



**MARMARA ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



---

---

**FTALOSİYANİN ELEKTROKİMYASAL  
DAVRANIŞLARININ EŞ ZAMANLI UV-VİS  
SPEKTROSKOPİ VE  
ELEKTROKOLORİMETRİ DESTEKLİ  
OLARAK İNCELENMESİ**

---

---

ZUHAL YAZAR

520713003

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

**DANIŞMAN**

Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA

İSTANBUL, 2016

---

---



**MARMARA UNIVERSITY**  
**INSTITUTE FOR GRADUATE STUDIES**  
**IN PURE AND APPLIED SCIENCES**



---

---

**INVESTIGATION OF PHTHALOCYANINE  
ELECTROCHEMICAL BEHAVIOURS WITH  
IN SITU UV-VIS SPECTROSCOPY AND  
ELECTROCOLORIMETRY SUPPORTS**

---

---

**ZUHAL YAZAR**

520713003

**MASTER THESIS**

Department of Chemistry  
Physical Chemistry Programme

**ADVISOR**

Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA

İSTANBUL,2016

---

---

# MARMARA ÜNİVERSİTESİ

## FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Öğrencisi Zuhal YAZAR'ın “Ftalosiyanın Elektrokimyasal Davranışlarının Eş Zamanlı UV-Vis Spektroskopi ve Elektrokolorimetri Destekli Olarak İncelenmesi” başlıklı tez çalışması, 28.11.2016 tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

### Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA

(Danışman)

Marmara Üniversitesi .....



Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

(Üye)

İstanbul Üniversitesi .....



Doç. Dr. Seyfullah MADAKBAŞ

(Üye)

Marmara Üniversitesi .....

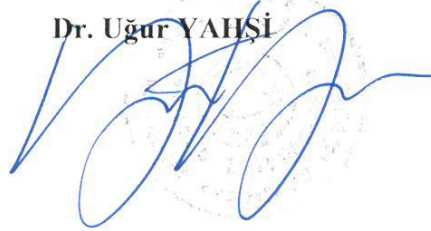


### ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 05.12./2016 tarih ve 2016/27-02 sayılı kararı ile Zuhal YAZAR'ın Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü Prof.

Dr. Uğur YAHSİ



# ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya programında gerçekleştirilmiş ve FEN-C-YLP-080715-0345 no'lu proje kapsamında Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiş olup, ftalosiyanın elektrokimyasal davranışlarının eş zamanlı UV-Vis spektroskopi ve elektrokolorimetri destekli olarak incelemesini içermektedir.

Çalışmadaki deneyler, Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Elektrokimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarım boyunca bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren, yardımlarını esirgemeyen, fikirlerimi dinleyip değerlendiren ve tezi bitirmemi sabırla bekleyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA'ya çok teşekkür ederim.

Çalışmalarımda kullandığım ftalosiyanın bileşiklerini sentezleyip spektroskopik olarak karakterize eden değerli hocalarım Doç.Dr. Zafer ODABAŞ ve Yrd. Doç. Dr. Mehmet PİŞKİN'e;

Fizikokimya Araştırma Labaratuvarındaki çalışmalarına ve yüksek lisansım boyunca her sorunumda yine en büyük desteği sağlayan hocam Efe Baturhan ORMAN'a;

Üniversite hayatım boyunca, yardım ve anlayışlarını eksik etmeyen, tecrübelerini her zaman benimle paylaşan Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümündeki burada yazmakla adlarını bitiremeyeceğim değerli hocalarıma;

Desteğiyle beni bir an olsun yalnız bırakmayan ve sonuna kadar bana güvenen eşim Emre YAZAR'a;

Hayatımın boyunca bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, benimle olduklarını her zaman hissettiren ve bana inanan, maddi ve manevi destekleriyle bugünlere gelmemde en büyük emeğe sahip olan canım AİLEM'e; sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

**Kasım 2016**

**Zuhal YAZAR**

# İÇİNDEKİLER

|  | <u>SAYFA</u> |
|--|--------------|
| ÖNSÖZ.....   | i            |
| İÇİNDEKİLER .....  | ii           |
| ÖZET .....   | iv           |
| ABSTRACT.....  | v            |
| SEMBOLLER.....   | vi           |
| KISALTMALAR.....   | vii          |
| ŞEKİLLER .....   | viii         |
| TABLolar.....  | x            |
| BÖLÜM I. GİRİŞ VE AMAÇ.....                                | 1            |
| BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER.....                              | 3            |
| II.1. FTALOSİYANİNLER .....                                | 3            |
| II.1.1. Ftalosiyanınların Tanımı ve Tarihçesi.....         | 3            |
| II.1.2.Ftalosiyanınların Yapısı .....                      | 4            |
| II.1.3.Ftalosiyanınların Fiziksel Özellikleri .....        | 5            |
| II.1.4.Ftalosiyanınların Kimyasal Özellikleri .....        | 5            |
| II.1.5.Ftalosiyanınların Elektrokimyasal Özellikleri.....  | 6            |
| II.1.6. Ftalosiyanınların UV-Vis Spektral Özellikleri..... | 7            |
| II.1.7.Ftalosiyanınların Agregasyon Özellikleri .....      | 8            |
| II.1.7.Ftalosiyanınların Uygulama Alanları .....           | 9            |
| II.2. ÇALIŞMADA KULLANILAN YÖNTEMLER.....                  | 10           |

|  |           |
|--|-----------|
| II.2.1. Voltametrik Yöntemler.....   | 10        |
| II.2.2. Dönüşümlü Voltametri .....   | 11        |
| II.2.3. Kare Dalga Voltametri .....  | 16        |
| II.2.4. Spektroelektrokimya.....   | 17        |
| II.2.5.Kronoamperometri .....  | 19        |
| II.2.6.Kolorimetri .....   | 20        |
| II.2.7.Dinamik Elektrot Voltametrisi .....   | 21        |
| <b>BÖLÜM III. ÇALIŞMALAR.....</b>  | <b>23</b> |
| <b>III.1. DENEYSEL BÖLÜM.....</b>  | <b>23</b> |
| III.1.1. Materyal .....  | 23        |
| III.1.1.1. Kullanılan Reaktifler ve Kimyasal Maddeler .....                            | 23        |
| III.1.1.2. Kullanılan Elektrotlar ve Malzemeler.....                                   | 25        |
| III.1.2. Kullanılan Cihazlar ve Yöntem .....   | 25        |
| III.1.2.1. Cihazlar ve Düzenekler.....   | 25        |
| III.1.2.2. Deneysel Yöntem.....  | 25        |
| III.1.3. Elektrokimyasal, Spektroelektrokimyasal ve<br>Elektrokatalitik Ölçümler ..... | 26        |
| <b>BÖLÜM IV. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>  | <b>29</b> |
| <b>BÖLÜM V. SON DEĞERLENDİRMELER VE ÖNERİLER.....</b>                                  | <b>46</b> |
| <b>KAYNAKLAR.....</b>  | <b>47</b> |
| <b>EKLER .....</b>   | <b>59</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ</b>  |           |

## ÖZET

### FTALOSİYANİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ EŞ ZAMANLI UV-VİSSEKTROSKOPI VE ELEKTROKOLORİMETRİ DESTEKLİ OLARAK İNCELENMESİ

Ftalosiyanın bileşiği ilk olarak 20. yüzyılın başlarında bir yan ürün olarak tesadüfen keşfedilmiştir. Bu bileşikler hakkında ilk bilimsel makaleler 1934 yılında Linstead ve çalışma arkadaşları tarafından literatüre kazandırılmıştır. Ftalosiyanın bileşikleri 18- $\pi$  elektronlu bir aromatik sisteme sahip olan makromeleküllerdir. Molekülün ortasında metal atomlarının yer alabileceği bir boşluk bulunur. Bu bileşikler genellikle reversibil karaktere sahip 1-elektronlu dört indirgenme ve iki yükseltgenme davranışı gösterirler. Çevre atomlara bağlanan süstitüentler ve merkeze yerleştirilen metallere göre modifiye edilebilen ftalosiyanınlar; farklı elektro-optik ve spektral özellikleri sayesinde tıp, sanayi ve ileri tekonoji uygulamalarında kullanılırlar.

Bu çalışmada, alfa konumlu 2,6 – dimetoksi mononükleer metal ftalosiyanın bileşiklerinin Pt çalışma elektrodu üzerindeki ve dimetilsülfoksit/tetrabutyl amonyum perklorat ortamındaki redoks davranışları Dönüşümlü Voltametri ve Kare Dalga Voltametri teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Söz konusu ölçümler, eş zamanlı mor ötesi-görünür bölge spektroeletrokimya ve elektrokolorimetri teknikleri ile desteklenmiştir. Yapılan voltametrik ölçümlerde ftalosiyanın bileşiklerinin ardışık birer elektronlu yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri gerçekleştirdikleri ortaya çıkmıştır. Eş zamanlı spektroeletrokimya ve elektrokolorimetri destekli voltametrik ölçümler redoks işlemlerinin doğasını, yani metal kaynaklı mı yoksa ligand kaynaklı mı olduklarını ve eşlik eden renk değişimlerini belirlememizi sağladı. Çalışmanın son aşamasında ise komplekslerin oksijen indirgenmesindeki elektrokatalitik aktiviteleri araştırıldı. Tüm bu ölçümlerden elde edilen veriler birlikte değerlendirildi. Yapılan çalışmalar, komplekslerde yer alan metal merkezlerinin türünün elektrokatalitik aktifliklerinde önemli rol oynadığını göstermiştir. Mn, Fe ve Co gibi redoks-aktif metal

merkeze sahip komplekslerin elektrokatalitik aktiflikleri, Ni gibi redoks-inaktif metal merkeze sahip komplekslerinkinden dikkate değer ölçüde daha yüksektir.

**Kasım 2016**

**Zuhal YAZAR**

## ABSTRACT

### INVESTIGATION OF PHTHALOCYANINE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOURS WITH IN SITU UV-VIS SPECTROSCOPY AND ELECTROCOLORIMETRY SUPPORTS

Phthalocyanine compound was first discovered coincidentally as a by-product in the early 20<sup>th</sup> century. The first scientific articles on the phthalocyanines in literature were reported by Linstead et al. in 1934. Phthalocyanines are macromolecules which have a 18- $\pi$  electron aromatic system. They have a central cavity where metal atoms can take place. These compounds generally show reversible four one-electron reductions and two one-electron oxidations. Phthalocyanines, modifiable on the basis of the substituents connected to peripheral atoms and metals placed in the core, are used in medicine, industry and high-technological applications owing to their different electro-optical and spectral properties.

In this study, redox behaviors of an alpha 2,6-dimethoxy mononuclear phthalocyanine compounds have been investigated on the Pt working electrode in dimethylsulfoxide/tetrabutyl ammonium perchlorate environment 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 indicate subsequent one-electron reduction and oxidation processes. *In situ* spectroelectrochemistry and electrocolorimetry supported voltammetric measurements enabled us to identify the nature of the redox processes, i.e., whether they are ligand- or metal-based, and associated color changes. In the last stage of the study, electrocatalytic activities of the complexes in oxygen reduction were examined. The data obtained from all of these measurements were assessed together. The studies showed that the type of the metal centers in the complexes plays an important role in their electrocatalytic activities. Electrocatalytic activities of the complexes with redox-active metal centers such Mn, Fe

ve Co are significantly high compared to complexes with redox-inactive metal center such as Ni.

**November 2016**

**Zuhal YAZAR**

## SEMBOLLER

|                                      |                                 |
|--------------------------------------|---------------------------------|
| <b>A</b>                             | : Elektrot yüzey alanı          |
| <b>C</b>                             | : Konsantrasyon                 |
| <b>Co</b>                            | : Kobalt                        |
| <b>°C</b>                            | : Santigrat derece              |
| <b>D</b>                             | : Difüzyon katsayısı            |
| <b>e<sup>-</sup></b>                 | : elektron                      |
| <b>E</b>                             | : Uygulanan potansiyeli         |
| <b>E<sub>o</sub></b>                 | : Başlama potansiyeli           |
| <b>E<sub>p</sub></b>                 | : Pik potansiyelleri            |
| <b>E<sub>1/2</sub></b>               | : Yarı pik potansiyeli          |
| <b>ΔE<sub>p</sub></b>                | : Pik potansiyel ayrımları      |
| <b>Fe</b>                            | : Demir                         |
| <b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>   | : Sülfirik asit                 |
| <b>I<sub>p</sub></b>                 | : Akım yoğunluğu                |
| <b>i<sub>pc</sub></b>                | : Katodik pik akımı             |
| <b>i<sub>pa</sub></b>                | : Anodik pik akımı              |
| <b>i<sub>pa</sub>/i<sub>pc</sub></b> | : Pik akımları oranı            |
| <b>I<sub>D</sub></b>                 | : Disk akımı                    |
| <b>I<sub>R</sub></b>                 | : Halka akımı                   |
| <b>J<sub>L</sub></b>                 | : Limit difüzyon akım yoğunluğu |
| <b>M</b>                             | : Molarite                      |
| <b>Mn</b>                            | : Mangan                        |
| <b>mV</b>                            | : Milivolt                      |
| <b>n</b>                             | : Aktarılan elektron sayısı     |

|                            |  |
|----------------------------|--|
| <b><math>n_a</math></b>    | : Hız belirleyen basamaktaki elektron sayısı |
| <b><math>n_t</math></b>    | : Aktarılan toplam elektron sayısı           |
| <b>Nf</b>                  | : Nafyon                                     |
| <b>Ni</b>                  | : Nikel                                      |
| <b>nm</b>                  | : Nanometre                                  |
| <b>Pt</b>                  | : Platin                                     |
| <b>VC</b>                  | : Vulcan                                     |
| <b>v</b>                   | : Tarama hızı                                |
| <b><math>\alpha</math></b> | : Elektron transfer katsayısı                |
| <b><math>\pi</math></b>    | : Pi   |
| <b><math>\sigma</math></b> | : Sigma                                      |
| <b>~</b>                   | : Yaklaşık                                   |

## KISALTMALAR

|               |   |
|---------------|---|
| <b>CV</b>     | : Dönüştürümlü Voltametri                   |
| <b>CoPc</b>   | : Kobalt Ftalosiyenin                       |
| <b>DKE</b>    | : Doymuş kalomel elektrot                   |
| <b>DMSO</b>   | : Dimetilsülfoksit                          |
| <b>FePc</b>   | : Demir Ftalosiyenin                        |
| <b>HOMO</b>   | : En yüksek enerjili dolu moleküler orbital |
| <b>LSV</b>    | : Doğrusal tarama voltamogramı              |
| <b>LUMO</b>   | : En düşük enerjili boş moleküler orbital   |
| <b>MnPc</b>   | : Mangan Ftalosiyenin                       |
| <b>MPc</b>    | : Metal ftalosiyenin                        |
| <b>NiPc</b>   | : Nikel Ftalosiyenin                        |
| <b>OİR</b>    | : Oksijen indirgenme reaksiyonu             |
| <b>Pc</b>     | : Ftalosiyenin                              |
| <b>PEM</b>    | : Polimer Elektrolit Zarlı                  |
| <b>RDE</b>    | : Dönen disk elektrot                       |
| <b>RRDE</b>   | : Dönen halka-disk elektrot                 |
| <b>SWV</b>    | : Kare Dalga Voltametri                     |
| <b>TBAP</b>   | : Tetrabütülamonyumperklorat                |
| <b>UV</b>     | : Ultraviyole                               |
| <b>UV-Vis</b> | : Ultraviyole- görünür bölge                |

# ŞEKİLLER

## SAYFA NO

|               |   |    |
|---------------|---|----|
| Şekil II. 1.  | Ftalosiyanın ilk sentezi.....   | 3  |
| Şekil II. 2.  | Metalsiz ve Metal Ftalosiyanın Yapıları.....  | 4  |
| Şekil II. 3.  | Metalli ftalosiyanın kristal yapıları.....  | 5  |
| Şekil II. 4.  | Metalli ve metalsiz ftalosiyanın UV-Vis spektrumları.....   | 7  |
| Şekil II. 5.  | H ve J tipi agregasyonu gösteren moleküller için model.....   | 8  |
| Şekil II. 6.  | Üçlü elektrot sistemi ve voltametrik hücre.....   | 11 |
| Şekil II. 7.  | Dönüşümlü Voltametri potansiyel-zaman grafiği.....  | 12 |
| Şekil II. 8.  | Tipik bir dönüşümlü voltamogram.....  | 13 |
| Şekil II. 9.  | Tersinir, tersinmez ve yarı tersinir sistemlerin CV voltamogramları.....  | 14 |
| Şekil II. 10. | Farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlara örnek.....  | 15 |
| Şekil II. 11. | SWV için potansiyel-zaman dalga şekli ve akım ölçümü.....   | 16 |
| Şekil II. 9.  | İleri ve geri yöndeki akımlar ve SWV voltamogramı.....  | 17 |
| Şekil II. 10. | Spektroelektrokimya çalışma düzeneği.....   | 18 |
| Şekil II. 11. | Spektroelektrokimyal ölçümlerde kullanılan çalışma hücresi.....   | 18 |
| Şekil II. 15. | Kronoamperometrik çalışmalarda: a. Potansiyel-zaman dalga biçimi, b. Konsantrasyon profilinin zamanla değişimi, c. Akım zaman değişimi..... | 19 |
| Şekil II. 12. | CIELAB renk uzayı.....  | 21 |
| Şekil II. 13. | RRDE Voltametri Tekniğiyle OİR İçin Kaydedilmiş Bir Polarizasyon Eğrisi.....  | 22 |
| Şekil III. 1. | DMSO ve TBAP molekül formülleri.....  | 23 |
| Şekil III. 2. | Çalışmada kullanılan maddeler.....  | 24 |
| Şekil IV. 1.  | MnPc' nin DMSO/TBAP elektrolit ortamında) Farklı tarama hızlarında CV, b) 0.100 Vs <sup>-1</sup> de kaydedilen kare dalga voltamogramı..... | 31 |

- Şekil IV. 2.** MnPc'ye ait uygun potansiyellerdeki -0.45V (A), -1.10V (B), -1.65V(C) (DKE'ye göre) ) eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik (D) değişimler .....33
- Şekil IV. 2.** FePc' nin DMSO/TBAP elektrolit ortamında a) Farklı tarama hızlarında CV, b) 0.100 Vs-1 de kaydedilen kare dalga voltamogramları.....34
- Şekil IV. 3.** FePc'ye ait uygun potansiyellerdeki (-1.30V (A), -1.65V (B), 0.65V (C) (DKE'ye göre) ) eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik (D) değişimler .....35
- Şekil IV. 4.** CoPc' nin DMSO/TBAP elektrolit ortamında a) Farklı tarama hızlarında CV, b) 0.100 Vs-1 de kaydedilen kare dalga voltamogramları.....36
- Şekil IV. 5.** CoPc'ye ait uygun potansiyellerdeki (-0.65V (A), -1.60V (B), 0.65V (C) (DKE'ye göre) ) eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik (D) değişimler .....38
- Şekil IV. 6.** NiPc' nin DMSO/TBAP elektrolit ortamında a) Farklı tarama hızlarında CV, b) 0.100 Vs-1 de kaydedilen kare dalga voltamogramları.....39
- Şekil IV. 8.** NiPc'ye ait uygun potansiyellerdeki (-0.65V (A), -1.60V (B), 0.65V (C) (DKE'ye göre) ) eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik (D) değişimler .....40
- Şekil IV.9.** (A) Elektrokatalitik OİR için O<sub>2</sub> ile doyurulmuş 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde VC/Nf/Pc modifiye camsı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş RDE polarizasyon eğrileri (B) Elektrokatalitik OİR için O<sub>2</sub> ile doyurulmuş 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde VC/Nf/FePc modifiye dönen (2500 devir/dak) camsı karbon disk ve platin halka elektrotlar ile kaydedilmiş DHDE polarizasyon eğrileri (C) VC/Nf/Pc modifiye elektrotlar için aktarılan toplam elektron sayısının disk potansiyeli ile değişimi (iç grafik VC/Nf/Pc modifiye elektrotlar için oluşan % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarının disk potansiyeli ile değişimi (E<sub>halka</sub> = 0.95 V DKE'ye göre). (D) VC/Nf/Pc modifiye elektrotlar için oluşan % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarının disk potansiyeli ile değişimi (E<sub>halka</sub> = 0.95 V DKE'ye göre) .....44

# TABLolar

## SAYFA NO

|  |    |
|--|----|
| <b>Tablo IV.1.</b> Metal ftalosiyenin bileşiklerin TBAP/DMSO çözelti ortamında <b>Pt</b> disk elektrot üzerinde kaydedilmiş elektrokimyasal karakterizasyonuna ait veriler .....                       | 30 |
| <b>Tablo IV.2.</b> Başlama potansiyeli ( $E_0$ ) ve limit difüzyon akım yoğunluğu ( $J_L$ ) parametrelerine göre MnPc, FePc, CoPc ve NiPc komplekslerinin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri ..... | 43 |

# BÖLÜM I

## GİRİŞ VE AMAÇ

Ftalosiyanın bileşikleri 20.yüzyılın başlarında tesadüf eseri keşfedilmiştir. Söz konusu yapılar; makromoleküler maddeler sınıfında yer alan kompleks bileşiklerdir ve molekül yapılarının merkezinde değişik metal merkezleri bulundurabilirler. Genellikle mavi ve yeşil renklidirler, bu sebeple gösterdikleri elektrooptik ve elektrokromik özellikleri sayesinde ftalosiyanınlar; lazer yazıcılarda, fotokopi makinalarında ve giyimde boyar madde olarak kullanılmaktadır. Ayrıca organik yarı iletkenler, fotodinamik terapi ilaçları, lineer olmayan optik maddelerin üretimi, güneş pilleri, gaz sensörleri, elektrokromik, elektrokatalitik ve fotokatalitik malzemeleri olarak kullanıldıkları uygulamalar da bulunmaktadır. Günümüzde ftalosiyanın bileşiklerinin eşsiz özellikleri ile ilgili yazılmış birçok bilimsel yayınlardan anlaşılacağı üzere bu komplekslerin sağladığı avantajlar doğrultusunda oldukça fazla ilerlemeler kaydedilmiştir.

Ftalosiyanın bileşikleri;metalsiz veya merkezinde yer alan iki hidrojen atomunun değişik metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu metalli olarak sentezlenebilir. Bu durumçok çeşitli ve farklı özellikler gösteren ftalosiyanın komplekslerinin elde edilmesini sağlar [1,2].

Ftalosiyanın komplekslerin elektrokimyasal ve fizikokimyasal özellikleri, teknoloji dünyasında birçok avantajlar sağlaması konusunda oldukça etkilidir. Bu nedenle, ilk defa sentezlenerek spektroskopik yöntemlerle karakterize edilen çeşitli ftalosiyanın bileşiklerinin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi ve aydınlatılması büyük önem taşımaktadır [3,5]. Bir ftalosiyanın birimi hem yükseltgenme hem de indirgenme özelliğine sahip olduğu için [4]; bu bileşiklerde toplamda dört reversibl indirgenme ve iki reversibl yükseltgenme olayı gerçekleşebilmektedir. Söz konusu redoks prosesleri; molekül etrafında yer alan süstitüent, merkezde yer alan metal iyonu ve solvent ortamı gibi birçok etkiye bağlı olarak, bazı bileşiklerin ftalosiyanın

halkasında gerçekleşirken, bazılarında ise ftalosiyanın ligandı yanında merkezdeki metal iyonundan da kaynaklanabilmektedir[6-12].

Bu tez çalışmasında, öncelikle dönüşümlü voltametriyi kullanmak ve söz konusu tekniği spektroeletrokimyasal ölçümlerle desteklemek suretiyle incelenen ftalosiyanın bileşiklerine ait redoks tepkimelerinin ftalosiyanın ligandı üzerinde mi yoksa merkez metal üzerinde mi gerçekleştiğinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, ftalosiyanın molekülleri, sahip oldukları konjuge  $18\pi$ -elektron sisteminden kaynaklanan moleküller arası etkileşmeler nedeniyle yüksek agregasyon eğilimine sahiptirler. Bu durum; bileşiklerin spektroskopik, fotofiziksel, fotokimyasal, elektrokimyasal özelliklerini ve çözünürlüklerini fazlasıyla etkilemektedir [8-10].Agregasyon davranışlarının kontrol edilebilir olması, teknolojik ftalosiyanın uygulamaları açısından büyük önem taşımaktadır[11]. Bu nedenle, herhangi bir agregasyon olayı varlığında; bu olayın elektrokimyasal özellikler üzerine olan etkisinin incelenmesi de oldukça önemlidir ve bu çalışmanın diğer bir amacını oluşturmaktadır [13].

Ftalosiyanın komplekslerinin gösterdikleri elektrokromik özellik sayesinde ilgili cihazlarda kullanım alanının mümkün olup olmayacağını belirlemek amacıyla eş zamanlı spektroeletrokimya destekli voltametrik çalışmalar, ayrıca spektrokolorimetrik ölçümlerle de desteklenecektir. Son olarak da oksijen indirgenmesindeki elektrokatalitik aktiviteleri araştırılacaktır.

## **BÖLÜM II**

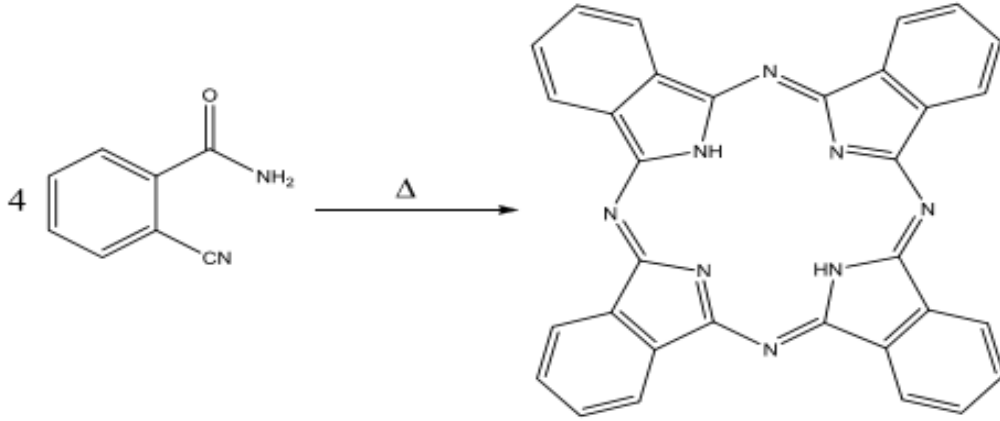
## GENEL BİLGİLER

### II.1. FTALOSİYANİNLER

#### II.1.1.Ftalosiyaninlerin Tanımı ve Tarihçesi

“Ftalosiyanin” sözcüğü, kaya yağı anlamına gelen “nafta” ve koyu mavi anlamında olan “siyanin” kelimelerinden türetilmiştir. “Ftalosiyanin” terimi ise ilk kez 1933 yılında Profesör Reginald P. Linstead tarafından kullanılmıştır [14].

İlk olarak 1907 yılında ftalimid ve asetik anhidritten, yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid sentezlenmesi sırasında tesadüfen bulunmuştur. 1927 de dibromobenzen ile bakırsiyanürden dinitrobenzen türevi ve yine 1928 de ftalikanhidrit ile amonyaktan ftalimid sentezi sırasında benzer mavi-yeşil taneciklere rastlanmıştır [19-22].



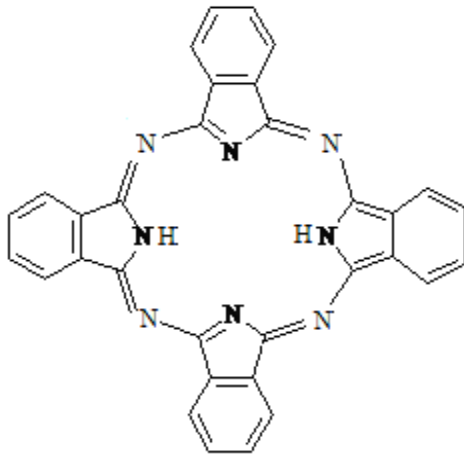
Şekil II. 14. Ftalosiyaninin ilk sentezi

Linstead ve arkadaşları o-siyanobenzamid ile magnezyum veya antimon metali, magnezyum tuzları veya oksitlerini etil alkol içinde yüksek sıcaklığa kadar ısıtmış, sonrasında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile muamele ederek %40 verimle ftalosiyanin sentezlemişlerdir [10].

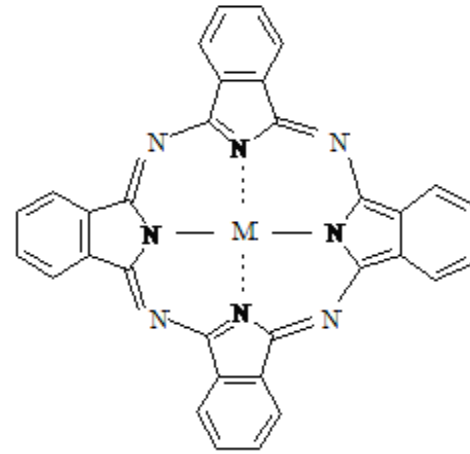
Metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin yapıları Linstead ve arkadaşları tarafından 1929'da başlayan uzun çalışmalar [14] ve Robertson tarafından gerçekleştirilen X-ray kırınımından faydalanılarak 1934'de yayınlanmıştır.

### II.1.2. Ftalosiyeninlerin Yapısı

Ftalosiyeninler sahip olduğu 18  $\pi$ -elektron sistemi [15], 70 farklı metal veya iki hidrojen atomu bulundurabilen merkezi bir boşluğu olan ve dört iminoizoidinolin ünitesinden oluşmuş makrosiklik moleküllerdir [16,17]. Bu makrosiklik sistemdeki dört benzen halkasında süstitüentlerin bağlanabileceği onaltı pozisyon bulunur. Ftalosiyeninler, yapı olarak klorofil, hemoglobin ve B<sub>12</sub> vitamini ile benzer yapıdadırlar, fakat bu bileşikler gibi doğada bulunmazlar, laboratuvar ortamında sentezlenirler. Temelde ftalosiyeninler metallsiz ftalosiyeninler ve metalli ftalosiyeninler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Merkezinde metal içermeyen ftalosiyeninler “dihidrojen ftalosiyenin” (H<sub>2</sub>Pc) veya sadece “ftalosiyenin” (Pc) olarak adlandırılırken; merkezinde metal atomu içeren ftalosiyeninler ise “MPc” şeklinde katyon ftalosiyenininden önce kullanılarak ifade edilirler (“MnPc” gibi).



Metallsiz Ftalosiyenin Yapısı

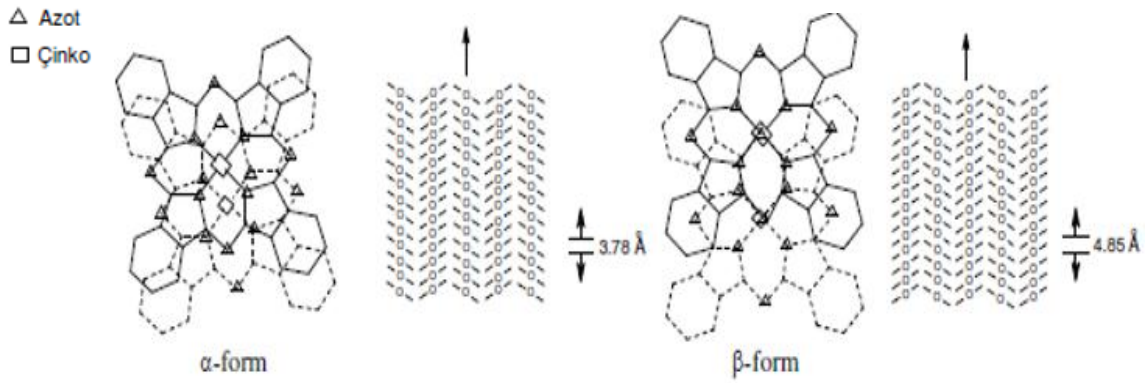


Metalli Ftalosiyenin Yapısı

Şekil II. 15. Metallsiz ve Metal Ftalosiyeninlerin Yapıları

### II.1.3. Ftalosiyeninlerin Fiziksel Özellikleri

Substitüe olmamış ftalosiyanın  $\alpha$ - ve  $\beta$ - olmak üzere iki tip kristal yapısı vardır.  $\alpha$ - yapısında moleküller sık bir biçimde üst üste dizilmiştir.  $\beta$ - yapısında ise metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapı gösterir. Ftalosiyanın sentezi sırasında polar çözücüler kullanılırsa  $\alpha$ - yapısı; organik çözücüler kullanılırsa  $\beta$ - yapısı elde edilir. Bu iki yapı arasında çözünürlük, renk, termodinamik kararlılık yönünden farklılıklar vardır. Örneğin  $\beta$ -yapısı,  $\alpha$ -yapısına göre daha kararlıdır.



**Şekil II. 16.** Metalli ftalosiyanın kristal yapıları

Ftalosiyanın termal-kimyasal kararlılıkları ve erime noktaları oldukça yüksektir. Havada 500 °C'ye; vakumda ise 900 °C'ye kadar bozunmaya uğramazlar. Bununla birlikte ftalosiyanın molekülleri büyük ve düzlemsel olduğu için kolayca kümelenmektedir, dolayısıyla yaygın çözücülerde ve suda az çözünürler. Bu dezavantaj yapıya polar veya iyonik grupların (örneğin  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{NR}_3^+$ ,  $-\text{COO}^-$  gibi) eklenmesiyle önemli ölçüde giderilir [23]. Apolar organik çözücülerdeki çözünürlüğü arttırmak için ise bu grupların uzun alkil veya alkoksi zincirleri, büyük sübstitüentler veya taç eter gibi makrosiklik yapılar bağlanabilir [26].

#### II.1.4. Ftalosiyanın Kimyasal Özellikleri

Merkez iyonlarının ve halkaya sübstitüe olan fonksiyonel grupların çeşitliliği nedeniyle oldukça fazla sayıda metalftalosiyanın bileşiği sentezlenebilmektedir [27].

Ftalosiyanın, o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden elde edilebilirler. Ftalosiyanın kimyasal özellikleri merkez atomu ile

yakından ilişkilidir. Metal ftalosiyanınların ilk tipi olan “elektrokovalent ftalosiyanınlar” genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler. Bu tip bileşikler organik çözücülerde çözünmezken seyreltik anorganik asitler veya sulu alkolde çözünür ve bu yöntemle moleküldeki metal iyonunun ayrılması sağlanarak metallsiz ftalosiyanınlar elde edilebilir. Diğer bir tip olan “kovalent ftalosiyanınlar” klornaftalen ve kinolin gibi organik çözücülerde az da olsa çözünür olup elektrovalent olanlara göre daha sağlam bir yapıya sahiptirler [28-30]. Ftalosiyanınların kararlılığı, ortadaki oyuk çapı ile metal iyonu çapının birbirine uygun olmasına bağlıdır yani, metal iyonunun yarıçapı ile molekülün oyuk çapının ( $1.35 \text{ \AA}$ ) arasındaki farkla ters orantılıdır.

### **II.1.5. Ftalosiyanınların Elektrokimyasal Özellikleri**

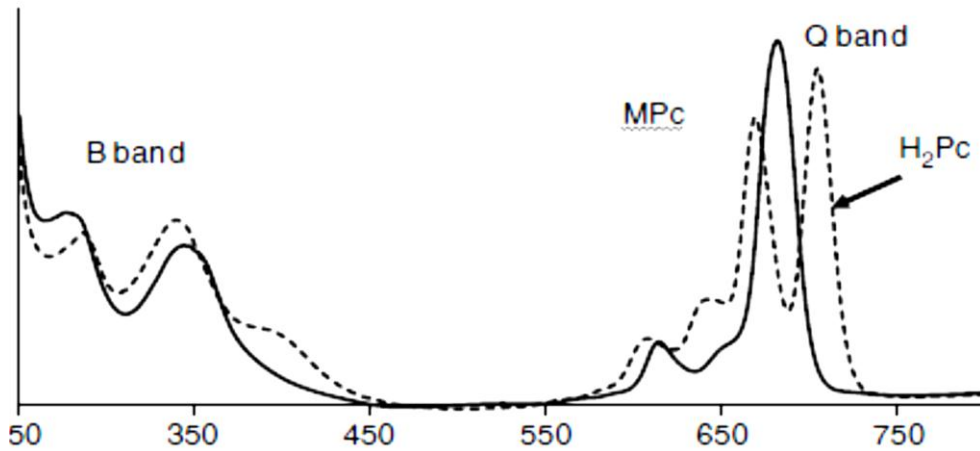
Ftalosiyanın bileşiklerinin elektrofotografi, fotovoltanik hücreler, yarı iletken metaller, yüksek enerjili bataryalar, kimyasal ve gaz sensörler, fotodinamik terapi, yükseltgenme veya indirgenme reaksiyonlarında katalizör ve fotokatalizör gibi teknolojik alanda oldukça yaygın kullanım alanları olup, redoks özellikleri söz konusu uygulamalar açısından büyük önem taşımaktadır [31-32]. Bu makrosiklik yapılar, merkez metal iyonu, bağlanılan ligand ve çözücü gibi parametrelerinin çeşitliliği sayesinde kendilerine özgü redoks davranışlarına sahip olacak şekilde modifiye edilebilmektedir [33-38].

Ftalosiyanınlar, elektrokimyasal sistemlerde hem metalhem de halka temelli olabilen (genellikle reversibil) indirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri verirler. [42-45]. Örneğin halka temelli bir Pc(-2) anyonu, bir elektron transferinin gerçekleştiği birbirini takip eden ardarda redoks adımları sonucunda toplam 2 elektron kaybederek sırasıyla Pc(-1) ve Pc(0) türleri, toplamda 4 elektron kazanarak sırasıyla Pc(-3), Pc(-4), Pc(-5) ve Pc(-6) türleri oluşturabilmektedir [32,46-49]. Redoks aktif metal merkezi içermeyen temel haldeki Pc'ler için genellikle en yüksek dolu molekül yörüngesi ile en düşük dolu olmayan molekül yörüngesi (HOMO-LUMO) arasındaki enerji farkı yaklaşık olarak 1.5V büyüklüğündedir. Söz konusu enerji farkı birinci yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri farkıdır.

### **II.1.6. Ftalosiyanınların UV-Vis Spektral Özellikleri**

Ftalosiyanimlerin elektronik yapısına dair karakteristik özelliklerin belirlenmesinde UV-Vis (ultraviyole – görünür alan) spektroskopisi çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır, çünkü söz konusu bileşikler bu bölgede optik absorpsiyon bandları göstermekte olup özellikle 600-700 nm'deki absorpsiyonları çok kuvvetlidir. Ayrıca söz konusu moleküllerin konjuge  $\pi$ -elektron sistemi içermesi ve kuvvetli aromatik özellik gösteren makrosiklik yapıda olmaları da spektroeletrokimyasal açıdan belirleyici olmaktadır.

Ftalosiyanimler UV-Vis elektronik spektrumlarında kendilerine özgü olan iki adet absorpsiyon pikleri verirler. Bu piklerden şiddetli olanı görünür bölgenin sonuna doğru  $\sim 670$  nm'lerde gözlenen Q bandı ile  $\sim 340$  nm'lerde gözlenen ve Q bandına kıyasla daha zayıf şiddette olan B bandı olarak bilinir [48]. Her iki band da  $\pi$ - $\pi^*$  geçişinden kaynaklanmaktadır. Genellikle metallsiz ftalosiyanimler  $D_{2h}$  simetrisinde olduklarından Q bandında ikiye yarılmış çift band gösterirken,  $D_{4h}$  simetrisinde olan MPc'ler ise tek pik verirler.



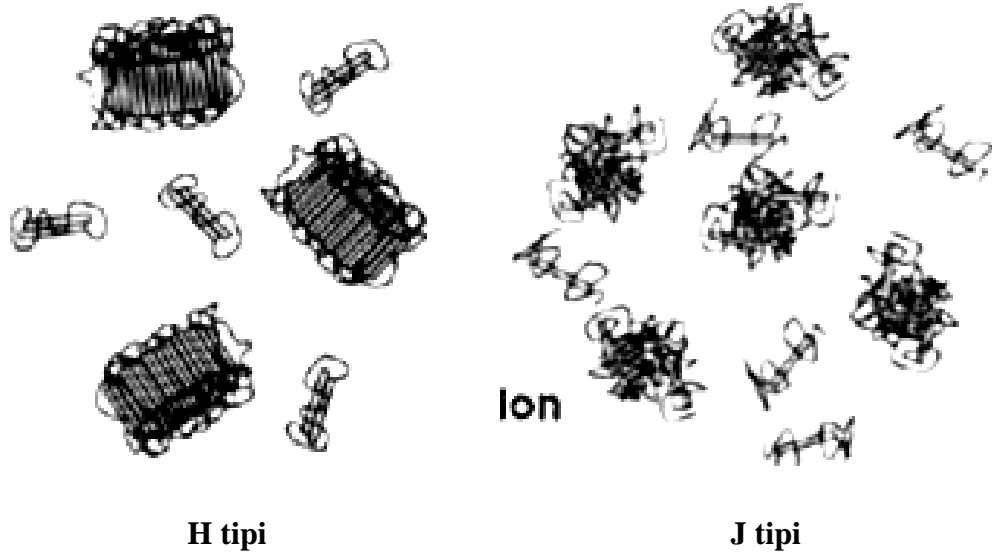
Şekil II. 17. Metalli ve metallsiz ftalosiyanimlerin UV-Vis spektrumları

Şekilde görüldüğü gibi MPc'de maviye doğru biraz kayma gözlenmektedir, bunun sebebi merkezdeki bulunan metal iyonunun elektron yoğunluğunu azaltmasıdır. Bununla birlikte Q bandının yanında monomerik ftalosiyanimden dolayı  $\sim 640$  nm'de bir omuz ve 610 nm civarında zayıf bir pik gözlenmektedir.

Çözelti konsantrasyonu  $10^{-5}M$ 'dan daha yüksek ise artan moleküller arası etkileşimler sonucunda agregasyonun ve agregasyon türlerinin oluşur[49-50].

### II.1.7.Ftalosiyanın Agregasyon Özellikleri

Ftalosiyanın bileşiklerindeki  $18-\pi$  elektron sistemine sahip olmaları ile birlikte Van Der Waals ve çözücü-makrosiklik halkalar arası etkileşimlerinden dolayı önemli ölçüde agregasyon (kümelenme) eğilimi gösterirler [50-55]. Söz konusu makromoleküller genellikle "*H tipi agregasyon*" olarak adlandırılan üst üste istiflenir şekilde kümelenirler. Bu agregasyon tipi bileşiklere ait spektrumlarında maviye doğru bir kayma oluşmasına neden olur. Diğer bir yandan literatürde çok nadir de olsa ftalosiyanın "*J tipi agregasyon*" olarak adlandırılan dip dibe istiflenir şekilde de agregasyon gösterebilirler. Bu kümelenme gerçekleştiği zaman ise spektrumunda kırmızıya doğru bir kayma olur [54].



Şekil II. 18. H ve J tipi agregasyonu gösteren moleküller için model

### II.1.7.Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları

Ftalosiyeninlerin temel kullanım alanlarından birisi endüstriyel renklendiricilerdir. Bu yapıların ısıya, ışığa ve çözücülere karşı dayanıklılıkları sayesinde uzun yıllardır plastiklerde ve yağlı boyalarda mavi pigment olarak kullanılmaktadır [57].

Daha sonraki yıllarda bu uygulamalar söz konusu bileşiklerin elektriksel iletkenlik, katalitik aktivite, elektrokromik özellik gibi değişik özelliklerin tespit edilmesiyle birçok farklı kullanım alanları ortaya çıkmıştır [58-60].

Ftalosiyeninlerin kullanıldığı diğer yerleri ise şöyle sıralayabiliriz;

- Sıvı kristal görüntüleyici uygulamalarında,
- Kimyasal ve biyosensörlerde,
- Kimyasal ve biyosensörlerde,
- Elektrokatalizör veya fotokatalizör olarak,
- Kanser tedavisinde,
- Optik bilgisayar okuyucu ve yazıcıları ile bilgi depolama sistemleri içeren uygulamalarda,
- Petrolde oktan oranını artırmakta,
- Moleküler metallere ile iletken polimerlerinde ve
- Yüksek enerjili bataryalarda [61-62].

## II.2. ÇALIŞMADA KULLANILAN YÖNTEMLER

### II.2.1. Voltametrik Yöntemler

“Volt” kelimesi elektriksel potansiyel fark (gerilim); “metri” kelimesi de ölçüm anlamına gelmektedir, voltametri kelimesi de bu iki kelimenin birleşmesinden oluşmuştur. Bu yöntemde akım-voltaj-derişim ilişkileri incelenir. Voltametri kısaca voltaj uygulanarak akım ölçülmesinden oluşan elektrokimyasal bir yöntem olarak tanımlanabilir. Bu yöntemde; elektrotların polarize olduğu şartlarda, üzerine pozitif ya da negatif yönde sürekli artan bir gerilim uygulanır. Uygulanan her bir gerilime karşılık gelen akımın değişimi ölçülür. Bu aralıkta  $I = f(E)$  eğrileri çizilerek akım, potansiyel ve derişim arasındaki ilişki incelenir. Bu ilişkileri gösteren akım–potansiyel eğrilerine de voltamogram denir [63].

Voltametrik ölçüm yapmak için kullanılan analiz hücresi üç elektrodun destek elektrolit denilen ve elektrot tepkimelerine girmeyen elektrolitin aşırısını içeren bir çözeltiye daldırılması ile oluşturulur. Söz konusu ölçümler sırasında analit miktarı çok az harcanır. Bu elektrotlardan biri; civa, platin, altın, paladyum, karbon elektrot gibi elektrotlardan oluşan ve çoğu uygulamalarda yüzey alanı birkaç milimetre kare olan indikatör (çalışma) elektrodur. Bu elektrodun yüzey alanının bu denli küçük olmasının sebebi polarize olmasını sağlamaktır. İkinci elektrot olarak, potansiyeli deney süresince akımdan bağımsız olan, küçük akımlarda polarlanmayan ve genellikle Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrot (DKE) olan referans (karşılaştırma) elektrottur. Elektrot sistemindeki üçüncü elektrot ise üzerinden akım geçtiği için soy metal olan ve genellikle helezon şeklinde sarılmış Pt telin kullanıldığı, yardımcı (karşıt) elektrottur. Söz konusu elektrodun yüzey alanı indikatör elektroda göre oldukça fazla olmalıdır.

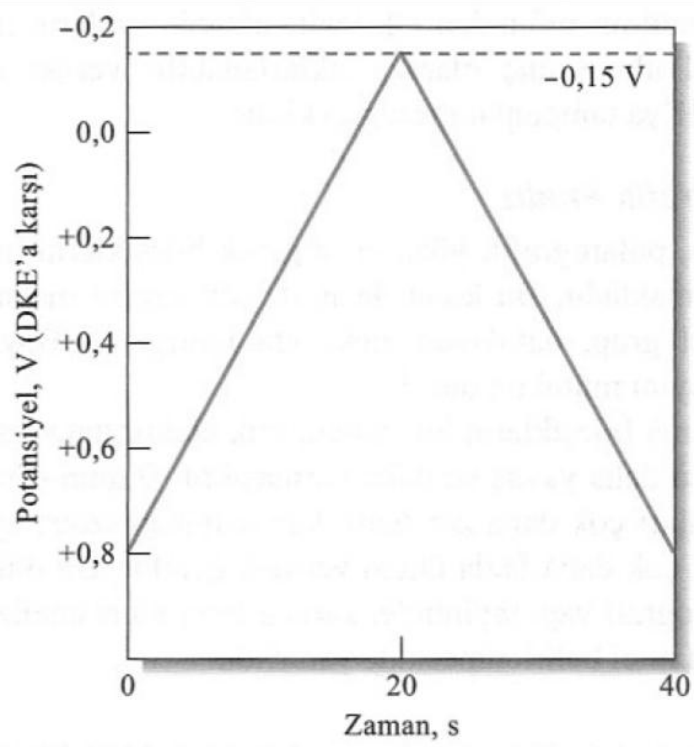
Bu teknikte indikatör elektrot üzerinde incelenen maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi gerçekleşir. İndirgenme reaksiyonundan dolayı oluşan akıma *katodik akım*, yükseltgenme reaksiyonundan dolayı oluşan akıma ise *anodik akım* denir [64,65].



**Şekil II. 19.** Üçlü elektrot sistemi ve voltametrik hücre

### **II.2.2. Dönüşümlü Voltametri(CV)**

Dönüşümlü voltametri (Cyclic Voltammetry – CV) stabil bir çözelti içerisinde batırılmış çalışma elektrodun potansiyelini zamanla doğrusal olarak değiştirmek suretiyle, bu elektrottan geçen akımın ölçülmesi esasına dayanır. Potansiyelin zaman ile değişmesi *tarama hızı* olarak ifade edilir. Çalışma elektrodunun potansiyeli referans elektrod ile kontrol edilir. Uygulanan potansiyel başlangıç değerinden ( $E_0$ ) dönüş potansiyeline ( $E_1$ ) kadar doğrusal olarak artırılır; bu potansiyele gelindiğinde taramanın yönü değiştirilir ve ters yöndeki tarama genellikle  $E_b$  değerine eşit olan  $E_2$  değerine kadar sürdürülür.

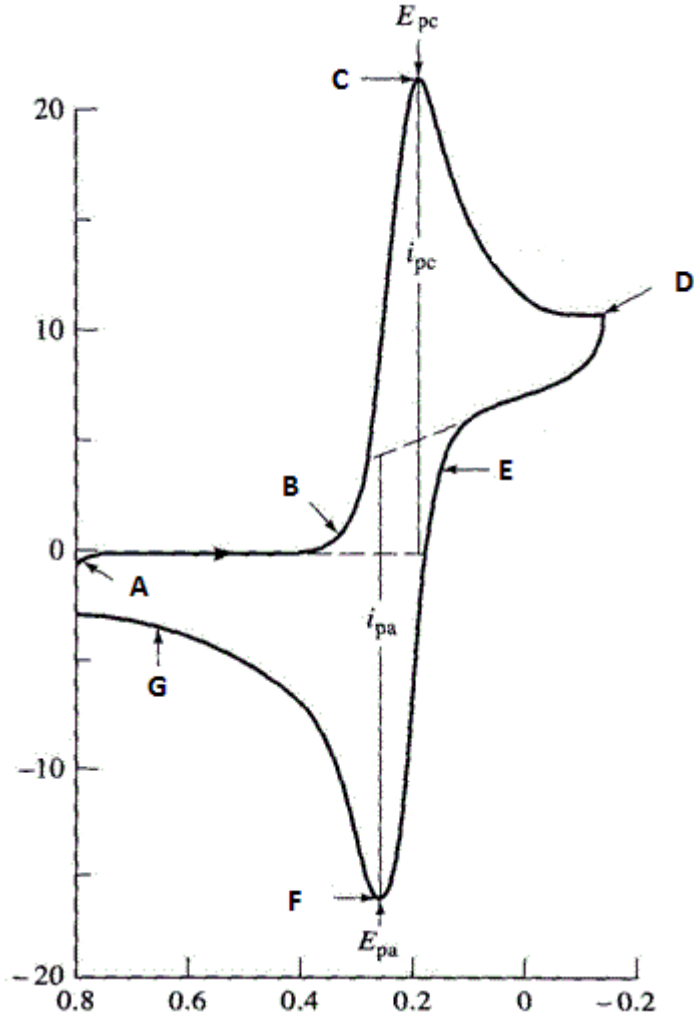


**Şekil II. 20.** Dönüşümlü Voltamtride potansiyel-zaman grafiği

Dönüşümlü voltamtride potansiyel taraması süresince çalışma elektrodundan geçen akımın kaydedilmesiyle elde edilen grafiğe *dönüşümlü voltamogram* denir. Söz konusu grafikler sayesinde ölçüm yapılan madde ile ilgili

- Anodik pik akımı ( $\dot{I}_{pa}$ )
- Katodik pik akımı ( $\dot{I}_{pc}$ )
- Anodik pik potansiyeli ( $E_{pa}$ )
- Katodik pik potansiyeli ( $E_{pc}$ )

gibi önemli parametreler hakkında bilgi sahibi olunur[66].

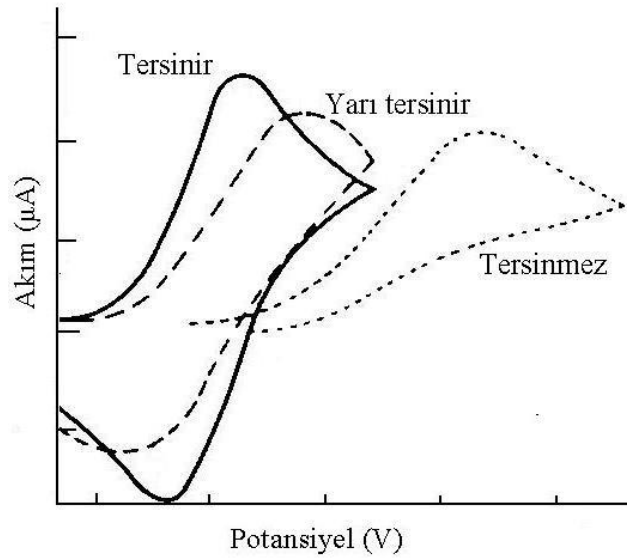


Şekil II. 21. Tipik bir dönüşümlü voltamogram

Şekil II. 7'deki Y ( potansiyel) eksenini Şekil II. 8 'deki X eksenine denk gelmektedir. Voltamogramda görüldüğü üzere 0.8V olarak alınan  $E^0$  değerinde herhangi bir akım geçmemektedir. Potansiyel negatif yönde uygulanmaya devam edilirken analizi yapılan madde iyonlarının indirgenmesinin sağlandığı B noktasında katodik akım geçmeye başlar. Elektrottaki redüksiyon hızı ve doğru orantılı olan akımda da C noktasındaki  $E_{pc}$  ye kadar gitgide artma gözlemlenir. Ancak anodik pik akımına ulaşıldığında zamanla difüzyon tabakası kalınlaşacağından difüzyon hızı azalır ve akım da azalmaya başlar. D noktasında taramanın yönü değiştirilerek G noktasına kadar pozitif tarama yapılır. Pozitif yönde potansiyel uygulandıkça çalışma elektrodu oldukça kuvvetli oksidan haline gelmiş olur ve elektrot civarında toplanmış iyonlar

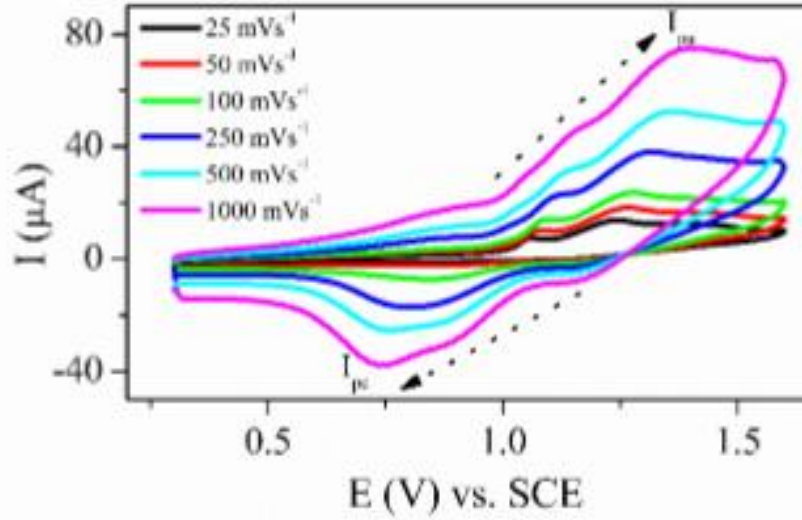
yükseltgenmeye başlar, böylece anodik akım oluşur. Tam bir döngü  $E_0$  değerine ulaşıldığında tamamlanmış olur[67-69].

Teoriye göre anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark transfer edilen elektron başına 59.2mV ise o sistemin elektrokimyasal olarak reversibildir (tersinir) denir. Reversibil sistemlerde anodik/katodik yönlerde bir potansiyel tarama yapıldığında meydana gelen yükseltgenme/indirgenme olayları, aksi yönde yapılan potansiyel taramada da ters redoks tepkimesi şeklinde gerçekleşmektedir ve aynı zamanda anodik pik akımı ( $\dot{I}_{p_a}$ ) ile katodik pik akımı ( $\dot{I}_{p_k}$ ) şiddetleri birbirine eşit olmaktadır. Söz konusu potansiyel farkın 59.2mV'dan biraz daha büyük olduğu yarı reversibil sistemlerde; anodik ve katodik pikler birbirinden daha uzak potansiyellerde ve daha yayvan olarak gözlenir. Tersinir olmayan (irreversibil) sistemler ise anodik ve katodik pikler birbirinden birbirinden çok fazla uzaklaşmıştır ve hiç bir bölümleri birbiriyle karşı karşıya gelmez (yani simetrisini tamamen kaybetmiştir) ya da geri pik gözlenmez ve tamamen kaybolur[70-71].



**Şekil II. 9.** Tersinir, tersinmez ve yarı tersinir sistemlerin CV voltamogramları

Tersinirliğe yakın sistemlerde tarama hızı arttıkça pik potansiyellerinde kaymalar gözlenebilir (Şekil II. 10). Bu yüzden elektrot reaksiyonunun kinetiğini incelemek için uygun potansiyel ve tarama hızlarında çalışılmalıdır.



**Şekil II. 10.** Farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlara bir örnek

CV de tersinir reaksiyonlar için pik akımı, Randles-Sevcik eşitliği ile verilir:

$$(25^{\circ}\text{C de}) I_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} C_o D^{1/2} \nu^{1/2}$$

Tersinmez reaksiyonlar için ise pik akımı aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır:

$$I_p = (2.99 \times 10^5) n(\alpha_c n_a)^{1/2} C_o^{\infty} D_o^{1/2} \nu^{1/2}$$

Bu eşitlikteki terimlerin anlamları aşağıdaki gibidir;

$I_p$ : Pik akımı, amper

$D_o$ : O türünün difüzyon katsayısı,  $\text{cm}^2 / \text{s}$

$\nu$ : Tarama hızı,  $\text{V} / \text{s}$

$C_o$ : O türünün ana çözelti konsantrasyonu,  $\text{mol} / \text{cm}^3$

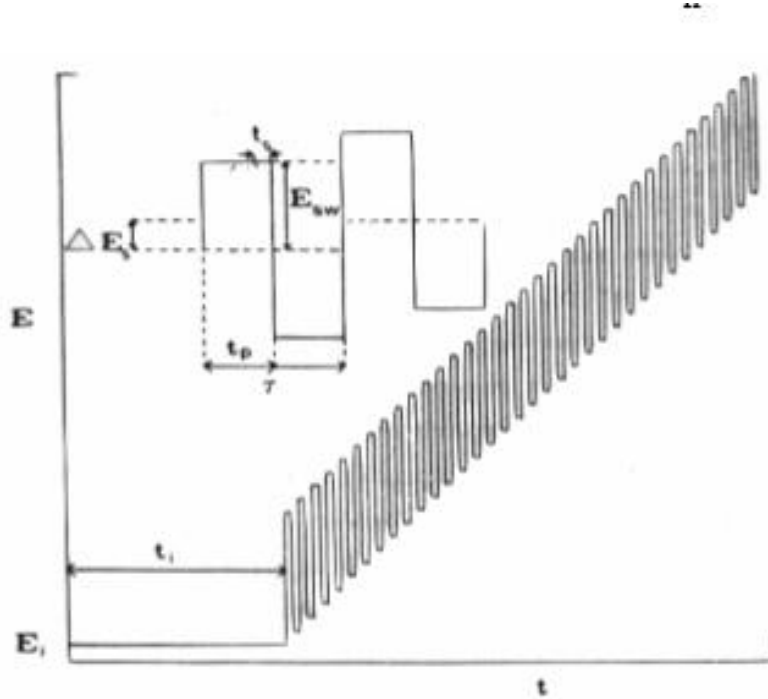
$n$ : transfer edilen elektron sayısı

$n_a$ : hız belirleyen basamakta aktarılan elektron

$\alpha_c$ : elektron transfer katsayısıdır.

### II.2.3. Kare Dalga Voltametri (SWV)

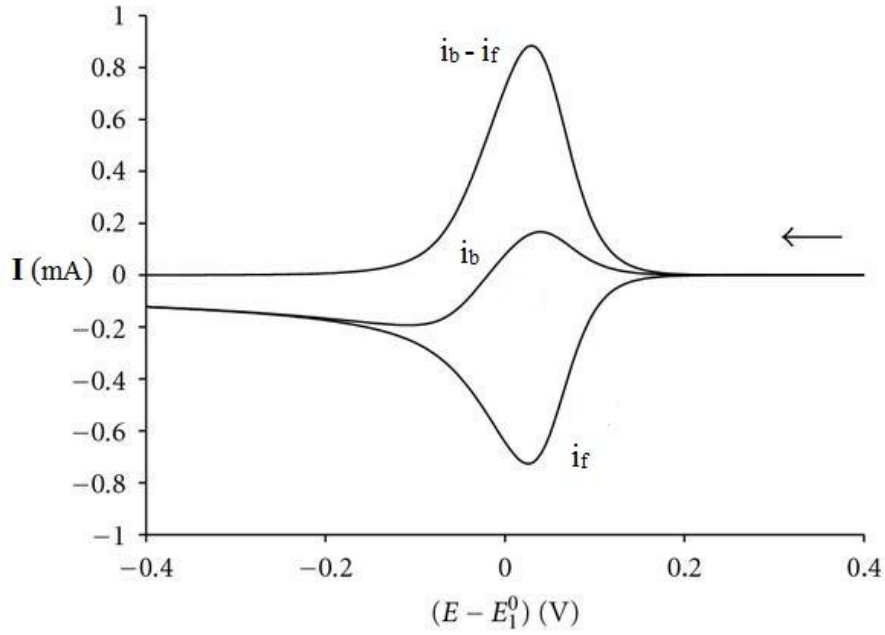
Kare dalga voltametrisinde sabit elektrotlardan potansiyel-zaman dalga şekli simetrik kare dalgalar oluşur. Birbirini takip eden kare dalgalar arasındaki yükseklik farkına basamaklı *adım yüksekliği* ( $\Delta E_s$ ) denir. Bir kare dalga tamamlanma süresi *periyod* ( $\tau$ ) ile ifade edilir.



Şekil II. 11. SWV için potansiyel-zaman dalga şekli ve akım ölçümü

Kare dalga genliği ( $E_{sw}$ ), herbir dalga için alt ve üst noktaları arasındaki farkın yarısına eşittir. Puls genişliği ( $t_p$ ),  $\tau/2$ 'ye eşittir. Kare dalga periyodu  $\tau$  ile uyarı sinyalin frekansı arasında  $f = \tau^{-1}$  bağıntısı vardır ve genellikle frekans ( $f$ ) kullanılır.

Kare dalga voltametrisinde akım ölçümleri ileri ve geri pulsların sonuna doğru  $t_s$  kadar bir zaman aralığında yapılır. İleri puls için ölçülen akım  $i_b$ , geri puls için ölçülen akım  $i_f$  olmak üzere her bir kare dalga için net akımı  $\Delta_i = i_b - i_f$ 'ye eşittir ve ileri fark akımı olarak adlandırılır. Bu akımlar uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirildiğinde SWV voltamogramı elde edilmiş olur [72].

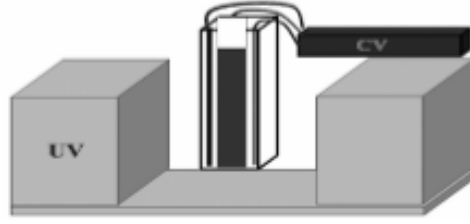


**Şekil II. 22.**İleri ve geri yöndeki akımlar ve SWV voltamogramı

Kare dalga voltametrisinde  $\Delta_i$  farkı konsantrasyonla doğru orantılı olduğu için kantitatif tayinlerde kullanılabilir. Ölçüm gayet hızlıdır, dolayısıyla birkaç voltametik taramanın sinyal ortalaması alınarak analizin kesinliği doğrulanmaktadır. Bu yüzden SWV kullanımında son yıllarda oldukça büyük bir artış görülmektedir. Bu ölçümü yapabilen cihazların yaygınlaşması, teorinin çok iyi geliştirilmesi ve reaksiyonun gerçekleştiği elektrot yüzeyinde oldukça hassas ve hızlı ölçümlerin yapılabilmesi söz konusu yöntemin tercih sebepleri olarak söylenebilir[73].

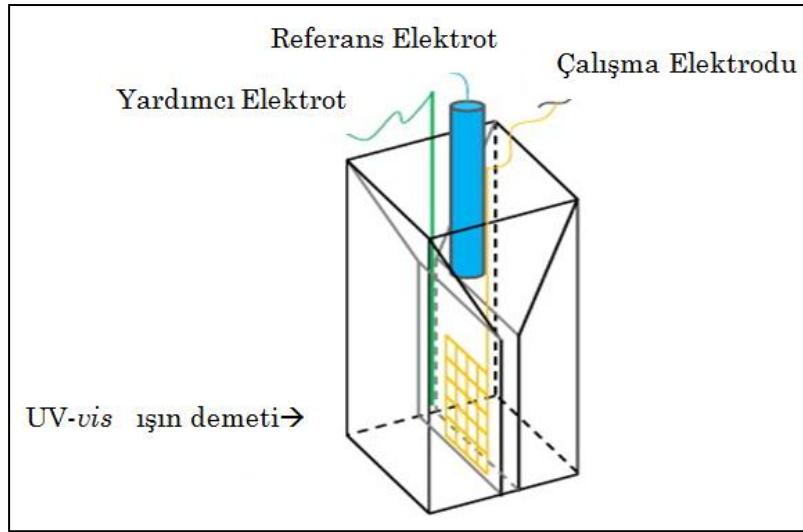
#### **II.2.4. Spektroelektrokimya**

Spektroelektrokimya, aynı anda elektrokimyasal ve spektroskopik metodların uygulanması sonucu ortaya çıkan bir yöntemdir ve eş zamanlı (*in situ*) spektroelektrokimya şeklinde ifade edilir . Bu teknik, incelenen bileşikler hakkında hem elektrokimyasal hem de optik özellikler açısından oldukça önemli sonuçlar verir.



**Şekil II. 23.** Spektroelektrokimya çalışma düzeneği

Spektroelektrokimyasal analiz yöntemi voltametrik bilgileri daha iyi yorumlayabilmemizi sağlar. Analizi yapılacak olan numunenin bulunduğu çözeltiye potansiyel uygulanmaya başlandığı andan itibaren redoks olayları da başlamış olur ve oluşan ürünlerden kaynaklanan spektrum değişiklikleri gözlemlenebilir.

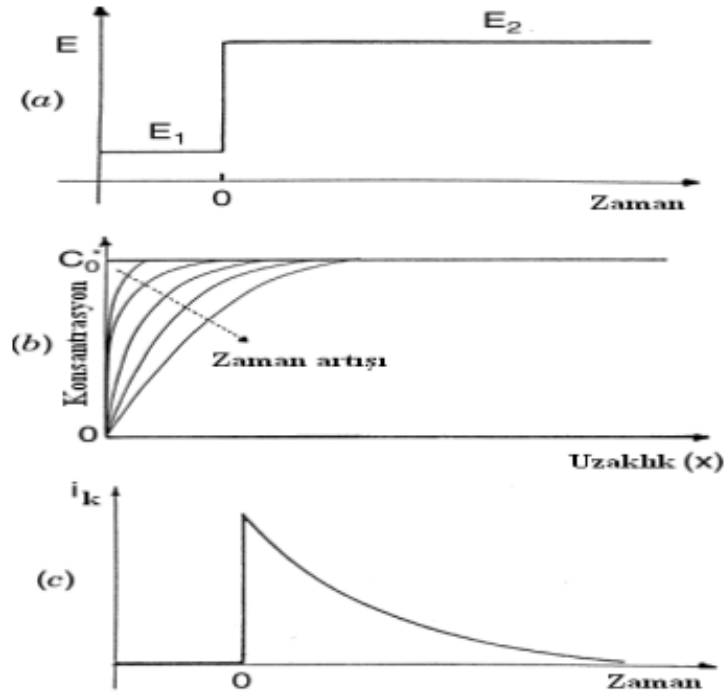


**Şekil II. 24.** Spektroelektrokimyal ölçümlerde kullanılan çalışma hücresi

Spektroelektrokimyasal ölçümlerde Şekil II. 14'de görüldüğü üzere quartz bir çalışma hücresi kullanılır. Çalışma elektrodu olarak genellikle Pt perde elektrot kullanılırken; referans ve yardımcı elektrot olarak sırasıyla Ag/AgCl ve platin tel tercih edilmektedir. Işık kaynağından gönderilen UV-vis ışın demeti perde elektrot üzerinden geçirilmek suretiyle dedektöre ulaşarak gerekli ölçümler yapılır[74-75].

## II.2.5. Kronoamperometri (CA)

Kronoamperometri, konveksiyon ve migrasyon akımlarının sınırlandırılmış olduğu bir elektrolitte; yani durgun bir ortamdaki çalışma elektrodunun potansiyelinin aniden değiştirilmesi sonucu oluşan akım-zaman ilişkisi incelenmesi yöntemidir. Bu teknikte analizi yapılacak O (yükseltgen) türünün bulunduğu çözeltiye daldırılmış olan çalışma elektroduna, faradayik bir reaksiyon olmasına yetmeyecek bir  $E_1$  potansiyeli uygulanır. Ardından potansiyel aniden, elektron aktarımının oldukça hızlı olduğu  $O + ne^- \rightleftharpoons R$  redoks reaksiyonunun gerçekleşeceği bir  $E_2$  potansiyeline değiştirilir. Bu potansiyel değerleri dönüşümlü voltamogramdaki pik potansiyeline göre verilir [76].



**Şekil II. 15.** Kronoamperometrik çalışmalarda: a. Potansiyel-zaman dalga biçimi, b. Konsantrasyon profilinin zamanla değişimi, c. Akımın zaman ile değişimi

Potansiyel  $E_2$  de bir müddet sabit tutulur, bu potansiyelde oluşan akım Cottrell eşitliği verilir:

$$i(t) = \frac{nFACD^{1/2}}{\rho^{1/2}t^{1/2}} = kt^{-1/2}$$

Bu denklemde,

I: akım, F: Faraday sabiti,

D: difüzyon katsayısı,

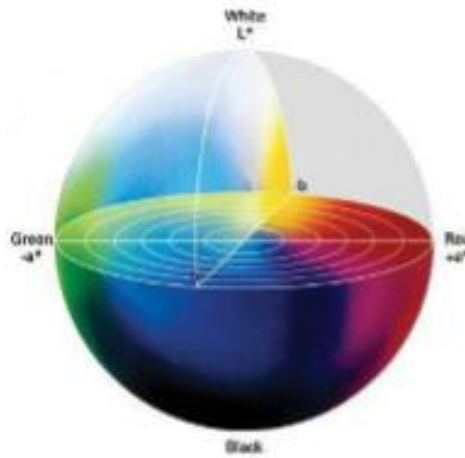
C: O türünün derişimi

t: zamandır.

Cottrell eşitliğine göre akım  $t^{-1/2}$  ile doğru orantılıdır. Dolayısıyla  $i-t^{-1/2}$  grafiği çizildiğinde bir doğru elde edilir, bu doğrunun eğiminden de incelenen maddenin difüzyon katsayısı ve çalışma elektrodunun gerçek alanı hesaplanabilir. Eğer elektrodun yüzeyinde gerçekleşen reaksiyon difüzyon kontrollü değil ise, elektrot yavaş yüklenmiştir veya kimyasal reaksiyonlar eşlik etmiştir denilebilir; bu sebeple de  $I.t^{1/2}$ , çarpımı sabit K değerinden sapar[77].

## II.2.6. Kolorimetri

Elektrokromik bileşiklerin renkleri kolorimetri yöntemi ile tespit edilebilir. Bu yöntemde ortaya çıkan renk bilgisayar ortamında sayısal olarak değerlendirilir; sonra incelenen bileşiğin veyahut cihazdaki rengin değişimi grafiksel olarak gösterilir.



Şekil II. 25. CIELAB renk uzayı

Söz konusu teknikte; renkler matematiksel olarak ifade edilmektedir. Bu nedenle CIE sisteminin (The Commission Internationale de l'Éclairage) terimlerinden faydalanılmaktadır. Bu terimler;

L: Parlaklık,

a: Renk tonu

b: Doygunluk

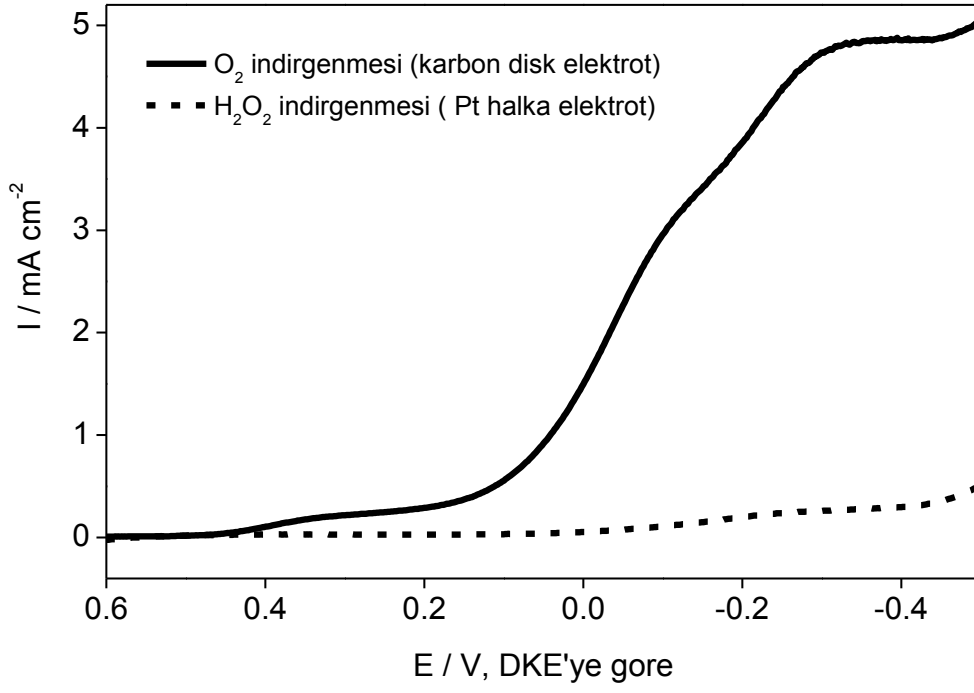
Y: Parlaklık koordinatı,

xy: Renk tonu ve doyumluk koordinatıdır [78-79].

### **II.2.7. Dinamik Elektrot Voltametri**

Dinamik Elektrot Voltametri yönteminde iki çeşit elektrot kullanılır. Bunlardan birincisi dönen disk (rotating disk electrode-RDE); ikincisi ise halka-disk elektrot (rotating ring-disk electrode, RRDE). Söz konusu elektrotlar, platin ve camsi karbondan yapılar; bir motor sistemi ile dönme hızları kontrol edilir. Dönen disk elektrotlar, maddeyi konvektif difüzyonla taşıyarak, sağladığı akım yoğunluğundan dolayı ölçümlerde durgun elektrotlara göre gösterdiği duyarlılık daha yüksektir. Halka-disk elektrotlar belli bir uzaklıkta halka şeklinde ikinci bir elektrot içerirler, ayrıca ortadaki diskten elektriksel olarak yalıtılmışlardır. Genellikle, disk elektrotta doğrusal tarama voltametri uygulanırken, halka elektrodun potansiyeli oluşan ara ürün veya ürünün indirgenebileceği veya yükseltgenebileceği bir değerde sabit tutulmaktadır[80].

Yakıt pillerinde kullanılan elektrokatalizörlerden biri olan oksijen indirgenme reaksiyonu (OİR) katalizörlerinin katoda zarar vermesinden dolayı eser miktarda hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) oluşması istenmektedir. RRDE voltametri yöntemiyle  $H_2O_2$  oluşma eğilimi tespit edilebilir. Bunun için camsi karbon disk ince bir tabaka şeklinde elektrokatalizör ile kaplanır ve OİR'yi gerçekleştirecek şekilde polarize edilir. Elektrodun döndürülmesiyle oluşan ara ürün platin halka elektroda ulaşacağı için, bu elektrodun potansiyeli de oluşabilecek hidrojen peroksidi tespit edebilecek bir değerde sabit tutulur, böylece oluşan hidrojen peroksit yüzdesi belirlenebilir [81].



**Şekil II. 26.** RRDE Voltametri Tekniğiyle OİR İçin Kaydedilmiş Bir Polarizasyon Eğrisi

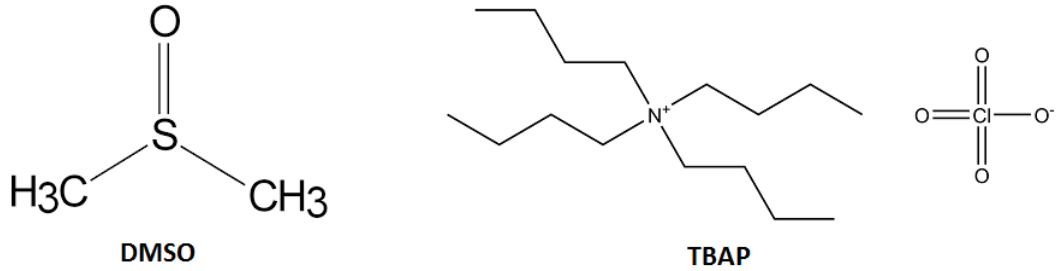
## BÖLÜM III

### III.1. DENEYSEL BÖLÜM

#### III.1.1. Materyal

##### III.1.1.1. Kullanılan Reaktifler ve Kimyasal Maddeler

Elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal çalışmalar için taşıyıcı elektrolit olarak elektrokimyasal saflıkta Fluka marka tetrabutylamonyumperklorat (TBAP), çözücü olarak extra saflıkta Fluka ve/veya Merck marka dimetilsülfoksit (DMSO); elektrokatalitik çalışmalarda ise 5% Nafion (Nf) çözeltisi, aktif karbon Vulcan XC-72 (VC) ve aktif karbon ile karışım halindeki ticari Pt katalizörü kullanılmıştır.

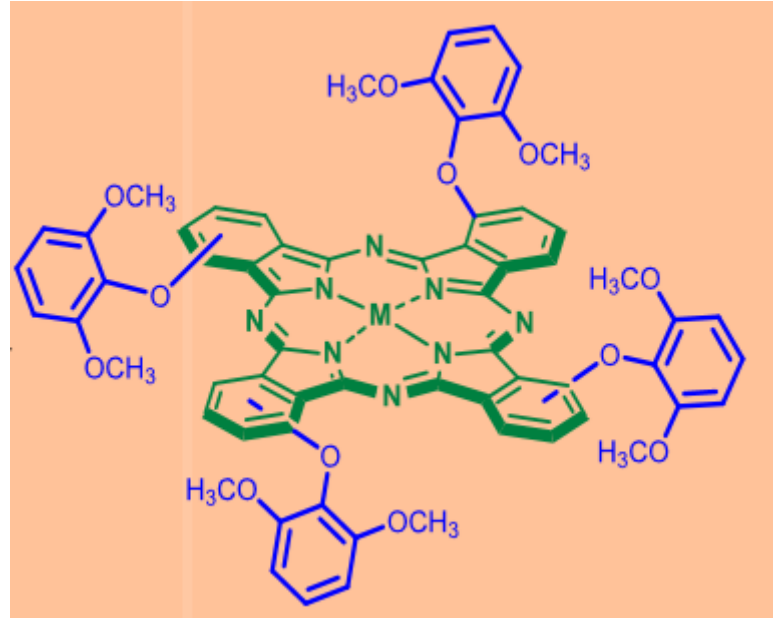


Şekil III. 3. DMSO ve TBAP molekül formülleri

Çalışmada kullanılan bütün cam malzemelerin temizliğinde kromik asit ve üç kez destile edilmiş su kullanılmıştır. Elektrokatalitik çalışmalarda elektrolit çözelti ortamını hazırlamak için de yine üç kez destile edilmiş su ve extra saflıkta Merck marka H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılmıştır.

Çalışmada kullanılan ftalosiyanın bileşikleri Doç.Dr. Zafer ODABAŞ ve Yrd.Doç.Dr. Mehmet PİŞKİN tarafından sentezlenmiş ve spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir.

Bu tez çalışmasında alfa konumlu 2,6-dimetoksi mononükleer metal ftalosiyanın bileşikleri incelenmiş olup moleküler yapıları Şekil.III.2’de gösterilmiştir.



1, 2, 3, 4

M: Co, Fe, Mn, Ni

Şekil III. 4. Çalışmada kullanılan maddeler

### **III.1.1.2 Kullanılan Elektrotlar ve Malzemeler**

Elektrokimyasal ölçümlerde çalışma elektrodu olarak platin disk elektrot, yardımcı elektrot olarak spiral platin tel ve referans elektrot olarak da doymuş kalomel elektrot kullanılmıştır.

Spektroelektrokimyasal ölçümler çalışma elektrotu olarak platin perde elektrot, yardımcı elektrot olarak platin tel ve referans elektrotu olarak da doymuş kalomel elektrot ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca üç farklı elektrotu birbirine değmeden koordine edebilecek şekilde üç boyunlu kuvars küvet kullanılmıştır.

Katalitik ölçümler ise; dönen karbon disk elektrot (rotating disk electrode-RDE) ve dönen halka-disk elektrot (rotating ring-disk electrode-RRDE) kullanılarak yapılmış olup, bu elektrotlar ftalosiyanın kompleksleriyle ve destek maddeleriyle (Nf ve VC) modifiye edilmiştir. Ayrıca tüm ölçümlerde ortamdaki oksijeni mümkün mertebe uzaklaştırmak adına N<sub>2</sub> gazı ve gaz geçirme aparatı kullanılmıştır.

### **III.1.2 Kullanılan Cihazlar ve Yöntem**

#### **III.1.2.1 Cihazlar ve Düzenekler**

Elektrokimyasal, spektroelektrokimyasal, elektrokolorimetrik ve elektrokatalitik ölçümler M.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde mevcut olan Gamry Reference 600 model Potansiyostat ve Bipotansiyostat kullanılarak gerçekleştirilmiştir.. Dinamik RDE ve RRDE voltametri tekniklerinin uygulanması sırasında Pine marka MSRCE model elektrot kullanılmıştır. Ayrıca ölçüm için gereken katalizörler hazırlanırken homojenleştirmeyi sağlamak amaçlı Bandelin Marka ultrasonik banyo kullanılmıştır

#### **III.1.2.2 Deneysel Yöntem**

Ftalosiyanın komplekslerinin uygun çözücü ortamlarındaki redoks özelliklerinin aydınlatılmasında; dönüşümlü voltametri, kare dalga voltametrisi, kronoamperometri ile eş zamanlı UV-Vis spektroelektrokimya gibi elektroanalitik teknikler uygulanmıştır. Elde edilen voltamogramlar kaydedilmiş ve söz konusu komplekslere ait pik potansiyelleri ( $E_p$ ), yarı pik potansiyelleri ( $E_{1/2}$ ), pik potansiyel ayrımları ( $\Delta E_p$ ), pik

akımları ( $\dot{I}_c$  ve  $\dot{I}_a$ ), pik akımları oranı ( $\dot{I}_a/\dot{I}_c$ ) gibi elektrokimyasal veriler tayin edilmiştir. Kronoamperometri ile eş zamanlı UV-Vis spektroeletrokimya ölçüleriyle redoks olaylarının oluşumu sırasındaki spektral değişimler ve bu ürünlere ait UV-Vis spektrumlar kaydedilerek yorumlanmıştır.

Bu uygulamalarla ftalosiyanın bileşiklerine ait elektrokimyasal reaksiyonların reversibilliği, bu reaksiyonlara kimyasal reaksiyonların eşlik edip etmediği, agregasyon ve benzeri olayların var olup olmadığı, agregasyon var ise mevcut elektrokimyasal reaksiyonları etkileyip etkilemediği, elektron transferinin ligand üzerinde mi yoksa merkez metal üzerinde mi gerçekleştiği ve bileşiklerin elektrokolorimetri destekli incelenmesiyle elektrokromik özellikleri araştırılmıştır.

Oksijen indirgenmesine karşı elektrokatalitik aktivitenin belirleneceği deneysel çalışmalarda ise RDE voltametri ve RRDE voltametri teknikleri kullanılmış; etkin madde olarak merkezde değişik metal iyonları içeren ftalosiyanın kompleksleri kullanılmak üzere camsı karbon çalışma elektrodu modifiye edilmiştir. Elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal ölçümler sonucunda elde edilen veriler ile elektrokatalitik ölçümlerden elde edilen sonuçlar birlikte değerlendirilerek bunlar arasında ilişki kurulmaya çalışılmıştır.

### **III.1. 3 Elektrokimyasal, Spektroeletrokimyasal ve Elektrokatalitik Ölçümler**

Çalışmada yapılan tüm ölçümler üçlü elektrot sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Söz konusu elektrotlardan sadece çalışma elektrotları farklı türde olup yardımcı elektrot olarak spiral platin tel ve referans elektrot olarak da doymuş kalomel elektrot (DKE) kullanılmıştır. Referans elektrot; iç çözeltisinden gelebilecek su moleküllerinin ölçümleri etkilemesini engellemekadına çift kademeli köprü içine yerleştirilerek analit çözeltisine daldırılmıştır. Ayrıca ölçümler yapılmadan önce elektrotların birbirine temas etmemesine ve oksijenin uzaklaştırılması için analit çözeltiden en az 15-20 dakika saf azot gazı geçirilmesine dikkat edilmiştir.

Analit çözeltisi olarak hazırlanan DMSO/TBAP çözeltisinin konsantrasyonu Dönüşümlü Voltametri ölçümleri için  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ , kronoamperometri ile eş zamanlı UV-Vis spektroeletrokimyasal ölçümleri için  $0.25 \text{ mol.dm}^{-3}$  olacak şekilde hazırlanmış,

çözeltilinin safsızlık içerip içermediğini kontrol etmek adına öncelikle ftalosiyanın olmadan DMSO/TBAP çözeltilisinden ölçüm (boş ölçüm) alınmıştır.

Deneysel çalışmalarda kullanılacak ftalosiyanın bileşiklerinin ilk olarak elektrokimyasal özelliklerini tespit etmek için Dönüşümlü Voltametri (CV) yönteminde +1.10 ile -1.85 V; Kare Dalga Voltametri (SWV) yönteminde ise +1.20 ile -1.95 V potansiyel aralıklarında DMSO/TBAP ortamında ölçüm yapıldı. Ölçümlerde çalışma elektrotu olarak yüzey alanı 0.10 cm<sup>2</sup> olan platin disk elektrot kullanıldı. Elde edilen voltamogramlar gerekli düzenlemeler yapılarak yorumlanmak üzere kaydedildi.

Spektroelektrokimyasal ölçümler kuartz küvetten yapılmış ince tabaka spektroelektrokimyasal hücrede gerçekleştirildi. Bu sistemde çalışma elektrodu olarak ışığı geçiren perde şeklindeki Pt levha kullanılmıştır. Elektrokimyasal ölçümler sonucunda incelenen voltamogramlar doğrultusunda belirlenen pozitif ve negatif potansiyel yönlerinde belli sürelerde sabit potansiyeller uygulanarak spektral değişimler kaydedilmiştir. Spektrumlar belli zaman aralıklarında ve gösterdikleri değişimlere göre seçilerek yorumlanmak üzere grafikler haline getirilmiştir.

Elektrokatalitik ölçümler ise oksijen indirgenmesinde gerçekleştirilmiştir. Destek maddeleri olarak Vulcan XC-72 (VC), % 5'lik Nf çözeltilisi ve etil alkol kullanılmış olup ftalosiyanın bileşiklerinden katalizör hazırlanmıştır. Bu katalizör karışımı ultrasonik banyoda 30 dakika bekletildikten sonra sonra bir mikro pipet yardımıyla RDE ve RRDE elektrotlar üzerine uygun miktarda yerleştirilmiştir. Akabinde kısa süreli hava akımı ile elektrot üzerindeki çözücü uçurulmuş ve yüzeye yapışması sağlanmıştır. Karşılaştırma amacıyla karbon destekli platin katalizörü ile modifiye edilmiş elektrotlar ve hem ftalosiyanın bileşiği hem de karbon destekli platin katalizörü içeren ikili katalizörler ile modifiye edilmiş elektrotlar da hazırlanmıştır. Bu ölçümlerde elektrolit olarak 0.5M sulu sülfürik asit çözeltisi kullanılmıştır. Ayrıca, ftalosiyanın bileşiği ile hazırlanmış karbon destekli platin karıştırılarak ikili katalizörler de hazırlanmış ve katalitik aktiflikleri incelenmiştir.

RDE ve RRDE voltametri ölçümleri 25 °C sıcaklıkta ve 0.005 Vs<sup>-1</sup> potansiyel tarama hızında oksijen gazı ile doyurulmuş 0.5M sülfürik asit sulu çözeltilisinde modifiye GCE (5 mm çapında) ile 2500 devir/dakika dönüş hızında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca değişik elektrot dönüş hızlarıyla da (100-2500 devir/dakika) ölçümler alınmıştır.

RDE ve RRDE elektrotlarına ait ölçülen akım yoğunlukları baz alınarak incelenen bileşiklerde aktarılan toplam elektron sayısı ve deney sonucunda oluşan hidrojen peroksit veya su yüzdesi tespit edilmiştir.

## BÖLÜM IV

### SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Söz konusu tez çalışmasında alfa konumlu 2,6-dimetoksi mononükleer metal ftalosiyanın bileşiklerinin elektrokimyasal özelliklerini tespit etmek için DMSO-TBAP çözelti ortamında Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Kare Dalga Voltametri (SWV) yöntemi kullanıldı. Bu bileşiklerin elektrokimyasal karakterizasyonuna ait sonuçlar **Tablo IV.1.**'de verilmiştir. Ftalosiyanın bileşikleri, peşpeşe bir elektronlu indirgenme ve bir elektronlu yükseltgenme ile anyon ve katyon radikallerini oluştururlar. Bu redoks olayları halka ve/veya metal merkezinde olabilir. Genellikle, redoks olaylarının belirlenmesinde sadece voltametri tekniği kullanılması yetersiz kalmaktadır. Dolayısıyla ftalosiyanın komplekslerinin uygun potansiyelde kare dalga voltametrisi ve in-situ spektroelektrokimyasal (UV-vis) ölçümler redoks olaylarının tayini için ilave bir destek sağlamak ve bu olaylar üzerinde olabilecek agregasyon (kümelenme) etkilerini anlamamızı sağlamaktadır.

Son olarak bu komplekslerin oksijen indirgenme reaksiyonundaki (OİR) elektrokatalitik aktiflikleri dönen disk elektrot (RDE) tekniği ile 2500 devir/dakika dönme hızında doğrusal tarama voltamogramları (LSV) kaydedilerek, destek maddesi olarak Nafyon (Nf) içeren aktif karbon (Vulcan XC-72 (VC)) ve Pc kompleksi ile modifiye edilmiş camsı karbon çalışma elektrotları (VC/Nf/Pc) ile 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sulu çözeltisinde test edildi. Katalizörlerin OİR'deki aktifliklerinin belirlenmesinde çözelti 30 dakika boyunca oksijen ile doyurulmuş, katalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyonu ile ilgili ölçümler ise azot gazı ile doyurulmuş çözeltide gerçekleştirildi. Potansiyel tarama hızı 5 mV/s olarak ayarlandı. Her bir katalizör için 0.100 mA/cm<sup>2</sup> değeri temel alınarak akımın artış göstermeye başladığı potansiyel (başlama potansiyeli, E<sub>o</sub>) ve limit difüzyon akım yoğunluğu (J<sub>L</sub>) katalitik aktifliği belirleyen parametreler olarak alınmıştır.

**Tablo IV.1.** Metal ftalosiyenin bileşiklerin TBAP/DMSO çözelti ortamında Pt disk elektrot üzerinde kaydedilmiş elektrokimyasal karakterizasyonuna ait veriler

| Kompleks                        | Halka Yükseltgenmeleri |                   | $M^{II}/M^{III}$ | $M^{III}/M^{II}$ | $M^{II}/M^I$ | Halka İndirgenmeleri |       | ${}^c\Delta E_{1/2}$ |
|---------------------------------|------------------------|-------------------|------------------|------------------|--------------|----------------------|-------|----------------------|
|                                 | ${}^aE_{1/2}$ (V)      | 0.86 <sup>e</sup> |                  |                  |              | 0.39                 | -0.40 |                      |
| <b>1</b><br>(CoPc) <sup>d</sup> | ${}^b\Delta E_p$ (V)   | 0.080             | 0.080            |                  |              | 0.120                | 0.240 |                      |
| <b>2</b><br>(FePc)              | ${}^aE_{1/2}$ (V)      | 0.58 <sup>e</sup> |                  | -0.58            |              | -0.89                | -1.38 | 1.18                 |
|                                 | ${}^b\Delta E_p$ (V)   | -                 |                  |                  |              | 0.120                | 0.10  |                      |
| <b>3</b><br>(MnPc)              | ${}^aE_{1/2}$ (V)      | 1.03 <sup>e</sup> | -                | -0.19            | -0.80        | -1.50                |       | 1.22                 |
|                                 | ${}^b\Delta E_p$ (V)   | 0.080             | 0.080            |                  |              | 0.120                | 0.240 |                      |
| <b>4</b><br>(NiPc)              | ${}^aE_{1/2}$ (V)      | 0.75              |                  |                  |              | -0.74                | -1.23 | -1.55                |
|                                 | ${}^b\Delta E_p$ (V)   | -                 |                  |                  |              | 0.12                 | 0.08  |                      |

<sup>a</sup> $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pk})/2$  [Potansiyeller DKE'ye karşı ve 0.100 Vs<sup>-1</sup> tarama hızında alınmıştır.]

<sup>b</sup> $\Delta E_p = E_{pa} + E_{pk}$  [Potansiyeller 0.100Vs<sup>-1</sup> tarama hızında alınmıştır.]

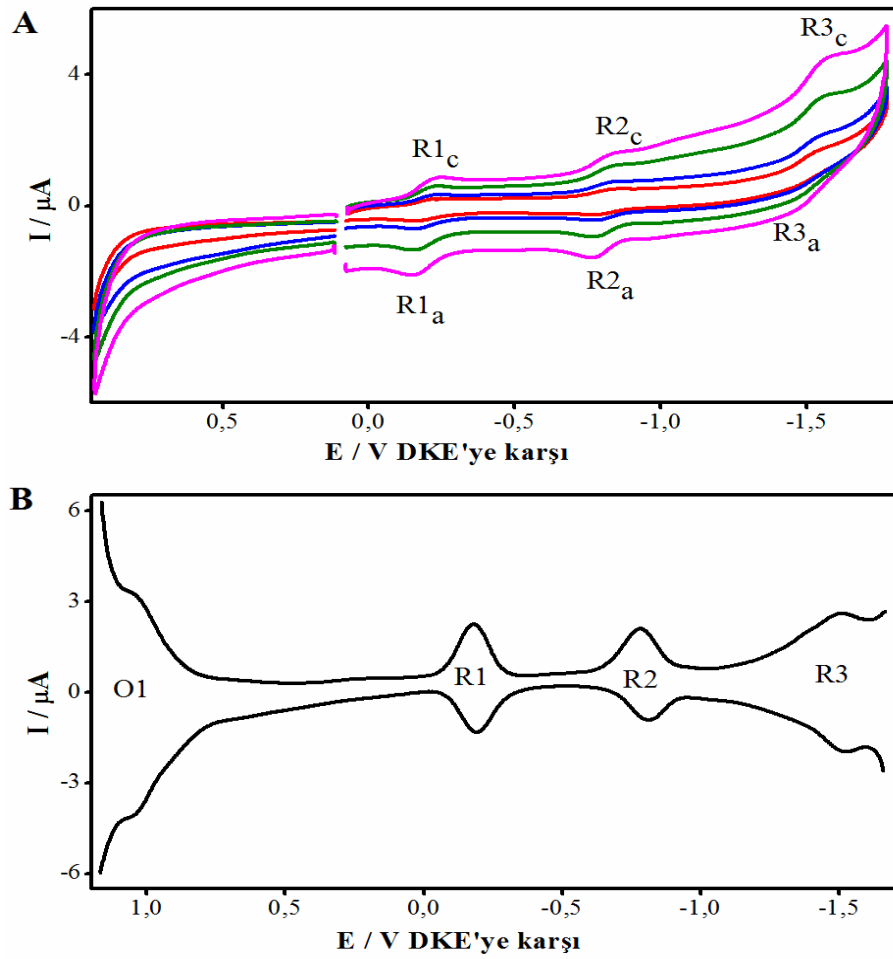
<sup>c</sup> $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}(\text{birinci oksidasyon}) - E_{1/2}(\text{birinci redüksiyon})$ . Bu değer, metalsiz ve redoksaktif olmayan metal merkez içeren metal ftalosiyenler için HOMO–LUMO farkına, redoksaktif metal merkez içeren metal ftalosiyenler için ise metalden liganda veya ligandan metale yük aktarım geçiş aralığına karşılık gelmektedir.

<sup>d</sup> CoPc kompleksinin redoks pikleri agregasyon olayı nedeniyle yarılmalara göstermiştir. Agregasyon olayı redoks olaylarını karmaşık hale getirmektedir. Bu bileşiğin redoks potansiyelleri kare dalga voltametri ile tespit edilmiştir.

<sup>e</sup> Kare dalga voltametri tekniği ile belirlenen olay

Ölçüm sonuçları incelendiğinde  $E_{1/2}$  değerleri ve voltametik sinyallerin şekil ve şiddetleri arasındaki farklılıklar görülmektedir. Bu durum merkez atomların farklı polarizasyon ve agregasyon etkilerine bağlı olabilmektedir.

**Şekil IV.1**de MnPc ye ait dönüşümlü voltamogram ve kare dalga voltamogramı verilmiştir. Bu kompleks üç adet bir elektronlu indirgenme ( R1'de  $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Pc}^{2-}] / [\text{Mn}^{\text{II}}\text{Pc}^{2-}]^{1-}$ , R2'de  $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Pc}^{2-}] / [\text{Mn}^{\text{I}}\text{Pc}^{2-}]^{1-}$  ve R3'de  $[\text{Mn}^{\text{I}}\text{Pc}^{2-}]^{1-} / [\text{Mn}^{\text{I}}\text{Pc}^{3-}]^{2-}$  redoks çifti) ve bir adet tek elektronlu yükseltgenme ( O1'de  $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Pc}^{2-}]^{1+} / [\text{Mn}^{\text{III}}\text{Pc}^{1-}]^{2+}$  redoks çifti) gerçekleştirmiştir. Yükseltgenme olayı CV de gözlenemeyip SWV de tespit edilebilmiştir. Bunun sebebi ise yüksek potansiyel aralığına ancak SWV ölçümlerinde daha net verilerle ulaşılabilir olmasıdır. Genellikle MnPc'leri için DMSO veya DMF ortamında 0 ile -0.80 V aralığında maksimum 2 veya 3 adet metal merkezinde ; -1.00 ile -1.60 V arasında ise 1 veya 2 adet halkada indirgenme gözlenebilmektedir [82].

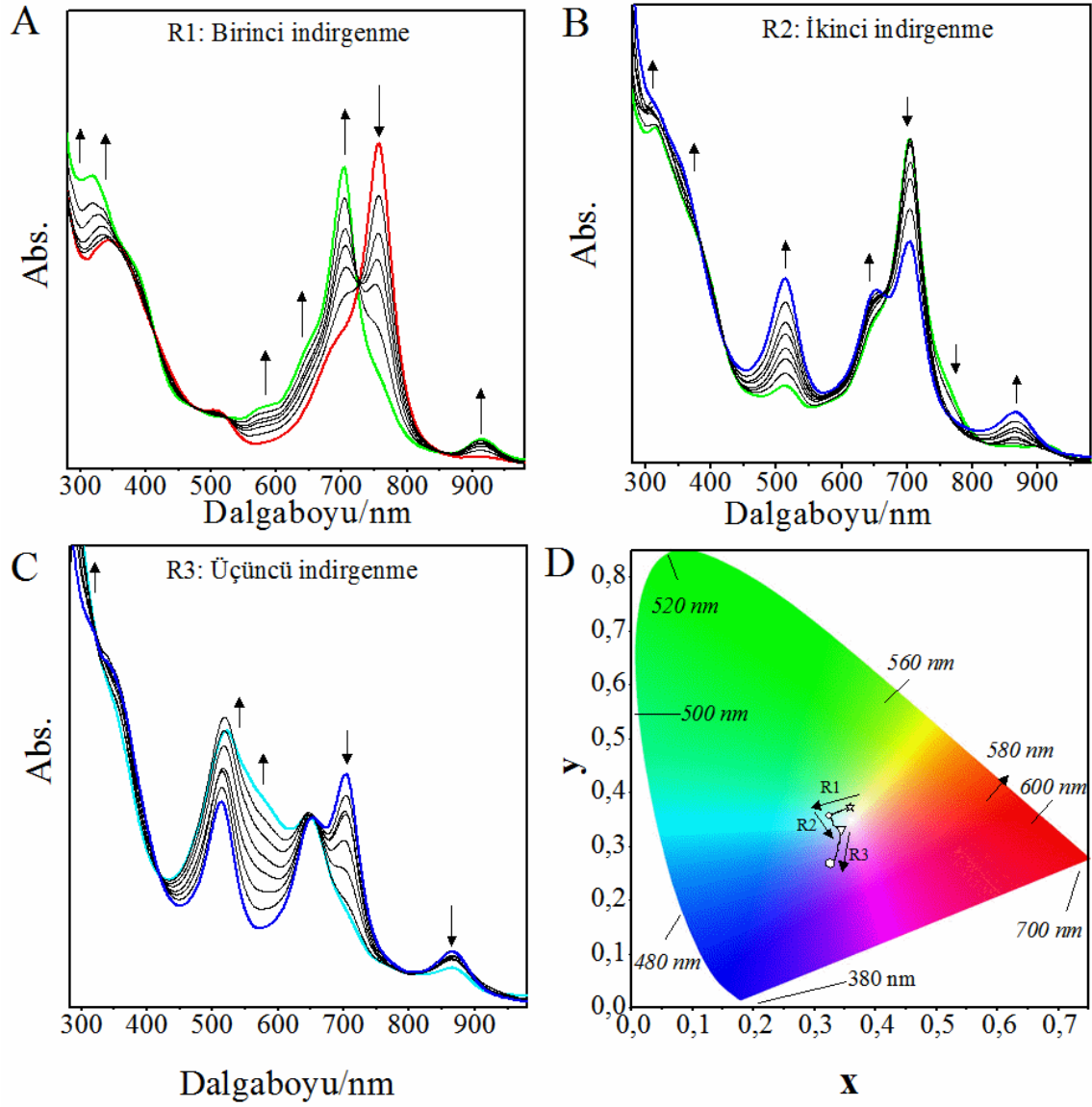


**Şekil IV. 7.**MnPc' nin DMSO/TBAP elektrolit ortamında

a) Farklı tarama hızlarında CV, b) 0.100 Vs<sup>-1</sup> de kaydedilen kare dalga voltamogramları.

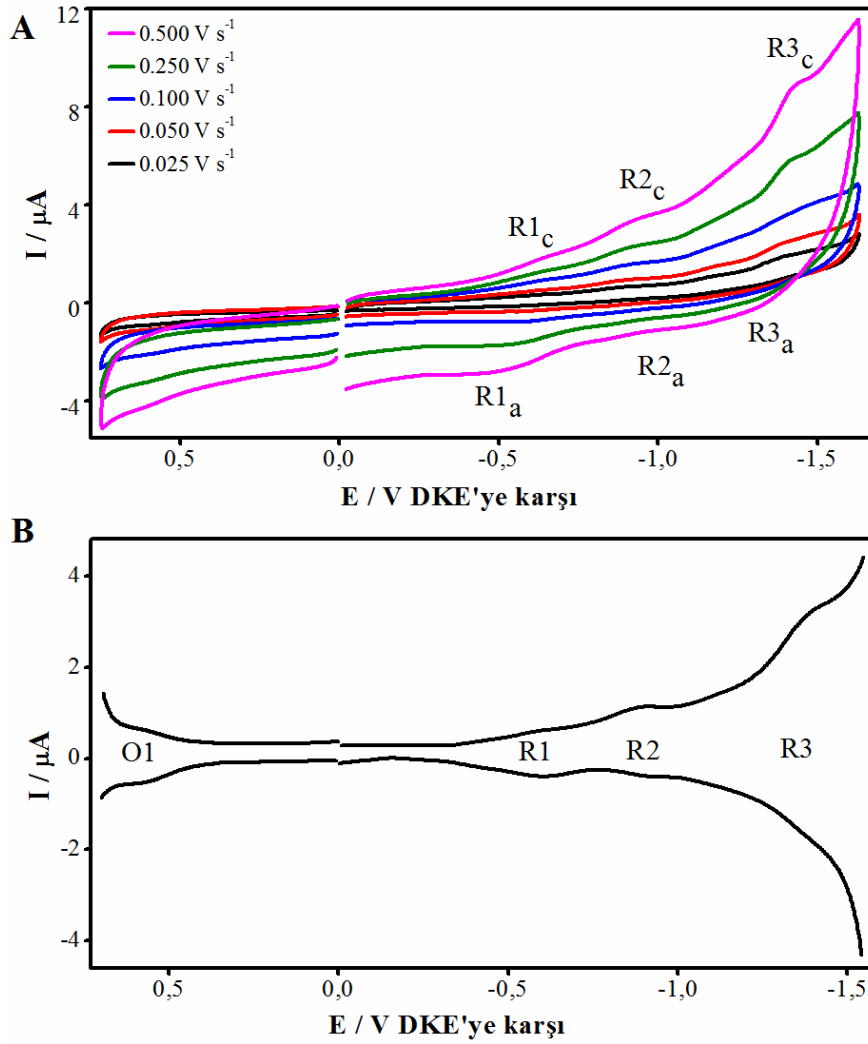
MnPc'lerde genellikle 0 ile -0.10 V civarında ilk indirgenme piki gözlemlendiği için başlangıç potansiyeli 0.08 V'dan başlanarak taranmış, böylelikle CV ve SWV deki redoks olayları **Şekil IV.8'**de görüldüğü üzere daha net gözlemlenmiştir. İlk indirgenme çifti (Şekil IV.1, R1<sub>c</sub>çifti) için 0.010 Vs<sup>-1</sup> tarama hızındaki  $\dot{I}_{pa}/\dot{I}_{pc}$  değeri 1'e yakındır, fakat artan tarama hızıyla birlikte bu oran oldukça çok azalmaktadır. Diğer taraftan, ikinci indirgenme için  $\dot{I}_{pa}/\dot{I}_{pc}$  değeri 1'den saparken, artan tarama hızıyla birlikte ikinci indirgenme olayının katodik dalgası (Şekil IV.1, R2<sub>c</sub>) genişlemektedir. Bu gözlemler, muhtemelen elektron transfer olayında agregasyon-disagregasyon dengesinin ilişkisinden dolayıdır. İkinci indirgenme reaksiyonundan sonra, elektrokimyasal olarak oluşan türlerin yüksek negatif yükleri sebebiyle bütünsel olarak disagrege olması beklendiğinden dolayı üçüncü indirgenme çiftinde artan tarama hızıyla birlikte genişleme olmamıştır. Bu olaylar oldukça yüksek potansiyellerde gerçekleştiğinden, elektrokimyasal olarak oluşan türlerin çoğunun yükseltgenme olayından sonra bozunduğu söylenebilir.

Uygun potansiyellerdeki MnPc bileşiğinin potansiyel kontrollü elektroliz işlemi sırasında, in-situ spektroeletrokimyasal (UV-vis) değişimler **Şekil IV.2'**de gösterilmiştir. UV- vis ölçümleri CV ölçümlerine göre daha seyreltik çözeltilerde çalışıldığı için agregasyon-disagregasyon dönüşümlerinin redoks süreçleriyle pek fazla eşleşmediği söylenebilir. **Şekil IV.2.A'**da gösterildiği üzere DKE'ye karşı -0.75 V'da 755nm'de önce azalarak sonrasında ise artarak 700 nm'ye kayan Q bandının 650 nm'deki omuzu ve 310 nm civarındaki artan B bandı ile birlikte 580 ve 910 nm civarında yeni piklerin ortaya çıkması ilk indirgenme olan  $[Mn^{III}Pc^{2-}] / [Mn^{II}Pc^{2-}]^{1-}$  olayını göstermektedir. Bu indirgenmeyi takiben 580 ve 910 nm civarındaki piklerin de sırasıyla 510 ve 865 nm'lere doğru kaydığı **Şekil IV.2.B'**de görülmektedir. Bu olay ise -1.10 V'da gerçekleştirilmiş olup  $[Mn^{II}Pc^{2-}] / [Mn^{I}Pc^{2-}]^{1-}$  indirgenmesine aittir. Son olarak da -1.65 V'da Q bandının şiddetinin oldukça azaldığı ve 510 nm'deki piklerin arttığı gözlemlenirken  $[Mn^{I}Pc^{2-}]^{1-} / [Mn^{I}Pc^{3-}]^{2-}$  ligand indirgenmesine ait olduğu söylenebilir. Söz konusu ölçümler sırasında analit çözeltinin renginde ilk olarak yeşile; sonrasında ise mavi- mora doğru bir dönüşüm gözlemlenmiştir. Burada açık olarak hala monomerik ve agrege türlerin bir arada ve dengede olduğu Q bandındaki ayrılmadan anlaşılmaktadır. Düşük enerji bandı monomerlere aitken yüksek enerji bandı ise agrege türlerden kaynaklandığı yorumu yapılabilir.



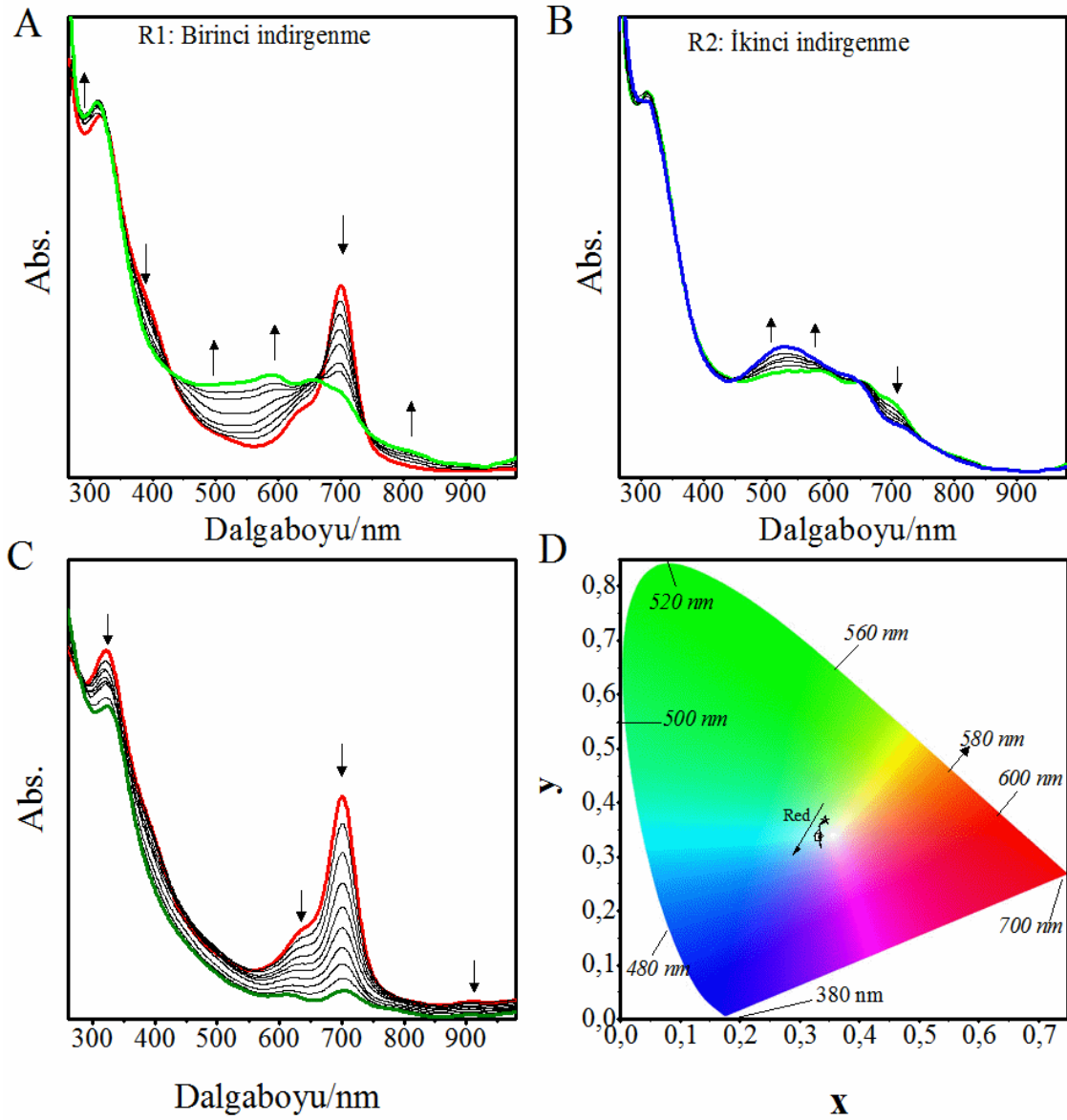
Şekil IV. 2. MnPc'ye ait uygun potansiyellerdeki (-0.45V (A), -1.10V (B), -1.65V (C) (DKE'ye göre) )eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik (D) değişimler

FePc bileşiminin dönüşümlü voltamogram ve kare dalga voltamogramı **Şekil IV.3** de gösterilmektedir. Bu kompleks üç adet bir elektronlu indirgenme ( $R1_c$  de  $[Fe^{II}Pc^{2-}] / [Fe^IPc^{2-}]^{1-}$ ,  $R2_c$  de  $[Fe^{II}Pc^{2-}] / [Fe^{II}Pc^{3-}]^{1-}$  ve  $R3_c$  de  $[Fe^IPc^{2-}]^{1-} / [Fe^IPc^{4-}]^{2-}$  redoks çifti) ve bir adet tek elektronlu yükseltgenme ( $O1$ 'de  $[Fe^{II}Pc^{2-}]^{1+} / [Fe^{II}Pc^{1-}]^{2+}$  redoks çifti) gerçekleştirmiştir.



**Şekil IV. 9.** FePc' nin DMSO/TBAP elektrolit ortamında kaydedilen

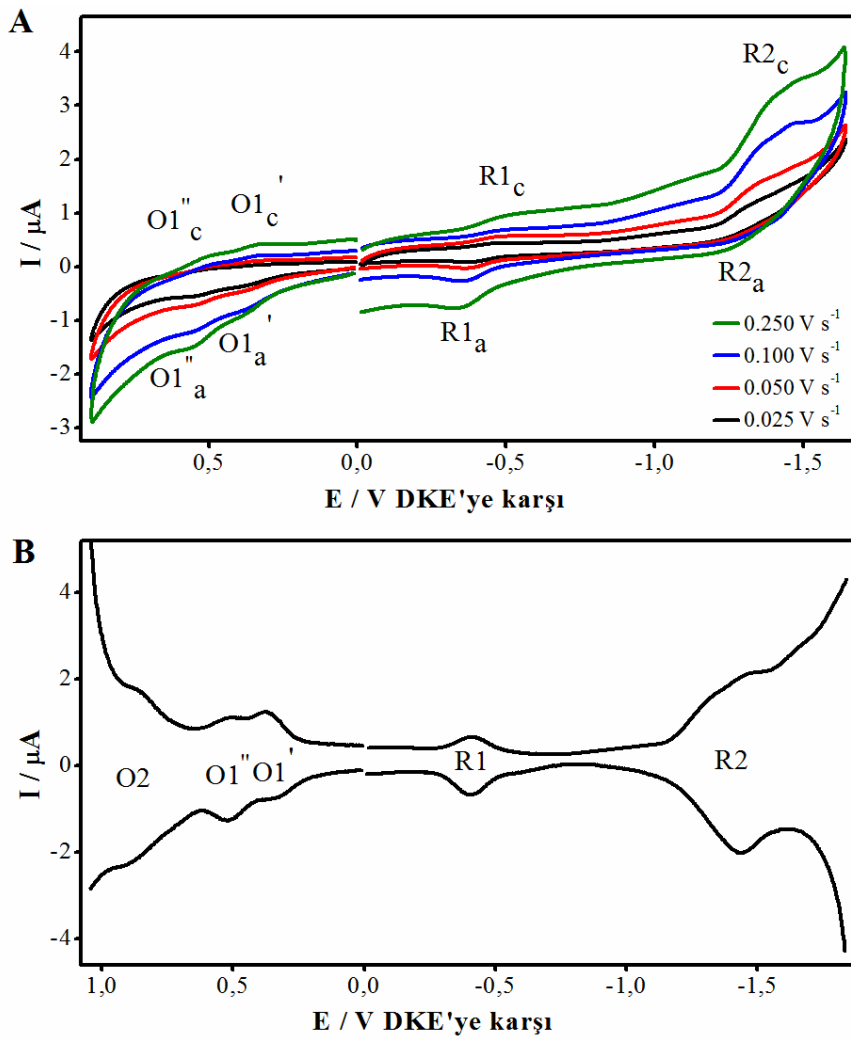
a) Farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü b)  $0.100 \text{ Vs}^{-1}$  deki kare dalga voltamogramları



**Şekil IV. 10.** FePc'ye ait uygun potansiyellerdeki (-1.30V (A), -1.65V (B), 0.65V (C) (DKE'ye göre) eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik (D) değişimler

Şekil IV.4.A'da gösterildiği üzere DKE'ye karşı sabit potansiyelde  $[Fe^{II}Pc^{2-}] / [Fe^IPc^{2-}]^1$ -indirgenme olayı sırasında 700 nm'de gözlemlenen absorpsiyon spektrumları, agregasyon türlerinin oluşmadığının göstergesidir. İlk indirgenme boyunca, 700 nm'deki Q bandı azalırken ve 310 nm civarındaki B bandı artarken, 500-590 nm arasında geniş ve 815 nm civarında yeni absorpsiyon bandları gözlenmektedir. -1.65 V (DKE'ye göre) sabit potansiyel uygulandığında gerçekleşen ikinci indirgenme süresince, Q ana absorpsiyon bandının ve 500-590 nm arasındaki

geniş pikin dalga boyu değişmeksizin şiddeti azalmaya devam ederken, 815 nm civarındaki bandın kaybolduğu gözlemlenmiştir (Şekil IV.4.B). Net izobestik noktaların oluşumu ile birlikte gerçekleşen bu spektral değişiklikler,  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Pc}^{2-}] / [\text{Fe}^{\text{II}}\text{Pc}^{3-}]^{1-}$  olayına ait halka indirgenmesinden kaynaklandığı ifade edilebilir [82-86]. 0.65 V (DKE ye göre) sabit potansiyeldeki  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Pc}^{2-}]^{1+} / [\text{Fe}^{\text{II}}\text{Pc}^{1-}]^{2+}$  oksidasyonu süresince tüm bandların absorpsiyonu, yeni bir band oluşmaksızın azalmaktadır; bu tür bir davranış halka yükseltgenmesinden hemen sonra kompleksin ayrışmaya uğramasına yorumlanabilir. Söz konusu ölçümler sırasında analit çözeltinin renginde ilk olarak yeşile; sonrasında ise mavi- mora doğru bir dönüşüm gözlemlenmiştir



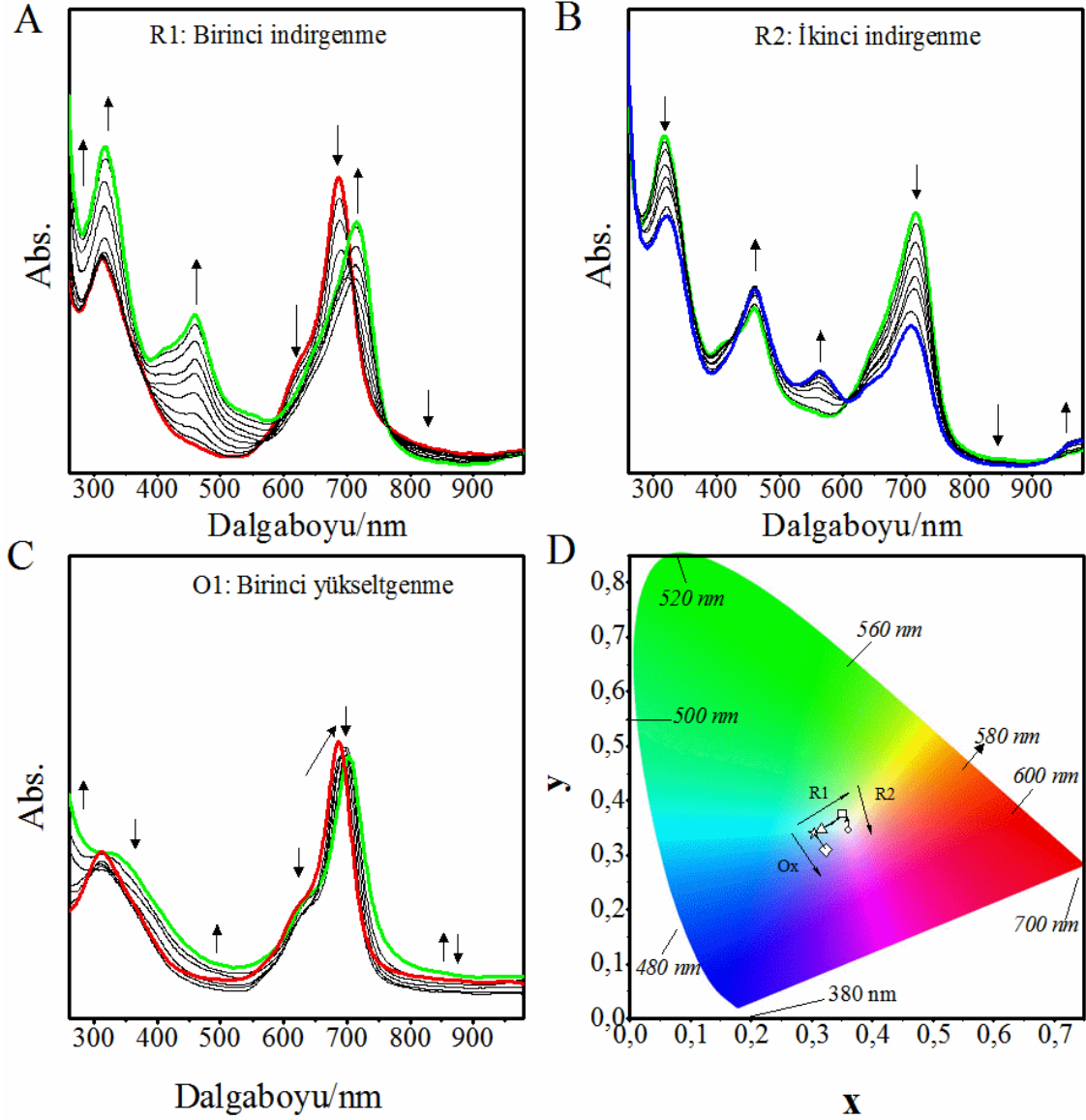
Şekil IV. 11. CoPc' nin DMSO/TBAP elektrolit ortamında

a) Farklı tarama hızlarında CV, b) 0.100 Vs-1 de kaydedilen kare dalga voltamogramları

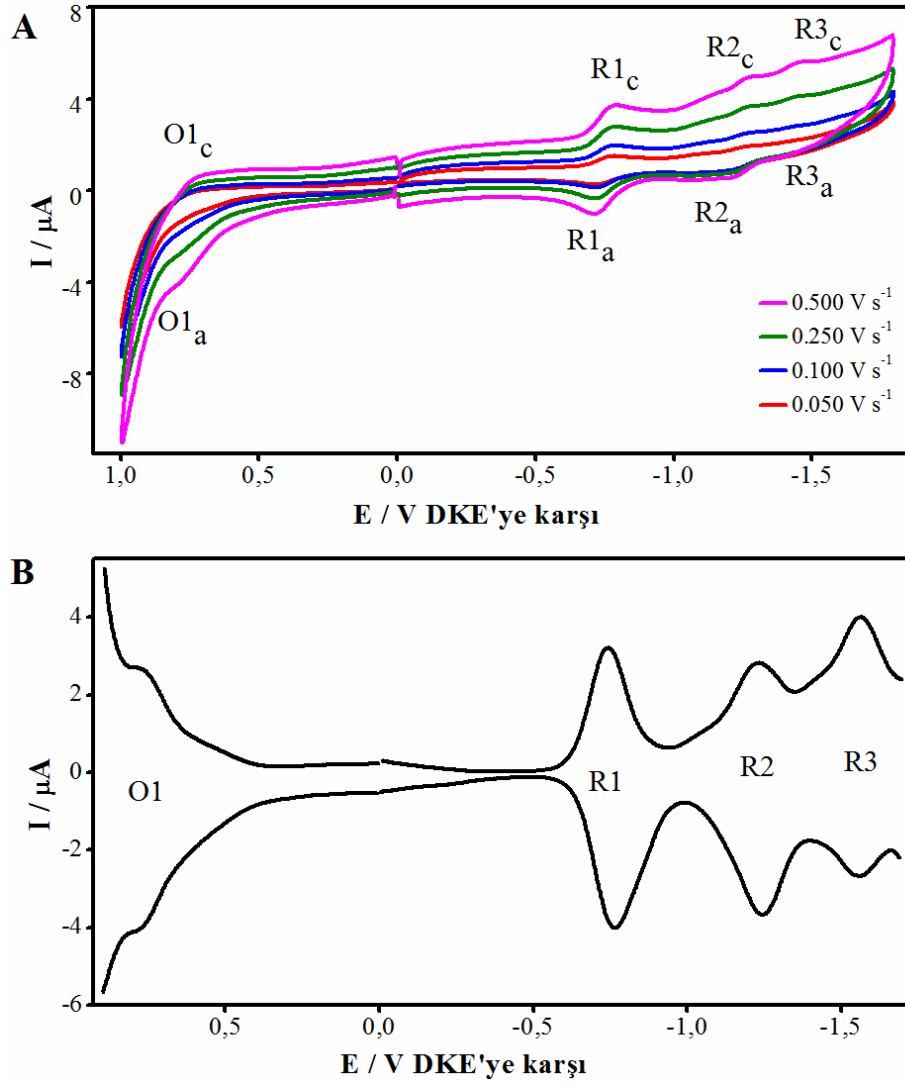
**Şekil IV.5** de CoPc ye ait dönüşümlü voltamogram ve kare dalga voltamogramı verilmiştir. Bu bileşik iki adet bir elektronlu yükseltgenme (0.39 V'da  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}^{2-}] / [\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc}^{2-}]^{1+}$  ve 0.86 V'da  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc}^{2-}]^{1+} / [\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc}^{1-}]^{2+}$  redoks çifti) ve iki adet bir elektronlu indirgenme (-0.40 V' da  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}^{2-}] / [\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{2-}]^{1-}$  ve -1.41 V' da  $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{2-}]^{1-} / [\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{3-}]^{2-}$  redoks çifti) gerçekleştirmiştir. İndirgenme çiftinin  $\Delta E_p$  si  $0,100 \text{ V.s}^{-1}$  tarama hızında 0.060-0.080 V aralığındaki değerleri almaktadır. Dolayısıyla kompleks tersinir ya da yarı tersinir özellik göstermiştir. **Şekil IV.5** de görüldüğü üzere bileşik, tarama hızı düşük ise tersinir bir davranış göstermiş; tarama hızı yüksek ise yarı tersinirliğe doğru kaymıştır. Tarama hızlarıyla birlikte  $\dot{I}_{pa}/\dot{I}_{pc}$  oranının birim değeri ve tarama hızının kareköküyle  $\dot{I}_{pc}$  değerinin lineer değişimi tamamen difüzyon kontrollü elektron transfer mekanizmasını gösterir. Söz konusu kompleksin redoks pikleri 0.36V ve 0.51 V'da agregasyon olayı nedeniyle yarılmalara göstermiştir.

**Şekil IV.6** da CoPc bileşiğinin uygun potansiyellerdeki potansiyel kontrollü elektroliz işlemi sırasında, in-situ spektroeletrokimyasal (UV-vis) değişimleri gösterilmiştir. DKE'ye karşı -0.65 V'da fark edilen omuz Q bandının spektrumunda da görüldüğü üzere agregat türlerin DMSO/TBAP ortamında oluşumu nedeniyle gözlenmiştir. Birinci indirgenme olayında Q bandındaki geniş omuz 620 nm'de gözlenirken, agregat türlerin neredeyse kaybolduğu durumda esas monomerin Q bandı 687 nm'de gözlenmiş ve 715 nm'ye kaymıştır. Ayrıca 315 nm'de B bandı ve 390nm ile 470 nm aralığında yeni bir band oluşumu gözlenmiştir. (**Şekil IV.6A**) Bu durum  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}^{2-}] / [\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{2-}]^{1-}$  indirgenme olayı olarak belirlenmiştir [77-80, 82-86]. İkinci indirgenme sırasında -1.60 V potansiyelde DKE'ye karşı Q bandı kayma olmaksızın azalmaya başlarken ve 500-600 nm aralığında bir artış olurken 475 nm de yavaş ve yoğun bir absorpsiyon artışı ile birlikte 462 nm'ye doğru bir kırmızıya kayma olayı gözlenmiştir (**Şekil IV.6B-6D**). Buspektral değişim CV'de R2 olarak belirlenmiş potansiyel değerine karşılık gelmektedir. Bu karakteristik olay halka(ligand) bazlı indirgenme olan  $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{2-}]^{1-} / [\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{3-}]^{2-}$  türleri arasındaki değişimdir. **Şekil IV.6C**'de gözlemlenen eş zamanlı UV-vis spektral değişim 0.65 V potansiyelde DKE'ye karşı birinci yükseltgenme işlemine ait olaydır. Q bandı 700 nm'de azalmaya başlayıp 687 nm'ye doğru bir kırmızıya kayma olayı gözlenmiştir. Q bandındaki azalma ile birlikte kırmızıya kayma olayı karakteristik CoPc bileşiğinin metal merkezli yükseltgenme olayını göstermektedir (**Şekil IV.6D**). Söz konusu bileşik için **Şekil IV.5A**'daki CV'de

O<sub>1</sub> olarak gösterilen bu olayda beklenen oluşum  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}^{2-}] / [\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc}^{2-}]^{1+}$  türleri arasında değişimden kaynaklanmaktadır [82-86]. Söz konusu ölçümler sırasında analit çözeltinin renginde ilk olarak yeşile; sonrasında ise kırmızıya doğru bir dönüşüm gözlemlenmiştir.



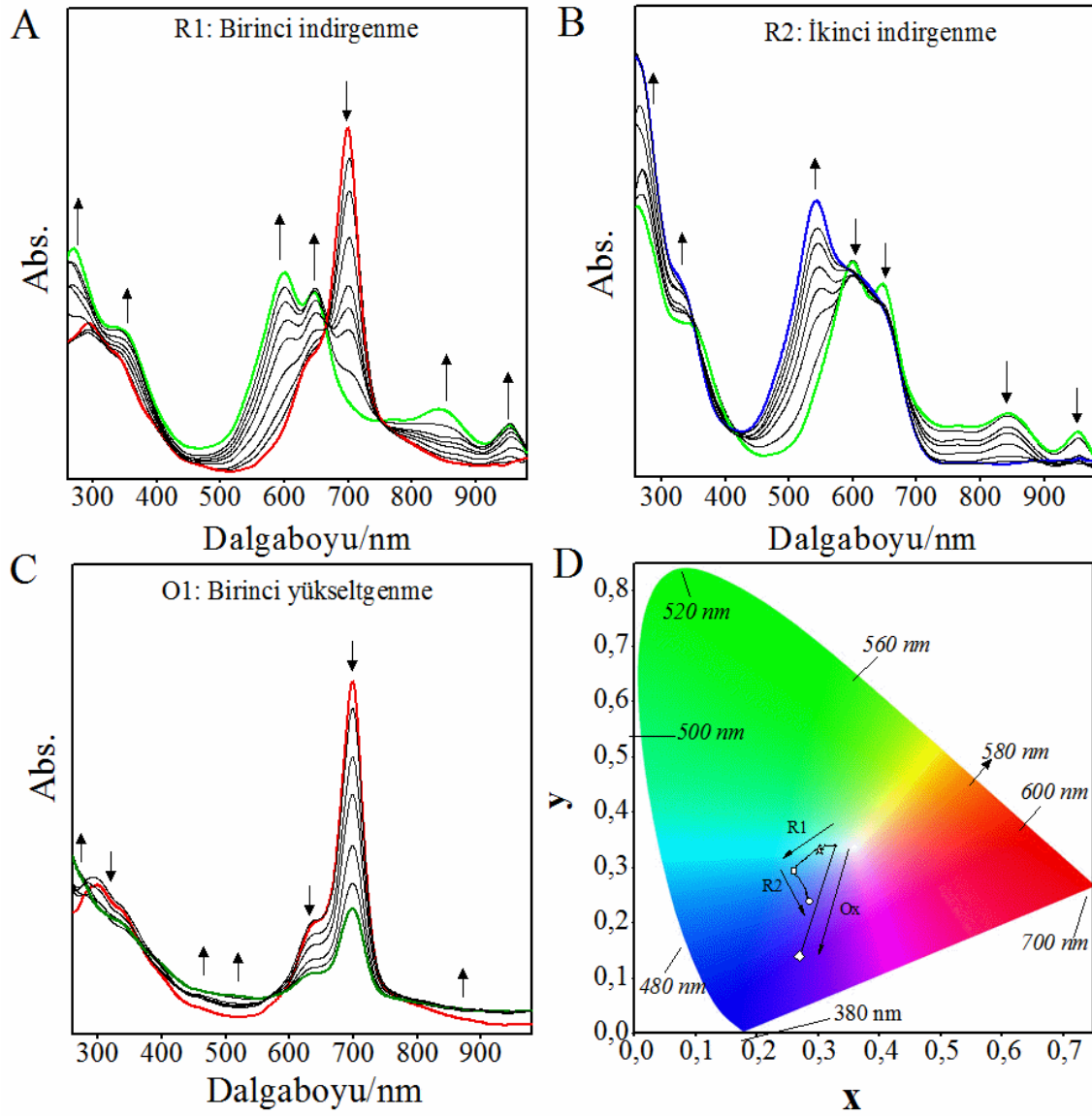
**Şekil IV. 12.** CoPc'ye ait uygun potansiyellerdeki (-0.65V (A), -1.60V (B), 0.65V (C) (DKE'ye göre) )eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik (D) değişimler



**Şekil IV. 13.** NiPc' nin DMSO/TBAP elektrolit ortamında

a) Farklı tarama hızlarında CV, b) 0.100 Vs<sup>-1</sup> de kaydedilen kare dalga voltamogramları

NiPc'ye ait dönüşümlü voltamogram ve kare dalga voltamogramı Şekil IV. 14'de verilmiştir. Bu kompleks de üç adet bir elektronlu indirgenme (R1'de [Ni<sup>II</sup>Pc<sup>2-</sup>] / [Ni<sup>II</sup>Pc<sup>3-</sup>]<sup>1-</sup>, R2'de [Ni<sup>II</sup>Pc<sup>3-</sup>] / [Ni<sup>II</sup>Pc<sup>4-</sup>]<sup>1-</sup> ve R3'de [Ni<sup>II</sup>Pc<sup>4-</sup>]<sup>1-</sup> / [Ni<sup>II</sup>Pc<sup>5-</sup>]<sup>2-</sup> redoks çifti) ve bir adet tek elektronlu yükseltgenme (O1'de [Ni<sup>II</sup>Pc<sup>2-</sup>]<sup>1+</sup> / [Ni<sup>II</sup>Pc<sup>1-</sup>]<sup>2+</sup> redoks çifti) gerçekleştirmiştir.



**Şekil IV. 8.** NiPc'ye ait uygun potansiyellerdeki (-0.65V (A), -1.60V (B), 0.65V (C) (DKE'ye göre) ) eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik (D) değişimler

Şekil IV. 8A'da -0.95V(DKE'ye göre) potansiyeldeki spektral değişimler görülmektedir. Q bandında sabit potansiyeldeki elektroliz başlangıcında 600 ile 700 nm arasında gözlemlenen absorpsiyon spektrumları, agregasyon türlerinin oluştuğunun göstergesidir. MPC komplekslerinde agregasyondan kaynaklanan pik genellikle

monomere göre maviye kaydığı için, 650 nm'deki omuz monomerlerin, 600 nm'deki pik ise agrege olmuş türlerin Q bandına karşılık gelmektedir. Söz konusu spektrum kayması **Şekil IV. 8B**'de görülmektedir. Sonraki spektral değişimler sırasında; agrege türleri belirleyen 600 nm'deki band, 540 nm'ye kadar maviye kayarken bandın şiddeti artmaktadır. Aynı zamanda, monomerik türlerden kaynaklanan 650 nm'deki band da azalmakta ve zayıf bir sinyale dönüşmektedir. 842 ve 952 nm'de bandların gözlenmesi ve kayma olmadan monomerik Q-bandının azalması ftalosiyanınin halka indirgenmesi için karakteristiktir (**Şekil IV. 8B**).Ve böylece R1,R2 ve R3 çiftlerinin voltametrik tayini doğrulanmaktadır[6, 41]. Bu kompleksin yükseltgenmesi sırasında (**Şekil IV. 8C**), agrege olmuş türlerden kaynaklanan 600 nm'deki ana Q-bandının absorpsiyonu ve B-bandları kayma olmadan artmaktayken 323 nm civarındaki ve ana Q-bandının kırmızı tarafındaki absorpsiyonlar azalmaktadır. Bu değişimler, özellikle kayma olmadan Q-bandının absorpsiyonunun artması MPc komplekslerinde halka merkezli yükseltgenme için karakteristiktir[6, 41].

NiPc bileşiğinin redoks potansiyelleri Mn(III), Fe(II) ve Co(II) metal merkezli Pc bileşikleri ile karşılaştırıldığında, dikkate değer bir şekilde farklılık olduğu söylenebilir. (**Tablo IV.1**). Söz konusu bileşiğin kompleksinin  $\Delta E_{1/2}$  değeri 1.49V olarak tespit edilmiş olup diğer Pc komplekslerinin  $\Delta E_{1/2}$  değerinden daha büyüktür. Bu durumun sebepleri arasında metal merkezinin indirgenmemesi; dolayısıyla bu gibi redoks-inaktif metal merkezi içeren metal ftalosiyaninler için  $\Delta E_{1/2}$  değerlerinin 1.36 V'den 1.70 V' ye kadar dağıldığı belirlenmiştir [88]. Bu çalışmadaki değer de literatürle tutarlıdır.

Bu çalışmada yer alan MnPc, FePc ve CoPc komplekslerinin  $\Delta E_{1/2}$  değerlerinin (NiPc'ye göre) daha düşük olması, söz konusu komplekslerin metal merkezlerinde redoks olaylarının kolay bir şekilde gerçekleştiğinin; dolayısıyla redoks-aktif olduklarının bir göstergesidir. Bu komplekslerin farklı davranışı Mn(III), Fe(II) ve Co(II) merkezinin, Pc türlerinin HOMO ve LUMO enerji düzeyleri arasında yer alan d orbital seviyelerine sahip olmalarına dayandırılabilir; bu durumda metal merkez Pc halkasının redoks olaylarından önce yükseltgenebilir veya indirgenebilir. Özellikle CoPc için bu değer 0.79 V olması diğerlerine göre daha kolay indirgenmekte ve daha kolay yükseltgenmekte olduğunun kuvvetli bir göstergesidir.

Ftalosiyanın komplekslerinin oksijen indirgenme reaksiyonundaki (OİR) elektrokatalitik aktiflikleri dönen disk elektrot (RDE) tekniği ile 2500 devir/dakika dönme hızında doğrusal tarama voltamogramları (LSV) kaydedilerek, destek maddesi olarak Nafyon (Nf) içeren aktif karbon (Vulcan XC-72 (VC)) ve Pc kompleksi ile modifiye edilmiş camısı karbon çalışma elektrotları (VC/Nf/Pc) ile 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sulu çözeltisinde test edildi. Katalizörlerin OİR'deki aktifliklerinin belirlenmesinde çözelti 30 dakika boyunca oksijen ile doyurularak gerçekleştirildi. Potansiyel tarama hızı 5 mV/s olarak ayarlandı. Her bir katalizör için 0.100 mA/cm<sup>2</sup> değeri temel alınarak akımın artış göstermeye başladığı potansiyel (başlama potansiyeli, E<sub>o</sub>) ve limit difüzyon akım yoğunluğu (J<sub>L</sub>) katalitik aktifliği belirleyen parametreler olarak alınmıştır.

**Şekil IV. 9**'da MnPc, FePc, CoPc ve NiPc ile modifiye edilmiş VC/Nf/Pc elektrotların RDE polarizasyon eğrileri, her bir katalizör için değişik potansiyellerde transfer edilen elektron sayısı ve oluşan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yüzdesi gösterilmektedir. Söz konusu komplekslerin; VC ve Nf ile desteklenmiş ve Pc bileşikleri ile modifiye edilmiş GCE ile 2500 devir/dakika dönme hızında ve O<sub>2</sub> ile doyurulmuş 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sulu çözeltisinde kaydedilmiş LSV'leri **Şekil IV. 9A**'da görülmektedir. Redoks aktif Mn, Fe ve Co içeren Pc komplekslerinin oksijen indirgenmesine karşı önemli katalitik aktivite gösterdiği söylenebilir. Özellikle FePc bileşiği diğer Pc'ler arasında OİR'e karşı çok daha iyi bir katalitik performans sergilemiştir. Bunun yanı sıra CoPc bileşiğinin 0.10V ile -0.10V potansiyel aralığındaki katalitik aktifliği oldukça iyidir. OİR, redoks aktif Mn, Fe ve Co içeren Pc bileşikleri ile modifiye edilmiş GCE üzerinde, NiPc ile modifiye edilmiş GCE üzerindeki kıyasla çok daha pozitif potansiyellerde gerçekleşmektedir. Açıkça anlaşılmaktadır ki, NiPc'nin katalitik aktifliği, redoks aktif metal merkezli olmadığı için diğerlerine nazaran daha düşüktür.

Her bir katalizör için 0.100 mA/cm<sup>2</sup> değeri temel alınarak akımın artış göstermeye başladığı potansiyel (başlama potansiyeli, E<sub>o</sub>) ve limit difüzyon akım yoğunluğu (J<sub>L</sub>) katalitik aktifliği belirleyen parametreler olarak alınmış ve **Tablo IV.2**'de özetlenmiştir. CoPc için difüzyon düzlüğünde ölçülen maksimum akım yoğunluğu yaklaşık olarak 3.08 mA cm<sup>-2</sup> dir. Bu değer daha önce literatürde ifade edilmiş değerlerle karşılaştırıldığında, VC-Nf-CoPc modifiye GCE üzerinde gerçekleşen OİR'nin su ana ürün olmak üzere 4 elektronlu bir mekanizma üzerinden gerçekleştiğine işaret etmektedir[39].

**Tablo IV.2.** Başlama potansiyeli ( $E_o$ ) ve limit difüzyon akım yoğunluğu ( $J_L$ ) parametrelerine göre MnPc, FePc, CoPc ve NiPc komplekslerinin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri.

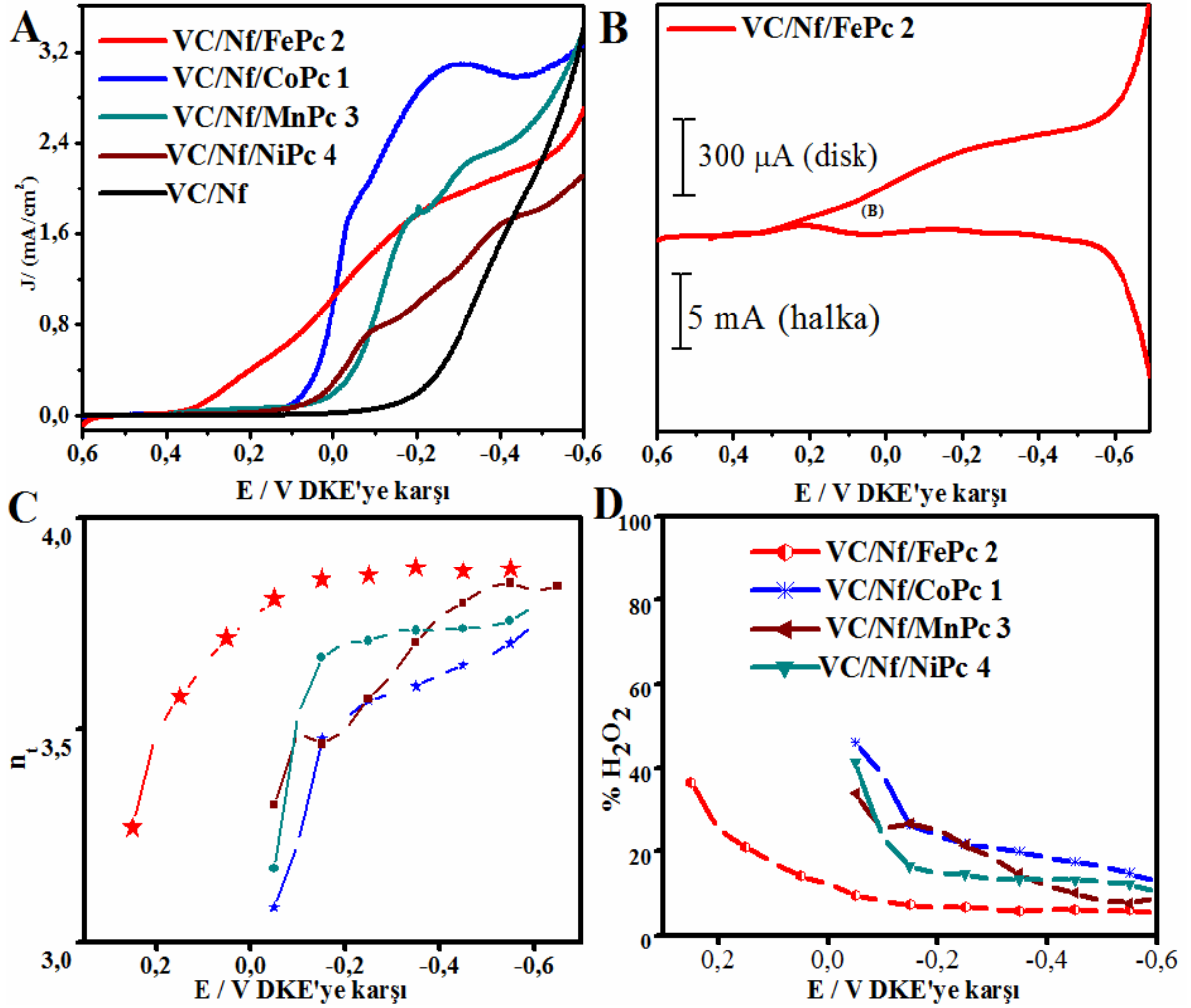
| Kompleks    | ${}^a E_o / V$ (DKE'a göre) | $J_L / \text{mA cm}^{-2}$ |
|-------------|-----------------------------|---------------------------|
| <b>MnPc</b> | 0.010                       | 1.75                      |
| <b>FePc</b> | 0.350                       | 2.15                      |
| <b>CoPc</b> | 0.101                       | 3.08                      |
| <b>NiPc</b> | -0.002                      | 2.48                      |

<sup>a</sup> Akım yoğunluğunun  $0.100 \text{ mA cm}^{-2}$  değerine ulaştığı potansiyel, başlama potansiyeli ( $E_o$ ) olarak alınmıştır.

OİR, asidik ortamda 4 elektronlu bir olay üzerinden su veya 2 elektronlu bir olay üzerinden hidrojen peroksit oluşturmak üzere gerçekleşebilir. Arzu edilen 4 elektronlu bir olay üzerinden suyun oluşmasıdır. Yine de, düşük katalitik aktiflik halinde, hidrojen peroksit oluşur, fakat peroksit ilave 2 elektron aktarımı ile su oluşturabilir. Bu nedenle, aktarılan toplam elektron sayısı  $n_t$ 'nin ve böylece hidrojen peroksit katkısının belirlenmesi gereklidir. Her bir katalizör için, bu durumu aydınlatmak üzere VC/Nf/Pc modifiye camı karbon disk elektrot ve DKE'a göre  $0.95 \text{ V}$ 'de polarize edilen platin halka elektrot ile RRDE ölçümleri gerçekleştirilmiştir. VC/Nf/FePc modifiye elektrot ile gerçekleştirilmiş RRDE ölçümü örnek olarak **Şekil IV.9B**'de gösterilmiştir. Potansiyele bağlı olarak  $n_t$  ve oluşan  $\% \text{H}_2\text{O}_2$  değerleri aşağıdaki denklemler kullanılarak belirlenmiştir [89-90]:

$$n_t = 4 I_D / [I_D + (I_R / N)] \quad (4.1)$$

$$\% \text{H}_2\text{O}_2 = 100 (4 - n_t) / 2 \quad (4.2)$$



**Şekil IV.9.(A)** Elektrokatalitik OİR için O<sub>2</sub> ile doyurulmuş 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde VC/Nf/Pc modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş RDE polarizasyon eğrileri **(B)** Elektrokatalitik OİR için O<sub>2</sub> ile doyurulmuş 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde VC/Nf/FePc modifiye dönen (2500 devir/dak) camısı karbon disk ve platin halka elektrotlar ile kaydedilmiş DHDE polarizasyon eğrileri **(C)** VC/Nf/Pc modifiye elektrotlar için aktarılan toplam elektron sayısının disk potansiyeli ile değişimi **(D)** VC/Nf/Pc modifiye elektrotlar için oluşan % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarının disk potansiyeli ile değişimi ( $E_{\text{halka}} = 0.95$  V DKE'ye göre)

4.1 ve 4.2 nolu eşitliklerde;  $N$ ,  $I_D$ , ve  $I_R$  sırasıyla toplama etkinliği, disk akımı ve halka akımıdır. **Şekil IV.9C** sırasıyla her bir katalizör için değişik potansiyellerde aktarılan elektron sayısını ve oluşan  $H_2O_2$  yüzdesini göstermektedir. En iyi katalitik aktiflik, FePc esaslı katalizör ile elde edilmiştir. Bu katalizör için aktarılan toplam elektron sayısı tüm potansiyellerde ( $H_2O_2$  den daha fazla su oluştuğunu göstermek üzere) 2'den daha büyüktür.  $n_t$  değeri artan potansiyel ile büyümekte ve difüzyon akımında düzlüğünde ana ürün su olmak üzere 3.87 değerini (%94  $H_2O$  ve %6  $H_2O_2$ ) almaktadır. Yüksek aşırı gerilim bölgesindeki artan potansiyelle birlikte hidrojen peroksit miktarındaki göze çarpan düşüş, hidrojen peroksidin (seri yolların ilk aşamasıyla üretilen) suya kadar olan katalitik indirgenmesinden kaynaklanmalıdır. Bu durum, DKE'ye göre 0.15 ve -0.05 V arasındaki potansiyellerde halka akımında meydana gelen artışla ve DKE'ye göre -0.05 V'nin altındaki potansiyellerdeki düşüşle doğrulanmaktadır.

## BÖLÜM V

### SON DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Yapılan tez çalışmasında alfa konumlu 2,6-dimetoksi mononükleer Mn(III), Fe(II), Co(II) ve Ni(II) metal merkezli ftalosiyanın komplekslerinin elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal ve elektrokatalitik davranışları incelenmiştir. DMSO/TBAP ortamında gerçekleştirilen voltametrik ölçümlerde ftalosiyanın bileşiklerinin ardışık birer elektronlu yükseltgenme ve indirgenme gerçekleştirdikleri tespit edilmiştir. Bu çalışmada yer alan MnPc, FePc ve CoPc komplekslerine ait ilk indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının NiPc'ye göre daha düşük potansiyellerde yani daha kolay bir şekilde gerçekleştiği belirlenmiş ve bu sonucun söz konusu komplekslerde yer alan metal merkezlerin redoks aktif olarak davranmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Buna bağlı olarak; MnPc, FePc ve CoPc komplekslerinin ilk yükseltgenme ve ilk indirgenme yarı pik potansiyelleri arasındaki farka karşılık gelen  $\Delta E_{1/2}$  değerlerinin NiPc'ye göre çok daha düşük olduğu belirlenmiştir. Agregasyon olayı ve agra türlerin varlığı nedeniyle redoks piklerinde yarıma ve/veya yayvanlaşmalar gözlenmiştir. *Eş zamanlı* spektroeletrokimyasal ölçümler desteğiyle ve bu ölçümler sırasında ortaya çıkan spektral değişimler yorumlanmak suretiyle hem redoks proseslerinin karakteri (metal ya da ligand temelli olduğu) net bir şekilde belirlenmiş hem de agregasyon olayının redoks prosesleri üzerindeki etkisi ortaya konulmuştur. Ayrıca, Mn, Fe ve Co redoks aktif metal merkeze sahip Pc komplekslerin OİR'deki elektrokatalitik aktifliklerinin, Ni redoks inaktif metal merkezine sahip Pc kompleksine göre dikkate değer ölçüde daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Söz konusu tez çalışmasında yer alan ftalosiyanın komplekslerinin elektrokolorimetri destekli incelenmesi sonucu uygun elektrokromik özelliklere sahip olduğu, bu sayede elektrokromik cihazlarda kullanım alanlarının olduğu söylenebilir.

Bu çalışmadaki elektrokimyasal, eş zamanlı spektroeletrokimyasal ve elektrokatalitik çalışmalar ve sonuçları, redoks aktif metal merkezi içeren ftalosiyanın

komplekslerinin çoklu reversibil ve/veya yarı reversibil redoks özellikleri ile enerji üreten, dönüştüren ve depolayan çeşitli sistemlerde oksijen elektrokatalizine yönelik modifiye elektrot hazırlanmasında kullanılabileceklerini göstermiştir. Özellikle CoPc ve FePc komplekslerinin katalitik aktifliğinin PEM yakıt pillerindeki OİR açısından oldukça kullanışlı olduğu öngörülmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1]. Mingos, D.M.P.; Jiang, J.(2010): *Functional Phthalocyanine Molecular Materials*, Vol. 135, Springer.
- [2]. Antunes, E.;Nyokong, T.(2009): Ahsen, V.: Saydan, N.: Durmuş, M.: Dizge, M.G.: Yaman, H.: Gürek, A.G.: "Water-soluble phthalocyanines mediated photodynamic effect on mesotheliomacells", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 13: 681-690.
- [3]. Kandaz, M.; Özkaya, A.R.; Bekaroğlu, Ö.(2001): "Synthesis and Electrochemistry of Soluble Phthalocyanine Complexes Containing Four Peripheral Dihexyl and Dihexyhexyl Malonate", *Monatshefte Fur Chemie*, 132: 1013-1022.
- [4]. Abdurrahmanoğlu, Ş.; Özkaya, A.R.; Bulut, M.; Bekaroğlu, Ö.(2004): "Synthesis, Characterization, and Electrochemical and Electrochromic Properties of Sandwich Dilutetium Tetraphthalocyanine", *Dalton Transactions*, 4022-4029.
- [5]. Esenpınar, A.: Durmuş, M.: Bulut, M.(2010): "Tetra-3-[(2-diethylamino)ethyl]-7-oxo-4-methylcoumarin-substituted zinc phthalocyanines: Synthesis, characterization and aggregation effects on photophysical/photochemical properties", *Journal Photochemistry and Photobiology A.*, 213: 171-179.
- [6]. Özer, M.; Altındal, A.; Özkaya, A.R.; Bulut, M.; Bekaroglu, Ö. (2005); "Synthesis, Characterization, and Electrical, Electrochemical and Gas Sensing Properties of a Novel Cyclic Borazine Derivative Containing Three Phthalocyaninato Zinc(II) Macrocycles", *Synthetic Metals*, 155: 222-231.

- [7]. Ceyhan, T.; Altındal, A.; Özkaya, A.R.; Erbil, M.K.; Salih, B.; Bekaroğlu, Ö.(2006): “Synthesis, Characterization, and Electrical, Electrochemical and Gas Sensing Properties of a Novel Ball-type Four t-butylcalix[4]arene Bridged Binuclear Zinc(II) Phthalocyanine”, *Chemical Communications*, 320-322.
- [8]. Law, K.Y., (1993). Organic photoconductive materials: recent trends and developments. *Chemical Reviews*, 93: 449-486.
- [9]. Maya, E.M., Snow, A.W., Shirk, J.S., Pong, R.G.S., Flom, S.R., Roberts, G.L., (2003). Aggregation of Lead Phthalocyanine in Blends with Polycarbonate”, *Journal of Materials Chemistry*,13: 1603-1613.
- [10]. Myers, J.M., Rayner Canham, G.W., Lever, A.B.P., (1975). Higher oxidation level phthalocyanine complexes of chromium, iron, cobalt and zinc. Phthalocyanine radical species. *Inorganic Chemistry*,14: 461-468.
- [11]. Clack, D.W., Yandle, J.R., (1972). Electronic spectra of the negative ions of some metal phthalocyanines, *Inorganica Chimica Acta*, 11:1738-1742.
- [12]. C.A. Caro, J.H. Zagal and F. Bedioui,(2003),*J. Electrochem. Soc.*, 150 E95.
- [13]. Kulaç, D.(2006): “4-Nitrokaketol’den Çıkararak Yeni Tip Metalli ve Metalsiz Ftalosiyaninlerin Sentez ve Özelliklerinin Tayini”, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 1-5.
- [14]. Thomas AL (1990) Phthalocyanine research and applications. CRC Press. Kim, S.J.; Masumoto, M.; Shigehara, K.(1999): “Synthesis and electrical properties of poly( $\mu$ -1,4-diisocyanobenzene) octacyanophthalocyaninato Iron (II), *Synthetic Metals*, 107: 27-33.

- [15]. Garcia, J.; Gonzalez, A.; Gouloumis, A.; Maya, E.M.; Perez, M.D.; Rey, B.D.; Vazquez, P. ; Torres, T.(1998): “Phthalocyanines and related compounds: Subunits for the preparation of molecular materials”, *Tr. J. Of Chemistry*, 22: 23-31.
- [16]. Somashekarappa, M.P.; Venugolapa Reddy, K.R.; Harish M.N.K.; Keshavayya, J.(2005): “Synthesis, spectral and magnetic susceptibility studies on tetrachloro metal (II) phthalocyanines”, *Journal Of Molecular Structure*, 1-5.
- [17]. Kim, S.J.; Masumoto, M.; Shigehara, K.(1999):“Synthesis and electrical properties of poly( $\mu$ -1,4-diisocyanobenzene) octacyanophthalocyaninato Iron (II), *Synthetic Metals*, 107: 27-33.
- [18]. Maruyama J, Ioroi T, Hasegawa T, Mori T, Orikasa Y and Uchimoto Y (2014) Carbonaceous Hydrogen- Evolution Catalyst Containing Cobalt Surrounded by a Tuned Local Structure. *ChemCatChem* 6:2197-2200.
- [19]. Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P.(1989): “Synthesis of metal-free substituted phthalocyanines”, *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.1: 5-50.
- [20]. Braun, A.; Tcherniac, J. (1907): *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 40: 2709-2714.
- [21]. Bekaroğlu, Ö. (1996): “Phthalocyanines containing macrocycles”, *Applied Organometallic Chemistry*, 10: 605-622.
- [22]. Linstead, R.P. (1934): “Phthalocyanines”, *J. Chem. Soc.*,1016-1031.
- [23]. 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.

- [24]. Arslan S., Yilmaz İ. (2007): “A new water-soluble metal-free phthalocyanine substituted with naphthoxy-4-sulfonic acid sodium salt. Synthesis, aggregation, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry”, *Polyhedron*, 26: 387–2394.
- [25]. Schutte W.J. (1993), Sluyters-Rehbach M., Sluyters J.H.; “Aggregation of an Octasubstituted Phthalocyanine in Dodecane Solution”, *J. Phys. Chem*, 97: 6069-6073.
- [26]. Ağırtaş M.S. (2008): “Highly soluble phthalocyanines with hexadeca tert-butyl substituents”, *Dyes and Pigments*, 79: 247–251.
- [27]. Robertson, J.M. (1935): “An X-Ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, Nickel, Copper and Platinum complexes”, *J. Chem. Soc.* 615-621.
- [28]. Iwatsu, F.; Kobayashi, T.; Uyeda, N. (1980): “Solvent effect on crystal growth and transformation of zinc phthalocyanine”, *J. Phys. Chem.*, 84: 3223-3230.
- [29]. Suito, E.; Uyeda, N. (1963): “Anomalous diffraction contrast on face of lamellar single microcrystal of colloidal Au”, *Colloid Z.U.Z. Polym.*, 193: 7.
- [30]. Sharp, H.J.; Lardon, M. (1968): “Methods of interpretation of tetravalent niobium electroresonans spectra in solution and glasses”, *J. Phys. Chem.*, 72: 3230.
- [31]. Lawton, E.A. (1958): “Thermal stability of copper phthalocyanine”, *J. Phys. Chem.*, 62: 384.
- [32]. Lever, A.B.P.; Milaeva, E.R.(1993); Speier, G.: “The redox chemistry of metallophthalocyanines in solution”, *Phthalocyanines: Properties and*

*Applications*, Vol. 3 by C.C. Leznoff (Editor), A.B.P. Lever (Editor), VCH Publishers Inc., New York, USA 5-57.

- [33]. Mingos, D.M.P. (2010): Jiang, J.: *Functional Phthalocyanine Molecular Material*, Vol. 135
- [34]. Özer, M.; Altındal, A.; Özkaya, A.R.; Bulut, M.; Bekaroglu, Ö. (2005): “Synthesis, characterization and electrical, electrochemical and gas sensing properties of a novel cyclic borazine derivative containing three phthalocyaninato Zinc(II) macrocycles”, *Synthetic Metals*, 155: 222-231.
- [35]. Kandaz, M.; Çetin, H.S.; Koca, A.; Özkaya, A.R. (2007): “Metal ion sensing multi-functional differently octasubstituted ionophore chiral metallophthalocyanines: Synthesis, characterization, spectroscopy, and electrochemistry”, *Dyes and Pigments*, 74: 298-305.
- [36]. Kulaç, D.; Bulut, M.; Altındal, A.; Özkaya, A.R. (2007): “Synthesis and characterization of novel 4-nitro-2-(octyloxy)phenoxy substituted symmetrical and unsymmetrical Zn(II), Co(II) and Lu(III) phthalocyanines”, *Polyhedron*, 26: 5432–5440.
- [37]. Osmanbaşa, Ö.A.; Koca, A.; Özçeşmeci, İ.; Okur, A.İ.; Gül, A. (2008): “Voltammetric, spectroelectrochemical, and electrocatalytic properties of thiol-derivatized phthalocyanines”, *Electrochimica Acta*, 15: 4969-4980.
- [38]. Esenpınar, A.A.; Özkaya, A.R.; Bulut, M. (2009): “Synthesis and electrochemistry of tetrakis(7-coumarinthio-4-methyl)-phthalocyanines, and preparation of their cinnamic acid and sodium cinnamate derivatives”, *Polyhedron*, 28: 33–42.

- [39]. Paulus, U.A.; Schmidt, T. J.; Gasteiger, H. A.; Behm, R. J. (2001): "Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study", *J. Electroanal Chem.*, 495: 134-135.
- [40]. Zagal, J.H.; Bindra, P.; Yeager, E. (1980): "A mechanistic study of O<sub>2</sub> reduction on water soluble phthalocyanines adsorbed on graphite electrodes", *J. Electrochem. Soc.* 127: 1506-1517.
- [41]. Tsang, P.K.S.; Sawyer, D.T. (1980): "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.
- [42]. Myers, J.M.; Rayner Canham, G.W.; Lever, A.B.P. (1975): "Higher oxidation level phthalocyanine complexes of chromium, iron, cobalt and zinc. Phthalocyanine radical species", *Inorg. Chem.*, 14: 461-468.
- [43]. Clack, D.W.; Yandle, J.R. (1972): "Electronic spectra of the negative ions of some metal phthalocyanines" *Inorg. Chem. Acta*, 11: 1738-1742.
- [44]. Clack, D.W.; Hush, N.S.; Woolsey, I.S. (1976): "Reduction potentials of some metal phthalocyanines", *Inorg. Chem. Acta*, 19:129-132.
- [45]. Rollmann, L.D.; Iwamoto, R.T. (1968): "Electrochemistry, electron paramagnetic resonance, and visible spectra of cobalt, nickel, copper, and metal-free phthalocyanines in dimethyl sulfoxide", *J. Am. Chem. Soc.*, 90:1455-1463.
- [46]. Lever, A.B.P.; Licoccia, S.; Magnell, K.; Minor, P.C.; Ramaswamy, B.S. (1982): "In:(4th edn. ed.)", *Adv. Chem. Ser.*, 201: 237.

- [47]. Nyokong, T.; Gasyana, Z.; Stillman, M.J. (1987): “Analysis of the absorption and magnetic circular dichroism spectra of zinc phthalocyanine and the .pication-radical species [ZnPc(1-)].cntdot.+”, *Inorg. Chem.*, 26: 10871095.
- [48]. Mark J., Stillman M.J. (2003):“Optical spectra and electronic structure of metallophthalocyanines and metalloporphyrins”, In: Kadish KM, Smith KM, Guillard R (eds) Porphyrin handbook, phthalocyanine properties and materials, vol 16, Chap 103. Academic Press, New York.
- [49]. Mack J., Stillman M.J. (2001): “Assignment of the optical spectra of metal phthalocyanines through spectral band deconvolution analysis and ZINDO calculations”, *Coord Chem.*, 219–221, 993–1032.
- [50]. 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.
- [51]. Kobayashi T and Isoda S (1993):“Lattice images and molecular images of organic materials”,*J. Mater. Chem.* 3:1-14.
- [52]. 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.
- [53]. 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.

- [54]. 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.
- [55]. 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.
- [56]. Schutte, W. J.; Sluyters-Rehbach, M.; Sluyters, J. H. (1993): "Aggregation of an octasubstituted phthalocyanine in dodecane solution", *J. Phys. Chem.*, 97: 6069-6073.
- [57]. Penzel, E. (1992). Phthalocyanines, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. VCH, New York.
- [58]. Zagal, J.H., (1992): "Metallophthalocyanines as catalysts in electrochemical reactions", *Coordination Chemistry Reviews*, 119: 89-136.
- [59]. Ebadi, M., Alexiou C., Lever, A.B.P., (2001): "The reduction of oxygen and hydrogen peroxide on dinuclear ruthenium phthalocyanine electrocatalytic surfaces", *Canadian Journal of Chemistry*, 79: 992–1001.
- [60]. Song, C.J., Zhang, L., Zhang, J.J., (2006). "Reversible one-electron electro-reduction of O<sub>2</sub> to produce a stable superoxide (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) catalyzed by adsorbed Co(II) hexadecafluoro-phthalocyanine in aqueous alkaline solution", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 587: 293-298.
- [61]. Zagal, J.H., Aguirre, M.J., Páez, M.A., (1997): "O<sub>2</sub> reduction kinetics on a graphite electrode modified with adsorbed vitamin B<sub>12</sub>", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 437: 45-52.

- [62]. Wöhrle, D., Schnurpfeil, G., Makarov, S. G., Kazarin, A., Suvorova, O. N. (2012): “Practical applications of phthalocyanines—from dyes and pigments to materials for optical”, *Electronic and photo-electronic devices*, 5(3): 191-202.
- [63]. Osteryoung, J. G., Osteryoung, R. A. (1985): Square wave voltammetry. *Analytical Chemistry*, 57(1), 101A-110A.
- [64]. Yıldız, A., Genç, Ö. (1993): “*Enstrümental Analiz*”, 1.Baskı, Hacettepe Üniversitesi Yayınları.
- [65]. Bond, A.M., (1980): “*Modern polarographic methods in analytical chemistry*”, Marcel Dekker Inc., New York.
- [66]. Bard, A.J.; Faulkner, L.R. (2001): “*Electrochemical methods: Fundamentals and applications*”, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 1-430.
- [67]. Kissinger, P.T.; Heineman, W.R. (1980): “*Laboratory techniques in electroanalytical chemistry*”, 2nd Edition, Revised and expanded, Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 11-438.
- [68]. Scholz, F. (2001): “*Electroanalytical methods*”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 245-293.
- [69]. Wang, J. (2006): “*Analytical Electrochemistry*”, 3rd Edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, 29-141.
- [70]. Çekirdek, P. (2005): “*Voltametik Metotlarla Ditiyofosfonat Anyonlarının Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi*”, *Doktora Tezi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye, 15-19.

- [71]. Özkaya, A.R. (1994): “Elektrokimyasal Analiz Yöntemleri”, MÜ, FBE, İstanbul.
- [72]. Lovric, M., (2009): “Square-wave voltammetry”, In F. Scholz (Ed.), *Electroanalytical methods: guide to experiments and applications* (pp.57-106). Springer.
- [73]. Hutton E.A. (2003): “Chemically Modified Carbon-Based Electrodes for the Detection of Some Substances of Environmental and Biomedical Significance”, PhD Thesis, Dublin City University Dublin 9, Ireland and National Institute of Chemistry Ljubljana, Slovenia, 12-14.
- [74]. Bard, A. J.; Inzelt, G.; Scholz, F. (eds) (2008): *Electrochemical Dictionary*, Springer Berlin.
- [75]. Marcotte, S.; Villers, D.; Guillet, N.; Roue, L.; Dodelet, J.P. (2008): “Electroreduction of oxygen on Co-based catalysts: determination of the parameters affecting the two-electron transfer reaction in an acid medium”, *Electrochim. Acta*, 50: 179-188.
- [76]. Scholz F (2010): “Fundamental Electrochemistry and Electroanalytical Techniques and Electroanalytical Methods”, *Springer*, pp. 343-345.
- [77]. Koca, A., Özkaya, A.R., Selçukoğlu, M., Hamuryudan, E. (2007): “Electrochemical and spectroelectrochemical characterization of the phthalocyanines with pentafluorobenzyloxy substituents”, *Electrochimica acta*, 52(7): 2683-2690.
- [78]. Koca, A., Özkaya, A.R., Arslanoğlu, Y., Hamuryudan, E. (2007): “Electrochemistry, spectroelectrochemistry and electrochemical

polymerization of titanylphthalocyanines”, *Electrochimica acta*, 52(9): 3216-3221.

- [79]. Odabaş, Z., Altındal, A., Özkaya, A.R., Bulut, M., Salih, B., Bekaroğlu, Ö. (2007):“Synthesis, characterization, and electrochemical, spectroelectrochemical and electrical measurements of novel ball-type four 1, 1'-methylenedipthalen-2-ol bridged metal-free, zinc (II) and cobalt (II), and metal-free clamshell phthalocyanines”, *Polyhedron*, 26(3): 695-707.
- [80]. Özer, M.; Altındal, A.; Özkaya, A. R.; Bulut, M.; Bekaroğlu, Ö. (2007):“Synthesis, characterization and some properties of novel bis(pentafluorophenyl)methoxyl substituted metal free and metallophthalocyanines”, *Polyhedron*, 25: 3593-3602.
- [81]. Osmanbaş, Ö. A.; Koca, A.; Özçeşmeci, İ.; Okur, A. İ.; Gül, A. (2008): “Voltammetric, spectroelectrochemical and electrocatalytic properties of thiol-derivatized phthalocyanines”, *Electrochim. Acta*, 53: 4969- 4980.
- [82]. Antunes, E., Nyokong, T., Ahsen, V., Saydan, N., Durmuş, M., Dizge, M.G., Yaman, H., Gürek, A.G., *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 13, 681-690 (2009).
- [83]. Rollmann, L. D., Iwamoto, R. T. (1968):“Electrochemistry, electron paramagnetic resonance, and visible spectra of cobalt, nickel, copper, and metal-free phthalocyanines in dimethyl sulfoxide”, *Journal of the American Chemical Society*, 90(6), 1455-1463.
- [84]. Jin, Z., Nolan, K., McArthur, C.R., Lever, A.B.P., Leznoff, C.C. (1994):“Synthesis, electrochemical and spectroelectrochemical studies of metal-

free 2, 9, 16, 23-tetraferrocenylphthalocyanine”, *Journal of organometallic chemistry*, 468(1), 205-212.

- [85]. Martin, P.C., Gouterman, M., Pepich, B.V., Renzoni, G.E., Schindele, D.C. (1991): “Effects of ligands, solvent, and variable sulfonation on dimer formation of aluminum and zinc phthalocyaninesulfonates”, *Inorganic Chemistry*, 30(17), 3305-3309.
- [86]. Tse, Y.H., Goel, A., Hu, M., Lever, A.B.P., Leznoff, C.C., Van Lier, J.E. (1993): “Electrochemistry and spectroelectrochemistry of substituted tetrabenzotriazaporphine”, *Canadian journal of chemistry*, 71(5), 742-753.
- [87]. George, R.D., Snow, A.W., Shirk, J.S., & Barger, W. R. (1998): “The alpha substitution effect on phthalocyanine aggregation”, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2(1), 1-7.
- [88]. Bocris, J.O.M.; Reddy, A.K.N.: (1970) “*Modern Electrochemistry*”, McDonald Co Ltd., London, 2.
- [89]. Özer, M.; Altındal, A.; Özkaya; A. R.; Bekaroğlu, Ö.(2009): “Ball-type supramolecular metallophthalocyanines with eight perfluorodecyl units: Chemosensor for SO<sub>2</sub> and electrocatalyst for oxygen reduction”, *Dalton Transactions*, 3175-3181.
- [90]. Çamur, M.; Özkaya; A. R.; Bulut, M.(2007): “Novel phthalocyanines bearing four 4-phenyloxyacetic acid functionalities”, *Polyhedron*, 2638-2646.
- [91]. Scholz F (2010) Books on Fundamental Electrochemistry and Electroanalytical Techniques. *Electroanalytical Methods*, Springer, pp. 343-345

## **EKLER**

### **Tezden Yayınlanan Çalışmalar**

Yazar, Z.; Pişkin, M.; Odabaş, Z.; Özkaya, A. R.(2015). Redox properties and electrocatalytic oxygen reducing performances of various novel metal phthalocyanines. 66<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 4-9 October 2015, Taiwan.

# ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Çanakkale ilinin Lapseki ilçesinde doğdum. İlköğretim hayatıma Çanakkale 18 Mart İlköğretim Okulu'nda başladım ve 8 yıl bu okulda eğitimimi tamamladım. Lise eğitimimi ise Çanakkale Milli Piyango Anadolu Lisesi'nde aldım. 2007 yılında Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne ve 2009 yılında Pedagojik Formasyon Sertifika Programı'na başladım. 2010 yılında TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü'nde stajımı tamamladım ve 2011 yılında mezun oldum. 2013 yılında Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Fizikokimya yüksek lisans programına başladım. Yüksek lisans yaptığım zamanlar dahil olmak üzere, 4 yıl dershanede ve 6 ay temel lisede kimya öğretmeni olarak çalıştım. 2016 yılının Şubat ayında Kimya Öğretmeni olarak İstanbul'un Sultangazi ilçesine atandım ve Sultangazi Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi'nde Kimya Öğretmeni olarak halen görev yapmaktayım.