



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



**1,1'-TİYOBİS(2-NAFTOL) GRUPLARI TAŞIYAN  
FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN  
ELEKTROKİMYASAL  
SPEKTROELEKTROKİMYASAL VE  
ELEKTROKATALİTİK İNCELENMESİ**

SEVİNÇ ARUCU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

**DANIŞMAN**

Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA

**İSTANBUL, 2019**



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



**1,1'-TİYOBİS(2-NAFTOL) GRUPLARI TAŞIYAN  
FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN  
ELEKTROKİMYASAL  
SPEKTROELEKTROKİMYASAL VE  
ELEKTROKATALİTİK İNCELENMESİ**

SEVİNÇ ARUCU  
520714001

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
Kimya Anabilim Dalı  
Fizikokimya Programı

**DANIŞMAN**  
Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA

İSTANBUL, 2019



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



**ELECTROCHEMICAL**  
**SPECTROELECTROCHEMICAL AND**  
**ELECTROCATALYTIC INVESTIGATION OF**  
**PHTHALOCYANINE COMPOUNDS CARRYING**  
**1,1'-THIOBIS(2-NAPHTHOL) GROUPS**

---

---

SEVİNÇ ARUCU  
520714001

**MASTER THESIS**  
Department of Chemistry  
Physical Chemistry Programme

**ADVISOR**  
Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA

İSTANBUL, 2019

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

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Öğrencisi Sevinç ARUCU'nun "1,1'-Tiyobis(2-Naftol) Grupları Taşıyan Ftalosiyanın Bileşiklerinin Elektrokimyasal, Spektroelektrokimyasal ve Elektrokatalitik İncelenmesi" başlıklı tez çalışması, 29 Temmuz 2019 tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

**Jüri Üyeleri**

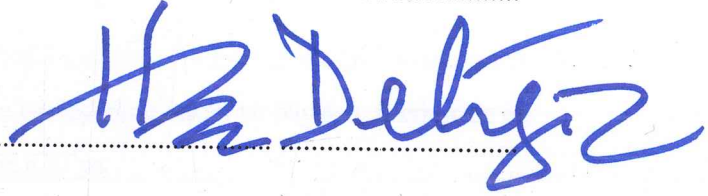
Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA  
Marmara Üniversitesi .....

(Danışman)



Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ  
İstanbul Üniversitesi.....

(Üye)



Doç. Dr. Seyfullah MADAKBAŞ  
Marmara Üniversitesi.....

(Üye)

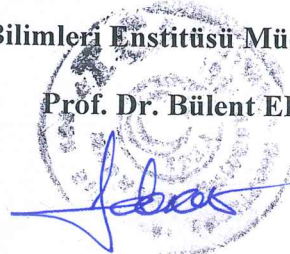


**ONAY**

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 21/08/2019 tarih ve 2019/17-05 sayılı kararı ile Sevinç ARUCU'nun Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

**Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü**

**Prof. Dr. Bülent EKİCİ**



## TEŞEKKÜR

1,1'-Tiyobis(2-Naftol) grupları taşıyan metalsiz ve değişik metal merkezli ftalosiyanınların elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal, elektrokatalitik ve elektrokromik özelliklerinin incelendiği bu tez çalışması Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya programında, Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu (BAPKO) tarafından FEN-C-YLP-110718-0399 no'lu proje ile desteklenmiştir. Çalışmada yer alan deneysel ölçümler Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Elektrokimya Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca öğrencisi olmaktan gurur duyduğum, akademik kimliğinin yanında geniş vizyonu ile örnek olan ve özellikle tezi bitirmemi sabırla bekleyen çok değerli Hocam ve Danışmanım Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA'ya;

Tez çalışmama konu olan yeni ftalosiyanın türevlerinin sentez ve spektroskopik karakterizasyonunu gerçekleştiren KTÜ'de Araştırma Görevlisi Dr. Meltem Betül SAĞLAM'a;

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

Hayatı boyunca yaşadığı zorluklara rağmen bana ve kardeşlerime bakan ve büyüten, üzerimizde en büyük emeğe sahip olan canım Annem Yasemen ARUCU'ya;

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

**Haziran, 2019**

**Sevinç ARUCU**

# İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER .....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT .....	vi
SEMBOLLER .....	viii
KISALTMALAR.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ .....	xii
TABLO LİSTESİ .....	xiii
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>14</b>
1.1. Ftalosiyanimler .....	15
1.1.1. Ftalosiyanimlerin Tarihçesi .....	15
1.1.2. Ftalosiyanimlerin Yapısı.....	16
1.1.3. Ftalosiyanimlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....	17
1.1.4. Ftalosiyanimlerin Elektrokimyasal Özellikleri.....	19
1.1.5. Ftalosiyanimlerin Spektrokimyasal Özellikleri .....	20
1.1.6. Ftalosiyanimlerin Agregasyon Özellikleri.....	21
1.1.7. Ftalosiyanimlerin Uygulama Alanları .....	22
1.2. Çalışmada Kullanılan Yöntemler .....	22
1.2.1. Voltametik Yöntemler.....	22
1.2.2. Dönüşümlü Voltametri (CV).....	25
1.2.3. Kare Dalga Voltametrisi (SWV) .....	27
1.2.4. Spektroelektrokimya.....	28
1.2.5. Kronoamperometri (CA) .....	29
1.2.6. Dinamik Elektrot Voltametrisi .....	30
<b>2. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>32</b>
2.1. Materyal.....	32
2.1.1. Kullanılan Reaktifler ve Kimyasal Maddeler .....	32
2.1.2. Kullanılan Elektrotlar ve Malzemeler .....	34
2.2. Yöntemler .....	35
2.2.1. Kullanılan Cihazlar ve Düzenekler .....	35
2.2.2. Kullanılan Deneysel Yöntemler .....	35
2.2.2.1. Elektrokimyasal ölçümler.....	36
2.2.2.2. Eş zamanlı spektroelektrokimyasal ölçümler .....	36
2.2.2.3. Elektrokatalitik ölçümler .....	36

<b>3. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>38</b>
3.1. 1,1'-Tiyobis(2-Naftol) Gruplarına Sahip Pc Bileşiklerinin Elektrokimyasal ve Eş Zamanlı Spektroelektrokimyasal Davranışlarının Çözelti Ortamında İncelenmesi .....	38
3.1.1. 1,1'-Tiyobis(2-Naftol) Gruplarına Sahip A Grubu Pc Bileşiklerinin (2-4) Elektrokimyasal ve Eş Zamanlı Spektroelektrokimyasal Davranışlarının Çözelti Ortamında İncelenmesi .....	41
3.1.2. 1,1'-Tiyobis(2-Naftol) Gruplarına Sahip B1-B2 Grubu Pc Bileşiklerinin (5-8) Elektrokimyasal ve Eş Zamanlı Spektroelektrokimyasal Davranışlarının Çözelti Ortamında İncelenmesi .....	49
3.2. 1,1'-Tiyobis(2-Naftol) Gruplarına Sahip Pc Bileşiklerinin Elektrokatalitik Performanslarının Sulu Ortamda İncelenmesi .....	58
3.2.1. 1,1'-Tiyobis(2-Naftol) Gruplarına Sahip A Grubu Pc Bileşiklerinin (2-4) Elektrokatalitik Performanslarının İncelenmesi .....	59
3.2.2. 1,1'-Tiyobis(2-Naftol) Gruplarına Sahip B1-B2 Grubu Pc Bileşiklerinin (5-8) Elektrokatalitik Performanslarının İncelenmesi .....	62
<b>4. SONUÇLAR.....</b>	<b>67</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>69</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>79</b>

## ÖZET

### **1,1'-TİYOBİS(2-NAFTOL) GRUPLARI TAŞIYAN FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN ELEKTROKİMYASAL, SPEKTROELEKTROKİMYASAL VE ELEKTROKATALİTİK İNCELENMESİ**

Ftalosiyanın bileşikleri 1928 yılında tesadüfen keşfedilmiştir. Söz konusu bileşikler  $18\pi$ -elektronuna sahip olup, buna bağlı olarak çoklu ve reversibil elektron transfer özellikleri gösteren aromatik makromoleküllerdir. İlgi çekici fiziksel ve kimyasal özellikleri, bu bileşikleri moleküler fonksiyonel maddeler sınıfında önemli hale getirmektedir. Son yıllarda konuyla ilgili sayıları hızla artan bilimsel yayınlardan anlaşıldığı üzere, ftalosiyanınler büyük ilgi görmekte ve teknolojik uygulama alanlarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Bazı ftalosiyanın bileşiklerinde tüm indirgenme-yükseltgenme prosesleri ftalosiyanın halkasında gerçekleşirken, bazılarında ise söz konusu prosesler Pc ligandı yanında merkezdeki metal iyonundan kaynaklanabilmektedir. Dönüşümlü Voltametri tekniği, bu tepkimelerin ftalosiyanın ligandı ve/veya merkez metal üzerinde gerçekleştiği hakkında önemli ipuçları verirken, spektroeletrokimyasal teknikler bu sürecin aydınlatılmasını çok daha kolaylaştırmaktadır.

Bu tez çalışmasında, 1,1'-Tiyobis(2-Naftol) grupları taşıyan metalsiz ve metal içeren yeni ftalosiyanın bileşiklerinin redoks davranışları; voltametri, eş zamanlı spektroeletrokimya ve eş zamanlı elektrokolorimetri analiz metotlarıyla karakterize edilmiştir. Yeni sentezlenmiş orijinal ftalosiyanın bileşiklerinin elektrokimyasal özelliklerinin aydınlatılması, farklı teknolojik alanlardaki kullanılabilirliklerinin belirlenmesi açısından çok önemlidir.

Bu çalışmanın ilk basamağında, ftalosiyanın komplekslerinin Platin çalışma elektrodu üzerinde ve dimetilsülfoksit/tetrabutylamonyumperklorat ve diklorometan/tetrabutylamonyumperklorat susuz elektrolit ortamlarındaki redoks özellikleri, dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametri teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Ayrıca, redoks proseslerinin ftalosiyanın halkası üzerinde mi metal merkezde mi gerçekleştiğini tam olarak belirlemek için eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümler gerçekleştirildi. Diğer taraftan, eş zamanlı



spektroelektrokimyasal ve elektrokolorimetrik ölçümler bileşiklere ait redoks proseslerine eşlik eden renk değişimlerini saptamamızı sağlamıştır. Ftalosiyanın bileşiklerinin; ardışık 1-elektronlu, metal veya ligant tabanlı ve difüzyon kontrollü genellikle reversibil veya yarı-reversibil olan redoks prosesleri gösterdikleri anlaşıldı. Ayrıca, redoks proseslerine renk değişimlerinin eşlik ettiği ve ortamda oksijen molekülünün varlığından etkilendiği görüldü. Sözkonusu tersinir/yarı-tersinir redoks süreçleri; incelenen ftalosiyanın bileşiklerinin katot aktif malzeme olarak yakıt pili uygulamalarında yüksek katalitik aktivite ve elektrokromik malzeme olarak da yüksek elektrokromik performans gösterebileceklerine işaret etmiştir.

Çalışmanın son aşamasında, dönen halka ve dönen halka-disk elektrot dinamik voltametri tekniklerini kullanmak suretiyle, söz konusu komplekslerin oksijen indirgenmesindeki elektrokatalitik aktiviteleri araştırılmıştır. Redoks aktif metal merkeze sahip kobalt komplekslerinin oksijen indirgenmesindeki elektrokatalitik performanslarının, redoks aktif olmayan metal merkeze sahip olanlara göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

**Haziran, 2019**

**Sevinç ARUCU**

## ABSTRACT

### ELECTROCHEMICAL, SPECTROELECTROCHEMICAL AND ELECTROCATALYTIC INVESTIGATION OF PHTHALOCYANINE COMPOUNDS CARRYING 1,1'-THIOBIS(2-NAPHTHOL) GROUPS

Phthalocyanine compounds have been discovered by chance in 1928. These compounds are aromatic macromolecules having  $18\pi$ -electrons and consequently displaying multiple and reversible electron transfer properties. Their interesting physical and chemical properties make these compounds important in the class molecular functional substances. As it is understood from the rapidly increasing number of scientific publications on the subject in recent years, phthalocyanines are of great interest and are widely used in technological applications.

In some phthalocyanine compounds, all reduction-oxidation processes take place in the phthalocyanine ring, while in others these processes may originate from the central metal ion as well as the phthalocyanine ligand. The cyclic voltammetry technique provides important clues as to whether these reactions take place on the phthalocyanine ligand and / or the central metal, while spectroelectrochemical techniques make this process much easier to elucidate.

In this thesis, redox behavior of the new metal-free and metal phthalocyanine compounds including 1,1'-Thiobis(2-naphthol) groups were characterized by the analysis methods of voltammetry, *in-situ* spectroelectrochemistry and *in-situ* electrocolimetry. The elucidation of the electrochemical properties of the newly synthesized original phthalocyanine compounds is very important in determining their usability in different technological fields.

At the first step of this study, the redox properties of phthalocyanine compounds on the Pt working electrode and dimethylsulfoxide/tetrabutylammoniumperchlorate and dichloromethane/tetrabutylammoniumperchlorate anhydrous electrolyte media were elucidated by using Cyclic Voltammetry and Square Wave Voltammetry techniques. Furthermore, *in-situ* spectroelectrochemical measurements were performed to exactly determine whether the redox processes occur on the phthalocyanine ring or at the metal center. On the other hand, *in-situ* spectroelectrochemical and electrocolorimetric

measurements have enabled us to detect color changes associated with redox processes of compounds. Phthalocyanine compounds were found to exhibit sequential 1-electron, metal or ligand-based and diffusion-controlled redox processes which are generally reversible or semi-reversible. Furthermore, redox processes were observed to be accompanied by color changes and affected by the presence of oxygen molecules in the medium. These reversible/semi-reversible redox processes indicated that the studied phthalocyanine compounds could show high catalytic activity in fuel cell applications as cathode active material and high electrochromic performance as electrochromic material.

At the last stage of the study, electrocatalytic activities of these complexes in oxygen reduction were investigated by using rotating ring and rotating ring-disc electrode dynamic voltammetry techniques. Cobalt complexes with redox active metal center were found to have higher electrocatalytic performance in oxygen reduction than those with redox inactive metal center.

**June, 2019**

**Sevinç ARUCU**

## SEMBOLLER

$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece
$e^{-}$	: Elektron
$\lambda$	: Dalga boyu
$\pi$	: Pi
$\sigma$	: Sigma
$\sim$	: Yaklaşık
<b>M</b>	: Molarite
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	: Sulfirik asit
<b>Abs</b>	: Absorbans
<b>nm</b>	: Nanometre
<b>I</b>	: Akım
<b>mV</b>	: Milivolt
<b>I<sub>pa</sub>/I<sub>pk</sub></b>	: Pik akımları oranı
<b>I<sub>pc</sub></b>	: Katodik pik akımı
<b>I<sub>pa</sub></b>	: Anodik pik akımı
<b>V</b>	: Tarama hızı
<b>E<sub>p</sub></b>	: Pik potansiyeli
<b><math>\Delta E_p</math></b>	: Pik potansiyel ayrımları
<b>E<sub>o</sub></b>	: Başlama potansiyeli
<b>E<sub>1/2</sub></b>	: Yarı pik potansiyeli
<b>D</b>	: Difüzyon katsayısı
<b>J<sub>c</sub></b>	: Katodik pik akım yoğunluğu
<b>J<sub>L</sub></b>	: Akım yoğunluğu
<b>n</b>	: Aktarılan elektron sayısı
<b>nt</b>	: Aktarılan toplam elektron sayısı
<b>Pt</b>	: Platin
<b>I<sub>D</sub></b>	: Disk akımı
<b>I<sub>R</sub></b>	: Halka akımı
<b>Nf</b>	: Nafyon
<b>VC</b>	: Vulcan

## KISALTMALAR

<b>CA</b>	: Kronoamperometri
<b>CoPc</b>	: Kobalt Ftalosiyenin
<b>CV</b>	: Dönüşümlü voltametri
<b>DCM</b>	: Diklorometan
<b>DDE</b>	: Dönen disk elektrot
<b>DHDE</b>	: Dönen halka-disk elektrot
<b>DKE</b>	: Doymuş kalomel elektrot
<b>DMSO</b>	: Dimetilsülfoksit
<b>DPV</b>	: Diferansiyel puls voltametri
<b>FC</b>	: Yakıt pilleri
<b>GCE</b>	: Camsı karbon elektrot
<b>H<sub>2</sub>Pc</b>	: Metalsiz Ftalosiyenin
<b>HOMO</b>	: En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
<b>LUMO</b>	: En düşük enerjili boş moleküler orbital
<b>LSV</b>	: Doğrusal taramalı voltametri
<b>M</b>	: Metal
<b>MPc</b>	: Metalli Ftalosiyenin
<b>OİR</b>	: Oksijen indirgeme reaksiyonu
<b>Pc</b>	: Ftalosiyenin
<b>PEMFC</b>	: Polimer elektrolit membranlı yakıt pilleri
<b>SCV</b>	: Yüzey dönüşümlü voltametri
<b>SWV</b>	: Kare dalga voltametrisi
<b>TBAP</b>	: Tetrabütülamonyumperklorat
<b>UV</b>	: Morötesi/Ultraviyole
<b>UV-Vis</b>	: Morötesi-görünür alan (Ultraviolet-Visible)
<b>ZnPc</b>	: Çinko Ftalosiyenin

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Siyanobenzamid sentezinden Ftalosiyanın eldesi.....	15
Şekil 1.2 (a) Metalsiz Ftalosiyanın ( $H_2Pc$ ) (b) Metalli Ftalosiyanın ( $MPc$ ) .....	16
Şekil 1.3 Ftalosiyanın periferel ve non-periferel konumlar .....	16
Şekil 1.4 Ftalosiyanın bileşiklerinde merkez atomu olarak kullanılabilen elementler ...	17
Şekil 1.5 $Pc$ bileşiğinin geometrik yapıları (a) kare düzlemsel yapı (4 koordinasyonlu) (b) kare piramit yapı (5 koordinasyonlu) (c) oktahedral yapı (6 koordinasyonlu) .....	18
Şekil 1.6 Metalli ve metalsiz ftalosiyanın UV- <i>Vis</i> adsorpsiyon pikleri.....	20
Şekil 1.7 Üç elektrot sistemine uygun voltametrik hücre örneği (bopcell).....	23
Şekil 1.8 Dönüşümlü voltametrde akım potansiyel eğrisi .....	25
Şekil 1.9 Reversibil, yarı reversibil ve irreversibil voltamogramlar .....	26
Şekil 1.10 Kare dalga voltametrde potansiyelin zamanla değişimi .....	27
Şekil 1.11 Grafiğe geçirilmiş kare dalga voltamogramı .....	28
Şekil 1.12 Spektroelektrokimyasal çalışma düzeneği.....	29
Şekil 1.13 Kronoamperometride a) potansiyel-zaman b) akım-zaman ilişkisi .....	29
Şekil 1.14 a) Dönen disk elektrot (DDE) b) Dönen halka-disk elektrot (DHDE) .....	30
Şekil 1.15 OİR için DHDE voltametrisi kullanılarak kaydedilmiş polarizasyon eğrisi..	31
Şekil 2.1 Bu tez çalışmasına konu olan ftalosiyanın bileşiklerinin molekül yapıları .....	33
Şekil 3.1 $H_2Pc$ (2) kompleksinin ( $5.0 \times 10^{-4}$ M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki (A) Dönüşümlü ve (B) Kare dalga voltamogramları .....	42
Şekil 3.2 $ZnPc$ (3) kompleksinin (A) DCM/TBAP çözelti ortamındaki CV (B) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki eş zamanlı UV- <i>Vis</i> spektral ve (C) elektrokolorimetrik değişimleri .....	44
Şekil 3.3 $CoPc$ (4) kompleksinin ( $5.0 \times 10^{-4}$ M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki (A) Dönüşümlü ve (B) Kare dalga voltamogramları .....	45
Şekil 3.4 $CoPc$ (4) kompleksinin ( $5.0 \times 10^{-4}$ M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki (A) Dönüşümlü ve (B) Kare dalga voltamogramları .....	46
Şekil 3.5 $CoPc$ (4) kompleksinin ( $5.00 \times 10^{-5}$ M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV- <i>Vis</i> spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.....	48
Şekil 3.6 $H_2Pc$ (5) kompleksinin ( $5.0 \times 10^{-4}$ M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki (A) Dönüşümlü ve (B) Kare dalga voltamogramları .....	50
Şekil 3.7 $H_2Pc$ (5) kompleksinin ( $5.00 \times 10^{-5}$ M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre -0.80 V'de ilk indirgenme sırasında kaydedilen (A ve B) eş zamanlı UV- <i>Vis</i> spektral değişiklikler (C) elektrokolorimetrik değişimler.	51
Şekil 3.8 $CoPc$ (6) kompleksinin ( $5.0 \times 10^{-4}$ M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki (A) Dönüşümlü ve (B) Kare dalga voltamogramları .....	53
Şekil 3.9 $CoPc$ (6) kompleksinin ( $5.00 \times 10^{-5}$ M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen in situ UV- <i>Vis</i> spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.....	55
Şekil 3.10 $CoPc$ (8) kompleksinin (A) ( $5.0 \times 10^{-4}$ M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki Dönüşümlü ve Kare dalga voltamogramı (B)(C)(D) ( $5.00 \times 10^{-5}$ M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV- <i>Vis</i> spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri .....	56

Şekil 3.11 Elektrokatalitik OİR için O <sub>2</sub> ile doyurulmuş 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sulu elektrolit çözeltisinde dönen (2500 devir/dak) (A) VC/Nf/MPc modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş RDE polarizasyon eğrileri (B) VC/Nf/MPc modifiye elektrotlar için aktarılan toplam elektron sayısının disk potansiyeli ile değişimi (C) VC/Nf/MPc modifiye camısı karbon disk ve platin halka elektrotlar ile kaydedilmiş DDHE ve DDE polarizasyon eğrileri (D) VC/Nf/MPc modifiye elektrotlar için oluşan % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> miktarının disk potansiyeli ile değişimi (DKE'ye göre E <sub>halka</sub> = 0.95 V).....	60
Şekil 3.12 Elektrokatalitik OİR için O <sub>2</sub> ile doyurulmuş 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sulu elektrolit çözeltisinde dönen (2500 devir/dak) (A) VC/Nf/MPc modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş RDE polarizasyon eğrileri (B) VC/Nf/MPc modifiye elektrotlar için aktarılan toplam elektron sayısının disk potansiyeli ile değişimi (C) VC/Nf/MPc modifiye camısı karbon disk ve platin halka elektrotlar ile kaydedilmiş RRDE ve RDE polarizasyon eğrileri (D) VC/Nf/MPc modifiye elektrotlar için oluşan % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> miktarının disk potansiyeli ile değişimi (DKE'ye göre E <sub>halka</sub> = 0.95 V).....	62
Şekil 3.13 CoPc (8) bazlı katalizörler için elektrolit çözeltisi içinde, dioksijen varlığında ve yokluğunda gerçekleştirilen yüzey dönüşümlü voltametri ölçümleri .....	66

## TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Çalışmalar için kullanılan kimyasal reaktifler ve özellikleri .....	34
Tablo 3.1 Ftalosiyanın 2-8 bileşiklerinin elektrokimyasal karakterizasyonuna ait veriler (DKE'ye göre) ve literatür ile karşılaştırma.....	39
Tablo 3.2 Başlama potansiyeli ( $E_0$ ), limit difüzyon akım yoğunluğu ( $J_L$ ) ve yarı-dalga potansiyeli ( $E_{1/2}$ ) parametrelerine göre 2-8 komplekslerinin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri (DKE'ye göre).....	59





# 1. GİRİŞ

Ftalosiyanın bileşikleri 1928 yılında tesadüfen keşfedilmiş, 18  $\pi$ -elektronuna sahip, çoklu ve reversibil elektron transfer özellikleri gösteren aromatik makromoleküllerdir. Moleküler fonksiyonel maddeler sınıfında sergilemiş oldukları ilgi çekici fiziksel ve kimyasal özellikleri bu maddeleri önemli kılmaktadır. Boya ve renk maddesi olarak kullanıldıkları geleneksel uygulamalarının yanı sıra günümüzde yüksek ısı ve kimyasal kararlılıklarıyla fotodinamik terapi ilaçları, doğrusal olmayan optik ve sınırlayıcı (nonlinear optic and limiting) malzeme üretimi, optik kayıt malzemeleri, fotovoltaiik piller (güneş pilleri) ve sensörleri, gaz sensörleri, elektrokromik gösterge ve malzemeleri, bilgi depolama, elektrokatalitik ve fotokatalitik malzemeleri olarak kullanıldıkları ileri teknolojik uygulamalar bir çok araştırmayı ilgi çekici hale getirmiştir.

18 adet  $\pi$ -elektronu içeren 2-boyutlu makroaromatik yapıdaki ftalosiyanın kompleksleri periyodik cetveldeki hemen hemen tüm metal iyonları ile koordinasyon kompleksi oluşturabilmektedirler. Halkalarına bağlı süstitüentlerin ve/veya merkezde yer alan metalin değiştirilmesi çoğu zaman ftalosiyanınlerin elektrokimyasal ve fizikokimyasal özelliklerinin önemli derecede değişmesine neden olmaktadır [1].

Bazı ftalosiyanın bileşiklerinde tüm indirgenme-yükseltgenme prosesleri sadece Pc halkasında gerçekleşirken, bazı Pc bileşiklerinde söz konusu prosesler Pc ligandı yanında merkezdeki metal iyonunda olabilmektedir [2, 3]. Dönüşümlü Voltametri tekniği, bu tepkimelerin ftalosiyanın ligandı ve/veya merkez metal üzerinde gerçekleştiği hakkında önemli ipuçları veririrken, spektroeletrokimyasal teknikler bu sürecin aydınlatılmasını çok daha kolaylaştırmaktadır.

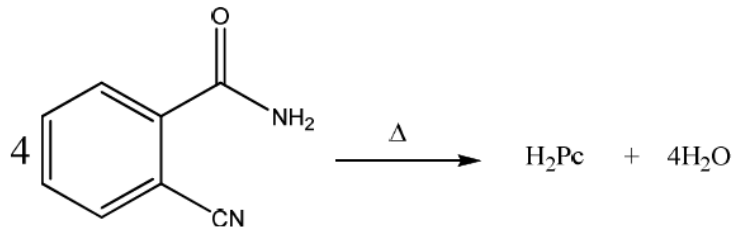
Bu çalışmanın amacı, metal merkezli ftalosiyanın komplekslerinin indirgenme-yükseltgenme davranışlarının bir takım elektroanalitik yöntemlere destek olarak eş-zamanlı spektroeletrokimya tekniğini de kullanarak incelemektir. Bu komplekslerin sahip oldukları 18  $\pi$ -elektronlu sistem ile genellikle üzerlerinde 1-elektronlu bir seri indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonu şeklinde elektron transfer reaksiyonları gerçekleşmektedir. Elektron transfer reaksiyonları; molekül etrafında bulunan gruplar, merkezde bulunan metal iyonu ve çözünenin gerçekleştiği çözücü ortamı gibi birçok etkene bağlı olarak, ftalosiyanın halkasında veya metal merkezde ve ayrıca çok değişik

potansiyel değerlerinde gerçekleşebilmektedir. Ftalosiyanın halka sistemi etrafına ilave edilen değişik süstitüentlere ve merkezde yer alan değişik metal iyonlarına bağlı olarak söz konusu bileşiklerin temel özellikleri değişik şekillerde modifiye edilebilmektedir [4-10]. Bu çalışmada ele alınan Pc komplekslerine ait elektrokimyasal reaksiyonların reversibil veya irreversibillği, bu reaksiyonlara herhangi bir kimyasal reaksiyonun eşlik edip etmediği, agrege türlerin varlığı, var ise mevcut elektrokimyasal reaksiyonları değiştirip değiştirmediği, elektron transfer işleminin halka üzerinden mi ya da metal merkezi üzerinden mi gerçekleştiği ve komplekslere ait redoks davranışları ile moleküler yapı arasındaki ilişki incelenmiştir. Söz konusu komplekslerin indirgenme-yükseltgenme davranışları, teknolojik uygulamalarındaki arzu edilen özellikleriyle çok yakından ilgili olduğu için, bu özelliklerin incelenerek aydınlatılması ve anlaşılması amacıyla gerçekleştirilen elektrokatalitik ve elektrokromik ölçümler büyük bir öneme sahiptir. Özellikle bipotansiyostat sistemi ile dönen halka-disk elektrot (DHDE) ve dönen disk elektrot (DDE) kullanılarak gerçekleştirilen doğrusal tarama voltametri çalışmaları, incelenen komplekslerin yakıt pili uygulamalarında oksijen indirgenmesi için elektrokatalizör olarak kullanılabilirliklerini göstermiştir.

## 1.1. Ftalosiyaninler

### 1.1.1. Ftalosiyaninlerin Tarihçesi

Ftalosiyanın bileşiği 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından Asetik Anhidrit ve Ftalimid'den *o*-siyanobenzamid sentezi sırasında koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak ilk kez elde edilmiştir. Bu süstitüe olmamış demir ftalosiyanininin yapısı daha sonra Linstead ve Robertson tarafından X-ışınları difraksiyon yöntemi ile aydınlatılmıştır.

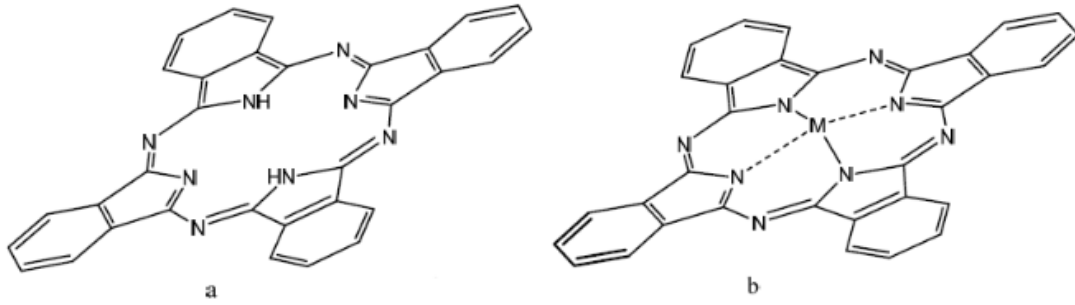


Şekil 1.1 Siyanobenzamid sentezinden Ftalosiyanin eldesi

Doğal olarak porfirin içeren klorofil ve hemoglobin gibi yapılara benzeyen ftalosiyaninler, yapısal olarak doğada bulunmayan tamamen sentetik yollardan sentezlenen makrosiklik yapılardır.

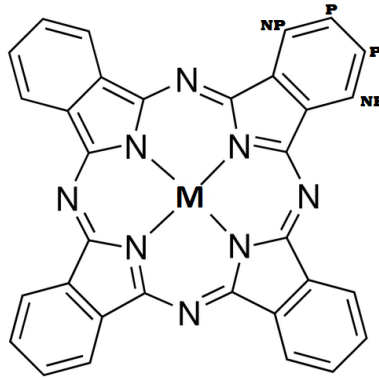
### 1.1.2. Ftalosiyaninlerin Yapısı

Ftalosiyaninler (Pc), mezo konumlardaki azot atomlarıyla birbirlerine bağlanan 4 tane izoindol ünitesinden oluşan makroheterohalkalı bileşiklerdir. Makrosiklik yapının indirgenme-yükseltgenme veya fotokimyasal özellikleri, Pc kompleksine bağlanmış metalin yapısına oldukça hassas bir şekilde bağlıdır. Ftalosiyaninler genellikle Ftalonitril, Ftalik Anhidrit, Ftalimid veya bunların türevleri ile metal tuzları arasındaki reaksiyonlardan elde edilirler [11].



Şekil 1.2 (a) Metalsiz Ftalosiyanin (H<sub>2</sub>Pc) (b) Metalli Ftalosiyanin (MPC)

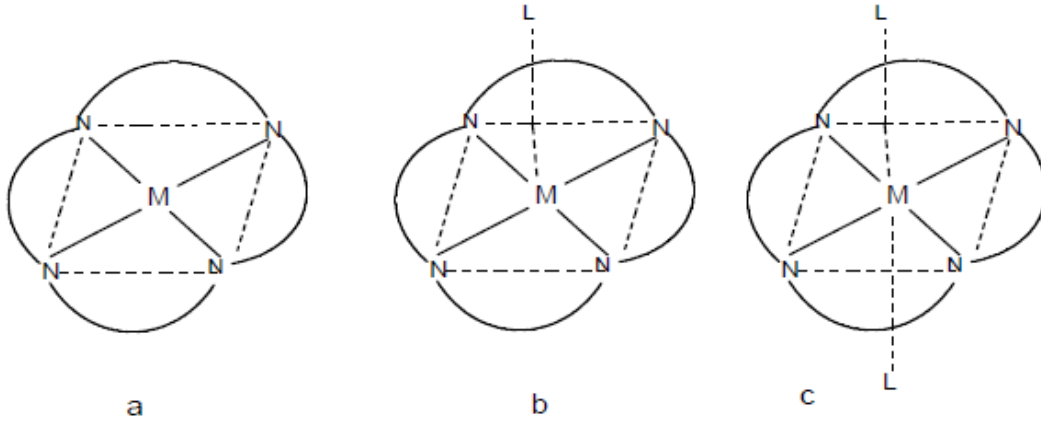
Ftalosiyanin komplekslerinde, benzen halkasının boşa kalan konumları çeşitli şekilde isimlendirilmektedir. Örneğin nitril gruplarının konumuna göre alfa konumlarında bulunan karbonlara ‘non-periferel karbonlar’, beta konumlarında bulunanlara ise ‘periferel karbonlar’ denir.



Şekil 1.3 Ftalosiyaninlerde periferel ve non-periferel konumlar



yapılara dönüşürler (Şekil 1.5). Ayrıca bu komplekslere iki tane proton (H<sub>2</sub>) veya bir tane metal iyonu bağlanmasıyla makrohalkanın nötr yapıda olması sağlanır.



**Şekil 1.5** Pc bileşiğinin geometrik yapıları (a) kare düzlemsel yapı (4 koordinasyonlu) (b) kare piramit yapı (5 koordinasyonlu) (c) oktahedral yapı (6 koordinasyonlu)

Ftalosiyanın ligandı yapısında bol miktarda  $\pi$  elektronu içerdiğinden dolayı rezonans özelliği gösterir ve grup içermeyen ftalosiyaninlerde benzen halkaları benzonoid yapıdadır. Makrosiklik halkadaki  $(4n+2)$  Hückel kuralına göre aromatik yapıda olan Pc'lerin 18  $\pi$ -elektronlu yapısı, morötesi (UV) spektrumunda 400-700 nm dalgaboyu aralığında çok şiddetli absorpsiyon piki vermesine sebep olmaktadır.

Birçok Pc bileşiğinin rengi, kimyasal ve kristal yapısına göre çeşitlilik göstermektedir. Örneğin, CoPc'nin rengi yüzeydeki süstitüye olmuş klor atomlarının sayısının artmasıyla maviden yeşil renge döner.

Ftalosiyanın komplekslerinin kimyasal özelliklerinde merkez atomu önemli rol oynar. Birçok Pc kompleksi, metalli türevlerine bağlı olarak 100°C ve üzerindeki sıcaklıklarda atmosferik oksidasyona karşı kararlılık gösterebilmektedir. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlılık göstermektedir. Eğer metalin iyon çapı 1.35 Å olan boşluk çapından büyük veya küçük ise metal atomları ftalosiyanın molekülünden kolaylıkla ayrılabilir.

#### ***Metalli ftalosiyaninler ikiye ayrılır:***

Elektrovalent ftalosiyaninler: Yapılarında genel olarak 1A ve 2A grubu metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünürler. LiPc kompleksi diğer metal türevlerinden farklı olarak oda koşullarında alkol ortamında çözünebilir, ayrıca diğer metal tuzları ile

tepkimeye girdiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirerek yeni bir ftalosiyanın bileşimini oluşturur. Pc bileşikleri oldukça kolay yükseltgenip indirgenebilirler. Redoks reaksiyonları metal merkezinde gerçekleşebileceği gibi şartlara bağlı olarak Pc halkasında reversibil ya da irreversibil olarak gerçekleşebilir.

Kovalent ftalosiyanınlar: Elektrovalent olan türlerine göre daha kararlıdır ve vakum ortamında 400-500 °C sıcaklığa kadar bozunmadan süblimleşebilirler. Pc bileşiği ile metal arasındaki kimyasal bağın çok güçlü olması ve tüm bileşiğin aromatik karakterli olması sayesinde HNO<sub>3</sub> dışında inorganik asitlerle reaksiyona sokulduklarında yapılarında herhangi bir değişiklik gözlenmez.

#### **1.1.4. Ftalosiyanınların Elektrokimyasal Özellikleri**

Pc kompleksleri; merkez metal iyonunun türüne, çözücü ortamının çeşidine, bağlanılan ligandların türü ve konumlarına, ayrıca agregasyon olup olmamasına bağlı olarak farklı redoks davranışları sergileyebilirler [14-18]. Metal katyonları genellikle +2 yüklüdür (M<sup>2+</sup>) ve Pc komplekslerine kovalent bağlandıklarında halka sistemi dianyon (Pc<sup>2-</sup>) olarak bulunur. Pc halka sistemi ardışık redoks reaksiyonları sonucu, en yüksek enerjili dolu moleküler orbitalden (HOMO) toplam 2 tane elektron transfer ederek sırasıyla Pc(-1) ve Pc(0) katyonik radikal türlerine yükseltgenebilirken, en düşük enerjili boş moleküler orbital (LUMO) ise toplam 4 tane elektron alarak sırasıyla Pc(-3), Pc(-4), Pc(-5) ve Pc(-6) anyonik radikal türlerine indirgenebilir [19].

Metalsiz Pc'lerin elektrokimyasal özellikleri ile ilgili parametrelerden  $\Delta E_{1/2}$  değeri, ilk indirgenme ve ilk yükseltgenme potansiyelleri arasındaki HOMO-LUMO enerji farkına karşılık gelir ve 1.30-1.70 V arasında değişen değerler alır [19, 20].

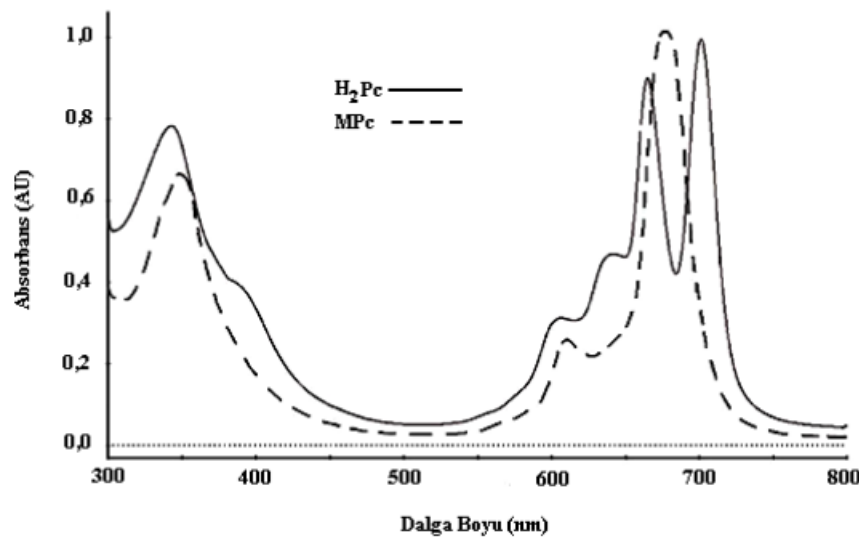
Pc halka sistemi ile redoks aktif metallerin (M= Fe, Co ve Mn gibi) oluşturduğu komplekslerin elektrokimyasal davranışı ise oldukça farklıdır. İndirgenme-yükseltgenme olayları hem halka hem de metal merkezli gerçekleşir. Söz konusu komplekslerin  $\Delta E_{1/2}$  değerlerinin genellikle 1.0 V'un altında olduğu görülmüştür [21]. Dolayısıyla, bu türden MPc'lerin yükseltgenmesi ve indirgenmesi metalsiz Pc ve redoks aktif olmayan metal merkezine sahip MPc komplekslerinden çok daha kolay gerçekleştiği görülmektedir.

Redoks aktif metal komplekslerinin elektrokimyasal davranışlarından, özellikle ilk yükseltgenme redoks çiftinin metal kaynaklı mı yoksa halka kaynaklı mı gerçekleşeceğini belirlemek önemlidir [21]. Pc'lerin bulunduğu çözücü ortamı ve çevresel şartlar bazı türlerin elektrokimyasal davranışlarını değiştirebilir [22]. Örneğin apolar DMSO/TBAP ortamında gerçekleştirilen voltametrik ölçümlerde, redoks aktif metallerin (M= Fe, Co ve Zn gibi) ilk yükseltgenme ve ilk indirgenme olayları büyük olasılıkla metal merkezliken ikinci indirgenme halka merkezli gerçekleşiyor olmalıdır [23]. Polar DCM/TBAP çözücü ortamında ise ilk indirgenme olayı metal merkezli iken ilk yükseltgenme olayı halka merkezli gerçekleşiyor olmalıdır. Yine de, bu tür olayları net olarak aydınlatmak amacıyla spektroeletrokimyasal ölçümler gerçekleştirilir.

### 1.1.5. Ftalosiyanın Spektrokimyasal Özellikleri

Ftalosiyanın bileşiklerindeki  $\pi$ -elektronlarınca zengin olduğundan dolayı UV spektrumunda iki tane karakteristik absorpsiyon piki verirler [24]. Bunlar  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine karşılık gelir. Birinci pik 300-400 nm arasında çıkar ve 'B bandı' (Soret bandı) adını alırken, ikinci pik 650-750 nm dalga boyu arasında çıkar ve 'Q bandı' adını alır. Q bantları Pc kompleksinin oluşup oluşmadığını kontrol etmek ya da yapısında metalin olup olmadığını anlamak için kullanılır. Ortaya çıkan bu bantların çok yüksek absorpsiyon değerlerinde pik vermesi  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinden kaynaklanmaktadır.

Metalli ve metallsiz Pc komplekslerinin 650-750 nm arasında verdikleri Q bantları



Şekil 1.6 Metallik ve metallsiz ftalosiyanın UV-Vis absorpsiyon pikleri

HOMO→LUMO arasındaki geçişe denk gelmektedir. HOMO→LUMO arasındaki bu geçişlere  $\pi\rightarrow\pi^*$  geçişleri karşılık gelmektedir. Bu  $\pi\rightarrow\pi^*$  geçişlerinden dolayı Q bantlarında  $D_{2h}$  simetrisindeki metallsiz Pc'ler eşit çift pik veririrken,  $D_{4h}$  simetrisindeki metal içeren Pc'ler daha şiddetli ve bir tane pik verirler. Bunun nedeni, metallsiz Pc'lerden metalli Pc'lere geçişte ( $D_{2h}$ 'dan  $D_{4h}$ 'a geçiş) simetrisinin artması sonucu metallsiz Pc'lerde Q bandında ikiye yarıma gözlenir.

### 1.1.6. Ftalosiyanınların Agregasyon Özellikleri

Pc agregasyonu, benzer tür atomların veya moleküllerin bir çözelti içerisinde Van Der Waals etkileşimlerinden dolayı bir araya gelerek kümelenmeleridir. Bu kümelere 'agregat' denir. Bu makromoleküller üst üste istiflenerek kümeleniyorsa 'H tipi agregasyon' olarak adlandırılır ve bu tip agregasyonlar, Pc bileşiklerine ait spektrumlarında maviye doğru bir kaymaya neden olur. Diğer taraftan az da olsa Pc bileşikleri 'J tipi agregasyon' olarak isimlendirilen dip dibe istiflenme şeklinde agregasyon gösterebilmektedir ve bu tür kümelenmeler spektrumda kırmızıya doğru bir kaymaya neden olur [25].

Ftalosiyanın bileşiklerinde agregasyona neden olan önemli faktörler:

Substitüent Etkisi: Hidrofobik gruplarla süstitüye olmuş Pc bileşiklerinde, hidrofobik kısmın sulu ortamla etkileşme eğiliminden kaçınma isteği, sulu ortam içerisinde dimer yapı oluşmasına neden olabilir ve bu durumda Pc'ler sulu ortamda çözüldüklerinde agregasyona neden olmaktadır.

Metal Etkisi: Pc komplekslerinin merkezinde yer alan metal iyonu (Co, Zn, Mg, vb.), substitüentlerin ve çözücünün etkisiyle dimer yapı oluşturmaya elverişli ise agregasyona neden olabilir. Bu nedenle metalli ftalosiyanınlar metallsiz ftalosiyanınlere göre daha çok agregasyon oluşturma eğilimine sahiptirler [26]. Bazı metallerin agregasyon sıralaması ise  $Cu>Fe>VO>Zn>Co>Al$  şeklindedir [27].

Çözücü Etkisi: Kullanılan çözücünün çözme potansiyeli arttıkça agregasyon artar. Polar çözücüler kullanılarak yapılan ölçümlerde UV-Vis spektrumunda monomer yapılı Pc'lerin Q bandlarının şiddeti azalırken maviye doğru bir kayma gerçekleşir.

Konsantrasyon Etkisi: Pc molekülünün çözelti içerisindeki miktarının artmasıyla, moleküller birbirlerine daha çok yaklaşacağından dolayı agregasyon artabilir.



### **1.1.7. Ftalosiyanın Uygulama Alanları**

Günümüzde gelişmekte olan yüksek teknoloji uygulamalarına cevap verecek yeni malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu anlamda ftalosiyanın kompleksleri, Pc halkasının modifikasyonuna olanak sağlayan esnek kimyasal yapısı, renklendirme özelliği, yüksek termal kararlılık, fotoiletkenlik, yarı-iletkenlik, kimyasal dayanıklılık, katalitik aktiflik gibi bazı farklı özellikler göstermeleri nedeniyle ayrıntılı bir şekilde ele alınmış ve çok farklı alanlardaki olası uygulamaları araştırılmıştır.

Ftalosiyanın ve metalli bileşiklerinin (MPc) uygulama alanlarından başlıca birkaçı kanserin fotodinamik terapisi [28, 29], organik boya bazlı nano kristal yapıları ince film güneş pilleri [1, 30], sıvı kristal malzeme üretimi [31], elektrokatalitik uygulamalar [32], kimyasal sensör yapımı [33], elektrokromik görüntüleme [34], boyar madde ve pigment [24] olarak kullanımı şeklinde sıralanabilir. Ayrıca fotokopi makinelerinde ve lazer yazıcılarda, optik disklerde ve bilgi depolama sistemlerinde, gaz sensörlerinde, fotovoltajik hücrelerde, benzinin oktan sayısının artırılmasında, petrol ürünlerinde istenmeyen kükürlü bileşiklerin giderilmesinde ve iletken veya yarı-iletken polimerlerde infrared absorplayıcı olarak kullanılmaktadır.

## **1.2. Çalışmada Kullanılan Yöntemler**

### **1.2.1. Voltametrik Yöntemler**

Voltametri, uygun deney koşullarında yükseltgenebilen veya indirgenebilen elektroaktif anorganik maddelerin çeşitli ortamlardaki çözeltilerinden elde edilen akım şiddeti-potansiyel eğrilerinin özelliklerini inceleyen ve değerlendiren bir analiz tekniğidir. Voltametrimin çalışma prensibi; üç elektrotlu elektrokimyasal hücrelerde polarize olabilen bir çalışma elektrodu ile referans elektrot arasında, değeri zamanla değiştirilen potansiyel uygulanarak çalışma elektrodu ile yardımcı elektrot arasındaki akımın ölçülmesi ilkesine dayanır. Hücreye uygulanan potansiyel artırılarak bir potansiyel-akım eğrisi elde edilir ve bu eğriye 'voltamogram' denir.

Voltametri de destek elektrolitin seçimi, elektrot türü, çözücü, çözeltilerinin hazırlanması ve pH'larının ayarlanması; yapılan ölçümleri, voltamogramların şeklini ve analiz sonuçlarını etkilemesi nedeniyle oldukça önemlidir.

## Voltametrik hücre bileşenleri

Elektrokimyasal Hücreler: Elektrokimyasal ölçümlerin gerçekleştiği bu hücreler genellikle üç elektrotlu sistemlerden oluşur; çalışma elektrodu, referans elektrot ve yardımcı elektrottur. Bu sistemin önemli bir avantajı akım referans elektrot üzerinden geçmez. Ek bir devreyle potansiyel, çalışma elektrodu ile referans elektrot arasında kontrol edilirken hücreden geçen akım, yardımcı elektrot ile çalışma elektrodu arasında ölçülür (Şekil 1.7).



Şekil 1.7 Üç elektrot sistemine uygun voltametrik hücre örneği (bopcell)

Destek Elektrolit: Voltametriye elektrolit çözeltisi içine fazla miktarda ilave edilen ve elektrot reaksiyonlarına girmeyen tuzdur. Bu sayede elektroaktif madde elektrot yüzeyine yalnızca difüzyonla taşınabilir. Çalışmalardaki destek elektrolit konsantrasyonu genellikle 0,01-0,1 M arasında değişir. Elektrokimyasal ölçümleri ohmik düşmelerdeki değişimlerden korumak için destek elektrolit konsantrasyonu örnekten örneğe sabit kalmalıdır. Ayrıca destek elektrolit hazırlanmasında kullanılan reaktifler çok yüksek saflıkta olmalıdır.

Çalışma Elektrodu (Working): Voltametrik yöntemlerde kullanılan çalışma elektrotları polarlanmanın olabilmesi için küçük yüzey alanına sahip olmalıdır. Bu nedenle kullanılan çalışma elektrotları mikro elektrotlardır; örnek olarak platin, camsı karbon, civa, altın vb. gösterilebilir. Bu elektrotların kullanılması sonucunda örnekteki elektroaktif türlerin çok küçük bir miktarı bile elektrokimyasal reaksiyona girebilmektedir. Böylece örneğin bileşimi hemen hemen aynı kalmaktadır. Bu sayede aynı örneğin defalarca voltamogramı alınabilmektedir.

Voltametriye bir çalışma elektrodunun sahip olması gereken özellikler:

- ✓ İletkenliği yüksek olmalı,

- ✓ Çalışılan potansiyel aralığında inert olmalı,
- ✓ Katodik yönde taramalar için negatif potansiyel aralığı geniş olmalı,
- ✓ İstenilen şekli kolaylıkla alabilmeli ve kolay işlenebilir olmalı

Referans Elektrot: Ölçüm boyunca potansiyeli değişmeyen yani polarizasyona uğramayan elektrotlardır ve iç dirençleri çok yüksek olduğundan dolayı üzerlerinden hiç akım geçmez. Gelen akımın tamamı yardımcı elektrottan çalışma elektroduna doğru akar. Potansiyometrik ölçümlerde bu elektrotlar her zaman anot olarak işlem görürler. Bu elektrotların en çok kullanılanları gümüş/gümüş klorür elektrotu (Ag/AgCl), standart hidrojen elektrotu (SHE) ve doymuş kalomel elektrottur (DKE).

İdeal bir referans elektrodun sahip olması gereken özellikler:

- ✓ Tersinir olmalı ve Nernst eşitliğine uymalı,
- ✓ Zamanla değişmeyen sabit bir potansiyel verilmeli,
- ✓ Üzerinden çok az miktarda akım geçse bile potansiyelinde değişme olmamalı, yani ideal polarize olmayan özellik göstermeli,
- ✓ Potansiyeli deney şartlarının (sıcaklık, basınç vb.) değişimlerinden fazla etkilenmemeli

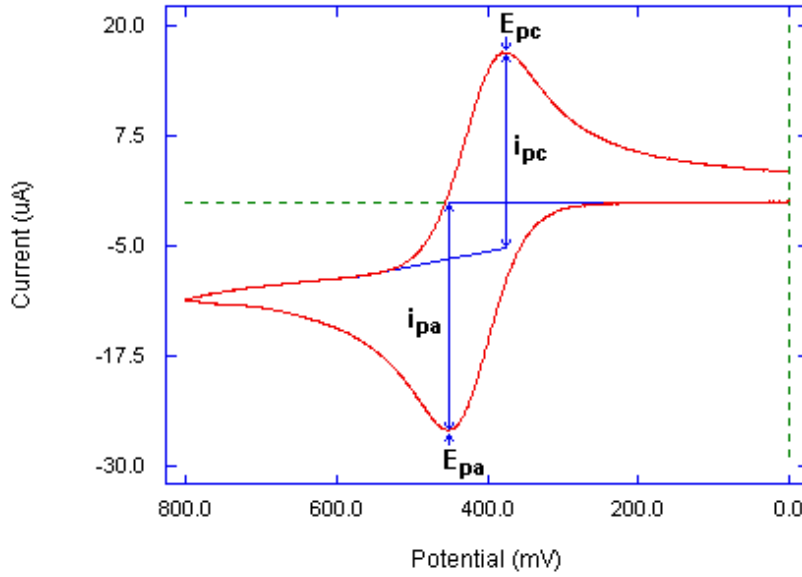
Yardımcı Elektrot: Akım, yardımcı elektrot ile çalışma elektrodu arasından geçirilir ve çalışma elektrodunun potansiyeli referans elektroduna karşı sıfır akım altında ölçülür. Akım yardımcı elektrot üzerinden geçtiği için genellikle Pt gibi reaktif olan tel çubuklar tercih edilir. Ayrıca çalışma elektroduna göre oldukça büyük yüzey alanına sahip olmaları gerekir. Yardımcı elektrodun çalışma elektrodundaki reaksiyona etkisi yoktur.

Genel olarak voltametrik ölçümler için kullanılan elektrokimyasal hücreler 5–50 mL çözelti ile çalışabilecek şekilde imal edilmiştir. Voltametrik ölçüm yapmak için kullanılan analiz hücresinde bulunan elektrot tepkimelerine girmeyen destek elektrolit denilen bir çözeltiye üç elektrot (çalışma, referans ve yardımcı elektrot) daldırılır. Böylece göçten (migrasyon) kaynaklanan akım ihmal edilir ve elektroaktif maddenin elektrot yüzeyine yalnızca difüzyonla taşınması sağlanmış olur. Diğer yandan normal koşullarda hava ortamıyla dengede bulunan bir çözeltideki çözülmüş oksijen konsantrasyonu  $2 \times 10^{-4}$  M'dir. Bu konsantrasyondaki oksijen yeterince elektroaktif olup ölçüm sırasında belirgin bir pik verir. Bu nedenle oksijenin ortamdan uzaklaştırılması için genellikle azot veya argon gibi inert bir gaz belli bir süre (10-15 dk) çözelti içinden

geçirilmelidir. Elektrokimyasal hücre, yüzeyinde adsorpsiyon yapmayan camdan yapılmıştır. Ayrıca sıcaklık kontrolü gerektiren ölçümler için suyun dolaşmasına izin veren özel tip hücreler kullanılmaktadır.

### 1.2.2. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Dönüşümlü diğer adı siklik olan voltametri tekniği elektrokimyasal teknikler içinde en yaygın kullanılan tekniktir ve bu teknikte potansiyel, zamanla doğrusal olarak değiştirilir. Bu yöntem kullanılarak elde edilen akım-voltaj eğrilerine 'dönüşümlü voltamogram' denir. Dönüşümlü voltamogramlarda elektroaktif türlerin; pik akımları, pik potansiyelleri ve bunların tarama hızlarıyla değişimlerinden redoks çiftlerinin karakterleri belirlenir. Dönüşümlü (Cyclic) voltametri elde edilen akım-voltaj eğrisinin en önemli parametreleri Şekil 1.8'de verilen voltamogram üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 1.8 Dönüşümlü voltametri de akım potansiyel eğrisi

Bu voltamogramda;

$E_{pc}$  : Katodik pik potansiyeli

$i_{pc}$  : Katodik pik akımı

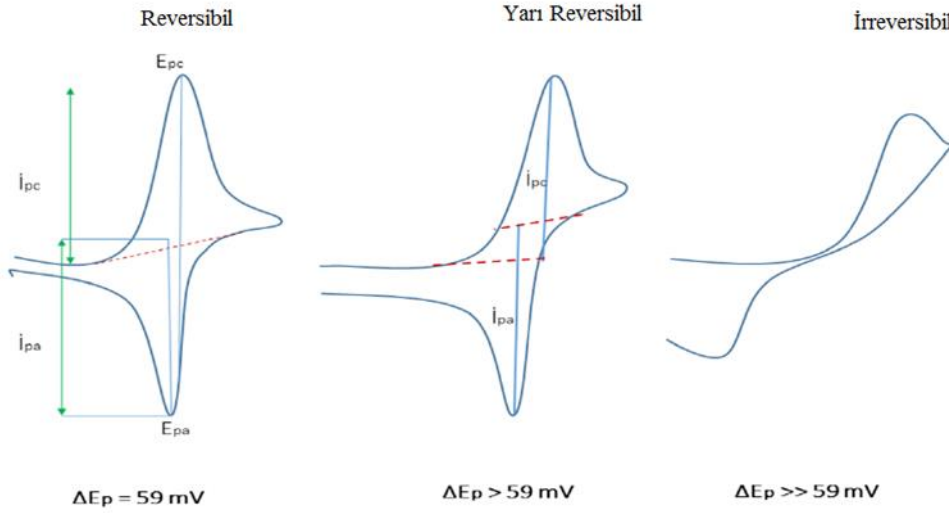
$E_{pa}$  : Anodik pik potansiyeli

$i_{pa}$  : Anodik pik akımı

Tersinir bir elektrokimyasal reaksiyon için anodik pik akımı ile katodik pik akımı zıt işaretli olup, mutlak değerce yaklaşık olarak birbirine eşittir ( $i_{pa}=i_{pc}$ ).

Katodik pik potansiyeli ile anodik pik potansiyeli farkı  $E_{pc}-E_{pa} = 0.059/n$  'dir.  $E_{1/2}$  değeri ise  $0,028/n$ 'dir. Burada n, yarı-elektrokimyasal reaksiyondaki aktarılan elektron sayısıdır.

Elektrokimyasal tersinir özellikli türler karşılıklı pikler verirken, bu yeteneğe sahip olmayan türlerin dönüş piklerinin şiddeti azalmakta (yarı reversibil) ve irreversibil sistemlerde ise tamamen kaybolmaktadır (Şekil 1.9).



Şekil 1.9 Reversibil, yarı reversibil ve irreversibil voltamogramlar

*Tersinir (reversibil) reaksiyonlar;* bir elektrot reaksiyonunda elektroaktif maddenin (analitin) aynı anda hem indirgenmesi hem de yükseltgenmesidir.

*Tersinmez (irreversibil) reaksiyonlar;* elektroaktif maddenin (analitin) sadece indirgendiği veya yükseltgendiği reaksiyonlardır.

Reversibil sistemlerde bütün potansiyelerde elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından büyüktür ve *Nernst* eşitliği elektrot yüzeyinde geçerlidir. İrreversibil sistemlerde ise elektron aktarım hızı yeteri kadar büyük olmadığından dolayı *Nernst* eşitliği geçerli değildir. Bu durumda irreversibil sistemlerin dönüşümlü voltamogramının şekli reversibil olanından farklıdır (Şekil 1.9).

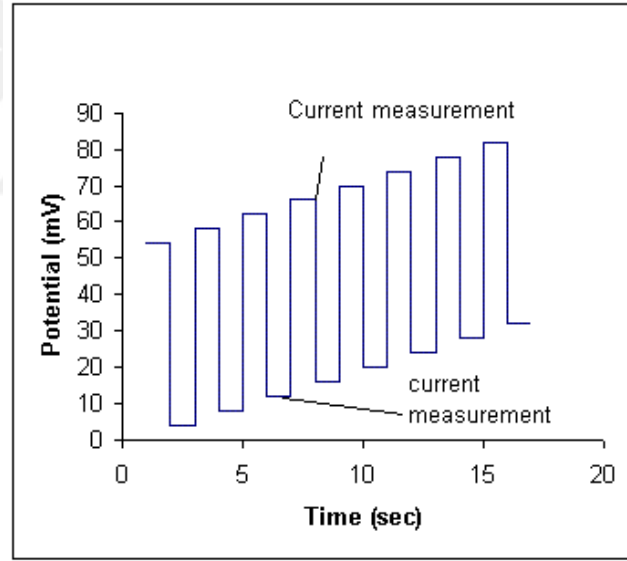
Reversibil bir elektrokimyasal reaksiyonda, anodik potansiyel taraması esnasında bir

yükseltgenme olayı meydana geldiğinde bir pik oluşumu gözlenir ve geri tarama yapıldığında yükseltgenme olayı ile oluşan ürün elektrotta yeniden indirgenir. Böylece bu yönde de bir pik gözlenir. Katodik potansiyel taraması sırasında gözlenen reversibil bir indirgenme reaksiyonu için de aynı durum söz konusudur.

Elektrot tepkimesinin reversibilliği azaldıkça anodik ve katodik pikler birbirinden daha uzak potansiyellerde ve daha yayvan olarak gözlenir (Şekil 1.9). İrreversibil bir elektrot tepkimesinde ise katodik ve anodik pikler birbirinden iyice uzaklaşır ve simetrisini tamamen kaybederek kaybolur veya geri pik gözlenmez [35].

### 1.2.3. Kare Dalga Voltametri (SWV)

Kare dalga voltametri son derece hızlı ve duyarlı olma üstünlüğü olan bir puls voltametri tekniğidir. Voltamogramın tamamı 10 ms'den daha kısa bir sürede elde edilir.



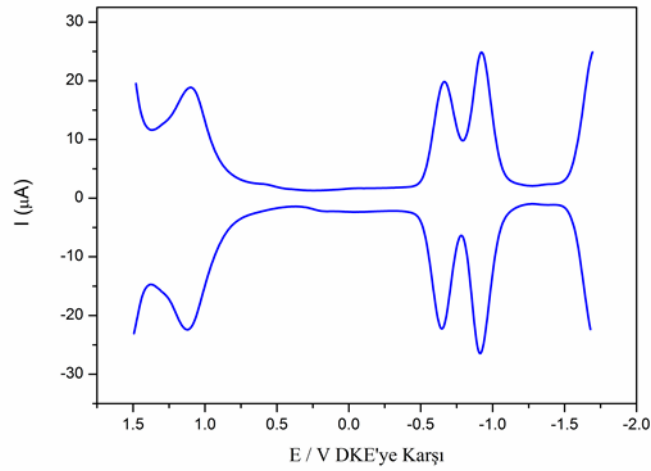
Şekil 1.10 Kare dalga voltametri potansiyelin zamanla değişimi

Her bir kare dalga akımı ileri yöndeki pulsun sonunda ve geri yöndeki pulsun sonunda olmak üzere iki defa ölçülür [36-38]. Dolayısıyla kare dalga voltamogramı oldukça hassas bir duyarlılığa sahiptir ve etkin bir ayırmayla sonuçlanır. Tayin sınırı yaklaşık  $10^{-8}$  M'dir.

Tersinir (reversibil) bir indirgenme reaksiyonunda bir pulsun şiddeti, ileri tarama sırasında oluşan ürünün geri tarama sırasında yükseltgenmesini sağlayacak kadar büyük

olmalıdır. Bu sayede ileri puls bir katodik akımı, geri puls da bir anodik akımı oluşturur. Diğer yandan bu akımların farkı ile potansiyel grafiğe geçirilerek voltamogramları elde edilir (**Şekil 1.11**). Bu akım farkı derişimle doğru orantılı olduğundan pik potansiyeli yarı dalga potansiyeline karşılık gelir.

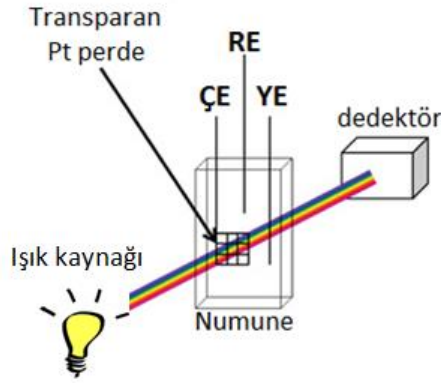
Kare dalga tekniğı, akım değişimlerinin tespitinde yüksek hassasiyet göstermektedir. Bu yüksek hassasiyet, ölçülen akıma karışmış olan elektriksel çift tabaka ve kapasitif yük kaynaklı akımın minimize edilmesi sonucunda gerçekleşmektedir [39].



**Şekil 1.11** Grafiğe geçirilmiş kare dalga voltamogramı

#### 1.2.4. Spektroelektrokimya

Spektroelektrokimyasal yöntemler, elektrokimyasal veya spektroskopik yöntemlerin tek başına yetersiz kaldığı durumlarda eş zamanlı (in-situ) olarak diğer yöntemle beraber kullanıldığı tekniklerdir. Bu teknik sayesinde elektrokimyasal değişimin gerçekleştiğı sırada meydana gelen spektroskopik değişimler de kaydedilebilmektedir. Spektroelektrokimyasal ölçümler için üçlü elektrot sisteminin kullanıldığı kuvars çalışma küveti ve çalışma elektrodu olarak Platin perde elektrot tercih edilir. Bu elektrot üzerinde potansiyel uygulanmaya başlandığı andan itibaren indirgenme-yükseltgenme olayları başlamış olur ve polarize ışıkların bu elektrokimyasal olaylardan kaynaklanan kırılma ve yansımaları sonucunda spektrum değişiklikleri bilgisayar destekli bir sistemde kaydedilir.

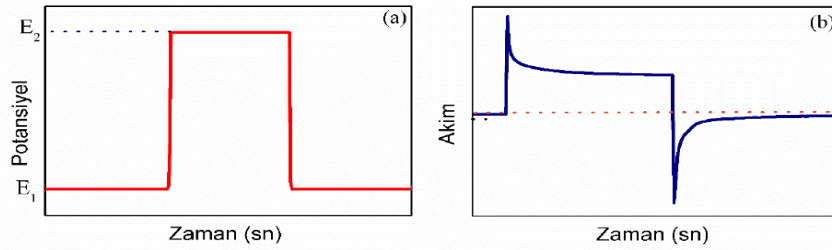


Şekil 1.12 Spektroelektrokimyasal çalışma düzeneği

### 1.2.5. Kronoamperometri (CA)

Potansiyel kontrollü tekniklerden biri olan kronoamperometri, çözelti içine batırılmış olan çalışma elektrodu potansiyelinin ani olarak değiştirilmesi ile durgun ortamda akım-zaman ilişkisinin gözlenmesine dayanır. Çalışma elektrodunun potansiyeli, elektrot yüzeyindeki elektroaktif maddenin derişiminin neredeyse sıfır kabul edildiği non-faradik bir potansiyelden faradik bir potansiyele taranarak akım-zaman ilişkisi kurulur.

Şekil 1.12 a)  $E_1$  çalışma elektrodunda herhangi bir elektrokimyasal tepkimenin meydana gelmediği bir potansiyeli gösterir,  $E_2$  ise elektrokimyasal işlemin difüzyon kontrollü gerçekleştiğini ve ani olarak değiştirilen potansiyeli gösterir. Dönüşümlü voltamogramının pik potansiyelinin ötesinde  $E_2$  potansiyeli seçilir ve potansiyel  $E_2$  de sabit tutulur. Belirli bir süre sonra da potansiyel  $E_1$  potansiyeline ani olarak değiştirilir.



Şekil 1.13 Kronoamperometride a) potansiyel-zaman b) akım-zaman ilişkisi

Şekil 1.12 b) de görüldüğü gibi ilk potansiyel uygulandığında indirgenmeden dolayı akımda aniden yükselme gözlenir, ikinci potansiyel adımında ise yükseltgenme sonucu ani bir akım düşmesi gözlenir.

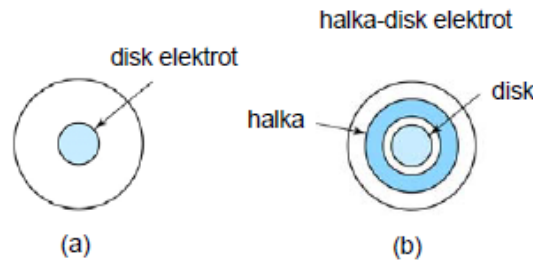


Kronoamperometri tekniği kullanılarak;

- Bir maddenin difüzyon katsayısı
- Elektrot reaksiyonunun mekanizması
- Elektron aktarım reaksiyonunun hız sabiti
- Elektron aktarım basamağına eşlik eden bir kimyasal reaksiyonun hız sabiti
- Elektrotta bir adsorpsiyon olayının meydana gelip gelmediği bulunabilir.

### 1.2.6. Dinamik Elektrot Voltametrisi

Çalışma elektrodunun döndürülmesiyle çözeltilinin hareketinin sağlandığı dinamik elektrot voltametrinde dönen elektrotlar 2'ye ayrılır: *Dönen Disk (rotating disk electrode)* ve *Dönen Halka-Disk Elektrotlar (rotating ring-disk electrode)*. Platin (Pt) ve camısı karbondan yapılan bu elektrotların dönme hızları bir motor sistemi ile kontrol edilir. Dönen disk elektrotlarla elektroda madde taşınması konvektif difüzyonla yapıldığından sabit elektrotlara oranla daha büyük bir akım yoğunluğu sağlarlar. Bu nedenle, bu tür elektrotlarla yapılan ölçümlerde duyarlılık daha yüksektir.



**Şekil 1.14 a)** Dönen disk elektrot (DDE) **b)** Dönen halka-disk elektrot (DHDE)

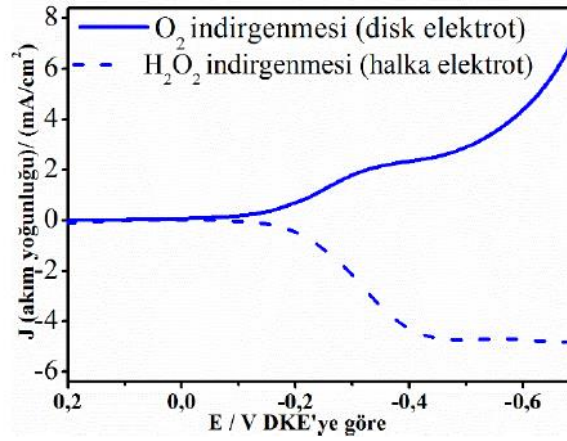
*Dönen halka-disk elektrotlar (DHDE)*, ortadaki diskten elektriksel olarak yalıtılmış ve belli bir uzaklıkta halka şeklinde ikinci bir elektrot içerirler. Bu elektrot ikilisi kullanıldığında disk elektrotta oluşan elektrokimyasal tür, elektrodun dönme hareketiyle halka elektroda doğru taşınır ve burada uygulanan potansiyele bağlı olarak indirgenir veya yükseltgenirler.

Dinamik elektrot voltametri tekniği ile gerçekleştirilen modifiye elektrod çalışmaları, enerji alanında yakıt pillerinde kullanılan elektrokatalizörlerin temel özelliklerinin aydınlatılmasında kullanılan üstün bir yöntemdir. Ancak bu yöntemde katot elektrotun katalizlenmesi sırasında gerçekleşen oksijen indirgenme reaksiyonu (OİR) sonucu yan ürün olarak hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) oluşmakta ve katoda zarar vermektedir. Bu

istenmeyen hidrojen peroksit oluşturma eğiliminin tayini DHDE voltametri yöntemiyle belirlenebilmektedir. Bunun için; disk elektrot yüzeyi elektrokatalizör ile ince tabaka halinde kaplanır ve OİR'nin gerçekleşeceği bir değerde halka elektrodun potansiyeli sabit tutulur. Böylece oluşan hidrojen peroksit yüzdesi aşağıdaki eşitliklerle bulunabilir [40].

$$n_t = 4I_D / [I_D + (\frac{I_R}{N})] \quad (1.1)$$

$$\%H_2O_2 = 100(4-n_t) / 2 \quad (1.2)$$



Şekil 1.15 OİR için DHDE voltametri kullanılarak kaydedilmiş polarizasyon eğrisi

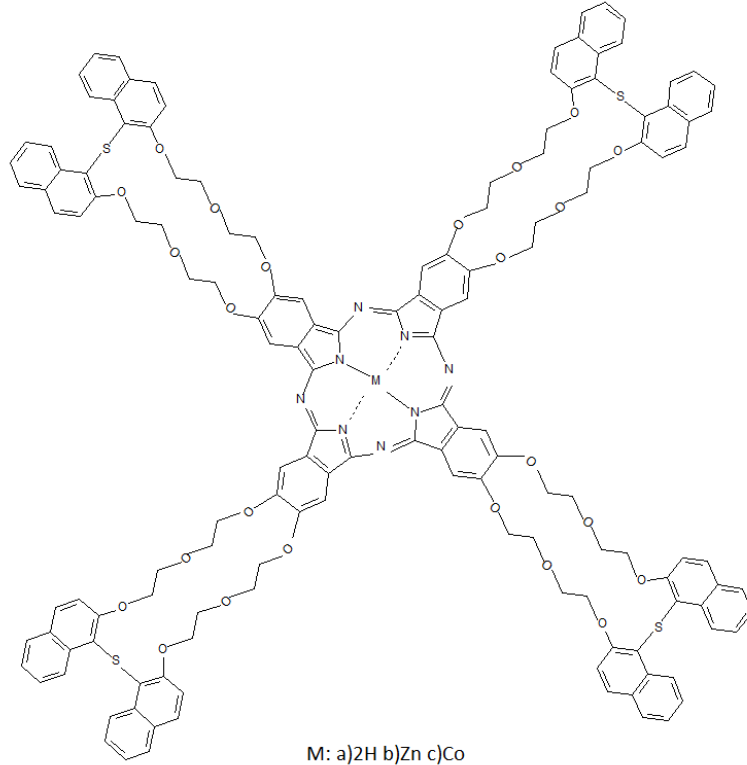
## 2. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu tez çalışmasında, değişik metal merkezli Pc kompleksleri içeren 1,1'-tiyobis(2-naftol) grup bileşikleri ele alınarak iki ayrı solvent ortamındaki elektrokimyasal redoks davranışları ve spektroeletrokimyasal özellikleri; dönüşümlü voltametri (CV), kare dalga voltametrisi (SWV) ve eş zamanlı (in situ) UV-Vis spektroeletrokimya gibi elektroanalitik teknikler uygulanarak aydınlatılmaya çalışılmıştır. Ayrıca, dönen halka ve dönen halka-disk elektrot dinamik voltametri teknikleri kullanılarak, söz konusu komplekslerin yakıt pili ve metal hava pili uygulamalarında elektrokatalizör olarak kullanılabilirliği açısından oksijen indirgenmesindeki elektrokatalitik aktiviteleri araştırılmıştır.

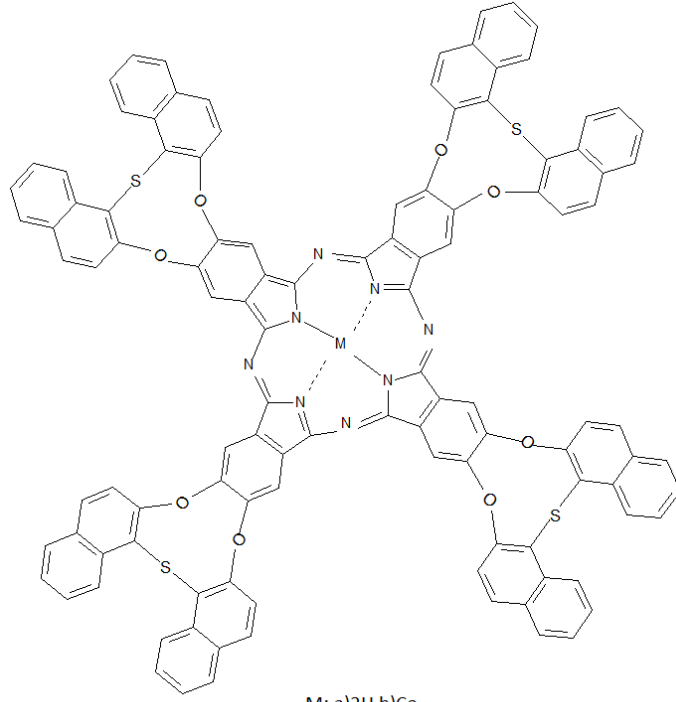
### 2.1. Materyal

#### 2.1.1. Kullanılan Reaktifler ve Kimyasal Maddeler

Bu tez çalışmasına konu olan ftalosiyanın bileşiklerinin molekül yapısı **Şekil 2.1**'de verilmiştir.

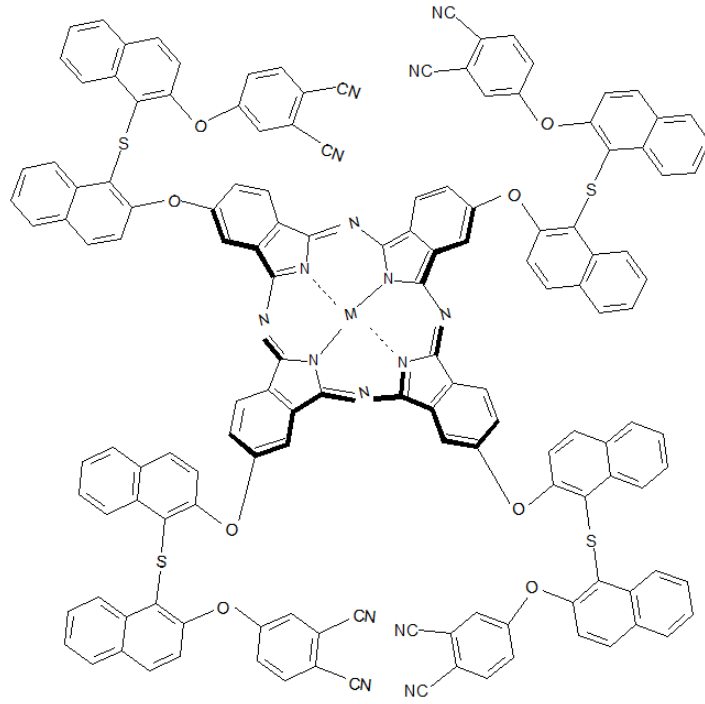


#### a) A Grubu



M: a)2H b)Co

### b) B1 Grubu



M: a)Zn b)Co

### c) B2 Grubu

Şekil 2.1 Bu tez çalışmasına konu olan ftalosiyanın bileşiklerinin molekül yapıları

**Tablo 2.1** Çalışmalar için kullanılan kimyasal reaktifler ve özellikleri

<b>Kullanılan Kimyasal Madde</b>	<b>Safılık Derecesi</b>	<b>Üretici Firma</b>
Dimetilsülfoksit (DMSO)	Analitik saflıkta çözücü	Merck
Diklorometan (DCM)	Analitik saflıkta çözücü	Merck
Tetrabütülamonyumperklorat (TBAP)	Elektrokimyasal ölçüm saflığında taşıyıcı elektrolit	Fluka
Nafyon (c)	%5 ağırlık/ağırlıkça (w/w) elektrot destek madde çözeltisi	Alfa Aesar
Aktif karbon Vulcan XC-72 (VC)	600 m <sup>2</sup> /g yüzey alanı ile elektrot destek maddesi	Sigma Aldrich
Sülfirik asit (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	≥ %98.0	Merck
Alüminyum oksit (Alümina)	0.05, 0.1 ve 1.0 mikron kalınlıkta aşındırıcı toz	PINE
Ultra destile su	18.2 megaohm-cm dirençte	Millipore
Metanol	Analitik saflıkta çözücü	Merck
Etanol	Analitik saflıkta çözücü	Merck

### 2.1.2. Kullanılan Elektrotlar ve Malzemeler

Elektrokimyasal ölçümler, üç farklı elektrot birbirine temas etmeden koordine olabilecek şekilde tasarlanmış olan kalp tipi (bopcell) elektrokimyasal hücrelerde gerçekleştirilmiştir.

Spektroelektrokimyasal ölçümler ise üç boyunlu özel kuvars spektroelektrokimyasal küvetlerde gerçekleştirilmiştir.

Tüm ölçümlerde yardımcı elektrot olarak spiral şeklinde bir platin tel, referans elektrot olarak da Doymuş Kalomel Elektrot (DKE) kullanılmıştır;

Çalışma elektrodu ise yapılacak elektrokimyasal uygulamaya göre farklılık göstermiştir; elektrokimyasal ölçümlerde yüzey alanı  $0.071 \text{ cm}^2$  olan platin disk elektrot, spektroeletrokimyasal ölçümlerde platin perde elektrot ve katalitik ölçümlerde ise etkinliği % 37 olan 5.61 mm çapında dönen halka(karbon)-disk(platin) elektrot (DHDE) kullanılmıştır.

Ayrıca yapılan tüm ölçümlerde çözelti ortamındaki  $\text{O}_2$ 'yi uzaklaştırmak için çözelti içinden gaz geçirme aparatı ile  $\text{N}_2$  gazı geçirilmiştir.

## 2.2. Yöntemler

### 2.2.1. Kullanılan Cihazlar ve Düzenekler

Bu tez çalışmasına konu olan ölçümler M.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü Elektrokimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal ölçümler Gamry Referans 600 potansiyotat/galvanostat çiftli potansiyostat ve Ocean Optics HR2000+ model UV-Vis spektrofotometre cihazları ile gerçekleştirilmiştir. Elektrokatalitik ölçümler ise Pine marka MSRCE model dinamik elektrot ve ayrıca elektrotların modifiye edilmesi sırasında mikropipetler ( $7 \mu\text{L}$ ) kullanılmıştır. Ayrıca Pc bazlı katalizörleri hazırlama adımında homojenleştirme işlemi için Bandelin Marka ultrasonik banyo kullanılmıştır.

### 2.2.2. Kullanılan Deneysel Yöntemler

Bu tezde uygulanan teknikler ara basamaklarıyla aşağıda verilmiştir.

- Voltametri
  - Dönüşümlü voltametri (CV)
  - Kare dalga voltametrisi (SWV)
  - Kronoamperometri (CA)
  - Hidrodinamik voltametri
    - Dönen halka-disk elektrot voltametrisi (DHDE)
  - Doğrusal taramalı voltametri (LSV)
- Spektroeletrokimya
  - Eş zamanlı (*in-situ*) spektrokronoamperometri
  - Eş zamanlı (*in-situ*) elektrokolorimetri

### 2.2.2.1. Elektrokimyasal ölçümler

Bu teze konu olan Pc komplekslerinin redoks özelliklerinin belirlenmesi amacıyla hem DMSO hem de DCM çözelti sisteminde dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametri teknikleri kullanılmıştır. Bu voltametrik ölçümler, 0.1 M konsantrasyonda TBAP taşıyıcı elektrolit içeren yüksek saflıkta DMSO veya DCM çözücü sistemi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Özellikleri incelenmek için hazırlanan analit derişimi  $5 \times 10^{-4}$  M'dır. Ayrıca, ölçümlere başlamadan önce ortamdan oksijeni uzaklaştırmak amacıyla 10-15 dakika boyunca çözeltinin içinden yüksek saflıkta azot gazı geçirilmiş ve ölçüm sırasında da inert gaz çözelti üzerinde tutularak azot atmosferi sağlanmaya çalışılmıştır. Bu çalışma ortamında elde edilen voltamogramlar analiz edilerek komplekslere ait pik potansiyelleri ( $E_p$ ), pik potansiyel ayrımları ( $\Delta E_p$ ), yarı pik potansiyelleri ( $E_{1/2}$ ), pik akımları ( $I_{pa}$  ve  $I_{pc}$ ) ve pik akımları oranı ( $I_{pa}/I_{pc}$ ) gibi temel elektrokimyasal parametreler belirlenmiştir.

### 2.2.2.2. Eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümler

Bu çalışmada, kronoamperometri (CA) ile *in situ* UV-Vis spektroeletrokimya tekniği kullanılarak indirgenme ve yükseltgenme ürünlerinin oluşumu sırasındaki spektral değişimler ve bu ürünlere ait UV-Vis spektrumları kaydedilmiştir. Bu kronoamperometrik ölçümler sonucunda belirlenen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının ftalosiyanın halkası üzerinden mi yoksa metal merkezi üzerinden mi gerçekleştiği hakkında net bilgiler elde edilmesi eş zamanlı spektroeletrokimya tekniğinin kullanılması ile mümkün olmuştur.

Ölçümler 0.25 M konsantrasyonda TBAP taşıyıcı elektrolit içeren yüksek saflıkta DMSO ve/veya DCM çözücü sistemi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal redoks proseslerine ait ürünlerin UV-Vis spektrumunun görünür bölgesinde göstermiş oldukları optik değişimler, renk değişimlerine neden olur. Bu sayede eş zamanlı elektrokolorimetrik ölçümlerle kolorimetrik analiz yapılarak, bu renklilik iki boyutlu düzlemde gösterilmiştir.

### 2.2.2.3. Elektrokatalitik ölçümler

Çalışmanın son aşamasında DHDE voltametri tekniği kullanılmıştır. Bu elektrot sisteminde, Pc komplekslerinin oksijen indirgenmesindeki elektrokatalitik aktiviteleri

araştırılmıştır. Karbon bazlı destek malzemesi olarak 1.2000 mg Vulcan XC-72 (VC), 10 µL % 5 lik Nf çözeltilisi, 200 µL etil alkol ve 0.8000 mg Pc bileşiği kullanılarak katalizör karışımı hazırlanmıştır. Bu karışım ultrasonik banyoda 30 dakika boyunca homojenize edildikten sonra DHDE elektrot üzerine bir mikropipet yardımıyla 7 µL yerleştirilmiştir. Elektrolit olarak analizlerde 0.50 M sulu sülfürik asit çözeltilisi kullanılmıştır. Sisteme 30 dakika kadar O<sub>2</sub> gazı gönderilerek ortam oksijene doyurulmuştur.

Ftalosiyenin komplekslerinin elektrokatalitik performanslarının incelenmesi için uygun modifiye elektrotlar hazırlandıktan sonra üçlü elektrot sistemi ile oda sıcaklığında hızı 2500 devir/dakika dönüş yapacak şekilde doğrusal taramalı voltametrik ölçümleri (LSV) gerçekleştirilmiştir. Ölçülen akım yoğunluklarından faydalanılarak disk ve halka elektroda ait transfer edilen toplam elektron sayısı, oluşan su ve hidrojen peroksit yüzdeleri tayin edilmiştir.



### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

1,1'-Tiyobis(2-Naftol) gruplarını içeren metalli (Co, Zn) ve metallsiz iki grup Pc bileşğinin (A ve B grubu) uygun çözücü ortamlarındaki elektrokimyasal redoks davranışları ayrıntılı bir şekilde dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametri (SWV) teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Genellikle, indirgenme-yükseltgenme olaylarının netleştirilmesinde yalnızca voltametri tekniğinin kullanılması yeterli olmadığından, ftalosiyanın bileşiklerinin eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümleri de gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, elektrokromik amaçlı olarak eş zamanlı elektrokolorimetrik ve katalitik amaçlı olarak da hidrodinamik dönen disk elektrot ve bipotansiyostatik dönen halka-disk elektrot ölçümleri de gerçekleştirilmiştir. Bu teknikler kullanılarak, Pc komplekslerinin elektron transfer, elektrokromik ve elektrokatalitik oksijen indirgeme davranışları ayrıntılı bir biçimde aydınlatılmıştır [41].

Bu uygulamalarla Pc komplekslerine ait elektrokimyasal reaksiyonların reversibil olup olmadığı, bu reaksiyonlara kimyasal reaksiyonların eşlik edip etmediğı, agregasyon ve benzeri olayların var olup olmadığı, agregasyon var ise var olan elektrokimyasal reaksiyonları etkileyip etkilemediğı, elektron transfer işleminin Pc halkası üzerinden mi yoksa metal merkezi üzerinden mi gerçekleştiğı araştırılmıştır. Ayrıca, DDE ve DHDE dinamik voltametri teknikleri kullanılarak, söz konusu komplekslerin oksijen indirgenmesindeki elektrokatalitik aktiviteleri araştırılmıştır.

#### 3.1. 1,1'-Tiyobis(2-Naftol) Gruplarına Sahip Pc Bileşiklerinin Elektrokimyasal ve Eş Zamanlı Spektroeletrokimyasal Davranışlarının Çözelti Ortamında İncelenmesi

1,1'-Tiyobis(2-Naftol) gruplarını içeren kobalt, çinko ve metallsiz Pc bileşiklerinin DMSO/TBAP ve DCM/TBAP ortamındaki elektrokimyasal indirgenme ve yükseltgenme proseslerine ait elektrokimyasal veriler platin çalışma elektrodu kullanılarak dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametri teknikleri ile tespit edilmiştir. Bu tekniklerle söz konusu bileşiklere ait voltamogramlar kaydedilmiş; pik potansiyel ayrımı ( $\Delta E_p$ ), yarı pik potansiyeli ( $E_{1/2}$ ), anodik ve katodik pik akımları oranı ( $I_{pa}/I_{pc}$ ) ve ilk yükseltgenme ile ilk indirgenme yarı pik potansiyel farkı ( $\Delta E_{1/2}$ ) gibi voltametrik veriler belirlenmiş ve **Tablo 3.1**'de sunulmuştur.

**Tablo 3.1** Ftalosiyanın 2-8 bileşiklerinin elektrokimyasal karakterizasyonuna ait veriler (DKE'ye göre) ve literatür ile karşılaştırma.

Pc'ler	Etiket	<sup>a</sup> E <sub>1/2</sub> (V)	<sup>b</sup> ΔE <sub>p</sub> (mV)	<sup>c</sup> I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub> (V)	<sup>d</sup> ΔE <sub>1/2</sub> (V)
<b>ZnPc 3</b> (DMSO)	R1	-0.66	90	0.76	-
	R2	-1.02	70	0.84	
<b>CoPc 4</b> (DMSO)	O1	0.43	65	0.80	
	R1	-0.34	60	0.95	0.77
	R2	-1.21	70	0.92	
<b>H<sub>2</sub>Pc 2</b> (DMSO)	R1	-0.60	90	0.95	-
	R2	-0.87	75	0.96	
<b>ZnPc 3</b> (DCM)	O1	0.70	75	0.84	
	R1	-0.88	90	0.75	1.58
	R2	-1.16	80	0.82	
<b>CoPc 4</b> (DCM)	O1	0.84	80	0.75	
	<sup>e</sup> R1' R1''	(-0.24) -0.57	-	-	1.08
	R2	-1.28	70	0.92	
<b>H<sub>2</sub>Pc 5</b> (DMSO)	O1	0.76 <sup>f</sup>	-	-	
	R1	-0.61	80	0.85	1.37
	R2	-0.93	90	0.82	
<b>CoPc 6</b> (DMSO)	R3	-1.36	90	0.75	
	O2	0.96 <sup>f</sup>	-	-	
	O1	0.36	60	0.94	0.77
<b>ZnPc 7</b> (DMSO)	R1	-0.41	70	0.92	
	R2	-1.44	65	0.96	
	O1	0.69	85	0.90	
<b>CoPc 8</b> (DMSO)	R1	-0.89	70	0.95	1.58
	R2	-1.35	90	0.80	
	R3	-1.60	75	0.88	
<b>CoPc 8</b> (DMSO)	O1	0.40	60	0.94	
	R1	-0.49	65	0.92	0.89
	R2	-1.40	60	0.96	
	R3	-1.62	70	0.95	
<b>Referans</b>					
<b>ZnPc</b> (DMSO)	O1	0.73	60		
	R1	-0.79	60		[42]
	R2	-1.10	60		
	R3	-1.58	80		
<b>CoPc</b> (DMSO)	O1	0.44	70		
	R1	-0.36	60		[42]
	R2	-1.30	80		
<b>H<sub>2</sub>Pc</b> (DMSO)	R3	-1.66	80		
	O1	0.83	70		
	R1	-0.64	60		[42]
<b>H<sub>2</sub>Pc</b> (DMSO)	R2	-0.94	60		
	R3	-1.78	80		

<sup>a</sup>: E<sub>1/2</sub> = (E<sub>pa</sub> + E<sub>pc</sub>)/2 (100 mV s<sup>-1</sup> 'de).

<sup>b</sup>: ΔE<sub>p</sub> = E<sub>pa</sub> - E<sub>pc</sub> (100 mV s<sup>-1</sup> 'de).

<sup>c</sup>: İndirgenme için I<sub>pa</sub>/I<sub>pc</sub>, yükseltgenme için I<sub>pc</sub>/I<sub>pa</sub>, potansiyel tarama hızı 0.100 V s<sup>-1</sup>.

<sup>d</sup>: ΔE<sub>1/2</sub> = E<sub>1/2</sub>(ilk yükseltgenme) - E<sub>1/2</sub>(ilk indirgenme).

<sup>e</sup>: Redoks olayına agregasyon türleri ve bazı kimyasal reaksiyonların eşlik ettiği düşünülmektedir.

<sup>f</sup>: Redoks olayı sadece kare dalga voltametri ile tespit edilmiştir.

Elektrokimyasal karakterizasyona ait sonuçlar incelendiğinde, bileşiklerin 60-90 mV aralığında değişen  $\Delta E_p$  değerleri ve yaklaşık birim değerdeki anodik-katodik pik akımları oranları ile genellikle tersinir veya yarı tersinir bir-elektronlu metal ve/veya Pc ligand kaynaklı redoks prosesleri oluşturdukları görülmektedir. **Tablo 3.1**'de gösterildiği gibi, Co(II) 'nin 2H veya Zn(II) yerine merkeze dahil edilmesi, ilave bir elektron transfer prosesi ile kompleksin redoks zenginliğini artırmaktadır. Redoks potansiyelleri ve özellikle ilk indirgenme ve ilk yükseltgenme prosesleri karşılaştırıldığında, CoPc bileşiğinin ZnPc ve H<sub>2</sub>Pc bileşiklerine göre net bir şekilde daha negatif potansiyellerde indirgendiği ve daha pozitif potansiyellerde yükseltgendiği dikkat çekmektedir. Bu durum muhtemelen Zn(II) ve 2H'nin aksine, Co(II) merkezinin CoPc'nin hem ilk oksidasyonu hem de ilk indirgeme işlemlerinde redoks-aktif davranmasından kaynaklanmaktadır. Co(II) merkezinin bu redoks aktif davranışı, CoPc'deki Pc halkasının HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasında metal bazlı yarı dolu veya boş orbital enerji seviyelerinin varlığına bağlanabilir. Ayrıca **Tablo 3.1**'deki sözkonusu Pc komplekslerinin  $\Delta E_{1/2}$  değerleri, literatürdeki benzer bileşikler için bildirilen değerlerle uyumludur [42, 43].

DMSO ve DCM'deki redoks potansiyel değerlerinde net farklılıklar tespit edilmesine rağmen, merkezi metallerin farklı koordinasyon özelliklerinden kaynaklanan bazı komplikasyonlar nedeniyle redoks potansiyel değerleri üzerinde sistematik bir çözücü etkisi gözlemlenemedi. **Tablo 3.1**'de görüldüğü gibi CoPc **4**'ün ilk oksidasyon (O1) potansiyeli, DCM'deki 0.84 V'dan DMSO'da 0.43 V'a negatif yönde kaymaktadır. Böyle yüksek bir potansiyel kayması, yalnızca çözücülerin polarize edici güçleriyle açıklanamaz. Büyük olasılıkla, DMSO ortamında CoPc **4** bileşiğinin ilk oksidasyon prosesi metal bazlı tek-elektronlu transfer işlemiyken DCM'de bu işlem Pc halkasında gerçekleşir. Bu değerlendirme, literatürdeki benzer bileşikler için daha önce bildirilen verilerle uyumludur [43].

**Tablo 3.1**'de gösterildiği gibi, beta-süstitüe edilmiş **H<sub>2</sub>Pc 5** ve **ZnPc 7** bileşiklerinin genel voltametrik davranışları, üç indirgenme çifti ve bir oksidasyon çifti üzere birbirine oldukça benzerdir. Bu benzerlik, sözkonusu bileşiklerin tüm yükseltgenme-indirgenme işlemlerinin Pc halka tabanlı olduğuna işaret etmektedir [41, 44]. Ftalosiyanın çekirdeğinde gerçekleşen ilk indirgenme olayı en düşük enerjili orbital

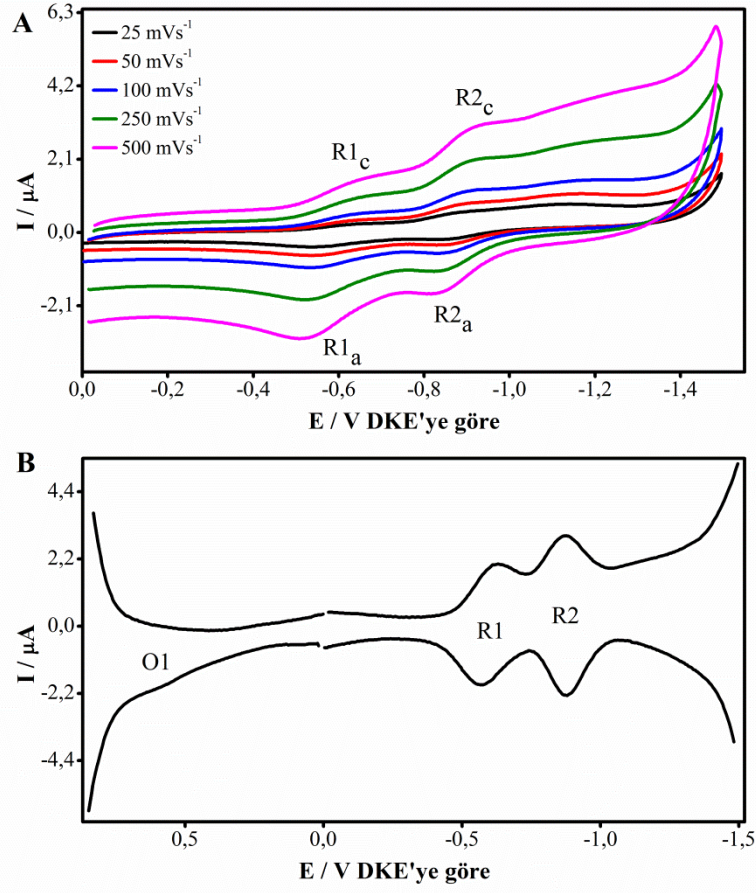
LUMO'ya karşılık gelmekte ve  $[M(II) Pc(-2)] + e^- \leftrightarrow [M(II) Pc(-3)]^-$  şeklinde gösterilmektedir. Aynı şekilde Pc çekirdeğinde gerçekleşen ilk yükseltgenme olayı  $[M(II) Pc(-2)] \leftrightarrow [M(II) Pc(-1)]^+ + e^-$  şeklinde gösterilip en yüksek enerjili orbital HOMO'ya karşılık gelmektedir. Redoks aktif olmayan metal merkezli kompleksler için bulunan  $\Delta E_{1/2}$  değeri HOMO-LUMO enerji düzeyleri arasındaki farkı göstermektedir.

Bununla birlikte, çinko ftalosiyanimlere ait redoks olayları metalsiz ftalosiyanimlere göre biraz daha negatif potansiyel değerlerinde gerçekleşmektedir. Ayrıca voltametik sinyallerin şekil ve akım yükseklikleri arasındaki farklılıklar, bileşiklerinin yarı pik potansiyeli ( $E_{1/2}$ ) ve pik ayırım değerleri ( $\Delta E_{1/2}$ ), merkezde bulunan metallerin farklı polarizasyon gücüne bağlı olarak değişmektedir.

Ftalosiyanim kompleksleri ardışık tek elektronlu indirgenme ve yükseltgenme olaylarına uğrarlar. Bu metal merkezli ya da ligand merkezli gerçekleşen olayların aydınlatılması, eş zamanlı UV-Vis spektroeletrokimyasal ölçümlerin de kullanılmasıyla mümkün olmaktadır. Böylece, komplekslerin (2-8) uygun potansiyellerdeki kontrollü elektrolizi gerçekleştirilmiş, eş zamanlı (*in-situ*) spektroeletrokimyasal ölçümler kaydedilerek redoks davranışları üzerinde çözücülerin etkisi de anlaşılmaya çalışılmıştır. Ayrıca spektroeletrokimya ölçümlerine eş zamanlı elektrokolorimetrik ölçümlerde eşlik ettirilmiştir. Bu ölçümler x, y ve z koordinatlarının belirlenmesine olanak veren renk diyagramlarını vererek elektrokromik uygulamalar için önemli bir gösterge olmaktadır. Çalışmanın ilk aşamasında redoks aktif olan ve olmayan farklı metal merkezleri içeren çeşitli Pc bileşiklerinin (2-8) temel redoks davranışlarındaki farklılıkların aydınlatılmasına ve bu farklı metal merkezlerinin Pc merkezli redoks olayları üzerindeki etkisinin anlaşılmasına çalışılmıştır.

### **3.1.1. 1,1'-Tiyobis(2-Naftol) Gruplarına Sahip A Grubu Pc Bileşiklerinin (2-4) Elektrokimyasal ve Eş Zamanlı Spektroeletrokimyasal Davranışlarının Çözelti Ortamında İncelenmesi**

Pc komplekslerindeki metal merkezlerin redoks davranışlarının tam ve kesin olarak değerlendirilebilmesi amacıyla voltametik ölçümleri desteklemek üzere eş zamanlı UV-Vis spektroeletrokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiş ve redoks proseslerine eşlik eden spektral değişimler analiz edilmiştir. **Şekil 3.1** DMSO/TBAP çözelti ortamında, metalsiz ftalosiyanimine (2) ait CV ve SWV voltamogramlarını göstermektedir.



**Şekil 3.1** H<sub>2</sub>Pc (2) kompleksinin ( $5.0 \times 10^{-4}$  M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki (A) Dönüşümlü ve (B) Kare dalga voltamogramları

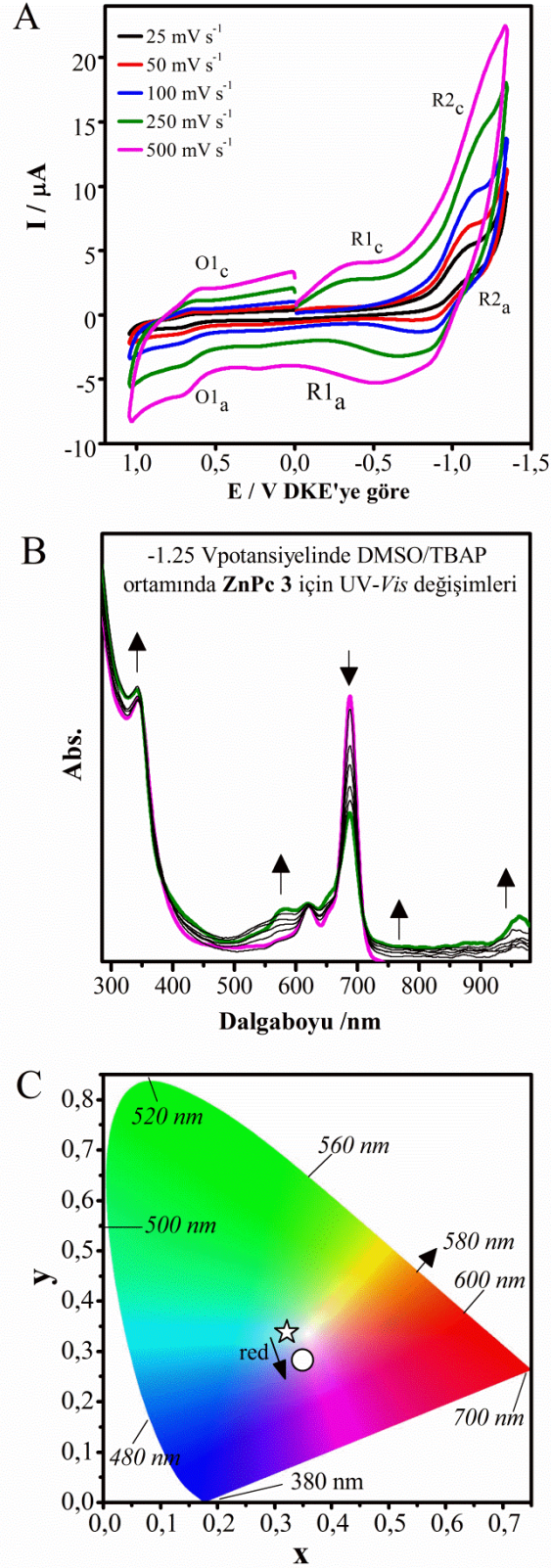
H<sub>2</sub>Pc 2 bileşiğinde halka bazlı, oldukça geniş yarı-reversibil, iki indirgenme (R1 ve R2) ve bir yükseltgenme (O1) işlemi gözlenmiştir. Bu redoks sinyallerinin genişliği, destekleyici elektrolit olarak TBAP içeren DMSO çözücü ortamında agregat türlerin varlığına işaret etmektedir. Anodikten katodiğe pik oranları ( $I_{pa}/I_{pc}$ ) muhtemelen bu türler arasındaki dengenin elektron transfer süreciyle olan ilişkisi nedeniyle sapma göstermektedir. İndirgenme olayında, tüm tarama hızları için  $I_{pa}/I_{pc}$  oranının birim değere sahip olması difüzyon kontrollü ve reversibil elektron transfer mekanizmasını göstermektedir. Birinci oksidasyon prosesi olan O1, sadece SWV ile kaydedilebilmiştir (Şekil 3.1 B).

Tablo 1'de gösterildiği gibi, ZnPc 3 bileşiği iki tane indirgenme ve bir tane yükseltgenme prosesi vermiştir. ZnPc 3 kompleksine ait DCM/TBAP ortamındaki dönüşümlü voltamogramlar Şekil 3.2 A'da gösterilmektedir. İlk indirgeme işlemi

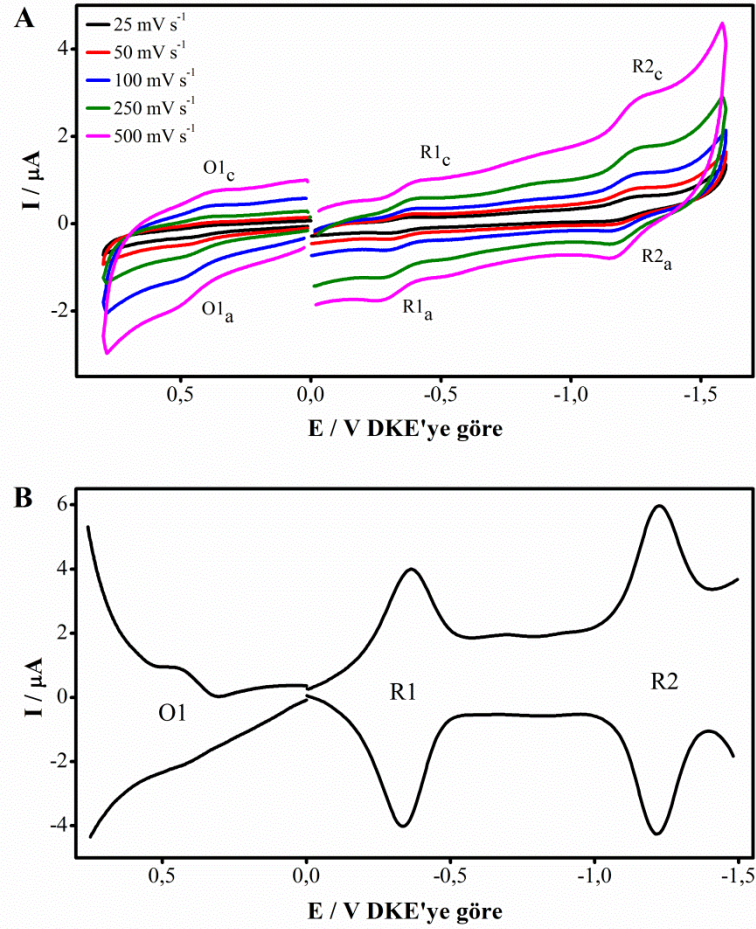
sırasında gözlenen geniş pikler ortamdaki agrege türlerin varlığına işaret etmektedir. Bu indirgenme prosesi agrege türlerin varlığından güçlü bir şekilde etkilenir ve elektron transfer işleminin reversibilliğinin değerlendirilmesini zorlaştırır. Ayrıca, ikinci indirgeme ve ilk oksidasyon işlemleri, düşük tarama hızlarında 0.060 V'lik pik ayırma değerleri ile oldukça reversibil bir karakter sergiler. Ayrıca, **H<sub>2</sub>Pc 2** ve **ZnPc 3** komplekslerinin redoks potansiyel değerleri bakımından elektron transfer davranışları benzerlik göstermektedir. Bu sonuçtan **ZnPc 3**'ün redoks işlemlerinin aynı zamanda Pc halka bazlı olduğu, yani ZnPc'deki metal merkezin redoks aktif olmadığı sonucuna varılabilir. Ayrıca metalli ftalosiyanın voltametik davranışları incelendiğinde redoks olaylarının, metallsiz ftalosiyanın bileşiklerine göre biraz daha negatif potansiyellerde gerçekleştiği görülmektedir; bu durum merkezde bulunan metallerin farklı polarizasyon gücüne bağlanabilir.

**ZnPc 3** bileşiğinin elektrokimyasal davranışlarının net olarak aydınlatılması amacıyla gerçekleştirilen spektroeletrokimyasal ölçümler **Şekil 3.2 B**'de gösterilmiştir. Eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümler boyunca bu bileşiğin DMSO ortamındaki çözeltisinin uygun sabit pik potansiyellerindeki UV/Vis spektral değişimleri, Q-bant absorpsiyonundaki azalma ve 500-600 nm aralığında yeni bant oluşumudur. Bu spektral değişiklikler, redoks inaktif metal merkezli Pc'lerde ligand bazlı redoks prosesi için karakteristiktir ve bu nedenle **ZnPc 3**'ün tüm redoks prosesleri için voltametik ligand bazlı pik belirlenmesine destek sağlamıştır. **Şekil 3.2 B**'de -1.25 V potansiyel uygulamasında birinci ve ikinci indirgenme işlemi sırasında, 686 nm'de Q bandında kayma olmaksızın şiddeti azalırken 540 ve 580 nm'de yeni bantlar oluşmuştur.

**Şekil 3.2 C**'de redox proseslerine eşlik eden renk değişimleri gösterilmiştir. Ne yazık ki, ilk oksidasyon ve ilk indirgeme işlemleri sırasında net renk değişiklikleri tespit edilememiştir. Ancak ikinci indirgeme işleminin tamamlanmasından sonra, **ZnPc 3**'ün orijinal açık yeşil rengi (☆ nokta:  $x = 0.321$  ve  $y = 0.338$ ) mor olarak (o nokta:  $x = 0.345$  ve  $y = 0.284$ ) değişmiştir. Bu nedenle elektrokolorimetri destekli spektroeletrokimyasal ölçümlerde gözlenen bu net renk değişimi, ZnPc 3'ün elektrokromik malzeme olarak kullanılabileceğini göstermiştir.



**Şekil 3.2** ZnPc (3) kompleksinin (A) DCM/TBAP çözelti ortamındaki CV (B) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki eş zamanlı UV-Vis spektral ve (C) elektrokolorimetrik değişimleri



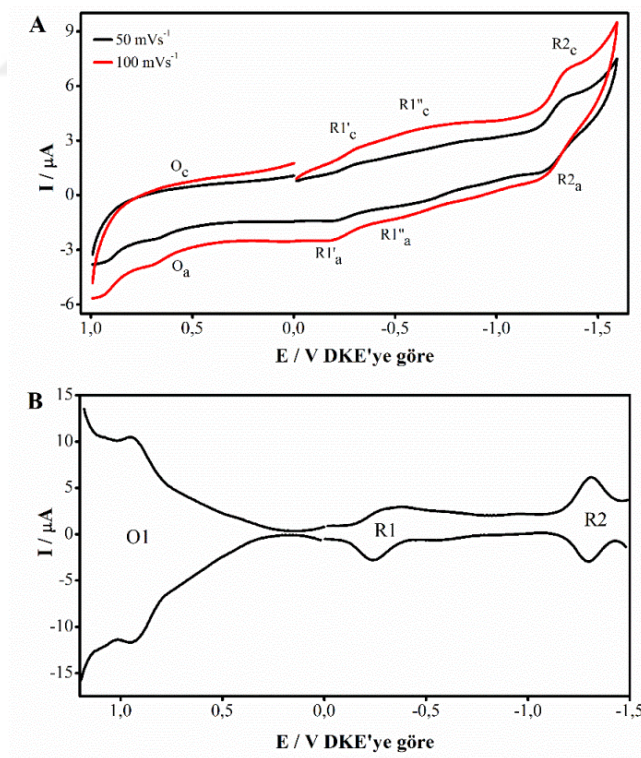
**Şekil 3.3** CoPc (4) kompleksinin ( $5.0 \times 10^{-4}$  M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki (A) Dönüşümlü ve (B) Kare dalga voltamogramları

CoPc 4 kompleksine ait DMSO/TBAP ortamında dönüşümlü ve kare dalga voltamogramları Şekil 3.3’de gösterilmektedir. 4 komplekslerinin tüm tarama hızlarında ki voltamogramları için bütün redoks çiftlerinin anodik-katodik pik potansiyel ayrımları ( $\Delta E_p$ ) yaklaşık olarak 60-70 mV aralığındaki değerlerdedir ve bu durum reversibil elektron transferini desteklemektedir. Burada, ileri ve geri yönde gerçekleştirilen SWV taramalarındaki pik simetrisi de reversibilliği desteklemektedir. Şekil 3.3’de görüldüğü gibi redoks çiftleri ne genişlemiş ne de yarılmıştır ve bu durum ortamda elektron transfer mekanizmasına eşlik eden agregat türlerin bulunmadığını göstermektedir. Donör (verici) özellikteki DMSO moleküllerinin Co(II) iyonuna yüksek aksiyel koordinasyon eğilimi nedeniyle agregasyonunun engellendiği anlaşılmaktadır. Tablo 3.1’de de görüldüğü gibi, CoPc 4’ün ilk indirgenme ve yükseltgenme prosesleri, H<sub>2</sub>Pc 2 ve ZnPc 3’ün ilk indirgenme potansiyeline göre bir miktar daha pozitif değerde gerçekleşirken,



ilk yükseltgenme potansiyeli ise daha negatif değerde meydana gelmektedir. Bu voltametrik davranış farkı, metal bazlı d enerji seviyelerinin ligand bazlı HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasında yer almasına ve bu nedenle de **4** nolu kompleksteki kobalt metalinin redoks-aktif davranmasına bağlanabilir. Bu nedenle, DMSO/TBAP ortamındaki ilk indirgenme ve ilk yükseltgenme prosesleri  $[\text{Co(II)Pc(-2)}]/[\text{Co(I)Pc(-2)}]^-$  ve  $[\text{Co(II)Pc(-2)}]/[\text{Co(III)Pc(-2)}]^+$  redoks çiftlerinden meydana gelmektedir. Böylece, bu türden aktif metal merkeze sahip kompleksler hem kolay elektron alırlar hem de kolay elektron verirler.

Ftalosiyanın kompleksleri, yapılarında bulunan konjuge  $18-\pi$  elektron sisteminden kaynaklanan moleküllerarası etkileşimler nedeniyle, sıklıkla agregasyona uğramaktadırlar. Agregasyon söz konusu olduğu durumlarda, bu komplekslere ait karakteristik redoks pikleri yayvanlaşmakta ve hatta yüksek derecedeki elektronik etkileşimlere karşılık gelmek üzere ikiye yarılabilirler. **Şekil 3.4 A**'da görüldüğü üzere CoPc **4** kompleksi de DCM/TBAP çözelti ortamında bu türden bir davranış göstermektedir.

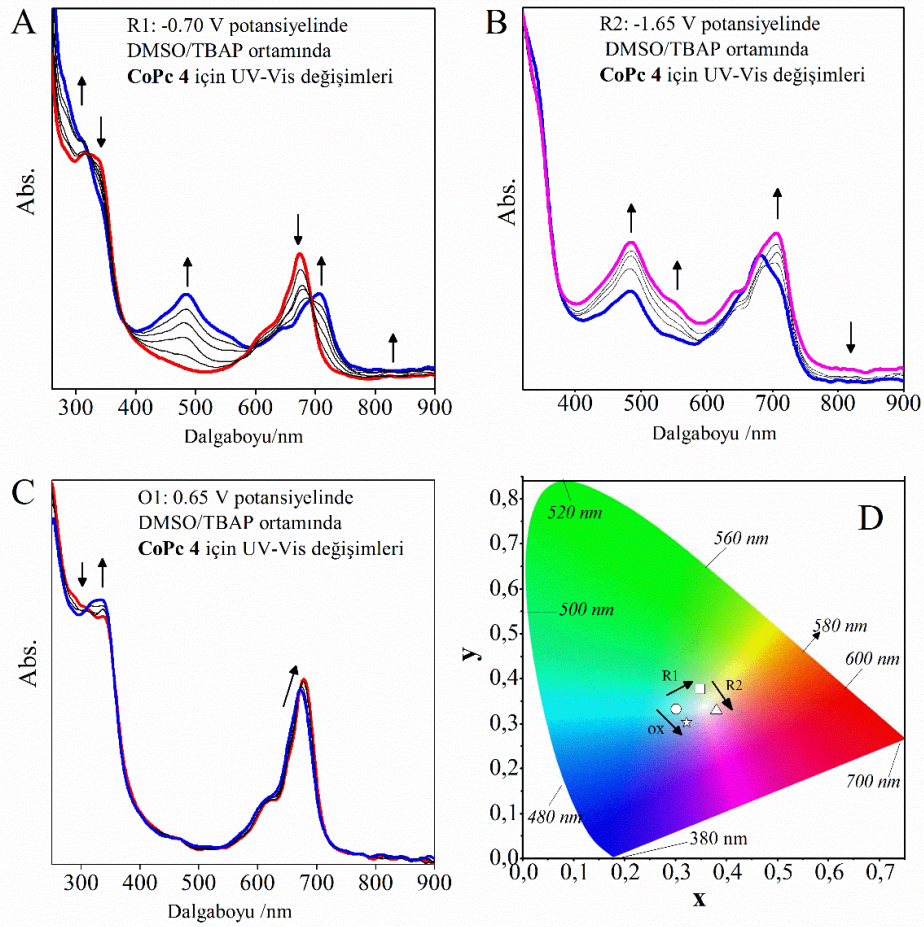


**Şekil 3.4** CoPc (**4**) kompleksinin ( $5.0 \times 10^{-4}$  M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki (A) Dönüşümlü ve (B) Kare dalga voltamogramları

CoPc 4'ün voltametrik ölçümleri, elektrokimyasal davranışlar üzerindeki çözücü etkisini araştırmak amacıyla non-donör olan DCM ortamında da yapılmıştır. **Şekil 3.4**'te CoPc 4 kompleksinin DCM/TBAP ortamındaki dönüşümlü ve kare dalga voltamogramları gösterilmektedir. 4'ün koordinatif özelliği olan polar DMSO/TBAP çözücü sistemi içerisindeki elektrokimyasal davranışları DCM/TBAP ortamında gerçekleştirilen voltametrik ölçümlerden oldukça farklıdır. **Şekil 3.4 A**'da üç tane tersinir ve difüzyon kontrollü indirgenme işlemi (DKE 'ye göre -0.24 V'de R1' , -0.57 V'de R1'' ve -1.28 V'de R2) ve bir yükseltgenme işlemi (DKE'ye göre 0.84 V'de O1) gözlenmiştir. Ortamda, hem agrege hem de monomerik türlerin varlığından dolayı, ilk indirgeme işlemine ait katodik pikte, R1' ve R1'' olarak etiketlenmiş bir yarılma mevcuttur. Burada, R1' agrege türlerin metal bazlı Co(II)/Co(I) indirgenmesine karşılık gelirken, R1'' monomerik türlerin metal bazlı indirgenmesine karşılık gelmektedir. Bu prosesler DCM ortamında DMSO'ya göre daha az negatif potansiyel değerlerinde kaydedilmiştir. Redoks aktif metal merkeze sahip bileşiklerin DMSO gibi polar çözücülerde gerçekleşen ilk indirgenmesi ve yükseltgenmesi olayları metal merkezli olarak gerçekleşirken DCM gibi apolar çözücülerde bu ilk yükseltgenme olayı Pc halkasında gerçekleşir [7, 20, 45]. Bu sebeple DCM/TBAP ortamında gerçekleştirilen voltametrik ölçümlerde, 4'ün ilk indirgenmesi metal merkezliyen, ilk yükseltgenme olayı Pc halkasında gerçekleşir ve sırasıyla  $[Co(II)Pc(-2)] / [Co(I)Pc(-2)]^-$  ,  $[Co(II)Pc(-2)] / [Co(II)Pc(-1)]^+$  çiftlerine karşılık gelmektedir.

**Şekil 3.5**, CoPc 4 bileşiğinin sabit potansiyeldeki birinci indirgenme işlemi sırasında DMSO/TBAP elektrolit sisteminde gerçekleşen eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri göstermektedir. DKE'ye göre -0.70 V'da gerçekleştirilen ilk indirgeme sırasında Q bandınının 675 nm'den 690 nm'ye kayması ve 483 nm'de yeni bir bandın oluşması Co(II)/Co(I) prosesinin metal bazlı olduğuna işaret etmektedir (**Şekil 3.5 A**). Sözkonusu spektral değişimler 318, 382, 592 ve 692 nm'de net izobestik noktaların oluşmasına neden olmuştur. Q bandındaki kayma ve 483 nm'de yeni bir band oluşumu  $[Co(I)Pc(-2)]^-$  türlerinin oluştuğunu göstermektedir. İlk indirgenme süreci sırasındaki eş zamanlı elektrokolorimetrik ölçümler; orijinal rengin turkuazdan (o nokta:  $x = 0.302$  ve  $y = 0.332$ ) açık yeşile ( $\square$  nokta:  $x = 0.349$  ve  $y = 0.377$ ) döndüğünü göstermektedir (**Şekil 3.5 D**). Bu spektroskopik veriler daha önce bahsedilen, ilk indirgenme prosesinin

[Co(II)Pc(-2)] / [Co(I)Pc(-2)]<sup>-</sup> redoks çiftine karşılık geldiği şeklindeki yorumu desteklemektedir.



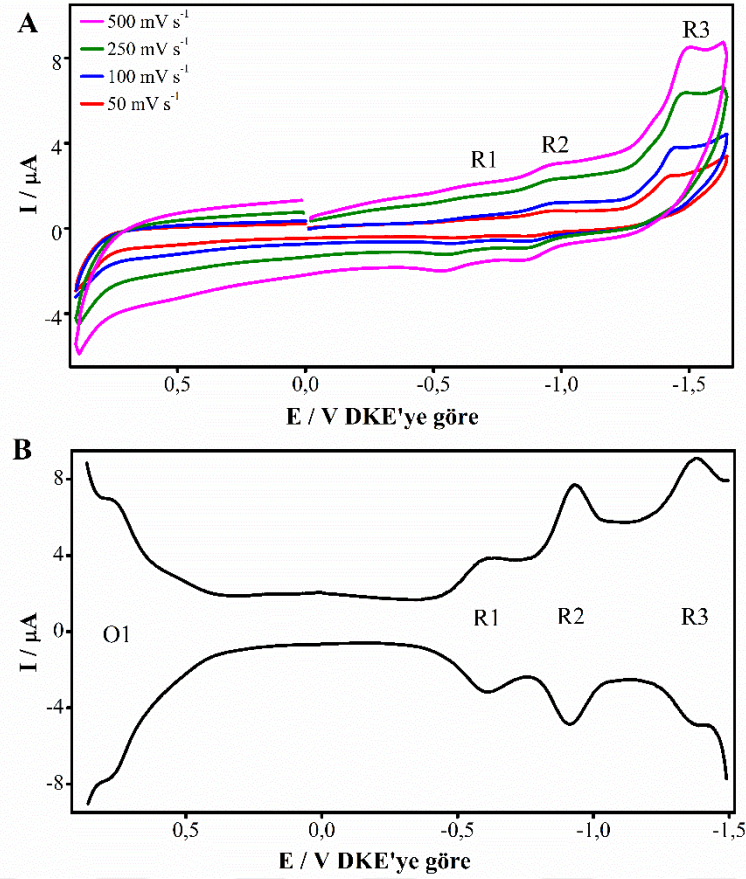
**Şekil 3.5** CoPc (4) kompleksinin ( $5.00 \times 10^{-5}$  M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri

**Şekil 3.5 B**, de kompleks 4 için -1.65 V sabit potansiyel altında kaydedilen spektral değişimler ikinci indirgenmenin halka bazlı bir redoks prosesine karşılık geldiğini göstermektedir. Çünkü 703 nm'deki Q bandının şiddeti kayma olmaksızın azalmakta, ayrıca spektrumda 679 nm'de net bir izobestik nokta gözlenmektedir. Bu olaya eşlik eden renk ölçümlerinde ise renk açık yeşilden pembeye ( $\Delta$  nokta:  $x = 0.381$  ve  $y = 0.328$ ) değişmiştir. Voltametrik ölçümler sırasındaki R2 prosesine karşılık gelen bu spektral değişimler, Co(I)Pc türünün halka bazlı indirgenmesi için karakteristik olup söz konusu redoks prosesinin [Co(I)Pc(-2)]<sup>-</sup> / [Co(I)Pc(-3)]<sup>2-</sup> indirgenme sürecine karşılık geldiği görüşünü desteklemektedir.

**Şekil 3.5 C**, ilk yükseltgenme sırasındaki eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri göstermektedir. Kompleks **4** için 0.65 V sabit potansiyel altındaki ilk yükseltgenme sırasında, Q bandının şiddeti artarak 671 nm'den 678 nm'ye kaymıştır. Bu spektral değişiklikler, CoPc komplekslerindeki metal bazlı bir yükseltgenme karşılığı olup O1 çifti  $[\text{Co(II)Pc(-2)}] / [\text{Co(III)Pc(-2)}]^+$  prosesine karşılık gelmektedir [46, 47]. DMSO polar koordinatif bir çözücü olup, kobalt merkezine koordinasyonu metal merkezinin yüksek oksidasyon durumunu destekler ve böylece bu solvent ortamında Co(II) / Co(III) prosesi tercih edilir. Bu olaya eşlik eden renk ölçümlerinde ise turkuaz renk, oksidasyon prosesi sırasında açık maviye (☆ nokta:  $x = 0.323$  ve  $y = 0.302$ ) dönüşmüştür (**Şekil 3.5 D**). Elektrokolorimetri destekli spektroeletrokimyasal ölçümlerde gözlenen tüm bu redoks proseslerine karakteristik renk değişimlerinin eşlik etmesi, CoPc **4** bileşiğinin elektrokromik cihaz uygulamalarında kullanılabileceğini göstermiştir.

### **3.1.2. 1,1'-Tiyobis(2-Naftol) Gruplarına Sahip B1-B2 Grubu Pc Bileşiklerinin (5-8) Elektrokimyasal ve Eş Zamanlı Spektroeletrokimyasal Davranışlarının Çözelti Ortamında İncelenmesi**

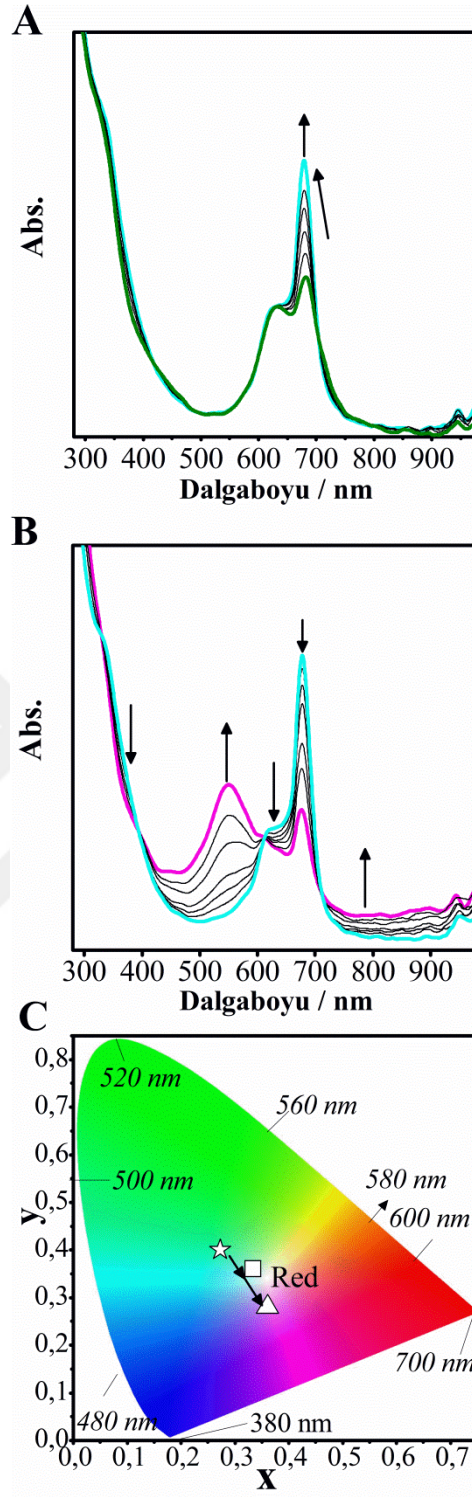
**H<sub>2</sub>Pc 5** kompleksine ait DMSO/TBAP ortamında dönüşümlü ve kare dalga voltamogramları **Şekil 3.6**'da gösterilmektedir. H<sub>2</sub>Pc **5** bileşiğinde halka bazlı, üç tane tek-elektronlu indirgenme (-0.61 V'ta R1, -0.93 V'ta R2 ve -1.36 V'ta R3) ve bir yükseltgenme (0.76 V'ta O1) işlemi gözlenmiştir. Birinci indirgeme işlemi (R1), bir agregasyon-disagregasyon dengesinin neden olduğu kimyasal değişime bağlı olarak  $\Delta E_p$  değerlerine göre pik dalgası yayvanlaşarak tamamlanmıştır. Tüm bu gözlemler, destekleyici elektrolit olarak TBAP içeren DMSO çözücü ortamında agregasyon türlerinin varlığını açıkça göstermektedir. Bu beta-sübstitüentli kompleksin agregasyon eğilimi, düzlemsel yapısına bağlanabilir.



**Şekil 3.6**  $H_2Pc$  (**5**) kompleksinin ( $5.0 \times 10^{-4}$  M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki (A) Dönüşümlü ve (B) Kare dalga voltamogramları

Ayrıca, R2 işleminin indirgeme çiftinin de pikleri yayvanlaşmıştır, bu da agregasyonun ikinci indirgeme işlemi sırasında da elektron transfer sürecini etkilediğini göstermektedir. İndirgenme olayında, tüm tarama hızları için  $I_{pa}/I_{pc}$  oranının birim değere sahip olması difüzyon kontrollü ve reversibil elektron transfer mekanizmasını göstermektedir. **Şekil 3.6 B**'de gösterildiği gibi, birinci oksidasyon prosesi O1 sadece SWV ile kaydedilebilmiştir.

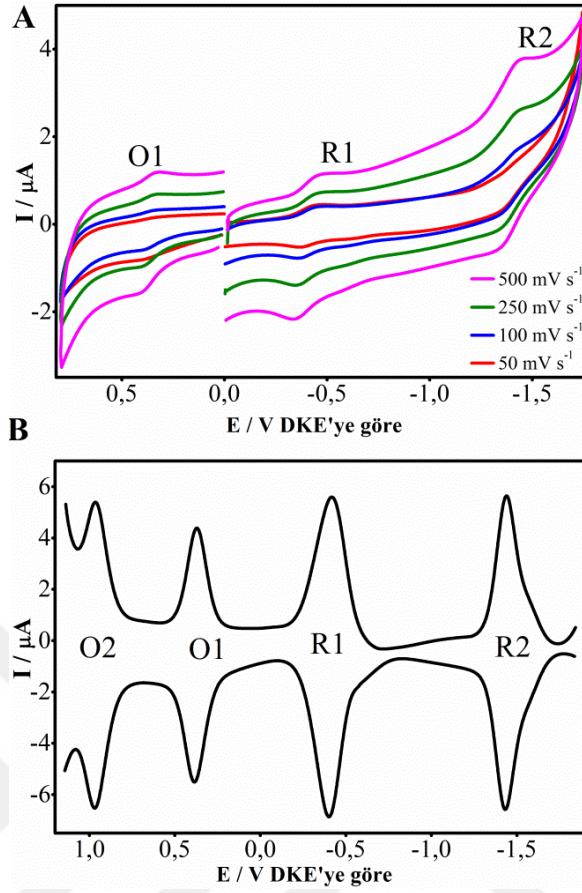
Redoks işlemlerinin halka bazlı olarak gerçekleştiğini doğrulamak ve bu işlemler üzerindeki olası agregasyon etkilerini anlamak için voltametrik ölçümleri desteklemek üzere spektroeletrokimyasal ölçümler de yapılmıştır. **Şekil 3.7 A** ve **B**, DMSO/TBAP ortamında -0.80 V'da ilk indirgenme sırasında izlenen spektral değişiklikleri ve aynı zamanda kaydedilen renk diyagramını göstermektedir.



**Şekil 3.7**  $H_2Pc$  (5) kompleksinin ( $5.00 \times 10^{-5}$  M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre  $-0.80$  V'de ilk indirgenme sırasında kaydedilen (A ve B) eş zamanlı UV-Vis spektral değişiklikler (C) elektrokolorimetrik değişimler

Herhangi bir sabit potansiyel uygulanmadan önce kaydedilen orijinal yeşil rengine sahip komplekse ait spektrumda,  $\pi-\pi^*$  orbitallerinin elektronik geçişlerine karşılık gelen ana Q-bant absorpsiyonu, sabit potansiyel elektrolizinden önce iki dalgayla bölünmüştür (**Şekil 3.7A**). Genişletilmiş ya da yarılmış bir Q bandı, ortamda Pc kompleksine ait agrege türlerin oluştuğuna ve agrege türler ile monomer türleri arasındaki bir dengenin varlığına işaret etmektedir [48, 49]. **Şekil 3.7 A ve B** DMSO/TBAP ortamında ve -0.80 V'da gözlenen iki farklı grup spektral değişimi göstermektedir. İlk grup spektral değişiklikler, monomer-agrege dengesinin monomer türlerine doğru kaydığını göstermektedir, çünkü 682 nm'deki ana Q bandı 675 nm'ye kayarak şiddeti artmaktadır (**Şekil 3.7 A**). Genel olarak, Q bandı absorpsiyonunun kayması Pc ligandının indirgenmesi sırasında gözlenmez. Disagrege türlerin oluşumu, bu spektral değişiklikler sırasında 412, 493, 598 ve 704 nm'de net bir şekilde görünen izobestik noktalarla doğrulanır. Kompleks **5** için ilk indirgeme işlemlerinin birinci grup spektral değişiklikleri sırasında, çözeltinin rengi, **Şekil 3.7C**'de renk diyagramında gösterildiği gibi yeşilden (☆ nokta:  $x = 0.272$  ve  $y = 0.408$ ) turkuaza (□ nokta:  $x = 0.333$  ve  $y = 0.371$ ) dönüşmüştür. Kompleks **5** için ilk indirgeme sırasındaki ikinci grup spektral değişiklikler **Şekil 3.7B**'de gösterilmektedir. Spektral değişiklikler aynı zamanda 329, 392, 613 ve 709 nm'de net izobestik noktalara sahiptir ve eş zamanlı elektrokolorimetrik ölçümlerle **Şekil 3.7C**'deki renk diyagramında görüldüğü gibi turkuazdan pembeye (Δ nokta:  $x = 0.361$  ve  $y = 0.281$ ) kadar renk değişimlerine neden olmaktadır.

**Tablo 3.1**'de gösterildiği gibi, CoPc **6**, **4** ve **8**'in redoks potansiyelleri, H<sub>2</sub>Pc **2**, **5** ve ZnPc **3**, **7**'ninkilerle karşılaştırıldığında oldukça farklıdır. **4**, **6** ve **8**'in ilk indirgenme prosesi daha az negatif bir potansiyelde gerçekleşirken, ilk oksidasyonu daha düşük bir pozitif potansiyelde gerçekleşmektedir. Voltametrik davranıştaki farklılıklar muhtemelen MnPc, CoPc ve FePc gibi MPc bileşiklerindeki merkez metale ait d-orbitallerinin, Pc ligandının HOMO ve LUMO'su arasında kalan enerji seviyelerine sahip olmaları ve bu nedenle de metal bazlı redoks işlemleri de sergilemesidir. Bu nedenle,  $\Delta E_{1/2}$  değerleri redoks aktif metal merkezi içeren MPc türlerinde HOMO-LUMO farkını yansıtmaz [50]. **4**, **6** ve **8** bileşikleri için 0,77 ile 0,89 V arasındaki  $\Delta E_{1/2}$  değerleri, genellikle literatürde bildirilen değerlerle uyumludur [45] (**Tablo 3.1**).



**Şekil 3.8** CoPc (**6**) kompleksinin ( $5.0 \times 10^{-4}$  M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki (A) Dönüşümlü ve (B) Kare dalga voltamogramları

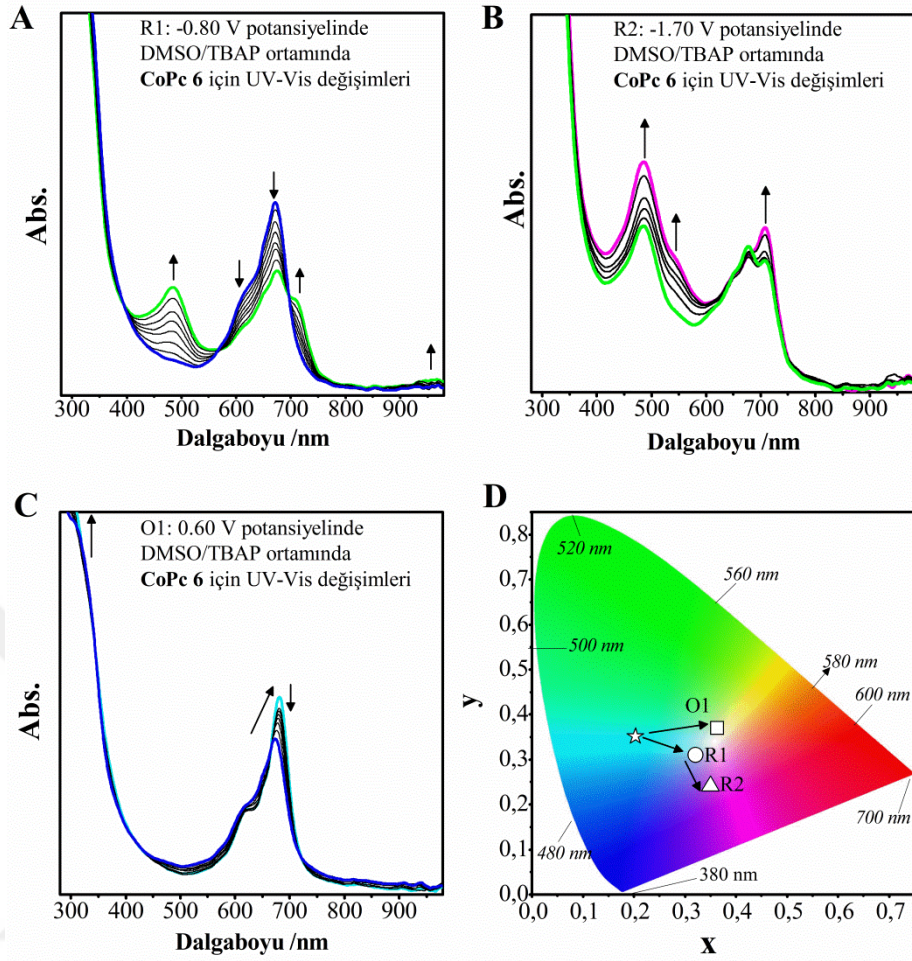
**Şekil 3.8** beta süstitüentli CoPc **6** kompleksinin DMSO/TBAP elektrolit ortamındaki dönüşümlü ve kare dalga voltamogramlarını göstermektedir. **Şekil 3.8** 'de iki tane tersinir ve difüzyon kontrollü indirgenme işlemi (DKE'ye göre -0.41 V'de R1 ve -1.44 V'de R2) ve iki oksidasyon çifti (DKE'ye göre 0.36 V'de O1 ve 0.96 V'de O2) gözlenmiştir. Kompleks **6**'nın ilk indirgeme ve ilk oksidasyon redoks çiftleri  $[\text{Co(II)Pc(2-)}] / [\text{Co(I)Pc(2-)}]^-$  ve  $[\text{Co(II)Pc(1-)}]^+ / [\text{Co(III)Pc(1-)}]^{2+}$  DMSO ortamında sırasıyla oldukça düşük negatif ve düşük pozitif potansiyelerde kolay bir şekilde gerçekleşmektedir. Bu komplekslerin diğer ardışık indirgenme süreci olan **R2**, muhtemelen  $[\text{Co(I)Pc(2-)}] / [\text{Co(I)Pc(3-)}]^{2-}$  redoks çiftine karşılık gelmek üzere ligand temellidir [51].  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızındaki  $\Delta E_p$  değerlerinin 60 ila 70 mV arasında değişen değerler alması, elektron transfer reaksiyonlarının elektrokimyasal reversibilliğini göstermektedir. Ayrıca redoks işlemlerinin kimyasal ve elektrokimyasal reversibilliği ileri ve geri yönde gerçekleştirilen SWV taramalarındaki pik simetrisi



tarafından da doğrulanmıştır (**Şekil 3.8B**) [37]. Diğer yandan, bileşik **6**'nın voltametrik tepkisi, periferal konumlu **ZnPc 7**'nin redoks sinyallerinin sayısı açısından benzer değildir (Tablo 3.1). İlave olarak, kompleks **6**'nın redoks çiftleri ne geniş ne de yarılmıştır; bu durum agregasyona uğramış türlerin oluşmadığını göstermektedir [52]. Bu durum, CoPc türlerinin altı koordinasyonu tercih etmeleri nedeniyle donör DMSO moleküllerini koordine etmesine ve genellikle aksiyal olarak bağlı ligandlar tarafından ayrı tutulmalarına bağlanabilir [20, 45]. İkinci oksidasyon prosesi olan O<sub>2</sub>, **Şekil 3.8 B**'de gösterildiği gibi sadece SWV ile kaydedilmesi mümkün olmuştur.

**Şekil 3.9 A**, Şekil 3.8'de verilen **R1** etiketli redoks işlemine karşılık gelen ve DMSO/TBAP sisteminde DKE'ye göre -0.80 V'de gerçekleştirilen **CoPc 6** kompleksine ait ilk indirgenme prosesi sırasında kaydedilen spektral değişiklikleri göstermektedir. Herhangi bir sabit potansiyel uygulamadan önce kompleks **6**'nın Q-bandı absorpsiyonunun oldukça dar olması, bunun monomer formunda olduğunu göstermektedir [53-55]. DKE'ye göre -0.80 V'da ilk indirgeme işlemi üzerine, 668 nm'deki ana Q bandı ve 611 nm'deki titreşim bandı kayarak azalırken, 485 nm'de yeni bir bandın ortaya çıkması 585 ve 690 nm'de net bir şekilde izobestik noktaların oluşmasına neden olmuştur. İlk indirgenme süreci sırasındaki eş zamanlı (*in-situ*) renk ölçümünde; **Şekil 3.9D**'deki renk diyagramında gösterildiği gibi, çözeltinin rengi turkuazdan (☆ nokta: x = 0.202 ve y = 0.351) açık maviye (o nokta: x = 0.321 ve y = 0.312) değişmiştir. 485 nm'de yeni bir bandın oluşumu ve Q bandının kayması açıkça CoPc **6**'nın ilk indirgenmesinin, metal merkezinde meydana geldiğini ve [Co(II)Pc(-2)] / [Co(I)Pc(-2)]<sup>-</sup> redoks çifti şeklinde R1 indirgeme çiftini desteklemektedir.

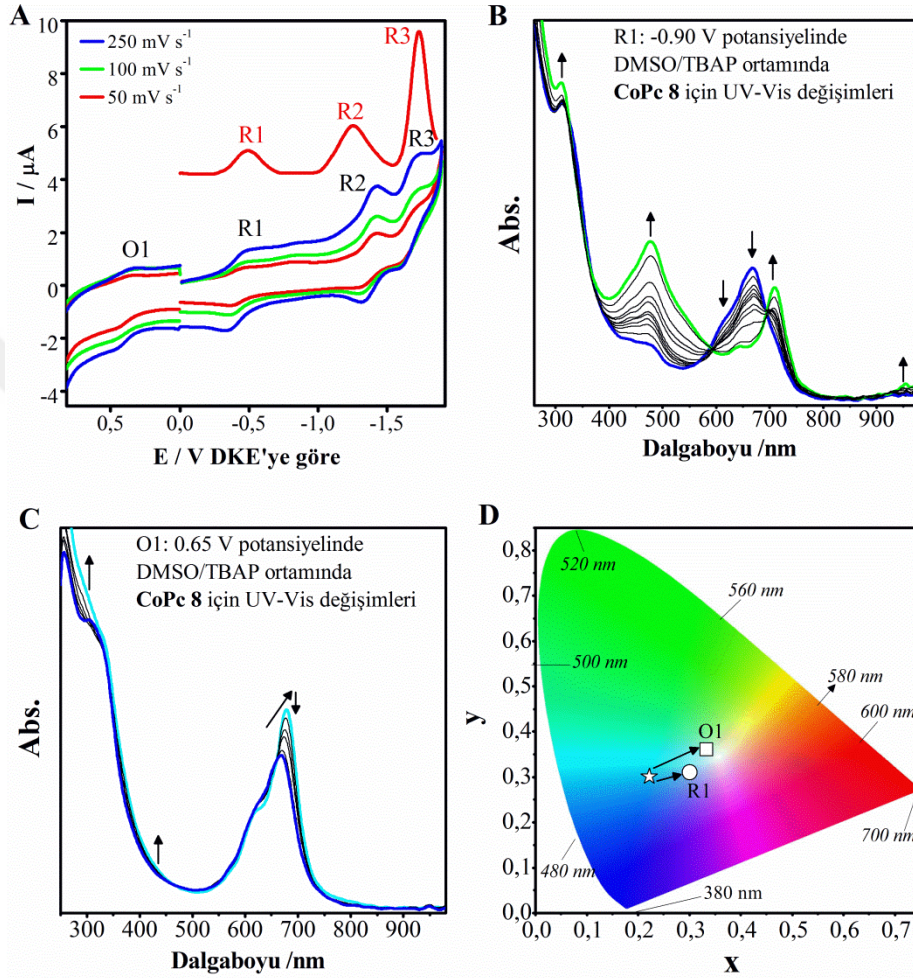
Kompleks **6** için -1.70 V sabit potansiyel altında, [Co(I)Pc(-2)]<sup>-</sup> türlerinin indirgenmesine karşılık gelen komplekse ait ikinci indirgenme sırasında, Q bandının şiddeti kayma olmadan azalırken 550 nm'de yeni bir bant gözlenmiştir (**Şekil 3.9B**). Bu spektral değişiklikler renk diyagramında gösterildiği gibi açık maviden mor renge (Δ nokta: x = 0.351 ve y = 0.241) dönüşerek karşılık bulmuştur. Ayrıca voltametri R2 prosesine karşılık gelen bu spektral değişimler, Co(I)Pc bileşiğinin halka bazlı indirgenmesi için karakteristik olup söz konusu redoks prosesinin [Co(I)Pc(-2)]<sup>-</sup> / [Co(I)Pc(-3)]<sup>2-</sup> indirgenme sürecine karşılık geldiği görüşünü desteklemektedir.



**Şekil 3.9** CoPc (6) kompleksinin ( $5.00 \times 10^{-5}$  M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen in situ UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri

**Şekil 3.9 C**, ilk yükseltgenme sırasındaki eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri göstermektedir. Kompleks 6 için 0.60 V sabit potansiyel altındaki ilk yükseltgenme sırasında, Q bandının şiddeti hafifçe artarak 668 nm'den 678 nm'ye kaymıştır. Bu olay 426 ve 723 nm'de net izobestik noktalar vermiştir. Bu spektral değişiklikler, CoPc komplekslerindeki metal bazlı bir yükseltgenme örneği olup O1 çifti  $[\text{Co(II)Pc}(-2)] / [\text{Co(III)Pc}(-2)]^+$  prosesine karşılık gelmektedir [46, 47]. Bu olaya eşlik eden renk ölçümlerinde ise turkuaz rengi oksidasyon işlemi sırasında sarıya ( $\square$  nokta:  $x = 0.363$  ve  $y = 0.370$ ) dönüşmüştür (**Şekil 3.9D**). DMSO/TBAP çözelti ortamının dar anodik çalışma penceresi nedeniyle SWV ölçümleri sonucu gözlenen O2 etiketli Pc halkasının yükseltgenme olayına ilişkin spektral değişimler kaydedilememiştir [10, 56].

**CoPc 8** kompleksine ait DMSO/TBAP ortamında kaydedilen dönüşümlü voltamogram ve kare dalga voltamogramı **Şekil 3.10 A**'da gösterilmektedir. **CoPc 8** kompleksi için üç indirgenme (R1, R2 ve R3) ve bir oksidasyon işlemi (O1) gözlenmiş olup sözkonusu redoks sinyalleri, CoPc 6'ninkine oldukça benzerdir (**8** için son indirgeme işlemi hariç).



**Şekil 3.10** CoPc (8) kompleksinin (A) ( $5.0 \times 10^{-4}$  M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki Dönüşümlü ve Kare dalga voltamogramı (B)(C)(D) ( $5.00 \times 10^{-5}$  M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri

Nitril grupları içeren **CoPc 8** kompleksine ait voltametrik sinyaller, kompleks 6'nın redoks sinyallerinin aksine genişlemiş veya yarılmış değildirler [54]. Bu maddenin çözeltisinde agregasyona uğramış türlerin oluşmadığı anlaşılmaktadır. Çözeltide agregat türlerin yokluğu, çözücü moleküllerinin aksiyel koordinasyonunun merkezi Co(II) iyonlarına karşı güçlü etkileşiminden dolayı, sterik olarak engellenmiş olduğunu

göstermektedir [57]. Diğer yandan, bileşik **8**'in son indirgeme çifti (**Şekil 3.10A'da** -1.70 V'de R3), diğer R1 ve R2 indirgenme işlemlerine kıyasla çok daha yüksek katodik akım ile gerçekleşen çok-elektronlu bir işlemdir [57, 58]. Bu indirgeme süreci, muhtemelen nitril gruplarının varlığına aittir. Ayrıca, bu olay voltametrik ölçümlerle de doğrulanmıştır (**Tablo 3.1**).

**Şekil 3.10 B**, DMSO/TBAP sisteminde **CoPc 8** kompleksine ait DKE'ye göre -0.90 V'de ilk indirgeme sırasında izlenen eş zamanlı UV-Vis spektral değişiklikleri göstermektedir. Q bandı 666 nm'den 708 nm'ye kayarken, 475 nm'de yeni bir bandın oluşması Co(II) / Co(I) 'in metal bazlı bir proses olduğuna işaret etmekte (**Şekil 3.10 B**) ve bu durum spektrumda 343, 590 ve 696 nm'de net bir şekilde izobestik noktaların oluşmasına neden olmuştur. Bu spektral değişiklikler [Co(I)Pc(-2)]<sup>-</sup> monoanyonik türlerin oluşumuna işaret eden karakteristik bir göstergedir [59, 60]. **Şekil 3.10 D**'de renk diyagramında gösterildiği gibi ilk indirgenme süreci sırasında çözeltinin rengi açık maviden (☆ nokta x = 0.227 ve y = 0.308) turkuaza (o nokta: x = 0.303 ve y = 0.310) değişmiştir. Sonuç olarak 475 nm'de yeni bir bandın oluşumu ve Q bandının kayması, [Co(I)Pc(-2)]<sup>-</sup> türlerinin oluşumunu göstermekte ve CV'de R1 çiftinin indirgenme prosesine [Co(II)Pc(-2)] / [Co(I)Pc(-2)]<sup>-</sup> karşılık gelmektedir.

**Şekil 3.10 C**, DMSO/TBAP ortamında **CoPc 8** kompleksine ait DKE'ye göre 0.65 V'de ilk yükseltgenme sırasında izlenen eş zamanlı UV-Vis spektral değişiklikleri göstermektedir. Q bandının şiddeti hafifçe artarak 666 nm'den 686 nm'ye kaymış ve bu durum spektrumda 460 ve 661 nm'de net bir şekilde izobestik noktaların oluşmasına neden olmuştur. Q bandının kırmızıya kayarak şiddetinin artması, **CoPc** komplekslerinde metal bazlı bir oksidasyonun tipik bir örneğidir ve literatürde benzer kompleksler için rapor edilen bilgilerle uyumludur [61, 62]. Ayrıca bu spektral değişiklikler, **Şekil 3.10 A**'da O1 çifti için [Co(II)Pc(-2)] / [Co(III)Pc(-2)]<sup>+</sup> prosesine karşılık gelmektedir. **Şekil 3.10 D**'de renk diyagramında gösterildiği gibi ilk yükseltgenme süreci sırasında çözeltinin rengi açık maviden açık yeşile (□ nokta: x = 0.331 ve y = 0.382) dönüşmüştür.

**Tablo 3.1**'de incelenen **ZnPc 7** kompleksi de, inaktif metal veya ligand bazlı redoks işlemleri bakımından **H<sub>2</sub>Pc 2 ve 5** bileşikleriyle karşılaştırıldığında benzer elektron transfer reaksiyonları vermektedir. Bununla birlikte, bileşik **2 ve 5** için bu redoks

işlemlerinin tümü bir elektronun transfer edilmesini içerirken, bileşik 7 ilave olarak, Pc halka bazlı redoks işlemlerinin yanı sıra dört elektron transferini içeren nitril bazlı bir indirgeme işlemi (**R3**) göstermiştir (**Tablo 3.1**). Diğer yandan, DMSO/TBAP elektrolit içeren sistemlerdeki komplekslerin kolorimetrik destekli eş zamanlı spektroelektrokimyasal ve elektrokimyasal ölçümleri, özellikle kobalt metal merkezlerine sahip olan MPc'lerin, iki H atomu veya çinko merkez içerenlere kıyasla zenginleştirilmiş redoks davranışı gösterdiğine işaret etmektedir. Bu durumun; kobalt komplekslerinde merkez metale ait d enerji seviyelerinin, Pc ligandının HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasında yer alması nedeniyle, metal bazlı ilave elektron transfer proseslerinin gözlenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu nedenle, CoPc 4, 6 ve 8'in zengin redoks davranışları, oksijen indirgeme reaksiyonunun (OİR) katalizi, komplekslerin yakıt hücresi uygulamaları ve elektrokromik cihaz teknolojilerinde renk değiştirici madde olarak uygulanabilirlikleri için önemlidir.

### **3.2. 1,1'-Tiyobis(2-Naftol) Gruplarına Sahip Pc Bileşiklerinin Elektrokatalitik Performanslarının Sulu Ortamda İncelenmesi**

Zengin halka ve merkezi metal bazlı redoks işlemlerine sahip Pc komplekslerinin elektrokatalitik oksijen indirgeme performansları genellikle yüksektir ve buna bağlı olarak yakıt hücrelerinde katalizör olarak uygulanabilirliği desteklenmektedir [63-65]. Bu nedenle, 3.1.'de belirtilen elektrokimyasal ve eş zamanlı UV-Vis spektroelektrokimyasal ölçümlere ek olarak DDE ve kombine çift potansiyostat sisteminin kullanıldığı DHDE voltametri ile elektrokatalitik ölçümler gerçekleştirilmiştir. Pc bileşiklerinin OİR'deki elektrokatalitik aktiviteleri, dinamik voltametri ölçüm tekniklerinden biri olan DHDE tekniği kullanılarak 2500 devir/dakika dönüş hızında polarizasyon eğrileri kaydedilerek incelendi. Katalitik ölçümler, PEMFC çalışma koşullarına benzer bir ortamda, yani VC ve Nf ile destekli ve 2-8 ile modifiye edilmiş camısı karbon elektrotlar hazırlanarak sulu asidik elektrolit içinde gerçekleştirildi. Katalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyonu ile ilgili ölçümler için 0.100 mA/cm<sup>2</sup> değeri baz alınarak akımın artmaya başladığı potansiyel (başlama potansiyeli, E<sub>o</sub>), limit difüzyon akım yoğunluğu (J<sub>L</sub>) ve yarı-dalga potansiyeli (E<sub>1/2</sub>) katalitik aktiviteyi belirleyen parametreler olarak esas alınmış ve literatür taraması yapılarak MPc'ler için verilen OİR sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır (**Tablo 3.2**).

**Tablo 3.2** Başlama potansiyeli ( $E_0$ ), limit difüzyon akım yoğunluğu ( $J_L$ ) ve yarı-dalga potansiyeli ( $E_{1/2}$ ) parametrelerine göre **2-8** komplekslerinin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri (DKE'ye göre).

<b>DHDE Voltametri</b>				
<b>Pc'ler</b>	<b><sup>a</sup><math>E_0</math> / (V)</b>	<b><sup>b</sup><math>J_L</math> (mA cm<sup>-2</sup>)</b>	<b><math>E_{1/2}</math> / (V)</b>	<b>Ref.</b>
<b>H<sub>2</sub>Pc 2</b>	-0.16	1.61	-0.23	
<b>ZnPc 3</b>	-0.14	1.12	-0.25	
<b>CoPc 4</b>	+0.28	2.54	0.13	
<b>H<sub>2</sub>Pc 5</b>	+0.03	4.90	-0.19	
<b>CoPc 6</b>	+0.23	6.12	0.01	
<b>ZnPc 7</b>	+0.11	2.72	-0.13	
<b>CoPc 8</b>	+0.47	6.34	0.24	
<b>CoPc</b>	0.06	2.44	-0.23	[53]
<b>H<sub>2</sub>Pc</b>	-0.09	1.96	-0.36	[41]
<b>ZnPc</b>	-0.14	4.56	-0.37	[53]
<b>SCV<sup>c</sup></b>				
<b>Pc'ler</b>	<b><math>E_{1/2}</math> / (V) (N<sub>2</sub> altında)</b>	<b><math>E_{1/2}</math> ya da <math>E_{pc}</math> (V)</b>	<b><math>J_c^d</math> (mA cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>Ref.</b>
<b>CoPc 8</b>	0.28	0.25	0.66	
<b>CoPc</b>	0.39	-0.30		[66]

<sup>a</sup> : Akım yoğunluğunun 0.100 mA/cm<sup>2</sup> değerine ulaştığı potansiyel, başlama potansiyeli ( $E_0$ ) olarak alınmıştır.

<sup>b</sup> : 2500 devir/dakika dönme hızında elde edilen limit difüzyon akım yoğunluğunu gösterir.

<sup>c</sup> : Yüzey dönüşümlü voltametri (SCV)

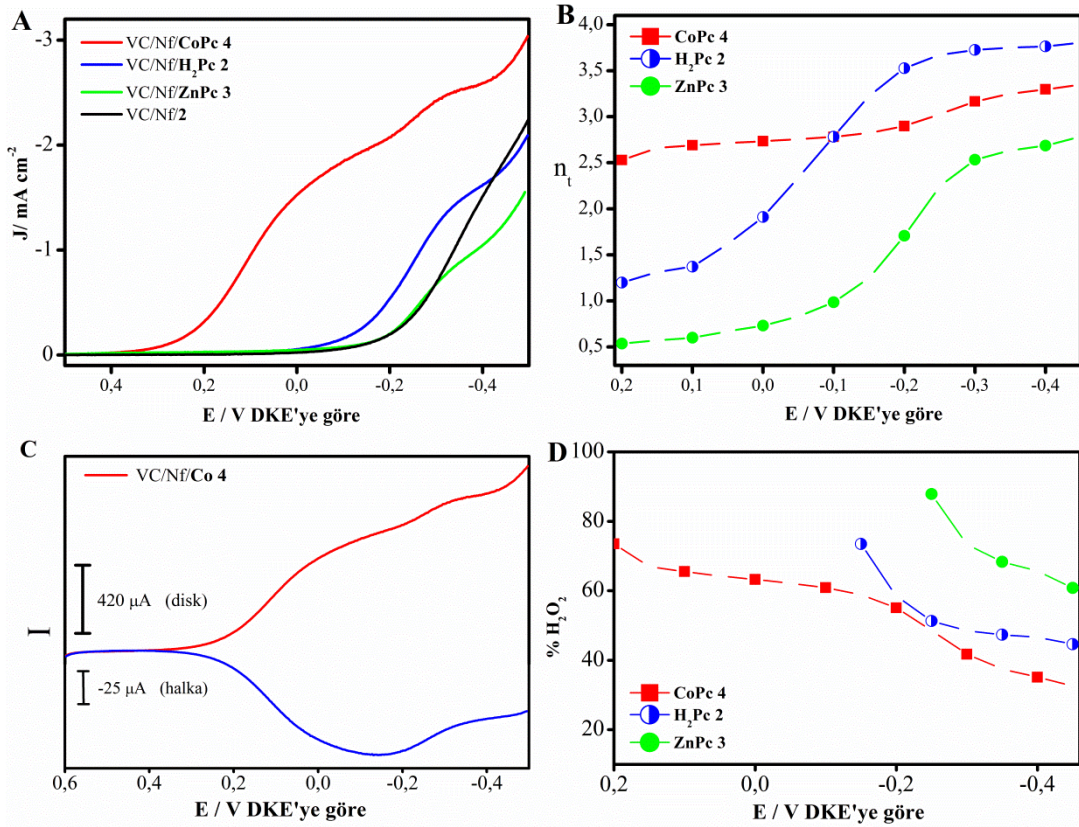
<sup>d</sup> : Katodik pik akım yoğunluğu

İlgili araştırmalar, bazı MPC'lerin, özellikle Co gibi redoks aktif metal merkeze sahip olanların, dioksijen molekülünü bağlayabildiklerini ve bu nedenle, OİR katalizörü olarak yakıt hücrelerinde uygulanabilirliğini göstermiştir. Bundan dolayı, tez konusu olan Pc bileşiklerinin (**2-8**) OİR aktivitesi, DDE tekniği ile test edildi.

### **3.2.1. 1,1'-Tiyobis(2-Naftol) Gruplarına Sahip A Grubu Pc Bileşiklerinin (2-4) Elektrokatalitik Performanslarının İncelenmesi**

**Şekil 3.11 A**, ölçümden 30 dakika önce O<sub>2</sub> ile doyurulmuş, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sulu elektrolit çözeltisindeki VC/Nf/Pc modifiyeli camısı karbon çalışma elektrotlarının DDE polarizasyon eğrilerini göstermektedir. Genellikle, potansiyel DKE'ye göre 0.005 Vs<sup>-1</sup> tarama hızı ile +0.50 V'den -0.40 V'ye tarandığında net bir sınır akımı gözlemlendi. Bu

durum katalizör karışımındaki MPc'lerin, VC içerisinde oldukça iyi bir şekilde dağılmış olduğunu ve elektrot yüzeyinde elektrokatalitik merkezlerin homojen dağılımını doğrulamaktadır. **Şekil 3.11 A'**da görüldüğü gibi, sadece VC/Nf ile modifiye edilmiş camı karbon elektrotların OİR performansları ile VC/Nf/Ftalosiyanın modifiye elektrotları karşılaştırıldığında, özellikle redox aktif metal merkeze sahip olan bileşiklerin, hem başlama potansiyelleri hem de limit akım yoğunlukları açısından daha iyi bir OİR katalizör performansı gösterdikleri görülmektedir.



**Şekil 3.11** Elektrokatalitik OİR için  $O_2$  ile doyurulmuş  $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$  sulu elektrolit çözeltisinde dönen ( $2500\text{ devir/dak}$ ) (A) VC/Nf/MPc modifiye camı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş RDE polarizasyon eğrileri (B) VC/Nf/MPc modifiye elektrotlar için aktarılan toplam elektron sayısının disk potansiyeli ile değişimi (C) VC/Nf/MPc modifiye camı karbon disk ve platin halka elektrotlar ile kaydedilmiş DDHE ve DDE polarizasyon eğrileri (D) VC/Nf/MPc modifiye elektrotlar için oluşan  $\% \text{H}_2\text{O}_2$  miktarının disk potansiyeli ile değişimi (DKE'ye göre  $E_{\text{halka}} = 0.95\text{ V}$ )

**H<sub>2</sub>Pc 2** ve **ZnPc 3** bazlı katalizörlerin, özellikle **CoPc 4** ile karşılaştırıldığında çok düşük katalitik aktiviteye sahip oldukları görülmektedir. Pc bileşiklerinin oksijen

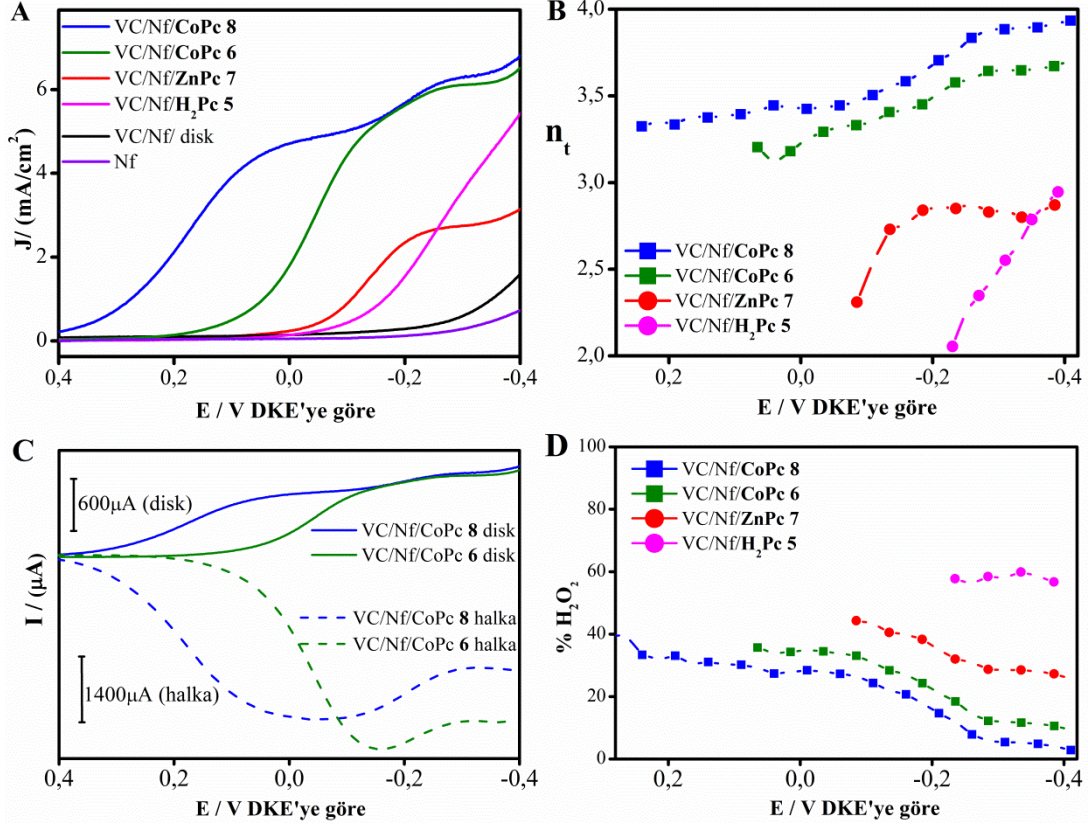
indirgenme reaksiyonundaki elektrokatalitik aktiviteleri, genellikle bir redoks-kataliz tipi işlem vasıtasıyla gerçekleşir. Buna göre, Pc halkasındaki merkezi metal iyon önce adsorbe edilmiş oksijen molekülü tarafından oksitlenir ve sonra onu indirger. Merkezi metal iyonunun oksijen bağlama yeteneği ve redoks eğilimi bu süreçte kritik bir role sahiptir [67, 68]. Bu nedenle, CoPc 4'ün H<sub>2</sub>Pc 2 ve ZnPc 3 bileşiklerine göre daha yüksek katalitik aktivitesi, Co(II) merkezinin benzersiz koordinasyon özellikleri ve redoks aktivitesinden dolayı dioksijen molekülünü bağlama eğiliminin yüksek olmasına bağlanabilir. Ayrıca katalizör tabaka yapısı da katalizör performansı üzerinde dikkate değer bir etkiye sahiptir.

**Şekil 3.11 C'**de gösterildiği gibi, CoPc bazlı katalizörün oksijen indirgeme polarizasyonunda iki voltametrik dalga vardır. Birinci dalga için disk akımındaki artışa halka akımının arttırılması eşlik ederken, diskin ikinci indirgeme dalgası sırasında halka akımı belirgin bir şekilde azalır. Disk ve halka akımlarındaki bu eğilimin en muhtemel sebebi reaksiyonun iki adımda gerçekleşmesi, yani dioksijenin ilk önce hidrojen peroksit indirgenmesi ve sonra suyun oluşumuna yani OİR'nin tamamlanmasına gitmesidir.

**Şekil 3.11 B ve D'**de elektroaktif tür başına transfer edilen elektron sayısı  $n_t$  ve oluşan % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> değerleri gösterilmiştir. Buna göre, CoPc 4 bazlı katalizör, test edilen diğer Pc bileşikleri arasında en yüksek  $n_t$  ve en düşük H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yüzde değerlerine sahiptir.  $n_t$ , ilk dalga için 0,30 ile -0,40 V potansiyel aralığında 3,00'den daha yüksek değerler alır. Bu değerlerden, dioksijenin, 2 elektron transferiyle sadece hidrojen peroksit değil, aynı zamanda birinci basamak sırasında molekül başına 4 elektron transferiyle suya indirgendiği sonucuna varılabilir. Bununla birlikte, üretilen su miktarı, hidrojen peroksit oranla daha yüksektir ve bu nedenle, tek basamakta doğrudan su oluşumu için 4 elektron transfer işlemi baskın mekanizmadır.  $n_t$  değeri artan aşırı gerilim ile artar ve ikinci dalganın sınırlı difüzyon akım düzlüğünde ana ürün su olmak üzere 3.95 (% 97 H<sub>2</sub>O ve % 3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) değerini alır. Bu kantitatif veriler, CoPc katalizli OİR reaksiyonunda baskın mekanizmanın 4-elektronla direkt suya indirgenme mekanizması olduğu yorumuna güçlü destek sağlar. **Şekil 3.11 B ve D'**de gösterildiği gibi H<sub>2</sub>Pc 2 ve ZnPc 3'ün elektrokatalitik aktiviteleri, ortalama her dioksijen molekülü başına 2 elektron transferiyle hidrojen peroksit indirgenme ile sınırlıdır.



### 3.2.2. 1,1'-Tiyobis(2-Naftol) Gruplarına Sahip B1-B2 Grubu Pc Bileşiklerinin (5-8) Elektrokatalitik Performanslarının İncelenmesi



**Şekil 3.12** Elektrokatalitik OİR için O<sub>2</sub> ile doyurulmuş 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sulu elektrolit çözeltisinde dönen (2500 devir/dak) (A) VC/Nf/MPc modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş RDE polarizasyon eğrileri (B) VC/Nf/MPc modifiye elektrotlar için aktarılan toplam elektron sayısının disk potansiyeli ile değişimi (C) VC/Nf/MPc modifiye camısı karbon disk ve platin halka elektrotlar ile kaydedilmiş RRDE ve RDE polarizasyon eğrileri (D) VC/Nf/MPc modifiye elektrotlar için oluşan % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarının disk potansiyeli ile değişimi (DKE'ye göre E<sub>halka</sub> = 0.95 V)

**Şekil 3.12** A'da OİR'nin, hem VC/Nf/CoPc(8) hem de VC/Nf/CoPc(6) modifiye GCE'ler üzerinde, VC/Nf/ZnPc(7) ve VC/Nf/H<sub>2</sub>Pc(5) modifiye olanlara göre daha pozitif potansiyelerde meydana geldiği görülmektedir (Başlangıç potansiyelleri 6 için 0.23 V ve 8 için 0.47 V). Ayrıca, katalizör 6 ve 8 için limit akım yoğunluğu, 5 ve 7'ninkinden çok daha yüksektir (**Tablo 3.2**). Söz konusu elektrokatalitik ölçüm sonuçları, CoPc 6 ve CoPc 8 katalizörlerinin, özellikle başlangıç potansiyelleri ile diğerlerine kıyasla dikkat çekici bir şekilde daha yüksek katalitik performans

sergilediğini göstermektedir. CoPc bileşiklerinin yüksek katalitik aktivitesi, redoks-aktif metal merkez ile zenginleşmiş redoks özelliklerine bağlanabilir. **5** ve **7** nolu bileşiklerdeki metal merkezleri ise redoks inaktiftir ve bu nedenle elektrokatalitik ölçüm koşulları altında ne oksitlenir ne de indirgenirler. Sözkonusu bileşiklerin katalitik aktiviteleri ise daha düşüktür. Literatürde, mononükleer CoPc'lerin OİR'yi genellikle hidrojen peroksit vermek üzere iki elektronlu bir indirgeme işlemi üzerinden katalizlediği görülmektedir [69]. Bu çalışmada ele alınan **6** ve **8** nolu CoPc bileşiklerinin OİR üzerindeki katalitik aktivitelerinin literatürde yer alan CoPc'lere göre daha iyi olduğu görülmektedir (**Tablo 3.2**). Bu sonuç, büyük olasılıkla katalizör karışımının VC'deki dispersiyonundan kaynaklanmaktadır. **Şekil 3.12A**'daki Nf, VC/Nf ve VC/Nf/Pc modifiye camı karbon elektrotlarının katalitik performans karşılaştırması bu yorumu desteklemektedir. Katalizör tabakası yapısının katalizör performansı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir.

**Şekil 3.12 C**'de halka ve disk akımları beraber gösterilmektedir. CoPc **6** ve CoPc **8** bazlı katalizörlerin oksijen indirgeme polarizasyonunda iki voltametik dalgaları vardır. Birinci dalga için disk akımındaki artışa halka akımının arttırılması eşlik ederken, diskin ikinci indirgeme dalgası sırasında halka akımı belirgin şekilde azalır. Disk ve halka akımlarındaki bu eğilimin en muhtemel sebebi reaksiyonun iki adımda gerçekleşmesi, yani dioksijenin ilk önce hidrojen peroksit indirgenmesi ve sonra suyun oluşumuna yani OİR'nin tamamlanmasına gitmesidir.

**Şekil 3.12 B ve D**,  $n_t$  ve farklı potansiyellerde üretilen hidrojen peroksit ve suyun yüzdesini göstermektedir. CoPc **8** bazlı katalizör, test edilen Pc bileşikleri arasında en yüksek  $n_t$  ve en düşük  $H_2O_2$  yüzde değerlerine sahiptir.  $n_t$ , ilk dalga için 0,30 ile -0,40 V potansiyel aralığında 3,00'den daha yüksek değerler alır. Elde edilen bu değerler, CoPc **8** bazlı elektrot üzerindeki OİR'nin, hidrojen peroksit oranla çok daha yüksek miktarda su üretildiğini doğrular, yani OİR dalgası üzerinde farklı potansiyellerde değiştirilen elektronların sayısı, eşit miktarda su ve hidrojen peroksit oluşumuna karşılık gelen **6**'ninkinden çok daha yüksektir.  $n_t$  değeri artan aşırı gerilim ile artar ve sınırlı difüzyon akım düzlüğünde ana ürün su olmak üzere 3.92 (% 96  $H_2O$  ve % 8  $H_2O_2$ ) değerini alır. Hidrojen peroksitin tespiti, iki basamaklı katalizin ilk basamağının, yani oksijenin hidrojen peroksit indirgenmesinin kesinlikle etkin olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, tek basamakta, yani oksijenin bir ara ürün olarak hidrojen peroksit oluşumu

olmadan 4-elektronlu bir işlemle direkt suya indirgenmesi, meydana gelen ana reaksiyondur. Yüksek aşırı gerilim bölgesinde hidrojen peroksit miktarındaki belirgin düşüş, hidrojen peroksidin suya katalitik indirgenmesinden kaynaklanmaktadır.

Asidik ortamda elektrokatalitik OİR, su oluşturmak için tek basamakta 4 elektronlu bir indirgenmeyle oluşabildiği gibi, önce 2 elektron transferi ile hidrojen peroksit ara ürünü sonra buradan da su oluşturmak için 2 elektron indirgemeye iki basamakta gerçekleşebilir. Yüksek enerji verimliliği için, özellikle yakıt pili uygulamalarında, 4-elektronlu transfer mekanizmasıyla tek basamakta suyun oluşturulması istenmektedir. Çünkü ara ürün olarak hidrojen peroksit oluşumunun ardından suyun oluşması, yani indirgenmenin iki basamakta gerçekleştirilmesi hem reaksiyonun yavaşlaması açısından hem de bu ara ürünün elektroda verebileceği zarar açısından dezavantaj sağlar.

Bununla birlikte, katalitik aktivitenin düşük olması durumunda, oksijen iki elektronlu bir işlemle hidrojen peroksit indirgenir, ancak ikinci bir basamakta peroksit su oluşturmak üzere iki elektronlu bir işlemle tekrar indirgenebilir. Bu sebeplerden dolayı hidrojen peroksit varlığının ve miktarının tespiti önem arzettiğinden DHDE voltametri ile her bir bileşiğin daha ayrıntılı bir katalitik değerlendirmesi yapıldı. **Şekil 3.11** ve **3.12 B/D'**de gösterildiği gibi DHDE ölçümlerinde elde edilen halka ve disk akımları, aktarılan toplam elektron sayısı  $n_t$ 'yi, üretilen hidrojen peroksit yüzdesini ve verilen belirli bir potansiyelde aşağıdaki denklemlerle su seçiciliğini hesaplamamızı sağladı [40].

$$n_t = 4I_D/[I_D + (I_R/n)] \quad (3.1) \quad \% H_2O_2 = 100(4 - n_t)/2 \quad (3.2),$$

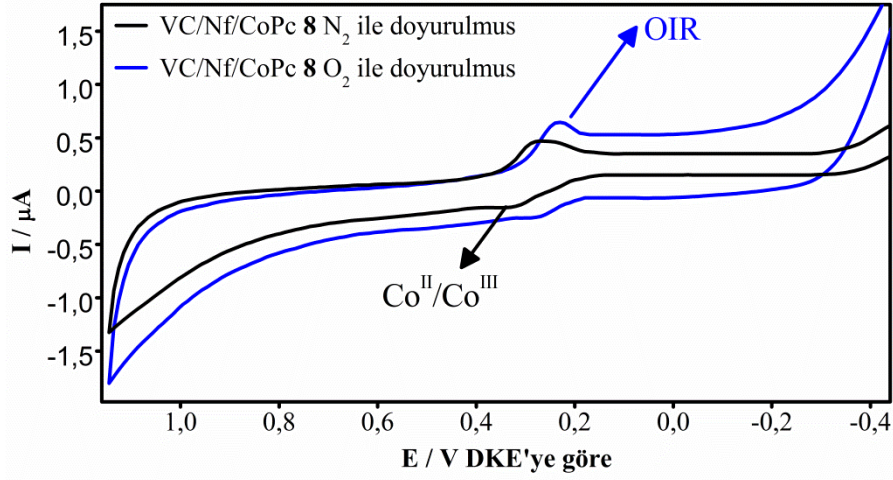
Burada  $n$ ,  $I_D$  ve  $I_R$  sırasıyla aktarılan elektron sayısı, disk akımı ve halka akımıdır.

Halka akımları, üretilen hidrojen peroksit miktarını ve dolayısıyla su seçiciliğini tahmin etmek için ölçüldü. OİR sırasındaki hidrojen peroksit oluşumunun katkısını ve su seçiciliğini değerlendirmek için DHDE ölçümleri, bir VC/Nf/CoPc(8), VC/Nf/CoPc(6) ve VC/Nf/CoPc(4) ile modifiye edilmiş camı karbon disk elektrotu ve DKE'ye göre 0.95 V'de polarize edilmiş bir platin halka elektrotu ile gerçekleştirildi. Bu polarizasyon eğrilerine göre OİR sırasında halka akımındaki belirgin artış ve diskteki OİR başlangıç potansiyeli ile aynı potansiyelde başlaması ara ürün hidrojen peroksit oluşumunun gerçekleştiğini gösterir (**Şekil 3.11C** ve **Şekil 3.12C**). Bununla birlikte, OİR sırasında

izlenen disk ve halka akımlarının nitel olarak karşılaştırılması, hidrojen peroksit üretimine oranla çok daha yüksek miktarda suyun üretildiğini gösterir. Özellikle kompleks **8**'in OİR'de yüksek su seçiciliği gösterdiğine dikkat etmeliyiz ve aşırı potansiyel CoPc'ler için daha önce literatürde bildirilenlere kıyasla yüksektir [41, 53, 70, 71]. Ayrıca, **8**'in katalitik aktivitesinin yüksek olması, periferel olarak tetra-1,1'-tiyobis(2-naftol) sübstütie pozisyonlarının diğer periferel tetra konumlu komplekslerine kıyasla minimum sterik engelleri nedeniyle dioksijen molekülünü bağlama kabiliyetinin yüksek olmasına bağlanabilir.

Özellikle aktif metal merkeze sahip CoPc-bazlı katalizörlerin diğerlerine oranla OİR için en yüksek limit difüzyon akım yoğunluğuna ve oldukça pozitif başlangıç ve yarı dalga potansiyeline sahip olması en iyi katalitik performans gösterdiğini ortaya koymaktadır. Bu nedenle DHDE voltametri teknikleri ile elde edilen tüm sonuçların bir arada karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi sonucunda en iyi katalitik aktiflik, CoPc **8** modifiye katalizör için elde edilmiştir (**Tablo 3.2**). Diğer taraftan ZnPc **3**, **7** ve H<sub>2</sub>Pc **2**, **5** komplekslerinin CoPc bazlı katalizörlere oranla göstermiş oldukları daha düşük katalitik aktivite, sahip oldukları redoks aktif olmayan metal merkezinin indirgenme ve yükseltgenmeye uğramasına bağlanabilir [72].

Bu çalışmadaki tüm sonuçlar (DDE ve DHDE) birlikte değerlendirildiğinde, **CoPc 8** modifiye katalizörün performansının diğer tüm Pc-bazlı katalizörlerin performansına göre daha yüksek olduğu ve bu nedenle kompleks **8** için daha ayrıntılı bir elektrokatalitik incelemenin faydalı olacağı anlaşılmaktadır. Bu nedenle, **8**-bazlı katalizörün yüzey dönüşümlü voltametri (SCV) ölçümlerini (**Table 3.2**) hem O<sub>2</sub> varlığında hem de yokken gerçekleştirmek yüksek katalitik aktivitesinin anlaşılmasında ilave bilgiler sağlayabilir; çünkü, katalitik performans ile katı elektrot yüzeyinde gerçekleşen redoks özellikleri arasında güçlü bir ilişki olduğu kabul edilmektedir. Eğer katalizör ve OİR redoks dalgaları birbirleriyle kısmen veya tamamen örtüşürlerse, bu durum Pc bazlı katalizör adayının OİR için katalizör performansının daha iyi olacağına işaret etmektedir.



**Şekil 3.13** CoPc (8) bazlı katalizörler için elektrolit çözeltisi içinde, dioksijen varlığında ve yokluğunda gerçekleştirilen yüzey dönüşümlü voltametri ölçümleri

**Şekil 3.13**, CoPc 8 bazlı katalizör katı halde elektrot yüzeyinde iken, yerleştirildiği elektrolit çözeltisinde dioksijen varlığında ve yokluğunda kaydedilmiş dönüşümlü voltamogram çiftlerini göstermektedir. Katalizör ve OİR prosesleri için karakteristik potansiyeller ‘SCV’ başlığı altında **Tablo 3.2**'de gösterilmiştir. DMSO/TBAP çözelti ortamında oksijen yok iken (N<sub>2</sub> ile doyurulmuş) 8 bazlı katalizör, yüzey dönüşümlü voltametri ölçümleri sırasında gözlemlendiği gibi bir redoks çifti göstermektedir. CoPc’lerin çözelti ortamındaki net redoks davranışlarına dayanarak, sözkonusu redoks prosesinin, M<sup>2+</sup> ve M<sup>3+</sup> türlerini içeren oksidasyon işlemine karşılık geldiği sonucuna varılabilir [66, 73]. Kompleks 8 için dioksijen varlığında ve yokluğunda katı elektrot yüzeyinde gerçekleşen redoks voltamogramları karşılaştırıldığında, N<sub>2</sub> ile doyurulan ortamda kaydedilen CoPc 8 modifiye katalizör dalgalarının (Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup>), OİR dalgaları ile kısmen üst üste geldiği açıkça görülmektedir (**Şekil 3.13**). Hem dalgaların kısmen üst üste örtüşmesi hem de O<sub>2</sub> varlığında 8 bazlı katalizörün anodik pik akımlarındaki belirgin artış, CoPc 8 ve dioksijen molekülleri arasındaki güçlü bir etkileşimin ve dolayısıyla yüksek katalitik aktivitenin varlığını desteklemektedir [66, 73].

#### 4. SONUÇLAR

Ftalosiyanimler hakkında literatürde yer alan çalışmalar, bu bileşiklerin modifikasyona çok uygun olduğunu, çok farklı yollarla modifiye edilebildiklerini ve bu sayede birçok teknolojik uygulamalarda kullanılabileceklerini ifade etmektedir. Bu tez çalışmasında, merkezde değişik metal atomları (Zn(II), Co(II) ve 2H) ve periferik konumlu tetra-1,1'-tiyobis(2-naftol) grupları taşıyan mononükleer Pc komplekslerinin DMSO/TBAP ve DCM/TBAP çözelti ortamlarındaki elektrokimyasal redoks özellikleri, eş zamanlı spektroeletrokimyasal davranışları, eş zamanlı elektrokolorimetrik ölçümlerdeki renk değişimleri ve oksijen indirgenmesindeki elektrokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Gerçekleştirilen elektrokimyasal ölçümlerde incelenen H<sub>2</sub>Pc **2**, **5**, ZnPc **3**, **7** ve CoPc **4**, **6** ve **8** bileşiklerinin voltametrik değerlendirmesi genel olarak, bu bileşiklerden H<sub>2</sub>Pc **2**, **5** ve ZnPc **3**, **7**'nin ligand bazlı iken, CoPc **4**, **6** ve **8** bileşiklerinin hem ligand hem de metal bazlı olduğunu ve genellikle bir-elektronlu tersinir veya yarı-tersinir redoks işlemleri içeren zengin elektrokimyasal davranış sergilediklerini gösterdi. Literatür çalışmaları da, CoPc bileşiği gibi redoks-aktif metal taşıyan ftalosiyanim kompleksleri için ilk indirgeme redoks prosesinin çözücüden bağımsız olarak metal merkezli olduğunu, ilk yükseltgenme prosesinin ise çözücü ortamına bağlı olarak metal veya ligand kaynaklı olabileceğini göstermektedir. Yine, tüm redoks prosesleri için 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızındaki I<sub>pa</sub>/I<sub>pc</sub> oranlarının da yaklaşık olarak 1 değerinde olması, elektrokimyasal reversibiliği desteklemekte ve yan reaksiyonlar eşlik etmeksizin proseslerin kimyasal olarak da reversibil olarak gerçekleştiğine işaret etmektedir.

Diğer yandan, çözelti içindeki spektroeletrokimyasal ölçümler, bu bileşiklerin, özellikle redoks aktif metal merkeze sahip olan CoPc'lerin, elektron transfer işlemlerine net renk değişimlerinin eşlik ettiği ve komplekslere ait orijinal renkler baz alındığında birden fazla net renk dönüşümünün gerçekleştiği gözlemlendi. Redoks proseslerinin reversibiliği de gözönünde bulundurulduğunda, incelenen MPc bileşiklerinin elektrokromik materyal olarak kullanım potansiyeli olduğu bulunmuştur. Diğer yandan, eş zamanlı spektroeletrokimyasal ve elektrokolorimetrik ölçümler, periferik konumlu komplekslerin çözücüde agregat türlerinin oluştuğunu ve ilgili redoks sinyallerinin bu türlerin oluşumundan etkilendiğini doğrulamaktadır. Ayrıca, MPc bileşiklerinin agregasyon davranışları farklı çözücüler ve farklı konsantrasyonlarda incelenmiştir.

Bu çalışmada kullanılan hidrodinamik DHDE voltametri tekniği ile yapılan elektrokatalitik ölçümlerde aktif metal merkeze sahip CoPc-bazlı katalizörlerin, özellikle CoPc **8**'in, zengin redoks özellikleri nedeniyle asidik ortamda OİR'ye karşı yüksek katalitik aktivite gösterdiği sonucuna varılmıştır. Bu bileşiklerin yüksek katalitik performansı, dioksijen molekülünü bağlama eğilimini arttıran metal merkezinin redoks aktif yapısına bağlı olduğunu açıklar. Asidik ortamda elektrokatalitik OİR'nin, hem bir adımda 4 elektron transferiyle doğrudan dioksijenin suya indirgenmesi hem de iki adımda 2-elektronlu transfer aşamasını içeren bir işlem vasıtasıyla yani önce hidrojen peroksit ve daha sonra su oluşturmak üzere katalizlenebildiği tespit edildi. Bu nedenle, yakıt hücresi uygulamaları için yüksek performanslı OİR elektrokatalizörleri hazırlamak için iyi bir aday olarak görünmektedir.

## KAYNAKLAR

1. Giribabu, L., et al., *Unsymmetrical alkoxy zinc phthalocyanine for sensitization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2007. **91**(17): p. 1611-1617.
2. Lever, A., BP; Licoccia, S.; Magnell, K.; Minor, P. C.; Ramaswamy, B. S. Adv. Chem. Ser, 1982(201): p. 237-251.
3. Dolphin, D., et al., *Synthetic and oxidation studies of ruthenium (II) phthalocyanine complexes*. Canadian Journal of Chemistry, 1980. **58**(11): p. 1125-1132.
4. Kobayashi, N., et al., *Electrochemistry and spectroelectrochemistry of 1, 8-naphthalene-and 1, 8-anthracene-linked cofacial binuclear metallophthalocyanines. New mixed-valence metallophthalocyanines*. Inorganic Chemistry, 1990. **29**(18): p. 3415-3425.
5. Xu, F., et al., *Electrocatalytic oxidation of NADH at poly (metallophthalocyanine)-modified electrodes*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1994. **368**(1-2): p. 221-225.
6. Yarasir, M.N., et al., *Selective heavy metal receptor functional phthalocyanines bearing thiophenes: Synthesis, characterization, spectroscopy and electrochemistry*. Dyes and Pigments, 2008. **77**(1): p. 7-15.
7. Milaeva, E., G. Speier, and A. Lever, *The redox chemistry of metallophthalocyanines in solution*. 1992, YORK UNIV NORTH YORK (ONTARIO) DEPT OF CHEMISTRY.
8. Agboola, B.O., K.I. Ozoemena, and T. Nyokong, *Electrochemical properties of benzylmercapto and dodecylmercapto tetra substituted nickel phthalocyanine complexes: electrocatalytic oxidation of nitrite*. Electrochimica acta, 2006. **51**(28): p. 6470-6478.



9. Schlettwein, D. and T. Yoshida, *Electrochemical reduction of substituted cobalt phthalocyanines adsorbed on graphite*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1998. **441**(1-2): p. 139-146.
10. Tse, Y.-H., et al., *Electrochemistry and spectroelectrochemistry of substituted tetrabenzotriazaporphine*. Canadian journal of chemistry, 1993. **71**(5): p. 742-753.
11. Ziminov, A.V., et al., *Synthesis of 4-(4-Hydrazinylphenoxy) phthalonitrile and Phthalonitriles on Its Basis Containing N-Heterocycles*.
12. Esenpinar, A.A., M. Durmuş, and M. Bulut, *Tetra-3-[(2-diethylamino) ethyl]-7-oxo-4-methylcoumarin-substituted zinc phthalocyanines: Synthesis, characterization and aggregation effects on photophysical/photochemical properties*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2010. **213**(2-3): p. 171-179.
13. Hamuryudan, E., S. Merey, and Z.A. Bayir, *Synthesis of phthalocyanines with tridentate branched bulky and alkylthio groups*. Dyes and Pigments, 2003. **59**(3): p. 263-268.
14. Kandaz, M., et al., *Metal ion sensing multi-functional differently octasubstituted ionophore chiral metallophthalocyanines: Synthesis, characterization, spectroscopy, and electrochemistry*. Dyes and pigments, 2007. **74**(2): p. 298-305.
15. Özer, M., et al., *Synthesis, characterization, and electrical, electrochemical and gas sensing properties of a novel cyclic borazine derivative containing three phthalocyaninato zinc (II) macrocycles*. Synthetic Metals, 2005. **155**(1): p. 222-231.

16. Kulaç, D., et al., *Synthesis and characterization of novel 4-nitro-2-(octyloxy) phenoxy substituted symmetrical and unsymmetrical Zn (II), Co (II) and Lu (III) phthalocyanines*. Polyhedron, 2007. **26**(18): p. 5432-5440.
17. Osmanbaş, Ö.A., et al., *Voltammetric, spectroelectrochemical, and electrocatalytic properties of thiol-derivatized phthalocyanines*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(15): p. 4969-4980.
18. Esenpınar, A.A., A.R. Özkaya, and M. Bulut, *Synthesis and electrochemistry of tetrakis (7-coumarinthio-4-methyl)-phthalocyanines, and preparation of their cinnamic acid and sodium cinnamate derivatives*. Polyhedron, 2009. **28**(1): p. 33-42.
19. Diebach, H. and E. Von Der Weid, *Derivatives of cumidinic and pyromellitic acids*. Helv. Chim. Acta, 1927. **10**: p. 886.
20. Clack, D., N. Hush, and I. Woolsey, *Reduction potentials of some metal phthalocyanines*. Inorganica Chimica Acta, 1976. **19**: p. 129-132.
21. Orman, E.B., *Değişik ftalosiyenin komplekslerinin elektrokimyasal karakterizasyonu, elektrokatalitik ve elektrokromik uygulamaları*. 2017.
22. Koca, A., et al., *Electrochemistry, spectroelectrochemistry and electrochemical polymerization of titanylphthalocyanines*. Electrochimica acta, 2007. **52**(9): p. 3216-3221.
23. Kara, H., *Bir grup ftalosiyenin bileşiğinin redoks davranışlarının elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal yöntemlerle incelenmesi*. 2013.
24. McKeown, N.B., *Phthalocyanine materials: synthesis, structure and function*. 1998: Cambridge University Press.

25. Isago, H., *Spectral properties of a novel antimony (III)-phthalocyanine complex that behaves like J-aggregates in non-aqueous media*. Chemical Communications, 2003(15): p. 1864-1865.
26. Sielcken, O.E., et al., *Synthesis and aggregation behavior of hosts containing phthalocyanine and crown ether subunits*. Journal of the American Chemical Society, 1987. **109**(14): p. 4261-4265.
27. Obirai, J., et al., *Synthesis, spectral and electrochemical properties of a new family of pyrrole substituted cobalt, iron, manganese, nickel and zinc phthalocyanine complexes*. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 2003. **7**(07): p. 508-520.
28. Lukyanets, E.A., *Phthalocyanines as photosensitizers in the photodynamic therapy of cancer*. Journal of porphyrins and phthalocyanines, 2012.
29. Kahl, S.B. and J. Li, *Synthesis and characterization of a boronated metallophthalocyanine for boron neutron capture therapy*. Inorganic chemistry, 1996. **35**(13): p. 3878-3880.
30. Reddy, P.Y., et al., *Efficient sensitization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films by a near-IR-absorbing unsymmetrical zinc phthalocyanine*. Angewandte Chemie International Edition, 2007. **46**(3): p. 373-376.
31. Gürek, A.G., et al., *Synthesis, structure, and spectroscopic and magnetic properties of mesomorphic octakis (hexylthio)-substituted phthalocyanine rare-earth metal sandwich complexes*. Inorganic chemistry, 2006. **45**(4): p. 1667-1676.
32. Koca, A., et al., *Investigation of the electrocatalytic activity of metallophthalocyanine complexes for hydrogen production from water*. International journal of hydrogen energy, 2006. **31**(15): p. 2211-2216.

33. Zhou, R., et al., *Phthalocyanines as sensitive materials for chemical sensors*. Applied organometallic chemistry, 1996. **10**(8): p. 557-577.
34. Moussavi, M., et al., *Synthesis, structure and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated forms of lutetium diphthalocyanine*. Inorganic Chemistry, 1988. **27**(7): p. 1287-1291.
35. Erik, E., *Tifensülfüron–Metil Herbisitinin Diferansiyel Puls Polarografisiyle Tayini*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007: p. 34-56.
36. Bockris, J.O.M. and A.K. Reddy, *Modern electrochemistry 2B: electrodics in chemistry, engineering, biology and environmental science*. Vol. 2. 2000: Springer Science & Business Media.
37. Kissinger, P. and W.R. Heineman, *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, revised and expanded*. 1996: CRC press.
38. Bard, A.J., *Inner-sphere heterogeneous electrode reactions. Electrocatalysis and photocatalysis: the challenge*. Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(22): p. 7559-7567.
39. Özen, Ü.E., *Metallifitalosiyenin temelli iletken redoks aktif polimerlerin geliştirilmesi ve elektrokimyasal pestisit sensörü olarak kullanımları*. 2018.
40. Marcotte, S., et al., *Electroreduction of oxygen on Co-based catalysts: determination of the parameters affecting the two-electron transfer reaction in an acid medium*. Electrochimica Acta, 2004. **50**(1): p. 179-188.
41. Orman, E.B., et al., *Electrochemical, electrocatalytic dioxygen reducing and dielectric relaxation properties of non-peripheral tetra-2, 3-dihydro-1H-inden-5-yloxy substituted phthalocyanines*. Journal of The Electrochemical Society, 2015. **162**(12): p. H825-H840.

42. Feridun, S.G., et al., *Synthesis, characterization, and electrochemical and in-situ spectroelectrochemical properties of novel peripherally and non-peripherally 7-oxy-3-(3, 4-dimethoxyphenyl) coumarin substituted phthalocyanines*. *Dyes and Pigments*, 2019. **160**: p. 315-327.
43. Alexiou, C. and A. Lever, *Tuning metalloporphyrin and metallophthalocyanine redox potentials using ligand electrochemical (EL) and Hammett ( $\sigma$ ) parametrization*. *Coordination Chemistry Reviews*, 2001. **216**: p. 45-54.
44. Chebotareva, N. and T. Nyokong, *First-row transition metal phthalocyanines as catalysts for water electrolysis: a comparative study*. *Electrochimica acta*, 1997. **42**(23-24): p. 3519-3524.
45. Stuzhin, P., O. Khelevina, and B. Berezin, *In Phthalocyanines: Properties and Applications, Vol. 4, Leznoff CC and Lever ABP.(Eds.) VCH Publishers, Inc.: New York, 1996*. b) Stuzhin PA. J. Porphyrins Phthalocyanines, 1999. **3**: p. 500-513.
46. Atsay, A., A. Koca, and M.B. Koçak, *Synthesis, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry of water-soluble phthalocyanines*. *Transition metal chemistry*, 2009. **34**(8): p. 877.
47. Nombona, N. and T. Nyokong, *The synthesis, cyclic voltammetry and spectroelectrochemical studies of Co (II) phthalocyanines tetra-substituted at the  $\alpha$  and  $\beta$  positions with phenylthio groups*. *Dyes and Pigments*, 2009. **80**(1): p. 130-135.
48. Odabaş, Z., et al., *Synthesis, characterization and electrochemical properties of novel  $\beta$  7-oxy-4-(4-methoxyphenyl)-8-methylcoumarin substituted metal-free, Zn (II) and Co (II) phthalocyanines*. *Polyhedron*, 2012. **39**(1): p. 38-47.
49. Lever, A. and P. Minor, *Electrochemistry of main-group phthalocyanines*. *Inorganic Chemistry*, 1981. **20**(11): p. 4015-4017.

50. Saka, E.T., et al., *Electrochemical and spectroelectrochemical properties of new metal free, nickel (II), lead (II) and zinc (II) phthalocyanines*. Synthetic Metals, 2016. **217**: p. 295-303.
51. Lever, A.B.P. and C.C. Leznoff, *Phthalocyanines: properties and applications*. 1996: New York: VCH, 1989-c1996.
52. Altun, S., A.R. Özkaya, and M. Bulut, *Peripheral octa-substituted metal-free, cobalt (II) and Zinc (II) phthalocyanines bearing coumarin and chloro groups: Synthesis, characterization, spectral and electrochemical properties*. Polyhedron, 2012. **48**(1): p. 31-42.
53. Gök, A., et al., *Synthesis, characterization and electrochemical properties of tetra 7-oxy-3-biphenylcoumarin substituted metal-free, zinc (II), cobalt (II) and indium (III) phthalocyanines*. Dyes and Pigments, 2016. **133**: p. 311-323.
54. Arıbal, A., et al., *Novel peripherally and non-peripherally 6-oxyflavone substituted metal-free, zinc (II) and cobalt (II) phthalocyanines: Electrochemical and in situ spectroelectrochemical properties*. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 2018. **22**(01n03): p. 279-290.
55. Çamur, M., et al., *Synthesis, photophysical, photochemical and electrochemical properties of crown ether bearing coumarin substituted phthalocyanines*. Inorganica Chimica Acta, 2012. **383**: p. 287-299.
56. Çakır, V., et al., *New electropolymerizable metal-free, metallophthalocyanines and their electrochemical, spectroelectrochemical studies*. Journal of Organometallic Chemistry, 2014. **768**: p. 28-35.
57. Ceyhan, T., et al., *Novel ball-type four dithioerythritol bridged metallophthalocyanines and their water-soluble derivatives: Synthesis and characterization, and electrochemical, electrocatalytic, electrical and gas sensing properties*. Dalton Transactions, 2010. **39**(41): p. 9801-9814.

58. Altun, S., et al., *Synthesis, characterization, electrochemical and CO<sub>2</sub> sensing properties of novel mono and ball-type phthalocyanines with four phenolphthalein units*. Tetrahedron Letters, 2008. **49**(29-30): p. 4483-4486.
59. Özçeşmeci, İ., A. Koca, and A. Gül, *Synthesis and electrochemical and in situ spectroelectrochemical characterization of manganese, vanadyl, and cobalt phthalocyanines with 2-naphthoxy substituents*. Electrochimica Acta, 2011. **56**(14): p. 5102-5114.
60. Lever, A., J. Wilshire, and S. Quan, *Oxidation of manganese (II) phthalocyanine by molecular oxygen*. Inorganic Chemistry, 1981. **20**(3): p. 761-768.
61. Agboola, B., K.I. Ozoemena, and T. Nyokong, *Synthesis and electrochemical characterisation of benzylmercapto and dodecylmercapto tetra substituted cobalt, iron, and zinc phthalocyanines complexes*. Electrochimica acta, 2006. **51**(21): p. 4379-4387.
62. Özçelik, Ş., A. Koca, and A. Gül, *Synthesis and electrochemical investigation of phthalocyanines with dendritic bulky ethereal substituents*. Polyhedron, 2012. **42**(1): p. 227-235.
63. Fan, Z., et al., *A three-dimensional carbon nanotube/graphene sandwich and its application as electrode in supercapacitors*. Advanced materials, 2010. **22**(33): p. 3723-3728.
64. Özen, Ü.E., et al., *Communication—High-performance and non-precious bifunctional oxygen electrocatalysis with binuclear ball-type phthalocyanine based complexes for zinc-air batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 2016. **163**(9): p. A2001-A2003.
65. KOÇAK, Ç.C. and Z. Dursun, *Enhanced electrocatalytic activity of copper phthalocyanine/multiwalled carbon nanotube composite electrode via Pt*

- nanoparticle modification for oxygen reduction. Turkish Journal of Chemistry, 2018. 42(3): p. 623-638.*
66. Ceyhan, T., et al., *Synthesis, characterization, and electrocatalytic and electrical properties of novel ball-type four cyclopentyl-disilanoxy-POSS bridged metallophthalocyanines.* Dalton Transactions, 2009(46): p. 10318-10329.
67. Randin, J.-P., *Interpretation of the relative electrochemical activity of various metal phthalocyanines for the oxygen reduction reaction.* Electrochimica Acta, 1974. **19**(2): p. 83-85.
68. Beck, F., *The redox mechanism of the chelate-catalysed oxygen cathode.* Journal of Applied Electrochemistry, 1977. **7**(3): p. 239-245.
69. Koç, İ., et al., *Electrocatalytic performances of carbon supported metallophthalocyanine and Pt/metallophthalocyanine catalysts towards dioxygen reduction in acidic medium.* Catalysis letters, 2009. **131**(3-4): p. 370-380.
70. Orman, E.B., Z. Odabaş, and A.R. Özkaya, *High Electrochemical Versatility and Applicability with Metal Phthalocyanines Carrying Peripheral 2, 3-dihydro-1H-inden-5-yloxy Substituents: Rich Redox Behavior, Oxygen Electrocatalysis and Electrochromism.* Journal of The Electrochemical Society, 2018. **165**(9): p. H530-H548.
71. Günay, İ., et al., *Novel tetrakis 4-(hydroxymethyl)-2, 6-dimethoxyphenoxy substituted metallophthalocyanines: Synthesis, electrochemical redox, electrocatalytic oxygen reducing, and volatile organic compounds sensing and adsorption properties.* Dyes and Pigments, 2018. **154**: p. 172-187.
72. Özgül, G., et al., *Synthesis, characterization and comparative electrochemistry of beta and alpha tetra-[4-oxy-3-methoxybenzoic acid]-substituted Zn (II), Co (II) and Cu (II) phthalocyanines.* Polyhedron, 2015. **85**: p. 181-189.



73. Odabaş, Z., et al., *Novel ball-type homo-and hetero-dinuclear phthalocyanines with four 1, 1'-methylenedinaphthalen-2-ol bridges: synthesis and characterization, electrical and gas sensing properties and electrocatalytic performance towards oxygen reduction*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010. **145**(1): p. 355-366.



## **EKLER**

### *Tezden Yayınlanan Uluslararası Makaleler*

[1] Sevinç Arucu, Meltem Betül Sağlam, Ali Rıza Özkaya (2019). Electrochemical, Spectroelectrochemical and Electrocatalytic Properties of Newly Synthesized Phthalocyanine Compounds with 1,1'-Thiobis(2-Naphthol) Groups. Journal of Molecular Structure, 1198, 126883

### *Tez Çalışmalarından Sunulan Uluslararası Bildiriler*

[1] Sevinç Arucu, Efe Baturhan Orman, Meltem Betül Sağlam, Ali Rıza Özkaya. Electrochemical, Spectroelectrochemical and Electrocatalytic Properties of Newly Synthesized Phthalocyanine Compounds with 1,1'-Thiobis(2-Naphthol) Groups. 1st International Balkan Chemistry Congress, 17-20 Eylül 2018, Edirne.

[2] Sevinç Arucu, Efe Baturhan Orman, Meltem Betül Sağlam, Ali Rıza Özkaya. Electrochemical, Spectroelectrochemical and Electrocatalytic Characterization of Novel Phthalocyanine Compounds Including 1,1'-Thiobis(2-Naphthol) Moieties. 4th International Conference on New Trends in Chemistry, May 11-13, 2018, St. Petersburg, Russia.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sevinç ARUCU  
Doğum Yeri ve Tarihi : Ordu/1987  
Yabancı Dil : İngilizce  
E-posta : svnc\_arucu@hotmail.com

## Öğrenim Durumu

Derece	Bölüm/Program	Üniversite/Enstitü	Mezuniyet Yılı
Lisans	AEF-Kimya Öğretmenliği	Marmara Üniversitesi	2014

## İş Deneyimi

Yıl	Kurum	Görevi
2013-2014	Kadıköy Atatürk Fen Lisesi	Stajyer
2016-2019	Kadıköy Özeliz Eğitim Kurumları	Öğretmen
2019-	Kartal Hasan Ferruh Özgen Anadolu Lisesi	Öğretmen