) oluşabilmekte ve katoda zarar verebilmektedir. Bu nedenle OİR elektrokatalizörlerinin mümkün oldukça az miktarda hidrojen peroksit oluşturmaları önemlidir.

Kullanılacak elektrokimyasal OİR katalizörünün hidrojen peroksit oluşturma eğilimi RRDE voltametri yöntemiyle belirlenebilmektedir.

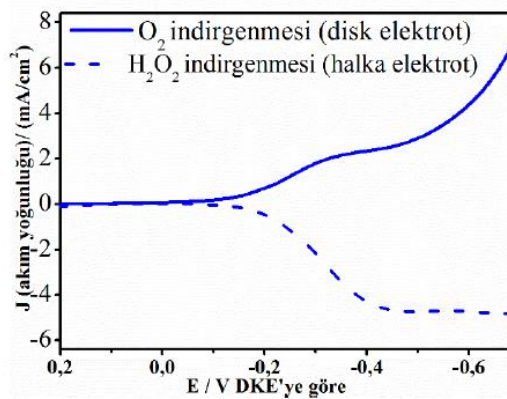


Şekil 1.19 RRDE üzerinde gerçekleşen reaksiyon

Bunun için, elektrokatalizör ince bir tabaka şeklinde camsi karbon disk üzerine uygulanır ve OİR'yi gerçekleştirecek şekilde potansiyel uygulanır. Elektrodun döndürülmesiyle meydana gelen ara ürün platin halka elektroda ulaşacağından, halka elektrodun potansiyeli de oluşabilecek hidrojen peroksidi tespit edebilecek bir değerde sabit tutulur. Bu uygulama ile, oluşan hidrojen peroksit yüzdesi hesaplanılabildiği gibi, OİR'de aktarılan toplam elektron sayısı ve OİR mekanizması da aydınlatılabilmektedir. Böylece oluşan hidrojen peroksit yüzdesi aşağıdaki eşitliklerle belirlenebilir [100]. Oksijen indirgenme reaksiyonu (OİR) için RRDE voltametri tekniği kullanılmasıyla kaydedilmiş bir polarizasyon eğrisi **Şekil 1.20**'de gösterilmiştir.

$$n_t = 4I_D / [I_D + (\frac{I_R}{N})] \quad (1.2)$$

$$\%H_2O_2 = 100(4-n_t) / 2$$



Şekil 1.20 RRDE voltametri tekniğiyle OİR için kaydedilmiş bir polarizasyon eğrisi

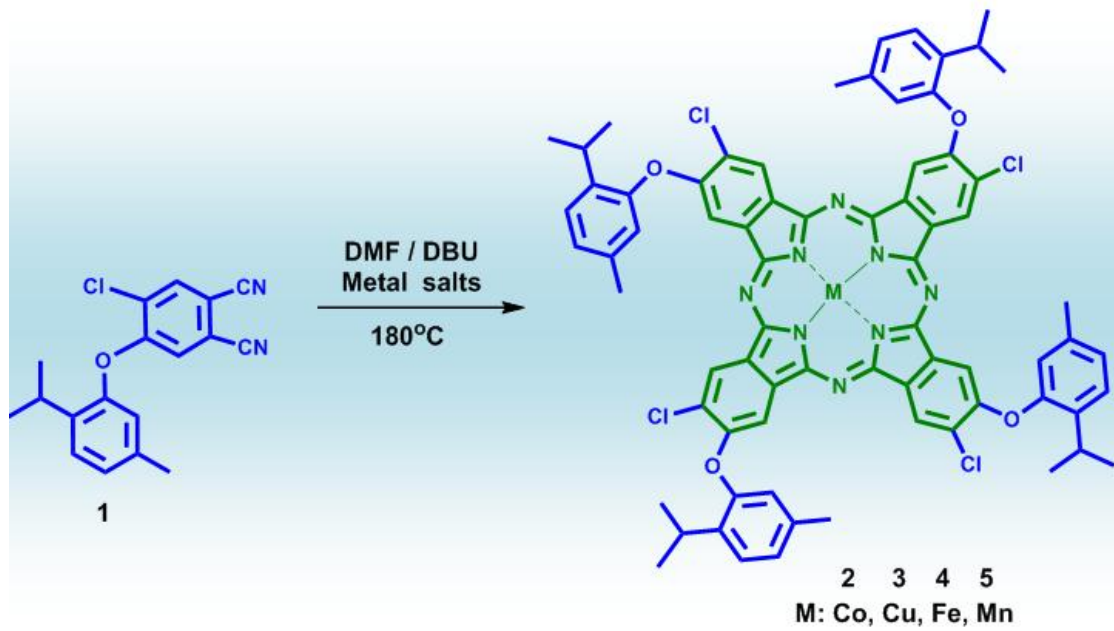
2.MATERYAL ve YÖNTEM

Bu tez çalışmasında merkezde değişik metal merkezleri ve tetrakloro ve tetratimol sübstitüentleri içeren mononükleer tipte metal ftalosiyanın bileşikleri ele alınarak iki ayrı solvent ortamındaki elektrokimyasal redoks davranışları ve spektroeletrokimyasal özellikleri aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bunun yanında bu Pc bileşiklerinin yakıt pili uygulamalarında elektrokatalizör olarak kullanılabilirliğinin belirlenebilmesi amacıyla oksijen indirgenmesindeki elektrokatalitik aktiviteleri araştırılmıştır.

2.1. Materyal

2.1.1. Kullanılan reaktifler ve kimyasal maddeler

Tez çalışmasında ele alınan tetrakloro tetratimol ftalosiyanın bileşiklerinin spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonu yapılmış olup molekül yapısı şekil 2.1’de gösterilmektedir.



Şekil 2.1 Çalışmada ele alınan tetrakloro tetratimol Pc bileşiklerinin molekül yapısı.

Elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal çalışmalarda taşıyıcı elektrolit olarak

elektrokimyasal saflıkta Fluka marka tetrabütilamonyumperklorat (TBAP), çözücü olarak yüksek saflıkta Fluka ve/veya Merck marka dimetilsülfoksit (DMSO) ve diklorometan (DCM) kullanılmıştır. Elektrokatalitik denemelerde ise 5% Nafion (Nf) çözeltisi, aktif karbon Vulcan XC-72 (VC) ve aktif karbon ile karışım halindeki ticari Pt katalizörü kullanılmıştır. Bunun yanı sıra elektrokatalitik çalışmalarda elektrolit çözelti ortamını hazırlamak için üç kez destile edilmiş su ve yüksek saflıkta Merck marka H₂SO₄ kullanılmıştır. Denemelerde kullanılan tüm cam malzemelerin temizliği kromik asit ve üç kez destile edilmiş su ile yapılmıştır.

2.1.2. Kullanılan elektrotlar ve malzemeler

Üç elektrotlu elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal hücrelerde gerçekleştirilen çalışmalar bu elektrotların birbirine temasını engelleyecek şekilde tasarlanmış olan kalp tipi ve üç boyunlu özel kuvars küvetlerde gerçekleştirilmiştir. Tüm ölçümler için yardımcı elektrot olarak spiral platin tel ve referans elektrot olarak da doymuş kalomel elektrot (DKE) kullanılmıştır. Çalışma elektrodu ise yapılacak elektrokimyasal uygulamaya göre farklılık göstermiştir; elektrokimyasal ölçümlerde platin disk elektrot ve/veya camsi karbon elektrot (GCE), spektroeletrokimyasal ölçümlerde platin perde elektrot, katalitik ölçümler ise dönen halka-disk elektrot (rotating ring-disk electrode-RRDE) çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır.

Çalışma oksijensiz ortamda çalışmayı gerektirdiğinde sistem N₂ gazı ile doyurulurken oksijenli ortam gerektirdiğinde O₂ gazı ile doyurulmuştur.

2.2. Kullanılan cihazlar ve yöntemler

2.2.1. Cihazlar ve düzenekler

Elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal ve elektrokatalitik ölçümler; M.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Gamry Referans 600 potansiyotat/galvanostat çiftli potansiyostat ve Ocean Optics HR2000+ model UV-Vis spektrofotometre cihazları ile gerçekleştirilmiştir. Katalizörleri hazırlanma bölümünde homojenleştirme için Bandelin Marka ultrasonik banyo kullanılmıştır. Dinamik RRDE voltametri tekniklerinin uygulanması sırasında Pine marka MSRCE model elektrot ve elektrotların modifiye edilmesi aşamasında mikropipet kullanılmıştır.

2.2.2. Deneysel yöntem

Tez konusu olan ftalosiyanın komplekslerinin redoks özelliklerinin belirlenmesi amacıyla hem DMSO hem de DCM çözelti sisteminde dönüşümlü voltametri (CV) ve

kare dalga volametrisi (SWV) teknikleri kullanılarak voltamogramlar kaydedilmiş ve bu voltamogramlar analiz edilerek bileşiklere ait pik potansiyelleri (E_p), yarı pik potansiyelleri ($E_{1/2}$), pik potansiyel ayrımları (ΔE_p), pik akımları (I_{pc} ve I_{pa}) ve pik akımları oranı (I_{pa}/I_{pc}) gibi elektrokimyasal veriler elde edilmiştir.

Bu elektrokimyasal ölçümler sonucunda belirlenen indirgenme ve yükseltgenme olaylarının ftalosiyanın halkası üzerinden mi metal merkezi üzerinden mi gerçekleştiğini belirlemek amacıyla yine hem DMSO hem de DCM ortamında kronoamperometri (CA) ile eş zamanlı spektroeletrokimya tekniği kullanılarak indirgenme ve yükseltgenme ürünlerinin oluşumu sırasındaki spektral değişimler kaydedilmiştir. Bu uygulamalarla Pc komplekslerine ait elektrokimyasal reaksiyonların reversibil olup olmadığı bu reaksiyonlara kimyasal reaksiyonların eşlik edip etmediği, agregasyon ve benzeri olayların var olup olmadığı, eğer var ise mevcut elektrokimyasal reaksiyonları etkileyip etkilemediği ve bileşiklerin elektrokolorimetri destekli incelenmesiyle elektrokromik özellikleri araştırılmıştır. Oksijen indirgenmesine karşı elektrokatalitik aktivitenin belirlenmesi amacıyla uygulanan RRDE voltametrisi tekniğinde ise camı karbon çalışma elektrodu söz konusu Pc bileşikleriyle modifiye edilmiştir. Elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal analizlerin takibinde elde edilmiş olan veriler ile elektrokatalitik analizlerden elde edilmiş olan veriler beraber değerlendirilerek bunlar arasında ilişki kurulmaya çalışılmıştır.

2.3. Elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal ve elektrokatalitik ölçümler

Tez çalışmasına konu olan tüm Pc bileşiklerinin (Şekil 2.1) dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametrisi (SWV) ölçümleri için Pt disk elektrot ve/veya camı karbon elektrot (GCE) kullanılmıştır. Bu voltametrik ölçümler, 0.10 M konsatrasyonda TBAP taşıyıcı elektrolit içeren yüksek saflıkta DMSO ve/veya DCM çözücü sistemi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan referans elektrot (doymuş kalomel elektrot (DKE)) ve analit referans elektrot iç çözeltilisinden gelebilecek su moleküllerinin ölçümleri etkilemesini engellemek için çift katmanlı köprü vasıtasıyla ayrılmıştır. Hazırlanan 5×10^{-4} M derişimli analite DMSO/TBAP ortamında CV için +1.10 V ve -1.85 V arası; SWV için +1.20 V ve -1.90 V arası potansiyel uygulanırken DCM/TBAP ortamında CV için +1.30 V ve -1.60 V SWV için +1.50 V ve -1.70 V arası potansiyel uygulanmıştır. Ayrıca oksijeni kovmak amacıyla 20 dakika boyunca çözeltinin içinden yüksek saflıkta azot gazı geçirilmiş ve ölçüm sırasında da inert gaz çözelti üzerinde tutularak azot atmosferi sağlanmıştır.

Kronoamperometri ile eş zamanlı UV-Vis spektroeletrokimyasal ölçümlerde tüm redoks proseslerinin daha net oluşabileceği, büyük yüzey alanına sahip platin perde çalışma elektrodu kullanılmıştır. Ölçümler, 0.25 M konsatrasyonda TBAP taşıyıcı elektrolit içeren yüksek saflıkta DMSO ve/veya DCM çözücü sistemi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler neticesinde incelenen voltamogramlar yardımıyla belirlenen pozitif ve negatif potansiyel yönlerinde belli sürelerde sabit potansiyeller uygulanması suretiyle spektral değişimler kaydedilmiştir.

Elektrokatalitik ölçümlerde ise destek maddeleri olarak Vulcan XC-72 (VC), % 5'lik Nf çözeltisi ve etil alkol kullanılıp ftalosiyanın bileşiklerinden katalizör hazırlanmıştır. Bu katalizör karışımı ultrasonik banyoda 30 dakika bekletildikten sonra bir mikro pipet yardımıyla RRDE elektrot üzerine 7 µL yerleştirilmiştir. Elektrolit olarak analizlerde 0.5M sulu sülfürik asit çözeltisi kullanılmıştır. Sisteme 30 dakika kadar O₂ gazı göndermek suretiyle ortam oksijene doyurulmuştur. RRDE voltametri analizleri 25 °C sıcaklıkta ve 0.005 Vs⁻¹ potansiyel tarama hızında sistem oksijen gazı ile doyurularak 0.5M sülfürik asit sulu analitinde modifiye GCE (5 mm çapında) ile 2500 devir/dakika dönüş hızında gerçekleştirilmiştir. RRDE elektrotuna ait ölçülen akım yoğunlukları baz alınarak aktarılan toplam elektron sayısı hesaplanmış olup analiz sonucunda oluşan hidrojen peroksit yüzdesi hesaplanarak grafiği çizilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, tetraklor ve tetratimol gruplarına sahip oktasübstitüe metal Pc bileşiklerinin elektrokimyasal redoks davranışları incelenmiştir. Söz konusu redoks davranışlarının ayrıntılı bir şekilde belirlenmesi amacıyla dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametrisi teknikleri kullanılmış ve ilgili ölçümler polar DMSO/TBAP ve apolar DCM/TBAP olmak üzere iki farklı susuz elektrolit ortamında gerçekleştirilmiştir. Elektron transfer proseslerinin merkezde yer alan metalden mi yoksa Pc ligandından mı kaynaklandığı sadece voltametrik yöntemlerle tam olarak belirlenememektedir. Bu nedenle; voltametrik ölçümler, potansiyel kontrollü elektroliz ve krontamperometri (CA) teknikleriyle UV-Vis spektroskopinin eş zamanlı olarak birlikte kullanılmasıyla gerçekleştirilen spektroeletrokimya ölçümleri ile desteklenmiştir. Spektroeletrokimyasal ölçümler sırasında, voltametrik tekniklerle belirlenmiş sabit redoks potansiyellerinde elektroliz gerçekleştirilerek bu sırada ortaya çıkan spektral değişimler kaydedilmiş ve bu şekilde indirgenme ve yükseltgenme ürünlerinin de spektrumlarının kaydedilmesi mümkün olmuştur. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar, merkez metal ve Pc ligand kaynaklı redoks proseslerinin belirlenmesinde büyük önem taşımakta ve elektron transfer prosesleri üzerinde gerçekleşebilecek agregasyon etkilerinin anlaşılmasını da kolaylaştırmaktadır. Ayrıca, redoks prosesleri sırasında gerçekleşen renk değişimlerinin ve buna bağlı olarak da çalışılan bileşiklerin elektrokromik malzeme olarak kullanım potansiyellerinin belirlenmesi amacıyla, elektrokimyasal proseslere ve spektral değişimlere eşlik eden renk indeksinin yine eş zamanlı olarak belirlenmesiyle elektrokolorimetrik ölçümler de gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal olarak enerji dönüştüren ve/veya depolayan yakıt pilleri, ve metal-hava pilleri gibi bazı sistemlerde, yavaş bir kinetiğe sahip olan oksijen indirgenme reaksiyonu da katot reaksiyonu olarak yer almaktadır; diğer taraftan metal ftalosiyanın bileşikleri oksijenin elektrokimyasal indirgenmesini katalizleyebilecek özelliklere sahiptirler. Bu nedenle; çalışmada ele alınan yeni metal ftalosiyanın bileşiklerinin oksijen indirgenme reaksiyonundaki (OİR) elektrokatalitik aktiflikleri de test edilmiştir. Bu amaçla; destek maddesi olarak nafyon (Nf) içeren aktif karbon (Vulcan XC-72 (VC)) ve Pc bileşiği ile modifiye edilmiş camı karbon çalışma elektrotları (VC/Nf/Pc) dönen halka disk elektrot (RRDE) dinamik voltametri tekniği kullanılarak oksijen gazı ile doyurulmuş ortamlarda, 2500 devir/dakikadönme hızında doğrusal

tarama voltamogramları (LSV) kaydedilerek 0.50 M sülfürik asit sulu çözeltisinde analiz edilmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

3.1. Tetraklor ve tetratimol gruplarına sahip metal Pc bileşiklerinin elektrokimyasal ve eş zamanlı spektroeletrokimyasal davranışlarının DMSO/TBAP ve DCM/TBAP ortamında incelenmesi

Tetraklor ve tetratimol grupları içeren kobalt, mangan, demir ve bakır Pc bileşiklerinin DMSO/TBAP ve DCM/TBAP ortamındaki ve platin çalışma elektrodu üzerindeki elektrokimyasal indirgenme ve yükseltgenme proseslerine ait elektrokimyasal veriler dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametri (SWV) teknikleri ile belirlenmiş ve **Tablo 3.1**'de sunulmuştur. Tabloda verilen anodik ve katodik pik potansiyelleri farkı (ΔE_p), yarı pik potansiyeli ($E_{1/2}$), anodik ve katodik pik akımları oranı (I_{pa}/I_{pc}) ve ilk yükseltgenme ile ilk indirgenme yarı pik potansiyelleri farkı ($\Delta E_{1/2}$) gibi voltametrik veriler, bileşiklerin söz konusu teknikler ile kaydedilmiş voltamogramlarından elde edilmiştir. Elektrokimyasal karakterizasyona ait sonuçlar incelendiğinde, bileşiklerin 60-100 mV aralığında değişen ΔE_p değerleri ve yaklaşık birim değerdeki anodik-katodik pik akımları oranları ile genellikle tersinir veya yarı tersinir bir-elektronlu metal ve/veya Pc ligand kaynaklı redoks prosesleri oluşturdıkları anlaşılmaktadır. Bileşiklerin sahip oldukları metal merkezlerin değişmesiyle, redoks potansiyellerinin ve redoks proseslerine ait voltametrik verilerin de önemli ölçüde değişiklik gösterdiği gözlenmektedir. Redoks potansiyelleri ve özellikle ilk indirgenme ve ilk yükseltgenme prosesleri karşılaştırıldığında, CuPc bileşiğinin CoPc, FePc ve MnPc bileşiklerine göre net bir şekilde daha negatif potansiyellerde indirgendiği ve daha pozitif potansiyellerde yükseltgendiği dikkat çekmektedir. Bu durum, CuPc bileşiğindeki metal merkez redoks aktif davranış göstermez iken diğer bileşiklerdeki metal merkezlerin redoks aktif olmalarına bağlanabilir. Metale ait d orbitalleri ile Pc ligandının HOMO ve LUMO bağlı enerji pozisyonlarının metal merkezin redoks davranışı üzerinde çok etkili ve belirleyici olduğu bilinmektedir [101]. Bu nedenle, ftalosiyanin bileşiklerindeki metal merkezlerin redoks davranışlarının tam ve kesin olarak değerlendirilebilmesi amacıyla voltametrik ölçümleri desteklemek üzere eş zamanlı UV-Vis spektroeletrokimyasal ölçümler de gerçekleştirilmiş ve redoks proseslerine eşlik eden spektral değişimler analiz edilmiştir.

Tablo.1 Ftalosiyanin bileşiklerinin voltametrik verileri

Pc'ler	Redoks Olayı	Etiket	^a E _{1/2} (V)	^b ΔE _p (mV)	^c I _{pa} /I _{pk} (V)	^d ΔE _{1/2} (V)
CoPc (DCM/TBAP'ta)	[Co ²⁺ Pc ¹⁻]/[Co ³⁺ Pc ¹⁻] ²⁺	O2	1.12	60	1.01	(0.79)(1.04)
	[Co ²⁺ Pc ²⁻]/[Co ²⁺ Pc ¹⁻] ⁺	O1	0.72	64	0.99	
	[Co ²⁺ Pc ²⁻]/[Co ¹⁺ Pc ²⁻] ⁻	^e R1' R1''	(-0.09)(-0.34)			
	[Co ⁺ Pc ²⁻]/[Co ⁺ Pc ³⁻] ²⁻	R2	-1.25	70	0.98	
CoPc (DMSO/TBAP'ta)	[Co ³⁺ Pc ²⁻]/[Co ³⁺ Pc ¹⁻] ²⁺	^f O2	1.15	-	-	0.84
	[Co ²⁺ Pc ²⁻]/[Co ³⁺ Pc ²⁻] ⁺	O1	0.53	87	0.95	
	[Co ²⁺ Pc ²⁻]/[Co ¹⁺ Pc ²⁻] ⁻	R1	-0.31	100	0.78	
	[Co ⁺ Pc ²⁻]/[Co ⁺ Pc ³⁻] ²⁻	R2	-1.18	70	1.01	
	[Co ⁺ Pc ³⁻]/[Co ⁺ Pc ⁴⁻] ³⁻	^f R3	1.76	-	-	
CuPc (DCM/TBAP'ta)	[Cu ²⁺ Pc ²⁻]/[Cu ²⁺ Pc ¹⁻] ⁺	O1	1.1	65	1.01	1.73
	[Cu ²⁺ Pc ²⁻]/[Cu ²⁺ Pc ³⁻] ⁻	R1	-0.63	62	0.99	
	[Cu ²⁺ Pc ³⁻]/[Cu ²⁺ Pc ⁴⁻] ²⁻	R2	-0.93	65	0.98	
Fe(Cl)Pc (DCM/TBAP'ta)	[Fe ³⁺ Pc ²⁻]/[Fe ⁴⁺ Pc ²⁻] ²⁺	O2	1.03	-	-	(0.93)(1.13)
	[Fe ³⁺ Pc ²⁻]/[Fe ³⁺ Pc ¹⁻] ⁺	O1	0.73	65	0.98	
	[Fe ³⁺ Pc ²⁻]/[Fe ²⁺ Pc ²⁻] ⁻	^e R1' R1''	(-0.20)(-0.40)	-	-	
	[Fe ²⁺ Pc ²⁻]/[Fe ⁺ Pc ²⁻] ⁻	R2	-1.05	80	0.99	
	[Fe ⁺ Pc ²⁻]/[Fe ⁺ Pc ³⁻] ²⁻	R3	-1.28	75	0.97	
Fe(Cl)Pc (DMSO/TBAP'ta)	[Fe ³⁺ Pc ²⁻]/[Fe ⁴⁺ Pc ²⁻] ²⁺	O1	0.43	100	0.9	1.08
	[Fe ³⁺ Pc ²⁻]/[Fe ²⁺ Pc ²⁻] ⁻	R1	-0.65	55	1.4	
	[Fe ²⁺ Pc ²⁻]/[Fe ⁺ Pc ²⁻] ⁻	R2	-1.05	75	0.95	
Mn(Cl)nPc (DCM/TBAP'ta)	[Mn ³⁺ Pc ²⁻]/[Mn ³⁺ Pc ¹⁻] ²⁺	O1	1.20	72	0.92	1.23
	[Mn ³⁺ Pc ²⁻]/[Mn ²⁺ Pc ²⁻] ⁻	R1	-0.03	60	1	
	[Mn ²⁺ Pc ²⁻]/[Mn ⁺ Pc ²⁻] ⁻	R2	-0.80	70	0.98	
	[Mn ⁺ Pc ²⁻]/[Mn ⁺ Pc ³⁻] ²⁻	R3	-1.21	70	0.95	
	[Mn ⁺ Pc ³⁻]/[Mn ⁺ Pc ⁴⁻] ³⁻	R4	-1.48	65	0.88	
Mn(Cl)Pc (DMSO/TBAP'ta)	[Mn ³⁺ Pc ²⁻]/[Mn ⁴⁺ Pc ²⁻] ²⁺	^f O2	0.96	-	-	0.45
	[Mn ⁴⁺ Pc ²⁻]/[Mn ⁴⁺ Pc ¹⁻] ⁺	O1	0.41	60	0.95	
	[Mn ³⁺ Pc ²⁻]/[Mn ²⁺ Pc ²⁻] ⁻	R1	-0.04	63	1	
	[Mn ²⁺ Pc ²⁻]/[Mn ⁺ Pc ²⁻] ⁻	^e R2' R2''	-0.62 0.7	-	-	
	[Mn ⁺ Pc ²⁻]/[Mn ⁺ Pc ³⁻] ²⁻	R3	-1.25	65	0.96	
	[Mn ⁺ Pc ³⁻]/[Mn ⁺ Pc ⁴⁻] ³⁻	R4	-1.68	68	1.15	

^aE_{1/2}=(E_{pa}+E_{pk})/2 (Potansiyeller DKE'ye karşı ve 0.100 Vs⁻¹ tarama hızında alınmıştır).

^bΔE_p=E_{pa}+E_{pk} (Potansiyeller 0.100Vs⁻¹ tarama hızında alınmıştır).

^cİndirgenme için İ_{pa}/İ_{pk}, yükseltgenme için İ_{pc}/İ_{pk}, potansiyel tarama hızı 0.100 Vs⁻¹.

^dΔE_{1/2}=E_{1/2}(birinci oksidasyon) - E_{1/2}(birinci redüksiyon). Bu değer, metalsiz ve redoks aktif olmayan metal merkez içeren metal ftalosiyanınlar için HOMO–LUMO farkına, redoks aktif metal merkez içeren metalli ftalosiyanınlar için ise metalden liganda veya liganntan metale yük aktarım geçiş aralığına karşılık gelmektedir.

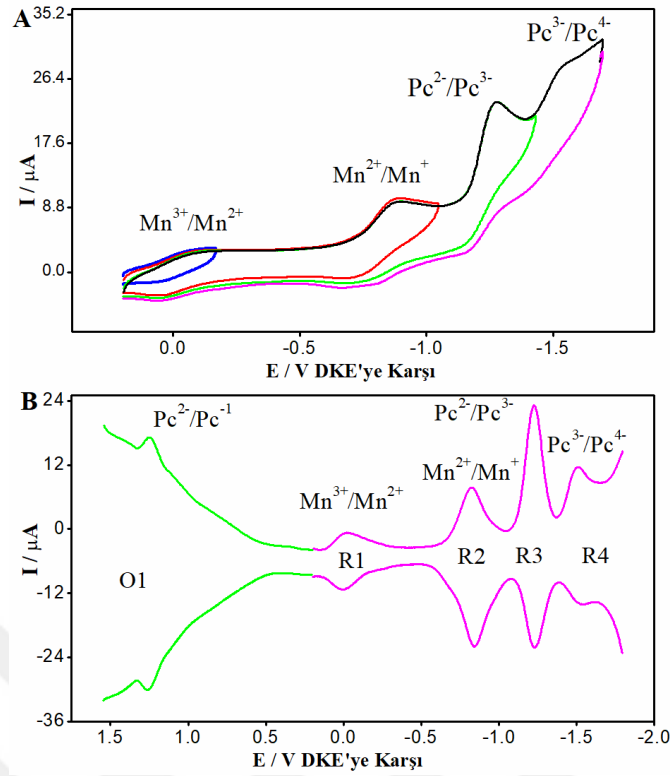
^eRedoks olayına bazı kimyasal reaksiyonların eşlik ettiği düşünülmektedir.

^f Kare dalga voltametri tekniği ile belirlenen olay.

Pc ligandı ve metal merkezin redoks etkinlikleri için karakteristik olan ve redoks prosesler sırasında gerçekleşen spektral değişimler söz konusu değerlendirmenin daha net bir şekilde yapılabilmesini mümkün kılmaktadır. Pc ve metal merkez kaynaklı

elektron transfer prosesleri ve özellikle ilk indirgenme ve yükseltgenme olaylarının metal merkezli mi yoksa Pc ligand merkezli mi olduğu çözücü ortamına bağlı olarak da değişiklik gösterebilmektedir.

Mn(Cl)Pc bileşiğine ait DCM ortamındaki dönüşümlü ve kare dalga voltamogramlar **Şekil 3.1**'de gösterilmektedir. Söz konusu şekildeki net pikler açıkça göstermektedir ki, bileşik elektrolit ortamına bağlı olarak çalışılabilen voltaj aralığında dört indirgenme ve bir tane de yükseltgenme gerçekleştirmektedir. Literatürdeki çalışmalarda, redoks aktif metal merkeze sahip bileşiklerin tek elektron transferli ilk indirgenme ve yükseltgenme olayları, DMF ve DMSO gibi polar çözücülerde metal merkezli olarak gerçekleşirken, DCM ve THF gibi apolar çözücülerde ilk yükseltgenme olayı Pc halkasında gerçekleşmektedir [22, 46, 47]. MnPc bileşiklerinin ilk indirgenme prosesi çoğunlukla 0.00 V ile -0.20 V aralığında gerçekleşmektedir. Bu çalışmada ele alınan Mn(Cl)Pc bileşiğine ait ilk indirgenme olayı da oldukça düşük negatif potansiyellerde gözlenmektedir. Bu nedenle potansiyel taraması 0.20 V'tan itibaren daha negatif potansiyellere doğru başlatıldığında voltamogramlardaki redoks olayları daha net bir şekilde gözlemlenmiştir (**Şekil 3.1**). Literatür verileri ile Mn(Cl)Pc bileşiğine ait bu çalışmadaki veri ve gözlemler, redoks olaylarının R1 - 0.20V'de $[Mn^{3+}Pc^{2-}]^{1+}/[Mn^{2+}Pc^{2-}]$, R2 -1.10V'de $[Mn^{2+}Pc^{2-}]/[Mn^{+}Pc^{2-}]$, R3 -1.40V'de $[Mn^{+}Pc^{2-}]/[Mn^{+}Pc^{3-}]^{2-}$, R4 -1.60V'de $[Mn^{+}Pc^{3-}]^{2-}/[Mn^{+}Pc^{4-}]^{3-}$ ve O1 1.30V'de $[Mn^{3+}Pc^{2-}]^{1+}/[Mn^{3+}Pc^{1-}]^{2+}$ redoks çiftleri oluşturacak şekilde gerçekleştiğine işaret etmektedir. Bu bağlamda, ilk iki indirgenme olayının metal merkezli olduğu, diğer redoks proseslerinin ise Pc halkasında gerçekleştiği sonucuna varmak mümkündür [102,103]. İleri ve geri yönde gerçekleştirilen SWV taramalarındaki pik simetrisi genel olarak tüm redoks olayları için kimyasal ve elektrokimyasal reversibillik koşulunu sağlamaktadır. 0.100 V s⁻¹ tarama hızında, bütün redoks çiftlerinin anodik-katodik pik potansiyel ayrımları (ΔE_p) yaklaşık olarak 60-90 mV aralığında değişmekte ve bu durum da elektron transfer proseslerinin elektrokimyasal reversibilliğini desteklemektedir. Ayrıca, 0.100 V s⁻¹ tarama hızındaki I_{pa}/I_{pc} oranlarının da yaklaşık olarak birim değere sahip olması elektrokimyasal reversibillğe destek verirken, söz konusu redoks proseslerinin difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiğini ve kimyasal olarak da reversibil olduğunu göstermektedir.

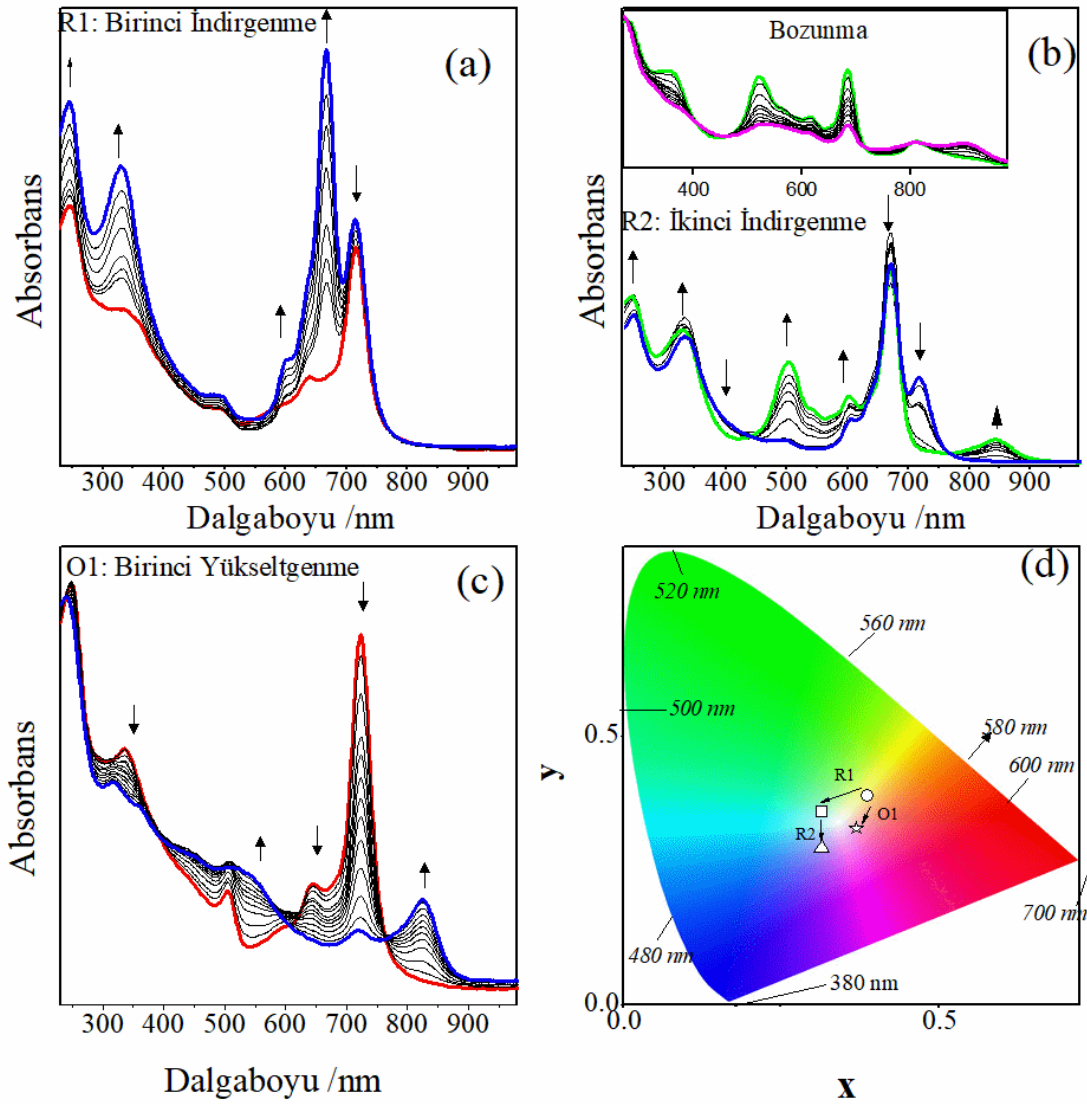


Şekil 3.1 Mn(Cl)Pc' nin DCM/TBAP elektrolit ortamında 0.100 Vs^{-1} de kaydedilen CV (A) ve SWV (B) voltamogramları

Şekil 3.2' de Mn(Cl)Pc bileşiğinin DCM ortamında ve voltametrik olarak belirlenmiş redoks potansiyellerine karşılık gelen uygun potansiyellerdeki kontrollü elektrolizi sırasında kaydedilmiş olan eş zamanlı UV-Vis spektroeletrokimyasal değişimler gösterilmiştir. Elektroliz işlemine başlamadan önce kaydedilen orjinal spektrumda (Şekil 3.2.a'daki kırmızı renkli spektum) gözlenen 731 nm 'deki Q bandı ve 522 nm 'deki pik $\text{Mn}^{3+}\text{Pc}^{2-}$ türleri için karakteristiktir [104]. DKE'ye karşı -0.30 V 'daki birinci indirgenme prosesi sırasında; 731 nm 'deki Q bandı 684 nm 'ye kaymış, 379 nm 'deki B bandı ise 361 nm 'ye artarak kaymıştır. Bu spektral değişiklikler $[\text{Mn}^{3+}\text{Pc}^{2-}]^{1+}/[\text{Mn}^{2+}\text{Pc}^{2-}]$ prosesini işaret etmekte ve daha önceki birinci indirgenme olayının metal kaynaklı olduğu şeklindeki voltametrik yorumu kuvvetle desteklemektedir [104]. Q bandının daha küçük dalga boyuna kayması $[\text{Mn}^{2+}\text{Pc}^{2-}]$ türlerinin oluşumu için karakteristik bir spektral değişimdir [105-112]. **Şekil 3.2.d'**deki renk diyagramında birinci indirgenme işlemi sonrasında açık yeşil renk (o: $x=0,372$ $y=0,380$) turkuza ($\square$: $x=0,312$ $y=0,350$) dönmüştür. Birinci indirgenme prosesine net bir renk değişiminin eşlik etmiş olması elektrokromizm ve elektrokromik uygulamalar

açısından önemlidir ve söz konusu bileşiğin elektrokromik materyal olarak kullanım kapasitesinin olduğunu göstermektedir. **Şekil 3.2.b** MnPc kompleksinin -1.0 V'da gerçekleşen ikinci indirgenmesi sırasında kaydedilen spektral değişimleri göstermektedir. 525 nm ve 847 nm'de yeni iki band oluşması ve 731 nm'deki Q bandının azalması $[Mn^{2+}Pc^{2-}]/[Mn^{+}Pc^{2-}]$ prosesine işaret etmektedir [104]. İkinci indirgenme olayına 472, 651 ve 777 nm dalga boylarında gözlenen net izobestik nokta oluşumları eşlik etmektedir. Renk diyagramında (**Şekil 3.2.d**) ikinci indirgenme işlemi sırasında turkuaz rengin mora (Δ : x= 0,310 y=0,290) dönüştüğü gözlenmiştir. **Şekil 3.2.b'**deki iç şekilde görüldüğü gibi, MnPc kompleksinin -1.40 V sabit potansiyelde gerçekleşen üçüncü indirgenmesi sırasında, tüm spektral bantların absorpsiyon şiddetlerinde azalma gözlenmektedir; bu durum bileşiğin bozunmaya uğradığını göstermektedir. Potansiyel taraması yerine sabit potansiyel uygulaması gerçekleştirildiğinde, özellikle yüksek negatif potansiyellerde ftalosiyanin bileşiklerinin bozunmaya uğrayabildiğini gösteren birçok literatür çalışması mevcuttur [113]. **Şekil 3.2.c** ise MnPc kompleksinin 1,3 V'da gerçekleştirilen yükseltgenme reaksiyonu sırasında kaydedilen spektral değişimleri göstermektedir. 731 nm'deki Q bandı kayma olmaksızın azalmış ve 833 nm'de yeni bir band oluşmuştur. Gerçekleşen bu değişimler karakteristik $[Mn^{3+}Pc^{2-}]^{1+}/[Mn^{3+}Pc^{1-}]^{2+}$ olayıdır [102,112-115]. Renk diyagramında (**Şekil 3.2.d**) ise yükseltgenme işlemi sonrasında pembe renk (x= 0,372 y=0,324) elde edilmiştir. MnPc bileşiğine ait redoks prosesleri sırasında orijinal renk olan yeşilden; turkuaz, mor ve pembe olmak üzere üç farklı renge dönüşüm gözlenmesi söz konusu kompleksin çok renkli elektrokromik malzeme olarak da kullanılabilirliğini net bir şekilde ortaya koymuştur.

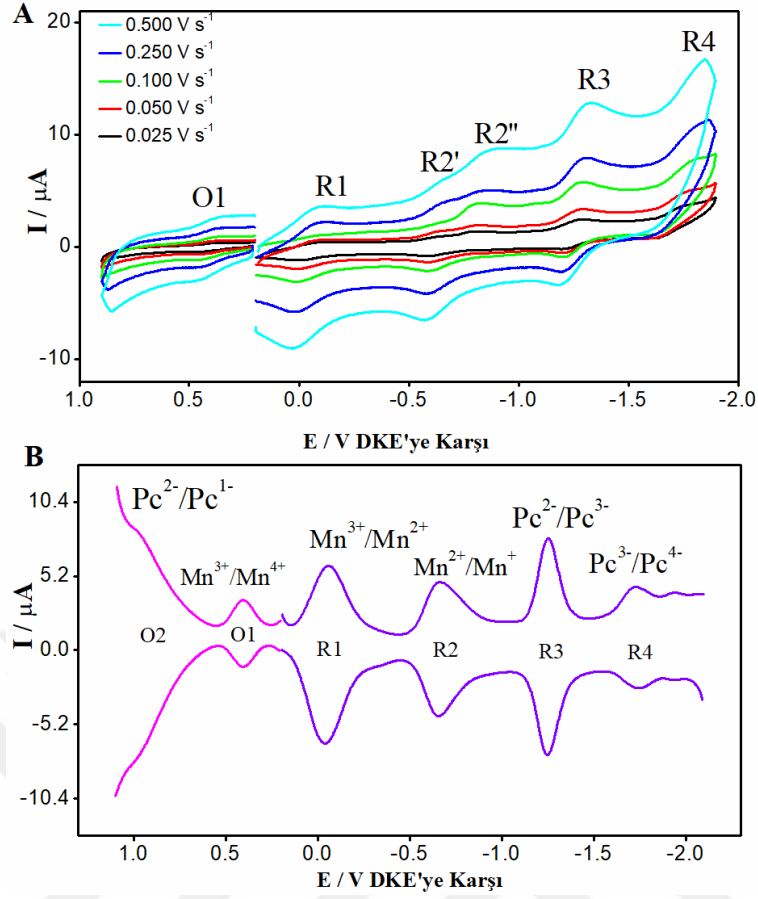
Ftalosiyanin bileşikler, sahip oldukları konjuge 18- π elektron sisteminden kaynaklanan moleküller arası etkileşmeler nedeniyle, sıklıkla agregasyona uğramaktadırlar. Agregasyon söz konusu olması durumunda, bu bileşiklere ait karakteristik redoks pikleri yayvanlaşmakta ve hatta yüksek derecedeki elektronik etkileşmelere karşılık gelmek üzere ikiye yarılabilir. MnPc kompleksine ait tüm redoks prosesleri için Şekil 3.1.A ve özellikle B'de gösterilen tüm piklerin yayvan değil de keskin olduğu ve herhangi bir yarılanmanın da gözlenmediği görülmektedir. Bu nedenle, MnPc bileşiğinin DCM çözücü ortamında birçok durumda tercih edilmeyen agregasyon olayını göstermediği ve agregat türler oluşturmadığı anlaşılmaktadır.



Şekil 3.2 DCM/TBAP çözelti ortamında Mn(Cl)Pc bileşiğinin DKE'ye karşı sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri

Ftalosiyanin bileşiklerinin yükseltgenme ve indirgenme davranışları, çalışılan çözücü ortamına bağlı olarak değişiklikler gösterebilmektedir [101]. Redoks davranışları üzerindeki çözücü etkisi, ligand merkezinde yer alan metalin ortamdaki çözücü molekülleri ile koordinatif etkileşimlere girdiği durumlarda daha da belirgin bir hal almaktadır. Bu nedenle, Mn(Cl)Pc bileşiğinin redoks davranışları DCM'ye göre daha polar bir ortam sağlayan DMSO çözücü ortamında da incelendi (Şekil 3.3). DMSO'nun donör özelliği dolayısıyla ilk indirgenme olayı DCM'ye kıyasla az da olsa daha negatif bölgede gerçekleşmiştir. Kompleks, DMSO çözücü ortamında dört

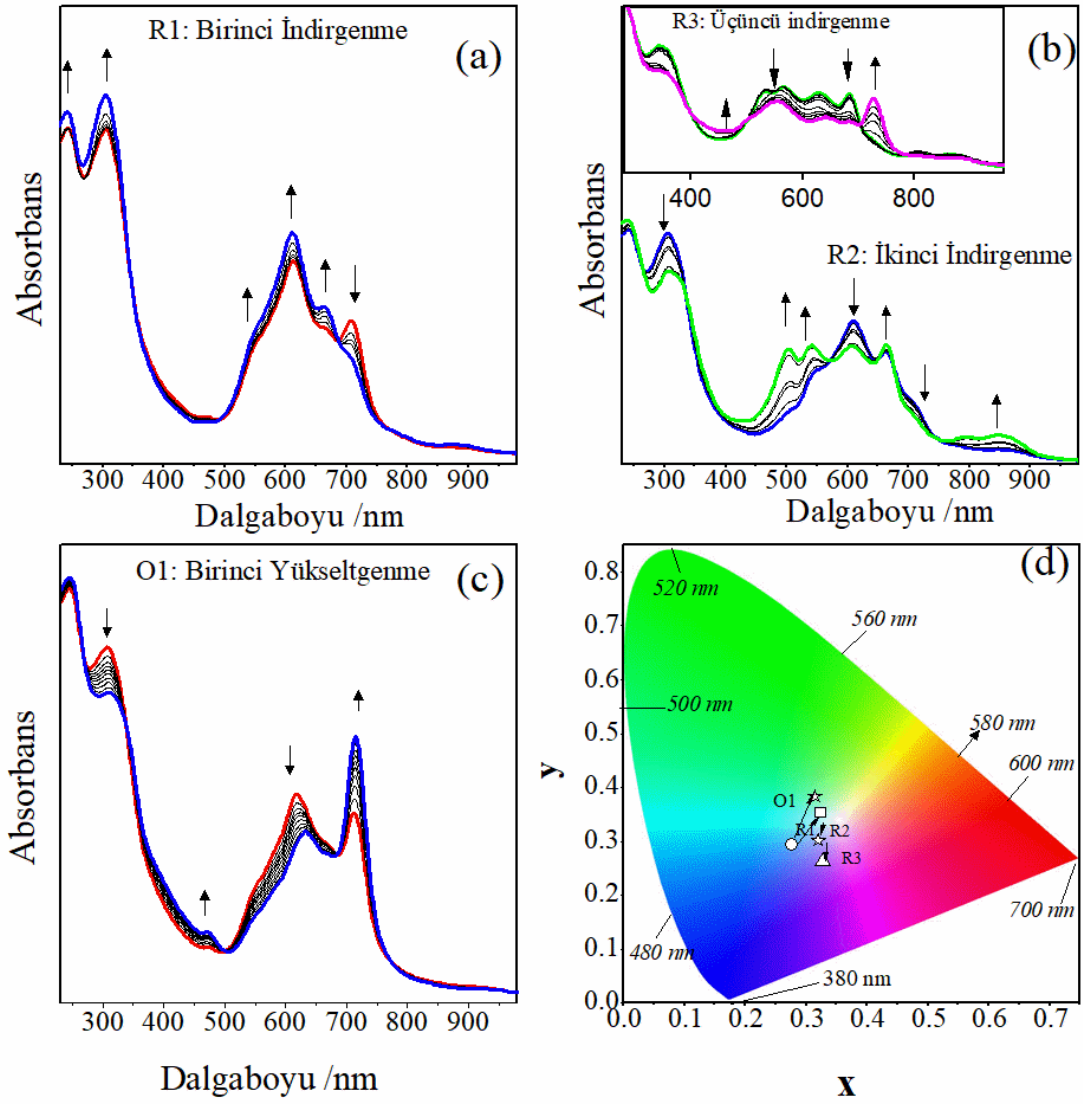
indirgenme ve iki yükseltgenme prosesi göstermektedir (**Şekil 3.3**). Özellikle ilk yükseltgenme prosesinin, DCM çözücü ortamına göre belirgin bir şekilde daha düşük bir potansiyelde gerçekleştiği görülmektedir. Bu durum, ilk yükseltgenmenin metal kaynaklı olduğu şeklinde yorumlanabilir. Literatür çalışmaları da, MnPc bileşiği gibi redoks-aktif metal taşıyan ftalosiyanın kompleksleri için ilk iki indirgeme redoks çiftinin çözücünden bağımsız olarak metal merkezli olduğunu, ilk yükseltgenme prosesinin ise çözücü ortamına bağlı olarak metal veya ligand kaynaklı olabileceğini göstermektedir. Redoks aktif metal merkeze sahip bileşiklerin DMF ve DMSO gibi polar çözücülerde gerçekleşen ilk indirgenmesi ve yükseltgenmesi olayları metal merkezli olarak gerçekleşirken DCM ve THF gibi apolar çözücülerde bu ilk yükseltgenme olayı Pc halkasında gerçekleşir [22, 46, 47]. Bu nedenle MnPc bileşiğine ait redoks çiftleri arasında ilk iki indirgenme ile ilk yükseltgenme olayları metale ait iken diğer olaylar Pc halkasında (ligand) gerçekleşmiştir [114,115]. Söz konusu prosesler; R1 -0.30V'de $[Mn^{3+}Pc^{2-}]^{1+}/[Mn^{2+}Pc^{2-}]$, R2 -1.05V'de $[Mn^{2+}Pc^{2-}]/[Mn^{+}Pc^{2-}]^{1-}$, R3 -1.50V'de $[Mn^{+}Pc^{2-}]^{1-}/[Mn^{+}Pc^{3-}]^{2-}$, R4 -1.85V'de $[Mn^{+}Pc^{3-}]^{2-}/[Mn^{+}Pc^{4-}]^{3-}$, O1 0.41V'de $[Mn^{3+}Pc^{2-}]^{1+}/[Mn^{4+}Pc^{2-}]^{2+}$ ve O2 1.05V'de $[Mn^{4+}Pc^{2-}]^{2+}/[Mn^{4+}Pc^{-}]^{3+}$ redoks çiftleri şeklindedir. R2 dışındaki tüm redoks çiftlerinin 0.100 Vs⁻¹ tarama hızındaki anodik-katodik pik potansiyel ayrımları (ΔE_p) yaklaşık olarak 60-90 mV aralığında değişmekte ve bu durum elektron transfer proseslerinin elektrokimyasal reversibil olduğunu göstermektedir. Yine, tüm redoks prosesleri için 0.100 Vs⁻¹ tarama hızındaki I_{pa}/I_{pc} değeri de yaklaşık olarak 1 değeri ile elektrokimyasal reversibiliği desteklemektedir. Ancak, CV'den de anlaşılabileceği üzere ikinci indirgenme olayında katodik pikte çok küçük bir yarıma mevcuttur (**Şekil 3.3**); söz konusu yarıma Mn^{II} türleri ile polar DMSO molekülleri veya ortamda eser miktarda bulunabilecek oksijen molekülleri arasındaki koordinatif etkileşimlerden kaynaklanan farklı türlerin varlığı nedeniyle gerçekleşiyor olabilir. İkinci yükseltgenme piki O2, oldukça pozitif potansiyellerde gözlenebildiği için CV'de kaydedilememiş ve limitleri zorlayarak ancak daha hassas ölçüm imkanı sunan SWV'de zayıf bir sinyal şeklinde tespit edilebilmiştir. MnPc kompleksinin DMSO çözücü ortamındaki redoks proseslerine ait pikler de genel olarak yeterince keskin ve yarılmamanın gözlenmediği sinyaller şeklindedir. Bu bağlamda, kaydedilen voltamogramlar DMSO çözücü ortamında da agregasyon olayının söz konusu olmadığını göstermektedir.



Şekil 3.3 Mn(Cl)Pc' nin DMSO/TBAP elektrolit ortamında farklı tarama hızlarında kaydedilen CV (A) ve 0.100 Vs⁻¹de kaydedilen SWV (B) voltamogramları.

Mn(Cl)Pc bileşiğinin DMSO ortamında ve uygun pik potansiyellerindeki elektrolizi sırasında kaydedilmiş eş zamanlı UV-Vis spektroeletrokimyasal değişimler **Şekil 3.4**'de gösterilmiştir. Elektroliz işlemine başlamadan önce kaydedilen komplekse ait kırmızı renkli orjinal spektrumda π - π^* elektronik geçişlerine karşılık gelen 725 nm'deki Q bandı ve 502 nm'de gözlenen yük transfer bandı Mn³⁺Pc²⁻ türleri için karakteristiktir [104]. 631 nm'deki bant ise karakteristik μ -oxo MnPc bandıdır [116]. μ -oxo MnPc oluşumu DMSO ortamında görülmesine karşın DCM ortamında görülmemiştir. 682 nm'de görülen küçük band ortamda μ -oxo MnPc ([PcMn³⁺-O-Mn³⁺Pc]) türünün yanısıra Mn²⁺Pc²⁻ türünün de var olduğunu göstermektedir [117]. Oksijenle kuvvetli bir şekilde etkileşime giren bazı Mn³⁺Pc²⁻X⁻ bileşiklerinde μ -oxo MnPc ve Mn²⁺Pc²⁻ türleri oluşabilmektedir [118]. Redoks aktif davranış gösterdiği için çözülmüş oksijeni uzaklaştırmak üzere ortam saf N₂ gazı ile doyurulmuş olsa da O₂'yi sistemden tamamen kovmak mümkün olmamıştır. DKE'ye karşı -0.40 V'daki birinci

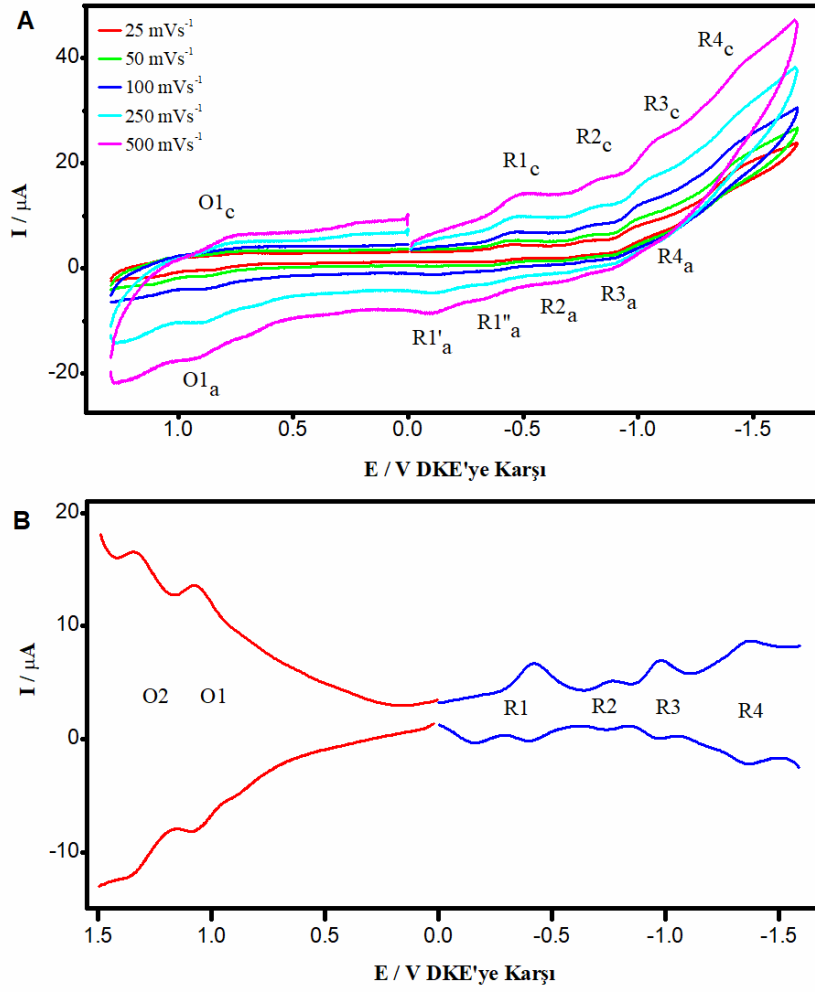
indirgenme prosesi sırasında; 725 nm'deki Q bandının 684 nm'ye kayması ve 502 nm'deki yük transfer bandının giderek azalması tipik bir $Mn^{3+}Pc^{2-}$ türünün $Mn^{2+}Pc^{2-}$ türüne indirgenme prosesidir [117]. 631 nm'deki bandın giderek artması ise μ -oxo MnPc ve elektrokimyasal olarak oluşmuş $Mn^{2+}Pc^{2-}$ türlerinin varlığı ile açıklanabilir [119]. Renk diyagramında (**Şekil 3.4.d**) birinci indirgenme işlemi sonrasında turkuaz olan renk (o: x= 0,276 y=0,294) maviye dönmüştür (□: x=0,324 y=0,352). **Şekil 3.4.b**, MnPc kompleksinin -1.0 V'da gerçekleşen ikinci indirgenmesi sırasında kaydedilen spektral değişimleri göstermektedir. İkinci indirgenme prosesi başlamadan önce, ortamda $Mn^{3+}Pc^{2-}$, $Mn^{2+}Pc^{2-}$ ve μ -oxo MnPc türlerinin mevcut olduğu görülmektedir. 725 nm'deki küçük band $Mn^{3+}Pc^{2-}$ türünün, 682 nm'deki band $Mn^{2+}Pc^{2-}$ türünün ve 631 nm'deki band ise μ -oxo MnPc türlerinin varlığına işaret etmektedir. İkinci indirgenme prosesi süresince; 725 nm'deki Q bandı tamamen kaybolurken 682 nm'deki bandın artışı $Mn^{2+}Pc^{2-}$ türünün oluşmaya devam ettiğini göstermektedir. 631 nm'deki μ -oxo MnPc türlerine ait bant ise azalmıştır. 532 nm, 565 nm, 807 nm ve 861 nm'de dört adet yeni bant oluştuğu gözlenmektedir. 682 nm'de yükselen ve 861 nm'de oluşan bant karakteristik metal merkezli indirgenme ile $Mn^{2+}Pc^{2-}$ oluşumuna karşılık gelmektedir [117]. 532 ve 807 nm'de çıkan bandlar ise karakteristik metal merkezli indirgenme ile $Mn^{2+}Pc^{2-}$ türlerinden $Mn^{1+}Pc^{2-}$ türlerinin oluştuğunu göstermekte ve $Mn^{2+}Pc^{2-}$ türlerinin bir taraftan oluşur iken aynı zamanda $Mn^{1+}Pc^{2-}$ türlerine indirgendiğini de göstermektedir. Renk diyagramında (**Şekil 3.4.d**) ikinci indirgenme işlemi sonrasında renk maviden (□: x=0,324 y=0,352) mora (Δ: x= 0,320 y=0,301) dönmüştür. Hem birinci hem de ikinci indirgenme prosesi sırasında izobestik nokta oluşumları net değildir; izobestik noktaların hareketli oluşu söz konusu elektron transfer prosesleri sırasında ortamda birden fazla türün oluştuğunu desteklemektedir. **Şekil 3.4.b**'deki iç şekil, MnPc kompleksinin -1.50 V'da gerçekleşen üçüncü indirgenmesi sırasında kaydedilen spektral değişimleri göstermektedir. 410-470 nm bölgesindeki bandın artışı ve bu sırada 682 nm'deki Q bandının kayma olmaksızın azalışı, $Mn^{1+}Pc^{2-}$ türünün $Mn^{1+}Pc^{3-}$ türüne dönüşümünde karakteristiktir [117]. Renk diyagramında (**Şekil 3.4.d**) üçüncü indirgenme işlemi sonrasında pembe renk (x= 0,328 y=0,262) elde edilmiştir. Mn(Cl)Pc kompleksinin 0.5 V'da gerçekleşen birinci yükseltgenmesi sırasında kaydedilen spektral değişimler **Şekil 3.4.c**'de gösterilmektedir. Elektrolize başlandığında, 450-500 nm bölgesindeki bantta artış, Q bandında kırmızıya kayma ve μ -oxo MnPc türüne ait 631 nm'deki bantta da azalma görülmektedir. Q bandının kırmızıya kayarak azalması metal kaynaklı bir indirgenme



Şekil 3.4 DMSO/TBAP çözelti ortamında Mn(Cl)Pc bileşiğinin DKE'ye karşı sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri

olayını ve bu nedenle de $Mn^{3+}Pc^{2-}$ türünün $Mn^{4+}Pc^{2-}$ türüne dönüştüğünü göstermektedir. Bu olaya eşlik eden renk değişimi ise turkuazdan (o: $x=0,276$ $y=0,294$) yeşile ($x=0,315$ $y=0,383$)'dir (Şekil 3.4.d). DMSO çözücü ortamında gerçekleşen redoks prosesleri sırasında da birden fazla renk dönüşümü söz konusudur ve MnPc kompleksinin çok renkli elektrokromik malzeme olarak kullanılabilirliğini desteklemektedir.

Fe(Cl)Pc bileşiğine ait DCM ortamındaki dönüşümlü ve kare dalga voltamogramlar **Şekil 3.5'**de gösterilmektedir. Söz konusu şekildeki pikler açıkça göstermektedir ki, bileşik elektrolit ortamına bağlı olarak çalışılabilen voltaj aralığında dört indirgenme ve iki tane de yükseltgenme gerçekleştirmektedir. Literatürdeki çalışmalar, redoks aktif metal merkeze sahip bileşiklerin tek elektron transferli ilk indirgenme ve yükseltgenme olaylarının DMF ve DMSO gibi polar çözücülerde metal merkezli olarak gerçekleşirken, DCM ve THF gibi apolar çözücülerde ilk yükseltgenme olayının Pc halkasında gerçekleştiğini göstermektedir [22, 46, 47]. Bu çalışmada ele alınan Fe(Cl)Pc bileşiğine ait ilk indirgenme olayı da oldukça düşük negatif potansiyellerde gözlenmektedir (**Şekil 3.5**). Literatür verileri ile Fe(Cl)Pc bileşiğine ait bu çalışmadaki veri ve gözlemler, redoks olaylarının R1 -0.60V'de $[\text{Fe}^{3+}\text{Pc}^{2-}]^{1+}/[\text{Fe}^{2+}\text{Pc}^{2-}]$, R2 -0.90V'de $[\text{Fe}^{2+}\text{Pc}^{2-}]/[\text{Fe}^{+}\text{Pc}^{2-}]^{1-}$, R3 -1.10V'de $[\text{Fe}^{+}\text{Pc}^{2-}]^{1-}/[\text{Fe}^{+}\text{Pc}^{3-}]^{2-}$, R4 -1.60V'de $[\text{Fe}^{+}\text{Pc}^{3-}]^{2-}/[\text{Fe}^{+}\text{Pc}^{4-}]^{3-}$ O1 0.90V'de $[\text{Fe}^{3+}\text{Pc}^{2-}]^{1+}/[\text{Fe}^{3+}\text{Pc}^{1-}]^{2+}$ ve O2 1.35V'de $[\text{Fe}^{3+}\text{Pc}^{2-}]^{1+}/[\text{Fe}^{3+}\text{Pc}^{1-}]^{2+}$ redoks çiftleri oluşturacak şekilde gerçekleştiğine işaret etmektedir. Bu bağlamda, ilk iki indirgenme olayının metal merkezli olduğu, diğer redoks proseslerinin ise Pc halkasında gerçekleştiği sonucuna varmak mümkündür [102,103]. R1 prosesi haricinde ileri ve geri yönde gerçekleştirilen SWV taramalarındaki pik simetrisi de kimyasal ve elektrokimyasal reversibilliği desteklemektedir. Ancak, ilk indirgenme prosesine ait olan anodik pik ikiye ayrılmıştır. Tüm piklerin genel olarak yayvan olmaması nedeniyle yarılmının agregasyondan kaynaklanmadığı düşünülmektedir. Yarıлма iki farklı nedenle gerçekleşiyor olabilir; ilk olarak, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ indirgenmesiyle birlikte Fe^{2+} metal merkezinin çözücü molekülleriyle etkileşimi sonucunda oluşan değişik koordinatif türler farklı potansiyellerde yükseltgeneceğinden, bu durum pikin yarılmasına neden olabilir [117, 120, 121]. Diğer taraftan, sistem N_2 gazı ile doyurulmuş olmasına rağmen eser miktarda da olsa, FePc bileşiğinin O_2 ile etkileşimi engellenemediğinde μ -oxo dimer oluşumu söz konusu olabilmekte ve μ -oxo dimer yapısındaki iki adet Fe^{3+} katyonunun var olması nedeniyle birinci indirgenme redoks çiftine ait pikler yarılabilmektedir [122]. Apolar DCM çözücü ortamının zayıf koordinatif özellikleri nedeniyle birinci olayın olasılığı oldukça düşüktür. İleride de açıklanacağı üzere, Fe(Cl)Pc bileşiğinde μ -oxo dimer oluşumu olduğu spektral analizlerle de desteklendiğinden ikinci olasılık çok daha yüksektir. R1' prosesi muhtemelen $[\text{Pc}^{2-}\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}\text{Pc}^{2-}]$ μ -oxo dimer yapısından $[\text{Pc}^{2-}\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{2+}\text{Pc}^{2-}]^{-}$ dimer yapısının oluşumunu, R1" prosesi ise $[\text{Pc}^{2-}\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{2+}\text{Pc}^{2-}]^{-}$ dimer anyonunun $[\text{Pc}^{2-}\text{Fe}^{2+}\text{-O-}$



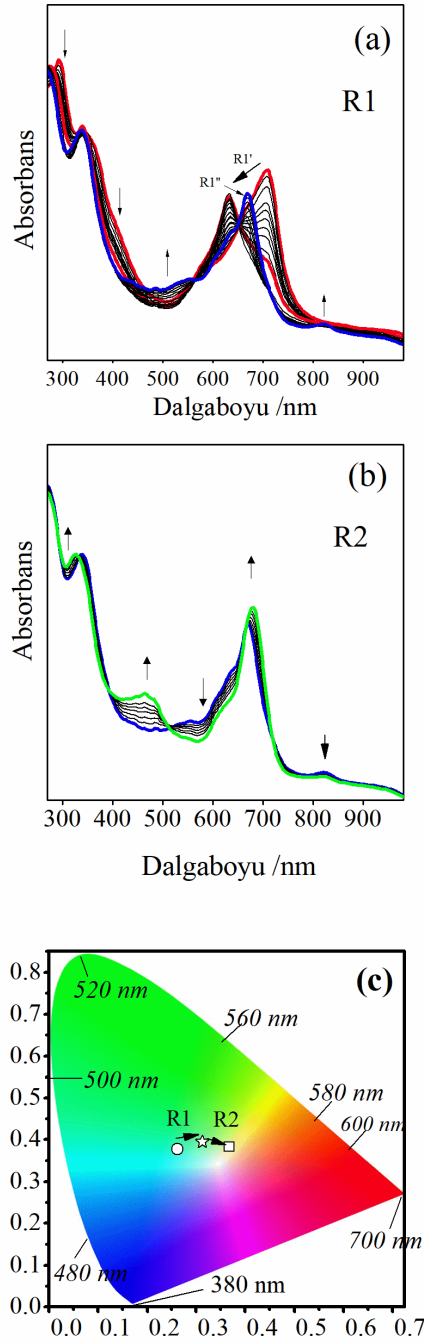
Şekil 3.5 Fe(Cl)Pc'nin DCM/TBAP elektrolit ortamında farklı tarama hızlarında kaydedilen CV (A) ve 0.100 Vs⁻¹ de kaydedilen SWV (B) voltamogramları

Fe²⁺Pc²⁻]²⁻ anyonuna dönüşümüyle açıklanabilir. [Pc²⁻Fe²⁺-O-Fe²⁺Pc²⁻]²⁻ türleri R1" prosesi sonunda bozunmaya uğramanın takibinde hızlı bir elektrokimyasal reaksiyona uğrayarak O₂ bağlarının kopmasıyla birlikte Fe²⁺Pc²⁻ türüne dönüşmüş [122] ve ikinci indirgenme olayı R2, [Fe²⁺Pc²⁻]/[Fe⁺Pc²⁻]¹⁻ şeklinde devam etmiştir [123]. 0.100 Vs⁻¹ tarama hızında, R1 redoks çifti hariç bütün redoks çiftlerinin anodik-katodik pik potansiyel ayrımları (ΔE_p) yaklaşık olarak 60-90 mV aralığında değişmektedir ve bu durum, söz konusu elektron transferlerinin elektrokimyasal olarak reversibil veya yarı-reversibil gerçekleştiğini desteklemektedir. Ayrıca 0.100 Vs⁻¹ tarama hızında $\dot{I}_{pa}/\dot{I}_{pc}$ oranının birim değere sahip olması elektrokimyasal reversibillikle birlikte kimyasal reversibillliği ve yan reaksiyonların eşlik etmediği difüzyon kontrollü elektron

transferini desteklemektedir.

Fe(Cl)Pc bileşiğinin DCM ortamında ve uygun redoks potansiyellerindeki elektrolizi sırasında kaydedilmiş eş zamanlı spektroeletrokimyasal değişimler **Şekil 3.6'**da gösterilmiştir. Elektroliz işlemine başlamadan önce alınan orjinal spektrumda, 709 nm'de gözlenen Q bandı $\text{Fe}^{3+}\text{Pc}^{2-}$ türlerinin varlığını göstermektedir (**Şekil 3.6.a**) [54, 55]. DKE'ye karşı -0.60 V'daki birinci indirgenme prosesi sırasında iki farklı spektral değişim gözlenmiştir. Başlangıçta 709 nm'deki Q bandı 632 nm'ye kaymıştır ki bu, ortamda μ -oxo türlerinin oluştuğunu göstermekte ve voltametrik sonuçları da desteklemektedir [116]. Havadan çözünme sonucu çözelti ortamına gelen oksijen redoks aktif davranış göstermektedir. Bu nedenle oksijeni ortamdan uzaklaştırmak amacıyla spektroeletrokimyasal ölçümlere başlamadan önce çözeltiden bir süre N_2 gazı geçirilmiştir. Buna rağmen oxo türleri oluşumunun gözlenmiş olması, oksijenin tam olarak ortamdan uzaklaştırılamadığını ve FePc'nin eser miktardaki O_2 ile kuvvetli bir şekilde etkileştiğini göstermektedir. Oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi, makrohalkalı metal komplekslerdeki redoks aktif davranış gösterebilen metal merkez ile oksijen arasındaki etkileşimler üzerinden katalizlenebildiğinden, burada gözlenen davranış FePc'nin oldukça aktif bir oksijen elektrokatalizörü olarak davranabileceğine işaret etmektedir [124]. Oxo türlerinin oluşumuna karşılık gelen spektral değişimlerin ardından 632 nm'deki bant azalarak 650 nm'ye kaymış, ayrıca 503 nm ve 812 nm'de iki yeni bant oluşmuştur. Bu spektral değişiklikler ise $[\text{Fe}^{3+}\text{Pc}^{2-}]^{1+}/[\text{Fe}^{2+}\text{Pc}^{2-}]$ prosesine karşılık gelmektedir. Renk diyagramında (**Şekil 3.6.c**) ilk indirgenme işlemi sonrasında yeşil renk (o; x= 0,262 y=0,378) açık yeşile (*: x= 0,313 y=0,394) dönmüştür.

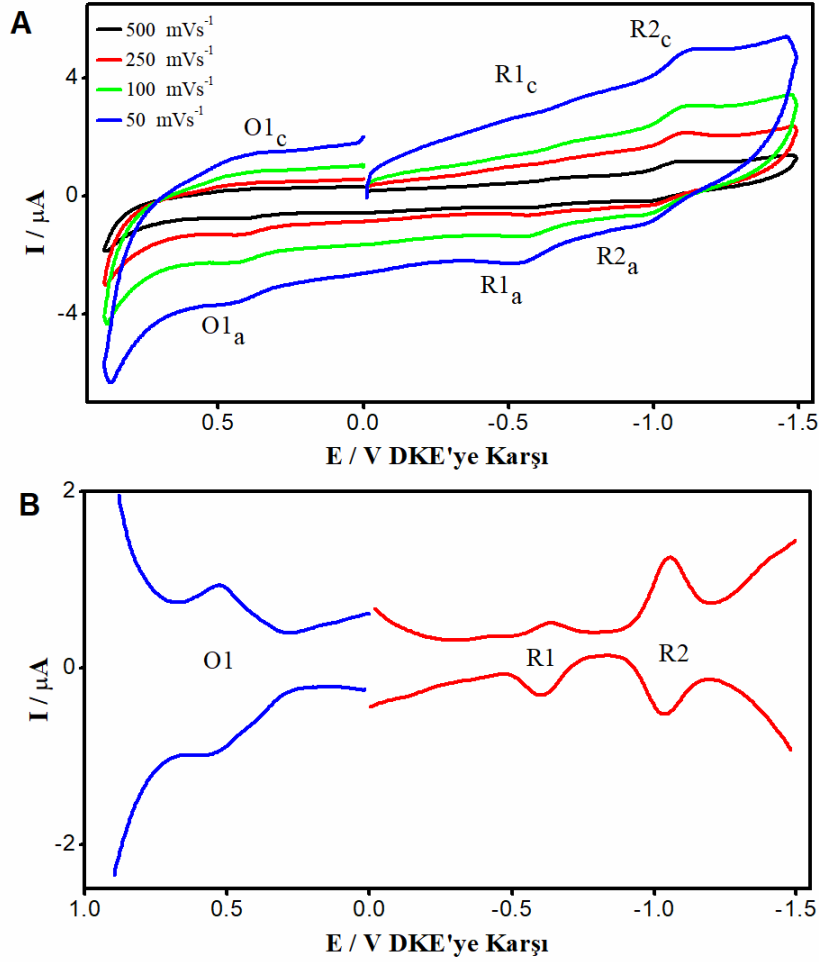
DKE'ye karşı -0.90 V'daki ikinci indirgenme prosesi sırasında 650 nm'deki Q bandı artarak 678 nm'ye kaymış ve 463 nm'de yeni bir band oluşmuştur; bu karakteristik $[\text{Fe}^{2+}\text{Pc}^{2-}]/[\text{Fe}^+\text{Pc}^{2-}]$ prosesidir [120] ve R2'ye karşılık gelmektedir. Renk diyagramında (**Şekil 3.6.c**) ikinci indirgenme işlemi sonrasındaki değişim açık yeşilden sarıya doğrudur (*: x= 0,313 y=0,394; □: x= 0,368 y=0,383). Bu gerçekleşen redoks prosesleri sırasında da birden fazla renk dönüşümü söz konusudur ve FePc kompleksinin çok renkli elektrokromik malzeme olarak kullanılabilirliğini desteklemektedir.



Şekil 3.6 DCM/TBAP çözelti ortamında Fe(Cl)Pc bileşiğinin DKE'ye karşı sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri

Ftalosiyanin bileşiklerinin yükseltgenme ve indirgenme davranışları, çalışılan çözücü ortamına bağlı olarak değişiklikler gösterebildiğinden [101] bileşiklerin redoks davranışları üzerindeki çözücü etkisi, ligand merkezinde yer alan metalin ortamdaki çözücü molekülleri ile koordinatif etkileşimlere girdiği durumlarda daha da belirgin

bir hal almaktadır. Bu nedenle, Fe(Cl)Pc bileşiğinin redoks davranışları DCM'ye göre daha polar bir ortam sağlayan DMSO çözücü ortamında da incelendi (**Şekil 3.7**). Kompleks, DMSO çözücü ortamında iki indirgenme ve bir yükseltgenme prosesi göstermektedir (**Şekil 3.7**). Özellikle ilk yükseltgenme prosesinin, DCM çözücü ortamına göre belirgin bir şekilde daha düşük bir potansiyelde gerçekleştiği görülmektedir. Bu durum, ilk yükseltgenmenin metal kaynaklı olduğu şeklinde yorumlanabilir. Literatür çalışmaları da, FePc bileşiği gibi redoks-aktif metal taşıyan ftalosiyanın kompleksleri için ilk iki indirgeme redoks çiftinin çözücünden bağımsız olarak metal merkezli olduğunu, ilk yükseltgenme prosesinin ise çözücü ortamına bağlı olarak metal veya ligand kaynaklı olabileceğini göstermektedir. Redoks aktif metal merkeze sahip bileşiklerin DMF ve DMSO gibi polar çözücülerde gerçekleşen ilk indirgenmesi ve yükseltgenmesi olayları metal merkezli olarak gerçekleşirken DCM ve THF gibi apolar çözücülerde bu ilk yükseltgenme olayı Pc halkasında gerçekleşir [22, 46, 47]. Söz konusu prosesler; R1, -0.80V'de $[\text{Fe}^{3+}\text{Pc}^{2-}]^{1+}/[\text{Fe}^{2+}\text{Pc}^{2-}]$, R2, -1.20V'de $[\text{Fe}^{2+}\text{Pc}^{2-}]/[\text{Fe}^{+}\text{Pc}^{2-}]^{1-}$ ve O1, 0.70V'de $[\text{Fe}^{3+}\text{Pc}^{2-}]^{1+} / [\text{Fe}^{4+}\text{Pc}^{2-}]^{2+}$ redoks çiftleri şeklindedir. 0.100 V s⁻¹ tarama hızında, R1 ve O1 hariç redoks çiftlerinin anodik-katodik pik potansiyel ayrımları (ΔE_p) yaklaşık olarak 55-100 mV aralığında değişmekle beraber 0.100 V s⁻¹ tarama hızında I_{pa}/I_{pk} oranının birim değere sahip olması difüzyon kontrollü elektron transfer mekanizmasını desteklemektedir. R1 ve O1 prosesini gösteren redoks dalgaları oldukça yayvan olup bu durum şu şekilde açıklanabilir: ilk olarak, Fe³⁺/Fe²⁺ indirgenmesiyle birlikte Fe²⁺ metal merkezinin çözücü molekülleriyle etkileşimi sonucunda oluşan değişik koordinatif türler farklı potansiyellerde yükseltgeneceğinden, bu durum katodik pikin yayvanlaşmasına neden olabilir [117, 120, 121]. Diğer taraftan, sistem N₂ gazı ile doyurulmuş olmasına rağmen eser miktarda da olsa, FePc bileşiğinin O₂ ile etkileşimi engellenemediğinde μ -oxo dimer oluşumu söz konusu olabilmekte ve μ -oxo dimer yapısındaki iki adet Fe³⁺ kationunun var olması nedeniyle birinci indirgenme redoks çiftine ait pikler yarılabilmekte veya yayvanlaşabilmektedir [122]. İleride de açıklanacağı üzere, Fe(Cl)Pc bileşiğinde μ -oxo dimer oluşumu olduğu spektral analizlerle de desteklendiğinden ikinci olasılık çok daha yüksektir. R1 prosesi muhtemelen $[\text{Pc}^{2-}\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}\text{Pc}^{2-}]$ μ -oxo dimer yapısından $[\text{Pc}^{2-}\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{2+}\text{Pc}^{2-}]$ dimer yapısının oluşumunun takibinde $[\text{Pc}^{2-}\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{2+}\text{Pc}^{2-}]$ dimer anyonunun $[\text{Pc}^{2-}\text{Fe}^{2+}\text{-O-Fe}^{2+}\text{Pc}^{2-}]^{2-}$ anyonuna dönüşümüyle açıklanabilir. $[\text{Pc}^{2-}\text{Fe}^{2+}\text{-O-Fe}^{2+}\text{Pc}^{2-}]^{2-}$ türleri R1 prosesi sonunda bozunmaya uğrayarak hızlı bir elektrokimyasal reaksiyona uğrayarak O₂

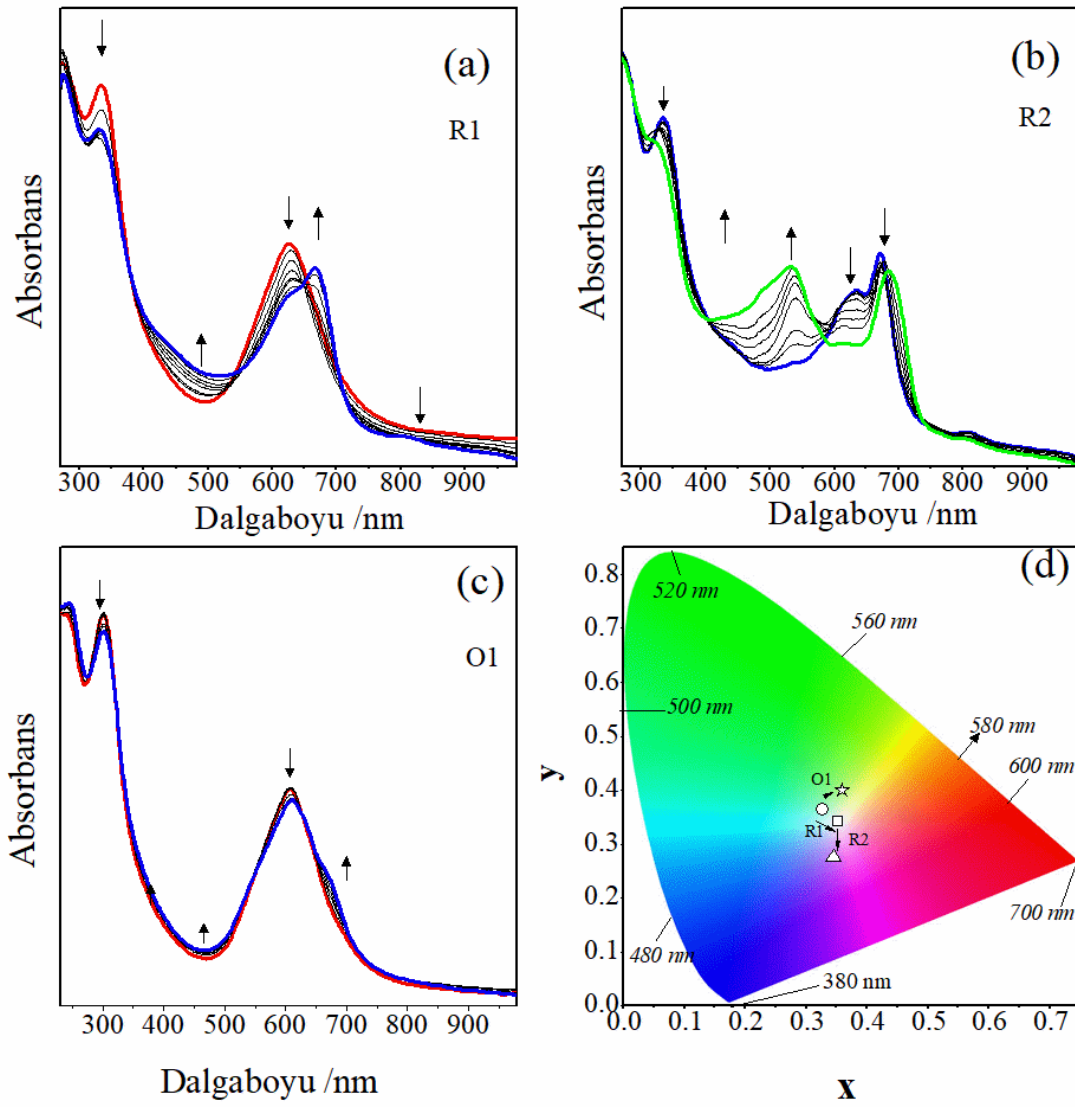


Şekil 3.7 Fe(Cl)Pc'nin DMSO/TBAP elektrolit ortamında farklı tarama hızlarında kaydedilen CV (A) ve 0.100 Vs⁻¹de kaydedilen SWV (B) voltamogramları

bağlarının kopmasıyla birlikte Fe²⁺Pc²⁻ türüne dönüşmüş [122] ve ikinci indirgenme olayı R2, [Fe²⁺Pc²⁻]/[Fe⁺Pc²⁻]¹⁻ şeklinde devam etmiştir [123]. O1 prosesi ise [Pc²⁻Fe³⁺-O-Fe³⁺Pc²⁻] μ -oxo dimer yapısının [Pc²⁻Fe³⁺-O-Fe⁴⁺Pc²⁻]⁺ dimer katyonuna yükseltgenip sonrasında [Pc²⁻Fe⁴⁺-O-Fe⁴⁺Pc²⁻]²⁺ katyonuna dönüşümüyle açıklanabilir. [Pc²⁻Fe⁴⁺-O-Fe⁴⁺Pc²⁻]²⁺ türleri sonradan bozunmaya uğramanın takibinde hızlı bir elektrokimyasal reaksiyona uğrayarak O₂ bağlarının kopmasıyla birlikte [Fe⁴⁺Pc²⁻]²⁺ türüne dönüştüğü düşünülmektedir.

Fe(Cl)Pc bileşiğinin DCM ortamında ve uygun redoks potansiyellerindeki elektrolizi sırasında kaydedilmiş eş zamanlı spektroeletrokimyasal değişimler **Şekil 3.8'**de gösterilmiştir. Elektroliz işlemine başlamadan önce alınan orijinal spektrumda (kırmızı spektral ölçüm) 628 nm'de görülen yarılmamış Q bandı μ -oxo FePc,[Pc²⁻Fe³⁺]₂O, türlerinin varlığını göstermektedir (**Şekil 3.8.a**) [123]. Bu durum voltametrik ölçümler

sonucu elde edilen R1 prosesine ait pikin, metal merkeze koordinatif olarak bağlanmış O₂ moleküllerinin etkileşimi sonucunda yayvan çıktığı ihtimalini arttırmıştır. Sistem N₂ gazı ile doyurulmuş olmasına rağmen, havadan çözünme sonucu çözelti ortamına gelen ve redoks aktif davranış gösteren oksijenin FePc bileşiği ile etkileşimi engellenemediğinde μ -oxo dimer oluşumu söz konusu olabilmektedir. FePc'nin eser miktarda da olsa O₂ ile kuvvetli bir şekilde etkileşmesi FePc'nin oldukça aktif bir oksijen elektrokatalizörü olarak davranabileceğine işaret etmektedir [124]. DKE'ye karşı -0.80 V'daki birinci indirgenme prosesi sırasında 628 nm'deki μ -oxo dimere ait bandın 666 nm'ye kaydığı görülmektedir. 543 nm ve 699 nm'deki izobestik noktaların net olmayışı sistemde birden fazla indirgenme ürününün olduğunu gösterir [123]. Bu spektral değişim birinci indirgenme olayına (**Şekil 3.8.a**) karşılık gelip: R1 prosesi muhtemelen $[\text{Pc}^{2-}\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}\text{Pc}^{2-}]$ μ -oxo dimer yapısından $[\text{Pc}^{2-}\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{2+}\text{Pc}^{2-}]$ dimer anyonunun oluşmasının takibinde $[\text{Pc}^{2-}\text{Fe}^{2+}\text{-O-Fe}^{2+}\text{Pc}^{2-}]^{2-}$ anyonuna dönüşümüyle açıklanabilir. R1 prosesi sonunda 628 nm civarı bandın azalsa da yok olmamasından dolayı $[\text{Pc}^{2-}\text{Fe}^{2+}\text{-O-Fe}^{2+}\text{Pc}^{2-}]^{2-}$ türlerinin varlığını devam ettirdiği söylenebilir. Renk diyagramında (**Şekil 3.8.d**) birinci indirgenme işlemi sonrasında renk yeşilden (o: x= 0,328 y=0,365) pembeye (□: x= 0,352 y=0,342) dönmüştür. **Şekil 3.8.b**, FePc kompleksinin -1.20 V'da gerçekleşen ikinci indirgenmesi sırasında kaydedilen spektral değişimleri göstermektedir. İkinci indirgenme prosesi sırasında 666 nm'deki Q bandı 683 nm'ye azalarak kayarken 530 nm'de yeni bir band oluşmuştur. 628 nm civarındaki μ -oxo dimer bandı ise giderek kaybolmuştur. 316 nm, 402 nm, 585 nm, 685 nm ve 737 nm'de izobestik noktalar tespit edilmiş olup özellikle 585 nm ve 685 nm'dekilerin net olmadığı görülmüştür. Buradan hareketle sistemde birden fazla tür olduğu söylenebilmektedir. $[\text{Pc}^{2-}\text{Fe}^{2+}\text{-O-Fe}^{2+}\text{Pc}^{2-}]^{2-}$ türünün $[\text{Fe}^{2+}\text{Pc}^{2-}]$ türünü oluşturmaya devam ettiği ve bu türün de $[\text{Fe}^{2+}\text{Pc}^{2-}]/[\text{Fe}^{+}\text{Pc}^{2-}]^{1-}$ dönüşümünü gerçekleştirmiştir. Tüm bunların yanında 666 nm'deki Q bandının 683 nm'ye azalarak kayarken 530 nm'de yeni bir band oluşturmaları tipik $[\text{Fe}^{2+}\text{Pc}^{2-}]/[\text{Fe}^{+}\text{Pc}^{2-}]^{1-}$ metal merkezli indirgenmeyi işaret etmekte olup yapılan voltametrik yorumları da kuvvetle desteklemektedir [120]. Renk diyagramında (**Şekil 3.8.d**) bu ikinci indirgenme işlemi sonrasında renk mora (Δ : x= 0,345 y=0,275) dönmüştür. DKE'ye karşı 0.70 V'daki birinci yükseltgenme prosesine başlamadan alınan orijinal spektrumda 628 nm'deki yarılmamış Q bandı μ -oxo FePc, $[\text{Pc}^{2-}\text{Fe}^{3+}]_2\text{O}$, türlerinin varlığını göstermektedir (**Şekil 3.8.c**) [123]. Yükseltgenme prosesi sırasında 628 nm'deki Q bandı 694 nm'ye azalarak kayarken 507 nm'de küçük bir bandın oluştuğu



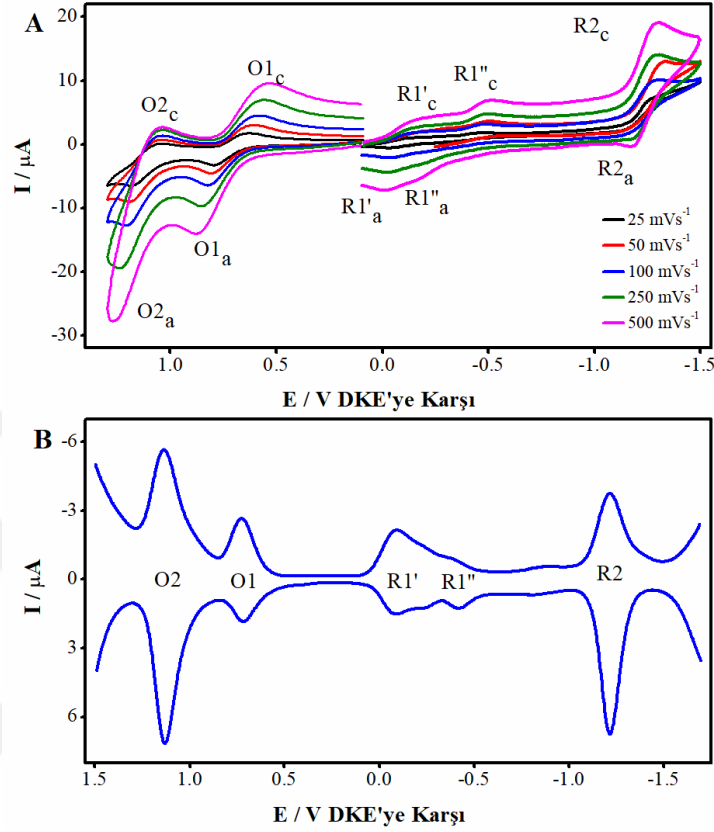
Şekil 3.8 DMSO/TBAP çözelti ortamında Fe(Cl)Pc bileşiğinin DKE'ye karşı sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri

görülmektedir. Bu olay karakteristik $[\text{Fe}^{4+}\text{Pc}^{2-}]^{2+}$ oluşumuna işaret etmekle beraber [127] μ -oxo FePc bileşiğindeki O_2 bağlarının koparak bu türü oluşturduğu düşünülmektedir. Renk diyagramında ise (Şekil 3.8.d) bu yükseltgenme işlemi sonrasında renk yeşilden (o: $x=0,328$ $y=0,365$) açık yeşile (*: $x=0,360$ $y=0,399$) dönmüştür. DMSO ortamında gerçekleşen redoks prosesleri sırasında orijinal renk olan yeşilden; mor, pembe ve açık yeşil renk olmak üzere üç farklı renge dönüşüm

gözlenmesi söz konusu kompleksin çok renkli elektrokromik malzeme olarak da kullanılabilirliğini net bir şekilde ortaya koymuştur.

CoPc bileşiğine ait DCM ortamındaki dönüşümlü ve kare dalga voltamogramlar **Şekil 3.9**'da gösterilmektedir. Söz konusu şekildeki net pikler açıkça göstermektedir ki, bileşik elektrolit ortamına bağlı olarak çalışılabilen voltaj aralığında iki indirgenme ve iki tane de yükseltgenme gerçekleştirmektedir. Literatürdeki çalışmalarda, redoks aktif metal merkeze sahip bileşiklerin tek elektron transferli ilk indirgenme ve yükseltgenme olayları, DMF ve DMSO gibi polar çözücülerde metal merkezli olarak gerçekleşirken, DCM ve THF gibi apolar çözücülerde ise ilk yükseltgenme olayı Pc halkasında gerçekleşmektedir [22, 46, 47]. Bu çalışmada ele alınan CoPc bileşiğine ait ilk indirgenme olayı da oldukça düşük negatif potansiyellerde gözlenmektedir. Bu nedenle potansiyel taraması 0.20 V'tan itibaren daha negatif potansiyellere doğru başlatıldığında voltamogramlardaki redoks olayları daha net bir şekilde gözlemlenmiştir (**Şekil 3.9**). Literatür verileri ile CoPc bileşiğine ait bu çalışmadaki veri ve gözlemler, redoks olaylarının R1' -0.30V ve R1'' -0.66V'da, $[Co^{2+}Pc^{2-}]/[Co^{+}Pc^{2-}]$, R2 -1.50V'da $[Co^{+}Pc^{2-}]/[Co^{+}Pc^{3-}]^{2-}$, O1 0.80V'da $[Co^{2+}Pc^{2-}]/[Co^{2+}Pc^{-}]^{+}$ ve O2 1.30V'da $[Co^{2+}Pc^{-}]/[Co^{+}Pc]^{2+}$ redoks çiftleri oluşturacak şekilde gerçekleştiğine işaret etmektedir. Bu bağlamda, ilk iki indirgenme olayının metal merkezli olduğu, diğer redoks proseslerinin ise Pc halkasında gerçekleştiği sonucuna varmak mümkündür [102,103]. Ayrıca, Co-d ve Pc ligand-molekül orbitalleri arasındaki etkileşimin bir sonucu olarak, bu kompleks için LUMO enerjisi oldukça negatif bir değerdedir ve ilk halka merkezli indirgenme olayı, oldukça negatif bir potansiyelde gerçekleşir [48]. Dolayısıyla, ikinci ve devam eden halka tabanlı indirgenme işlemleri genellikle mevcut negatif potansiyel penceresinin dışındadır ve beklenildiği gibi gözlenemez [22, 46, 47]. İleri ve geri yönde gerçekleştirilen SWV taramalarındaki pik simetrisi R1 prosesi dışındaki tüm redoks olayları için kimyasal ve elektrokimyasal reversibilite koşulunu sağlamaktadır. 0.100 V s⁻¹ tarama hızında, R1 prosesi dışındaki redoks çiftlerinin anodik-katodik pik potansiyel ayrımları (ΔE_p) yaklaşık olarak 60-90 mV aralığında değişmekte ve bu durum da elektron transfer proseslerinin elektrokimyasal reversibiliteyi desteklemektedir. Ayrıca, değişik tarama hızlarındaki I_{pa}/I_{pc} oranlarının da yaklaşık olarak birim değere sahip olması da elektrokimyasal reversibiliteye destek verirken, söz konusu redoks proseslerinin difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiğini ve kimyasal olarak da reversibil olduğunu göstermektedir. Ancak, CV'den de anlaşılacağı üzere ilk indirgenme olayında katodik

pikte bir yarılma

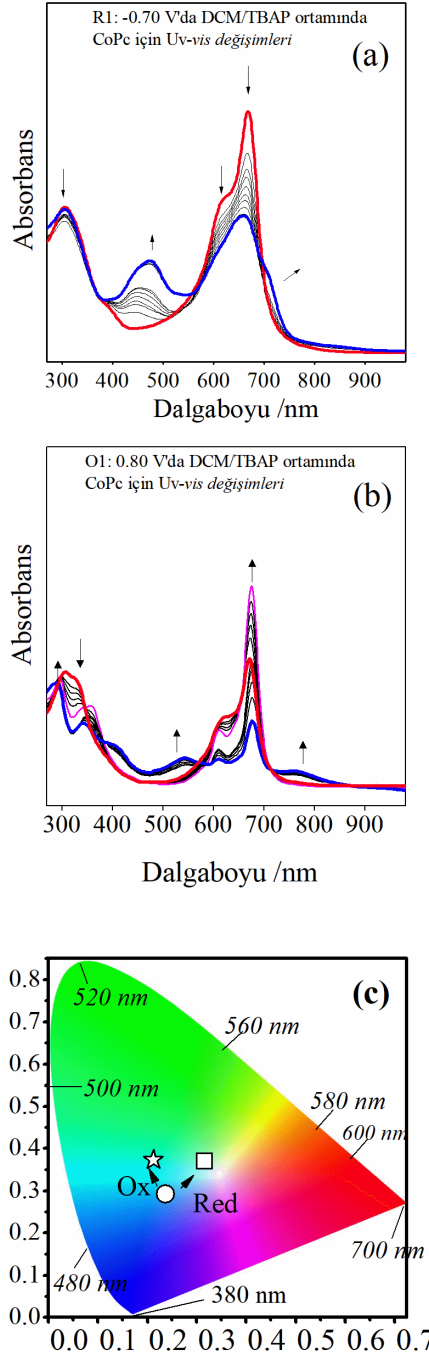


Şekil 3.9 CoPc'nin DCM/TBAP elektrolit ortamında farklı tarama hızlarında kaydedilen CV (A) ve 0.100 Vs⁻¹de kaydedilen SWV (B) voltamogramları

mevcuttur (Şekil 3.9); söz konusu yarılma muhtemelen bileşiğin aksiyel pozisyonlarında farklı şekillerde veya sayılarda koordine olmuş çözücü moleküllerinin bir denge halinde bulunmasından kaynaklanmaktadır. Pc'ler donör olmayan çözücü ortamında genellikle dört koordinasyon sayılı yapıyı tercih ederken; donör özellikli çözücü ortamlarında beş ya da altı koordinasyon sayılı yapılarda denge halinde bulunabilmektedirler [125].

Şekil 3.10'da CoPc bileşiğinin DCM ortamında ve voltametrik olarak belirlenmiş redoks potansiyellerine karşılık gelen uygun potansiyellerdeki kontrollü elektrolizi sırasında kaydedilmiş olan eş zamanlı UV-Vis spektroeletrokimyasal değişimler gösterilmiştir. Elektroliz işlemine başlamadan önce kaydedilen orjinal spektrumda

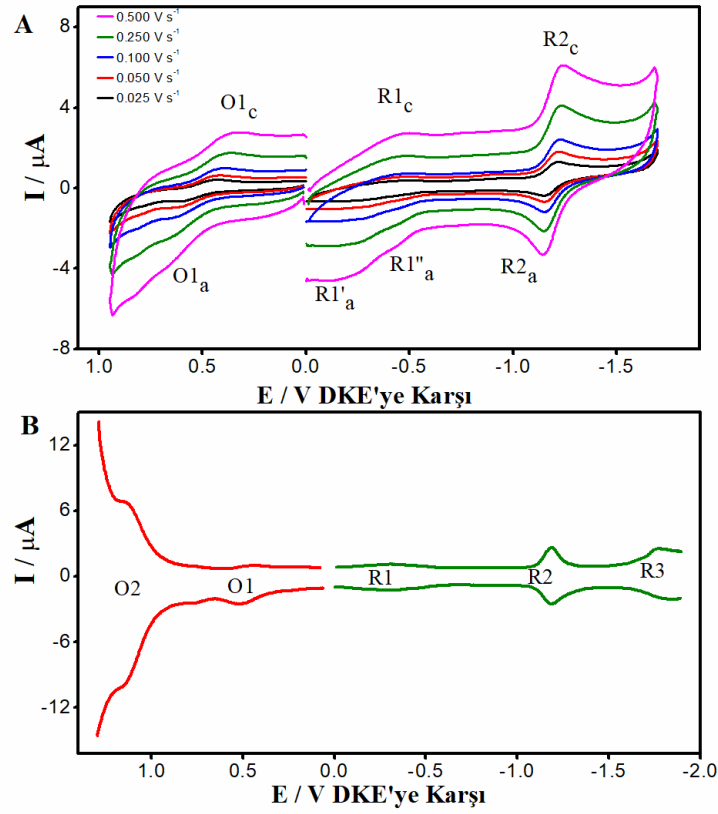
(Şekil 3.10.a'daki kırmızı renkli spektum) π - π^* elektronik geçişlerine karşılık gelen 666 nm'de Q bandı, 305 nm'de B bandı ve 614 nm'de bir omuz görülmektedir. DKE'ye karşı -0.70 V sabit potansiyel altında 666 nm'deki Q bandı 719 nm'ye kaymakta ve 470 nm'de yeni bir band oluşumu söz konusu olmaktadır (Şekil 3.10.a). Bu sıradaki spektral değişimlere 377, 571, 693 ve 748 nm'de net bir şekilde gözlenmiş izobestik noktalar eşlik etmiştir ki bu farklı indirgenme ürünlerinin oluşmadığını gösterir. Q bandındaki kayma ve 470 nm'de yeni bir band oluşumu indirgenmiş monoanyonik $[\text{Co}^+\text{Pc}^{2-}]$ türlerinin oluştuğunun göstergesidir [48]. Ayrıca, R1 redoks prosesinin $[\text{Co}^{2+}\text{Pc}^{2-}]/[\text{Co}^+\text{Pc}^{2-}]$ redoks çiftine karşılık gelip daha önceki birinci indirgenme olayının metal kaynaklı olduğu şeklindeki voltametrik yorumu kuvvetle desteklemektedir (Şekil 3.10.a). Ayrıca voltametrik pik şeklinde mevcut olan yarılanmanın agregasyondan kaynaklanmadığı yine orijinal spektrumdaki (Şekil 3.10.a'daki kırmızı renkli spektum) Q bandının keskinliği ile ispatlanmaktadır. İlk indirgenme süreci sırasındaki eş zamanlı renk ölçümü, renk diyagramında (Şekil 3.10.c) turkuazdan (o: $x = 0.236$, $y = 0.295$) indirgenme ile beraber yeşile ($\square$: $x = 0.369$, $y = 0.369$) dönüşmüştür. Birinci indirgenme prosesine net bir renk değişiminin eşlik etmiş olması elektrokromizm ve elektrokromik uygulamalar açısından önemlidir ve söz konusu bileşiğin elektrokromik materyal olarak kullanım kapasitesinin olduğunu göstermektedir. DCM/TBAP çözücü sisteminin nispeten dar olan katodik çalışma aralığı nedeniyle Pc halkasında görülmesi beklenen indirgenme prosesi gözlenememiştir. Şekil 3.10.b'de CoPc'nin oksidasyonu sırasında kaydedilen spektrum değişiklikleri gösterilmektedir. DKE'ye karşı 0.80 V sabit potansiyel altında 666 nm'deki Q bandının kayma olmaksızın azalışı halka temelli yükseltgenmeyi işaret etmektedir. 535 nm ve 775 nm'de iki yeni band oluşumu halka temelli yükseltgenmeyi destekler niteliktedir [126]. Renk diyagramında ise bu olay turkuazdan (o: $x = 0.236$, $y = 0.295$) açık sarı (*: ile $x = 0.212$, $y = 0.373$) renge dönüşüm olarak karşımıza çıkmaktadır. Birinci yükseltgenme prosesine net bir renk değişiminin eşlik etmiş olması yine söz konusu bileşiğin elektrokromik materyal olarak kullanım kapasitesinin olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.10 DCM/TBAP çözelti ortamında CoPc bileşiğinin DKE'ye karşı sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri

DMSO ortamındaki çözücü etkisinin araştırılması amacıyla kaydedilen CoPc'ye ait dönüşümlü voltamogram ve kare dalga voltamogramı **Şekil 3.11'de** verilmiştir. Kompleks, DMSO çözücü ortamında iki indirgenme ve iki yükseltgenme prosesi göstermektedir. DMSO'nun donör özelliği dolayısıyla ilk indirgenme olayının

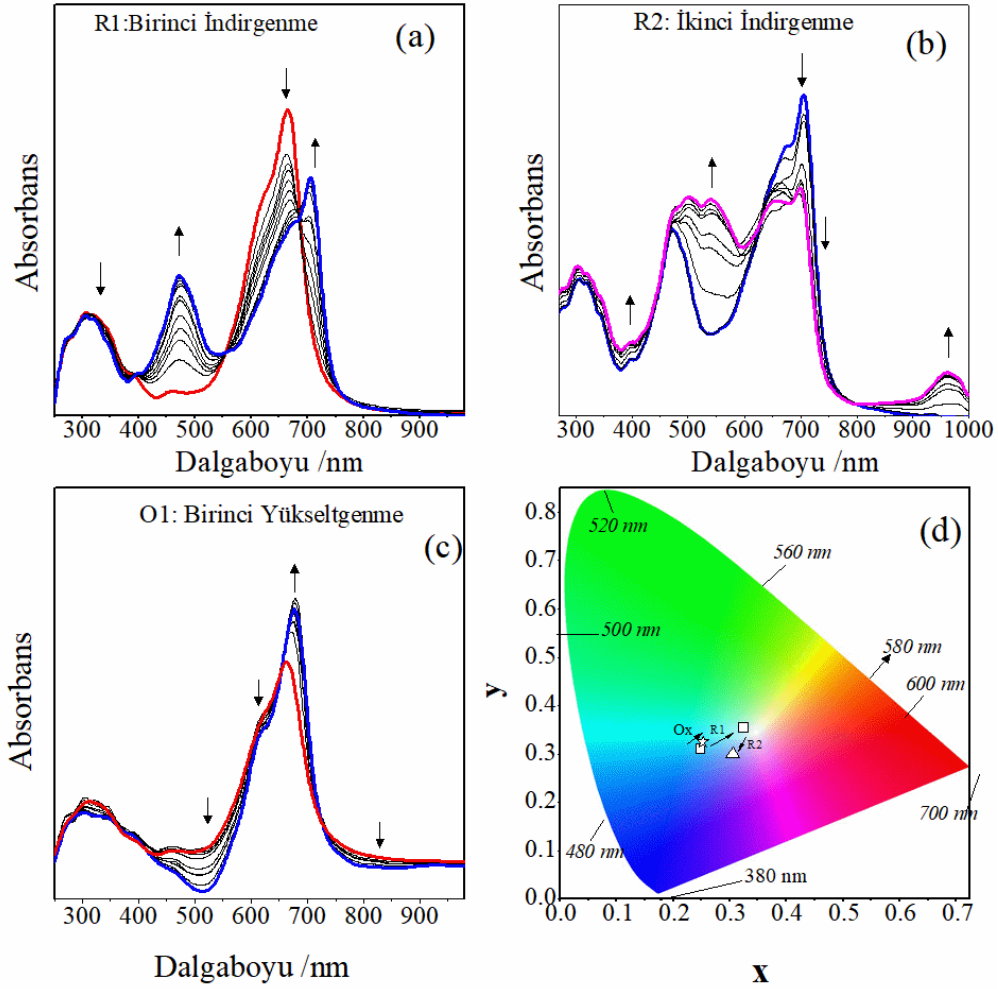
DCM'ye kıyasla az da olsa daha negatif bölgede gerçekleşmiştir. İlk yükseltgenme prosesinin ise DCM çözücü ortamına göre belirgin bir şekilde daha düşük bir potansiyelde gerçekleştiği görülmektedir. Bu durum, ilk yükseltgenmenin metal kaynaklı olduğu şeklinde yorumlanabilir. Literatür çalışmaları da, CoPc bileşiği gibi redoks-aktif metal taşıyan ftalosiyanın kompleksleri için ilk indirgeme redoks çiftinin çözücünden bağımsız olarak metal merkezli olduğunu, ilk yükseltgenme prosesinin ise çözücü ortamına bağlı olarak metal veya ligand kaynaklı olabileceğini göstermektedir. Redoks aktif metal merkeze sahip bileşiklerin DMF ve DMSO gibi polar çözücülerde gerçekleşen ilk indirgenmesi ve yükseltgenmesi olayları metal merkezli olarak gerçekleşirken DCM ve THF gibi apolar çözücülerde bu ilk yükseltgenme olayı Pc halkasında gerçekleşmektedir [22, 46, 47]. Söz konusu prosesler R1, -0.60V'de $[Co^{2+}Pc^{2-}]/[Co^{+}Pc^{2-}]^{-}$, R2 -1.50V'de $[Co^{+}Pc^{2-}]/[Co^{+}Pc^{3-}]^{2-}$, O1 0.50V'de $[Co^{2+}Pc^{2-}]/[Co^{3+}Pc^{2-}]^{+}$ ve O2 1.20V'de $[Co^{3+}Pc^{2-}]^{+}/[Co^{3+}Pc^{-}]^{2+}$ redoks çiftleri şeklindedir. Bu kompleksin tüm tarama hızlarındaki voltamogramları için R1 redoks çifti hariç bütün redoks çiftlerinin anodik-katodik pik potansiyel ayrımları (ΔE_p) yaklaşık olarak 60-90 mV aralığındaki değerlerde olup bu durum, elektron transfer proseslerinin elektrokimyasal reversibil olduğunu göstermektedir. Yine, tüm redoks prosesleri için 0.010 Vs^{-1} tarama hızındaki $\dot{I}_{pa}/\dot{I}_{pc}$ değeri de yaklaşık olarak 1 değeri ile elektrokimyasal reversibiliteyi desteklemekte ve yan reaksiyonlar eşlik etmeksizin proseslerin kimyasal olarak da reversibil bir şekilde gerçekleştiğine işaret etmektedir. Ancak, CV'den de anlaşılacağı üzere birinci indirgenme olayında anodik pikte çok küçük bir yarılma mevcut olduğu ve katodik pikin yayvanlaştığı dikkat çekmektedir (**Şekil 3.11.A**); söz konusu yarılma ve yayvanlaşmanın Pc'lerin bilinen agregasyon davranışından ziyade çözücü sistemlerinin farklı koordinasyon özelliğinden ileri geldiği düşünülmektedir [117, 120, 121]. Bu durum muhtemelen bileşiğin aksiyel pozisyonlarında farklı şekillerde veya sayılarda koordine olmuş çözücü moleküllerinin bir denge halinde bulunmasından kaynaklanmaktadır. Pc'ler donör olmayan çözücü ortamında genellikle dört koordinasyon sayılı yapıyı tercih ederken; donör özellikli çözücü ortamlarında (DMSO), CoPc(DMSO)₂ ve [CoPc(DMSO)(ClO₄)] gibi yapılarla beş ya da altı koordinasyon sayılı yapılarda denge halinde bulunabilmektedirler [125]. Tüm bunların yanında ligand bazlı indirgenme prosesine ait olan voltametrik pik şeklinin daha net, sivri olduğu görülmektedir ki bu durum ligan bazlı prosesin daha hızlı gerçekleştiği gösterir.



Şekil 3.11 CoPc'nin DMSO/TBAP elektrolit ortamında farklı tarama hızlarında kaydedilen CV (A) ve 0.100 Vs⁻¹'de kaydedilen SWV (B) voltamogramları

Şekil 3.12'de CoPc bileşiğinin DMSO ortamında ve voltametrik olarak belirlenmiş redoks potansiyellerine karşılık gelen uygun potansiyellerdeki kontrollü elektrolizi sırasında kaydedilmiş olan eş zamanlı UV-Vis spektroeletrokimyasal değişimler gösterilmiştir. Elektroliz işlemine başlamadan önce kaydedilen orjinal spektrumda (Şekil 3.11.a'daki kırmızı renkli spektrum) π - π^* elektronik geçişlerine karşılık gelen 666 nm'de Q bandı, 310 nm'de B bandı ve 614 nm'de bir omuz görülmektedir. DKE'ye karşı -0.60 V sabit potansiyel altında 666 nm'deki Q bandı 709 nm'ye kaymakta ve 472 nm'de yeni bir band oluşumu söz konusu olmaktadır (**Şekil 3.12.a**). Bu sıradaki spektral değişimlere 394, 557, 685 ve 764 nm'de net bir şekilde gözlenmiş izobestik noktalar eşlik etmiştir ki bu farklı indirgenme ürünlerinin oluşmadığını gösterir. Q bandındaki kayma ve 472 nm'de yeni bir band oluşumu indirgenmiş monoanyonik $[\text{Co}^+\text{Pc}^{2-}]$ türlerinin oluştuğunun göstergesidir [48]. Ayrıca, R1 redoks prosesinin $[\text{Co}^{2+}\text{Pc}^{2-}]/[\text{Co}^+\text{Pc}^{2-}]$ redoks çiftine karşılık gelip daha önceki birinci indirgenme olayının metal kaynaklı olduğu şeklindeki voltametrik yorumu kuvvetle

desteklemektedir (**Şekil 3.10.a**). Ayrıca voltametrik pik şeklinde mevcut olan yarılmının agregasyondan kaynaklanmadığı yine orijinal spektrumdaki (**Şekil 3.12.a**'daki kırmızı renkli spektum) Q bandının keskinliği ile ispatlanmaktadır. İlk indirgenme süreci sırasındaki eş zamanlı renk ölçümü, renk diyagramında (**Şekil 3.12.d**) mavi renkten ($\square$: $x = 0.247$, $y = 0.305$) indirgenme ile beraber açık yeşil renge ($\square$: $x = 0.325$, $y = 0.352$) dönüşüm şeklindedir. Birinci indirgenme prosesine net bir renk değişiminin eşlik etmiş olması elektrokromizm ve elektrokromik uygulamalar açısından önemlidir ve söz konusu bileşiğin elektrokromik materyal olarak kullanım kapasitesinin olduğunu göstermektedir. CoPc'nin DKE'ye karşı -1.50 V sabit potansiyel altındaki ikinci indirgenmesi sırasında kaydedilen spektrum değişiklikleri **Şekil 3.12.b**'de gösterilmektedir. 709 nm'deki Q bandının herhangi bir kayma olmaksızın azalışı ve 500-600 nm arasındaki absorpsiyon bandının artışı, voltametrde R2 prosesine karşılık gelmekle beraber bu spektral değişimler, $[\text{Co}^+\text{Pc}^{2-}]$ anyonik türünün halka temelli indirgenmesi için karakteristik olup söz konusu redoks prosesinin $[\text{Co}^+\text{Pc}^{2-}]/[\text{Co}^+\text{Pc}^{3-}]^{2-}$ indirgenme sürecine karşılık geldiği görüşünü desteklemektedir [48]. İkinci indirgenme süreci sırasındaki eş zamanlı renk ölçümü (**Şekil 3.12.d**), renk diyagramında açık yeşilden (kare simgesi ile $x = 0.325$, $y = 0.352$) mor renge (üçgen simgesi ile $x = 0.306$, $y = 0.300$) dönüşüm olarak karşımıza çıkmaktadır. **Şekil 3.12.c** ise, ilk yükseltgenme sırasındaki eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri göstermektedir. DKE'ye karşı 0.50 V sabit potansiyel altında 666 nm'deki Q bandı 678 nm'ye kaymış ve şiddeti artmıştır. Bunun yanında 365, 653 ve 733 nm'de net izobestik noktalar oluşmuştur. Bu spektral değişimler, CoPc kompleksinin metal merkezli yükseltgendiğini göstermektedir [48]. Bu da CV ile belirlediğimiz O1 çifti $[\text{Co}^{2+}\text{Pc}^{2-}]/[\text{Co}^{3+}\text{Pc}^{2-}]^+$ prosesine karşılık gelmektedir. Kobalt metali Co^{3+} formunda Co^{2+} formundan daha karalı olup DMSO'nun koordinatif özelliği sayesinde kolayca Co^{2+} formundan Co^{3+} formuna yükseltgenir [48]. DMSO/TBAP sisteminin, dar anodik çalışma penceresi nedeniyle CV ve SWV ölçümlerine destek olması beklenen Pc halkasında gerçekleşen yükseltgenme olayının spektral değişimleri kaydedilememiştir. Yükseltgenme süreci sırasındaki eş zamanlı renk ölçümü (**Şekil 3.12.d**), renk diyagramında mavi renkten ($\square$: $x = 0.247$, $y = 0.305$) yükseltgenme ile beraber açık mavi (*: $x = 0.252$, $y = 0.328$) rengine dönüşüm şeklinde olmuştur. CoPc bileşiğine ait redoks prosesleri sırasında orijinal renk olan maviden; açık yeşil, mor ve açık mavi olmak üzere üç farklı renge dönüşüm gözlenmesi söz konusu kompleksin çok renkli elektrokromik malzeme olarak da kullanılabilirliğini net bir şekilde ortaya koymuştur.

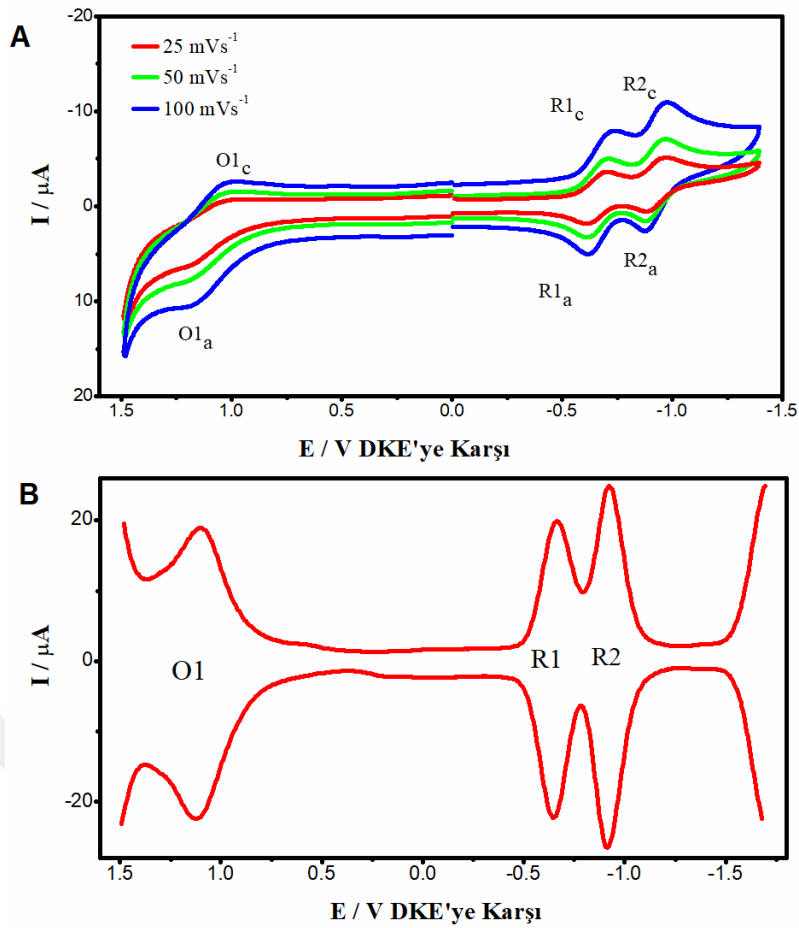


Şekil 3.12 DMSO/TBAP çözelti ortamında CoPc bileşiğinin DKE'ye karşı sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri

CuPc bileşiğine ait DCM ortamındaki dönüşümlü ve kare dalga voltamogramlar **Şekil 3.13**'de gösterilmektedir. Söz konusu şekildeki net pikler açıkça göstermektedir ki, bileşik elektrolit ortamına bağlı olarak çalışılabilen voltaj aralığında iki indirgenme ve bir tane de yükseltgenme gerçekleştirmektedir. CuPc bileşiğinin redoks potansiyelleri Mn(III), Fe(III) ve Co(II) metal merkezli Pc bileşikleriyle karşılaştırıldığında, dikkate değer bir şekilde farklılık göstermektedir (**Tablo 3.1**). Söz konusu bileşiğin $\Delta E_{1/2}$ değeri 1.73V olarak tespit edilmiş olup diğer Pc komplekslerinin $\Delta E_{1/2}$ değerinden oldukça büyüktür. Bu voltametrik farkın temel sebebi, CoPc, FePc ve MnPc gibi elektro aktif metallerle sahip komplekslerin, en düşük enerjili boş moleküler orbitali

(LUMO) ile en yüksek enerjili dolu moleküler orbitali (HOMO) arasındaki enerji düzeylerinde sözü edilen elektro aktif metale ait d orbital seviyelerinin yerleşmesidir. Böylece bu türden metal merkeze sahip kompleksler hem kolay elektron alır hem de kolay elektron verirler [48]. Buradan hareketle CuPc bileşiğindeki metalin indirgenmeye ve yükseltgenmeye uğramadığı dolayısıyla redoks aktif metal özelliği göstermediği sonucuna varılabilir. Redoks-inaktif metal merkezi içeren metal ftalosiyanimler için $\Delta E_{1/2}$ değerlerinin 1.36 V'den 1.70 V'ye kadar dağıldığı bilgisi de literatürde mevcuttur [127]. Literatür verileri ile CuPc bileşiğine ait bu çalışmadaki veri ve gözlemler, redoks olaylarının R1 -0.80V'de, $[\text{Cu}^{2+}\text{Pc}^{2-}]/[\text{Cu}^{2+}\text{Pc}^{3-}]$, R2 -1.20V'de $[\text{Cu}^{2+}\text{Pc}^{3-}]/[\text{Cu}^{2+}\text{Pc}^{4-}]^{2-}$ ve O1 1.20V'de $[\text{Cu}^{2+}\text{Pc}^{2-}]/[\text{Cu}^{2+}\text{Pc}^{3-}]^{3-}$ redoks çiftleri oluşturacak şekilde gerçekleştiğine işaret etmektedir. Bu bağlamda, tüm indirgenme ve yükseltgenme redoks proseslerinin Pc halkasında gerçekleştiği sonucuna varmak mümkündür [46]. İleri ve geri yönde gerçekleştirilen SWV taramalarındaki pik simetrisi de genel olarak tüm redoks olayları için kimyasal ve elektrokimyasal reversibilite koşulunu sağlamaktadır. 0.100 V s⁻¹ tarama hızında, bütün redoks çiftlerinin anodik-katodik pik potansiyel ayrımları (ΔE_p) yaklaşık olarak 60-90 mV aralığında değişmekte ve bu durum da elektron transfer proseslerinin elektrokimyasal reversibiliteyi desteklemektedir. Ayrıca, 0.100 V s⁻¹ tarama hızındaki I_{pa}/I_{pc} oranlarının da yaklaşık olarak birim değere sahip olması elektrokimyasal reversibiliteye destek verirken, söz konusu redoks proseslerinin difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiğini ve kimyasal olarak da reversibil olduğunu göstermektedir.

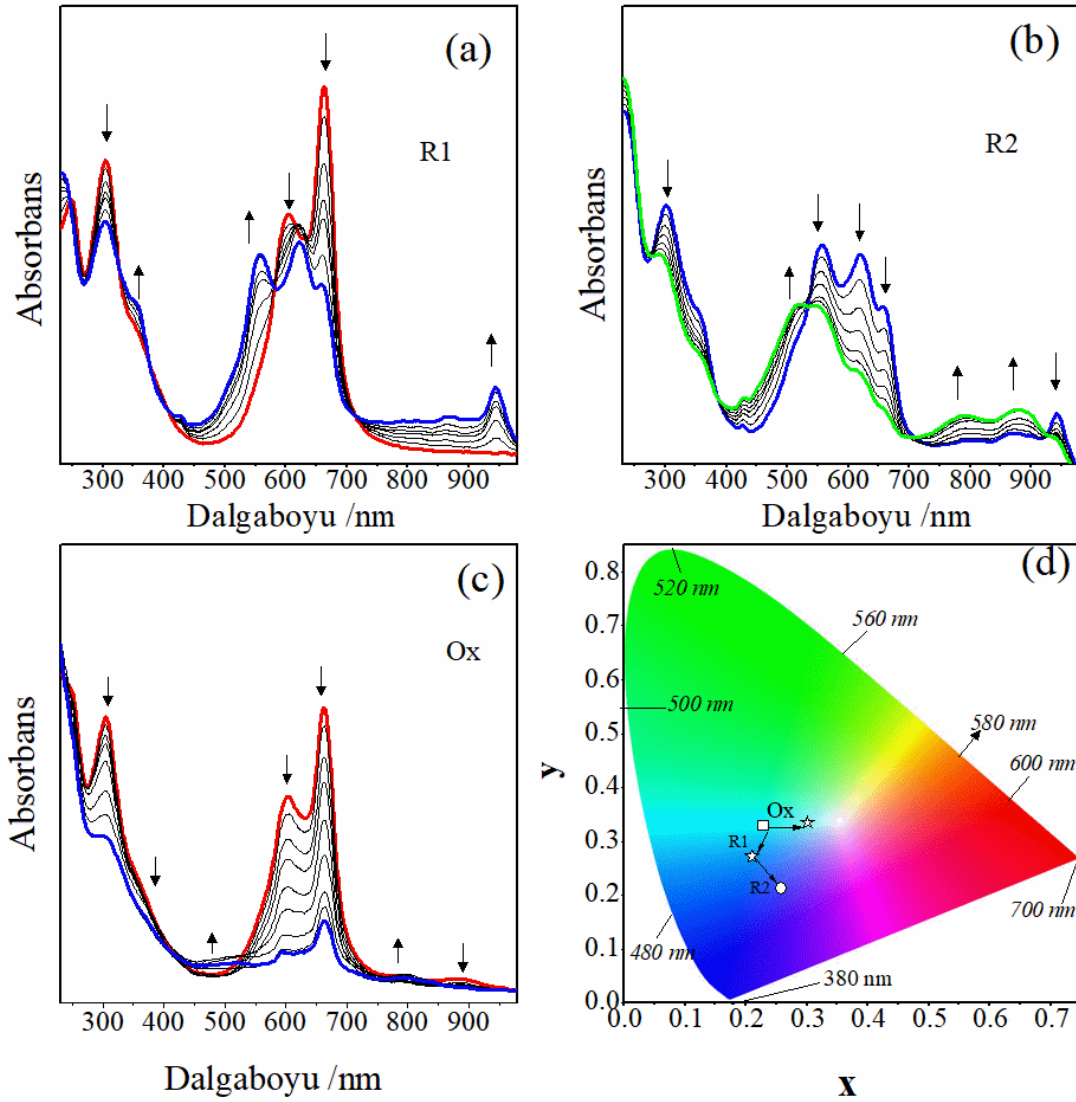
CuPc kompleksine ait tüm redoks prosesleri için Şekil 3.13.A ve B'de gösterilen tüm piklerin yayvan değil de keskin olduğu ve herhangi bir yarılanmanın da gözlenmediği görülmektedir. Bu durum, CuPc bileşiğinin DCM çözücü ortamında birçok durumda tercih edilmeyen agregasyon olayını göstermediğini ve agregat türler oluşturmadığını göstermektedir.



Şekil 3.13 CuPc'nin DCM/TBAP elektrolit ortamında farklı tarama hızlarında kaydedilen CV (A) ve 0.100 Vs⁻¹de kaydedilen SWV (B) voltamogramları

Şekil 3.14'de CuPc bileşiğinin DMSO ortamında ve voltametrik olarak belirlenmiş redoks potansiyellerine karşılık gelen uygun potansiyellerdeki kontrollü elektrolizi sırasında kaydedilmiş olan eş zamanlı UV-Vis spektroeletrokimyasal değişimler gösterilmiştir. Elektroliz işlemine başlamadan önce kaydedilen orjinal spektrumda (Şekil 3.14.a'daki kırmızı renkli spektrum) π - π^* elektronik geçişlerine karşılık gelen 679 nm'de Q bandı, 339 nm'de B bandı ve 625 nm'de bir omuz görülmektedir. DKE'ye karşı -0.80 V sabit potansiyel altında 679 nm'deki Q bandı kayma olmaksızın azalırken 579 nm ve 948 nm'de yeni iki band oluşmuştur (Şekil 3.14.a). Q bandının kayma olmaksızın azalması ve 579 nm'de oluşan bir band mono anyonik $[\text{Cu}^{2+}\text{Pc}^{3-}]$ türünün oluştuğunu yani indirgenmenin ligand üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir [128–132]. Bu durum indirgenme olayının ligand kaynaklı olduğu şeklindeki voltametrik yorumu da kuvvetle desteklemektedir. Bu sıradaki spektral değişimlere eşlik eden net şekilde gözlenmiş izobestik noktalar farklı indirgenme

ürünlerinin oluşmadığının ispatı niteliğindedir. $[\text{Cu}^{2+}\text{Pc}^{2-}]/[\text{Cu}^{2+}\text{Pc}^{3-}]^-$ prosesine karşılık gelen ilk indirgenme olayın renk diyagramında turkuazdan ($\square$: $x = 0.228$, $y = 0.329$) indirgenme ile beraber mavi (*: $x = 0.211$, $y = 0.271$) renge dönüşüm gerçekleştirmiştir (**Şekil 3.14.d**). Birinci indirgenme prosesine net bir renk değişiminin eşlik etmiş olması elektrokromizm ve elektrokromik uygulamalar açısından önemlidir ve söz konusu bileşiğin elektrokromik materyal olarak kullanım kapasitesinin olduğunu göstermektedir. CuPc'nin DKE'ye karşı -1.20 V sabit potansiyel altındaki ikinci indirgenmesi sırasında kaydedilen spektrum değişiklikleri **Şekil 3.14.b'de** gösterilmektedir. 679 nm'deki Q bandı kayma olmaksızın azalırken 544 nm'de yeni bir bant oluşumu gözlenmektedir. Bunun yanı sıra 786 nm ve 875 nm'de de iki yeni band oluşumu gözlenirken 338 nm'deki B bandı azalmıştır (**Şekil 3.14.b**). 275 nm, 532 nm, 707 nm ve 927 nm'deki net izobestik noktalar başka türlerin olaya eşlik etmediğinin göstergesi olup Q bandının kayma olmaksızın azalması ve 544 nm'de oluşan bir band mono anyonik $[\text{Cu}^{2+}\text{Pc}^{4-}]^{2-}$ türünün oluştuğunu yani indirgenmenin ligand üzerinde gerçekleştiğini ispatlamaktadır [125,126]. Bu olay ikinci indirgenme olan $[\text{Cu}^{2+}\text{Pc}^{3-}]/[\text{Cu}^{2+}\text{Pc}^{4-}]^{2-}$ prosesine karşılık gelip renk diyagramında mavi renkten (*: $x = 0.211$, $y = 0.271$) mora (o: $x = 0.258$, $y = 0.211$) dönüşüm gerçekleşmiştir (**Şekil 3.14.d**). **Şekil 3.14.c** ise, ilk yükseltgenme sırasındaki eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri göstermektedir. DKE'ye karşı 1.20 V sabit potansiyel altında 679 nm'deki Q bandı kayma olmaksızın azalırken 513 nm'de yeni bir band oluşmuş ve 338 nm'deki B bandı azalmıştır. Q bandının kayma olmaksızın azalması ve 513 nm'de oluşan bir band mono katyonik $[\text{Cu}^{2+}\text{Pc}^-]^+$ türünün oluştuğunu yani yükseltgenmenin ligand üzerinde gerçekleştiği şeklindeki voltametrik yorumları da desteklemektedir. Bu olay renk diyagramında turkuazdan ($\square$: $x = 0.228$, $y = 0.329$) yükseltgenme ile beraber yeşil (*: $x = 0.301$, $y = 0.334$) renge dönüşüme karşılık gelmektedir. (**Şekil 3.14.d**). CuPc bileşiğine ait redoks prosesleri sırasında orijinal renk olan turkuazdan; mavi, mor ve yeşil olmak üzere üç farklı renge dönüşüm gözlenmesi söz konusu kompleksin çok renkli elektrokromik malzeme olarak da kullanılabilirliğini net bir şekilde ortaya koymuştur.



Şekil 3.14 DCM/TBAP çözelti ortamında CuPc bileşiğinin DKE'ye karşı sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri

3.2 Tetraklor ve tetratimol gruplarına sahip metal Pc bileşiklerinin Elektrokatalitik Performanslarının İncelenmesi

MPc bileşiklerinin oksijen indirgenme reaksiyonundaki (OİR) elektrokatalitik performansları; oksijen ile doyurulmuş 0.50 M sülfürik asit sulu çözeltisinde, sözkonusu reaksiyona ait doğrusal tarama voltamogramlarının (LSV) kaydedilmesi şeklinde test edilmiştir. Araştırmalar, polimerik bağlayıcı olarak Nafyon (Nf), destek maddesi olarak aktif karbon (Vulcan XC-72 (VC)) ve elektrokatalizör olarak da test edilecek MPc kompleksiyle modifiye edilmiş camı karbon elektrot (VC/Nf/MPc)

üzerinde gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin OİR'deki aktifliklerinin belirlenmesi için çözelti 30 dakika O_2 ile doyurulmuştur. Söz konusu testlerde karbon disk ve platin halka şeklinde iki çalışma elektrodundan oluşmuş bir kombine çalışma elektrodu kullanılmış ve testler 2500 devir/dakika dönme hızında 0.005 Vs^{-1} tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir. Dönen halka-disk elektrot (RRDE) ölçümleri sırasında gerçekleşen OİR reaksiyonu karbon disk elektrot üzerinde kaydedilen LSV'ler ile, bu sırada gerçekleşebilecek hidrojen peroksit oluşumu ise DKE'a göre 0.95 V'de polarize edilen platin halka elektrot ile takip edilmiştir. MPc komplekslerinin katalitik performansı oksijen indirgenme akımının 0.100 mA/cm^2 değerine ulaştığı potansiyel (başlama potansiyeli, E_o) ve limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) baz alınarak belirlenmiş ve karşılaştırılmıştır.

Şekil 3.2.1'de Fe(Cl)Pc, CoPc, Mn(Cl)Pc ve CuPc ile modifiye edilmiş VC/Nf/Pc elektrotların RRDE polarizasyon eğrileri, her bir katalizör için değişik potansiyellerde elektroaktif tür başına transfer edilmiş elektron sayısı ve oluşan H_2O_2 yüzdesi gösterilmiştir. Bu bileşiklerin; VC ve Nf ile desteklenmiş ve Pc bileşikleriyle modifiye edilmiş GCE ile 2500 devir/dakika dönme hızında ve O_2 ile doyurulmuş 0.50 M H_2SO_4 sulu çözeltisinde kaydedilmiş LSV'leri **Şekil 3.2.1.A'da** görülmektedir. Camısı karbon elektrotların sadece VC/Nf ile modifiye edilmiş OİR performansları ile MPc kompleksleri için yapılan ölçümler karşılaştırıldığında Pc modifiye katalizörlerin, özellikle redox aktif metal merkeze sahip olanların, hem başlama potansiyelleri hem de limit akım yoğunlukları (**Tablo 3.2**) parametreleri değerlendirildiğinde daha iyi OİR performansı verdikleri görülmektedir. Bu durum katalizör karışımındaki MPc'lerin, VC içerisinde oldukça iyi bir şekilde dağılmış olması ihtimalini göstermektedir. Redoks aktif merkeze sahip Fe, Co içeren Pc bileşiklerinin oksijen indirgenmesine karşı önemli katalitik aktivite gösterdikleri bilgisi literatürde de mevcuttur [48]. Bu komplekslerin arasında ise FePc bileşiğinin diğer Pc'lere oranla OİR'e karşı çok daha iyi bir katalitik performans gösterdiği hem başlama potansiyeli, E_o 'ın oldukça pozitif bir değerde olmasından hem de limit difüzyon akım yoğunluğunun (J_L) yüksek değerinden anlaşılmaktadır. İkinci yüksek katalitik aktiviteyi ise CoPc'nin gösterdiği, yine **tablo 3.2** 'deki E_o ve J_L parametrelerin değerlendirilmesiyle anlaşılmıştır; ancak CoPc'ye ait LSV'nin yarılmaya uğradığı görülmektedir. Tüm katalizörler için OİR, tek basamakta 4 elektronlu bir indirgenmeyle ürün olarak sadece su vermek üzere gerçekleşebildiği gibi, önce 2 elektron transferi ile hidrojen peroksit ara ürünü, ardından yine 2 elektronlu bir proses

ile hidrojen peroksitten su oluşturmak üzere iki basamaklı indirgenmeyle de gerçekleşebilir. Reaksiyon iki basamakta gerçekleştiğinde voltamogramlarda bu tür yarılmalara sebep olabilmektedir [133]. Buradan CoPc'nin kullanıldığı katalizör karışımının da OİR'yi önce hidrojen peroksit ara ürünü oluşturup sonra suyu oluşturmak üzere iki basamakta gerçekleştirdiği sonucuna varmak mümkündür. CuPc'nin katalitik aktifliği redoks aktif metal merkezli olanlara kıyasla oldukça düşük (Tablo 3.2) olmasına rağmen yine de sadece VC/Nf karışımının kullanıldığı katalizörden daha pozitif bir başlama potansiyeline sahiptir (**Şekil 3.2.1.A**). Söz konusu komplekslerin yüksek katalitik aktiflikleri Fe, Mn ve Co gibi bir redoks aktif metal merkezi içeren MPc'lerin, dioksijen molekülü ile etkileşimine atfedilebilir. Temelinde redoks kataliz işlemi şeklinde gerçekleşen OİR olayı şu şekilde olur: oksijenin elektrot yüzeyine tutunması sırasında Pc halkasının merkezindeki metal iyonunun dolu d orbitallerinden dioksijen molekülünün boş veya kısmi dolu p* orbitallerine elektron aktarımı nedeniyle oksijenin indirgenmesi gerçekleşir [48]. Diğer taraftan, CuPc kompleksinin göstermiş olduğu daha düşük katalitik aktivite, sahip olduğu redoks aktif olmayan metal merkezinin indirgenme ve yükseltgenmeye uğramaması olarak yorumlanabilir [128]. Her bir katalizör için 0.100 mA/cm² değeri temel alınarak oksijen indirgenmesine ait katodik akımınartmaya başladığı potansiyel (başlama potansiyeli, E_o) ve limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) katalitik aktifliği belirleyen parametreler olarak alınarak ve **Tablo 3.2**'de özetlenmiştir.

MPc bileşikleriyle modifiye edilmiş VC/Nf/Pc karbon disk ve platin halka elektrotları ile kaydedilmiş RRDE polarizasyon eğrileri **Şekil 3.2.1.B**'de gösterilmiştir. Yakıt pili uygulamalarında 4 elektronlu bir olay üzerinden direkt olarak tek adımda suyun oluşması tercih edilir; bu durumda OİR reaksiyonu enerji dönüşümü açısından daha yüksek bir verim ile gerçekleşmekte, diğer taraftan ara ürün olarak hidrojen peroksit oluşmaması elektrot stabilitesini arttırmaktadır. Ara ürün olarak hidrojen peroksit oluşumunun ardından suyun oluşması hem reaksiyonun yavaşlaması açısından hem de bu ara ürünün elektroda verebileceği zarar açısından istenmeyen bir durum olup, hidrojen peroksit varlığının ve miktarının tespiti önem arz etmektedir. Bu polarizasyon eğrileri OİR sırasında oluşan hidrojen peroksit oluşumunun katkısının ve elektroaktif tür başına transfer edilen elektron sayısının belirlenmesini sağlamaktadır. **Şekil 3.2.1.B**'de halka ve disk akımları beraber gösterilmektedir. Disk elektrotta indirgenme sonucu oluşan ara ürünler halka elektroda ulaşmanın akabinde burada da bir indirgenmeye uğradığından RRDE, halka elektrodun olmadığı RDE'den daha avantajlıdır. Bu sayede

hidrojen peroksit oluşumu söz konusu olduğunda, kolaylıkla tespiti yapılabilmektedir. FePc'ye ait halka elektrot polarizasyon eğrisi bu elektroda gelen hidrojen peroksit miktarının MnPc ve CoPc'ye oranla ne derece az olduğunu dolayısıyla 4 elektron üzerinden su oluşturma potansiyelinin yüksek olduğunu açıkça göstermektedir. Elektroaktif tür başına transfer edilen elektron sayısı nt ve oluşan $\%H_2O_2$ değerleri **Denklem 3.1** kullanılarak belirlenmiş olup **Şekil 3.2.1 C ve D**'de gösterilmiştir. Pc'ler arasında Fe(Cl)Pc modifiyeli katalizör en iyi katalitik aktiviteyi göstermiştir. Bu katalizörde aktarılan toplam elektron sayısı tüm potansiyellerde 2,8'den daha büyüktür ki bu H_2O_2 'ye oranla daha fazla su oluştuğunu göstermektedir. nt değeri potansiyelin atması ile büyümekte ve difüzyon akımı düzlüğünde ana ürün su olmak üzere 3.76 değerini ($\%94 H_2O$ ve $\%6 H_2O_2$) almaktadır. Yüksek aşırı gerilim bölgesinde potansiyelin artmasıyla birlikte hidrojen peroksit miktarındaki azalış, hidrojen peroksidin suya kadar olan katalitik indirgenmesinden kaynaklanmaktadır (**Şekil 3.2.1 D**). İkinci en iyi aktivite ise CoPc modifiyeli katalizör tarafından sergilenmiştir. Reaksiyonun iki adımda gerçekleştiği bu iki grafikten de net anlaşılmakta olup önceden de bahsedildiği üzere iki adımda indirgenmenin gerçekleştirilmesi dezavantaj sağlamıştır. Mn(Cl)Pc ve CuPc modifiyeli katalizörlerin ise OİR perforansları birbirine yakın olup düşük bir düzeydedir.

$$n_t = 4I_D / [I_D + (\frac{I_R}{N})] \quad (3.1)$$

$$\%H_2O_2 = 100(4-n_t) / 2$$

3.1 nolu eşitliklerinde; N , I_D , ve I_R sırasıyla toplama etkinliği, disk akımı ve halka akımıdır.

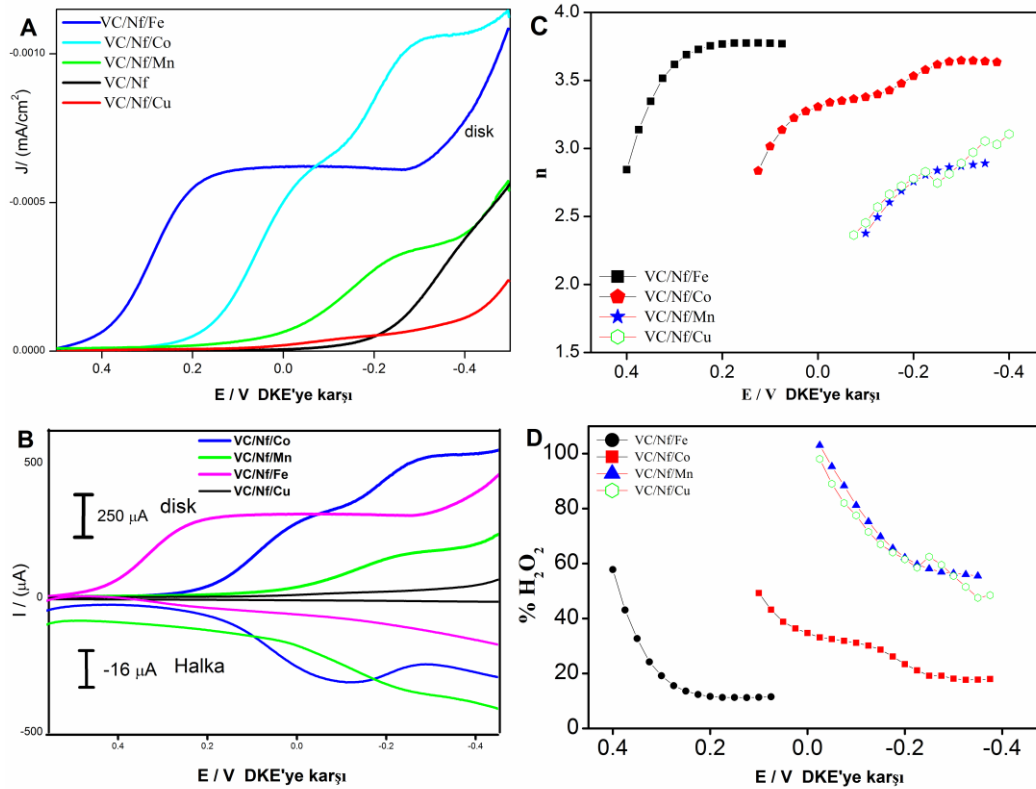
RRDE teknikleri ile elde edilen tüm sonuçların bir arada karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi sonucunda; en iyi katalitik aktiflik, FePc modifiye katalizör için elde edilmiştir.

Tablo 3.2. Fe(Cl)Pc, Mn(Cl)Pc, CoPc ve CuPc komplekslerinin başlama potansiyeli (E_0) ve limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) parametrelerine göre OİR için elektrokatalitik aktiflikleri

Kompleks	^a E_0 / V (DKE'ye göre)	^b J_L / mA cm ⁻²
Fe(Cl)Pc	0.312	2.46
Mn(Cl)Pc	-0.176	1.40
CoPc	0.084	4.27
CuPc	-0.381	0.93

^a Akım yoğunluğunun 0.100 mA cm⁻² değerine ulaştığı potansiyel, başlama potansiyeli (E_0) olarak alınmıştır.

^b 2500 devir/dakika dönme hızında elde edilen limit difüzyon akım yoğunluğunu gösterir.



Şekil 3.2.1.(A) Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde VC/Nf/MPc modifiye camı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş RDE polarizasyon eğrileri **(B)** Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde VC/Nf/MPc modifiye

döner (2500 devir/dak) camı karbon disk ve platin halka elektrotlar ile kaydedilmiş RRDE polarizasyon eğrileri **(C)** VC/Nf/MPc modifiye elektrotlar için aktarılan toplam elektron sayısının disk potansiyeli ile değişimi **(D)** VC/Nf/MPc modifiye elektrotlar için oluşan % H_2O_2 miktarının disk potansiyeli ile değişimi ($E_{halka} = 0.95$ V DKE'ye göre).



4. SONUÇLAR

Ftalosiyanın bileşiklerleri sahip oldukları 18π -elektron sistemi sayesinde geniş bir potansiyel aralığında hem indirgenebilen hem de yükseltgenebilen ve geniş bir spektral aralıkta kuvvetli ışık absorpsiyonu gösterebilen maddelerdir. Sahip oldukları zengin redoks özellikleri nedeniyle birçok reaksiyonu da elektrokimyasal olarak katalizleyebilmektedirler. Diğer taraftan, değişik süstitüent ve metaller ile modifiye edildiklerinde elektrokimyasal redoks, spektral ve elektrokatalitik özellikleri de önemli derecede değişiklik göstermekte, redoks proseslerine renk değişimleri eşlik etmekte ve bu nedenle birçok teknolojik alanda kullanılabilmektedirler. Bu tez çalışmasında, merkezde değişik metal atomları (Mn(III), Fe(III), Co(II) ve Cu(II)) ve çevresel süstitüent olarak tetraklor ve tetratimol grupları taşıyan mononükleer Pc komplekslerinin DMSO/TBAP ve DCM/TBAP çözelti ortamlarındaki elektrokimyasal redoks özellikleri, eş zamanlı spektroeletrokimyasal davranışları ve oksijen indirgenmesindeki elektrokatalitik aktiviteleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, sözkonusu bileşiklerin ilişkili teknolojik alanlardaki kullanılabirliklerini belirlemek amacıyla değerlendirilmiştir. İncelenen ftalosiyanın bileşiklerleri, ilk defa bu tez çalışması için sentezlenerek karakterize edilmiş olan ve bu nedenle literatürde daha önce yer almamış yeni bileşiklerdir. Gerçekleştirilen elektrokimyasal ölçümlerde incelenen Pc bileşiklerinin genel olarak ardarda birer elektronlu elektrokimyasal olarak reversibil veya yarı-reversibil yükseltgenme ve indirgenmeye uğradıkları görülmüştür. Elektrokimyasal redoks potansiyelleri; Mn(Cl)Pc, Fe(Cl)Pc ve CoPc komplekslerinin, CuPc bileşiğine göre net bir şekilde daha düşük potansiyellerde ve daha kolay bir şekilde yükseltgenme ve indirgenmeye uğradıklarını göstermiştir. Buna bağlı olarak da, ilk yükseltgenme ve ilk indirgenme yarı pik potansiyelleri arasındaki farka karşılık gelen $\Delta E_{1/2}$ değerlerinin Mn(Cl)Pc, Fe(Cl)Pc ve CoPc kompleksleri için CuPc bileşiğine göre çok daha düşük olduğu saptanmıştır. Elektrokimyasal ölçümlerden elde edilen voltametrik veriler, spektroeletrokimyasal çalışmalarda elde edilen sonuçlarla birlikte değerlendirildiğinde; Mn, Fe ve Co metallerinin sözkonusu Pc bileşiklerinde redoks aktif davranış gösterdiğini, CuPc kompleksine ait tüm redoks proseslerinin ise Pc ligand kaynaklı olduğunu ortaya koymuştur. Bunun yanı sıra, eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümler sırasında gözlenen spektral değişimler; donör özellik gösteren DMSO/TBAP ortamında redoks aktif metal merkez içeren Mn(Cl)Pc, Fe(Cl)Pc ve CoPc bileşiklerine ait ilk indirgenme ve

yükseltgenme olaylarının metal merkezi üzerinden gerçekleştiğini, koordinatif özellik göstermeyen apolar DCM/TBAP ortamında ise ilk indirgenme olaylarının metal merkez; ilk yükseltgenme olaylarının ise ligand üzerinden gerçekleştiğini göstermiştir. Redoks aktif metallerin yarı dolu ve/veya boş d orbitalleri üzerinden donör özellik gösteren moleküllere bağlanabilmeleri durumunda, Pc ligandından daha önce yükseltgenebildikleri anlaşılmaktadır. Redoks aktif metal merkeze sahip olmayan CuPc bileşiğinin ise DCM/TBAP ortamındaki hem indirgenme hem de yükseltgenme olayları ligand üzerinden gerçekleşmiştir.

CuPc bileşiği hariç olmak üzere, incelenen Pc bileşiklerine ait redoks proseslerinin genel olarak yayvan olmamakla birlikte, ilk veya ikinci redoks prosesleri sırasında yarılmalara ile ilave pikler oluşturdıkları gözlemlendi. Özellikle Mn(Cl)Pc ve Fe(Cl)Pc bileşiklerine ait indirgenme piklerinde elektrolit ortamına da bağlı olarak önemli yarılmalara gözlemlenmiştir. Elektrokimyasal ve eş zamanlı spektroeletrokimyasal sonuçların birlikte ve ayrıntılı olarak değerlendirilmesi sonucunda söz konusu yarılmaların agregasyondan kaynaklanmadığı, çözücü/elektrolit sistemlerinin farklı koordinatif etkileri veya ortamda eser miktarda da olsa mevcut oksijen ile etkileşimler sonucunda oluşabilen türler nedeniyle gözlemlendiği sonucuna varıldı. Farklı koordinatif bağlanmalar sonucunda oluşan benzer fakat net yükü farklı türler aynı potansiyelde indirgenmediğinden pik yarılmasına neden olabilmektedir. Diğer taraftan ortamda eser miktarda da bulunsun, oksijen yükseltgen etkisi nedeniyle orijinal madde ile veya elektrot-elektrolit ara yüzeyinde redoks ürünleri ile etkileşmeye girerek ilave pikler oluşturabilmektedir. Voltametik ve spektroeletrokimyasal analizler ile literatür sonuçları ışığında, Mn(Cl)Pc ve Fe(Cl)Pc bileşikleri için gözlenen pik yarılmalarının, MPc-oksijen etkileşmesi sonucunda μ -oxo dimer türleri oluşumundan kaynaklandığı anlaşılmıştır. Oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi, makrohalkalı metal komplekslerdeki redoks aktif davranış gösterebilen metal merkez ile oksijen arasındaki etkileşimler üzerinden katalizlenebildiğinden, burada gözlenen davranış bu komplekslerin oldukça aktif bir oksijen elektrokatalizörü olarak davranabileceğine işaret etmiştir.

İncelenen CuPc kompleksinin voltametik ve spektral ölçümlerinde herhangi bir yarılma veya yayvanlaşmaya rastlanmazken CoPc bileşiğinin her iki çözücü ortamındaki voltametik ölçümlerinde ise pik yarılmaları gözlemlendi. Voltametik veriler ve eş zamanlı spektroeletrokimyasal sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, CoPc bileşiğine ait farklı

davranışın agregasyon olayından kaynaklanmadığı, bileşiğin aksiyel pozisyonlarında değişik türler ile (taşıyıcı elektrolit iyonu veya solvent molekülü) ve değişik sayıda koordinasyon sonucu oluşabilecek türlerin varlığı nedeniyle gözlenmiş olabileceği sonucuna varıldı.

Bileşiklerin eş zamanlı spektroelektrokimyasal ölçümler esnasında aynı zamanda elektrokolorimetri destekli inceleniyor olması, söz konusu bileşiklere ait redoks proseslerine ve eş zamanlı spektral değişimlere eşlik eden renk dönüşümlerinin de net bir şekilde izlenmesini sağlamıştır. İncelenen tüm bileşiklerin ve özellikle redoks aktif davranış gösteren komplekslerin elektron transfer proseslerine net renk değişimlerinin eşlik ettiği ve komplekslere ait orijinal renkler baz alındığında birden fazla net renk dönüşümünün gerçekleştiği gözlemlendi. Redoks proseslerinin reversibilliği de gözönünde bulundurulduğunda, söz konusu gözlemler, incelenen MPc bileşiklerinin elektrokromik malzeme olarak kullanılabilirliğini ortaya koymuştur.

Teze konu olan Pc kompleksleri ardışık, reversibil veya yarı reversibil tek-elektronlu ve çoklu sayıda redoks prosesleri göstermektedir. Söz konusu komplekslerin zengin redoks aktivitesine sahip olması yavaş elektrokimyasal reaksiyonları katalizlemek üzere kullanılacaklarını göstermiştir. Diğer taraftan, redoks aktif davranışa sahip metal içeren Fe(Cl)Pc ve Mn(Cl)Pc gibi bileşiklerin eser miktardaki oksijen ile dahi kuvvetli etkileşime girdiğini gösteren voltametrik ve spektroelektrokimyasal sonuçlar, bu bileşiklerin OİR için elektrokatalizör olarak yüksek aktivite gösterebileceğine işaret etmiştir. Ele alınan MPc bileşiklerinin OİR'deki elektrokatalitik aktiflikleri incelendiğinde, redoks aktif metal merkeze sahip Pc komplekslerinin Cu redoks inaktif metal merkezine sahip Pc kompleksine kıyasla dikkate değer ölçüde daha yüksek performans gösterdiği görülmüştür. Fe(Cl)Pc ise 2.46 mA cm^{-2} limit difüzyon akım yoğunluğu ve 0.315 V başlama potansiyeli ile bunların içinde en iyi performansı göstermiştir. Elde edilen elektrokatalitik ölçüm sonuçları, bu bileşiklerin katodik reaksiyon olarak OİR'nin yer aldığı enerji dönüştüren ve/veya depolayan bazı elektrokimyasal pil sistemlerinde oksijen elektrokatalizine yönelik modifiye elektrod geliştirmek üzere kullanılacaklarını göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1]. Wöhrle, D. (2001). "Phthalocyanin esin Macromoleculer Phases Methods of Synthesis and Properties of the Materials". Macromolecular Rapid Communcations.
- [2]. Yu, J. Zang, Y. , Hanug, J. , Jiang, Y. (2010). Effect of buffer layers on the performance of organic photovoltaic cells based on copper phthalocyanine and C60. Solar Energy Materials and Solar Cells, 94, 263-266.
- [3]. Antunes, E. , Nyokong, T. , Ahsen, V. , Saydan, N. , Durmuğ, M. , Dizge, M.G. , Yaman, H. , Gürek, A.G. (2009). Water-soluble phthalocyanines mediated photodynamic effect on mesothelioma cells. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 13, 681-690.
- [4]. Odabaş, Z. , Koç, Ğ. , Altındal, A. , Özkaya, A.R. , Salih, B. , Bekaroğlu, O. , (2010). Synthesis and electrochemical, in situ spectroelectrochemical, electrical and gas sensing properties of ball type homo- and hetero-dinuclear phthalocyanines with four [1a,8b dihydronaphtho[b]naphthofuro[3,2-d]furan-7,10-diyl] bridges. Synthetic Metals, 160, 967-977.
- [5]. Zagal, J.H. (1992). "Metallophthalocyanines as catalysts in electrochemical reactions", *Coordination Chemistry Reviews*, 119 -89-136.
- [6]. Ebadi, M. ; Alexiou C. (2001). Lever, A.B.P.: "The reduction of oxygen and hydrogen peroxide on dinuclear ruthenium phthalocyanine electrocatalytic surfaces", *Canadian Journal of Chemistry*, 79 992–1001.
- [7]. Song, C.J. ; Zhang, L. ; Zhang, J.J. (2006). "Reversible one-electron electro-reduction of O₂ to produce a stable superoxide (O₂⁻) catalyzed by adsorbed Co(II) hexadecafluoro-phthalocyanine in aqueous alkaline solution", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 587 293-298.
- [8]. Zagal, J.H.; Aguirre, M.J.; Páez, M.A. (1997). "O₂ reduction kinetics on a graphite electrode modified with adsorbed vitamin B₁₂", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 437 45-52.

- [9]. **Lu, Y. ;Reddy R. G. (2007).** “The electrochemical behavior of cobalt phthalocyanine/platinum as methanol-resistant oxygen-reduction electrocatalysts for DMFC”, *Electrochimica Acta*, 52 - 2562-2569.
- [10]. **Silva J. F. ; Griveau S. ; Richard C. ; Zagal J. H. ; Bedioui F. (2007).** “Glassy carbon electrodes modified with single walled carbon nanotubes and cobalt phthalocyanine and nickel tetrasulfonated phthalocyanine: Highly stable new hybrids with enhanced electrocatalytic performances”, *Electrochemistry Communications*, 9 - 1629–1634.
- [11]. **Singh, R.B. , Garg, B. S. , Singh, R. P. (1979).** Oximes as Spectrophotometric Reagents-A Review. *Tetrahedron*, 26, 425-44
- [12]. **Braun, A. And Tcherniac, J. , (1907).** Über die Producte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phatamid, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 40, 2709- 2714.
- [13]. **De Deisbach, H. and Von der Weid, E. (1927).** Quelques Sels Complexes des odinitriles avec le cuivre et la pyridine, *Helvetica Chimica Acta*, 10, 886- 888.
- [14]. **Linstead R.P. J. (1934).** Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matter, *Chem. Soc.*, , 1016-1017.
- [15]. **Linstead R.P. ve Lowe A.R. J. (1934):** Phthalocyanines. Part V. The molecularweight of magnesium phthalocyanine , *Chem. Soc.*, , 1031-1033.
- [16]. **Robertson M. J. (1935):** An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds, *Chem. Soc.* 615-621.
- [17]. **Sobbi, A.K. , Wöhrle, D. and Schlettwein, D.J. , (1993).** “Photochemical Stability of Various Porphyrins In Solution and As Thin – Film Electrodes”, *J. Chem. Soc- Perkin Trans. II*, 3: 481 - 488.
- [18]. **Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P. , (1989).** Phthalocyanines Properties and Aplication, *VCH*, 3: 139 - 289.
- [19]. **Stuzhin, P.A. ve Khelevina, O.G., (1996).** “Azaporphirins; Structure of

Reaction Centre and Reactions of Complex Formation”, *Coord. Chem.Rev.*, 147:41-86.

[20]. **Diebach, H. ve Von Der Weid, E. , (1927).** “Derivatives of Cumidinic and Pyromellitic Asids”, *Helv. Chim. Acta.*,10:886.

[21]. **Moser, F.H. ve Thomas, A.L. , (1983).** The Phthalocyanine, Manufacture and Applications, CRC, BocaRaton, Florida,11.

[22]. **Leznoff, C.C. ve Lever A.B.P. , (1996).** In Phthalocyanines: Properties and Applications, 1–4, VCH, New York.

[23]. **Moser, F, H. (1963).** “ Thomas, L, A.: “Phthalocyanine Compounds”, USA.

[24]. **Eren, G. (2016).** “5,6,7,8-Tetrahidro-2-Naftoksi Grupları İçeren Alfa Ve Beta Sübstitüe Metalli Ve Metalsız Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye,

[25]. **Gül, A. , (2003):** Makrosiklik Bileşikler Kimyası.

[26]. **Altun, S. (2011).** “Bazı Lakton Halkalı Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu” Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye

[27]. **Robertson, J. M.,**1935, *J.Chem. Soc.*, 615.

[28]. **Kılıçaslan, G. (2018):** “Siklododekanol Grubu İhtiva Eden Yeni Simetrik Fitalosiyanin İle Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, Türkiye

[29]. **Suito, E. ve Uyeda, N. , (1963).** “Anomalous Diffraction Contrast On Face of Lamellar Single Microcrystal of Colloidal Au”, *Kolloid Z.U.Z.Polym.*, 193.

[30]. **Ukei, K. , (1973).** “Lead Phthalocyanine”, *Acta. Cryst.*, 29: 2290-2292.

[31]. Yecnika, Y. ,Yakushi, K. , Ikemoto, L. ve Kuroda, H. , (1982). “Structure of Lead Phthalocyanine (TriclinicForm)”, ActaCryst, 38: 776–770.

[32]. Garcia, J. , Gonzales, A. , Torres, T. , (1998). Phthalocyanines and related compounds: Subunits for the preparation of molecular materials, Journal of Chemistry, 22, 23-31.

[33]. Esenpınar A.A. , Durmuş M. , Bulut M.(2010): “Tetra-3-[(2-diethylamino)ethyl]-7oxo-4-methylcoumarin-substituted zinc phthalocyanines: Synthesis, characterization and aggregation effects on photophysical/photochemical properties”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 213: 171–179.

[34]. Hamuryudan, E. , Merey, S ., Bayır, Z.A.i (2003). Synthesis of Phthalocyanines with Tridentate Brached Bulky and Alkylthio Groups, Dyes and Pigments, 59, 263-268.

[35].Gürek, A.G. (1996). “Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyanimler”, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 33-77.

[36]. Gürsoy, S. , (1999). Yeni Substitüe Ftalosiyanimlerin Sentezi Ve Özelliklerinin İncelenmesi”, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 3-48.

[37]. Iwatsu, F. , Kobayashi, T. and Uyeda, N. , (1980). “Solvent Effect On Crystal Growth and Transformation of Zinc Phthalocyanine.”, *J. Phys. Chem.*, 84: 3223–3230.

[38]. Sharp, H. J. and Lardon, M. , (1968). “Methods of Interpretation of Tetravalent Niobium Electroresonans Spectra In Solution and Glasses.”, *J. Phys. Chem.*, 72:3230.

[39]. Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P. , (1989). “Phthalocyanines Properties and Application”, VCH, Weinheim.

[40]. Mikhalenko, S. A. and Luk’yanets, E. A. , (1936). *Zn. Obshch. Khim.*, 39: 2554.87

[41].Kara, H. (2013). Bir Grup Metalli Ftalosiyenin Bileşiminin Redoks Davranışlarının Elektrokimyasal ve Spektroelektrokimyasal Yöntemlerle İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

[42].Wei, S. ; Huang, D. (2003). “Synthesis and Properties of Some Novel Soluble Metallophthalocyanines Containing the 3-trifloromethylphenoxy Moiety”, *Dyes and Pigments*, 56 1-6.

[43]. Leznoff, C. C. , Lever, A. B. P. , Stuzhin, P. , Khelevina, O. ,Berezin, B.(1996). Phthalocyanines: properties and applications: VCH publishers.

[44]. Marks, T. J. and Stojakovic, D. R. , (1978). “Large Metal of Centered Template Reactions – Chemical and Spectral Studies of The ‘Superphthalocyanine’ Dioxocyclopentakis (1 İminoisoindolinato) Uranium and Its Derivatives.”, *J. Am. Chem – Soc.*, 100: 4695 – 1705.

[45]. Rawling, T. , Xiao, H., Lee, S.-T., Colbran, S. B.,McDonagh, A. M. (2007). Optical and redox properties of ruthenium phthalocyanine complexes tuned with axial ligand substituents. *Inorganic chemistry*, 46(7), 2805-2813.

[46]. Milaeva, E. , Speier, G. , Lever, A. (1992). The redox chemistry of metallophthalocyanines in solution. Retrieved from

[47].Clack, D. , Hush, N. ,Woolsey, I. (1976). Reduction potentials of some metal phthalocyanines. *Inorganica Chimica Acta*, 19, 129-132.

[48]. Orman, E. (2017). “Değişik Ftalosiyenin Komplekslerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu, Elektrokatalitik ve Elektrokromik Uygulamaları” Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye

[49]. Koca, A. , Özkaya, A. R. , Arslanoğlu, Y. ,Hamuryudan, E. (2007). Electrochemistry, spectroelectrochemistry and electrochemical polymerization of titanilphthalocyanines. *Electrochimica Acta*, 52(9), 3216-3221.

[50]. Sevim, A. M. , Yenilmez, H. Y. , Aydemir, M. , Koca, A. , Bayir, Z. A. (2014). Synthesis, electrochemical and spectroelectrochemical properties of novel

phthalocyanine complexes of manganese, titanium and indium. *Electrochimica Acta*, 137,602,615.

[51]. **Orman, E. B. , Altun, S. , Odabaş, Z., Altındal, A. , Özkaya, A. R. (2015).** Electrochemical, Electrocatalytic Dioxygen Reducing and Dielectric Relaxation Properties of Non-Peripheral Tetra-2,3-dihydro-1H-inden-5-yloxy Substituted Phthalocyanines. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(12), H825-H840.

[52]. **P. Yiru, H. Fenghua, L. Zhipeng, C. Naisheng and H. Jinling. , 2004.** Synthesis and characterization of an unsymmetrical diimide-disulfonatophthalocyaninatozinc dipotassium salt, *Inorg. Chem. Commun*, 7, 967.

[53]. **Leznoff C. C., Lever A. B. P.,** Phthalocyanines Properties and Applications Vol. 3., VCH Publishers, New York, **1993**

[54]. **Kobayashi, N. (1991).** A rigid, laterally bridged binuclear subphthalocyanine: the first dimer of aromatic macrocyclic complexes containing boron. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*(17), 1203-1205.

[55]. **Rauschnabel, J. ,Hanack, M. (1995).** New derivatives and homologues of subphthalocyanine. *Tetrahedron Letters*, 36(10), 1629-1632.

[56]. **Keizer, S. P. , Mack, J., Bench, B. A., Gorun, S. M. ,Stillman, M. J. (2003).** Spectroscopy and electronic structure of electron deficient zinc phthalocyanines. *Journal of the American Chemical Society*, 125(23), 7067-7085.

[57]. **Muranaka A. , Okuda M. , Kobayashi N. , Somers K. , Ceulemans A. (2004):** “Recognition of chiral catechols using oxo-titanium phthalocyanine”, *J. Am. Chem. Soc.*, 126(14): 4596–4604.

[58]. **Kobayashi T and Isoda S (1993):**“Lattice images and molecular images of organic materials”,*J. Mater. Chem.* 3:1-14.

[59]. **Cook MJ, Dunn AJ, Howe SD, Thomson AJ and Harrison KJ (1988):**“Octa-alkoxy phthalocyanine and naphthalocyanine derivatives: dyes with Q-band absorption

in the far red or near infrared”, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions* 1:2453-2458.

[60]. Sessler, J.L. ; Jayawickramarajah, J. ; Gouloumis, A.(2006). “Guanosine and fullerene derived de-aggregation of a new phthalocyanine-linked cytidine derivative”, *Tetrahedron*, 62: 2123-2131.

[61]. Isago H. (2003). “Spectral properties of a novel antimony(III)-phthalocyanine complex that behaves like J-aggregates in non-aqueous media”, *Chem. Commun.*,15: 1864–1865.

[62]. Durmuş, M. ; Nyokong, T.(2007): “Synthesis and solvent effects on the electronic absorption and fluorescence spectral properties of substituted zinc phthalocyanines”, *Polyhedron*, 26: 2767-2776.

[63]. Law, K. Y. (1993). Organic photoconductive materials: recent trends and developments. *Chemical Reviews*, 93(1), 449-486.

[64]. George, R. D. , Snow, A. W., Shirk, J. S.,Barger, W. (1998). The alpha substitution effect on phthalocyanine aggregation. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2(1), 1-7.

[65]. S. Baranton; C. Coutanceau, C. Roux, F. Hahn, J.-M. Leger, (2005). “Oxygen reduction reaction in acid medium at iron phthalocyanine dispersed on high surface area carbon substrate: tolerance to methanol, stability and kinetics”, *J. Electroanal. Chem.*, 577 -223-224

[66]. S. Tsang,; Sawyer, D.T. (1990). “Electron transfer thermodynamics and bonding for the superoxide, dioxygen, and hydroxyl adducts of (tetrakis(2,6-dichlorophenyl)porphinato)iron, manganese, and cobalt in dimethylformamide”, *Inorganic Chemistry*, 29 -2848-2855.

[67]. Gök, A., Orman, E. B., Salan, Ü., Özkaya, A. R.,Bulut, M. (2016). Synthesis, characterization and electrochemical properties of tetra 7-oxy-3-biphenylcoumarin substituted metal-free, zinc(II), cobalt(II) and indium(III) phthalocyanines. *Dyes and Pigments*, 133, 311-323.

- [68]. **Agboola, B. O., Ozoemena, K. I., Nyokong, T. (2006).** Electrochemical properties of benzylmercapto and dodecylmercapto tetra substituted nickel phthalocyanine complexes: electrocatalytic oxidation of nitrite. *Electrochimica Acta*, 51(28), 6470-6478.
- [69]. **Obirai, J., Nyokong, T. (2005).** Synthesis, spectral and electrochemical characterization of mercaptopyrimidine-substituted cobalt, manganese and Zn (II) phthalocyanine complexes. *Electrochimica Acta*, 50(16), 3296-3304.
- [70]. **Bilgin, A. , Ertem, B. , Gök, Y. (2003).** *Tetrahedron Letters*, 44,3829-3833.
- [71]. **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P. (1989).** *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol. 1, 5-50.
- [72]. **De la Torre, G. , Claessens, C.G. , Torres, T. (2007).** *Chem. Commun.*, 2000.
- [73]. **Şen, P. (2005.)** Yeni Tip Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [74]. **Liu M.O. , Tai, C.H., Sain, M.Z., Hu, A.T., Chou, F.I. (2004).** *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, 1-6.
- [75]. **Joseph, J.K. , Jain, S.L. , Sain, B. (2010).** *Ind. Eng. Chem.*, 49, 6674-6677.
- [76]. **Gursel, Y.H. , Senkal, B.F. , Kandaz, M. , Yakuphanoglu, F. (2009).** *Polyhedron*, 1490-1496.
- [77]. **Kaya, E.N., Tuncel, S., Basova, T.V., Banimuslem, H., Hassan, A., Gürek, A.G., Ahsen, V., Durmuş, M. (2014).** *Sensors and Actuators B: Chemical*, 277-283.
- [78]. **Britton, J., Durmuş, M., Chauke, V., Nyokong, T. (2013).** *J. Mol. Struc.*, 209-214.
- [79]. **Williams, G. , Suttty, S. , Klenkler, R. , Aziz, H. (2014).** *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 124, 217-226.
- [80]. **Lin, C.L. , Lee, C.C. , Ho, K.C. (2002).** *J. Electroanal. Chem.*, 524-525, 81-89.

- [81]. Bursa, B. , Wrobel, D , Biadasz, A. , Kedzierski, K. , Lewandowska, K. , Graja, A., Szybowicz, M., Durmuş, M. (2014). Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 128, 489-496.
- [82].Cheng, Y. , Meyers, J.D. , Broome, A.M. , Kenney, M.E. , Basilion, J.P. , Burda, C. (2011). J. Am. Chem. Soc., 133, 2583-2591.
- [83].Yıldız, A. ; Genç, Ö.(1993). “*Enstrümental Analiz*”, 1.Baskı, Hacettepe Üniversitesi Yayınları.
- [84].Bond, A.M. (1980). “Modern polarographic methods in analytical chemistry”, Marcel Dekker Inc.
- [85]. Osteryoung, J. G. , Osteryoung, R. A. (1985): Square wave voltammetry. Analytical Chemistry, 57(1), 101A-110A.
- [86]. Bockris, J. O. M. , Reddy, A. K. (2000). Modern electrochemistry 2B: electrochemistry in chemistry, engineering, biology and environmental science (Vol. 2): Springer Science & Business Media.
- [87]. Kissinger, P. , Heineman, W. R. (1996). Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, revised and expanded: CRC press.
- [88]. Bard, A. J. , Faulkner, L. R. (2001). Electrochemical Methods, 2nd. J. Wiley. New York, 669.
- [89]. Erik, E.Z. (2007). “Tifensülfuron-Metil Herbisitinin Diferansiyel Puls Polarografisiyle Tayini”, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye, 48-52.
- [90]. Barker, G.C. and Jenkins, I.L. (1952). Square wave Polarography, Analyst 77;685
- [91]. Lovric, M. , (2009). Square-wave voltammetry. InF. Scholz (Ed.) Electroanalytical methods: guide to experiments and applications (pp.57-106). Springer.

[92]. Uçar, İ. (2007). “Bazı Skuarat Komplekslerinin Sentezlenmesi, Yapılarının Analizi, Spektroskopik ve Voltametrik Özelliklerinin İncelenmesi”, *Doktora Tezi*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, Türkiye, 56-60.

[93]. Tunçel, S. (2008). “Rosiglitazon Maleat’ın Elektroanalitik İncelenmesi ve Tayini”, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye

[94]. Özen , Ü. (2018). “Metalli Ftalosiyanın Temelli İletken Redoks Aktif Polimerlerin Geliştirilmesi ve Elektrokimyasal Pestisit Sesörü Olarak Kullanımları”, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 33-35.

[95]. Scholz F. (2010). Books on Fundamental Electrochemistry and Electroanalytical Techniques. Electroanalytical Methods, Springer, pp. 343-345

[96]. Karabıyık, E. (2014). 3,4-Etilendioksitiyofen (Edot) İçeren Yeni Bir Donör Akseptör Polimer Sentezi ve Elektrokromik Uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, Türkiye.

[97]. Nassau, K. (1998). Fundamentals of color science. Color for science, art and technology, 1, 1-30.

[98]. Albery, W. J. , Hitchman, M. L. (1971). Ring-disc electrodes: Oxford University Press.

[99]. Marcotte, S. , Villers, D. , Guillet, N. , Roue, L. , Dodelet, J. (2004). Electroreduction of oxygen on Co-based catalysts: determination of the parameters affecting the two-electron transfer reaction in an acid medium. *Electrochimica Acta*, 50(1), 179-188.

[100]. Marcotte, S. , Villers, D. , Guillet, N. , Roue, L. , Dodelet, J. (2004). Electroreduction of oxygen on Co-based catalysts: determination of the parameters affecting the two-electron transfer

[101] B. Köksoy et al. (2015) . Dyes and Pigments 118 166e175

- [102]. Agboola, B. , Ozoemena, K. I. , Westbrook, P. ,Nyokong, T. (2007). Synthesis and electrochemical properties of benzyl-mercapto and dodecyl-mercapto tetrasubstituted manganese phthalocyanine complexes. *Electrochimica Acta*, 52(7), 2520-2526.
- [103]. Mbambisa, G. , Tau, P. , Antunes, E. , Nyokong, T. (2007). Synthesis and electrochemical properties of purple manganese (III) and red titanium (IV) phthalocyanine complexes octa-substituted at non-peripheral positions with pentylthio groups. *Polyhedron*, 26(18), 5355-5364.
- [104]. Uğur A. (2010). Synthesis, spectroscopic, electrochemical and spectroelectrochemical properties of metal free, manganese, and cobalt phthalocyanines bearing peripherally octakis-[4-(thiophen-3-yl)-phenoxy] substituents
- [105]. B. Agboola, K.I. Ozoemena, P. Westbrook, T. Nyokong, (2007). *Electrochim. Acta* 52 2520.
- [106]. O.V. Dolotova, N.I. Bundina, O.L. Kaliya, E.A. Lukyanets, (1997). *J. Porphyr. Phthalocyan.* 1 -355.
- [107]. P.C. Minor, A.B.P. Lever, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 826.
- [108]. J. Obirai, T. Nyokong, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 3296.
- [109]. A.B.P. Lever, E.R. Milaeva, G. Speier, in: C.C. Leznoff, A.B.P. Lever (Eds.), *The Redox Chemistry of Metallophthalocyanines in Solution in Phthalocyanines: Properties and Applications*, vol. 3, VCH, New York, 1993.
- [110]. N.P. Rodrigues, J. Obirai, T. Nyokong, F. Bedioui, (2005). *Electroanalysis* 17 -186.
- [111]. G. Mbambisa, P. Tau, E. Antunes, T. Nyokong, *Polyhedron* 26 (2007) 5355.
- [112]. B. Akkurt, A. Koca, E. Hamuryudan, *New J. Chem.* 33 (2009) 2248.
- [113] E. Orman, Z. Odabas, A. R. Özkaya, (2018). *Journal of The Electrochemical Society*, 165 (9) H530-H548

- [114]. **J. Obirai, N.P. Rodrigues, F. Bedioui, T. Nyokong, J. Porphyr. (2003).** Phthalocyan. 7-508.
- [115]. **P.T. Kissinger, W.R. Heineman, (1996).** Laboratory Techniques in Electroanalytical.Chemistry, 2nd ed., Marcel Dekker, New York.
- [116]. **J. Janczak, R. Kubiak, M. S'ledz' , H. Borrmann, Y. Grin, (2003).** Polyhedron 22-2689
- [117]. **Arici, M. , Arican, D. , Ugur, A. L. , Erdogmus, A. , Koca, A. (2013).** Electrochemical and spectroelectrochemical characterization of newly synthesized manganese, cobalt, iron and copper phthalocyanines. *Electrochimica Acta*, 87, 554-566.
- [118]. **J. Obirai, T. Nyokong, (2005).** *Electrochim. Acta* 50 3296.
- [119]. **A.I. Adebayo, T. Nyokong(2009) .** Polyhedron 28 -2831–2838
- [120]. **Arican, D. , Arici, M. , Ugur, A. L. , Erdogmus, A. , Koca, A. (2013).** Effects of peripheral and nonperipheral substitution to the spectroscopic, electrochemical and spectroelectrochemical properties of metallophthalocyanines. *Electrochimica Acta*, 106, 541-555.
- [121]. **Demirbas, U. , Kobak, R. Z. U. , Barut, B. , Bayrak, R. , Koca, A. , Kantekin, H. (2016).** Synthesis and electrochemical characterization of tetra-(5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol) substituted Ni(II), Fe(II) and Cu(II) metallophthalocyanines. *Synthetic Metals*, 215, 7-13.
- [122]. **(a) Ercolani C, Rossi G, Monacelli F. (1980).** *Inorg Chim Acta* 44:215e6;**(b) Ercolani C, Gardini M, Monacelli F, Pennesi G, Rossi G. (1983);** *Inorg Chem*22:2584e9.
- [123]. **Köksoy, B. (2015).** Synthesis, electrochemistry and In situ spectroelectrochemistry of novel tetra dimethyl 5-oxyisophthalate substituted Co(II), Mn(III), and m-oxo-dimer Fe(III) phthalocyanines / *Dyes and Pigments* 118 (2015) 166e175

- [124] **E. Doğan et al, (2016).** *J. Porphyrins Phthalocyanines*; 20: 3–15
- [125] **A.T. Bilgiçli et al. (2010).** / *Polyhedron* 29 2498–2510
- [126] **J. Obirai, T. Nyokong, (2005).** *Electrochim. Acta* 50 3296.
- [127]. **Bocris, J.O.M. ; Reddy, A.K.N. (1970).** “*Modern Electrochemistry*”, McDonald Co Ltd., London, 2.
- [128] **G. Özgül, A. Taştemel, A.R. Özkaya, M. Bulut, (2015).** *Polyhedron* 85 -181–189.
- [129] **G. Pomarico, S. Nardis, M.L. Naitana, M.G.H. Vicente, K.M. Kadish, P. Chen, L. Prodi, D. Genovese, R. Paolesse, (2013).** *Inorg. Chem.* 52 -4061–4070.
- [130] **Y.B. Shim, C.S. Jin, Z.Q. Feng, K. Niki, (1996).** *Electroanalytical* 8 -1023–1028.
- [131] **S. Arslan, İ. Yilmaz, (2007).** *Inorg. Chem. Commun.* 10 -385–388.
- [132] **A. Koca, A.R. Ozkaya, M. Selcukoglu, E. Hamuryudan, (2007).** *Electrochim. Acta* 52 2683–2690.
- [133]. **S. Baranton, C. Coutanceau, E.Garnier, and J.-M. L’eger, (2006).**
Journal of Electroanalytical Chemistry, **590**, 100

EKLER

Tezden Yayınlanan Çalışmalar

Huraibat, B.; Atajanov, R.; Orman, E.; Odabaş, Z.; Özkaya, A. R.(2018). Electrochemical, Spectroelectrochemical, Electrocolorimetrik, and Electrocatalytic Properties of New Metal Phthalocyanine Compounds. 1th International Balkan Chemistry Congress, 17-21 September 2018, Edirne.



ÖZGEÇMİŞ

Berfin Huraibat 1987 yılında İstanbul ilinde doğdu. İlköğretimimi Mersin’de, Lise eğitimimi ise Mersin Tefvık Sırrıgür Anadolu Lisesinde tamamladı. 2008 yılında İstanbul Üniversitesi Ağız Diş Sağlığı Bölümünden, 2014 yılında Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünden mezun oldu. 2014 yılında Marmara Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü Kimya Öğretmenliği Anabilim Dalı tezli yüksek lisans programına, 2015 yılında ise Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizikokimya Anabilim Dalı tezli yüksek lisans programına başladı.