



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



DEĞİŞİK FTALOSİYANİN
KOMPLEKSLERİNİN ELEKTROKİMYASAL
KARAKTERİZASYONU,
ELEKTROKATALİTİK VE
ELEKTROKROMİK UYGULAMALARI

EFE BATURHAN ORMAN

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA

İSTANBUL, 2017



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



DEĞİŞİK FTALOSİYANİN
KOMPLEKSLERİNİN ELEKTROKİMYASAL
KARAKTERİZASYONU,
ELEKTROKATALİTİK VE
ELEKTROKROMİK UYGULAMALARI

EFE BATURHAN ORMAN

720710001

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA

İSTANBUL, 2017

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

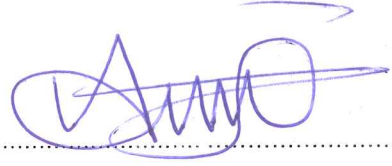
Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Öğrencisi Efe Baturhan ORMAN'ın “Değişik Ftalosiyanın Komplekslerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu, Elektrokatalitik ve Elektrokromik Uygulamaları” başlıklı tez çalışması, tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA

(Danışman)

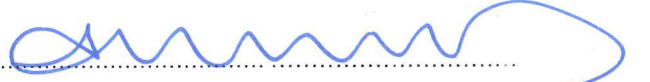
Marmara Üniversitesi



Prof. Dr. Atif KOCA

(Üye)

Marmara Üniversitesi



Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

(Üye)

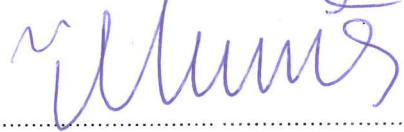
İstanbul Üniversitesi



Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR

(Üye)

Sakarya Üniversitesi



Doç. Dr. Seyfullah MADAKBAŞ

(Üye)

Marmara Üniversitesi

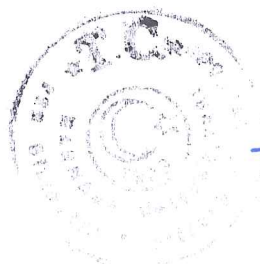


ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20./11/2017 tarih ve 2017/25-03 sayılı kararı ile Efe Baturhan ORMAN'ın Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında Doktora derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Bülent EKİCİ



TEŞEKKÜR

Metalsiz ve değişik metal merkezli ftalosiyeninlerin elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal, elektrokatalitik ve elektrokromik özelliklerinin incelendiği bu alışma Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya programında FEN-D–150515-023 no’lu proje ile desteklenmiştir. Çalışmada yer alan deneysel lmler Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Elektrokimya Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır.

Doktora eğitimim boyunca, tez sürecinin planlanması ve başarıyla tamamlanmasının yanında her türlü sorununda desteğini esirgemeyen, ufuk açıcı ve geniş vizyonu ile örnek olan çok değerli danışmanım Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA hocama;

Tez izleme komitesinde yer alıp, laboratuvarında da LB film kaplamalarını gerçekleştirme imkanı sunan ayrıca içinden çıkılmaz teknik problemleri, güler yüzüyle kolayca aşıp bana yol gösteren saygıdeğer hocam Prof. Dr. Atıf KOCA’ya;

Çalışmalarımda kullandığım yeni ftalosiyenin türevlerinin sentezinde emeği geçen değerli hocalarım Prof. Dr. Mustafa Bulut, Prof. Dr. Ümit SALAN, Prof. Dr. Mahmut DURMUŞ, Doç. Dr. Zafer ODABAŞ, Dr. Baybars KÖKSOY ve değerli ğrencilerine;

Aynı mesleği paylaşmakla gurur duyduğum, Fizikokimya Anabilim dalındaki eşsiz pozitif karakterli çalışma arkadaşlarım Doç. Dr. Melek şirin BAYMAK ve Doç. Dr. Suzan ABDURRAHMANOğLU’na;

Bu tezin yazılması sırasında göstermiş olduğu teknik destek için Serhat BAŐKAN’a;

Doktor olmadan doktor diye diye beni motive eden dostum ve antrenrm triatlet Duygun Yurteri ve fitness partnerim Dr. Onur ÖZDEMİR’e;

Oğullarım Tibet ve Uzak’ı gerçek bir abla gibi sevip, kendi kızından ayırmayan Kibar BEKTAŐ’a;

Tezin yazımı sırasında bana ve aileme göstermiş oldukları misafirperverlik için kayınpederim Safa Yılmaz OKYAY ve kayıinvalidem Mediha OKYAY’a;

Tüm hayatım boyunca, yardım ve anlayışlarını eksik etmeyip beni yetiştiren anneme ve babama;

Sevgisi ve desteğiyle bir an olsun beni yalnız bırakmayan; mentrm ve çocuklarımla annesi, canım eşim Gülşah OKYAY ORMAN’a; sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kasım, 2017

Efe Baturhan ORMAN

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET	v
SUMMARY	vii
YENİLİK BEYANI	ix
SEMBOLLER.....	x
KISALTMALAR.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xii
TABLO LİSTESİ.....	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Ftalosiyaninler	2
1.1.1. Ftalosiyaninlerin yapısal özellikleri.....	2
1.1.2. Ftalosiyaninlerin türevleri.....	4
1.1.2.1. Mononükleer tip ftalosiyeninler.....	4
1.1.2.2. Dinükleer tip Pc'ler.....	5
1.1.3. Ftalosiyaninlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri	7
1.1.4. Ftalosiyaninlerin spektrokimyasal özellikleri	9
1.1.5. Ftalosiyaninlerin agregasyon davranışları	11
1.1.6. Ftalosiyaninlerin elektrokimyasal özellikleri.....	11
1.2. Ftalosiyaninlerin Teknolojik Kullanım Alanları	15
1.2.1. Ftalosiyanin modifiye film hazırlama teknikleri.....	15
1.2.1.1. Langmuir-Blodgett film tekniği [60]	17
1.2.2. Elektrokromizm ve ftalosiyeninler elektrokromik uygulamaları	21
1.2.2.1. Elektrokromizm	21
1.2.2.2. Elektrokromik malzeme türleri ve uygulama alanları	23
1.2.2.3. Elektrokromik malzemelerin karakteristik özellikleri	24
1.2.2.4. Ftalosiyaninlerin elektrokromik uygulamaları.....	26
1.2.3. Elektrokimyasal oksijen indirgenmesinde ftalosiyeninlerin elektrokatalitik performansları	27
1.3. Elektrokimya.....	29
1.3.1. Çalışma ile ilgili elektrokimyasal kavramlar	29
1.3.1.1. Elektroliz.....	29
1.3.1.2. Elektrokimyasal olaylarda kütle taşınımı ve ara yüzdeki süreçler.....	29
1.3.2. Elektrokimyasal analiz yöntemleri	31
1.3.2.1. Voltametri	32
1.3.2.2. Dinamik elektrot voltametrisi	43
1.3.2.3. Spektroeletrokimya	45

2. MATERYAL ve YÖNTEM	46
2.1. Materyal.....	46
2.1.1. Kimyasal maddeler ve reaktifler.....	46
2.1.2. Kullanılan elektrotlar ve malzemeler.....	48
2.1.3. Kullanılan cihazlar	49
2.2. Yöntem	49
2.2.1. Çözelti ortamında gerçekleşen elektrokimyasal ve eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümler.....	50
2.2.1.1. Elektrokimyasal ölçümler	50
2.2.1.2. Eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümler	51
2.2.1.3. Elektrokimyasal ölçümlerde oksijenin okso dimerik tür etkisi .	51
2.2.2. ITO film ile gerçekleşen çalışmalar	52
2.2.2.1. ITO film elektrotunun Langmuir-Blodgett film tekniği ince filmlerinin hazırlanması	52
2.2.2.2. ITO film elektrotunun spreyci film tekniği ile ince filmlerinin hazırlanması	53
2.2.2.3. ITO film ortamında gerçekleşen elektrokimyasal ölçümler	53
2.2.2.4. ITO film üzerinde gerçekleşen eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümler	53
2.2.3. Hidrodinamik voltametri ölçümleri	54
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	56
3.1. 2,3-dihidro-1h-inden-5-iloksi Mononükleer Alfa (1a-1f) Sübstitüe Bileşiklerile Yapılan Çalışmalar	56
3.1.1. Çözelti ortamında 2,3-dihidro-1h-inden-5-iloksi mononükleer alfa (1a-1f) sübstitüe bileşiklerinin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal davranışlarının incelenmesi.....	56
3.1.2. 2,3-dihidro-1h-inden-5-iloksi mononükleer alfa (1a-f) sübstitüe bileşiklerinin elektrokatalitik performanslarının incelenmesi	83
3.2. 2,3-dihidro-1h-inden-5-iloksi Mononükleer Beta (1g-1l) Sübstitüe Bileşiklerile Yapılan Çalışmalar	87
3.2.1. Çözelti ortamında 2,3-dihidro-1h-inden-5-iloksi mononükleer beta (1g-1l) sübstitüe bileşiklerinin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal davranışlarının incelenmesi.....	88
3.2.2. 2,3-dihidro-1h-inden-5-iloksi mononükleer beta (1g-1l) sübstitüe bileşiklerinin moleküler oksijen ile etkileşiminin incelenmesi	113
3.2.3. 2,3-dihidro-1h-inden-5-iloksi mononükleer beta (1g-1l) sübstitüe bileşiklerinin elektrokatalitik performanslarının incelenmesi	119
3.2.4. Langmuir–Blodgett yöntemi ile ITO üzerine kaplanan 2,3-dihidro-1h-inden-5-iloksi mononükleer beta (1g-1l) sübstitüe bileşiklerinin elektrokromik özelliklerinin incelenmesi	126

3.3. Alfa ve Beta 7-oxy-3-bifenil Kumarin Sübstitüe (2a-2h) Bileşikleri ile Yapılan Çalışmalar	136
3.3.1. Çözelti ortamında 7-oxy-3-bifenil kumarin sübstitüe (2a-2h) bileşiklerinin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal davranışlarının incelenmesi	136
3.3.2. 7-oxy-3-bifenil kumarin sübstitüe (2a-2h) bileşiklerinin elektrokatalitik performanslarının incelenmesi	147
3.4. İyot Fonksiyonel Grupları Taşıyan Mononükleer Lutesyum (3a) ve Dinükleer Lutesyum (3b) Ftalosiyanin Kompleksleri ile Yapılan Çalışmalar .	150
3.4.1. Çözelti ortamında iyot fonksiyonel grupları taşıyan mononükleer lutesyum (3a) ve dinükleer lutesyum (3b) ftalosiyanin komplekslerinin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal davranışlarının incelenmesi	150
3.4.2. Spreyleme yöntemi ile ITO üzerine kaplanan, iyot fonksiyonel grupları taşıyan dinükleer lutesyum (3b) ftalosiyanin komplekslerinin elektrokromik özelliklerinin incelenmesi	161
3.5. Okta Sübstitüe 2,2,3,3-tetrafluoropropoksi Dinükleer Lantanit(III) Ftalosiyanin Kompleksleri (4a-4e) ile Yapılan Çalışmalar	165
3.5.1. Çözelti ortamında okta sübstitüe 2,2,3,3-tetrafluoropropoksi dinükleer Lantanit(III) ftalosiyanin komplekslerinin (4a-4e) elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal davranışlarının incelenmesi	165
3.5.2. Langmuir–Blodgett yöntemi ile ITO üzerine kaplanan okta sübstitüe 2,2,3,3-tetrafluoropropoksi dinükleer lantanit(III) ftalosiyanin komplekslerinin (4a-4e) elektrokromik özelliklerinin incelenmesi.....	172
4. SONUÇLAR	179
KAYNAKLAR	191
EKLER	209

ÖZET

DEĞİŞİK FTALOSİYANİN KOMPLEKSLERİNİN ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONU, ELEKTROKATALİTİK VE ELEKTROKROMİK UYGULAMALARI

Ftalosiyanın bileşikleri 18 π -elektronuna sahip, çoklu ve reversibil elektron transfer özellikleri gösteren aromatik makromoleküller olarak bilinirler. Bu bileşikler ışıık spektrumunun görünür bölgesindeki spektral özellikleri nedeniyle, endüstri ve yüksek teknolojik uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılırlar. Ayrıca, yüksek termal ve kimyasal kararlılıklarıyla fotodinamik terapi, gaz sensörleri, elektrokromik gösterge ve malzemeler, bilgi depolama, elektrokatalitik ve fotokatalitik malzemeler gibi çok çeşitli ileri teknolojik uygulamalarda da kullanım alanı bulmaktadırlar.

Bu tez çalışmasında, farklı redoks aktif ve/veya redoks aktif olmayan metaller, elektron verici ve/veya çekici gruplar içeren yeni sentezlenmiş mononükleer ve sandviç tipi dinükleer ftalosiyanın komplekslerinin redoks davranışları; voltametri, eş zamanlı spektroeletrokimyasal ve eş zamanlı elektrokolorimetrik analiz metotlarıyla karakterize edilmiştir. Söz konusu ftalosiyanın komplekslerinin merkezinde bulunan metal iyonları ve molekül çevresindeki süstitüentler üzerinde yapılan değişiklikler, bu moleküllerin fizikokimyasal, optik, elektrokatalitik ve elektrokimyasal özelliklerini dikkate değer bir şekilde etkiler. Bu nedenle, sentezlenmiş yeni komplekslerin elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi, farklı teknolojik alanlardaki kullanılabilirliklerinin belirlenmesi açısından çok önemlidir.

Bu çalışmanın ilk basamağında, mononükleer ve sandviç tip dinükleer ftalosiyanın komplekslerinin uygun çözücü ortamındaki redoks özellikleri, dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametrisi teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Ayrıca, bu ölçümler sonucunda belirlenen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının ftalosiyanın halkası üzerinde mi metal merkezde mi gerçekleştiğini belirlemek için eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümler gerçekleştirildi. Ftalosiyanın bileşiklerinin; ardışık birer elektronlu, metal ve/veya ligant tabanlı, difüzyon kontrollü, net renk değişimlerinin de eşlik ettiği ve oksijen molekülünün varlığından etkilenen tersinir/yarı-tersinir redoks süreçleri, söz konusu bileşiklerin katot aktif malzeme olarak yakıt pili uygulamalarında yüksek katalitik aktivite ve ekran teknolojilerinde elektrokromik malzeme olarak yüksek elektrokromik performans gösterebileceklerine işaret etmiştir.

Çalışmanın ikinci basamağında; elektrokimyasal ve eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümlerden elde edilen veriler, oksijen elektrokatalizine yönelik ilave hidrodinamik voltametri veya elektrokromik uygulanabilirlik için ekstra destek sağlamaya yönelik elektrokolorimetrik ve elektrokromik film ölçümleri yapmak amacıyla birlikte değerlendirildi. Söz konusu değerlendirmeye göre, mononükleer ftalosiyanın bileşiklerinin oksijen indirgenmesindeki elektrokatalitik aktiviteleri, hidrodinamik dönen disk elektrot ve bipotansiyostatik dönen halka-disk elektrot voltametri ölçümleri ile belirlendi. Redoks aktif metal merkeze sahip mangan, demir ve kobalt komplekslerinin oksijen indirgenmesindeki elektrokatalitik performanslarının, redoks aktif olmayan metal merkeze sahip olanlara göre daha yüksek olduğu görüldü. Diğer taraftan, elektrokimyasal olarak oluşturulmuş indirgenmiş ya da yükseltgenmiş türlerin genel olarak orijinal bileşiklerden farklı renklere sahip oldukları gözlemlendi. Ayrıca, redoks süreçlerine genel olarak net spektral değişimleri ve böylece net renk geçişleri eşlik etti. Bu sebeple çalışmanın son basamağında, bu bileşiklerin sulu çalışma ortamında elektrokromik malzeme olarak kullanılabilirliğini değerlendirmek amacıyla ITO (indiyum kalay oksit) elektrot film yüzeyi; spre ve Langmuir-Blodgett tek tabaka ya da çoklu tabaka teknikleri ile kaplandı. Söz konusu filmlerin eş zamanlı spektrokronoamperometrik ölçüm sonuçları, radikalik karaktere sahip olan dinükleer sandviç tipi ftalosiyanın bileşiklerinin mononükleer ftalosiyanın bileşiklerine göre çok daha iyi elektrokromik özelliklere sahip olduğunu ve elektrokromik aygıt uygulamalarında kullanılabileceğini gösterdi.

Kasım, 2017

Efe Baturhan ORMAN

SUMMARY

ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION, ELECTROCATALYTIC AND ELECTROCHROMIC APPLICATIONS OF VARIOUS PHTHALOCYANINE COMPLEXES

Phthalocyanine compounds belong in the class of aromatic macromolecules with 18 π -electrons and exhibit multiple and reversible electron transfer properties. These compounds are widely used in industry and high-technological applications owing to their spectral properties in the visible part of the light spectrum. They are also used in a wide range of advanced technological applications such as photodynamic therapy, gas sensors, electrochromic displays and materials, information storage, electrocatalytic and photocatalytic materials with high thermal and chemical stability.

In this thesis study, the redox properties of the newly synthesized mononuclear and sandwich type binuclear phthalocyanine compounds including different electro-active/inactive metals and electron releasing/withdrawing substituents were identified by voltammetry, *in-situ* spectroelectrochemistry and *in-situ* electrocolorimetry. Altering the metal center and substituents of this type of complexes remarkably affects their physicochemical, optical, electrocatalytic and electrochemical properties. Thus, the identification the electrochemical responses of the newly synthesized complexes is very important to decide their possible applicability in different technologies fields.

At the first step of this study, the redox properties of mononuclear and sandwich type binuclear phthalocyanine compounds were identified by cyclic voltammetry and square wave voltammetry techniques in an appropriate solvent medium. Furthermore, *in-situ* spectroelectrochemistry and *in-situ* electrocolorimetry measurements were carried out to determine whether the reduction and oxidation reactions of the compounds occur on the phthalocyanine ring or in metal center. The subsequent one-electron, metal and/or ligand based, diffusion controlled, reversible/quasireversible redox processes, coupled by net colour changes and affected by the presence of oxygen molecule, pointed out the possibility of high electrocatalytic activity for the fuel cell applications as cathode active material and high electrochromic performances for display technologies of those phtalocyanine compounds.

In the second step of the study, the data obtained from the electrochemical and *in-situ* spectroelectrochemical measurements were assessed together to make additional

hydrodynamic voltammetry measurements for oxygen electrocatalysis or electrocolorimetric and electrochromic film measurements to provide further support for electrochromic applicability. According to this evaluation, the electrocatalytic activities of the mononuclear phthalocyanine compounds towards oxygen reduction reaction were determined by hydrodynamic rotating disk electrode and bipotentiostatic rotating ring-disk voltammetry measurements. Electrocatalytic performances of the mononuclear complexes with redox-active metal centers such as Mn, Fe ve Co were found to be considerably high, compared to the complexes with redox-inactive metal center. On the other hand, electrochemically produced reduced or oxidized species were observed to have different colors compared to the original compounds. Furthermore, the redox processes of the complexes were generally associated with distinct spectral changes and thus, net color transitions. Thus, the compounds were coated on the surface of an indium tin oxide electrode by spray, Langmuir-Blodgett mono-layer or multiple-layers coating techniques with the aim of evaluating their applicability as electrochromic materials in the last step of this study. The result of *in-situ* spectrochronoamperometric measurements of these films indicated that sandwich type binuclear phthalocyanine compounds having radicalic character illustrate much better electrochromic properties compared to mononuclear phthalocyanine compounds and can be used in electrochromic device applications.

November, 2017

Efe Baturhan ORMAN

YENİLİK BEYANI

DEĞİŞİK FTALOSİYANİN KOMPLEKSLERİNİN ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONU, ELEKTROKATALİTİK VE ELEKTROKROMİK UYGULAMALARI

Literatürde ftalosiyaninler ve uygulama alanıyla ilgili oldukça fazla sayıda bilimsel çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar, sözkonusu bileşiklerin değişik türevlerinin pek çok farklı uygulamada kullanılabilir olduklarını göstermiştir. Ancak bu tez çalışması kapsamında sistematik incelenmesi gerçekleştirilmiş olan mononükleer ve dinükleer ftalosiyaninler ele alındıkları tarih itibarıyla daha önce sentezlenmemiş orijinal bileşikler olduklarından, teknolojik kullanım alanlarını belirlemek amacıyla gerçekleştirilen elektrokimyasal ölçüm ve değerlendirmeler literatüre ilk defa bu tez çalışması ile girmiştir. Bu açıdan bakıldığında yapılan çalışma yeni ve orijinaldir. Ayrıca, teze konu olan bileşiklerin voltametrik ve eş zamanlı spektroeletrokimyasal analizleri yanında elektrokimyasal enerji dönüşümü ve elektrokromik aygıtlar gibi teknolojik alanlardaki kullanılabilirliklerine yönelik ölçüm ve değerlendirmelerinin de gerçekleştirilmiş olması nedeniyle, gerçekleştirilen çalışmanın daha sonra yapılacak araştırmalara örnek olabileceği ve literatüre önemli bir katkıda bulunacağı kolaylıkla ifade edilebilir.

Bu tez çalışmasının sonuçları ve sonuçlarına ait değerlendirmeler beş uluslararası ve dört ulusal konferans da bildiri olarak sunulmuş ve ayrıca SCI kapsamında 4 makale ile yayınlanmıştır. Basılmış yayınlar; “Electrochemical, spectroelectrochemical, and electrochromic properties of lanthanide bis-phthalocyanines. *Journal of The Electrochemical Society*, 161 (2014), 422-429”. “Electrochemical, Electrocatalytic Dioxygen Reducing and Dielectric Relaxation Properties of Non-Peripheral Tetra-2,3-dihydro-1H-inden-5-yloxy Substituted Phthalocyanines. *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (2015) 825–840”. “Synthesis, characterization and electrochemical properties of tetra 7-oxy-3-biphenylcoumarin substituted metal-free, zinc (II), cobalt (II) and indium (III) phthalocyanines. *Dyes and Pigments*, 133 (2016), 311-323”. “Mono and Double-Decker Lutetium Phthalocyanines Bearing Iodine Groups: Electrochemical and Electrochromic Properties. *Journal of The Electrochemical Society*, 163 (2016) 1–10”.

SEMBOLLER

e^-	: Elektron
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece
π	: Pi
σ	: Sigma
mV	: Milivolt
J_L	: Akım yoğunluğu
E_p	: Pik potansiyelleri
$E_{1/2}$	: Yarı pik potansiyeli
ΔE_p	: Pik potansiyel ayrımları
I_{pk}	: Katodik pik akımı
I_{pa}	: Anodik pik akımı
V	: Tarama hızı
I_{pa}/I_{pk}	: Pik akımları oranı
λ	: Dalga boyu
D	: Difüzyon katsayısı
n	: Aktarılan elektron sayısı
E_o	: Başlama potansiyeli
$\sim$	: Yaklaşık
M	: Molarite
$\%T$	: Yüzde ışık geçirgenliği
Abs	: Absorbans
$\%Ref$	: Yüzde yansıtması

KISALTMALAR

I	: Akım
M	: Metal
Pc	: Ftalosiyanin
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyanin
MPc	: Metal Ftalosiyanin
MPc₂	: Sandviç Ftalosiyanin
CV	: Dönüşümlü Voltametri
DPV	: Diferansiyel Puls Voltametri
SWV	: Kare dalga voltametrisi
CC	: Krono Kulometri
CA	: Krono Amperometri
DSCA	: İki basamaklı kronoamperometri
RCA	: Tekrarlayan adımlı kronoamperometri
LSV	: Doğrusal taramalı voltametri
SCA	: Spektrokronoamperometri
DDHE	: Dönen disk halka elektrot
DDE	: Dönen disk elektrot
LB	: Langmuir Blodgett
HOMO	: En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
LMCT	: Liganddan metale yük transferi
LUMO	: En düşük enerjili boş moleküler orbital
MLCT	: Metalden liganda yük transferi
SUMO	: Yarı dolu enerjili moleküler orbital
DKE	: Doymuş kalomel elektrot
TBAP	: Tetrabütilamonyumperklorat
FC	: Yakıt pilleri
PEMFC	: Polimer elektrolit membranlı yakıt pilleri
DMFC	: Doğrudan metanol yakıt pilleri
UV	: Morötesi/Ultraviole
UV-Vis	: Morötesi-görünür alan/Ultraviole-Visible
IR	: Kızıl ötesi/Infrared
NIR	: Yakın kızıl ötesi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1	Ftalosiyanin, porfirin, hemoglobin ve klorofil-A bileşiklerinin yapıları.....	2
Şekil 1.2	Ftalosiyaninin molekül yapısı üzerinde periferol olmayan pozisyondan ve periferol pozisyondan sübstitüsyonun gösterilmesi.	3
Şekil 1.3	Tetra-sübstitüe ftalosiyaninlere örnekle.	4
Şekil 1.4	Okta-sübstitüe ftalosiyaninlere örnekle.	5
Şekil 1.5	Sandviç ftalosiyaninlere örnekle.	6
Şekil 1.6	Perfloroalkil birimleri içeren top tipi dinükleer kobalt ve bakır ftalosiyanin kompleksleri (Co ₂ Pc ₂ (1a) ve Cu ₂ Pc ₂ (1b)) [18].	6
Şekil 1.7	Okso köprülü ftalosiyaninlere örnekle.	7
Şekil 1.8	(A) Metalsiz ve (B) metalli ftalosiyaninlerin CH ₂ Cl ₂ çözücü ortamındaki karakteristik UV-Vis spektrumları.....	9
Şekil 1.9	Metalsiz D _{4h} ve metalli D _{2h} simetride elektronik geçişler.....	10
Şekil 1.10	(a) Tek tabaka yüzey basınç kontrol devresi (b) amfifilik organik bileşiğin izotermal sıkıştırılması işlemi.....	17
Şekil 1.11	(a) Amfifilik moleküllerin gösterimi, (b) Ara yüzeyde amfifilik moleküllerin yerleşimi.....	18
Şekil 1.12	Moleküllerin bariyer hareketi ile su yüzeyindeki davranışı (a) gaz fazı (b) sıvı fazı (c) katı fazı.	19
Şekil 1.13	Yüzey basıncı – alan izotermi.	19
Şekil 1.14	Ardışık LB film kaplama türleri (a) X türü (b) Y türü (c) Z türü.	20
Şekil 1.15	Optik kontrast ve tepki zamanının belirlenmesi.	25
Şekil 1.16	CIE LAB renk uzayı.	26
Şekil 1.17	O ₂ molekülünün temel haldeki moleküler orbital diyagramı.	28
Şekil 1.18	Elektrot tepkimesine giren bir O türü için olası adımlar.	30
Şekil 1.19	Bir elektrokimyasal reaksiyonda difüzyonun madde konsantrasyonuna etkisi.	31
Şekil 1.20	İki veya üç elektrot sistemine uygun voltametrik hücre.	33
Şekil 1.21	Üç elektrotlu sistemin çalışma prensibi.	35
Şekil 1.22	Voltametrik yöntemlerde en yaygın kullanılan uyarı sinyalleri.	37
Şekil 1.23	Diferansiyel puls polarografisinde potansiyelin zamanla değişimi.....	38
Şekil 1.24	Dönüşümlü Voltametrde Uygulanan Tipik Bir Potansiyel Uyarı Sinyali.....	39
Şekil 1.25	Dönüşümlü voltametrde akım potansiyel eğrisi.....	40
Şekil 1.26	Dönüşümlü voltametrde elde edilen reversibil, yarı reversibil ve irreversibil voltamogramlar.....	41
Şekil 1.27	Doğrusal tarama voltametri ve dönüşümlü voltametrde akımın tarama hızı ile değişmesi.	41
Şekil 1.28	DHDE voltametri tekniğiyle OİR için kaydedilmiş bir polarizasyon eğrisi.	44

Şekil 1.29	Spektroelektrokimya çalışma düzeneği.....	45
Şekil 2.1	Bu tez çalışmasına konu olan ftalosiyanın bileşiklerinin molekül yapıları.....	47
Şekil 3.1	H ₂ Pc (1a) kompleksinin (5.0x10 ⁻⁴ M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.	59
Şekil 3.2	SnPc (1b) kompleksinin (5.0x10 ⁻⁴ M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.	60
Şekil 3.3	ZnPc (1c) kompleksinin (5.0x10 ⁻⁴ M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.	61
Şekil 3.4	H ₂ Pc (1a) kompleksinin (5.00 x 10 ⁻⁵ M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.	64
Şekil 3.5	CoPc (1d) kompleksinin (5.0x10 ⁻⁴ M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.	65
Şekil 3.6	CoPc (1d) kompleksinin (5.0x10 ⁻⁴ M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.	66
Şekil 3.7	CoPc (1d) kompleksinin (5.00 x 10 ⁻⁵ M) DCM/TBAP ve DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.	69
Şekil 3.8	Fe(Cl)Pc (1e) kompleksinin (5.0x10 ⁻⁴ M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.	70
Şekil 3.9	Fe(Cl)Pc (1e) kompleksinin (5.0x10 ⁻⁴ M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.	72
Şekil 3.10	Fe(Cl)Pc (1e) kompleksinin (5.00 x 10 ⁻⁵ M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.	74
Şekil 3.11	Fe(Cl)Pc (1e) kompleksinin (5.00 x 10 ⁻⁵ M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.	76
Şekil 3.12	Mn(Cl)Pc (1f) kompleksinin (5.0x10 ⁻⁴ M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.	78
Şekil 3.13	Mn(Cl)Pc (1f) kompleksinin (5.0x10 ⁻⁴ M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.	79
Şekil 3.14	MnPc (1f) kompleksinin (5.00 x 10 ⁻⁵ M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.	80
Şekil 3.15	MnPc (1f) kompleksinin (5.00 x 10 ⁻⁵ M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.	82

Şekil 3.16	Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde VC/Nf/Pc modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDHE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).84
Şekil 3.17	Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde VC/Nf/Pc modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).85
Şekil 3.18	Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde VC/Nf/1e modifiye dönen (2500 devir/dak) camısı karbon disk ve platin halka elektrotlar ile kaydedilmiş DHDE polarizasyon eğrileri (iç grafik, halka elektrodun polarizasyon eğrisini daha geniş bir akım skalasında göstermektedir) (potansiyel tarama hızı: 0.005 V s ⁻¹).86
Şekil 3.19	(A) VC/Nf/Pc modifiye elektrotlar için aktarılan toplam elektron sayısının disk potansiyeli ile değişimi (B) VC/Nf/Pc modifiye elektrotlar için oluşan % H ₂ O ₂ miktarının disk potansiyeli ile değişimi (E _{halka} = 0.95 V DKE'ye göre)86
Şekil 3.20	H ₂ Pc (1g) kompleksinin (5.0x10 ⁻⁴ M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.90
Şekil 3.21	Sn(Cl) ₂ Pc (1h) kompleksinin (5.0x10 ⁻⁴ M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.91
Şekil 3.22	H ₂ Pc (1g) kompleksinin (5.00 x 10 ⁻⁵ M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.92
Şekil 3.23	CoPc (1i) kompleksinin (5.0x10 ⁻⁴ M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.93
Şekil 3.24	CoPc (1i) kompleksinin (5.0x10 ⁻⁴ M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.94
Şekil 3.25	CoPc (1i) kompleksinin (5.00 x 10 ⁻⁵ M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.96
Şekil 3.26	CoPc (1i) kompleksinin (5.00 x 10 ⁻⁵ M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.98
Şekil 3.27	Fe(Cl)Pc (1k) kompleksinin (5.0x10 ⁻⁴ M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.100
Şekil 3.28	Fe(Cl)Pc (1k) kompleksinin (5.0x10 ⁻⁴ M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.101
Şekil 3.29	Fe(Cl)Pc (1k) kompleksinin (5.00 x 10 ⁻⁵ M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.103
Şekil 3.30	Fe(Cl)Pc (1k) kompleksinin (5.00 x 10 ⁻⁵ M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.105

Şekil 3.31	Mn(Cl)Pc (1l) kompleksinin (5.0×10^{-4} M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.	106
Şekil 3.32	Mn(Cl)Pc (1l) kompleksinin (5.0×10^{-4} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.	107
Şekil 3.33	Mn(Cl)Pc (1l) kompleksinin (5.00×10^{-5} M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.	108
Şekil 3.34	Mn(Cl)Pc (1l) kompleksinin (5.00×10^{-5} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.	110
Şekil 3.35	Mn(Cl)Pc (1l) kompleksinin (5.0×10^{-4} M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki (A) artan O ₂ konsantrasyonu ile değişen CV ve SWV voltamogramları (B-D) doymuş O ₂ içeren (5.00×10^{-5} M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri.	114
Şekil 3.36	Mn(Cl)Pc (1l) kompleksinin (5.00×10^{-5} M) doymuş O ₂ içeren DCM/TBAP çözelti ortamındaki kromotite diyagramı.	116
Şekil 3.37	Mn(Cl)Pc (1l) kompleksinin (5.0×10^{-4} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki (A) artan O ₂ konsantrasyonu ile değişen CV voltamogramları voltamogramları (B-D) doymuş O ₂ içeren (5.00×10^{-5} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri.	118
Şekil 3.38	(A) Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde VC/Nf/Pc modifiye dönen (2500 devir/dakika) camısı karbon disk ve platin halka elektrotlar ile kaydedilmiş DHDE polarizasyon eğrileri. (B) VC/Nf/Pc modifiye elektrotlar için aktarılan toplam elektron sayısının disk potansiyeli ile değişimi. (C) VC/Nf/Pc modifiye elektrotlar için oluşan % H ₂ O ₂ miktarının disk potansiyeli ile değişimi ($E_{\text{halka}} = 0.95$ V DKE'ye göre). (D) VC/Nf/Pc modifiye elektrotlar için oluşan % H ₂ O miktarının disk potansiyeli ile değişimi.	122
Şekil 3.39	Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde VC/Nf/Fe(Cl)Pc modifiye dönen (2500 devir/dakika) camısı karbon disk ve platin halka elektrotlar ile kaydedilmiş DHDE polarizasyon eğrileri.	123
Şekil 3.40	Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde, modifiye dönen (2500 devir/dakika) camısı karbon disk elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri.	124
Şekil 3.41	(A) Elektrokatalitik OİR için; metanol varlığında ve metanolsüz ortamda O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde VC/Nf/Pt ve VC/Nf/Fe(Cl)Pc modifiye dönen (2500 devir/dak) camısı karbon disk elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (potansiyel tarama hızı: 0.005 V s^{-1}).	125

Şekil 3.42	MPc bileşiklerinin yüzey basıncı (π)-alan izotermi (iç grafik, 20 tek tabaka LB film kaplama işlemi boyunca kaydedilen transfer oranı).	126
Şekil 3.43	ITO/CoPc (1i) kompleksinin H ₂ O/LiClO ₄ ortamında elde edilen CV'si.	127
Şekil 3.44	LB film ITO/CoPc (1i) kompleksinin 0.1 M H ₂ O/LiClO ₄ ortamındaki SCA analizi (A) eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri (B) oluşan renklerin kromotisite diyagramında gösterimi ((*) 0.00 V ve (Δ) -1.20 V) (C) CC ölçümleri (D) 465 nm için yüzde geçirgenlik-zaman grafiği.	129
Şekil 3.45	ITO/Mn(Cl)Pc (1l) kompleksinin H ₂ O/LiClO ₄ ortamında (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.	130
Şekil 3.46	LB film ITO/Mn(Cl)Pc (1l) kompleksinin 0.1 M H ₂ O/LiClO ₄ ortamındaki SCA analizi (A) eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri (B) oluşan renklerin kromotisite diyagramında gösterimi ((*) 0.30 V ve ($\square$) -0.55 V) (C) CC ölçümleri (D) 680 nm için yüzde geçirgenlik-zaman grafiği.	131
Şekil 3.47	LB film ITO/Mn(Cl)Pc (1l) kompleksinin 0.1 M H ₂ O/LiClO ₄ ortamındaki SCA analizi (A) eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri (B) oluşan renklerin kromotisite diyagramında gösterimi ((*) 0.30 V ve (Δ) -1.30 V) (C) CC ölçümleri (D) 517 nm ve 735 nm için yüzde geçirgenlik-zaman grafiği.	133
Şekil 3.48	LB film ITO/Fe(Cl)Pc (1k) kompleksinin 0.1 M H ₂ O/LiClO ₄ ortamındaki SCA analizi (A) eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri (B) oluşan renklerin kromotisite diyagramında gösterimi ((*) 0.00 V ve (Δ) -1.30 V) (C) CC ölçümleri (D) 524 nm için yüzde geçirgenlik-zaman grafiği.	134
Şekil 3.49	LB film ITO/H ₂ Pc (1g) kompleksinin 0.1 M H ₂ O/LiClO ₄ ortamındaki SCA analizi (A) eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri (B) oluşan renklerin kromotisite diyagramında gösterimi ((*) 0.00 V ve (Δ) -1.30 V) (C) CC ölçümleri (D) 578nm ve 624 nm için yüzde geçirgenlik-zaman grafiği.	135
Şekil 3.50	LB film ITO/Sn(Cl) ₂ Pc (1h) kompleksinin 0.1 M H ₂ O/LiClO ₄ ortamındaki SCA analizi (A) eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri (B) oluşan renklerin kromotisite diyagramında gösterimi ((*) 0.00 V ve (Δ) -1.30 V) (C) CC ölçümleri (D) 524 nm için yüzde geçirgenlik-zaman grafiği.	135
Şekil 3.51	ZnPc (2e) kompleksinin DMSO/TBAP çözelti ortamındaki; (A) (5.0x10 ⁻⁴ M) CV ve SWV voltamogramları (iç grafik), DKE'ye göre (B) -0.95 V (iç grafik -1.25 V), (C) -1.60 V sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral (5.00 x 10 ⁻⁵ M) ve (D) elektrokolorimetrik değişimleri.	139

Şekil 3.52	ZnPc (2a) kompleksinin kompleksinin DMSO/TBAP çözelti ortamındaki; (A) (5.0×10^{-4} M) CV ve SWV voltamogramları (iç grafik), DKE'ye göre (B) -0.90 V (iç grafik -0.90 V), (C) -1.30 V sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral (5.00×10^{-5} M) ve (D) elektrokolorimetrik değişimleri.	141
Şekil 3.53	CoPc (2f) kompleksinin kompleksinin DMSO/TBAP çözelti ortamındaki; (A) (5.0×10^{-4} M) CV ve SWV voltamogramları (iç grafik), DKE'ye göre (B) -0.70 V, (C) -1.50 V sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral (5.00×10^{-5} M) ve (D) elektrokolorimetrik değişimleri.	143
Şekil 3.54	CoPc (2b) kompleksinin DMSO/TBAP çözelti ortamındaki; (A) (5.0×10^{-4} M) CV ve SWV voltamogramları (iç grafik), DKE'ye göre (B) -0.70 V, (C) -1.40 V sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral (5.0×10^{-5} M) ve (D) elektrokolorimetrik değişimleri.	146
Şekil 3.55	In(Cl)Pc (2c) kompleksinin (5.0×10^{-4} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.	147
Şekil 3.56	(A ve D) Elektrokatalitik OİR için O_2 ile doyurulmuş 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde VC/Nf/Pc modifiye dönen (2500 devir/dakika) camısı karbon disk ve platin halka elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri. (B ve E) Elektrokatalitik OİR için O_2 ile doyurulmuş 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde VC/Nf/CoPc modifiye dönen (2500 devir/dakika) camısı karbon disk ve platin halka elektrotlar ile kaydedilmiş DHDE polarizasyon eğrileri. (C ve D) VC/Nf/Pc modifiye elektrotlar için aktarılan toplam elektron sayısının disk potansiyeli ile değişimi, VC/Nf/Pc modifiye elektrotlar için oluşan % H_2O_2 miktarının disk potansiyeli ile (iç grafik) değişimi ($E_{halka} = 0.95$ V DKE'ye göre).	149
Şekil 3.57	LuOAcPc (3a) kompleksinin 5.0×10^{-4} M konsantrasyon DCM/TBAP çözelti	152
Şekil 3.58	LuOAcPc (3a) kompleksinin (5.00×10^{-5} M) DCM/TBAP ve DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.	153
Şekil 3.59	LuPc ₂ (3b) kompleksinin 5.0×10^{-4} M konsantrasyon DCM/TBAP çözelti	155
Şekil 3.60	LuPc ₂ (3b) kompleksinin (5.00×10^{-5} M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.	157
Şekil 3.61	LuPc ₂ (3b) kompleksinin (5.00×10^{-5} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.	159

Şekil 3.62	ITO/LuPc ₂ (3b) kompleksinin H ₂ O/LiClO ₄ ortamında elde edilen CV'si.	161
Şekil 3.63	ITO/LuPc ₂ film (3b) kompleksinin 0.1 M H ₂ O/LiClO ₄ ortamındaki SCA analizi (A) eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri (B) oluşan renklerin kromotite diyagramında gösterimi ((★) 0.00 V ve (◇) 1.20 V) (C) CC ölçümleri (D) 708 nm için yüzde geçirgenlik-zaman grafiği.	163
Şekil 3.64	ITO/LuPc ₂ film (3b) kompleksinin 0.1 M H ₂ O/LiClO ₄ ortamındaki SCA analizi (A) eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri (B) oluşan renklerin kromotite diyagramında gösterimi ((★) 0.00 V ve (□) -1.20 V) (C) CC ölçümleri (D) 660 nm için % yüzde geçirgenlik-zaman grafiği.	165
Şekil 3.65	4a (SmPc ₂) kompleksinin 5.0x10 ⁻⁴ M konsantrasyon DCM/TBAP çözelti	168
Şekil 3.66	4d (DyPc ₂) kompleksinin 5.0x10 ⁻⁴ M konsantrasyon DCM/TBAP çözelti	169
Şekil 3.67	4d (DyPc ₂) kompleksinin 5.0x10 ⁻⁴ M konsantrasyon DMSO/TBAP çözelti	170
Şekil 3.68	4c (GdPc ₂) kompleksinin (5.00 x 10 ⁻⁵ M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.	171
Şekil 3.69	ITO/DyPc ₂ (4d) LB film H ₂ O/LiClO ₄ ortamında elde edilen CV ve SWV'si.	173
Şekil 3.70	ITO/DyPc ₂ (4d) LB ince film'in 0.1 M H ₂ O/LiClO ₄ ortamındaki SCA analizi (A) eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri (B) oluşan renklerin kromotite diyagramında gösterimi ((□) 0.00 V ve (★) 0.40 V) (C) CC ölçümleri (D) 543 ve 643 nm için yüzde geçirgenlik-zaman grafiği.	175
Şekil 3.71	ITO/DyPc ₂ (4d) LB ince film'in 0.1 M H ₂ O/LiClO ₄ ortamındaki SCA analizi (A) eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri (B) oluşan renklerin kromotite diyagramında gösterimi ((□) 0.00 V ve (Δ) 0.80 V) (C) CC ölçümleri (D) 500 ve 650 nm için yüzde geçirgenlik-zaman grafiği.	176
Şekil 3.72	ITO/LuPc ₂ (4e) LB ince film'in 0.1 M H ₂ O/LiClO ₄ ortamındaki SCA analizi (A) eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri (B) oluşan renklerin kromotite diyagramında gösterimi ((□) 0.00 V ve (Δ) 0.30 V) (C) CC ölçümleri (D) 637 ve 667 nm için yüzde geçirgenlik-zaman grafiği.	177

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1	Kromizm türleri ve dış etkenler	22
Tablo 1.2	Elektrokromik Malzeme Türleri ve Uygulama Alanları	23
Tablo 2.1	Çalışmalar için kullanılan kimyasal reaktifler ve özellikleri	48
Tablo 3.1	Mononükleer alfa süstitüe 1a-1f bileşiklerinin elektrokimyasal karakterizasyonuna ait veriler (DKE'ye göre).	58
Tablo 3.2	Başlama potansiyeli (E_o), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı-dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametrelerine göre 1a-1f komplekslerinin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri ve ilgili MPc'ler için literatürden elde edilen değerlerle karşılaştırılmaları (DKE'ye göre).	83
Tablo 3.3	Mononükleer beta süstitüe 1g-1l bileşiklerinin elektrokimyasal karakterizasyonuna ait veriler (DKE'ye göre).	89
Tablo 3.4	Mononükleer alfa 1a-1f ve beta süstitüe 1g-1l bileşiklerinin elektrokimyasal redokslarının ve yarı dalga potansiyellerinin karşılaştırılması (DKE'ye göre).	112
Tablo 3.5	Başlama potansiyeli (E_o), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı-dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametrelerine göre 1a-1l komplekslerinin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri ve ilgili MPc'ler için literatürden elde edilen değerlerle karşılaştırılmaları (DKE'ye göre).	120
Tablo 3.6	Kronokulometri (CC) destekli eş zamanlı spektrokronoamperometrik (SCA) ölçüm ile ITO/MPc LB filmler için elde edilen elektrokromik parametreler.	127
Tablo 3.7	Mononükleer alfa ve beta süstitüe 2a-2h bileşiklerinin elektrokimyasal karakterizasyonuna ait veriler (DKE'ye göre).	138
Tablo 3.8	β ve α bifenil süstitüe 2a-2f komplekslerinin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri ve ilgili MPc'lerin literatürden elde edilen değerlerle karşılaştırılmaları (DKE'ye göre).	148
Tablo 3.9	3a ve 3b komplekslerinin elektrokimyasal karakterizasyonuna ait veriler (DKE'ye göre).	151
Tablo 3.10	Kronokulometri (CC) destekli eş zamanlı spektrokronoamperometrik (SCA) ölçüm ile ITO/LuPc ₂ filmler için elde edilen elektrokromik parametreler ve bu sonuçların ilgili MPc'ler için literatürden elde edilen değerlerle karşılaştırılması (DKE'ye göre).	162
Tablo 3.11	4a-4e komplekslerinin elektrokimyasal karakterizasyonuna ait veriler ve ilgili MPc'ler için literatürden elde edilen değerlerle karşılaştırılması (DKE'ye göre).	166
Tablo 3.12	Kronokulometri (CC) destekli eş zamanlı spektrokronoamperometrik (SCA) ölçüm ile ITO/LnPc ₂ LB filmler için elde edilen elektrokromik parametreler.	174

1. GİRİŞ

İtalosiyanimler hakkında sayısız yayın ve ayrıca lisans  t   seviyede binlerce çalışma mevcuttur. Bu bilimsel çalışmalar, bu bileşiklerin modifikasyona uygunluğu ve geliştirilmeye yatkın olduğunu göstermiş ve bu nedenle günden güne artan önemle çalışılmaya devam etmektedir. Bu tez çalışması genel bilgiler ve teze konu olan bileşiklerin elektrokimyasal özelliklerinin belirlendiği deneysel çalışmalar olmak üzere iki ana kısımdan meydana gelmektedir. Genel bilgiler bölümünde italosiyanim bileşikleri hakkında ayrıntılı bilgiler mümkün oldukça   z ve yüksek seçicilikle anlatılmış daha sonrada elektrokimyasal karakterizasyon teknikleri hakkında bilgiler verilmiştir. Tüm bu teorik bilgilerden sonra, çalışmaya konu olan bileşiklerin sistematik tanıtımının yapılmasından sonra da elektrokimyasal çalışmalara geçiş yapılmıştır.

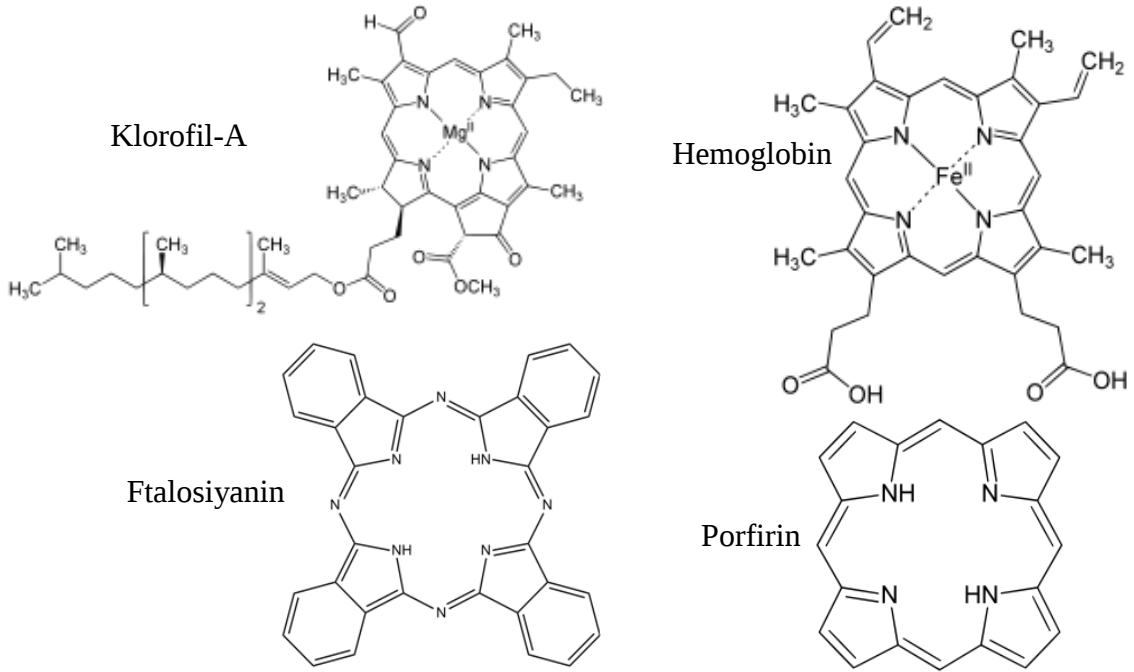
Bu tez çalışmasında konu edilen bileşikler; merkezde metal atomu ihtiva eden tek italosiyanim çekirdeğine sahip monomerik türler ve iki italosiyanim çekirdeğine sahip dimerik türler olmak üzere iki sınıf altında, teknolojik kullanım alanlarını belirlemek amacıyla elektrokimyasal yöntemler kullanılarak incelenmiştir. Bileşiklerin ilk aşamada dönüşümlü voltametri ve destekleyici tekniklerle çözeltideki elektron transfer prosesleri elektrokimyasal ve eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümlerle aydınlatılmıştır. Bu   l   mler sırasında, bileşiklerin elektrokimyasal davranışlarını etkileyen parametreler araştırılmıştır. Bunun için hem redoks aktif hem de redoks aktif olmayan metal merkezlerinin etkisi, periferel ve periferel olmayan italsoyanin bileşikleri için incelenmiştir. Bu bileşiklerin elektrokimyasal davranışına çözelti sisteminin etkilerini belirlemek için çalışmalar polar ve apolar organik susuz solvent ortamında gerçekleştirilmiştir. Sübstitüentlerin etkisini belirlemek için sonuçlar elektron verici/salıcı türlerin etkileri açısından da değerlendirilmiştir. Bu incelemelere dayanarak, ele alınan italosiyanim bileşiklerine ait elektrokimyasal reaksiyonların reversibil/irreversibililiği, bu reaksiyonlara herhangi bir kimyasal reaksiyonun eşlik edip etmediği, aggrege türlerin varlığı, var ise mevcut elektrokimyasal reaksiyonları değiştirip değiştirmediği, elektron transferinin halka üzerinde mi yoksa merkez metal üzerinde mi gerçekleştiği ve komplekslere ait redoks davranışları ile moleküler yapı arasındaki ilişki irdelenmiştir. Yukarıda belirtilen voltametrik ve eş zamanlı spektroeletrokimyasal analizler ile bileşiklerin teknolojik kullanılabilirliklerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen elektrokatalitik ve elektrokromik ölçümler bu

çalışmanın önemli ayaklarını oluşturmaktadır. Özellikle bipotansiyostat sistemi ile dönen halka-disk elektrot (DHDE) ve dönen disk elektrot (DDE) kullanmak suretiyle gerçekleştirilen doğrusal tarama voltametri çalışmaları sonucunda, incelenen komplekslerin yakıt pili uygulamalarında oksijen indirgenmesi için elektrokatalizör olarak kullanılabilirlikleri göstermiştir. Ayrıca, ince film üzerine çeşitli metotlarla kaplanmış bileşiklerin elektrokolorimetrik analizleri eş zamanlı spektrokronoamperometrik ölçümlerle gerçekleştirilmiş ve ele alınan bileşiklerin elektrokromik uygulamalarda renk değiştiren malzeme olarak kullanılabilirlikleri ortaya konmuştur.

1.1. Ftalosiyaninler

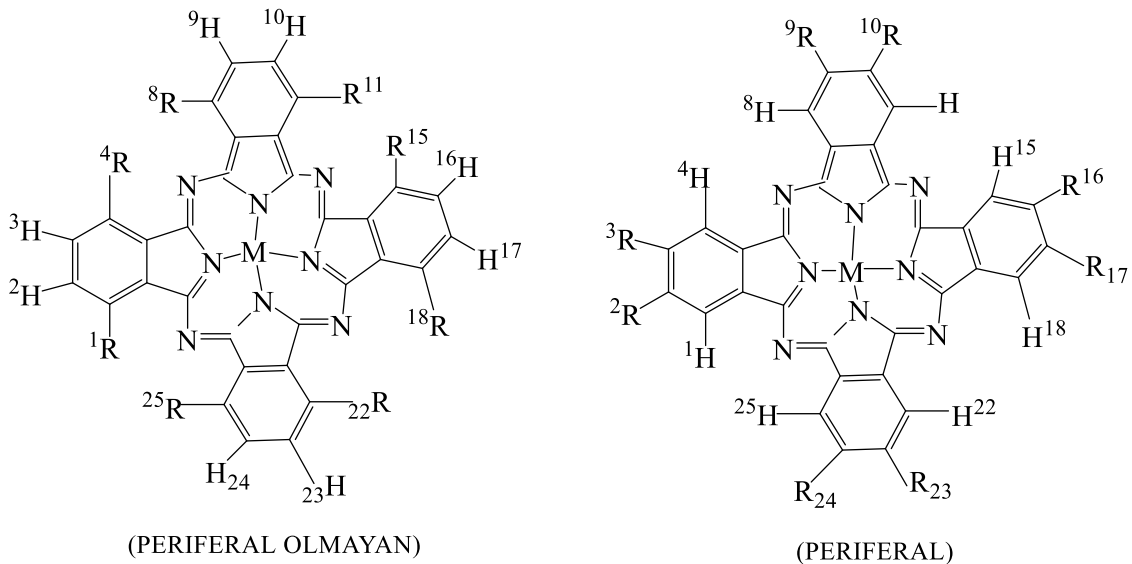
1.1.1. Ftalosiyaninlerin yapısal özellikleri

Makromoleküler maddeler sınıfında yer alan ftalosiyaninler; B₁₂ vitamini, hemoglobin ve klorofil gibi doğal porfirinlere yapısal benzerlikleri nedeniyle ilgi çekmektedirler. Ancak doğada bulunmayıp laboratuvar ortamında sentetik yollarla elde edilirler [1]. Doğadaki benzerlerinden farklı olarak dört adet pirol yapısına eklenmiş benzen halkaları içerirler (Şekil 1.1).



Şekil 1.1 Ftalosiyanin, porfirin, hemoglobin ve klorofil-A bileşiklerinin yapıları.

Ftalosiyanimler, molekülün ortasında periyodik tablodaki birçok elementin (metaller, yarı-metaller, lantanitler ve aktinitlerin birkaçı) girebileceği boşluğa sahip, 16 karbon ve 8 azot atomu ve konjüge 18 π -elektron sistemleri ile simetrik makro halkalı yapılardır. İki boyutlu metal içermeyen ftalosiyanimler “dihidrojen ftalosiyanim” (H_2Pc) veya sadece “ftalosiyanim” (Pc) olarak adlandırılırlar (Şekil 1.1), Şekil.1.2.’de gösterildiği gibi molekülün ortasında metal atomu içeren ftalosiyanimler ise “MPc” şeklinde; {(1,4), (8,11), (15,18), (22,25)} numaralı pozisyonlardan süstitüent gruplar bağılı oldukları zaman α -periferol olmayan MPc ve {(2,3), (9,10), (16,17), (23,24)} numaralı pozisyonlardan bağılı oldukları zaman β -periferol MPc şeklinde adlandırılırlar [2]. Bu yapılan Pc modifikasyonları sonucu, su ve organik çözücülerdeki çözünürlüklerinin oldukça zayıf olduğı bilinen Pc’lerin bazı özellikleri değışir. Özellikle düzlemsel β -periferol pozisyonda süstitüent içermeyen türlerinin organik çözücülerdeki çözünürlüğü hemen hemen yok denilecek niteliktedir [3]. Bu çözünürlük probleminin ortadan kaldırılması amacıyla, ftalosiyanimdeki dört benzen halkasında bulunan kenar hidrojen atomu/atomlarının, hacimli gruplarla yer değıştirme reaksiyonları sonucunda çok sayıda süstitüe simetrik/asimetrik yapıdaki hem metalli hem de metalsiz yeni ftalosiyanim türevi bileşikler elde edilmiştir [3]. Bu çözünürlük problemine ayrıca metal iyonları ya da aksiyel konumundan ligand bağlanmasının da olumlu etkiler yaptığı bilinmektedir [4].



Şekil 1.2 Ftalosiyanimin molekül yapısı üzerinde periferol olmayan pozisyondan ve periferol pozisyondan süstitüsyonun gösterilmesi.

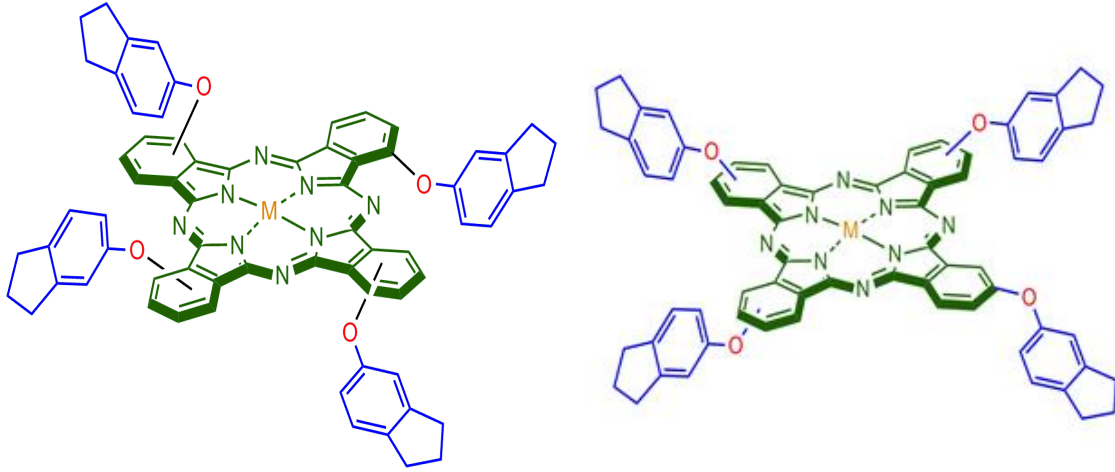
1.1.2. Ftalosiyaninlerin türevleri

Ftalosiyaninlerin sentezi sırasında, başlangıç bileşiğindeki sübstitüentlerin bulundukları pozisyon (α -periferal olmayan MPc ve β -periferal MPc) ürün sayısını etkilemektedir. Genel olarak Pc bileşiklerinin iki çatı altında kategorize edebiliriz.

1.1.2.1. Mononükleer tip ftalosiyaninler

Tetra-sübstitüe Pc'ler

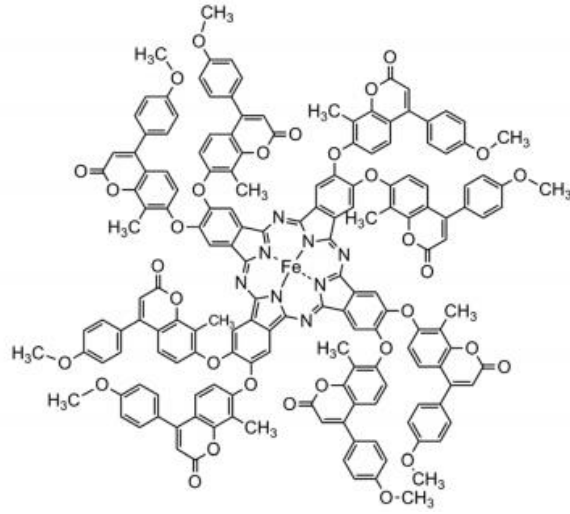
Genelde dört adet tetra ftalonitrilin tetramerizasyonu ile oluşmuş izomer karışımı (C_{4h} , C_s , C_{2v} ve D_{2h}) olan yapılardır. Bu yapılar sübstitüe grubun bağlandığı pozisyona göre periferal ve periferal olmayan olmak üzere 2'ye ayrılır. Tetra-sübstitüe tip mononükleer ftalosiyaninler, Pc'lerin en yaygın kullanılan türüdür. Bu teze konu olan 2,3-dihidro-1h-inden-5-iloksi alfa-tetra sübstitüe ve 2,3-dihidro-1H-inden-5-iloksi beta-tetra sübstitüe bileşikleri **Şekil 1.3**'de örnek olarak verilebilir [5, 6].



Şekil 1.3 Tetra-sübstitüe ftalosiyaninlere örnek.

Okta-sübstitüe Pc'ler

Okta sübstitüe Pc'lerin sentezi, disübstitüe ftalonitril bileşiklerinin her bir kola 2, toplamda 8 sübstitüent kullanılarak gerçekleştirilir. Tetraya benzer şekilde hem periferal hemde periferal olmayan pozisyonundan türevleri mevcuttur ve okta 2H- chromen-2-1 sübstitüe demir (II) Pc **Şekil 1.4**'de gösterilmiştir [7].



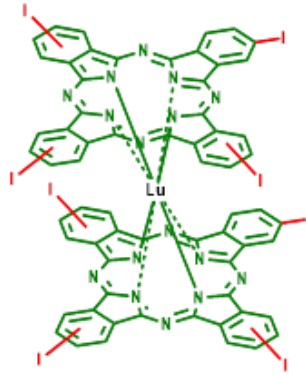
Şekil 1.4 Okta-süstitüe ftalosiyaniinlere örnek.

1.1.2.2. Dinükleer tip Pc'ler

Pc halkalarının birbirlerine bağlanma şekilleri, farklı tür Pc oluşumuna neden olmaktadır. Mononükleer Pc'lerin alfa pozisyonunda sübtitiüsyon sayısı tetradan oktaya çıkarıldığında iki farklı Pc ürünü oluşabilir, fakat beta pozisyonunda bu durum gerçekleştiğinde kararlı dinükleer tip Pc bileşikler oluşmaktadır [8, 9]. Pc halkalarının birbirleri ile moleküllerarası π - π^* etkileşimleri elektrokimyasal davranışlarını etkilemektedir. Mono Pc'lerle karşılaştırıldığında göstermiş oldukları benzersiz elektrokimyasal özellikler nedeniyle olası teknolojik uygulamalar için modifikasyonlara açık olduklarını göstermektedir. Son yıllarda gerçekleştirilen çalışmalar, özellikle dinükleer Pc bileşiklerinden sandviç tipi olanların görüntü sistemleri için aday [10-15], top tipi olanların ise sahip oldukları elektrokatalitik özellikler sonucu yakıt pili uygulamalarında katodik elektrot malzeme olarak kullanılabileceklerini gösterir niteliktedir [16-23].

Sandviç Pc'ler

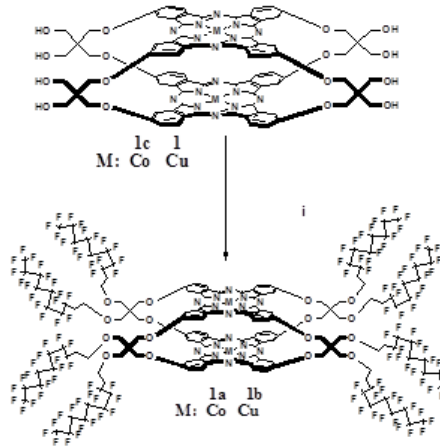
İki ya da daha fazla Pc halkasının arasında yer alan sekiz koordinasyon sayısına sahip lantanit serisi metal ile etkileşmesi sonucu oluşturdukları makrosiklik çift katlı veya üç katlı yapılarıdır [24]. Bu bileşikler elektrokromik uygulamalarda fazlasıyla kullanım alanı bulurlar. Bu teze konu olan iyot fonksiyonel grupları içeren dinükleer tip lutesyum Pc örnek verilebilir (Şekil 1.5).



Şekil 1.5 Sandviç ftalosiyaniinlere örnek.

Top tipi Pc'ler

Top tipi Pc, iki Pc bileşiğindeki halkaların üst üste gelmesi sonucu dört adet köprü ile birbirine bağlandığı bir yapıdır. Beta pozisyonundaki bu köprünün bir ucu üstteki Pc halkasına diğer ucu ise alttaki Pc halkasına bağlıdır (**Şekil 1.6**).



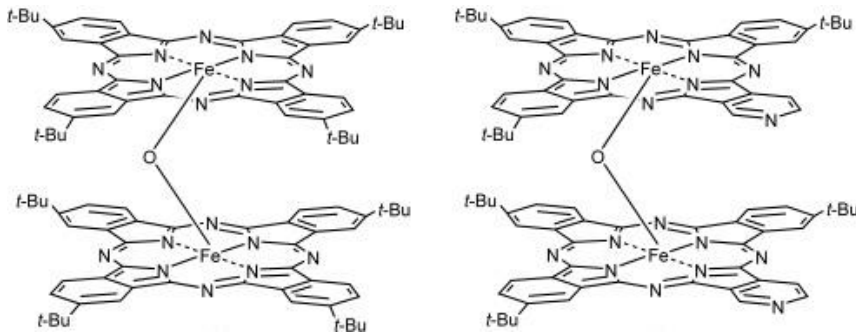
Şekil 1.6 Perfloroalkil birimleri içeren top tipi dinükleer kobalt ve bakır ftalosiyanın kompleksleri (Co_2Pc_2 (1a) ve Cu_2Pc_2 (1b)) [18].

İki ayrı bileşiğin etkileşimi ile oluşan bu makrosiklik yapıların, Pc halkaları ve iki metal merkezinin arasındaki kuvvetli etkileşimler bu bileşiklerin redoks süreçlerinin ve spektral davranışlarının mononükleer Pc'lerden ayrılmasına neden olmaktadır. Pc'lerin redoks aktif metallerle oluşturduğu bu tür bileşiklerin oksijene karşı oldukça hassas olmaları, oksijen elektrokatalizörü olarak genellikle yüksek katalitik aktivite göstermelerine neden olmuş ve dolayısıyla bu tip bileşikler özellikle yakıt pillerindeki

katot elektrodun modifikasyonu için platine önemli bir oluşturarak son dönemde literatürde hakettiği yeri almıştır [6, 22, 23, 25].

Okso-köprülü Pc'ler

Üst üste duran Pc halkalarının iki metalini birbirine tutturacak bir element örneğin dioksijen ile dimerik okso köprülü bileşikler (Şekil 1.7) bu tip Pc'lere örnektir [26]. Genelde merkez metal atomu olarak mangan, demir gibi redoks aktif metaller okso köprüsü oluştururlar.



Şekil 1.7 Okso köprülü ftalosiyaninlere örnek.

Yukarıda örnekleri verilen birbirinden oldukça farklı Pc analoglarından da görüleceği üzere; Pc halkalarının birbirlerine bağlanma şekilleri, bağlanan halkaların aynı (homoleptik) veya farklı (heteroleptik) olması, halkaların birbirlerine mesafeleri ve elektronların birbirleriyle etkileşimleri, metal iyonlarının d orbitali enerji seviyelerinin Pc çekirdeklerinin HOMO ve LUMO arasında olması gibi parametreler bu komplekslerin istenilen uygulamalar için benzersiz elektrokimyasal, spektroskopik özellikler gösterebileceğine işaret eder.

1.1.3. Ftalosiyaninlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

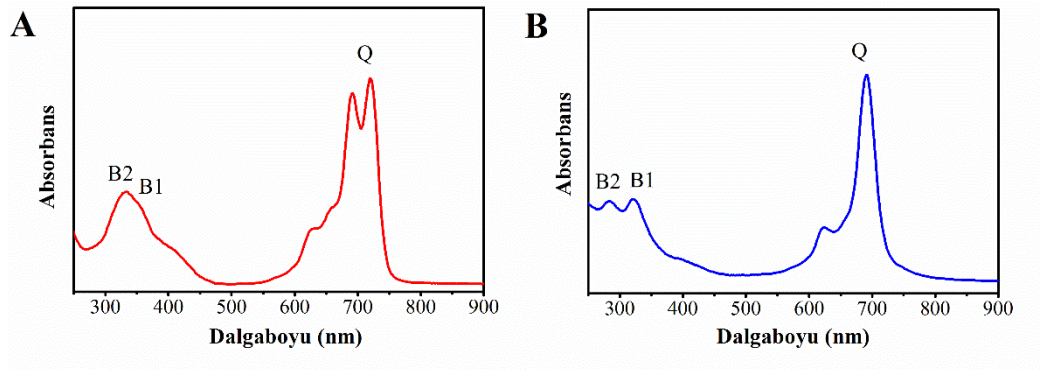
Pc bileşiklerini teknolojik uygulamalarda değerli kılan önemli bir özellik, bu bileşiklerin çalışılması arzu edilen uygulamalara yönelik modifikasyona açık olmalarıdır. D_{4h} simetrisine sahip MPC'leri özel yapan önemli özelliklerinden bazıları olarak; organik solventlerde yüksek oranda çözünmeleri, ısıya, yükseltgenme reaktiflerine, kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklı olmaları, ışığa karşı duyarlı olup konfigürasyonlarının değişmesi, ince film olarak kaplama malzemesi olarak kullanılabilirlikleri, elektriksel potansiyel uygulamalara karşı hızlı cevap verebilme yetenekleri sayılabilir. Pc

bileşiklerinin kimyasal, fiziksel ve özellikle elektrokimyasal özelliklerinin etkileyen parametreleri üç sınıf altında toplayabiliriz:

- I. Pc bileşiğinde periferik veya periferik olmayan pozisyonda bulunan süstitüe grupların elektron salıcı/verici özelliği: Pc bileşiğinde süstitüe grupların pozisyonu, periferikden ya da periferik olmayandan bağılı oluşları, hiçbir süstitüe gruba sahip olmayan Pc'lere göre çözünürlüklerini arttırmakta, kimyasal ve fiziksel özelliklerini değıştirmektedir. Bu nedenle halka üzerinde veya aksiyeline elektron salıcı veya çekici gruplarla Pc'lerin modifikasyonları sonucu gerçekteşen grup etkileri karşılaştırılmıştır [27].
- II. Pc halkasına bağılanan metallerin etkisi: MPC'ler doğrudan sentez yoluyla elde edilebildiğı gibi metalsiz Pc'lerin elde edilmesinden sonra metal tuzlarının ilave edilmesiyle de sentezi gerçekteşirebilir. Pc'lerin fiziksel ve kimyasal özellikleri sahip olduğı metallerin cinsi ile yakından ilişkilidir. Pc halkasının boşluğuna bazı metaller tam otururken örneğın kalay ve kurşun gibi, metal çapı büyük olan metaller düzlemsel halka yapısını deforme ederler [28, 29]. Lantanit serisi metaller de benzer büyük atom çapları nedeniyle genelde sandviç tipi Pc sentezinde kullanılırlar. Ayrıca, merkezdeki metal katyonlarının oksidasyon basamağının sayısı MPC'lerin çözünürlük ve elektrokimyasal özelliklerini değıştirir. Özellikle kobalt katyonunun halka ve bazı solventlerle koordinasyonu bu duruma örnek gösterilebilir [30].
- III. Pc bileşiğinin türü (mononükleer tip MPC, dinükleer tip MPC (sandviç MPC₂ ve/veya top tipi M₂Pc₂)): sentez ve özellikle verim yönünden birbirinden oldukça farklı olan Pc türleri, teknolojik hedefler doğrultusunda modifiye edilmiştir. Sandviç tipi Pc'ler sahip oldukları radikalik karakter nedeniyle düşük elektriksel potansiyel değıerlerinde yükseltgenip indirgenebilirler. Bu açıdan elektrokromik uygulamalarda aranan komplekslerdir [13-15]. Mononükleer ve top tipi Pc'lerden özellikle Fe, Co ve Mn gibi redoks aktif metal katyona sahip komplekslerin oksijen molekülü ile kuvvetli etkileşimi, yakıt pili uygulamalarında katot modifiye elektrotlar olarak kullanılmalarını sağlar [6, 18, 21, 22, 25].

1.1.4. Ftalosiyeninlerin spektrokimyasal özellikleri

Pc'lerin voltametrik davranışlarının tam olarak aydınlatılabilmesi, elektrokimyasal ölçümlerle desteklenmiş UV-Vis (ultraviyole – görünür alan) spektrofotometrik ölçümlerin gerçekleştirilmesiyle mümkün olmaktadır. Pc'ler UV-Vis elektronik spektrumlarında $\pi-\pi^*$ geçişinden kaynaklanan iki karakteristik; 600-700 nm aralığında Q bandı ve bu banda göre daha zayıf şiddete 320-370 nm aralığındaki B bandı veya Soret bandı verirler. Metallsiz Pc'ler (H_2Pc) sahip oldukları D_{2h} simetrisi sebebiyle yarılmış Q bandı veririrken, metalli Pc'ler düzlemselliğin bozulması ile D_{4h} simetrisi gösterir ve yarılmamış tek Q bandı verirler. **Şekil 1.8** metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin CH_2Cl_2 çözücü ortamındaki karakteristik UV-Vis spektrumlarını göstermektedir [6].

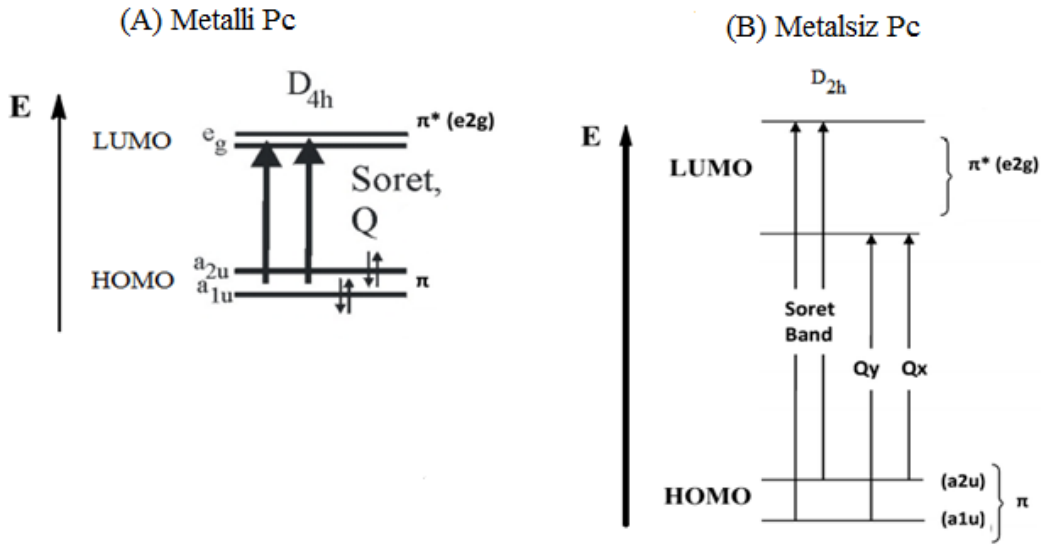


Şekil 1.8 (A) Metallsiz ve (B) metalli ftalosiyeninlerin CH_2Cl_2 çözücü ortamındaki karakteristik UV-Vis spektrumları.

Bu Q bandı geçişleri MPC'ler için düşük enerjili a_{1u} moleküler orbitalden (HOMO) dejenere olmuş (π^*) moleküler orbital (LUMO) e_g arasında, metallsiz Pc'ler de ise boş ve dejenere olmamış moleküler orbital arasındadır (Q_x ve Q_y). Q bandının yanında omuz şeklinde görülen bir geçiş de $n-\pi^*$ geçişini temsil eder (**Şekil 1.9**).

Ftalosiyeninlerin bu karakteristik bandları ve en belirleyici bandlarından biri olan Q bandına; merkez metal atomu, aksiyal koordinasyon bileşiği yapabilme, çözücünün polaritesi, substitüentlerin bağlı bulundukları pozisyon, H tipi ve J tipi agregasyon özelliklerini etkileyebilmektedir. Bu etkileri kısaca açıklarsak: merkez metal atomu oksidasyon basamağı +2 değerlikli metalli Pc'ler (Co, Cu, Ni, Zn vb) 700 nm den önce Q bandı veririrken +3 oksidasyon basamağına sahip (Fe, Co, Mn, Ti vb) metal merkezli

Pc'lerin Q bandı 700 nm'nin üzerindeki dalga boyu değerlerine ulaşmaktadır [31, 32]. Aksiyal konumundan koordinasyon etkisi ise, genel olarak Q bandında küçük kaymalara neden olmaktadır. Çözücü etkisi karşılaştırıldığında, genel olarak DMSO gibi koordine polar solventler yüksek refraktif indeksleri nedeniyle Q bandını düşük enerjili bölgeye kaydardıkları gözlenmiştir. Substituentlerin periferik olmayan pozisyonunda bağlı olmaları Q bandındaki kaymayı oldukça etkilemekte, periferik ise bu etki oldukça sınırlı kalmaktadır. Bunun nedeni substitüe grupların, periferik olmayan pozisyonda çekirdeğe yakınlıkları ile ilgilidir [33]. Özellikle periferik olmayan pozisyondan elektron çeken grupların varlığı Q-bandını kırmızıya kaydırmaktadır.



Şekil 1.9 Metallsiz D_{4h} ve metalli D_{2h} simetride elektronik geçişler.

Agregasyon kelime anlamı olarak kümelenme anlamına gelmekte ve Pc'lerin elektrokimyasal ve spektral davranışlarını dolayısıyla çeşitli alanlardaki kullanımını önemli ölçüde etkilemektedir. Düzlemsel Pc'lerin konjüge π elektron sistemine sahip olmaları ile agregasyon eğilimi gösterirler ve dimer, trimer vb yüksek mertebelerde agrege türler oluşturdukları bilinmektedir. Bu agregasyon özeliğinin anlaşılması için çalışılan çözelti konsantrasyonu 10⁻⁵ M'dan daha yüksek değerlere çekilerek Q bandı ve yanında göstermiş olduğu omuz bandının şiddeti incelenmektedir. Konsantrasyonun gittikçe artmasıyla 600 nm civarındaki yüksek enerjili bandın şiddeti artmakta, Q bandı ise azalmaktadır [34, 35].

1.1.5. Ftalosiyaninlerin agregasyon davranışları

Makrosiklikler sınıfında yer alan geniş π elektron sistemine sahip Pc'lerin, suda ya da organik çözücülerde kümelenme (istiflenme) eğilimi gösterirdikleri, dimer veya daha yüksek mertebelerde agregate türler oluşturdıkları bilinmektedir [36]. Genel olarak Pc agregasyonunun, van der Waals kuvvetleri, p-istiflenme etkileşimleri ve çözücü etkileriyle eşdüzlemsel (co-planar) makrosiklik halkaların etkileşimleri sonucu meydana geldiği düşünülmektedir. Agregasyon olayı; Pc bileşiklerinin spektral, fotofiziksel, fotokimyasal, redoks proseslerini ve çözünürlüklerini, dolayısıyla farklı teknolojik uygulamalardaki kullanımını önemli ölçüde etkilemektedir [37, 38]. Agregasyon davranışının neredeyse ayarlanabilir olması teknolojik Pc uygulamaları açısından büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle, Pc bileşiklerinin agregasyon davranışlarının elektrokimyasal özellikleri üzerine olan etkisinin aydınlatılması ve diğer pencereden değişen elektriksel potansiyel uygulanması ile agregasyon davranışının azalıp artması gibi değişikliklerin incelenmesi de çok önemlidir.

1.1.6. Ftalosiyaninlerin elektrokimyasal özellikleri

40 yılı aşkın süredir elektrokimyasal özellikleri araştırılan Pc komplekslerinin bu redoks özellikleri ve bunları etkileyen parametreler, elektrokimyasal tekniklerin ayrıntılı incelenmesinden önce bu kısımda ifade edilecektir.

- Pc kompleksleri genellikle bir-elektronlu bir seri indirgenme ve yükseltgenme elektron transfer reaksiyonları gerçekleştirmektedirler [4, 39]. Metal katyonları genellikle +2 yüklüdür (M^{2+}) ve Pc komplekslerine kovalent bağlandıklarında halka sistemi dianyon (Pc^{2-}) olarak bulunur. Pc halka sistemi ardışık redoks reaksiyonları sonucu, en yüksek enerjili dolu moleküler orbitalden (HOMO) (a_{1u}) toplam 2 elektron kaybederek sırasıyla $Pc(-1)$ ve $Pc(0)$ katyonik radikal türlerine yükseltgenebilir. En düşük enerjili boş moleküler orbitale (LUMO) ise toplamda 4 elektron kazanarak sırasıyla $Pc(-3)$, $Pc(-4)$, $Pc(-5)$ ve $Pc(-6)$ anyonik radikal türlerine de indirgenebilir [40].
- Metalsiz Pc'lerin elektrokimyasal özellikleri ile ilgili parametrelerden $\Delta E_{1/2}$ değeri, birinci indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri arasındaki HOMO-LUMO enerji farkına karşılık gelmektedir ve 1.30-1.70 V arasında değişen

değerler aldığı belirlenmiştir [40, 41]. Bu değer ayrıca redoks aktif olmayan metal merkezine sahip ftalosiyanınlar için oldukça anlamlıdır. Metalsiz Pc ve redoks aktif olmayan metal merkezine sahip MPc komplekslerinde {M= Ni, Zn ve Cu gibi} gerçekleşen redoks olayları da sadece halkada meydana gelmektedir. Ayrıca elektroaktif ligandların bu Pc halkasına olan süstitüsüyonu da, genellikle farklı potansiyel değerlerinde redoks indirgenme/yükseltgenme çiftleri gösterir [39].

- Pc halka sistemi ile redoks aktif metallerin (M= Fe, Co ve Mn gibi) oluşturduğu komplekslerin elektrokimyasal davranışı oldukça farklıdır. Redoks olayları hem halka hemde metal merkezli gerçekleşir. Söz konusu komplekslerin $\Delta E_{1/2}$ değerlerinin çoğunlukla 1.0 V'un altında olduğu görülmüştür. Dolayısıyla, bu türden MPc'lerin oksidasyonu ve redüksiyonu metalsiz Pc ve redoks aktif olmayan metal merkezine sahip MPc komplekslerinden çok daha kolay gerçekleşmektedir. Birinci indirgenmeleri oldukça düşük negatif yarı pik potansiyeli ($E_{1/2}$) değeri, benzer şekilde ilk yükseltgenme redoks çifti de düşük pozitif $E_{1/2}$ değeri ile kendini gösterir. Bu iki metal merkezli redoks olayı, ligand merkezli olaylardan önce gerçekleşir. Bu farklı davranışın sebebi +2 oksidasyon basamağına sahip redoks aktif metal merkezli Pc türlerinin LUMO ile HOMO arasındaki enerji düzeylerinde d orbital seviyelerine sahip olmasıdır. Bu geçiş metallerinin enerji seviyeleri bu aralıkta olmasaydı bunların da davranışı metalsiz redoks aktif olmayan MPc'ler ile benzer olurdu [42].
- Redoks aktif metal komplekslerinin elektrokimyasal davranışlarından, özellikle ilk yükseltgenme redoks çiftinin metal kaynaklı mı yoksa halka kaynaklı mı gerçekleşeceğini belirlemek önemlidir. Pc'lerin bulunduğu çözücü ortamı ve çevresel şartlar bazı türlerin elektrokimyasal davranışlarını değiştirir [42]. Özellikle [Co(II)Pc(-2)] ve [Fe(II)Pc(-2)] türlerinin elektrokimyasal davranışı koordinatif özelliği olan solvent ile koordinatif özelliği olmayan solvent kullanıldığında oldukça değişir. Örneğin [Co(II)Pc(-2)] türü [Co(III)Pc(-2)]⁺ formuna ya da [Co(II)Pc(-1)]⁺ formuna yükseltgenme eğilimindedir. Donör çözücüler, altı koordineli türlerin oluşumuyla birlikte [Co(III)Pc(-2)]⁺ türlerin oluşumunu desteklemektedir. Eğer bu tür donör çözücüler söz konusu değil ise, Co(III)'e yükseltgenme engellenir ve önce halkanın yükseltgenmesi olur. Bu

nedenle, DMSO/TBAP ortamında gerçekleştirilen voltametrik ölçümlerde, redoks aktif metallerin (M= Fe, Co ve Mn gibi) ilk yükseltgenme ve ilk indirgenme olayları muhtemelen metal merkezliyen ve sırasıyla $[M(II)Pc(-2)]/[M(III)Pc(-2)]^+$ ve $[M(II)Pc(-2)]/[M(I)Pc(-2)]^-$ çiftlerine karşılık gelmekteyken, ikinci indirgenme halka merkezli gerçekleşiyor olmalıdır [40, 41]. Yine de, bu türden metal Pc komplekslerinin redoks olaylarını net olarak aydınlatmak amacıyla spektroeletrokimyasal ölçümler gerçekleştirilir.

- Redoks aktif MPc'lerin elektrokimyasal davranışlarına kullanılan taşıyıcı elektrolit/çözücü sisteminin etkisi bu kadarla sınırlı kalmamaktadır. Örneğin 6 koordinasyon bağı yapabilme yeteneğine sahip kobalt metali, DMSO çözücü sistemi ortamında $[Co(II)Pc(-2)] + DMSO \leftrightarrow [DMSO-Co(II)Pc(-2)]$ şeklinde iki türün dengesi olarak ortamda bulunmaktadır. Bu sebeple gerçekleşen redoks olaylarının daha ayrıntılı anlaşılabilmesi için, farklı çözücü sistemleri çalışılmalıdır. Koordinatif özelliği olan polar DMSO, DMF gibi çözücü sistemleri ile koordinatif özelliği olmayan apolar DCM gibi çözücü sistemlerinde elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığı zaman, metal merkezinin koordine polar çözücü sistemlerinde yüksek oksidasyon basamağında daha stabilize olduğu görülmüştür. Oksidasyon sayısı azaldıkça koordinasyon yapabilme yeteneğinin de azaldığı literatürde görülmektedir [43-46]. Bu durumda aksiyelden bağlı olan asetat, klorat, perklorat gibi anyonik türler ve benzer şekilde Koordinatif özelliği olan polar DMSO gibi çözücüler azalan oksidasyon sayısı ile indirgenme prosesinde kolayca ayrılırlar. Bu durumun varlığı, elektrokimyasal ölçümlerde koordine türleri ile farklı redoks prosesleri görülmesine neden olur. Bu da genellikle yarılmış redoks çiftleri ile anlaşılır. Bu sebeplerden dolayı DMSO koordine çözücü sistemindeki ilk indirgenme ve ilk yükseltgenme olayının metal temelli olması daha yüksek olasılıklıdır. Demir ve mangan gibi yüksek koordinasyon sayısına sahip olan redoks aktif metaller de benzer davranışlar sergilerler. Bu dengedeki koordine tür ile koordine olmayan türün varlığı, farklı yarı pik potansiyel değerlerinde gerçekleşen yarılmış redoks çiftleri ile anlaşılır [47] Bu olayın artan tarama hızı ve konsantrasyona rağmen gerçekleşiyor olması Pc'lerin agregasyon davranışı kuşkusunu ortadan kaldırır [48]. Donör DMSO gibi çözücü sistemi kullanıldığında önemli bir diğer fark da

tüm redoks proseslerinin negatif yönde kayması şeklindedir. Bu durum halka üzerinde elektron yoğunluğunun artması ile açıklanabilir [40, 41].

- Benzer sistematik kaymayı sağlayan bir diğer önemli durumda süstitüentlerin karakteristik özellikleridir. Elektron salıcı grupların Pc süstitüsü ile (-NH₂, Ar-, S-, RO- vb.) elektron çekici grupların (-F, -Cl, -Br, -NO₂ vb.) Pc süstitüsünün elektrokimyasal davranışlarına etkisi karşılaştırıldığında ilk grubun daha negatif yönde kayan E_{1/2} değerleri verdiği görülür [45]. Bunun sonucu indirgenme olayı zorlaşırken, yükseltgenme potansiyel değerlerinin başlangıç potansiyeline yaklaşması ile kolaylaşır. Elektron çekici grupların etkisi ise beklenildiği üzere zor yükseltgenme ve kolay indirgenme potansiyeli değerleri ile kendini gösterir. Pc bileşiklerinin indirgenme-yükseltgenme çiftlerinin sistematik kaymasını etkileyen en önemli parametre, süstitüsünün halkaya hangi pozisyonundan bağlı olduğu gerçeğidir. Pc komplekslerinin bu redoks proseslerine süstitüe grupların etkisinin incelenmesi sonucu; 1,4 alfa periferol olmayan pozisyonunun oldukça belirleyici olduğu anlaşılır. Bu pozisyon ile Pc merkezine oldukça yakın olan süstitüe grupların elektron salıcı/çekici özelliklerini daha kolay gösterdikleri yapılan elektrokimyasal ölçümlerle anlaşılır [6, 45].
- Bazı kompleksler için gözlenmiş olan başka bir eğilim, redoks dalgalarının genişlemesi veya bölünmesi şeklinde ortaya koydukları agregasyon karakteridir. Ancak sadece elektrokimyasal ölçümler temel alınarak redoks çiftlerinin agregasyon-disgregasyon olaylarına ilişkisi hakkında kesin karar vermek mümkün değildir.

Ftalosiyanın bileşiklerinin modifikasyonları ile artan konjüge π -elektron deloklasyonu sonucu, moleküller arası etkileşimlerde de artış gözlenir. Farklı süstitüentlerin ve metallerin bu etkileşimlere olan etkileri bu artışların nedenidir. Bu sebeple elektrokimyasal tabanlı fotovoltaiik piller ve sensörler, gaz sensörleri, elektrokromik cihazlar ve malzemeler, bilgi depolama, elektrokatalitik ve fotokatalitik malzemeler gibi endüstriye yönelik alanlarda bu bileşikler üstün özellikler sergilerler. Yukarıda genel elektrokimyasal davranışları bahsedilen Pc'lerin, bu davranışlarına Pc analoglarının (mononükleer, dinükleer sandviç, okso dimer) ve Pc merkezine bağlı metallerin niteliğinin (etkin iyon çapı, iyon sayısı, oksidasyon basamağı sayısı) etkisi ayrıntılı bir

şekilde ilerleyen bölümlerde anlatılacaktır. Bu bahsi geçen elektrokatalitik ve elektrokromik uygulamalara uygun olduğu anlaşılan türlerin, bu özelliklerinin araştırılması bu tezin elektrokimyasal temelli uygulama ayağını oluşturmaktadır.

1.2. Ftalosiyaninlerin Teknolojik Kullanım Alanları

Görünür bölgede ki karakteristik yeşil ve mavi renklerinin yanı sıra elektro-optik özellikler göstermeleri nedeniyle, fotokopi makinalarında ve lazer yazıcılarda boyar madde olarak kullanımı söz konusudur. Son dönemlerde yüksek termal ve kimyasal kararlılıklarıyla fotodinamik terapi [49], lineer olmayan optik malzemeler [50], fotovoltaik piller ve sensörler [51], gaz sensörleri [52], elektrokromik görüntüleme cihazları [53], bilgi depolama [54], elektrokatalitik ve fotokatalitik malzemeler gibi çok çeşitli ileri teknolojik alanlarda da kullanım alanı bulmakta ve gittikçe artan bir ilgi görmektedirler [45, 55]. Ftalosiyanin halkasına bağlı sübstitüentlerin ve/veya ftalosiyanin merkezindeki metalin iki hidrojen atomunun, periyodik cetveldeki çoğu metallerle yer değiştirebilmesi bu komplekslere özgü muazzam bir modifikasyon olanağı sağlar. Bu yeni tasarlanmış bileşiklerin elektriksel, elektrokimyasal, elektrokatalitik, elektrokromik, fiziksel ve benzeri birçok önemli özelliklerinin değişmesine neden olmaktadır. Sonuç olarak, ftalosiyanin bileşikleri değişik metaller ve sübstitüentler ile modifiye edilerek bu bileşiklerin özellikle elektrokimyasal temelli teknolojik uygulama alanları zenginleştirilebilir. Bu tez kapsamında Pc'lerin elektrokromik ve elektrokatalitik özellikleri incelenmiştir. Öncelikle bu teknolojik uygulamalar için gerekli olan elektrot modifikasyon yöntemlerinden bahsedilecek ve bu teknolojik uygulamalar hakkında genel bilgiler verilecektir. İlgili açıklamaların devamında ise Pc'lerin bu alanlardaki uygulamalarından bahsedilecektir.

1.2.1. Ftalosiyanin modifiye film hazırlama teknikleri

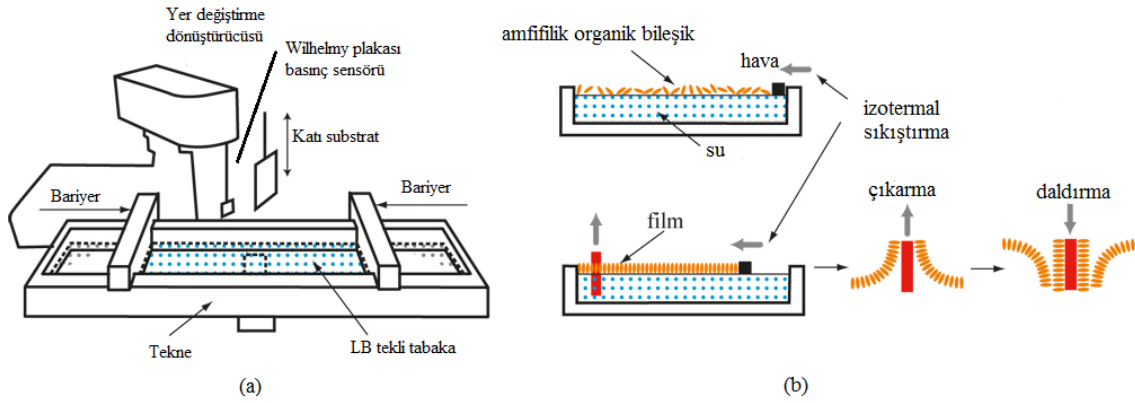
Günümüzde nanometre mertebesinde hazırlanan organik moleküllerin ince filmleri; biyolojik membranlardan [56], optik cihazlara [57], kimyasal sensörlere [58] varıncaya kadar geniş uygulama alanları bulmuşlardır. MPc'lerin göstermiş oldukları iyi elektriksel iletkenlik ve ince film oluşturma yetenekleri nedeniyle elektrotlar üzerine kaplanması pek çok yöntemle gerçekleşir [59]:

- Elektrot yüzeyinden solventin buharlaştırılması yöntemi ile MPc filmleri elde edilir. Bunun için MPc'lerin derişik çözeltileri, mikropipet yardımı ile elektrot yüzeyine damlatılır. Bu solventin hava veya inert atmosfer ortamında uçurulması sonucu yüzey üzerinde MPc birikmiş olur.
- MPc'ler karbon pasta elektrot yapımı sırasında karışımın içerisine konulması ile camsı karbon MPc elektrotlar hazırlanır.
- Spreyleme yöntemi ile MPc'ler ITO elektrot yüzeyine kaplanır (spray deposition). Bu yöntem ile hazırlanan ITO filmlerin kalınlığı püskürtülen malzeme miktarına göre değişmektedir. Kullanılan solventin hava veya inert atmosfer ortamında uçurulması sonucu yüzey üzerinde MPc birikmiş olur.
- Vakum biriktirme yöntemi MPc'ler elektrot yüzeyine kaplanır.
- Spin kaplama yöntemi MPc'ler elektrot yüzeyine kaplanır.
- Elektropolimerizasyon ile elektrot yüzeyi MPc ile kaplanır.
- Langmuir-Blodgett Film Tekniğı ile MPc'ler kaplanır.

Pc bileşiklerinin teknolojik uygulamaları için çalışma elektrotları üzerine film kaplanmalarının hazırlanması gerekmektedir. Bu teze konu olan MPc'lerin, bu teknolojik uygulamalardan elektrokromik incelemelerinin yapılabilmesi için ITO elektrot yüzeyi üzerine hem spreyleme tekniğı hem de Langmuir-Blodgett (LB) yöntemi ile ince filmleri elde edilmiştir. Diğer bir teknolojik uygulama ayağı olan elektrokatalitik performans ölçümleri için dönen halka(Pt)-disk(C) elektrot yüzeyi üzerine damlatılan derişik MPc çözeltilisinin solventinin buharlaştırılması sonucu MPc filmleri elde edilmiştir. Bu elektrot modifiye yöntemlerden, kontrol edilebilir film kalınlığı sağlayan LB film yönteminin getirdiğı üstünlükler aşağıda detaylı olarak açıklanmıştır.

1.2.1.1. Langmuir-Blodgett film tekniği [60]

Bu çalışmaların tarihsel gelişimi olarak 1932 yılında Irving Langmuir, su-hava yüzeyinde moleküler filmler hazırlamak için bir yaklaşım geliştirmiş ve Nobel ödülünü kazanmıştır. Amfifilik moleküllerin su-hava yüzeyinde sıralı tek tabakalarını oluşturmayı amaçlamıştır. Sıvı fazdan katı yüzeye moleküllerin sıralı kaplanması ise Blodgett tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu iki modelin birleşimi olan Langmuir-Blodgett film tekniği ile amfifilik moleküller, tek katmanlı ve/veya çok katmanlı filmler olarak ITO elektrotlar ya da değişik materyellerin üzerine kaplanırlar. Langmuir-Blodgett Film Tekniği ile ince filmlerin organik bileşikler kullanılmasıyla eldesi temelde iki adımdan oluşur: destek tuzunu içeren sulu çözeltiye organik bileşiklerin çözeltisinin şırınga ile damlatılması sonucu, en üst tabakaya bu bileşiklerin yayılması sağlanır (subphase). Sonra da sıvı-sıvı ya da sıvı-gaz gibi farklı faz ara yüzeylerinde, yüzey aktif maddelerin (surfactant) tutulması gerçekleşerek çizgi görünümlü, düzenli yapılar kendiliğinden tek katmanlı (monolayer) olarak oluşur. Bu yapıya Langmuir-Blodgett tekli tabakası adı verilir.

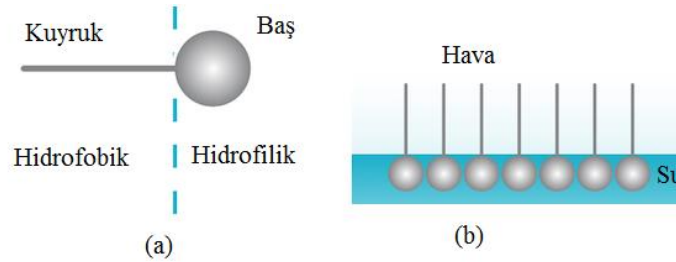


Şekil 1.10 (a) Tek tabaka yüzey basınç kontrol devresi (b) amfifilik organik bileşiğin izotermal sıkıştırılması işlemi.

İkinci adımda ise; LB tek tabaka filmlerinin katı substrat yüzeyine kaplanması işlemi gerçekleştirilir. Bunun için katı substrat sulu çözeltiye indirilir ve uygun yüzey gerilimi şartları sağlandığında, tek tabaka LB film kendiliğinden substrat yüzeyine kaplanır (Şekil 1.10). Katı substratın sulu çözeltiye defalarca daldırılması sonucu çok katmanlı LB filmlerin eldesi de mümkündür. Bu amfifilik özellikli moleküller suda çözünmezler. Sıvı-gaz ara yüzeylerinde yayılmaları sonucu komşu moleküllerle aralarındaki

mesafeler oldukça genişler. Bu durumda tek katmanlı LB film, suyun yüzey geriliminden oldukça az etkilenir. Ancak bariyer sisteminin birbirine doğru kapanmaya başlaması ile tek katmanlı LB filmin yüzey alanı azalır böylece moleküllerin kohezyon kuvveti artmaya başlar. Bu bariyer sistemi ile substrat üzerine LB tekli tabakaların kontrollü ve üniform yapıda transfer olması için hem yüzey gerilimini ölçmek hemde bu basınç değerini transferin yapıldığı sırada sabit tutmak en önemli kriterlerden biridir ve tüm bunların gerçekleştirilmesi bilgisayar kontrollü LB film hazırlama tekneleri sayesinde olur. Bariyerlerin açılıp kapanması ile su yüzeyindeki moleküllerin basınç değerleri değişir. Teknede bulunan ve bu LB tek tabakaların oluşturduğu yüzey geriliminin değişimini basınç değişimi olarak algılayan Wilhelmy plakası basınç sensörü ile yüzey gerilimini ölçümü gerçekleştirilir (**Şekil 1.10 (a)**) [61].

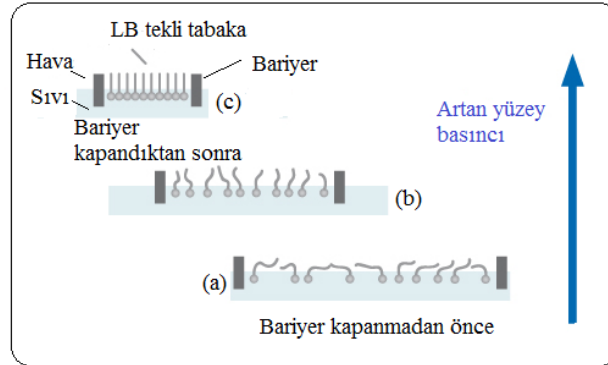
Yüzey üzerinde yayılan moleküllerin LB tek tabaka film özellikleri nasıl etkilediğini anlamak için, su-hava ara yüzeyindeki yüzey kimyası davranışlarının kısaca ele alınması gerekir.



Şekil 1.11 (a) Amfifilik moleküllerin gösterimi, (b) Ara yüzeyde amfifilik moleküllerin yerleşimi.

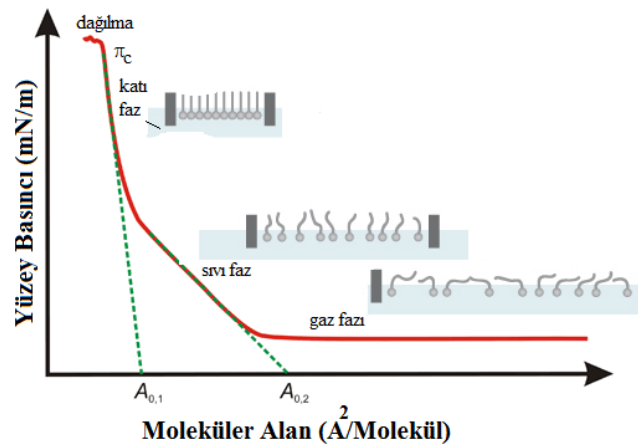
LB tekli tabakalar, organik moleküllerin sıvı-sıvı ya da sıvı-gaz gibi farklı faz ara yüzeylerinde yayılması sonucu oluşur. LB film eldesinde kullanılacak organik moleküller, hidrofob (kuyruk) ve hidrofilik (baş) kısımdan oluşan amfifilik karakterli olmalıdırlar (**Şekil 1.11**). Organik moleküllerin $-COOH$, $-OH$ veya $-NH_2$ gibi polar moleküllerden meydana gelen hidrofilik kısmının su molekülleri tarafından su içerisine doğru çekilmeleri, hidrokarbon grupları içeren hidrofobik kısmın ise su molekülleri tarafından itilmesi sonucu zincirin hava ortamına uzanması gerçekleşir (**Şekil 1.11 (b)**). Bu etkileşimler sonucundaki net kuvvete göre moleküller su yüzeyi üzerinde batmadan kalabilirler. Bariyerlerin bu hareketi sonucu LB tek tabaka filmini oluşturan organik

maddelerin düzensiz dizilimi değişir. Bariyerlerin görevi bu düzensiz dizilimden (Şekil 1.12 (a)), düzenli yapıya geçişin sağlanmasıdır (Şekil 1.12 (c)).



Şekil 1.12 Moleküllerin bariyer hareketi ile su yüzeyindeki davranışı (a) gaz fazı (b) sıvı fazı (c) katı fazı.

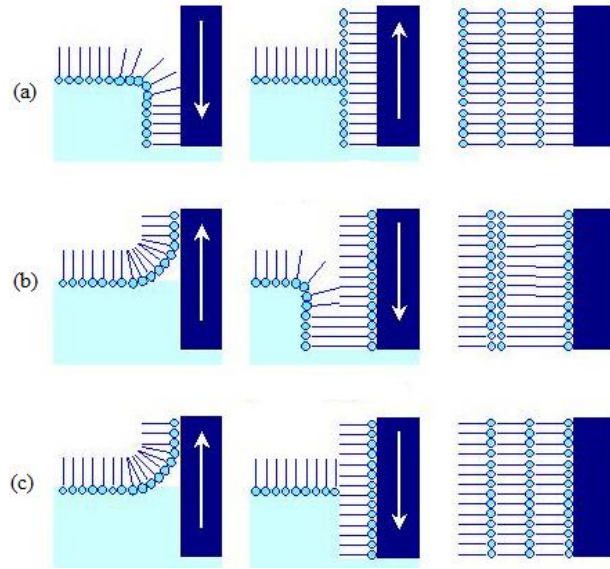
Bariyerlerin sıkışmasından önce moleküller arası etkileşim yok denecek kadar azdır (Şekil 1.12 (a)). Molekül başına düşen alan geniş dolayısıyla yüzey basınç değeri de sıfıra yakındır. Bariyerlerin yavaş yavaş kapanması ile teknedeki alan daralır ve moleküller birbirine yaklaşır, yüzey basınç değeri de artar. Moleküllerin başlangıç durumuna göre daha düzenli konumlandığı bu yeni durum sıvı faz olarak adlandırılır (Şekil 1.12 (b)).



Şekil 1.13 Yüzey basıncı – alan izotermi.

Bariyerlerin sıkıştırılmasına devam edildiği takdirde moleküller daha sıkı bir şekilde istiflenirler çünkü yüzey basıncı hızlı bir şekilde artarken yüzey alanı artık değişmemektedir. Arafaz üzerinde düzenli ince tabakanın oluştuğunu gösteren bu son

geçiş, katı faz halidir (**Şekil 1.12 (c)**). Eğer bariyerler kapatılmaya devam edilirse, moleküllerin istiflenme karakterleri bozularak dağılmaları gerçekleşir. Yüzeydeki moleküllerin karakteristiklerinin belirlenmesi, LB film oluşumu için oldukça önemlidir. Bunun için **Şekil 1.13**'da görülen yüzey basınç – alan izoterm grafikleri kullanılır. Bu izotermelerden tek LB katmanların substrat yüzeyine düzgün istifini sağlayacak olan ideal basınç değeri seçilir (π_c). Bu bulunan π_c değeri her amfifilik organik bileşik için karakteristik olup bileşiğin LB film eldesinde kullanılıp kullanılmayacağı hakkında da fikir verir. Tek LB katmanların faz adı verilen bölgelerde farklı davranışlar sergiledikleri görülür. İzotermiden ayrıca, katı faz bölgesi belirlenen bileşik için bulunan π_c değerinin sıfır basınç değerine ekstrapolasyonu sonucu molekül başına kaplanan kuramsal alan değeri hesaplanır (A_0) [61, 62].



Şekil 1.14 Ardışık LB film kaplama türleri (a) X türü (b) Y türü (c) Z türü.

LB katmanların substrat yüzeyine düzgün istifli dört farklı şekilde meydana gelir. Moleküllerin yönlendirilmesi katı substrat yüzey kimyasına bağlı olarak değişir. Bu LB film oluşumları **Şekil 1.14**'de gösterilmiştir. Genellikle cam veya SiO_2 gibi hidrofilik malzemeler kullanılırken bu cam yüzeyin metallerle kaplanması sonucu (Au, Pt, Al gibi) katı substrat yüzeyi hidrofobik özellik kazanır. En yaygın olan kaplama Türü Y'dir (**Şekil 1.14 (b)**). Burada hidrofilik katı yüzeyin hareketi; önce ara yüzey (su) ortamından hava ortamına sonra hava ortamından su ortamına şeklinde olur. Kaplama yönü baş gruplar veya kuyruk gruplar arasında olacaktır. X ve Y türü daha farklıdır; X

türü için ise katı yüzey hidrofobik olup hareket yönü hava ortamından su ortamına doğru moleküllerin hidrofilik baş kısımları yukarıya yönde istiflenmesi ile kaplama gerçekleşir (**Şekil 1.14 (a)**). Z türünde ise katı yüzey hidrofilik olup hidrofobik kuyruk kısımları yukarı gelecek şekilde su ortamından hava ortamına doğru yönelme gerçekleşir [61-63].

Tüm bu anlatılanların özeti olarak; Langmuir-Blodgett (LB) film tekniği sağladığı aşağıdaki özellikler ile oldukça avantajlı bir tekniktir:

- Yüzey kalınlığı kontrol edilebilir filmler olması, tek katmanlı (monolayer) ve/veya çok katmanlı (multi layer) gibi.
- Transfer edilen yüzey üzerine; homojen, kontrollü ve birbirini sürekli tekrarlayacak (üniform) bir şekilde malzemenin geniş alanlara modifikasyonu.
- Farklı molekülleri içeren katmanlardan oluşmuş film üretimi.
- Malzemenin farklı yapılarda ve değişik yüzeylere modifikasyonu.

1.2.2. Elektrokromizm ve ftalosiyanınların elektrokromik uygulamaları

1.2.2.1. Elektrokromizm

Kromizm bir malzemenin uygulanan bir dış etken yardımı ile renginde meydana gelen reversibil değişimdir. **Tablo 1.1**'de farklı kromizm örnekleri ve bunlara sebep olan dış etkenler verilmiştir [64]. İlk olarak 1961'de Platt tarafından kullanılan elektrokromizm kavramı aşağıdaki uygulamalardan en yaygın olanıdır [65, 66].

Elektrokromik özelliğe sahip olan malzemeler (çeşitli konjüge malzemeler/sistemler, bu malzemelerle kaplı iletken elektrotlar gibi vs.) uygulanan elektriksel potansiyel döngüsü altında (nötral halden indirgenmeleri veya yükseltgenmeleri, tekrardan nötral forma dönmeleri çevrimi gibi) yeni reversibil renk geçişleri sergilerler [67]. Bu elektrokimyasal olarak oluşmuş yeni türlerinin elektrokromik davranışı, sadece herbir redoks potansiyel değerine özgü bir renkte gözlemlenen bir farklılık olmayıp, aynı anda malzemenin bu yeni elektrokimyasal türlerinin ışık geçirgenliği (% Geçirgenlik),

yansıtması ve emilimi (Absorbans) gibi optik özelliklerinin değişimini de gösterir [67]. Bu malzemelerin elektrokromik malzeme olarak atfedilmelerini sağlayan asıl farklılık, bu gelen ışını geçirmeleri sonucu verdikleri değişik renklerdir. Bu renk değişimleri, sistemin yükseltgenip indirgenebileceği bir potansiyel değerinde belirli bir süre sabit tutulması ile $\pi-\pi^*$ geçişine karşılık olan HOMO-LUMO optik bant boşluğunun (E_g) sonucudur. Bu elektronik geçişler, bant boşluğun artışı ve azalışı ile mikrodalga bölgeden yakın infrared'e (NIR) kadar geniş bir spektrumda gözlenir [68].

Tablo 1.1 Kromizm türleri ve dış etkenler

Kromizm Türleri	Dış Etkenler
Elektrokromizm	Elektrik
Fotokromizm	UV ışık
Termokromizm	Isı
Solvatokromizm	Çözücü
İyonokromizm	İyon
Hidrokrromik	Sıvı
Piezokromik	Mekanik
Biyokromik	Biyolojik
Halokromizm	pH

Bir malzemenin elektrokromik özellik gösterdiğini söyleyebilmek için uygulanan redoks potansiyellerinde şiddetli ve net renk değişimleri göstermeleri gerekir. Bu elektrokromik özellikli materyallerin geçirgenlik ve/veya absorplama derecesindeki reversibil elektronik geçişleri, eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümlerle incelenir. Örneğin bir redoks potansiyelinde tutulan malzeme görünür bölgede (VIS) şiddetli bir absorpsiyon bandı verirken uygulanan sabit potansiyelin değiştirilmesi ile ultra viyole bölgede (UV) benzer şiddetli ve farklı dalga boyunda bir band verir. Hem redoks ile hemde geçirgenlik özelliklerine göre sınıflandırılmış olan elektrokromik malzemelerin kullanım alanları ile aşağıda özetlenmiştir.

1.2.2.2. Elektrokromik malzeme türleri ve uygulama alanları

Pek çok organik ve inorganik bileşik elektrokromik özellik gösterir. **Tablo 1.2'**de elektrokromik malzeme türleri ve kullanıldıkları alanlar verilmiştir [69].

Tablo 1.2 Elektrokromik Malzeme Türleri ve Uygulama Alanları

Elektrokromik Malzemelerin Türleri	Örnekler ve kullanım alanları
Geçiş metal-oksitleri	WO ₃ , MoO ₃ , V ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ , Ir(OH) ₃ Akıllı pencereler, uyduların termal kontrolleri ve elektrokromik kağıtlar
Prusya mavisi sistemi	[Fe(III)Fe(II)(CN) ₆] ⁻ , Prusya mavisi; [Fe(III)Fe(III)(CN) ₆], Prusya kahverengisi; [Fe(III) ₃ [Fe(III)(CN) ₆] ₂ [Fe(II)(CN) ₆] ⁻ , Prusya yeşili ve [Fe(II)Fe(II)(CN) ₆] ²⁻ , Prusya beyazı. Görüntü teknolojileri
Violojenler	1,1'-Disubstitue-4,4'-bipiridinyum tuzları Araba dikiz aynaları ve görüntü teknolojileri
İletken polimerler	Polipirol, politiyofen, polianilin vb. Akıllı pencereler ve görüntü teknolojileri
Geçiş metalleri ve Lantanit türü koordine kompleksler ve metalli-polimerler	Değişebilir ayna camlar, NIR optik geçişleri
Metalli ftalosiyaninler	[Lu(Pc) ₂] Elektrokromik görüntü teknolojileri

İlk elektrokromizm örneği 1930 yılında tungsten trioksidin elektrokimyasal indirgemesi sonucu gözlenen renk değişimidir [82]. Aşağıda örnekleri verilen elektrokromik malzemeler, sahip oldukları optik özellikleri sonucu oluşturdıkları elektroaktif türler ile genel de üç tip renk değişimi davranışı sergilerler. İlk tip elektrokromik malzemeler, optiksel geçirgenlikleri sonucu transparandan (renksiz) tek renk geçişi gösterirler ve akıllı pencereler gibi absorpsiyon/geçirgenlik tipi uygulamalar için elverişlidir. Geçiş metalleri ve polipirol gibi iletken polimerlerin kullanımı oldukça yaygındır. İkinci tür elektrokromik malzemeler ise farklı sabit potansiyel uygulamaları altında değişen şiddetli ve görünür iki renk ile cevap verirler. Politiyofen esaslı malzemelerin dominant olduğu görüntü teknolojileri uygulamaları bu türe örnektir. Son tür olarak ikiden çok redoks prosesi gösteren ve bu olaylara çoklu renk geçişi ile eşlik eden polielektrokromik

malzemeler, reversibil absorpsiyon/geçirgenlik optik değişimleri ile geleceğin aranan malzemeleri olacaklardır.

1.2.2.3. Elektrokromik malzemelerin karakteristik özellikleri

Elektrokromik malzemelerin endüstriyel kullanımı için tüm elektrokromik malzemeler aşağıda belirtilen özellikleri temelde sergilemelidirler [67]:

- Reversibil renk dönüşümleri olmalıdır.
- Bu renk dönüşümleri istenilen uygulamanın hızına cevap verir düzeyde ve defalarca aynı optik yoğunlukta, tekrarlanabilir olmalıdır.
- Renk dönüşümleri düşük potansiyel değerlerde gerçekleşmeli ve bu olay için çok fazla enerji gerekmemelidir.
- Kullanılan malzemeler açık sistemlerde kolay kolay bozulmamalı, kararlı olmalıdır.

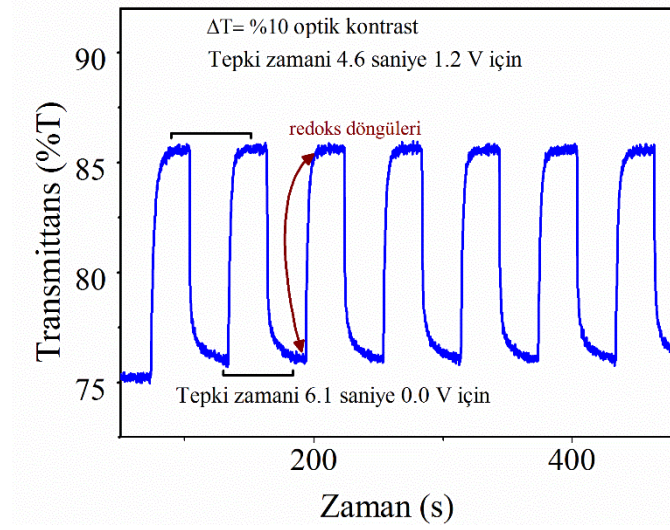
Bu özellikleri sağlayan malzemelerin kullanım alanını ve kalitesini belirleyen; tepki zamanı, farklı redoks proseslerindeki optik kontrast değerleri, optik yoğunluğunun ne kadar süre devam ettiğini ifade eden elektrokromik verim, elektriksel potansiyelin kesilmesi durumunda malzemenin nötral haline dönüş hızı olan optik hafıza gibi parametreler belirlenmelidir. Bu kriterlerden özellikle tepki zamanı ve optik kontrast değerleri, malzemenin değerlendirilebileceği elektrokromik uygulamaların türü açısından önemlidir.

Tepki Zamanı

Tepki zamanı (anahtarlanma ya da renklenme süresi), elektrokromik malzemenin indirgenme-yükseltgenme olayları süresince renginin değişmesi için geçen süre olarak ifade edilir. Tepki süresi arzu edilen uygulamaya göre değişir, optik anahtarlanan cihazlar gibi akıllı pencerelerde yavaş değişen renklenme olayı tercih sebebi iken elektrokromik tabanlı göstergelerde bu değişimin çok hızlı olması istenir.

Optik kontrast

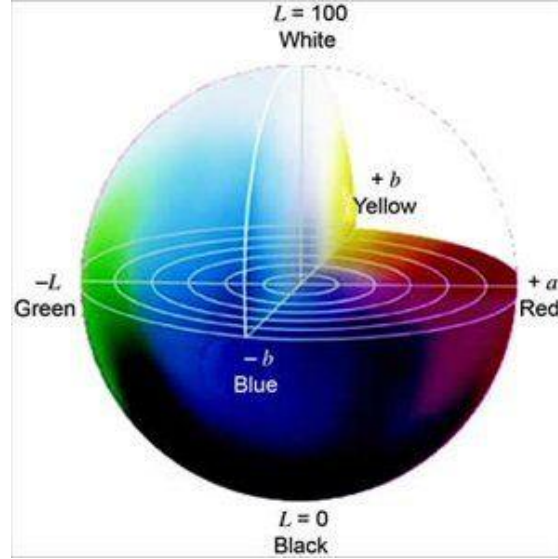
Optik kontrastın belirlenmesi için; malzeme yükseltgenmiş/indirgenmiş ve nötr halleri arasında anahtarlanırken takip edilen maksimum dalga boyu/boyları değer(ler)inde yapılan eş zamanlı spektrokronaamperometrik ölçümlerle elde edilen geçirgenlik farkına denir. Bu iki farklı renk arasındaki yüzde geçirgenlik farkı oranı (%T), elektrokromik malzemeler için en önemli karakteristik özelliklerden biridir.



Şekil 1.15 Optik kontrast ve tepki zamanının belirlenmesi.

Bu değerleri elde etmek için öncelikle elektrokromik malzemeler ITO filmlerin üzerine çeşitli yöntemlerle kaplanır. Daha sonra dönüşümlü voltametri (CV) ile uygulanacak redoks potansiyelleri belirlenir. Bu redoks piklerinde uygulanan sabit potansiyel altında eş zamanlı kronoamperometrik ölçümler sonucu gerekli λ_{max} değer(ler)i bulunur. Bu λ_{max} değer(ler)i için geçen uygulama süresine karşı yüzde geçirgenlik (%T) değişimleri, eş zamanlı spektrokronaamperometrik ölçümlerle belirlenir. **Şekil 1.15**'de anodik ve katodik yönde yapılan kronokulometri destekli spektrokronoamperometrik ölçüm ile örnek bir elektrokromik malzemenin renklenme zamanları ve optik kontrast değerleri gösterilmiştir [13]. Bu elektrokromik ölçümlerin sonucu olarak gözlenen renklerin ölçülebilir olması bilimsel çalışmaların gerek şartlarından. Bunun için kolorimetri adı verilen, renkleri sayısal değerlerle ifade eden ve grafiksel olarak gösterilmesini sağlayan bir teknik kullanılmaktadır. Bu teknik, renkleri üç boyutlu uzayda çeşitli koordinatlar vererek şekilde tanımlayarak bir renk skalası oluşturur. İlk kullanımı 1931 yılında The

Commission Internationale de l'Eclairage (CIE system) tarafından gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.16) [70].



Şekil 1.16 CIE LAB renk uzayı.

CIE 1931 LAB renk uzayında; kolorimetrik analizde ifade edilmesi için “L, a, b” notasyonu kullanılmaktadır. L: Parlaklık, a: Renk tonu b: Doygunluk olarak ifade edilmektedir. CIE LAB sistemine benzer Yxy notasyonu da renklerin iki boyutlu grafiksel kullanımı için oldukça elverişlidir. Y-koordinatı parlaklık, renkteki kırmızılık x ve yeşil renk y koordinatı ile gösterilir [70, 71]. Yukarıda anlatılan bu elektrokromik parametrelerin birçok faktör ile ilişkilili olduğu bilinmektedir. Özellikle kullanılan elektrolitin tipi, içerdiği iyonların türü ve iyonik çapları, elektrolitin iyonik iletkenliği ve elektrolitte bulunan iyonların ITO film içine giriş-çıkış yapabilme yetenekleri/hızları, uygulanan elektriksel potansiyel ayrıca hazırlanan ITO filmin morfolojisi ve hazırlanma/kaplama teknikleri gibi etmenler elektrokromik kapasiteye sahip malzemelerin bu özelliklerini değiştirir.

1.2.2.4. Ftalosiyanın elektrokromik uygulamaları

Makromoleküller sınıfından MPc kompleksleri, göstermiş oldukları ardışık tek elektronlu indirgenme ve yükseltgenmeleri sırasında oluşan elektrokimyasal türlerin görünür bölgedeki elektronik davranışlarının yanında karakteristik renk dönüşümleri ile önemli potansiyele sahip olduklarını gösterir. Genellikle 1 veya 2 elektron kaybederek

oluşmuş olan elektrokimyasal yükseltgenmiş formları ile Pc'ler karakteristik yeşil renklerinden kırmızı, sarı ya da kahverengine dönerler. İndirgenme olayında ise 1'den 3'e kadar elektron alabilmeleri sayesinde elektrokimyasal indirgenmiş formları mavi, pembe ya da mor renge dönebilirler. Bu dikkat çekici çoklu renk dönüşümleri sayesinde, dinükleer Pc'ler uzun zamandır bilim dünyasının dikkatini çekmektedir [72, 73]. Özellikle dinükleer tip lütesyum Pc'lerin elektrokromik görüntü teknolojilerinde kullanımları söz konusudur [74].

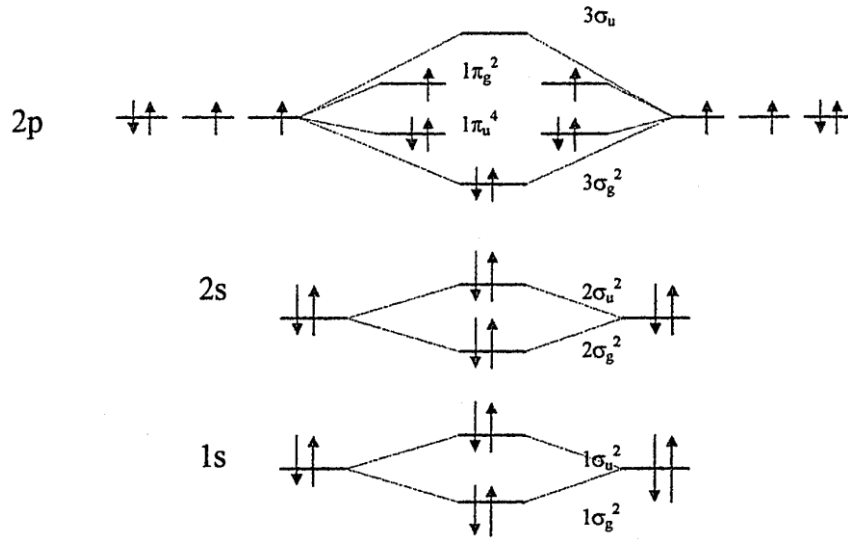
Ayrıca dinükleer tip Pc'lerin oldukça düşük potansiyellerdeki reversibil redoks pikleri, radikalik karakteristikleri ve düşük HOMO-LUMO optik band boşluğu aralığı elektrokromik çalışmalar için istenen özelliklerdendir. Sandviç $[\text{Lu}(\text{Pc})_2]^-$ nin nötral formu, orijinal yeşil renginden ilk yükseltgenmesi sonucu sarıya dönüşüm ve yükseltgenmenin bir sonraki elektron transfer basamağı ile sürdürülmesi sonucu da turuncu-kırmızı renk geçişi gösterir. İndirgenme olayının ilk elektron transfer basamağında gözlenen yeşilden maviye geçiş ile ikinci basamakta gözlenen mor renk geçişi de elektrokromik uygulamalar için oldukça arzu edilen renk dönüşümleridir.

1.2.3. Elektrokimyasal oksijen indirgenmesinde ftalosiyanınların elektrokatalitik performansları

Oksijen (O_2) iki atomlu bir molekül olup, $1s^2 2s^2 2p^4$ elektronik konfigürasyonuna sahiptir. **Şekil 1.17'**de O_2 molekülünün temel haldeki moleküler orbital diyagramı gösterilmektedir. Temel halde O_2 , $1\pi_g$ antibağ orbitalinde çiftleşmemiş 2 elektrona, $3\sigma_g$ ve $1\pi_u$ orbitallerinde de 6 elektrona sahiptir. Oksijen molekülü 2 elektron alarak indirgendiğinde bu elektronlar $1\pi_g$ antibağ orbitaline girerler. İki'den fazla sayıda elektron kazanıldığında ise bağ kırılması gerçekleşir. Oksijenin 4 elektronlu indirgenmesi ekzotermik bir olay olup standart indirgenme potansiyeli normal hidrojen elektroda göre +0.40 V'tur.

Oksijenin elektrokatalitik indirgenme reaksiyonu için platin katalizörün yerine geçebilecek maliyet açısından uygun katalizörler uzunca bir süredir bilimsel çevrelerce aranmaktadır. Proton değişim membranlı veya polimer elektrolit membranlı yakıt pilleri olarak isimlendirilen PEM yakıt pilleriyle bağlantılı bilimsel çalışmalar oksijeninin katodik indirgenmesinde kullanılacak verimli, aktif ve ucuz elektrot sistemleri üzerine

yoğunlaşmış ve elektrokatalitik sistemlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır [75, 76]. Bu bağlamda, değişik inorganik ve organometalik kompleksler kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar geçiş metalli makrohalka komplekslerden özellikle ftalosiyanınların, sahip oldukları çoklu ve reversibil elektron transfer özellikleri sebebiyle değişik sistemlerde ve yakıt pillerinde elektrokatalizör olarak kullanım için uygun olabileceğini göstermektedir [6, 16-23, 25, 77]. Ftalosiyanın komplekslerinin bazılarının, sudan doğrudan doğruya 4 elektronun transfer edildiği bir redoks prosesiyle oksijeni indirgeme kapasitesine sahip olmaları bilim dünyasında oldukça dikkat çekmiş ve konuyla ilgili yoğunluğu yurt dışı menşeli pek çok çalışma gerçekleşmiştir. Çalışmalar iki alana yoğunlaşmış durumdadır. Bu yapılan çalışmaların bir kısmı çoğunlukla geçiş metalli makrohalkalı komplekslerin merkezindeki metal esas alınarak incelenmiştir ve en etkin olanları aktif karbon ile karıştırılarak katalizör olarak kullanılmıştır [78, 79]. Diğer bazı çalışmalarda ise platin temelli soy metal katalizörler ısı aktivasyona ve kimyasal işlemlere maruz bırakılarak alaşım haline getirilip kullanılmıştır [80, 81].



Şekil 1.17 O₂ molekülünün temel haldeki moleküler orbital diyagramı.

Literatürdeki ilgili çalışmalar incelendiğinde bazı ftalosiyanın komplekslerinde yer alan metal merkez türünün bu bileşiklerin elektrokatalitik aktifliklerini etkiledikleri görülmüştür [82, 83]. Özellikle Fe(II) ve Co(II) gibi redoks aktif metal merkeze sahip komplekslerin elektrokatalitik aktifliklerinin oldukça yüksektir. Bu durum oksijenin, Fe(II) ve Co(II) kompleksleri varlığında oldukça pozitif potansiyellerde ve yüksek limit akım yoğunluğu ile indirgenmesi ile ve Pt katalizörüyle karşılaştırma sonucunda

anlaşılmıştır. Co(II) kompleksleri katalizörlüğünde Tafel denklemi yardımıyla hesaplanan n elektron sayısının dörde çok yakın oluşu, bu bileşiklerin yüksek elektrokatalitik aktivitelerine işaret etmekte ve oksijenin önemli derecede yüksek oranla direkt suya indirgendiğini göstermektedir. Bu durum bilimsel çevrelerce çok dikkat çekmiştir [77, 84]. Bir diğer dikkat çekici bulgu da; yüzyüze (kofesyal) iki redoks aktif metal merkez içeren top tipi dinükleer ftalosiyanın komplekslerinin oksijen indirgenmesindeki elektrokatalitik aktifliklerinin, tek redoks aktif metal merkezi içeren mononükleer ftalosiyanın komplekslerine nazaran çok daha yüksek oluşudur [17, 18].

1.3. Elektrokimya

1.3.1. Çalışma ile ilgili elektrokimyasal kavramlar

1.3.1.1. Elektroliz

Elektroliz, akımın elektrolit içinde iletilmesiyle birlikte gelişir. Elektrolit ise çoğunlukla erimiş olarak bir tuzun sulu çözeltisidir. Bu elektrolitin taşıdığı akım ile ayrışmasına elektroliz denir.

Elektroliz ile ilgili genel bazı terimler [63]:

Elektrot: Elektrolit içine batırılan metallere denir (değerli, değersiz olabilir).

Anot: Bir elektroliz kabında üreticinin pozitif kutbuna bağlı, oksidasyon (yükseltgenme) olayının olduğu elektroda denir.

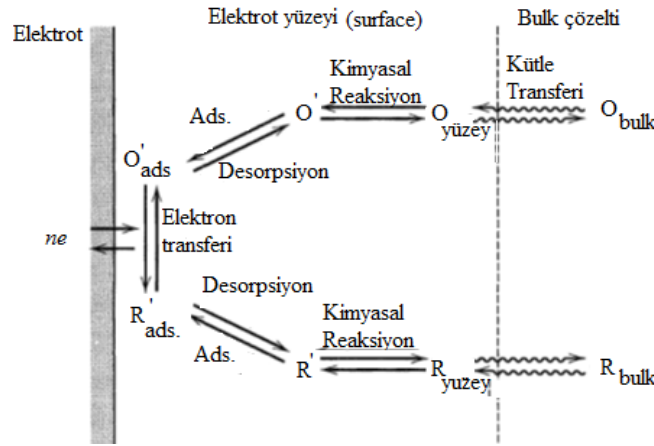
Katot: Elektroliz kabında üreticinin negatif kutbuna bağlı, redüksiyon (indirgenme) olayının olduğu elektroda denir.

1.3.1.2. Elektrokimyasal olaylarda kütle taşınımı ve ara yüzdeki süreçler

Kimyasal tepkimelerin oluşabilmesi için aynı ya da farklı türlerin nasıl uygun koşullarda biraraya gelmesi ve birbirleriyle etkileşmesi gerekiyorsa, elektrokimyasal tepkimelerde de tepkimeye girecek tür ve elektrot materyallerinin biraraya gelmesi gerekir. Elektrotlarda dönüşüme uğrayan madde miktarı, Faraday yasaları gereği elektrokimyasal olaylar sırasında devreden geçen akımla doğru orantılıdır. **Şekil**

1.18'den açıkça görüldüğü gibi, basit ya da karmaşık olsun her elektrot tepkimesinin gerçekleşebilmesi ve bu sayede devreden faradik akımın geçebilmesi için ilk adım, elektroaktif türün elektrot yüzeyine taşınması, yani kütle taşınımıdır. Bu nedenle kütle taşınımı türlerinden kısaca bahsedilecektir.

Elektroaktif maddelerin elektrot-çözelti ara yüzeyinde yükseltgenmesi veya indirgenmesi sonucunda çözeltideki maddeler elektrot yüzeyine doğru hareket ederler.



Şekil 1.18 Elektrot tepkimesine giren bir O türü için olası adımlar.

Maddenin çözeltiden elektrot yüzeyine doğru olan bu transferi, kütle transferi olarak isimlendirilir. Elektrokimyasal tekniklerde üç çeşit kütle transferi önemlidir:

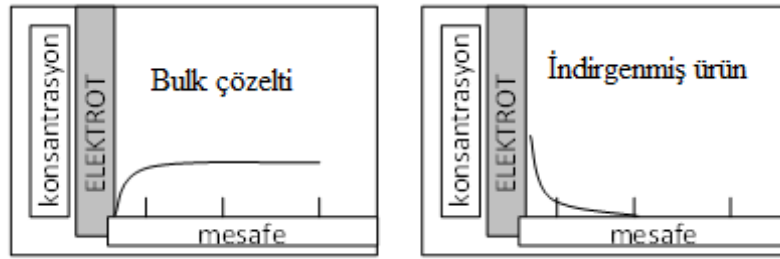
a) Konveksiyon b) Göç (migrasyon) c) Difüzyon

Konveksiyon kütle transferi çözeltinin karıştırılması veya titreşim sonucu meydana gelir. Konveksiyon kütle transferi çözelti durağan tutularak kolayca ortadan kaldırılabilir. Göç (Migrasyon), elektrik yüklü parçacıkların herhangi bir elektriksel alanın etkisiyle hareketinden kaynaklanır. Örneğin; katyonlar negatif yüklü elektrot tarafından çekilirken pozitif yüklü elektrot tarafından itilirler. Birçok elektrokimyasal teknikte göçten kaynaklanan kütle transferi büyük konsantrasyonda taşıyıcı elektrolit kullanılmasıyla önlenmektedir. Çünkü taşıyıcı elektrolit elektrot yüzeyindeki elektriksel alan kuvvetini azaltır.

Elektrota harcanan elektroaktif maddenin ara yüzeyde azalan derişimini arttırmak üzere, çözeltiden tekrar madde aktarımı olayı difüzyon adını alır. Difüzyonla kütle

aktarımının hızı, ara yüzeyle çözeltinin iç kesimleri arasındaki konsantrasyon farkına ve elektroaktif madde ile çözücünün türlerine bağlıdır. Her maddeye özgü karakteristik difüzyon hızını gösteren bir difüzyon katsayısı (D) vardır. Difüzyon elektroaktif maddenin elektrokimyasal özelliklerini en çok etkileyen faktördür. Difüzyonun yürütücü gücü maddenin maksimum entropiye ulaşma isteğidir. En kararlı sistem, sistemin en düzensiz konfigürasyonudur.

Madde konsantrasyonunun elektrot yüzeyi ile bulk çözelti arasında azalması sonucu konsantrasyon gradienti oluşur. Elektrotu negatif yüklemek için bir potansiyel uygulandığında, yükseltgenmiş parçacıklar (O) elektrot yüzeyine taşınarak indirgenmiş (R) türlerine dönüşürler. Bunun sonucunda elektrot çevresinde yükseltgenmiş türlerin konsantrasyonu azalırken indirgenmiş türlerin konsantrasyonu artar. Bu olaylar **Şekil 1.19**'da gösterilmiştir.



Şekil 1.19 Bir elektrokimyasal reaksiyonda difüzyonun madde konsantrasyonuna etkisi.

1.3.2. Elektrokimyasal analiz yöntemleri

Elektrokimyanın genel olarak konusu, elektrik enerjisi üreten veya harcayan redoks (indirgenme-yükseltgenme) reaksiyonlarıdır. Elektrokimyasal ölçüm tekniklerinde, elektrot-çözelti sistemine bir elektriksel etkinin uygulanması sonucu sistemin bu etkiye verdiği cevap ölçülür. Genelde akım olarak ortaya çıkan bu cevap, sistemin özellikleri hakkında fikir verir. Neredeyse bütün elektrokimyasal tekniklerde potansiyel, akım ve zaman parametreleri bulunur. Elektrokimyasal tekniğin adlandırılırken bu parametrelere yer verilir. Örneğin, voltametri potansiyel-akım, kronoamperometri zaman-akım, kronokulometri zaman-yük gibi adlandırmalarda ölçülen parametrelerden teknik hakkında bilgi edinilebilir.

Elektrokimyasal teknikler çoğunlukla net akımın sıfır olduğu denge durumundaki statik metotlar ve denge durumundan sapan, net akımın gözlemlendiği dinamik metotlar olmak üzere ikiye ayrılır. Tekniklerin büyük bir kısmında akım değerinin takibi yapılır ve bunlar çoğunlukla potansiyel kontrollü veya akım kontrollüdür.

Elektrokimyasal hücrelerde elektrotların tek başına iken sahip oldukları potansiyellerinin mutlak değerce ölçülmesi mümkün değildir. Voltmetreden okunan potansiyel, sistemin toplam potansiyelini verir. Bunun için herhangi bir referans elektrot seçilerek tüm elementlerin elektrot potansiyelleri, anot olarak seçilen bu referans elektrota karşı ifade edilir. Ancak bu elektrotlar arasındaki potansiyel farkın yanında elektrotlar üzerindeki aşırı gerilim (polarizasyon), temas halinde iki elektrolit söz konusu ise sıvı-sıvı temas potansiyeli ve difüzyon potansiyeli gibi diğer potansiyelleri de içerir. Bu diğer potansiyeller, uygulanan yöntemlerde ölçüm dışında tutulmalıdır ve ekarte edilmez iseler ölçümlerin kesinliğini oldukça etkilenir. Elektrot potansiyellerini etkileyen pek çok etmen söz konusudur; sıcaklık, basınç, analizi yapılacak maddenin derişimi (aktivitesi) gibi parametreler sayılabilir. Ölçümler yapılırken bunlara dikkat edilmesi gerekmektedir. Ayrıca türlerin kimyasal ya da fiziksel (adsorbsiyon) başka reaksiyonlar verip vermediği de oldukça önemlidir.

1.3.2.1. Voltametri

Voltametri, Volt–am(pero)–metri kelimesinden doğan, elektrokimyasal bir hücreye uygulanan potansiyelin sonucunda kimyasal değişim nedeniyle hücreden geçen akımın ölçüldüğü tekniklerin genel adıdır. Tipik bir voltametrik uyarma sinyali, hücreye uygulanan doğru akım potansiyelinin zamanın bir fonksiyonu olarak lineer olarak arttığı bir taramadır. Bu uyarma sinyalinin sonucunda karakteristik bir akım cevabı oluşturur. Elde edilen akım–potansiyel eğrisine *voltamogram* adı verilmektedir [85].

Voltametrik hücre bileşenleri

Elektrokimyasal Hücreler

Elektrokimyasal ölçümlerin gerçekleştiği hücreler iki elektrotlu ve üç elektrotlu olarak sınıflandırılabilir. İki elektrotlu hücrelerde bir çalışma elektrodu ile referans elektrot bulunur. Referans elektrotun ideal polarize olmayan özellik göstermesi istenir ve potansiyeli, çözeltiden akım geçişiyle değişmez. Ancak ideal referans elektrot

kullanılmasına rağmen bazı durumlarda çalışma elektrodunun potansiyeli çözelti direncinden dolayı değişmektedir. Bu engeli önlemek için direnci düşük çözeltinin kullanılmaması ve çalışma ile referans elektrotların birbirine çok yakın yerleştirilmesi gereklidir. Bu problemlerin ortadan kaldırılması için üç elektrotlu hücreler tasarlanmıştır. Üç elektrotlu sistemde çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrot bulunur. Bir diğer önemli avantajı da akım referans elektrot üzerinden geçmez. Ek bir devreyle potansiyel, çalışma elektrodu ile referans elektrot arasında kontrol edilir; fakat hücreden geçen akım, çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında ölçülür (Şekil 1.20).



Şekil 1.20 İki veya üç elektrot sistemine uygun voltametrik hücre.

Destek Elektrolit

Göçten (migrasyon) kaynaklanan akım voltametride istenmez ve elde edilen sonuçların açıklanmasını güçleştirir, bu nedenle ihmal edilecek ölçüde küçültülmek için çalışılır. Bunun için elektroliz çözeltisi içine *destek elektrolit* adı verilen elektrot reaksiyonlarına girmeyen elektrolitten aşırı miktarda eklenir. Artık elektroaktif madde elektrot yüzeyine yalnızca difüzyonla taşınmasını sağlanmış olur. Destek elektroliti çoğu kez, yükseltgenme veya indirgenmesi güç olan alkali metal tuzları gibi anyonu ve katyonu kararlı iyonik bileşikler kullanılır. Çözeltide bulunan bütün iyonlar elektriği taşıdıkları için, destek elektrolitine oranla indirgenen veya yükseltgenen iyonun katkısı ihmal edilir ve reaksiyon veren iyonun göçü ihmal edilmiş olur.

Çalışma Elektrodu (Working) veya İndikatör Elektrot

Potansiyeli ölçüm esnasında doğrusal olarak değişen elektrotlardır. Genel olarak, kullanılan çalışma elektrotlarının polarizasyonu arttırılmak için yüzey alanları küçük tutulur. Voltametride bir çalışma elektrodunun aşağıdaki özelliklere sahip olması istenir.

- İletkenliği yüksek olmalı,
- çalışılan potansiyel aralığında herhangi bir reaksiyon vermemeli (inert),
- katodik yönde taramalar için negatif potansiyel penceresi geniş olmalı,
- istenilen şekle kolaylıkla alabilmeli ve kolay işlenebilir olmalıdır.

Mikroelektrot veya çalışma elektrodlarına örnek olarak civa, platin, altın, camsı karbon vb. gösterilebilir. Amaç doğrultusunda farklı şekilde çalışma elektrotları kullanılır.

Referans Elektrot

Elektrot potansiyeli net olarak bilinen bir yarı hücredir. *Referans elektrodun* potansiyeli oldukça değişmeyip, pil hücresindeki diğer elektrotlara kıyasla bir karşılaştırma görevi görür. Bu elektrodun iç direnci çok yüksek olduğundan hiç akım geçmez. Yani tüm akım yardımcı (karşıt) elektrottan çalışma elektroduna doğru akar. Potansiyometrik ölçümlerde her zaman anot olarak işlem görür (Ag/AgCl Elektrot, Hg/Hg₂Cl₂ (Kalomel) Elektrot, Standart (Normal) Hidrojen Elektrot (SHE=NHE)).

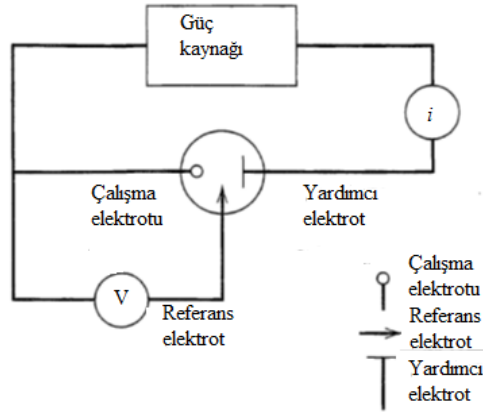
İdeal bir referans elektrot;

- Tersinir karakterli ve Nernst eşitliğine uymalıdır,
- Potansiyeli sistem üzerindeki tüm değişimlere karşı minimum etkilenir olmalı ve zamanla değişmemeli,
- Üzerinden çok az miktarda akım geçmesine rağmen potansiyelinde değişme olmamalı, ideal polarize olmayan özellik göstermelidir,
- Potansiyeli, deney şartlarının (sıcaklık, basınç vb.) değişimlerinden fazla etkilenmemelidir.

Yardımcı (Auxiliary) Elektrot

Üçüncü elektrot ise elektriğin kaynaktan gelerek çözelti içinden çalışma elektroduna aktarılmasını sağlayan *yardımcı (karşıt) elektrottur*. Yardımcı elektrodun çalışma elektrodundaki reaksiyona etkisi olmaz, elektronlar için kaynak havuz oluşturur ve böylece pilden akımın geçmesini sağlar. Genellikle potansiyeli ölçülmez ve soy metallerden seçilir Pt gibi. Çalışma elektroduna göre oldukça büyük yüzey alanına sahiptir.

Dengedeki bir elektrokimyasal hücreye dışarıdan denge potansiyelinden daha farklı bir değerde potansiyel uygulanırsa, sistemin dengesi bozulur, sistem yeniden dengeye dönmeye çalışır ve bu sırada akım geçişin gerçekleştiği bir elektrot tepkimesi olur. Voltametrik hücrede yer alan ve yüzey alanı çok küçük olan bir mikro çalışma elektrodu ile büyük yüzey alanına sahip bir karşılaştırma elektrodu arasına uygulanan ve değeri zamanla değiştirilen potansiyele karşı, çalışma elektrodu ile yardımcı elektrot (iki elektrotlu hücrelerde ise çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu) arasındaki akım ölçülür (Şekil 1.21).



Şekil 1.21 Üç elektrotlu sistemin çalışma prensibi.

Voltametrde, herhangi bir maddenin elektrokimyasal davranışını tayin etmek için elektroda uygulanabilecek potansiyel aralığının sınırları, kullanılan çalışma elektrodu, çözücü ve elektrolitin türleri gibi bazı değişkenlere bağlıdır. Elektrokimyasal bir hücrede kullanılan elektrolit çok basit bir sulu çözücü, tuz karışımlarının çözeltisi, bir pasta veya bir katı hatta bir gaz dahi olabilir. Genel olarak bir elektrolit birkaç farklı bileşen içerir ve bu bileşenlerin her biri hücrede yapılan ölçümü etkiler. Bu bileşenler; çözücü, destek elektrolit, tampon ve diğer maddelerdir. Ancak önemli olan çözücünün varlığıdır. Çözücülerde aranan en önemli özellik yüksek dielektrik sabitine sahip olmalarıdır. En çok kullanılan çözücüler ve dielektrik sabitleri; su, 80; DMF, 36.7; DMSO, 46.7 ve ACN, 37.5 dir. Polaritesi daha düşük çözücülerin voltametrik çalışmalarda kullanılması durumunda yeterince iletkenliği sağlamak için ortama destek elektrolit ilave edilir. Çeşitli tuzlar, asitler ve bazlar sulu ortamda destek elektrolit olarak kullanılabilir.

Elektroanalitik ölçümler için genellikle sulu ortam tercih edilir. Bu nedenle su en önemli elektrokimyasal çözücülerden biridir. Çok yüksek saflıkta elde edilebilmesi, ucuzluğu, toksik olmaması, başka çözücülere kıyasla çok fazla sayıda ve türde maddeyi çözebilmesi suyun başlıca avantajlarıdır. Dezavantajı ise özellikle büyük moleküllü organik bileşikler yeterince çözmemesi ve protik bir çözücü olmasıdır. İlk dezavantaj, diferansiyel puls voltametri gibi daha hassas teknikler kullanıldığında kısmen de olsa giderilmektedir. Protik çözücü olması, yani hidrojen iyonları bulundurması nedeniyle protonun yer aldığı elektrokimyasal reaksiyonlarda elektrolitin tamponlanması gerekmektedir. Bazen su yerine karışık çözücülerde kullanılır. Karışık çözücüler kullanılarak çözücünün çözücülüğü artırılabilir. Karışık çözücülerle çalışırken birkaç önemli duruma dikkat etmek gerekir. Bunlardan birincisi referans elektrot seçimidir. En iyi seçim sulu doygun kalomel elektrottur. Bu elektrodun karışık çözücülerde kullanılması dikkate değer büyüklükte bir sıvı temas potansiyelinin ortaya çıkmasına sebep olmakla birlikte susuz referans elektrotların kullanımına göre tercih edilir. İkinci husus, bir protik çözücü olarak suyun kullanılması nedeniyle çözelti pH'sının kontrol edilmesinin gerektiği durumlarda ortaya çıkar. Ancak, böyle bir ortamdaki pH skalası tamamen sulu ortamdaki pH skalasından farklı olacağından sulu ve karışık çözücülerde ölçülen pH değerlerinin karşılaştırılmaması gerekir.

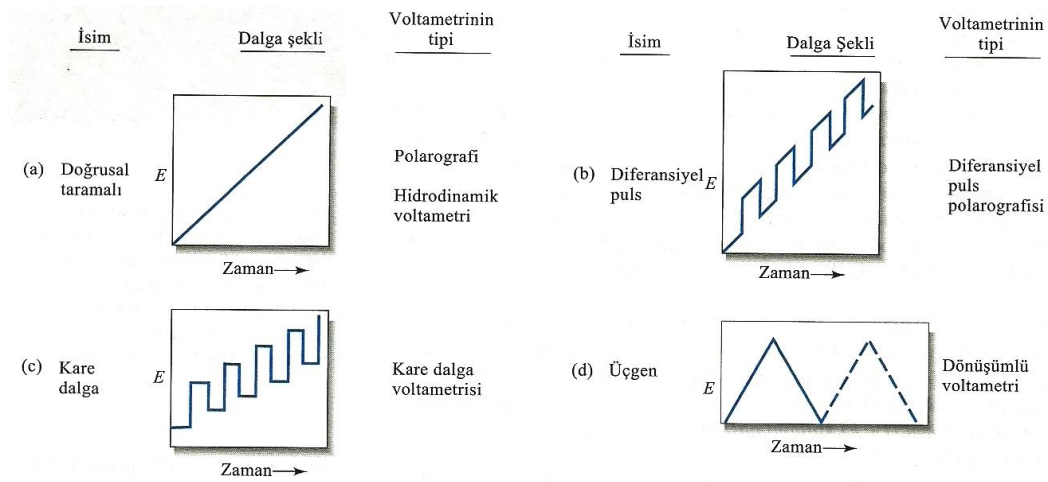
Su içermeyen protik çözücüler olarak ise alkol, organik ve inorganik asitler kullanılır. Bunların çözücülük açısından sulu veya karışık çözücülere göre avantaj getirmediği halde kullanılmalarının nedeni; bu çözücülerdeki reaksiyon mekanizmalarının sudakinden daha farklı ve istenilen türde olmasıdır. Susuz çözücülerin çoğu aprotiktir. Erimiş tuzlar ve ACN bu gruba girer. Susuz çözücülerin seçimindeki neden, bazı elektrokimyasal türlerin sadece bu tür çözücülerde çözünebilmesidir. Ancak, bunların saflaştırılması, suyun saflaştırılmasına göre daha zordur.

Ayrıca normal şartlarda havayla dengede olan bir çözeltideki çözünmüş olarak bulunan oksijen moleküllü konsantrasyonu 2×10^{-4} M dir. Bu konsantrasyondaki oksijen oldukça elektroaktiftir ve belirgin bir pik verir. Oksijenin ortamdan uzaklaştırılması için genellikle azot veya argon gibi inert bir gaz, uzun bir süre hücreden geçirilmelidir.

Genel voltametrik ölçümler için kullanılan elektrokimyasal hücreler, 5–50 mL çözelti ile çalışabilecek şekilde yapılmıştır. Teflondan yapılmış kapağa elektrotlar takılır. Bir ince boru yardımıyla çözeltiden N_2 gazı geçirilir. Hücre yüzeyde adsorpsiyon yapmayan camdan imal edilmiştir. Sıcaklık kontrolünün gerektirdiği ölçümler için ceketli denilen suyun dolaşmasına izin veren özel tip hücreler kullanılmaktadır.

Voltametrik Teknikler

Voltametrizde; elektroda, değişen potansiyel uyarma sinyali uygulanır ve sinyale karşı akım cevapları alınır [86] (Şekil 1.22).



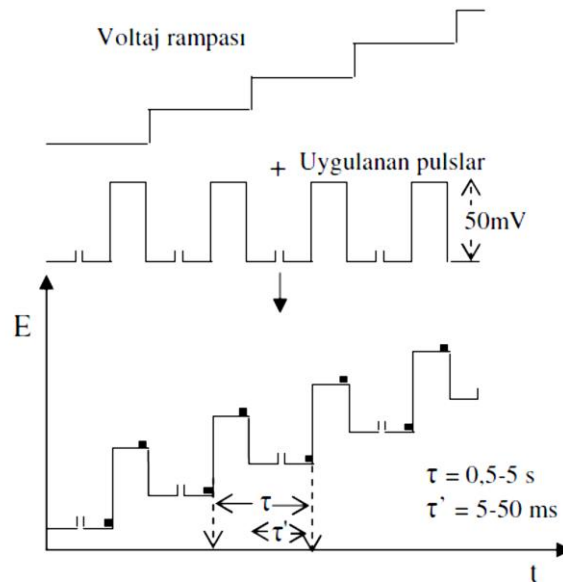
Şekil 1.22 Voltametrik yöntemlerde en yaygın kullanılan uyarı sinyalleri.

Diferansiyel puls voltametrisi (DPV)

Bu metot doğrusal olarak artan bir DC voltajına sabit genlikli pulsalar bindirilmesiyle oluşturulur. Akım puls uygulamasından az önce ve iki akım arasındaki fark potansiyele karşı geçirildiğinde elde edilen voltamogram doğru akım voltametrisindeki aksine pik şeklinde oluşur. Bunun sebebi yarı dalga potansiyeli civarında akım farkının daha büyük olmasıdır. Şekil 1.22 (b)'de elektroda uygulanan potansiyelin zamanla değişimi gösterilmiştir. İki akım değerinin ölçüldüğü potansiyeller arasındaki 10-100 mV'lık puls farkı kapasitif akımda çok az artışa neden olurken, potansiyeldeki bu değişim faradaik akımın artışına neden olur (Şekil 1.23). DPV bu nedenle daha duyarlı bir tekniktir. Diferansiyel puls tekniğinin avantajı, akımın ölçüldüğü noktalarda kapasitif akımın çok düşük düzeyde olmasıdır. Bu nedenle sinyal/gürültü oranı iyileştirilmiş olup, 10^{-7} – 10^{-8} M derişimlerin tayinine izin vermektedir [85-87].

Kare dalga voltametrisi (SWV)

Kare dalga voltametrisi geniş genlikli bir diferansiyel ölçüm tekniğidir. Basamakların üst üste gelerek simetrik bir kare dalganın birleştirilmesiyle oluşan bir dalga şeklindedir. Her bir kare dalga dönüşümü için ileri yöndeki pulsun sonunda ve ters yöndeki pulsun sonunda olmak üzere akım iki kez ölçülür [85-87]. Voltamogram oldukça hassas bir duyarlılık ve etkin bir ayırmayla sonuçlanır. Tayin sınırı yaklaşık 10^{-8} M'dır. Tekniğin hızı, pek çok klinik uygulamalarında istenildiği gibi analizlenen örnek sayısını artırmasına izin verir.

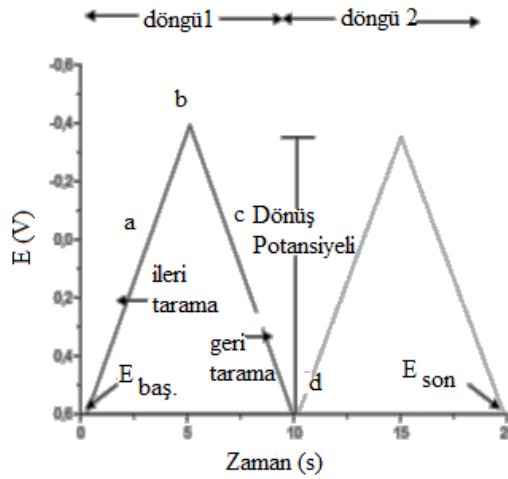


Şekil 1.23 Diferansiyel puls polarografisinde potansiyelin zamanla değişimi.

Dönüşümlü Voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri redoks sistemlerin mekanizmasının incelenmesi yanında indirgenme ve yükseltgenme olaylarının geniş bir potansiyel aralığında, hızlı ve çok yönlü incelenmesine olanak veren elektroanalitik bir tekniktir. Bu yöntemle elde edilen akım-voltaj eğrileri dönüşümlü voltamogram olarak adlandırılır. Bu teknikte redoks sisteminin araştırılacağı elektrot potansiyeli hızlı bir şekilde taranarak akımın potansiyelle değişimini gösteren voltamogramlar elde edilir. Dönüşümlü voltamogramlarda elektroaktif türlerin; pik potansiyelleri, pik akımları ve bunların tarama hızıyla değişimleri ilaveten konsantrasyon etkisi ve çözücü sistemiyle bu parametrelerin değişimlerinden redoks çiftlerinin karakterleri belirlenir.

Dönüşümlü voltametri, durgun bir çözelti içine batırılmış bir elektrotun potansiyelini, döngüsel olarak değiştirmek suretiyle bu elektrottan geçen akımın ölçülmesi esasına dayanır [85-87]. Dönüşümlü voltametrde yenilenebilir bir uyarı sinyaliyle çalışma elektrotunun potansiyelinin belirlenmiş iki potansiyel aralığında ileri ve geri yönde belirlenmiş hızlarda değişmesi sağlanır. Bir dönüşümlü voltamogram elde etmek için elektrot-çözelti ara yüzeyine uygulanan uyarı sinyalinin zamanla değişimi **Şekil 1.24'** de verilmiştir.



Şekil 1.24 Dönüşümlü Voltametrde Uygulanan Tipik Bir Potansiyel Uyarı Sinyali.

Şekil 1.24' de;

a; negatif potansiyel taraması; +0.6 dan -0.4 V'a kadar.

b; tarama yönünün değiştiği potansiyel; -0.4 V

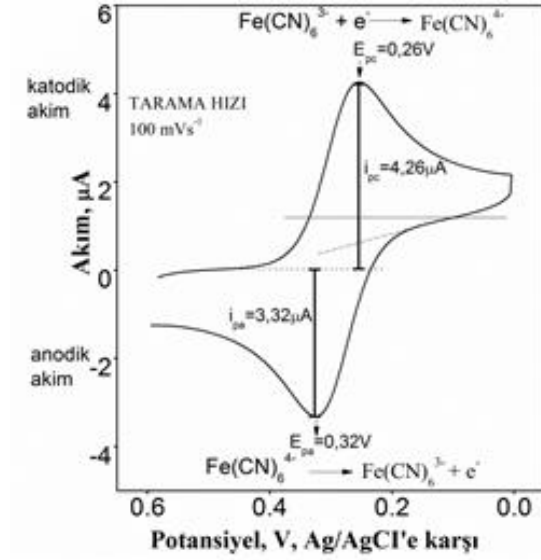
c; pozitif potansiyel taraması; -0.4 dan +0.6 V'a kadar.

d; ise birinci döngü sonunu ifade etmektedir.

Genellikle tarama birinci döngü sonunda (d) bitmesine rağmen, dönüşümlü voltametri teriminden de anlaşıldığı gibi istenildiği kadar döngü devam ettirilebilir. Potansiyelin pozitif yönde arttığı tarama pozitif tarama, negatif yönde arttığı tarama ise negatif tarama olarak adlandırılır. Birinci döngü için geçen zaman 10 saniye olduğu için tarama hızı $2V/10s$ veya $0.2 V.s^{-1}$ dir. Herhangi bir deneyde tarama hızı ve taranacak potansiyel aralığı genellikle ilgilenilen redoks çiftinin özelliğine göre belirlenir. Dönüşümlü voltametrde elde edilen akım-voltaj eğrisi dönüşümlü bir voltamogram olup en önemli parametreleri, **Şekil 1.25'** de örneği verilen voltamogram üzerinde gösterilmiştir.

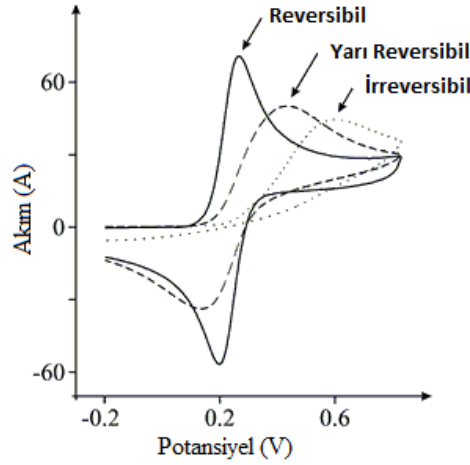
Ag/Ag⁺ referans elektrodu kullanılarak CV tekniği ile ferrosen maddesinin 100 mV/s tarama hızındaki anot potansiyeli (E_{pa}) ile katot potansiyeli (E_{pk}) arasındaki fark ölçülmüştür. Pik akımları ise artık akımların ekstrapolasyonundan faydalanılarak tespit edilmiştir. Bu parametreler:

- anodik ve katodik pik akımları (I_{pa} ve I_{pk} sırasıyla)
- anodik ve katodik pik potansiyelleri (E_{pk} ve E_{pa} sırasıyla)



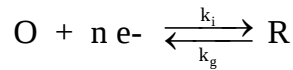
Şekil 1.25 Dönüşümlü voltametrde akım potansiyel eğrisi.

Bu potansiyel taraması sırasında redoks çiftinin, elektrokimyasal reversibilliğinden söz ederken indirgenmiş ve yükseltgenmiş her iki türünde çalışma elektrotuyla hızlı bir elektron transferi gerçekleştiriyor olması gerekir. Elektrokimyasal tersinir özellikli bu türler karşılıklı pikler verirken, bu yeteneğe sahip olmayan türlerin dönüş piklerinin şiddeti azalmakta (yarı reversibil) ve irreversibil sistemlerde ise tamamen kaybolmaktadır (Şekil 1.26).

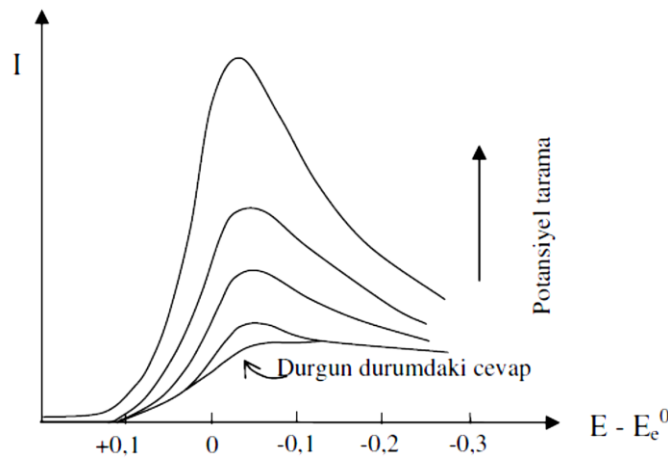


Şekil 1.26 Dönüşümlü voltametrde elde edilen reversibil, yarı reversibil ve irreversibil voltamogramlar.

Bu durumda elektrot yüzeyinde gerçekleşen olay kararlı hal davranışı gösterir. Potansiyel tarama hızının artması ile I-E grafiği pik şeklinde olup ve tarama hızı arttıkça da pik yüksekliği artış gösterir (**Şekil 1.27**). Elektrotta gerçekleşen reaksiyonunun reversibilliğini tarama hızının değişimi ile yakından ilişkilidir. Herhangi bir faradaik akım geçmeden önce çözeltide yalnız oksidant türün varlığını düşünürsek, tarama hızı çok yavaş ise akım potansiyelden bağımsız olur ve belli bir potansiyelden sonra sınır akım değerine ulaşılır. Ayrıca reversibile yakın sistemlerde tarama hızının artışı anot potansiyeli (E_{pa}) ile katot potansiyeli (E_{pk}) değerlerinde kaymalara sebep olur.



1.1



Şekil 1.27 Doğrusal tarama voltametrisi ve dönüşümlü voltametrde akımın tarama hızı ile değişmesi.

Reversibil ve irreversibil elektrokimyasal davranışlar

Bir sistemin kimyasal reversibilliği yanında sahip olduğu elektrokimyasal reversibilliği, bu malzemeler ile yürütülmesi amaçlanan teknolojik uygulama alanlarının seçiminde önemli görülmektedir. Dönüşümlü voltametriye pik akımı (I_p) için sınır durumları ve tarama hızı parametreleri göz önüne alınması ile Fick'in ikinci kanundan aşağıdaki eşitlik türetilir ($D_o = D_R = D$ kabul edilmiştir):

$$I_p = -0.4463 \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} C_o^\infty D^{1/2} \nu^{1/2} \quad 1.2$$

Bu matematiksel gösterim, reversibil sistemler için Randles-Sevcik eşitliği olarak bilinir ve 25°C için aşağıdaki gibi yazılır:

$$I_p = -(2.69 \times 10^5) n^{3/2} C_o D^{1/2} \nu^{1/2} \quad 1.3$$

İrreversibil sistemler için Fick'in ikinci kanunundan türetilmiş olan Randles-Sevcik eşitliği ise aşağıdaki eşitlik ile bulunur:

$$I_p = -(2.99 \times 10^5) n(\alpha_c n_a)^{1/2} C_o^\infty D_o^{1/2} \nu^{1/2} \quad 1.4$$

Bu eşitliklerde; I_p akım yoğunluğu ($A.cm^{-2}$), α elektron transfer katsayısı, n aktarılan toplam elektron sayısı, D difüzyon katsayısı ($cm^2.s^{-1}$), C_o elektroaktif maddenin bulk konsantrasyonu ve ν tarama hızı ($V.s^{-1}$), n_a hız belirleyen basamakta aktarılan elektron sayısı ve α_c elektron aktarım katsayısıdır [85-87].

Randles-Sevcik eşitliğinden anlaşıldığı üzere reversibil sistemlerde, pik akımı elektrot yüzeyine taşınan elektroaktif maddenin derişimi ve tarama hızının kareköküyle doğru orantılı olarak değişir. Buna ilaveten bir elektrot sisteminin, dönüşümlü voltametri ile elde edilen voltamogramların incelenmesi ile elektrokimyasal reversibilliği için sahip olması gereken özellikleri şunlardır [63, 85-87];

$$\triangleright \Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = 0.0592/n \quad 1.5$$

anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki ölçülen fark, ΔE_p 0.0592/n V değeri, genellikle ferro/ferri redoks çiftinin CV tekniği ile bulunan voltamogramından elde edilen sonuç olup bu değere sahip sistemlerin elektrokimyasal olarak reversibil davranış gösterdiği varsayılmaktadır (Şekil 1.25).

- ΔE_p reversibil bir sistem için tarama hızından bağımsızdır.

Bu durum tarama potansiyeli ve döngü sayısından çok az etkilenebilir. Bu sebeple bu değer deneysel çalışmalarda 90 mV'a kadar kabul edilebilir sınırlar içerisinde. Bu reversibil redoks çiftinin yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$), redoks formal indirgenme veya yükseltgenme potansiyelinin aritmetik ortalamasıdır ve eşitlikteki gibi bulunur. Tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) artışına karşılık katodik ve anodik pik akımları (I_{pk} ve I_{pa}) doğru orantılı olarak artar. I_{pk} veya I_{pa} 'ın $v^{1/2}$ ye karşı grafiği çizildiğinde orijinden geçen bir doğru elde edilir. Bu ilişki kimyasal reaksiyonların beraber yürümediği reversibil bir sistem için geçerli olur. Bir sistemin reversibil karakterini tanımlarken yukarıdaki kriterlerin tamamının sağlanması gerekir aksi takdirde sistem reversibil değildir.

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pk}}{2} \quad 1.6$$

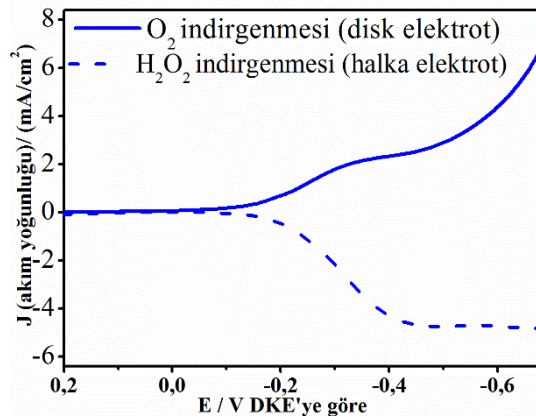
$$\frac{I_{pa}}{I_{pk}} = 1 \quad 1.7$$

- İrreversibil bir elektron transfer reaksiyonunun katodik pik potansiyeli, tarama hızı arttıkça negatif bölgeye kayar ve bu kaymanın miktarı her 10 birimlik v artışına karşı 25°C'de $30/\alpha n \alpha'$ mV dur.
- Tersinir sistemlerde tüm potansiyel aralığında elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından büyük ve Nernst eşitliği elektrot yüzeyinde geçerli olur. Tersinmez sistemlerde ise elektron aktarım hızı istenildiği ölçüde büyük olmadığı için Nernst eşitliği geçerli değildir. Bu durumda voltamogramın şekli tersinir durumdan farklıdır.

1.3.2.2. Dinamik elektrot voltametrisi

Hidrodinamik çalışma elektrodu olarak dönen disk (DDE) ve halka-disk (DHDE) elektrotların kullanıldığı üç elektrotlu voltametrik bir diğer tekniktir. Soy metal veya camsı karbon malzemeden üretilen dönen disk elektrotların döndürülmesi sonucu, elektroaktif türün elektrot yüzeyine taşınımı konvektif difüzyonla sağlanmakta ve bu akış hızı elektrodun dönme hızı ile ayarlanmaktadır. Halka-disk elektrotlar ise ortadaki diskten (genelde karbon malzeme) elektriksel olarak yalıtılmış halka şeklinde ikinci bir elektrot içerirler. Bu ikili elektrot sistemin çalışması, birbirinden bağımsız ve iki

elektrota farklı potansiyel-akım uygulayan iki ayrı potansiyostatın kullanıldığı sistemler olarak düşünülmelidir. Bir potansiyostat sistemi ile disk elektrotta doğrusal taramalı voltametri uygulanırken, başka bir potansiyostat sistemi bir değerde sabit potansiyel altında tutulmaktadır. Bu değer, halka üzerinde oluşan türlerin indirgenebileceği veya yükseltgenebileceği bir potansiyel değeridir [88, 89]. Oksijen indirgenme reaksiyonu (ORR) için DHDE voltametri tekniği kullanılmasıyla kaydedilmiş bir polarizasyon eğrisi **Şekil 1.28**'de gösterilmiştir. Dinamik elektrot voltametri tekniği ile gerçekleştirilen modifiye elektrod çalışmaları, enerji alanında yakıt pillerinde kullanılan elektrokatalizörlerin temel özelliklerinin aydınlatılmasında kullanılan üstün bir yöntemdir. Bu yöntemde katot elektrotun katalizlenmesi sırasında gerçekleşen oksijen indirgenme reaksiyonu (OİR) sonucu yan ürün olarak hidrojen peroksit (H_2O_2) oluşabilmekte ve katoda zarar verebilmektedir.



Şekil 1.28 DHDE voltametri tekniğiyle OİR için kaydedilmiş bir polarizasyon eğrisi.

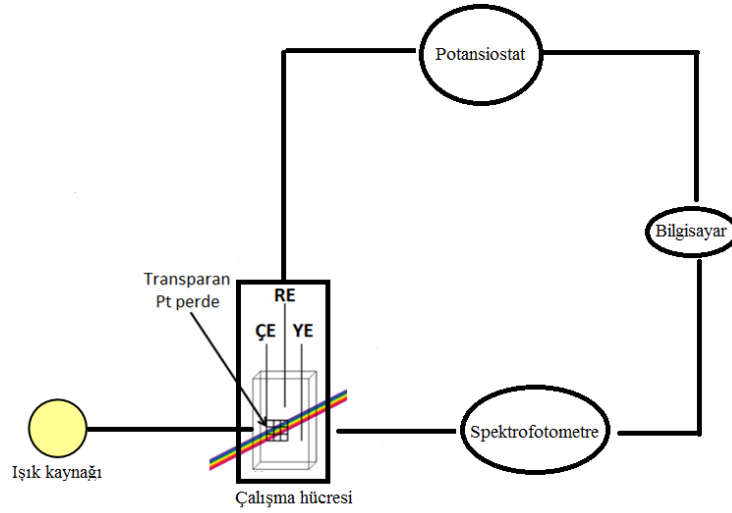
Bu arzu edilmeyen hidrojen peroksit oluşturma eğiliminin tayini DHDE voltametri yöntemiyle yapılabilmektedir. Bunun belirlenmesi için; disk elektrot yüzeyi elektrokatalizörün ince filmi ile kaplanır ve OİR'nin gerçekleşeceği potansiyel bir değerde halka elektrod sabit tutulmaktadır. Böylece oluşan hidrojen peroksit yüzdesi aşağıdaki eşitliklerle belirlenebilir [89].

$$n_t = 4I_D / [I_D + (\frac{I_R}{N})] \quad 1.8$$

$$\%H_2O_2 = 100(4-n_t) / 2 \quad 1.8$$

1.3.2.3. Spektroelektrokimya

Elektrokimyasal ve spektroskopik tekniklerin eş zamanlı (*in-situ*) olarak, bir arada ve aynı anda gerçekleştirilmesi yöntemi spektroelektrokimya olarak adlandırılır. Spektroelektrokimyasal yöntemler ile bileşiklerin elektrokimyasal değişikliklerinin görüldüğü esnada bu durumun optik özelliklerine etkisi incelenir. Çalışma prensibi olarak; voltametrik davranışları incelenen örnek üzerinde potansiyel kontrollü elektroliz edilir. Bu süreçte, çözelti içinde indirgenme veya yükseltgenme ürünleri ve/veya ara ürünler oluşur [87]. Bunların oluştuğu anda görüntülenen spektroskopik değişimler sonucu elektrokimyasal veya spektroskopik yöntemlerin tek başına açıklamakta zorlandığı voltametrik bilgilerin çok daha iyi yorumlanabilmesi sağlanır.



Şekil 1.29 Spektroelektrokimya çalışma düzeneği.

Spektroelektrokimyasal ölçümler için üçlü elektrot sisteminin kullanıldığı kuvars bir çalışma hücresi kullanılır. Genellikle çalışma elektrotu olarak transparan platin tercih edilmektedir. Platin perde elektrot üzerinde potansiyel uygulanmaya başlandığı andan itibaren redoks olayları başlamış olur ve polarize ışıkların bu elektrokimyasal olaylardan kaynaklanan kırılma ve yansımaları sonucunda spektrum değişiklikleri bilgisayar destekli bir sistemde kaydedilir (Şekil 1.29).

2. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu tez kapsamında mononükleer ve dinükleer tipte Pc bileşikleri incelenmiştir. İlk aşamada, çözelti ortamında tüm bileşiklerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özelliklerinin aydınlatılması çalışmaları gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada Pc'ler ince film şeklinde elektrot üzerine kaplanarak elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Son aşamada mononükleer tip ftalosiyanin bileşiklerinin yakıt pili uygulamalarında elektrokatalizör olarak kullanılabilirliğinin belirlenebilmesi amacıyla oksijen indirgenmesindeki elektrokatalitik aktiviteleri araştırılmıştır.

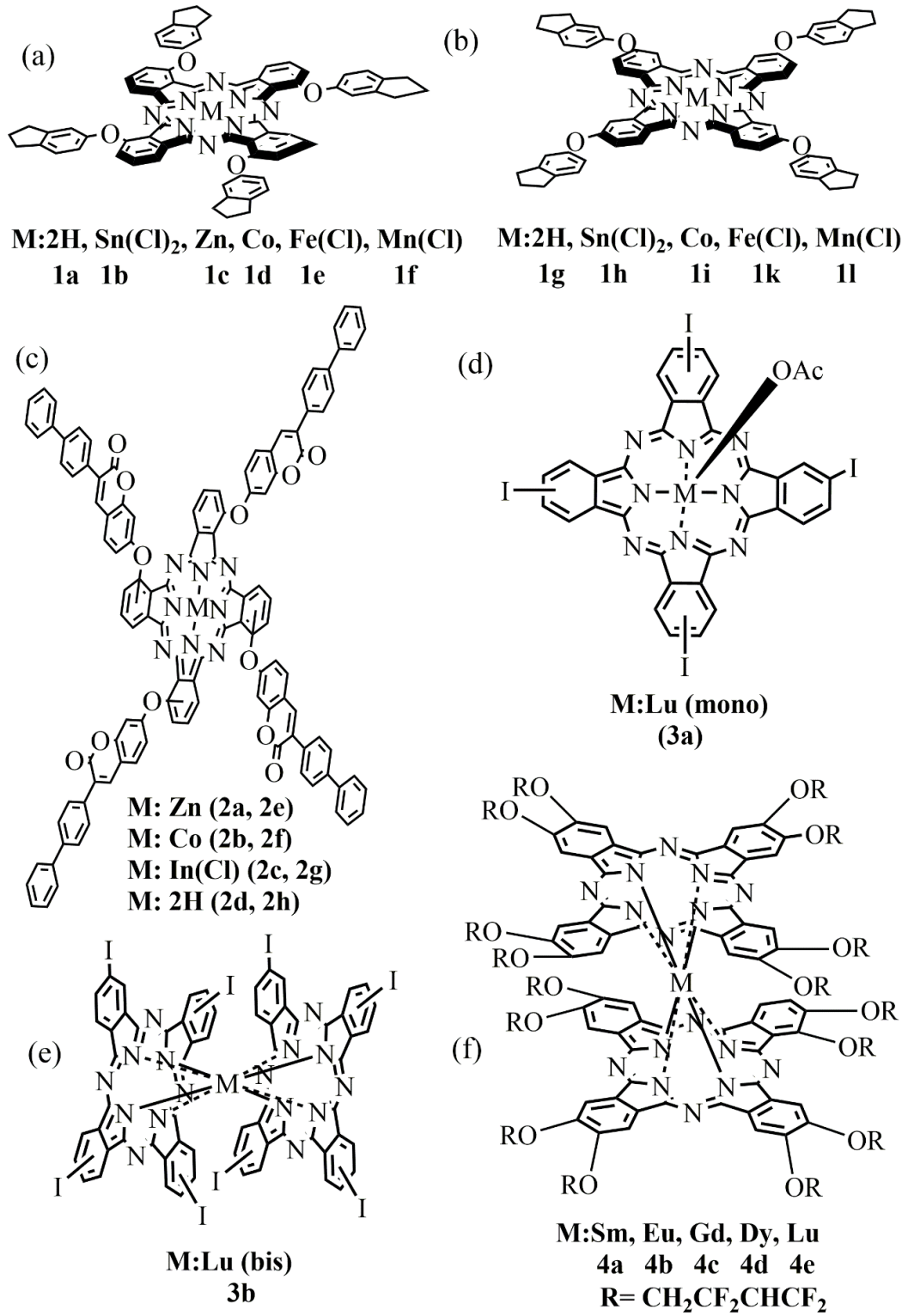
2.1. Materyal

2.1.1. Kimyasal maddeler ve reaktifler

Bu tez çalışmasına konu olan ftalosiyanin bileşiklerinin molekül yapısı **Şekil 2.1**'de verilmiştir. Çalışmamızda, farklı araştırmacılar tarafından sentezlenmiş olan dört ayrı grup ftalosiyanin bileşikleri kullanılmıştır:

- (a) 2,3-dihidro-1H-inden-5-iloksi mono-alfa süstitüe kobalt, mangan, demir, kalay, metalsiz ve çinko [H_2Pc (**1a**), $Sn(Cl)_2Pc$ (**1b**), $ZnPc$ (**1c**), $CoPc$ (**1d**), $FePc$ (**1e**), $Mn(Cl)Pc$ (**1f**)] (**Şekil 2.1 (a)**) [6] ve 2,3-dihidro-1H-inden-5-iloksi mononükleer beta süstitüe kobalt, mangan, demir, kalay ve metalsiz [H_2Pc (**1g**), $Sn(Cl)_2Pc$ (**1h**), $CoPc$ (**1i**), $FePc$ (**1k**), $Mn(Cl)Pc$ (**1l**)] ftalosiyanin bileşikleri **Şekil 2.1 (b)**'de gösterilmiştir. Beta süstitüe komplekslerin sentezi ile elektrokimyasal karakterizasyonu literatürde yayınlanmıştır [5].
- (b) 7-oksifenil-3-bifenilkumarin mono-alfa ve beta süstitüe kobalt, indiyum ve metalsiz [($ZnPc$ (**2a**, **2e**), $CoPc$ (**2b**, **2f**), $In(Cl)Pc$ (**2c**, **2g**) ve H_2Pc (**2d**, **2h**)] bileşiklerinin (**Şekil 2.1 (c)**), sentezi ile elektrokimyasal karakterizasyonu literatürde yayınlanmıştır [25].
- (c) İyot fonksiyonel grupları taşıyan mononükleer lutesyum ($LuPc$ (**3a**)) ve dinükleer tip (Lu_2Pc (**3b**)) ftalosiyanin bileşiklerinin (**Şekil 2.1 (d ve e)**) sentezi ile elektrokimyasal karakterizasyonu literatürde yayınlanmıştır [13].
- (d) Okta süstitüe 2,2,3,3-tetrafluoropropoksi dinükleer Lantanit(III) ftalosiyanin bileşiklerinin [(Sm_2Pc (**4a**), Eu_2Pc (**4b**), Gd_2Pc (**4c**), Dy_2Pc (**4d**) ve Lu_2Pc (**4e**)]

(Şekil 2.1 (f)) [90], elektrokimyasal karakterizasyonu literatürde yayınlanmıştır [15].



Şekil 2.1 Bu tez çalışmasına konu olan ftalosiyanın bileşiklerinin molekül yapıları.

Tablo 2.1 Çalışmalar için kullanılan kimyasal reaktifler ve özellikleri

Kullanılan Kimyasal Madde	Saflık Derecesi	Üretici Firma
Dimetilsülfoksit (DMSO)	Analitik saflıkta çözücü	Merck
Diklorometan (DCM)	Analitik saflıkta çözücü	Merck
Kloroform (CHCl ₃)	Analitik saflıkta çözücü	Merck
Tetrabütilamonyumperklorat (TBAP)	Elektrokimyasal ölçüm saflığında taşıyıcı elektrolit	Fluka
Lityum perklorat (LiClO ₄)	Analitik Saflıkta taşıyıcı elektrolit	Merck
Nafyon (c)	%5 ağırlık/ağırlıkça (w/w) elektrot destek maddesi çözeltisi	Alfa Aeasar
Aktif karbon Vulcan XC-72 (VC)	600 m ² /g yüzey alanı ile elektrot destek maddesi	Sigma aldrich
Sülfirik asit (H ₂ SO ₄)	≥ %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
İndiyum kalay oksit (ITO) cam	20-40 ohm dirençte iletken film tabaka	Sigma aldrich
Stearik asit (SA)	Analitik saflıkta	Aldrich
Kadmiyum klorür (CdCl ₂)	Analitik saflıkta taşıyıcı elektrolit	Merck

Elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal çalışmalar için kullanılan kimyasal reaktifler ve özellikleri **Tablo 2.1**'de verilmiştir.

2.1.2. Kullanılan elektrotlar ve malzemeler

Voltametrik çalışmalar, üç farklı elektrot birbirine temas etmeden koordine edebilecek şekilde tasarlanmış olan kalp tipi elektrokimyasal hücrelerde ve üç boyunlu özel kuvars

spektroelektrokimyasal küvetlerde gerçekleştirilmiştir. Yapılacak elektrokimyasal uygulamaya göre çalışma elektrotu farklılık göstermektedir;

- ❖ platin disk elektrot, yüzey alanı 0.071 cm^2
- ❖ DDHE: etkinliği %37 olan platin halka - 5.61 mm çapında camsı karbon disk elektrot
- ❖ platin perde elektrot
- ❖ ITO: indiyum kalay oksit, yüzey alanı 1.00 cm^2

Tüm ölçümler için yardımcı elektrot olarak spiral platin tel ve referans elektrot olarak da doymuş kalomel elektrot (DKE) kullanılmıştır.

Anaerob ortamda çalışılması gereken voltametrik ölçümler için N_2 gazı atmosferi sağlanmış ve aerob şartlar için ise O_2 gazı ile ortam doyurulmuştur.

2.1.3. Kullanılan cihazlar

Elektrokimyasal, spektroelektrokimyasal ve elektrokatalitik ölçümler; M.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Gamry Referans 600 potansiyostat/galvanostat çiftli potansiyostat ve Ocean Optics HR2000+ model UV-Vis spektrofotometre cihazları ile gerçekleştirilmiştir.

Elektrokromik ölçümler için ITO cam elektrot yüzeylerin tek tabaka ya da çoklu tabaka Langmuir Blodgett (LB) ince film kaplamaları, M.Ü. Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünde bulunan Prof. Dr. Atıf Koca yönetimindeki laboratuvarında KSV/Nima 5000 cihazının kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

2.2. Yöntem

Bu tez kapsamında incelenecek bileşikler deneysel çalışma koşulları bakımından iki ana grup altında ayrılabilir. İlk grup çözelti ortamındaki davranışlar ve ikinci grup çalışmalar ise katı elektrot yüzeyi kaplanarak sergiledikleri davranışlar olarak ayrılabilir. Bu tezde uygulanan voltametrik ve spektroelektrokimyasal teknikler, bileşiklerin göstermiş oldukları elektrokromik ya da elektrokatalitik malzeme olma potansiyellerine göre seçilir. Uygulanan teknikler ara basamaklarıyla aşağıda verilmiştir.

- ❖ Voltametri

- Dönüşümlü voltametri (CV)
- Kare dalga voltametrisi (SWV)
- Puls voltametrisi
 - Diferansiyel puls voltametrisi (DPV)
 - Kare dalga voltametrisi (SWV)
- Kronoamperometri (CA)
 - İki basamaklı kronoamperometri (DSCA)
 - Çok adımlı kronoamperometri (multi step CA)
 - Tekrarlayan adımlı kronoamperometri (RCA)
- Kronokulometri (CC)
- Hidrodinamik voltametri
 - Dönen halka-disk elektrot voltametrisi (DHDE)
- Doğrusal taramalı voltametri (LSV)
- ❖ Spektroelektrokimya
 - Eş zamanlı (*in-situ*) spektrokronoamperometri (SCA)
 - Eş zamanlı (*in-situ*) elektrokolorimetri

2.2.1. Çözelti ortamında gerçekleşen elektrokimyasal ve eş zamanlı spektroelektrokimyasal ölçümler

2.2.1.1. Elektrokimyasal ölçümler

Bu teze konu olan tüm Pc (1-4) komplekslerinin (Şekil 2.1) dönüşümlü voltametri (CV) diferansiyel puls voltametrisi (DPV) ve kare dalga voltametrisi (SWV) ölçümleri için Pt disk elektrot kullanılmıştır. Bu voltametrik ölçümler, 0.1 M konsatrasyonda TBAP taşıyıcı elektrolit içeren yüksek saflıkta DMSO ve/veya DCM çözücü sistemi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan referans elektrot doymuş kalomel elektrot (DKE) ve analit çözeltiden bir duble (çift katmanlı) köprü aracılığıyla ayrılmıştır. Özellikleri incelenmek için hazırlanan analit derişimi 5×10^{-4} M'dir. Ayrıca oksijeni kovmak amacıyla 20 dakika boyunca çözeltinin içinden yüksek saflıkta azot gazı geçirilmiş ve ölçüm sırasında da inert gaz çözelti üzerinde tutularak azot atmosferi sağlanmıştır. Bu çalışma ortamında kaydedilen voltamogramlar ile söz konusu komplekslere ait pik potansiyelleri (E_p), yarı pik potansiyelleri ($E_{1/2}$), pik potansiyel ayrımları (ΔE_p), pik

akımları (I_{pk} ve I_{pa}) ve pik akımları oranı (I_{pa}/I_{pk}) gibi temel elektrokimyasal parametreler bulunmuştur.

2.2.1.2. Eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümler

Bu teknikte, kronoamperometrik (CA) ölçümler sırasında var olan ve yeni oluşan redoks olaylarının spektral değişimlerine ait *UV-Vis* spektrumları kaydedilmiştir. Elektrotların birbirleri ile temasını engelleyecek özel kuvars tipi spektroeletrokimyasal küvetlerde çalışılmıştır. Bu ölçümlerde tüm redoks proseslerinin daha net oluşabileceği, büyük yüzey alanına sahip platin perde çalışma elektrodu kullanılmıştır. Diğer kullanılan yardımcı ve referans elektrotlar değişmemiştir.

Bu kronoamperometrik ölçümler sonucunda belirlenen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının niteliği hakkında net bilgiler elde edilmesi eş zamanlı spektroeletrokimya tekniğinin kullanılması ile mümkün olmuştur. Böylece ftalosiyanın halkası üzerinde yer alan metal merkez türünün etkisi ve bu redoks davranışlarına çözücü sisteminin etkisinin aydınlatılması amaçlanmıştır.

Elektrokimyasal olarak üretilen redoks proseslerine ait ürünlerinin *UV-Vis* spektrumunun görünür bölgesinde göstermiş oldukları optik değişimleri, renk değişimlerine neden olur. Bunun için eş zamanlı elektrokolorimetrik ölçümlerle kolorimetrik analiz yapılarak, bu renklilik iki boyutlu düzlemde gösterilmiştir.

2.2.1.3. Elektrokimyasal ölçümlerde oksijenin okso dimerik tür etkisi

Pc komplekslerinin oksijen molekülü ile etkileşerek dimerik türler oluşturmaları farklı sonuçlara sebep olur. Oksijen ile etkileşen Pc komplekslerinin oluşturduğu bu μ -okso dimerik türlerinin varlığı özellikle bileşiklerin spektral özelliklerini etkilediği görülmüştür. Analit türünün oksijen ile etkileşiminin daha net anlaşılabilmesi adına 2,3-dihidro-1H-inden-5-iloksi beta sübstitüe (**1g-1l**) Pc'lerin (**Şekil 2.1 (b)**) DMSO/TBAP veya DCM/TBAP çözücü sistemi içerisinde hem elektrokimyasal hemde eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar oksijenli ve oksijensiz ortamlarla karşılaştırılmış ve önemli farklar elde edilmiştir.

2.2.2. ITO film ile gerekleŖen alıŖmalar

Teze konu olan delokalize π elektron sistemine sahip Pc komplekslerinin çözelti ortamı yanında ince film üzerinde elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi, teknolojik uygulama alanlarının baŖında gelen elektrokromik malzemeler için oldukça önemlidir. Bunun için 1.00 cm^2 yüzey alanına sahip ITO elektrotunun ince film kaplamaları; kompleks **3a** ve **3b** için spreyci ((Ŗekil 2.1 (d, e)) ve kompleksler **1g-1l** ve **4a-4e** için Langmuir Blodgett ((Ŗekil 2.1 (b, f)) teknikleri ile hazırlanmıŖtır.

2.2.2.1. ITO film elektrotunun Langmuir-Blodgett film tekniği ince filmlerinin hazırlanması

Bu teze konu olan bileŖiklerden; 2,3-dihidro-1H-inden-5-iloksi beta sübstitüe grup içeren mononükleer tip (**1g-1l**) ve okta sübstitüe 2,2,3,3-tetrafluoropropoksi dinükleer Lantanit(III) ftalosiyanın bileŖiklerinin (**4a-4e**), Langmuir Blodgett (LB) ince film kaplamaları gerekleŖtirilmiŖtir. ITO cam elektrot yüzeylerin tek tabaka ya da çoklu tabaka LB ince film kaplamalarının gerekleŖtirilmesi bilgisayar kontrollü LB film hazırlama tekneleri sayesinde olur. Öncelikle 0.1M deriŖiminde CdCl_2 tuzu içeren 18.2 Mohm-cm direne sahip sulu alıŖma ortamına, belirli oranda (1 mg Pc: 1 μL kloroform) hazırlanmıŖ olan Pc kompleksleri mikro enjeksiyon ile damlatılır. Kloroformun buharlaŖması için 15 dakika beklendikten sonra yüzey artık suda çözünmeyen Pc'lerce kaplanmıŖtır. Bu aŖamadan sonra Pc'ler yüzeyde sıkıŖtırılması için bariyerler birbirine doğru hareket ederler. Bu esnada π -A izoterm eğrisi kaydedilir. Bu grafikten sıkıŖmanın optimum olduğu yüzey gerilimi değeri elde edilir. Tekne tekrardan hazırlanarak, bu yüzey gerilimi değeri hedef olarak sisteme girilir. ITO yukarı-aŖaėı yönde hareket ettirilirken, bariyerlerin pozisyonu da deėiŖtirilir. Bariyerlerin açılıp kapanması ile su yüzeyindeki moleküllerin basınç değerleri deėiŖir. Teknede bulunan ve bu LB tek tabakaların oluŖturduėu yüzey geriliminin deėiŖimini basınç deėiŖimi olarak algılayan Wilhelmy plakası basınç sensörü ile yüzey gerilimi ölçümü gerekleŖtirilir. ITO'nun aŖaėı-yukarı 5 mm dk^{-1} hızla hareket ettirilmesiyle, istenilen sayıda tabaka içeren (multi layer) Pc filmlerin transferi gerekleŖtir. Genellikle en az 20 tek tabaka Pc bileŖiėi ITO film yüzeyine kaplanır. LB film yöntemi ile ince filmlerin kontrollü ve istenilen tabaka sayısında eldesi diğer kaplama yöntemlerine göre teknolojik uygulamalarda öne çıkarmaktadır.

2.2.2.2. ITO film elektrotunun sprej film tekniği ile ince filmlerinin hazırlanması

ITO film kaplamalarının eldesi için bir diğer yöntem olan sprej film tekniği için kloroform gibi Pc bileşiklerinin kolayca çözünüp, buharlaşabileceği çözücüler seçilir. Bu yöntemde çözünen Pc'ler, ITO cam film elektrodun iletken tarafına direk olarak N₂ gazı ile püskürtölür. Elde edilen filmler morfolojik olarak birbirinden farklı kalınlıkta olmalarına rağmen bu teknik LB film tekniğine göre daha ucuz ve kullanımı daha basit bir tekniktir. İyot fonksiyonel grupları taşıyan mononükleer lutesyum (LuPc (**3a**)) ve dinükleer tip (Lu₂Pc (**3b**)) ftalosiyanın bileşiklerinin, bu yöntemle ITO film kaplamaları gerçekleştirilmiştir.

2.2.2.3. ITO film ortamında gerçekleşen elektrokimyasal ölçümler

Çalışma elektrotu olarak ITO elektrotu, yardımcı elektrot olarak spiral platin tel ve referans elektrot olarak da doymuş kalomel elektrotların kullanımı ile katı film üzerinde çözelti ortamında yapılan ölçümler tekrarlanmıştır. Voltametrik üçlü elektrot konfigürasyonu ile karakteristik dönüşümlü voltametri (CV) ve/veya kare dalga voltametrisi (SWV) gerçekleştirilmiştir. Bu voltametrik ölçümler çözelti ortamından farklı olarak 0.1 M konsatrasyonda LiClO₄ taşıyıcı elektrolit içeren ultra saf su çözücü sistemi içerisinde gerçekleştirilmiştir.

2.2.2.4. ITO film üzerinde gerçekleşen eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümler

Sprej ve LB film kaplama yöntemi ile ITO elektrot üzerine kaplanan komplekslerin eş zamanlı (*in-situ*) spektroeletrokimyasal ve eş zamanlı (*in-situ*) spektrokronoamperometrik (SCA) ölçümleri de 0.1 M konsatrasyonda LiClO₄ taşıyıcı elektrolit içeren ultra saf su çözücü sistemi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Yukarıda anlatılan elektrokimyasal ölçümler sonucunda CV veya SWV ile belirlenen redoks potansiyellerinde eş zamanlı spektroeletrokimyasal (multi step CA) ölçümler yapılarak değişen dalga boyu değerleri (λ_{max}) tayin edilmiş ve dalga boyu–absorbans spektrumu kaydedilmiştir. Bu değerşen dalga boyları değerlerinin takibi, eş zamanlı spektrokronoamperometrik (SCA) analiz ile yapılarak elektrokromik performans parametrelerinin eldesini sağlayacak bir dizi eş zamanlı ölçüm de gerçekleştirilmiştir.

Bunun için Pc kaplı ITO çalışma elektrot sistemine iki basamaklı tekrarlayan kronoamperometrik (DSCA) yöntemi uygulanmıştır. Eş zamanlı RCA yönteminin ilk sabit potansiyel değeri olarak, sistemde herhangi bir dalga boyu değişmediği nötral bir potansiyel değerinde ITO sistemi belirli bir süre bekletilmiştir. RCA'nın ikinci potansiyel basamağı ise indirgenme (R) veya yükseltgenmenin (O) olabileceği bir potansiyel değerinde sabit tutulur. Bu döngü en az 10 kere tekrarlanmıştır.

Bu değişen $\lambda_{\max}$ değer(ler)i için geçen uygulama süresine karşı yüzde geçirgenlik değişimleri spektrumunun çizilmesiyle anodik ve katodik yönde yapılan kronokulometri (CC) destekli spektrokronoamperometrik (SCA) ölçüm ile bir elektrokromik malzemenin renklenme zamanları, optik kontrast değerleri, akım ve yüzde geçirgenlik, stabilite kaybı değerleri gibi elektrokromik parametreler belirlenir.

2.2.3. Hidrodinamik voltametri ölçümleri

Çalışmanın son aşamasında DHDE voltametri tekniği kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak dönen halka(Pt)-disk(C) elektrot yüzeyi 1 ve 2 no'lu Pc bileşikleri ile modifiye edilmiştir. Bu elektrot sisteminde, Pc bileşiğinin oksijen indirgenmesindeki elektrokatalitik aktiviteleri araştırılmıştır. Destek maddeleri olarak 1.2 mg Vulcan XC-72 (VC), 10 μ L % 5 lik Nf çözeltisi ve 200 μ L etil alkol kullanılarak hazırlanan 0.8 mg Pc katalizör karışımı ultrasonik banyoda 30 dakika homojenize olduktan sonra bir mikro pipet yardımıyla DHDE elektrot üzerine uygun miktarda yerleştirilmiştir (106 μ g/cm² ftalosiyanın bileşiği). Bu katalizör karışımı inert gaz ile muamele edilerek elektrot üzerindeki çözücünün buharlaşması sağlanmış ve pürüzsüz katalizör karışımının yüzeye yapışması sağlanmıştır.

Ftalosiyanın bileşiklerinin elektrokatalitik aktifliklerinin incelenmesi için uygun modifiye elektrotlar hazırlandıktan sonra üçlü elektrot sistemi ile doğrusal taramalı voltametrik ölçümleri (LSV) gerçekleştirilmiştir. DHDE voltametrisi tekniği için camısı karbon disk elektrot ile platin halka elektrottan oluşan bir elektrot çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Elektrolit olarak kullanılan 0.5 M sülfürik asit sulu çözeltisi oksijen gazı ile doyurulmuş ve oda sıcaklığında hızı 2500 devir/dakika dönüş yapacak şekilde LSV ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler sırasında karbon disk elektrot anodik yönde 0.005 Vs⁻¹ potansiyel tarama hızı tarama yaparken, platin halka elektrodun potansiyeli ise DKE'ye karşı 0.95 V değerinde sabit tutulmuştur. Disk ve halka

elektroda ait ölçülen akım yoğunluklarından faydalanılarak; transfer edilen toplam elektron sayısı, oluşan su ve hidrojen peroksit yüzdeleri tayin edilmiştir.

Bu ölçümlerin başlangıç aşamasında sadece destek maddesi içeren katalizör karışımı ve ticari olarak satın alınmış karbon destekli platin içeren katalizörler ile de aynı deneyler gerçekleştirilmiş, bulunan sonuçlar ışığında yukarıda tarif edilen oranlarla hazırlanan katalizör karışımları için en optimum elektrokatalitik sonuçlar elde edilmiştir.

Pt elektrotun göstermiş olduğu metanol intoleransı nedeniyle hazırlanan katalizörlerin metanollü yakıt pili şartlarına benzer ortamlarda da ölçümleri araştırılmıştır. Bunun için 2,3-dihidro-1H-inden-5-iloksi beta sübstitüe **1g-II** no'lu Pc bileşiğinin DHDE ölçümleri (**Şekil 2.1 (b)**), 1.0 M metanol içeren sülfürik asit sulu çözeltisinde tekrarlanmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. 2,3-dihidro-1h-inden-5-iloksi Mononükleer Alfa (1a-1f) Sübstitüe Bileşikler ile Yapılan Çalışmalar

2,3-dihidro-1H-inden-5-iloksi mononükleer alfa sübstitüe ftalosiyanin komplekslerinin uygun çözücü ortamlarındaki elektrokimyasal, eş zamanlı spektroeletrokimyasal ve elektrokatalitik oksijen indirgenmesi performansları; dönüşümlü voltametri (CV), kare dalga voltametrisi (SWV), kronoamperometri (CA) ile beraber uygulanan spektral değişimlerin gözlemlendiği eş zamanlı UV-Vis spektroeletrokimyasal ve elektrokolorimetri gibi tekniklerin kullanılmasıyla belirlendi. Bu teknikler kullanılarak, Pc komplekslerinin elektron transfer, elektrokromik ve elektrokatalitik oksijen indirgenme davranışları ayrıntılı bir biçimde aydınlatılmıştır [6]. Genellikle, redoks olaylarının belirlenmesinde sadece voltametri tekniği kullanılması yetersiz kalmaktadır. Dolayısıyla ftalosiyanin komplekslerinin eş zamanlı spektroeletrokimyasal, eş zamanlı elektrokolorimetrik, hidrodinamik dönen disk elektrot (DDE) ve bipotansiyostatik dönen halka-disk elektrot (DHDE) ölçümleri redoks olaylarının tayini için ilave bir destek sağlamak ve elektrokimyasal, elektrokromik ve elektrokatalitik özelliklerinin anlaşılmasında önemli bir rol oynamaktadır.

3.1.1. Çözelti ortamında 2,3-dihidro-1h-inden-5-iloksi mononükleer alfa (1a-1f) sübstitüe bileşiklerinin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal davranışlarının incelenmesi

2,3-dihidro-1H-inden-5-iloksi mononükleer alfa sübstitüe kobalt, mangan, demir, kalay, metalsiz ve çinko [H_2Pc (**1a**), $\text{Sn}(\text{Cl})_2\text{Pc}$ (**1b**), ZnPc (**1c**), (CoPc) (**1d**), FePc (**1e**) ve $\text{Mn}(\text{Cl})\text{Pc}$ (**1f**)] (Şekil 2.1 (a)) bileşiklerinin elektrokimyasal davranışlarının tespit edilmesi amacıyla, DMSO/TBAP ve DCM/TBAP içeren çözelti ortamlarında platin çalışma elektrodu kullanılarak dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametri (SWV) yöntemleri kullanıldı. Bu teknikler ile söz konusu komplekslere ait voltamogramlar kaydedilmiş, pik potansiyelleri (E_p), yarı pik potansiyelleri ($E_{1/2}$), anodik ve katodik pik akımları oranı (I_{pa}/I_{pk}) ve ilk yükseltgenme ile ilk indirgenme yarı pik potansiyelleri arasındaki farkı ($\Delta E_{1/2}$) gibi voltametrik veriler elde edilmiştir. Bu bileşiklerin elektrokimyasal karakterizasyonuna ait sonuçlar **Tablo 3.1**'de verilmiş ve

genellikle tersinir bir-elektronlu metal ve/veya Pc ligand kaynaklı redoks pikleri oluşturdıkları gözlenmiştir. Bu bileşiklerin sahip oldukları metal merkezleri, bu elektrokimyasal parametreleri değişmektedir. Bu sebeple, metalsiz ve metal ftalosiyanınların genel redoks davranışlarındaki benzerlikler incelendiğinde; SnPc (**1b**) ve ZnPc (**1c**) bileşiklerinin, metalsiz ftalosiyanın (**1a**) davranışlarına benzediği ve Mn(Cl)Pc, Fe(Cl)Pc ve CoPc bileşiklerinin ise kendi aralarında benzer redoks özellikleri gösterdikleri anlaşılmaktadır. Bu sonuçlar SnPc (**1b**), ZnPc (**1c**) ve metalsiz Pc (**1a**) bileşiklerinin; redoks aktif olmayan metal merkezi gibi davrandıklarını, tüm olayların Pc çekirdek merkezli üç ya da dört indirgenme ve bir ya da iki yükseltgenme çifti gösterdikleri bulunmuştur [40].

Pc çekirdeğinde gerçekleşen bu birinci indirgenme olayı LUMO'ya (en düşük enerjili orbital) karşılık gelmekte ve $M(II)Pc(-2) + e^- \leftrightarrow [M(II)Pc(-3)]^-$ şeklinde gösterilmektedir. Aynı şekilde Pc çekirdeğinde gerçekleşen ilk yükseltgenme olayı ise $M(II)Pc(-2) \leftrightarrow [M(II)Pc(-1)]^+ + e^-$ şeklinde gösterilip HOMO'ya (en yüksek enerjili orbital) karşılık gelmektedir. Redoks aktif olmayan metal merkezli kompleksler için bulunan $\Delta E_{1/2}$ değeri HOMO-LUMO enerji düzeyleri arasındaki farkı gösterir. **1a**, **1b** ve **1c** bileşikleri için 1.10 V'dan 1.62 V'a değişim gösteren bu $\Delta E_{1/2}$ değerleri ile birinci ve ikinci halka indirgenmeleri arasındaki potansiyel farkı yaklaşık 0.17-0.40 V olarak bulunmuştur. Bu pik ayırım değerleri hem grubumuzca hem de diğer rapor edilen ftalosiyanın bileşiklerinin redoks olayları için bildirilmiş değerler ile uyum içerisindedir [4, 6, 40, 41].

Bununla birlikte, metal ftalosiyanınların ait redoks olayları metalsiz ftalosiyanınların biraz daha negatif potansiyellerde gerçekleşmektedir. Ayrıca, voltametrik sinyallerin şekil ve akım yükseklikleri arasındaki farklılıklar ve bileşiklerinin yarı pik potansiyeli ($E_{1/2}$) ve pik ayırım değerleri ($\Delta E_{1/2}$), merkezde bulunan atomların farklı polarizasyon etkilerine bağlı olarak değişmektedir. Genel olarak metal merkezin polarizasyon gücü arttıkça, bileşiğin indirgenmesi kolaylaşırken yükseltgenmesi de zorlaşır [6].

Tablo 3.1 Mononükleer alfa süstitüe **1a-1f** bileşiklerinin elektrokimyasal karakterizasyonuna ait veriler (DKE'ye göre).

^a Kompleks	Redoks olayı	^b E _{1/2} (V)	^c ΔE _p (mV)	^d I _{pa} /I _{pk} (V)	^e ΔE _{1/2} (V)
1a DCM α H ₂ Pc	^f O2	1.30	-	-	1.41
	^g O1' O1''	(0.75) 1.02	-	-	
	R1	-0.66	60	0.95	
	R2	-1.06	65	0.90	
	R3	-1.45	70	0.88	
1a DMSO α H ₂ Pc	R4	-1.25	100	0.70	-
	R1	-0.58	50	0.95	
	R2	-0.95	60	0.96	
	R3	-1.19	70	0.40	
	R4	-1.36	-	-	
1b DCM α Sn(Cl) ₂ Pc	^f O2	1.25	-	-	1.26
	O1	1.02	80	0.35	
	R1	-0.24	90	0.80	
	^e R2' R2''	(-0.41) -0.54	-	-	
	R3	-1.00	60	0.88	
1b DMSO α Sn(Cl) ₂ Pc	R4	-1.25	100	0.70	-
	R1	-0.59	90	0.80	
	^e R2' R2''	(-0.94) -1.24	-	-	
	R3	-1.37	130	0.40	
	R4	-1.45	-	-	
1c DCM α ZnPc	^f O3	1.28	-	-	1.10
	O2	1.00	80	0.90	
	O1	0.72	90	0.92	
	R1	-0.38	50	0.92	
	^g R2' R2''	(-0.72) -0.94	-	-	
1c DMSO α ZnPc	R3	-1.16	60	0.80	1.48
	R4	-1.45	-	-	
	O1	0.70	110	0.90	
	R1	-0.78	70	0.92	
	R2	-1.04	130	-	
1d DCM α CoPc	R3	-1.40	100	0.80	0.91
	O2	1.00	60	0.88	
	O1	0.68	60	0.87	
	R1	-0.23	65	0.95	
	R2	-1.40	75	0.90	
1d DMSO α CoPc	^f O2	0.96	-	-	0.78
	O1	0.41	60	0.88	
	R1	-0.37	60	0.90	
	R2	-1.38	75	0.93	
	O2	1.03	130	0.60	0.96
1e DCM α Fe(Cl)Pc	O1	0.73	10	0.65	
	R1	-0.23	70	0.35	
	R2	-0.50	70	0.35	
	R3	-1.05	80	0.45	
	R4	-1.28	100	0.35	
1e DMSO α Fe(Cl)Pc	^f O2	0.90	-	-	0.70
	^g O1' O1''	(0.18) 0.43	-	-	
	R1	-0.73	70	0.60	
	R2	-1.14	75	0.65	
	R3	-1.39	60	0.40	
1f DCM α Mn(Cl)Pc	^f O1	1.05	-	-	1.14
	R1	-0.09	60	0.98	
	R2	-0.72	65	0.95	
	R3	-1.36	63	0.88	
	O1	1.06	-	-	1.19
1f DMSO α Mn(Cl)Pc	R1	-0.13	55	0.97	
	R2	-0.72	60	0.95	
	R3	-1.42	60	0.93	

^aKomplekslerin yapıları **Şekil 2.1 (a)**'de gösterilmiştir.

^bE_{1/2} = (E_{pa} + E_{pk})/2 (100 mV s⁻¹'de).

^cΔE_p = E_{pa} - E_{pk} (100 mV s⁻¹'de).

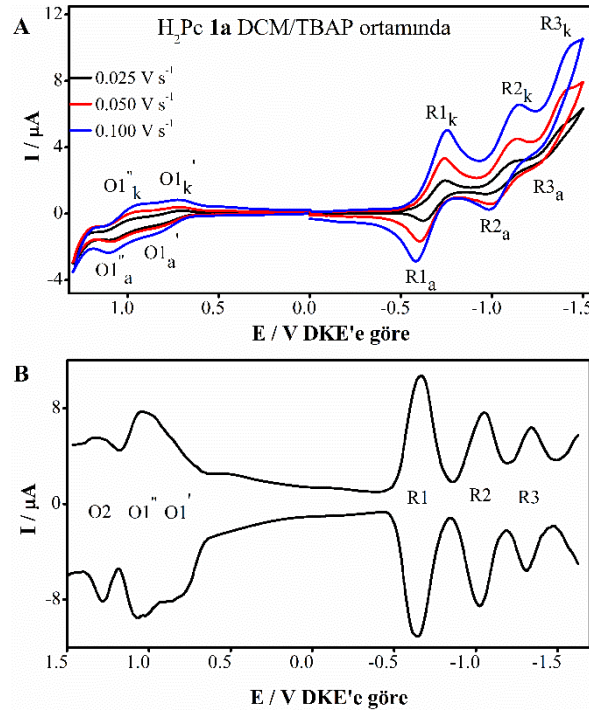
^dİndirgenme için I_{pa}/I_{pk}, yükseltgenme için I_{pc}/I_{pk}, potansiyel tarama hızı 100 mV s⁻¹.

^eΔE_{1/2} = E_{1/2} (ilk yükseltgenme) - E_{1/2} (ilk indirgenme).

^fRedoks olayı kare dalga voltametri ile tespit edilmiştir.

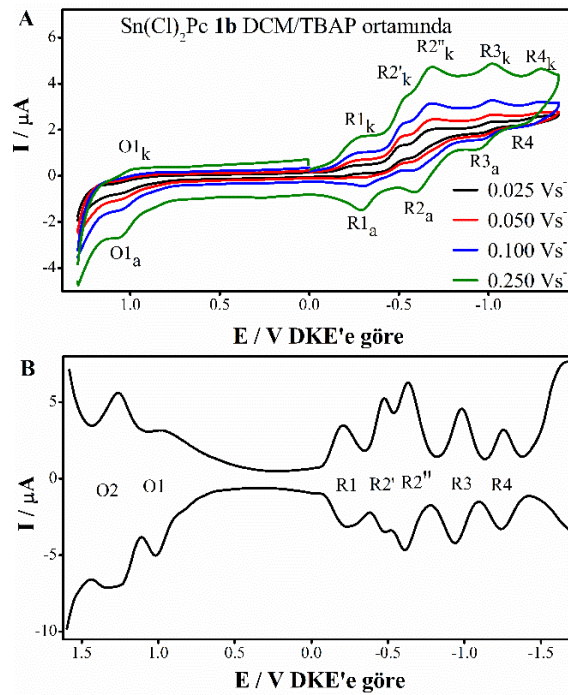
^gRedoks olayına Agregasyon-disagregasyon türleri ve bazı kimyasal reaksiyonların eşlik ettiği düşünülmektedir.

Öte yandan, 2,3-dihidro-1H-inden-5-iloksi mononükleer alfa sübstitüe ftalosiyanin komplekslerinin (**1a-1f**) elektron salıcı doğası gereği oksidasyon ve redüksiyon redoks çiftleri sübstitüe içermeyen ftalosiyanin bileşiklerine göre kıyaslanması yapıldığı zaman negatif yönde kayma göstermiştir [6, 91-94]. Elektron salıcı gruplar içeren, sübstitüsyon sonucu oksidasyon daha kolaylaşırken redüksiyon olayı da zorlaşmaktadır. Elektron salıcı gruplar içeren grupların çekirdeğe olan yakınlığı, bu negatif yönde kaymanın değerini değiştirmektedir. Buradan anlaşılacağı üzere; çekirdeğe daha yakın olan, alfa pozisyonundan elektron salıcı sübstitüsyona sahip bileşiklerin göstermiş oldukları redoks davranışlarındaki sistematik kaymaların, beta pozisyonundan sübstitüe gruba göre daha etkili olması beklenmektedir [95, 96]. Ayrıca, DCM ve DMSO çözücü ortamlarında yapılan elektrokimyasal ölçümlerin karşılaştırılması sonucunda da benzer sistematik potansiyel kaymalar gözlenmiştir (**Tablo 3.1**). DMSO çözücü sistemi ile yapılan ölçümlerde, donör özelliği sebebiyle kalay ve çinko metalli komplekslerin redoks çiftlerinin DCM'ye göre negatif yönde daha fazla kaydıkları görülmüştür [4, 6, 40, 41].



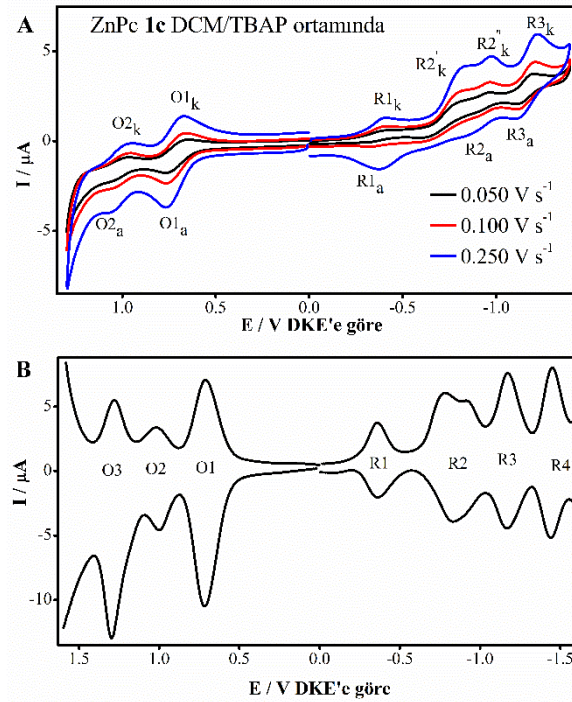
Şekil 3.1 H₂Pc (**1a**) kompleksinin (5.0×10^{-4} M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.

Çalışmanın bu bölümünde; redoks aktif olan ve olmayan farklı metal merkezleri içeren çeşitli Pc bileşiklerinin temel redoks davranışlarındaki farklarının aydınlatılmasına, bu farklı metal merkezlerinin Pc merkezli redoks olayları üzerindeki etkisinin anlaşılmasına çalışılmıştır. **Şekil 3.1** DCM/TBAP çözelti ortamında, metalsiz ftalosiyanine (**1a**) ait CV ve SWV voltamogramlarını göstermektedir. Bu bileşikte üç adet bir-elektronlu indirgenme işlemi gözlenmiştir. **1a** komplekslerinin 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilmiş olan voltamogramından bulunan temel elektrokimyasal paramaterler sonucu, redoks çiftlerinin anodik-katodik pik potansiyel ayrımları (ΔE_p) yaklaşık olarak 60-70 mV civarında değişim göstermektedir ve bu durum, elektrokimyasal reversibil elektron transferini desteklemektedir (**Tablo 3.1**). İndirgenme olayında, tüm tarama hızları için I_{pa}/I_{pk} oranının birim değere sahip olması difüzyon kontrollü ve reversibil elektron transfer mekanizmasını göstermektedir. Ancak iki yükseltgenme prosesinin elektrokimyasal reversibillikten sapma gösterdikleri (O1 ve O2 etiketli), değişen I_{pa}/I_{pk} oranı ile anlaşılmıştır. Ayrıca ilk yükseltgenme prosesinin agrege ve monomerik türlerin varlığı sebebiyle ikiye ayrıldığı anlaşılmıştır. İkinci oksidasyon prosesi olan O2, sadece **Şekil 3.1 B**'de gösterildiği gibi SWV ile kaydedilmesi mümkün olmuştur.



Şekil 3.2 SnPc (**1b**) kompleksinin ($5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$) DCM/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.

Bu çalışmada, metalsiz ve metalli ftalosiyanınlar SnPc (**1b**) ve ZnPc (**1c**) bileşiklerinin genel redoks davranışlarındaki benzerlikler sonucu **1b** ve **1c** bileşiklerinin redoks aktif olmayan metal merkezi gibi davrandıklarını göstermektedir. (Tablo 3.1) Tüm redoks prosesinin Pc halkası kaynaklı olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca, metalli ftalosiyanınların voltametrik davranışları incelendiğinde redoks olaylarının, DMSO ortamında metalsiz ftalosiyanın bileşiklerinden biraz daha negatif potansiyellerde gerçekleştiği görülmüştür. Buna sebep olarak, merkezde bulunan atomların farklı polarizasyon gücüne sahip olmaları gösterilir [4, 40, 41].



Şekil 3.3 ZnPc (**1c**) kompleksinin (5.0×10^{-4} M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.

SnPc (**1b**) ve ZnPc (**1c**) geniş ve yarılmış voltamogramları, komplekslerdeki agregasyon-disagregasyon dengesini işaret eder. Sırasıyla Şekil 3.2 A ve şekil 3.3 A’da değişen tarama hızları sonucu alınan CV’ler ile bulunan ΔE_p değerleri (80-100 mV), **1b** ve **1c** bileşikleri için reversible elektron transfer mekanizmasını doğrular. Ayrıca tarama hızının karekökü ile doğrusal olarak değişen hem katodik hem de anodik yöndeki pik akımları, bu elektron transfer olayının difüzyon kontrolü gerçekleştiğini gösterir. Ancak hem **1b** hem de **1c** bileşikleri için R2 etiketli ikinci redoks olayını gösteren pikteki yarıma, kuvvetli bir olaslıkla agregasyon durumunu gösterir. Bununla birlikte bütün

proseslerin elektrokimyasal ve kimyasal reversibilliği elde edilen SWV ölçümlerinin ileri ve geri yöndeki taramalarının üst üste gelmesi ile doğrulanmıştır (**Şekil 3.2 B** ve **Şekil 3.3 B**). Bu redoks aktif olmayan bileşiklerin; elektrokimyasal karakteristikleri, polar, aprotik bir solvent olan DMSO ortamında da ölçülmesi gerçekleştirilmiş ve DCM/TBAP sistemine oldukça benzer sonuçlar elde edilmiştir (**Tablo 3.1**).

Ftalosiyanın kompleksleri ardışık tek elektronlu indirgenme ve yükseltgenme olaylarına uğrarlar. Bu metal merkezli ya da ligand merkezli gerçekleşen olaylarının aydınlatılması, eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümlerin ancak voltametrik ölçümlerle birlikte kullanılmasıyla mümkün olmaktadır. Ayrıca redoks işlemlerinin doğasını yalnızca voltametrik ölçümlerle tam olarak değerlendirmenin mümkün olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Böylece, komplekslerin (**1a-f**) uygun sabit potansiyellerde elektrolizi gerçekleştirilmiş, eş zamanlı (*in-situ*) spektroeletrokimyasal ölçümler kaydedilerek redoks davranışları üzerinde çözücülerin etkisi de anlaşılmaya çalışılmıştır. Ayrıca spektroeletrokimya ölçümlerine eş zamanlı (*in-situ*) elektrokolorimetrik ölçümlerde entegre edilecektir. Bu ölçümler x, y ve z koordinatları belirlenmesine olanak veren kromatisite (renk) diyagramlarını vererek elektrokromik uygulamalar için çok önemli bir gösterge olacaktır.

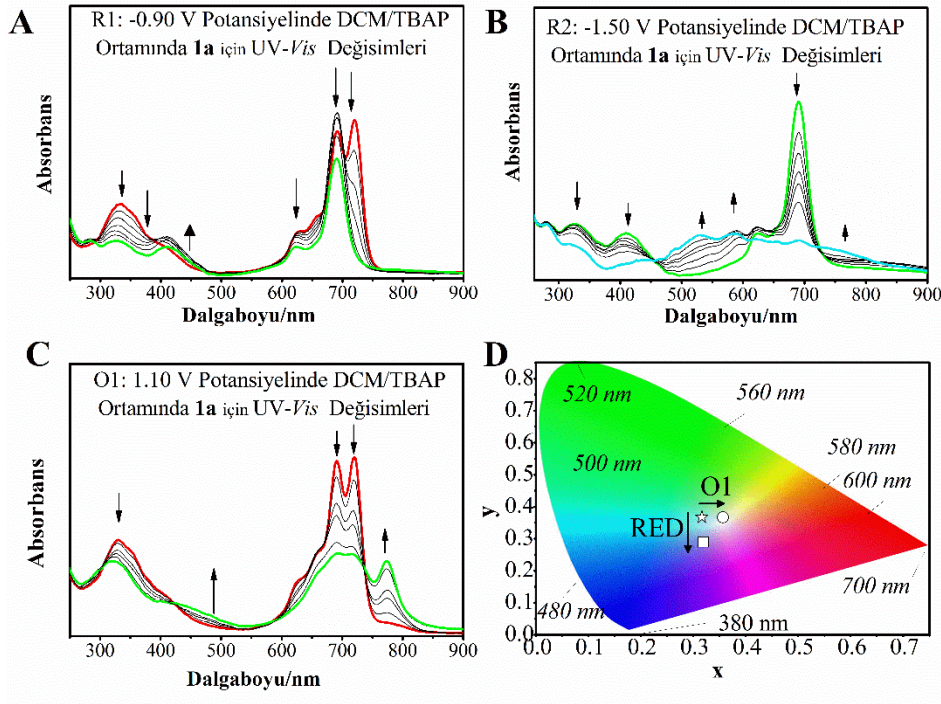
H₂Pc (**1a**) bileşiğinin elektrokimyasal davranışlarının net olarak aydınlatılması amacıyla gerçekleştirilen spektroeletrokimyasal ölçümler **Şekil 3.4**'da gösterilmiştir. **1a**'nin Q bandında, Q_x ve Q_y olmak üzere iki pik meydana geldiği belirlenmiştir. 720 nm ve 691 nm'lerde gözlemlenen bu yarıma, bileşiğin D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermektedir. Çalışma elektrodu DKE'ye göre -0.90 V'luk bir potansiyel ile polarize edildiğinde **Şekil 3.4 A**'da görülen spektral değişimler meydana gelmektedir. H₂Pc(-2), bir elektron transferiyle indirgenerek [H₂Pc(-3)]⁻ anyon formunu oluşturmaktadır. Q bandında sabit potansiyeldeki elektroliz başlangıcında 691 nm'de gözlemlenen absorpsiyon spektrumları, agregat türlerinin oluşmadığının göstergesidir. İlk indirgenme boyunca, 720 nm'deki Q bandı ve 330 nm civarındaki geniş B bandının dalga boyu değişmeksizin şiddetleri azalmaya devam ederken, 580 nm civarlarında yeni absorpsiyon bandı küçük bir artış ile gözlenmektedir. Net olarak belirlenmiş 483 nm ve 765 nm'deki, izobestik noktaların oluşumu ile gözlenen bu spektral değişimlerin, agregat olmamış H₂Pc türlerinin halka temelli indirgemesinden kaynaklandığı ifade edilebilir. Bu spektral değişim CV'de belirlenmiş potansiyel değerine karşılık gelmektedir. Bu karakteristik

olay halka (ligand) merkezli indirgenmeden kaynaklanmaktadır. DKE'ye göre -1.50 V'de, $[H_2Pc(-3)]^-$ formu bir elektron alarak indirgenmekte ve $[H_2Pc(-4)]^{2-}$ dianyon formunu oluşturmaktadır (**Şekil 3.1**, R2 çifti). İkinci indirgenme olayı sırasında, 538 nm'de yeni bir band ortaya çıkarken 692 nm'deki Q bandı azalmaktadır (**Şekil 3.4 B**). 451, 614 ve 724 nm'de net izobestik nokta oluşumlarının eşlik ettiği bu spektral değişimler halka kaynaklı indirgenme için karakteristik olup $[H_2Pc(-4)]^{2-}$ türlerinin oluşumunu doğrulamaktadır. DKE'ye göre 1.10 V sabit potansiyel uygulandığında gerçekleşen birinci yükseltgenme süresince, ikiye yarılmış olan Q ana absorpsiyon bandının azalmasıyla, 480 nm civarında ve 773 nm de iki yeni band gözlenmiştir (**Şekil 3.4 C**). Bu spektral değişimler agregate türlerle, monomerik türlerin birlikte yükseltgenmesinin gerçekleştiğini gösteren voltametrik ölçümleri doğrular niteliktedir. Ayrıca eş zamanlı UV-Vis spektroelektrokimya ölçümleriyle redoks olaylarının oluşumu sırasında gözlenen spektral değişimler ve bu oluşan ürünlere ait renk değişimleri, eş zamanlı elektrokolorimetrik ölçümlerle kaydedilerek yorumlanmıştır. İndirgenme süreci sırasındaki eş zamanlı (*in-situ*) renk ölçümü; çözeltiye potansiyel uygulaması öncesi, kırmızı renk orijinal spektrum, renk diyagramında turkuaz renk olarak karşılık bulmuştur (yıldız simgesi ile $x = 0.316$, $y = 0.367$). İndirgenme olayının sonunda Pc halkasının indirgenmesi ile koyu maviye yakın bir ton elde edilmiştir (kare simgesi ile $x = 0.319$, $y = 0.219$). Yükseltgenme süreci sırasındaki eş zamanlı (*in-situ*) renk ölçümü; yeşil-açık sarıya (daire simgesi ile $x = 0.356$, $y = 0.370$) yakın bir renge dönüşmüştür (**Şekil 3.4 D**).

H_2Pc (**1a**), $Sn(Cl)_2Pc$ (**1b**) ve $ZnPc$ (**1c**) redoks aktif olmayan bileşiklerin spektral davranışları DCM/TBAP ve DMSO/TBAP içeren elektrolit ortamında incelendiğinde oldukça benzer olduğu görülmüştür. Genel olarak; Pc bileşiklerinin Q bandının absorbans değerinin kayma olmaksızın azalması ve 500-600 nm aralığında yeni bir bandın oluşumunun bu duruma eşlik etmesi, redoks olaylarının Pc halkasında gerçekleştiğinin bir belirtisidir. Bu karakteristik spektrum değişimleri, bu bileşiklerin voltametrik olarak tayin edilmiş ligand merkezli redoks işlemlerinin aydınlatılmasına yardımcı olur.

Bu redoks aktif olmayan özellik gösteren H_2Pc (**1a**), $Sn(Cl)_2Pc$ (**1b**) ve $ZnPc$ (**1c**) komplekslerinin voltametrik davranışları redoks aktif $CoPc$ (**1d**), $Fe(Cl)Pc$ (**1e**) ve $Mn(Cl)Pc$ (**1f**) komplekslerinden oldukça farklıdır. Bu sebeple redoks aktif

komplekslerin; apolar DCM/TBAP sistemi ve polar DMSO sistemi içerisinde önce elektrokimyasal ölçümleri gerçekleştirilmiş ve sonra eş zamanlı (*in-situ*) spektroeletrokimyasal ölçümler kaydedilerek spektral davranışları üzerinde çözücülerin etkisi anlaşılmaya çalışılmıştır.

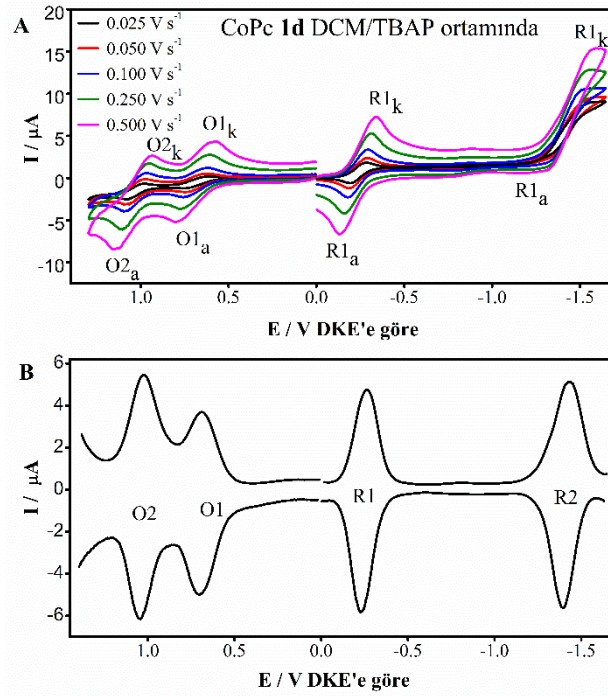


Şekil 3.4 H₂Pc (**1a**) kompleksinin (5.00×10^{-5} M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.

Bu redoks aktif özellik gösteren CoPc (**1d**), Fe(Cl)Pc (**1e**) ve Mn(Cl)Pc (**1f**) komplekslerinin redoks davranışları **1d**, **1e** ve **1f** redoks aktif olmayan komplekslerinden oldukça farklıdır. **1d**, **1e** ve **1f** kompleksleri, sahip oldukları elektroaktif metal merkezleri sebebiyle hem ligand hem de metal merkezli elektron transfer prosesleri gösterirler. Bu nedenle, bu türden komplekslerin elektrokimyasal teknolojiler alanındaki kullanımlarına karar vermek için, karakteristik redoks özelliklerinin ayrıntılı olarak tanımlanması önemlidir.

1d, **1e** ve **1f** için birinci indirgenme redoks çifti daha az negatif potansiyel değerinde gerçekleşirken ilk yükseltgenmesi ise daha az pozitif potansiyel değerinde olur (**Tablo 3.1**). Bu voltametrik farkın temel sebebi, CoPc, FePc ve MnPc gibi elektro aktif

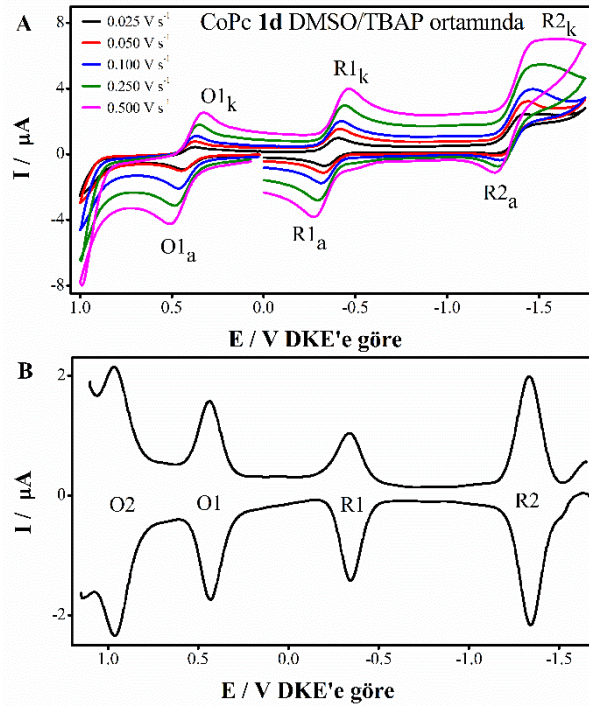
metallere sahip komplekslerin, en düşük enerjili boş moleküler orbitali (LUMO) ile en yüksek enerjili dolu moleküler orbitali (HOMO) arasındaki enerji düzeylerinde d orbital seviyelerine sahip olmasından dolayıdır. Böylece bu türden metal merkeze sahip kompleksler hem kolay elektron alır hem de kolay elektron verirler. CoPc (**1d**) ait DCM/TBAP ortamında CV ve SWV voltamogramları **Şekil 3.5**'de gösterilmektedir. **1d** komplekslerinin tüm tarama hızlarında ki voltamogramları için bütün redoks çiftlerinin anodik-katodik pik potansiyel ayrımları (ΔE_p) yaklaşık olarak 60-75 mV aralığındaki değerlerde ve bu durum, elektrokimyasal reversibil elektron transferini desteklemektedir. Burada, ileri ve geri yönde gerçekleştirilen SWV taramalarındaki pik simetrisi de reversibilliği desteklemektedir. Değişik tarama hızlarında I_{pa}/I_{pk} oranının birim değere sahip olması ve I_{pk} değerinin tarama hızının kareköküyle lineer değişimi difüzyon kontrollü elektron transfer mekanizmasını göstermektedir.



Şekil 3.5 CoPc (**1d**) kompleksinin (5.0×10^{-4} M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.

Redoks aktif metal merkeze sahip bileşiklerin DMF ve DMSO gibi polar çözücülerde gerçekleşen ilk indirgenmesi ve yükseltgenmesi olayları metal merkezli olarak gerçekleşirken DCM ve THF gibi apolar çözücülerde bu ilk yükseltgenme olayı Pc

halkasında gerçekleşir [4, 40, 41]. Bu sebeple DCM/TBAP ortamında gerçekleştirilen voltametrik ölçümlerde, **1d**'nin ilk indirgenmesi metal merkezliyen, ilk yükseltgenme olayı ftalosiyanin halkasında gerçekleşir ve sırasıyla $[\text{Co(II)Pc}(-2)]/[\text{Co(I)Pc}(-2)]^-$ $[\text{Co(II)Pc}(-2)]/[\text{Co(II)Pc}(-1)]^+$ çiftlerine karşılık gelmektedir. **1d**'nin HOMO ve LUMO arasındaki enerji düzeylerinde d orbital seviyelerine sahip Co(III) metal kompleksi olmasından ötürü, halka merkezli ilk indirgenme olayı olan R2 etiketli, metal merkezli olan R1 olayının ardından oluşur. Buna ek olarak, Co-d ve Pc ligand-molekül orbitalleri arasındaki etkileşimin bir sonucu olarak, bu kompleks için LUMO enerjisi SnPc ve ZnPc kompleksleriyle karşılaştırıldığında oldukça fazla negatif değerdedir ve ilk halka merkezli indirgenme olayı, oldukça negatif bir potansiyelde gerçekleşir. Dolayısıyla, ikinci ve devam eden halka tabanlı indirgenme işlemleri genellikle mevcut negatif potansiyel penceresinin dışındadır ve beklenildiği gibi gözlenemez [4, 40, 41].



Şekil 3.6 CoPc (**1d**) kompleksinin (5.0×10^{-4} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.

Ayrıca, çözücü etkisinin anlaşılması için kobalt ftalosiyanin kompleksine (**1d**) ait CV ve SWV voltamogramları **Şekil 3.6**'de gösterilmektedir. **1d**'nin koordinatif özelliği olan polar DMSO/TBAP çözücü sistemi içerisindeki elektrokimyasal davranışları DCM/TBAP ortamında gerçekleştirilen voltametrik ölçümlerden oldukça farklıdır.

Bununla birlikte, redoks işlemlerinin yarı dalga potansiyelleri $E_{1/2}$, çözücünün yapısına bağlı olarak önemli ölçüde değişir. DMSO/TBAP çözücü sistemi içerisinde gözlenen R1 ilk indirgenme çifti için -0.37 V'luk $E_{1/2}$ değeri, DCM çözücü ortamı için bulunan -0.23 V'luk $E_{1/2}$ değerine göre oldukça negatiftir. Reversibil ve difüzyon kontrollü redoks olayları sergileyen **1d**'nin ilk yükseltgenme ve ilk indirgenme olayları metal merkezliken, diğer olaylar halka merkezli gerçekleşiyor olmalıdır. Değişik tarama hızlarında I_{pa}/I_{pk} oranının birim değerini koruması ve I_{pk} değerinin tarama hızının kareköküyle doğrusal değişimi, elektrokimyasal reversibil ve difüzyon kontrollü elektron transfer mekanizmasını göstermektedir. SWV taramalarındaki pik simetrisi de kimyasal ve elektrokimyasal reversibilliği desteklemektedir. Ayrıca net reversibil redoks dalgaları elektron transfer mekanizmasına agregat türlerin eşlik etmediğini göstermektedir. Altı koordinasyonlu MPc türlerinin aksiyel pozisyonundan bağlanan çözücü molekülleri ile etkileşiminin sonucu birbirlerinden uzak tutulduklarından genellikle agregat olmadıkları bilinmektedir [4, 40, 41]. **1d** kompleksinin merkezindeki metal altı-koordinasyonu tercih etmekte ve metal merkez donör (verici) DMSO molekülüne bağlanmaktadır.

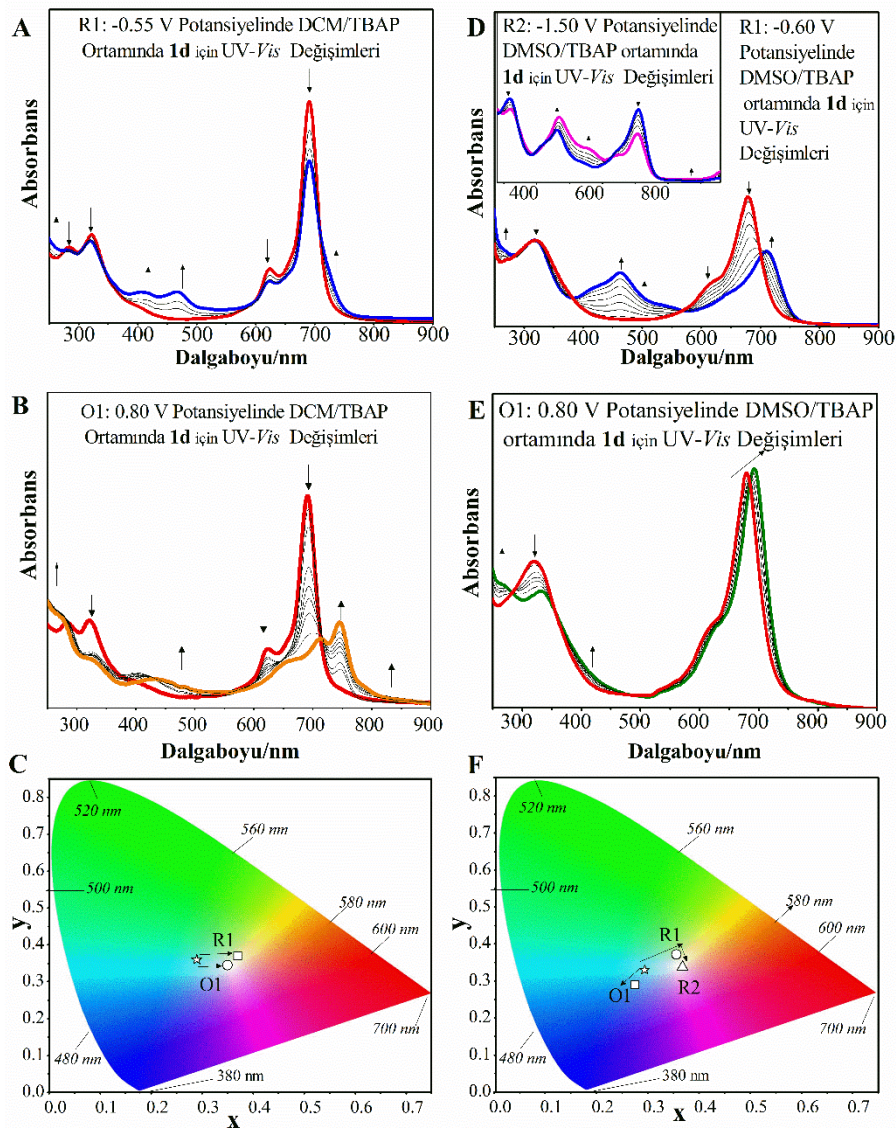
Mn, Fe ve Co türevlerinin dielektrik sabiti düşük olan çözücülerdeki spektral davranışları da oldukça farklıdır. Örneğin apolar DCM içerisinde birinci yükseltgenme olayı ligand merkezli, $[Co(II)Pc(-2)]/[Co(II)Pc(-1)]^+$ iken koordinatif özelliği olan polar DMSO çözücü ortamında birinci yükseltgenme prosesleri metal merkezli olarak gerçekleşir. Kobalt metali Co(III) formunda daha kararlı yapıda olduğu bilinir, 2+ oksidasyon basamağından kolayca 3+ formuna DMSO çözücüsünün koordinasyon özelliği sayesinde, çok daha düşük potansiyel değerinde yükseltgenir [46].

Şekil 3.7A CoPc (**1d**) bileşiğinin DCM/TBAP elektrolit sisteminde birinci indirgenme işlemi süresince gerçekleşen eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri göstermektedir. DKE'ye göre -0.55 V sabit potansiyel altında 691 nm'deki Q bandı 730 nm'ye kaymaktadır ve 467 nm'de yeni bir band oluşumu söz konusudur. Bu sıradaki spektral değişimler 302, 354, 590 ve 711 nm'de net bir şekilde gözlenmiş izobestik noktalara sahiptir. Q bandındaki kayma ve 467 nm'de yeni bir band oluşumu indirgenmiş monoanyonik $[Co(I)Pc(-2)]^-$ türlerinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca, R1 redoks prosesinin $Co(II)Pc(-2)/[Co(I)Pc(-2)]^-$ redoks çiftine karşılık geldiği **Şekil 3.5** voltametik yoruma karşılık gelmektedir [97-99]. İlk indirgenme süreci sırasındaki eş

zamanlı (*in-situ*) renk ölçümü; çözeltiye potansiyel uygulaması öncesi, kırmızı renk orijinal spektrum, renk diyagramında açık mavi renk olarak karşılık bulmuştur (yıldız simgesi ile $x = 0.294$, $y = 0.362$). İndirgenme yönünde potansiyelin uygulanmaya başlatılması ile kobalt metali indirgenmesi başlamış, mavi spektrum ile gösterilen olay ile turuncu-sarıya (kare simgesi ile $x = 0.369$, $y = 0.369$) yakın bir renge dönüşmüştür (**Şekil 3.7 C**). DCM/TBAP elektrolit sisteminin nispeten daha dar olan katodik çalışma aralığı sebebiyle Pc halkasında gerçekleşen ikinci indirgenme olayları sırasında gözlenmesi beklenen spektral değişimler kaydedilememiştir. **Şekil 3.7 B 1d**'nin oksidasyonu sırasında kaydedilen spektrum değişikliklerini göstermektedir. 691 nm'deki Q bandı ve 624 nm'deki titreşim bandı herhangi bir kayma olmaksızın azalmış, iki yeni absorpsiyon bandı 480-500 bölgesi civarında ve 748 nm'de artış göstermiştir. Bu spektral değişimler Pc ligand merkezli oksidasyon reaksiyonunun karakteristik davranışlarıdır [99, 100]. $[\text{Co(II)Pc(-2)}]/[\text{Co(II)Pc(-1)}]^+$ şeklinde gerçekleşen elektron transferi, O1 etiketli monokatyonik türlerin oluşumuna karşılık gelen redoks çiftini işaret eder (**Şekil 3.5**). Eş zamanlı olarak kaydedilen renk ölçümleri cie renk sistemi üzerinde gösterilmiştir. **1d** kompleksinin kırmızı renkli gösterilen orijinal spektrumunun (elektroliz öncesi) yükseltgenme olayı sonucunda, kationik CoPc türlerinin oluşumu ile turuncu-sarıya (kare simgesi ile $x = 0.369$, $y = 0.369$) yakın bir renge dönüşmesi gösterilmiştir (**Şekil 3.7 C**). O2 etiketli metal merkezli ikinci oksidasyon işlemi, $[\text{Co(II)Pc(-1)}]^+ / [\text{Co(III)Pc(-1)}]^{2+}$, redoks çiftine atfedilebilir. Ancak, **1d** kompleksine ait bu ikinci oksidasyon redoks olayları sırasında net spektral değişimler gözlenmemiştir. Çünkü spektroeletrokimyasal ölçümler, voltametrik ölçümlere oranla daha düşük konsantrasyonlarda gerçekleştirilmiş (voltametri: 5.00×10^{-4} M, spektroeletrokimya: 5.00×10^{-5} M) ve redoks çiftinin DCM/TBAP elektrolit sisteminie bağlı potansiyel penceresinin sonunda gözlenmesiyle tutarlıdır.

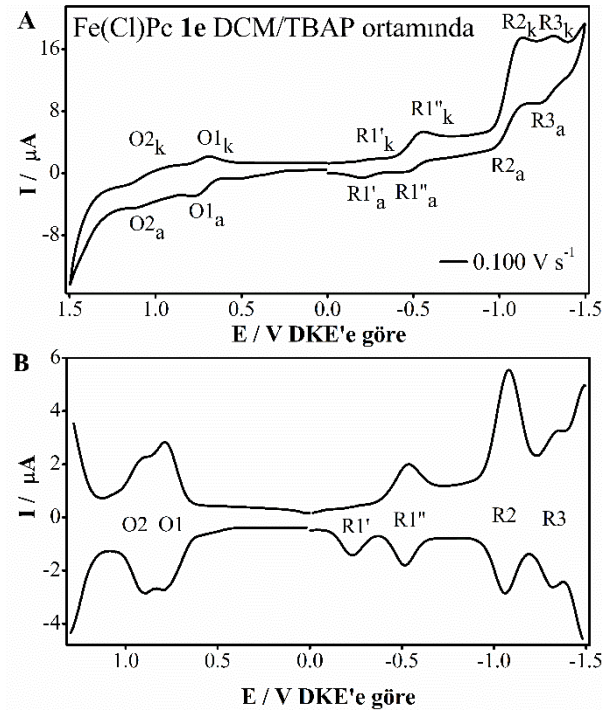
Şekil 3.7 D CoPc (1d) bileşiğin sabit potansiyeldeki birinci indirgenme işlemi süresince DMSO/TBAP sistemi içerisinde gerçekleşen eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri göstermektedir. DKE'ye göre -0.60 V'da; 680 nm'deki Q bandının 708 nm'ye kayması ve 462 nm'de yeni bir band oluşumu sırasındaki spektral değişimler 384 nm ve 568 nm net bir şekilde gözlenmiş izobestik noktalara sahiptir. Q bandındaki kayma ve 462 nm'de yeni bir band oluşumu $[\text{Co(I)Pc(-2)}]^-$ türlerinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca, R1 redoks prosesinin $[\text{Co(II)Pc(-2)}]/[\text{Co(I)Pc(-2)}]^-$ redoks çiftine karşılık geldiği

Şekil 3.6 voltametrik yoruma karşılık gelmektedir. İlk indirgenme süreci sırasındaki eş zamanlı (*in-situ*) renk ölçümü; çözeltiye potansiyel uygulaması öncesi, kırmızı renk orijinal spektrum, renk diyagramında yeşilimsi-mavi renk olarak karşılık bulmuştur (yıldız simgesi ile $x = 0.294$, $y = 0.330$). İndirgenme yönünde potansiyelin uygulanmaya başlatılması ile kobalt metali indirgenmesi başlamış, yeşil spektrum ile gösterilen olay ile renk, yeşil-açık sarıya (daire simgesi ile $x = 0.356$, $y = 0.371$) yakın bir renge dönüşmüştür (**Şekil 3.7 F**).



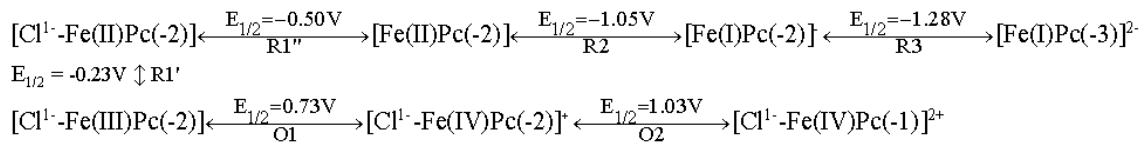
Şekil 3.7 CoPc (1d) kompleksinin (5.00×10^{-5} M) DCM/TBAP ve DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.

Kompleks **1a** için -1.50 V sabit potansiyel altındaki ikinci indirgenmesi sırasında, 708 nm'deki Q bandı herhangi bir kayma olmaksızın küçülmüş, 500 ve 600 nm arasındaki absorpsiyon bandı artış göstermiştir (**Şekil 3.7 D** iç grafik). Voltametriye R2 prosesine karşılık gelen bu spektral değişimler, Co(I)Pc bileşiğinin halka temelli indirgenmesi için karakteristik olup söz konusu redoks prosesinin $[\text{Co(I)Pc(-2)}^-]/[\text{Co(I)Pc(-3)}]^{2-}$ indirgenme sürecine karşılık geldiği görüşünü desteklemektedir. Bu olaya eşlik eden renk ölçümlerinde ise halka indirgenmesinin tipik örneği olan mor renk elde edilmiştir (üçgen simgesi ile $x = 0.367$, $y = 0.338$). **Şekil 3.7 E**, ilk yükseltgenme sırasındaki eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri göstermektedir. Q bandında kırmızıya kayma (682 nm'deki Q bandı 692 nm'ye) göstererek şiddeti artmış ve 282, 356, 486 ve 685 nm net bir şekilde izobestik noktalara sahiptir. Bu spektral değişimler, CoPc komplekslerindeki metal temelli yükseltgenmenin bir örneğidir. Bu da **Şekil 3.6**'deki CoPc'nin CV ile belirlediğimiz O1 çifti $[\text{Co(II)Pc(-2)}]/[\text{Co(III)Pc(-2)}]^+$ prosesine karşılık gelmektedir. DMSO/TBAP sisteminin, dar anodik çalışma penceresi nedeniyle CV ve SWV ölçümlerine destek olması beklenen Pc halkasında gerçekleşen yükseltgenme olayının spektral değişimleri kaydedilememiştir.



Şekil 3.8 Fe(Cl)Pc (**1e**) kompleksinin (5.0×10^{-4} M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.

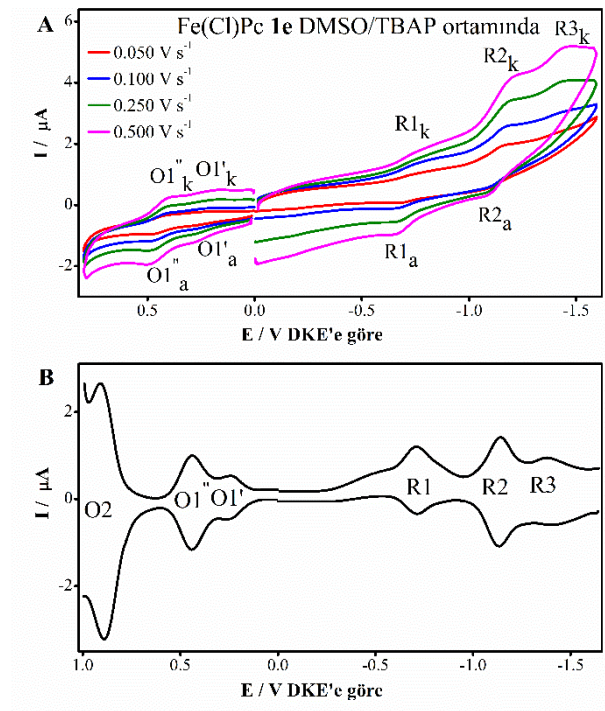
Fe(Cl)Pc (**1e**) ait DCM/TBAP ortamında CV ve SWV voltamogramları **Şekil 3.8**'de gösterilmektedir. **1e** kompleksinin 100 mV s⁻¹ tarama hızlarında ki voltamogramı için redoks çiftlerinin anodik-katodik pik potansiyel ayrımları (ΔE_p) yaklaşık olarak 60-90 mV aralığında değişir ve bu durum, reversibil elektron transferini desteklemektedir. Burada, R1 prosesleri haricinde ileri ve geri yönde gerçekleştirilen SWV taramalarındaki pik simetrisi de kimyasal ve elektrokimyasal reversibilliği desteklemektedir. Ancak R1 prosesini gösteren redoks dalgaları ikiye ayrılmıştır. Bu ayrılmanın sebebi Pc'lerin bilinen agregasyon davranışından ziyade çözücü sistemlerinin farklı koordinasyon özelliğinden ileri gelmektedir [46, 48, 92]. Burada da elektrokimyasal ölçümlerin başlangıcında 3+ oksidasyon basamağındaki **1b** için gerçekleşen redoks olayları, Pc halkasında gerçekleşen son indirgenme ve son yükseltgenme çifti dışında tüm proseslerin metal demir merkezi üzerinde gerçekleştiğini göstermektedir. **Şema 1**'de gösterildiği gibi **1b**'nin indirgenme prosesi için önerilen elektron transfer mekanizmasında iki farklı grup yaklaşım söz konusudur: R1' prosesi sırasında -0.23 V yarı dalga potansiyeli ile gösterilen olay ile aksiyel konumundan koordine olan klorür anyonunun, Fe(III) iyonu ile beraber indirgenmesi gerçekleşir. R1'' prosesi sırasında -0.50 V yarı dalga potansiyeli ile gösterilen olay ile de klorür anyonunun salınması gerçekleşir ve nötral tür [Fe(II)Pc(-2)] elde edilir. Mangan, demir ve kobalt komplekslerinin azalan oksidasyon sayısı ile koordinasyon sayılarının da azaldığı bilinmektedir [46, 48, 92]. R2 etiketli olay sırasında ise ortamda sadece Fe(II) iyonların varlığı söz konusu olduğu için metal indirgenmesi ile [Fe(I)Pc(-2)]⁻ anyonik türü oluşur. R3 etiketli son olay da Pc halkasının indirgenmesidir.



Şema 1 DCM/TBAP sistemi içerisinde **1e**'nin indirgenme ve yükseltgenme prosesleri için önerilen elektron transfer mekanizması.

1e'nin yükseltgenme prosesinin **Şema 1**'de gösterildiği gibi gerçekleştiği düşünülmektedir. O1 prosesi sırasında 0.73 V yarı dalga potansiyeli ile gösterilen olay ile aksiyel konumundan koordine olan klorür anyonunun, Fe(III) iyonu ile beraber yükseltgenmesi gerçekleşir. O2 prosesi sırasında 1.03 V yarı dalga potansiyeli ile gösterilen olay ile Pc halkasının yükseltgenmesi gerçekleşir. **Şekil 3.8**'de görüldüğü

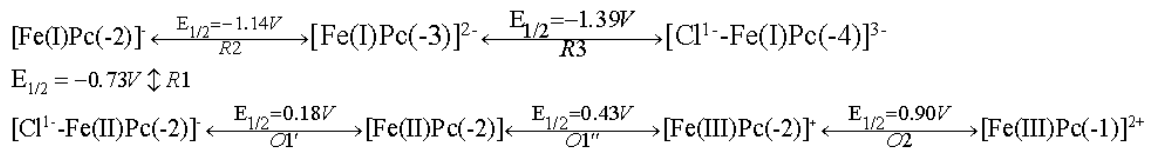
üzere $[Cl^{1-}-Fe(III)Pc(-2)]$ ilk indirgenme ve ilk yükseltgenme prosesleri oldukça düşük potansiyel değerinde gerçekleşiyor olması Fe (III) iyonunun dolu ve boş d orbitallerinin Pc çekirdeğinin HOMO ve LUMO orbitalleri arasında konumlanması sonucu olur. Dolayısıyla $[Cl^{1-}-Fe(III)Pc(-2)]$ kompleksinin demir metal merkezinin elektron transferi Pc halkasından önce meydana gelir [4, 40]. İkinci indirgenme olayı metal merkezli ya da Pc ligand merkezli olabilir, yapılan literatür taraması ile ilk ve ikinci indirgenmeler için elde edilen yarı dalga potansiyel değerleri arasında 0.7 V'dan az bir fark söz konusu olduğunda olayın metal merkezli proses olduğu anlaşılır [4, 40, 48]. Yapılan eş zamanlı spektral ölçümlerle de bu durum desteklenmektedir.



Şekil 3.9 Fe(Cl)Pc (**1e**) kompleksinin (5.0×10^{-4} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları

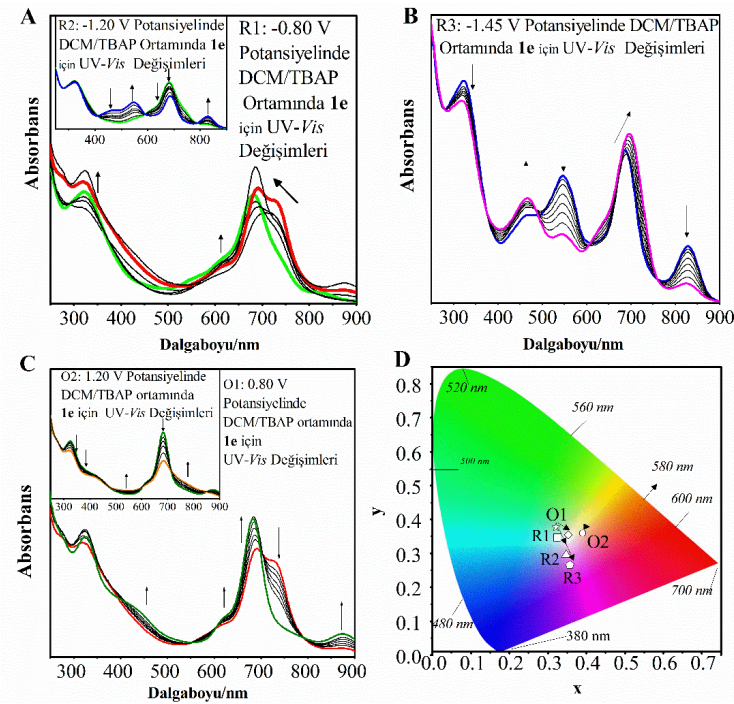
1e kompleksine ait DMSO/TBAP taşıyıcı elektrolit içeren ortamda CV ve SWV voltamogramları **Şekil 3.9**'da gösterilmektedir (**Tablo 3.1**). DMSO/TBAP ortamında kompleks **1e**'nin metal ve ligand merkezli redoks çiftleri için, DCM/TBAP çözücü ortamındaki voltametrik davranışlarına göre öngörülen sistematik negatif yönde kayma elde edilememiştir. Bu durumun sebebi DMSO gibi polar çözücülerde Mn ve Fe komplekslerinin 5 koordinasyon sayısında daha kararlı bulunmaları düşünülebilir [46].

1e'nin DMSO/TBAP sistemi içerisinde gerçekleştirilen elektrokimyasal elektron transfer mekanizmasını ve bu olaylara çözücü türünün etkisinin etkisi anlaşılması oldukça önemlidir (**Şema 2**). R1 prosesi sırasında -0.73 V yarı dalga potansiyeli ile gösterilen olay sonucu, hem Fe(II) iyonunun indirgenmesi hem de aksiyel konumundan koordine olan klorür anyonunun salınması gerçekleşir. Bu durum voltametrik dalganın diğer redoks çiftlerine göre daha yaygın karakteriyle açıklanabilir. Bilindiği gibi merkezinde demir (II) metal iyonu bulunan **1e** kompleksinin indirgenme prosesi ile azalan oksidasyon sayısının, koordinasyon yeteneğinin de azalmasıyla kuvvetli bir ilişkisi vardır. **1e** kompleksinin ilk indirgenme olayının sonunda anyonik tür $[\text{Fe(I)Pc}(-2)]^-$ elde edilir [92]. DMSO/TBAP ortamında katodik yönde artan potansiyel taraması etkisi sonucu koordinasyon sayısı beş olan $[\text{Fe(I)Pc}(-2)]^-$ türlerinin oluşumunu desteklemektedir. Daha sonra bu prosesi izleyen, R2 ve R3 etiketli halka indirgenme olayları gerçekleşir. **Şekil 3.9 B**'de gösterildiği gibi Pc ligand merkezli olan ikinci yükseltgenme olayı sadece SWV ölçümünde gösterilebilmiştir. Oksidasyon olayının, birkaç durumun etkisi altında farklı davranışlar sergilemesi mümkün olabilir, bu durumlar: aksiyel konumundan DMSO çözücüsünün koordinasyonu ve Pc moleküllerinin agregasyonu ya da indirgenmiş $[\text{Fe(II)Pc}(-2)]$ türlerinin kararsızlığı gibi moleküler etkileşimler sayılabilir. Burada görülen oksidasyon dalgasının yarılanması, DCM/TBAP sisteminde olduğu gibi aksiyel konumundan çözücü iyonların salınması ile açıklanır. O1' prosesi sırasında 0.18 V yarı dalga potansiyeli ile gösterilen olay ile aksiyel konumundan koordine olan klorür anyonunun kopması ve O1'' prosesi sırasında 0.43 V yarı dalga potansiyeli ile gösterilen olay ile de demir (II) iyonunun yükseltgenmesi gerçekleşir. Çünkü konsantrasyon ve artan tarama hızının değişimine pik akımlarının da benzer cevapları verdiği görülmektedir. Yapılan eş zamanlı spektral ölçümler ile elektron transfer mekanizmasının daha net anlaşılmasını sağlanmaktadır. Daha sonra bu prosesi izleyen, O2 etiketli halka temelli yükseltgenmesi gerçekleşir.



Şema 2 DMSO/TBAP sistemi içerisinde **1e**'nin indirgenme ve yükseltgenme prosesleri için önerilen elektron transfer mekanizması.

Fe(Cl)Pc (**1e**) bileşiğinin DCM/TBAP elektrolit sisteminde göstermiş olduğu eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri Şekil 3.10 A-D’de gösterilmektedir. Elektroliz başlangıcında kırmızı renkli orijinal spektrum, kırmızıya kaymış geniş Q bandının **1e** kompleksinin 3+ oksidasyon formu şeklinde çözeltide bulunduğunu gösterir. Kompleks **1e** için -0.80 V sabit potansiyel altındaki spektral değişimleri, geniş Q bandının 734 nm’de 680 nm’de kaymasını 705 ve 801 nm civarlarında sürekli değişen izobestik noktalar takip etmiştir. Bu spektral değişimler boyunca hareketli izobestik noktalar, birinci indirgenme olayına birden fazla türün dahil olduğu Şema 1’de gösterilen durumu net bir şekilde doğrulamaktadır.



Şekil 3.10 Fe(Cl)Pc (**1e**) kompleksinin (5.00×10^{-5} M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki, DKE’ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.

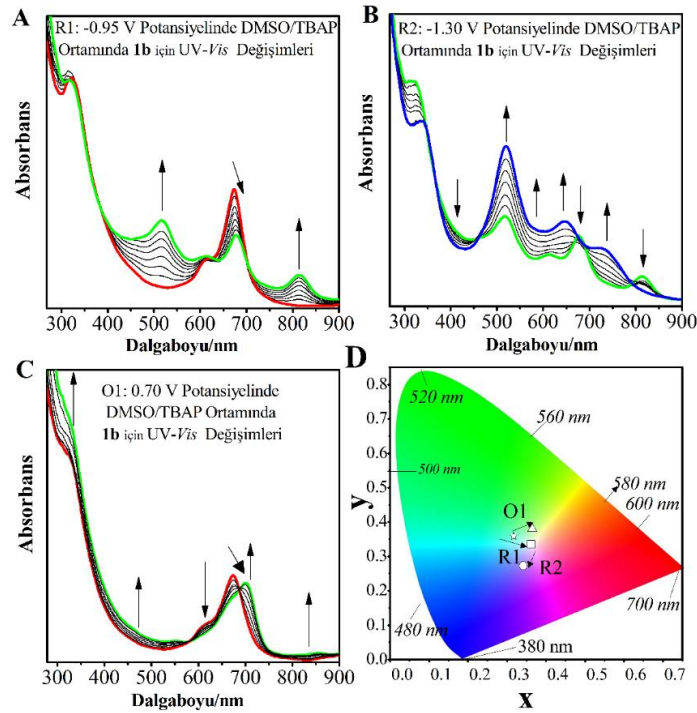
Bu spektral değişimler $[\text{Cl}^{\text{I}}\text{-Fe(III)Pc(-2)}]/[\text{Cl}^{\text{I}}\text{-Fe(II)Pc(-2)}]^{\text{I-}}$ prosesine karşılık gelmektedir. Bu elektrokimyasal olarak üretilen türün, aksiyel konumundan bağlı bulunan klorür iyonlarının ayrılması izler ve nötral tür $[\text{Fe(II)Pc(-2)}]$ elde edilir. İlk indirgenme olayının sonunda klorür iyonlarının ayrılması, demir (III) iyonlarının koordinasyon sayısının azalması ile açıklanır [92]. Bu durum voltametrik ölçümlerle gözlenen R1’ ve R1’’ olayına karşılık gelir ve Şekil 3.8’de gösterilmiştir. Bu spektral

değişikliklere yeşilden maviye renk değişikliği eşlik eder (kare simgesi ile $x = 0.324$, $y = 0.346$) (**Şekil 3.10 D**). **Şekil 3.10 A**'da iç grafik, -1.20 V sabit potansiyel altındaki spektral değişimleri göstermektedir. Bu değişimler; Q bandı az miktarda kırmızıya kaymış ve üç yeni band sırasıyla 465, 546 ve 827 nm kaydedilmiştir. Bu spektral değişimler; $[\text{Fe(II)Pc}(-2)]$ türünün $[\text{Fe(I)Pc}(-2)]^-$ türünü oluşturdukları R2 etiketli voltametrik redoks prosesine karşılık gelmektedir (**Şekil 3.8**). Bu spektral değişikliklere maviden lacivert renk değişikliği eşlik eder (üçgen simgesi ile $x = 0.347$, $y = 0.295$) (**Şekil 3.10 D**). **Şekil 3.10 B 1b**'nin -1.45 V'da gerçekleşen elektrolizi sırasında kaydedilen spektrum değişimlerini göstermektedir. Q bandı 680 nm kayması sırasında ve 462 nm'de yeni absorband bandı göstermiştir. Bu spektral değişimler Pc ligand merkezli indirgenme reaksiyonunun davranışlarıdır ve voltametrik ölçümlerle ifade edilen R3 etiketli $[\text{Fe(I)Pc}(-2)]^-$ türünün $[\text{Fe(I)Pc}(-3)]^{2-}$ türünü oluşturdukları redoks çiftini işaret eder (**Şekil 3.8**). Bu indirgenme olayı sonunda elde edilen maviden mora renk değişikliği, **Şekil 3.10 D** kromatisite diyagramında gösterilmiştir (beşgen simgesi ile $x = 0.357$, $y = 0.265$).

Oksidasyon olayı için **Şekil 3.10 C** 0.80 V sabit potansiyel altında tutulan **1e** kompleksi için spektral değişimi göstermektedir. Q bandı 734 nm'den 684 nm'ye kaymış ve 420-480 nm çevresinde ve 870 nm'de yeni bir bandlar göstermiştir. Q bandının kayarak artması şeklindeki spektral değişimlere; 390, 550, 790, 605 ve 792 nm'deki net izobestik noktaların eşlik etmesi metal merkezi üzerinde gerçekleşen, $[\text{Cl}^1\text{-Fe(III)Pc}(-2)]$ türünden $[\text{Cl}^1\text{-Fe(IV)Pc}(-1)]^+$ yükseltgenmiş türünün oluşumunu göstermektedir [101, 102]. O1 etiketli voltametrik redoks prosesine karşılık gelmekte olan spektral değişimler (**Şekil 3.8**), eş zamanlı elektrokolorimetrik ölçümler ile desteklenmiştir (**Şekil 3.10 D**). **Şekil 3.10 C**'de iç grafik, ikinci yükseltgenme olayına karşılık gelen spektral değişimleri göstermektedir. DKE'ye göre 1.20 V'da yükseltgenme sırasında 684 nm deki Q bandının absorbsiyonu kaymadan azalmakta ve 520-560 nm bölgesinde absorbsiyon bandı artış göstermiştir. Bu sırada; 478, 610, 810 ve 849 nm'de net izobestik noktaların oluşumu belirlenmiştir. Bu spektral değişimler, $[\text{Cl}^1\text{-Fe(IV)Pc}(-2)]^+$ türünden $[\text{Cl}^1\text{-Fe(IV)Pc}(-1)]^{2+}$ türünün oluştuğu halka yükseltgenmesine karşılık gelmektedir. Bu değişimler, özellikle Q bandının kayma olmadan absorbsiyonunun artması MPC'ler için halka merkezli yükseltgenmenin karakteristik göstergesidir [82, 83, 103]. O2 etiketli voltametrik redoks prosesine karşılık gelmekte olan bu spektral

değişimler (Şekil 3.8), eş zamanlı elektrokolorimetrik ölçümler ile cie renk sistemi üzerinde gösterilmiştir (Şekil 3.10 D). **1e** kompleksinin yeşil renkli gösterilen orijinal spektrumunun (elektroliz öncesi) yükseltgenme olayı sonucunda, katyonik türlerinin oluşumu ile turuncu-sarıya (daire simgesi ile $x = 0.39$, $y = 0.36$) yakın bir renge dönüşmesi gösterilmiştir.

Fe(Cl)Pc (**1e**) bileşiğinin DMSO/TBAP elektrolit sisteminde göstermiş olduğu eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri Şekil 3.11 A-D'de gösterilmektedir.



Şekil 3.11 Fe(Cl)Pc (**1e**) kompleksinin (5.00×10^{-5} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.

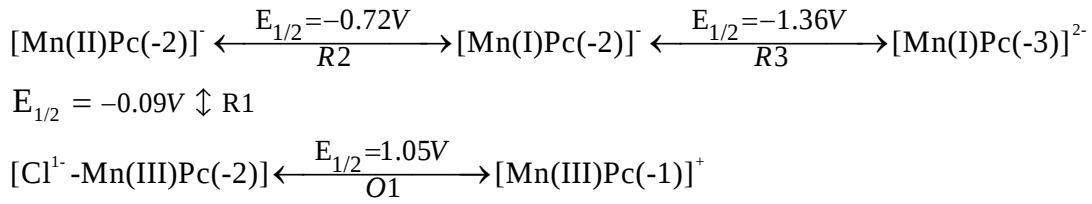
Bu eş zamanlı ölçüm DCM/TBAP sistemi için yukarıda anlatılan spektral değişimlerden oldukça farklıdır. Elektroliz öncesinde ortamda birden fazla tür bulunmamaktadır. Bu durum **1e** kompleksinde demir 2+ oksidasyon basamağına sahip olduğu gerçeği 673 nm'deki Q ve yanındaki titreşim bandının varlığı ile anlaşılır. DKE'ye göre -0.95 V'daki birinci indirgenme prosesi sırasında; 673 nm'deki Q bandının hafifçe kayması ve 517 nm'de yeni bir band oluşumu sırasındaki spektral değişimlere, 627 nm de hareket eden izobestik nokta eşlik eder. Q bandındaki kayma ve 517 nm'de yeni bir

band oluşumu $[\text{Cl}^{\text{I}}\text{-Fe(II)Pc(-2)}]^{2-}$ türlerinin oluştuğunu göstermektedir. Bu indirgenme olayı ile aksiyelden koordine olan klorür iyonları da azalan oksidasyon sayısı sebebiyle koparlar [91, 103]. Birinci indirgenme olayının sonunda ortamda $[\text{Fe(II)Pc(-2)}]^-$ monoanyonik türleri kalır. **Şekil 3.11 B 1e**'nin -1.30 V'da gerçekleşen elektrolizi sırasında kaydedilen spektrum değişimlerini göstermektedir. 500-600 nm arasında yeni geniş absorpsiyon bandları gözlenmektedir. Bu spektral değişimler Pc ligand merkezli indirgenme reaksiyonunun davranışlarıdır ve voltametrik ölçümlerle ifade edilen R2 etiketli redoks çiftini işaret eder (**Şekil 3.9**). DCM ile yapılan ölçümlere göre bir diğer önemli fark yükseltgenme prosesi için de geçerlidir. Burada Q bandında kayma (673 nm'deki Q bandı 702 nm'ye) göstererek ve 480-530 nm bölgesi ile 849 nm'de gözlenen yeni bandlar FePc komplekslerindeki metal temelli yükseltgenmenin bir örneğidir [104]. Bu da **Şekil 3.9**'daki FePc'nin CV ile belirlediğimiz O1 çifti $[\text{Cl}^{\text{I}}\text{-Fe(II)Pc(-2)}]^- / [\text{Cl}^{\text{I}}\text{-Fe(III)Pc(-2)}]$ prosesine karşılık gelmektedir. Bu yükseltgenme olayı ile aksiyelden koordine olan klorür iyonları da koparlar [91, 103]. CV ve SWV voltamogramlarda ilk oksidasyon dalgasının yarılmaya ile görülen O1' ve O1'' etiketli bu durumun sonunda, ortamda $[\text{Fe(III)Pc(-2)}]^+$ monokasyonik türleri kalır. DMSO/TBAP sisteminin, dar anodik çalışma penceresi nedeniyle CV ve SWV ölçümlerine destek olması beklenen Pc halkasında gerçekleşen ikinci yükseltgenme olayının spektral değişimleri kaydedilememiştir.

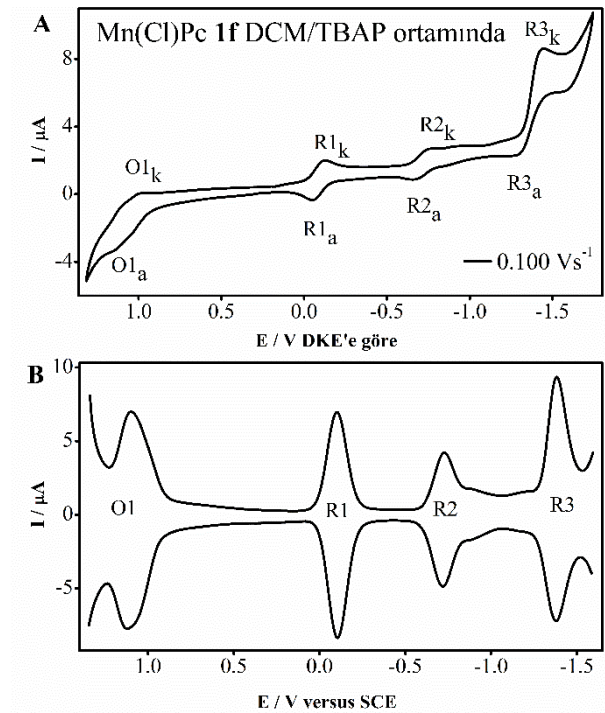
İlk indirgenme süreci sırasındaki eş zamanlı (*in-situ*) renk ölçümü; çözeltiye potansiyel uygulaması öncesi, kırmızı renk orijinal spektrum, renk diyagramında yeşilimsi renk olarak karşılık bulmuştur (yıldız simgesi ile $x = 0.317$, $y = 0.358$). İndirgenme yönünde potansiyelin uygulanmaya başlatılması ile demir metalinin indirgenmesi başlamış, yeşil spektrum ile gösterilen olay ile oluşan türler açık pembeye (kare simgesi ile $x = 0.362$, $y = 0.336$) yakın bir renge dönüşmüştür. İndirgenme prosesinin sonunda ise elektrokimyasal olarak üretilen türler tamamen mor renge dönüşmüşlerdir (yuvarlak simgesi ile $x = 0.342$, $y = 0.273$). Oksidasyon olayı sonunda açık yeşil renkte türler elde edilmiştir (üçgen simgesi ile $x = 0.365$, $y = 0.379$) (**Şekil 3.11 D**).

Mn(II)Pc (**1f**) ait DCM/TBAP ortamında CV ve SWV voltamogramları **Şekil 3.12**'de gösterilmektedir. Bileşik **1f** **Şema 3**'de gösterildiği gibi bir tane bir-elektronlu yükseltgenmeye ve üç tane bir-elektronlu indirgenmeye uğramaktadır. İlk iki indirgeme redoks çifti, metal merkezli olup diğer olaylar Pc halkasında (ligand) gerçekleşir [105,

106]. Ayrıca, ileri ve geri yönde gerçekleştirilen SWV taramalarındaki pik simetrisi de kimyasal ve elektrokimyasal reversibilite koşullarını sağlamaktadır (**Şekil 3.12 B**). 100 mV s⁻¹ tarama hızında, bütün redoks çiftlerinin anodik-katodik pik potansiyel ayrımları (ΔE_p) yaklaşık olarak 60-65 mV aralığında değişmektedir ve bu durum, elektrokimyasal reversibilite elektron transferini desteklemektedir. 100 mV s⁻¹ tarama hızında I_{pa}/I_{pk} oranının birim değere sahip olması difüzyon kontrollü elektron transfer mekanizmasını desteklemektedir.



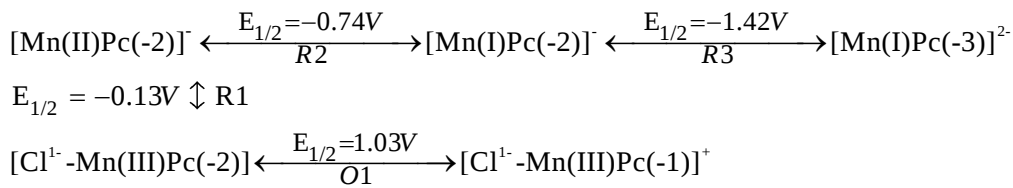
Şema 3 DCM/TBAP sistemi içerisinde 1f'nin indirgenme ve yükseltgenme prosesleri için önerilen elektron transfer mekanizması.



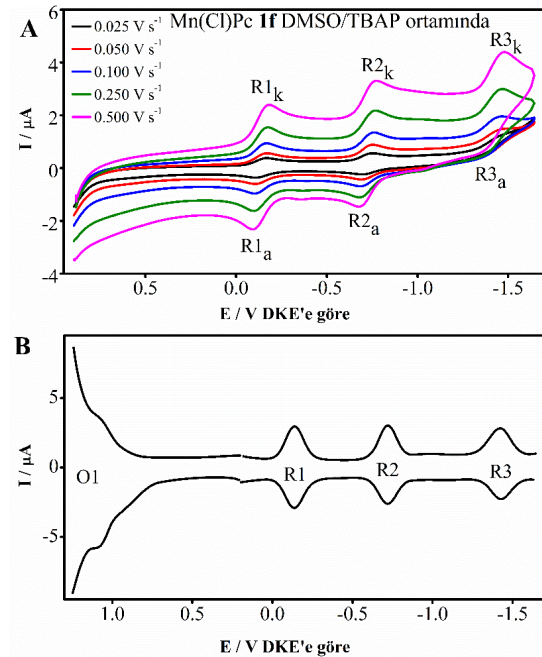
Şekil 3.12 Mn(Cl)Pc (**1f**) kompleksinin (5.0×10^{-4} M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.

1f kompleksinin DMSO/TBAP taşıyıcı elektrolit içeren ortamda, çözücü etkisinin araştırılması amacıyla kaydedilen CV ve SWV voltamogramları **Şekil 4**'de gösterilmektedir. **1f** kompleksi **Şema 4**'de gösterildiği gibi bir tane bir-elektronlu

yükseltgenmeye ve üç tane bir-elektronlu indirgenmeye uğramaktadır. Değişik tarama hızları için alınan voltamogramdan da görüldüğü üzere, artan tarama hızıyla hem yarı dalga potansiyel değerleri hem de değişik tarama hızlarında I_{pa}/I_{pk} oranının birim değere sahip olması elektrokimyasal reversibil ve difüzyon kontrollü elektron transfer mekanizmasını desteklemektedir (**Tablo 3.1**). **Şekil 3.13 B'**de gösterildiği gibi ilk yükseltgenme olayı sadece SWV ölçümünde kaydedilmiştir. Bu SWV ölçümü, DCM/TBAP ortamında elde edilen SWV ölçümüne göre daha reversibil bir oksidasyon dalgası sergiler. Bu da oksidasyonun sonunda aksiyelden bağlı klorür iyonlarının ortamda bulunduğunu düşünmemize neden olur.



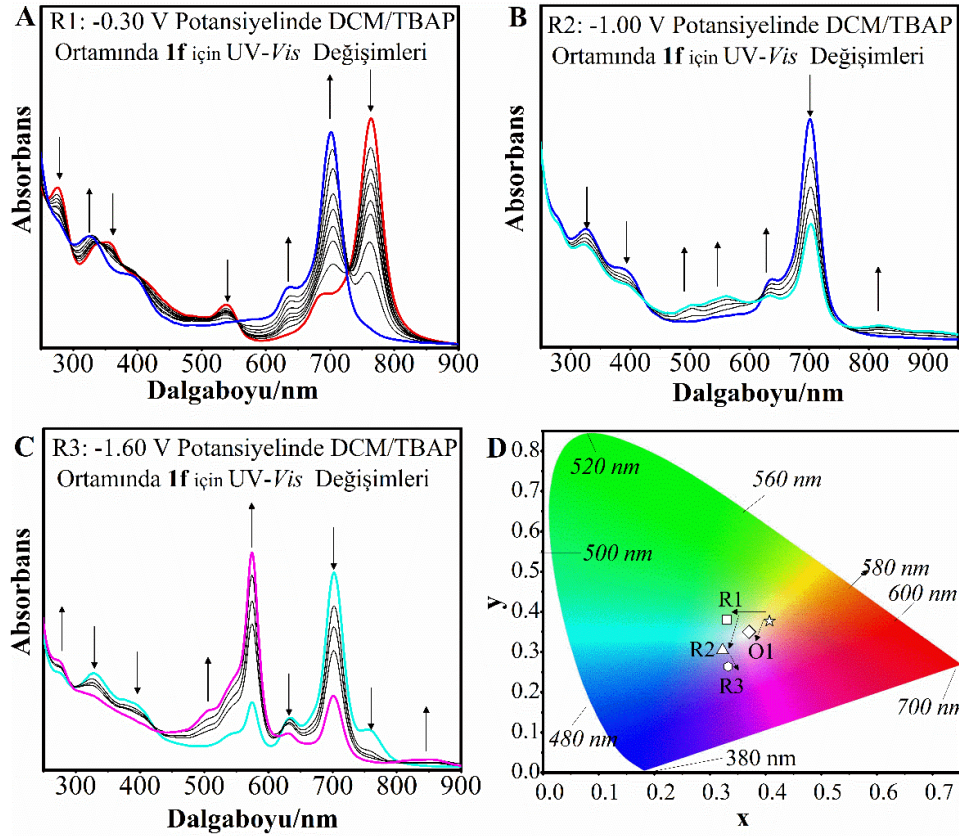
Şema 4 DMSO/TBAP sistemi içerisinde **1f**'nin indirgenme ve yükseltgenme prosesleri için önerilen elektron transfer mekanizması.



Şekil 3.13 Mn(Cl)Pc (**1f**) kompleksinin (5.0×10^{-4} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.

CoPc (**1d**) ve Mn(Cl)Pc (**1f**) bileşikleri için kullanılan çözücü sistemlerinin elektrokimyasal davranışlarına olan etkisi karşılaştırıldığında, bileşik (**1f**) için çözücü

sistemi olarak DMSO'nun kullanılması durumunda CV ile elde edilen yarı dalga potansiyellerinde ($E_{1/2}$) kayma daha az olmakla beraber gerçekleşmiştir. MPc'lerin redoks potansiyelleri, aksiyel pozisyonun koordinasyon özelliği olan donör çözücü moleküller tarafından işgal edilmesiyle önemli ölçüde etkilenir. Mangan merkezinin oksidasyon durumu için 3+ değerlikli olur iken, kobalt ve demir metal merkezi ise 2+ değerlikli olmaktadır. Azalan oksidasyon sayısı sonucu bileşiklerinin koordinasyon sayısı da azalmaktadır [92]. Dolayısıyla, $Mn(Cl)Pc$ (**1f**) bileşiğinin aksiyel pozisyonundan klorür iyonu bağlanır, koordinasyon sayıları sırasıyla 6 ve 5 olan $CoPc$ (**1d**) ve $FePc$ (**1e**) bileşikleri için ise aksiyel konumdan, donör DMSO çözücüsünün bağlanması gerçekleşir. Yapılan eş zamanlı spektral ölçümler bu durumun daha net anlaşılmasını sağlamaktadır.



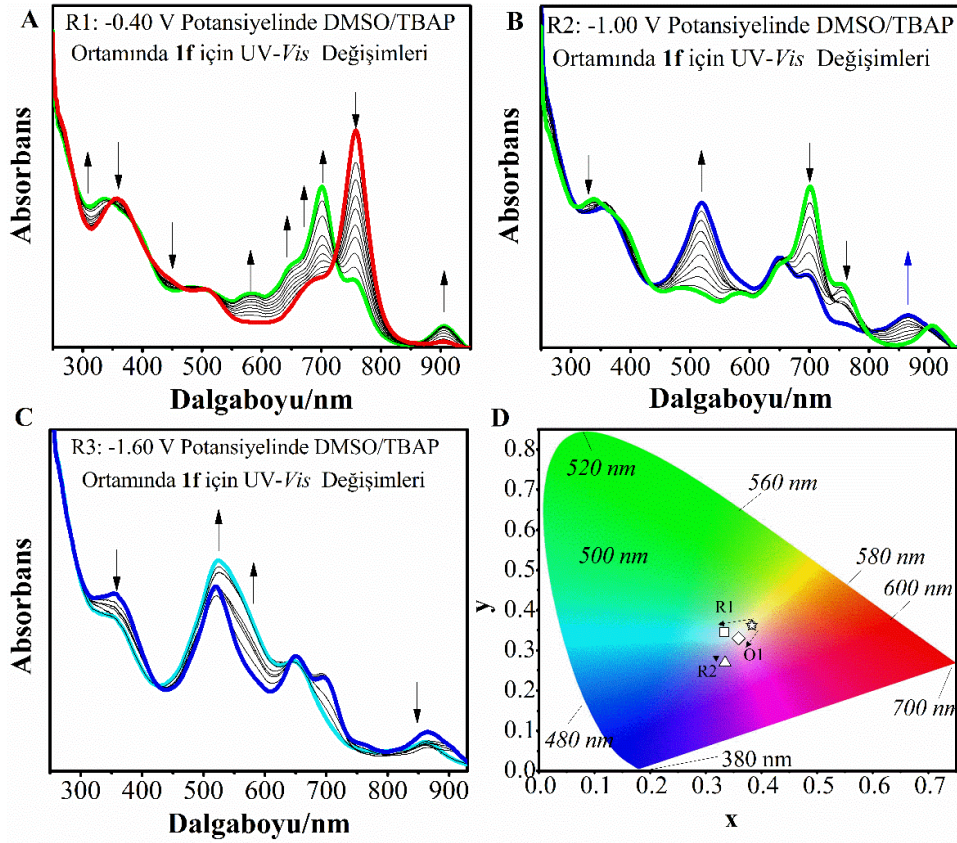
Şekil 3.14 $MnPc$ (**1f**) kompleksinin (5.00×10^{-5} M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.

Şekil 3.14 A-D **1f**'nin potansiyel kontrollü elektrolizi sırasında kaydedilen spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri göstermektedir. Herhangi bir sabit potansiyel

uygulanması yapılmadan önce **1f** kompleksinin orijinal formunu gösteren spektrum (kırmızı spektral ölçüm) kırmızıya kaymış Q bandı 764 nm’de ve 537 nm’deki yük transfer bandı Cl-Mn(III)Pc(-2) türünün varlığını göstermektedir[105, 107]. DKE’ye göre -0.30 V’daki birinci indirgenme prosesi sırasında; 764 nm’deki Q bandının 700 nm’ye kayması, 635 nm’deki titreşim bandı ve 540 nm bandının şiddetinin azalması sırasındaki spektral değişimlere, 344 ve 730 nm civarında sabit olmayan izobestik noktalar eşlik eder. Bu indirgenme olayı ile aksiyelden koordine olan klorür iyonları da azalan oksidasyon sayısı sebebiyle koparlar [91, 103]. Birinci indirgenme olayının sonunda ortamda $[\text{Mn(II)Pc(-2)}]$ türleri kalır ve voltametrik ölçümlerle ifade edilen R1 etiketli redoks çiftini işaret eder (**Şekil 3.12**). Kromatisite renk diyagramında (**Şekil 3.14 D**) birinci indirgenme işlemi sonrasında mavimsi yeşil renk olarak karşılık bulmuştur (kare simgesi ile $x = 0.334$, $y = 0.382$). **Şekil 3.14 B** **1f** kompleksinin -1.30 V’da gerçekleşen ikinci indirgenmesi sırasında kaydedilen spektral değişimleri göstermektedir. Q bandındaki kayma olmaksızın şiddetindeki azalma ve metal-ligand yük transfer bölgesi 500-550 nm’de yeni bir band oluşumu, $\text{Mn(II)Pc(-2)}/[\text{Mn(I)Pc(-2)}]^-$ metal temelli indirgenme olayının gerçekleştiğini göstermektedir. Bu voltametrik karşılığı R2 olarak etiketlenmiş bu indirgenme olayında 423, 622 ve 729 nm dalga boylarında net izobestik noktalar eşlik etmektedir. Bu elektrokimyasal üretimi söz konusu olan $[\text{Mn(I)Pc(-2)}]^-$ mono anyonik tür için (üçgen simgesi ile $x = 0.322$ ve $y = 0.304$) mavimsi mor renk elde edilmiştir (**Şekil 3.14 D**). **1f**’nin -1.60 V’da gerçekleşen elektrolizi sırasında kaydedilen spektrum değişimleri **Şekil 3.14 C**’de gösterilmektedir. Bu olay ile Q bandının şiddeti azalırken 577 nm’de gerçekleşen artış Pc ligand merkezli indirgenme reaksiyonunun karakteristik davranışlarıdır ve voltametrik ölçümlerle ifade edilen R3 etiketli $[\text{Mn(I)Pc(-2)}]^-/[\text{Mn(I)Pc(-3)}]^{2-}$ redoks çiftini işaret eder (**Şekil 3.12**). Kromatisite renk diyagramında (**Şekil 3.14 D**) indirgenme işlemi sonrasında mor renk olarak karşılık bulmuştur (beşgen simgesi ile $x = 0.332$, $y = 0.268$).

1f kompleksinin DMSO/TBAP içeren elektrolit ortamındaki sabit potansiyel kontrollü elektrolizi, DCM/TBAP elektrolit sistem için yapılan ölçümlere oldukça benzer spektral ve elektrokolorimetrik değişimler göstermiştir (**Şekil 3.15 A-D**). İlk indirgenme prosesi sırasında -0.40 V DKE’ye göre Q bandı 758 nm’den 703 nm’ye kayarken yük transfer bölgesinde kaydedilen yeni bandlar, Mn(II)Pc(-2) türünün oluştuğunu doğrulamaktadır (**Şekil 3.15 A**). Bu proses sırasında azalan koordinasyon sayısı ile aksiyel konumundan

bağlı olan klorür iyonları da koparlar. Birinci indirgenme olayının sonunda ortamda $[\text{Mn(II)Pc(-2)}]$ türleri kalır ve voltametrik ölçümlerle ifade edilen R1 etiketli redoks çiftini işaret eder (Şekil 3.13). İkinci metal indirgenmesi ise 698 nm’de Q bandının azalması ve 521 nm’de yeni bir band ile $[\text{Mn(II)Pc(-2)}]/[\text{Mn(I)Pc(-2)}]^-$ prosesine karşılık gelmektedir (Şekil 3.15 B). Son indirgenme olayı ise Pc ligand merkezli olup Q bandı şiddeti azalırken 550-600 nm bölgesinde artış $[\text{Mn(I)Pc(-2)}]/[\text{Mn(I)Pc(-3)}]^{2-}$ prosesini doğrular niteliktedir (Şekil 3.15 C). Tüm bu olaylar ile ilgili renk değişimleri Şekil 3.15 D’de diyagram üzerinde proses adımları ile verilmiştir. Mn(Cl)Pc kompleksinin elektrokimyasal olarak üretilen türlerinin sahip oldukları renk çeşitliliği, bu kompleksleri veri depolama ve optik cihaz teknolojileri alanı için aday teşkil eder.



Şekil 3.15 MnPc (1f) kompleksinin (5.00×10^{-5} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE’ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.

3.1.2. 2,3-dihidro-1h-inden-5-iloksi mononükleer alfa (1a-f) sübstitüe bileşiklerinin elektrokatalitik performanslarının incelenmesi

Yukarıda belirtilen elektrokimyasal ve eş zamanlı UV-Vis spektroeletrokimyasal ölçümlere ilave olarak çift potansiyostat sistemi ile DDE ve DHDE voltametrisi de kullanılmıştır. İncelenen komplekslerin oksijenin indirgenme reaksiyonundaki katalitik performansları doğrusal tarama voltametrisi tekniği (LSV) ile incelenmiştir. Katalitik ölçümler polimer elektrolit membranlı hidrojen yakıt pili (PEMFC) uygulamalarına yönelik olarak asidik ortamda gerçekleştirilmiştir.

Ftalosiyanin bileşiklerinin oksijen indirgenme reaksiyonundaki (OİR) elektrokatalitik aktiflikleri incelenmesi için VC ve Nf ile desteklenmiş ve **1a-1f** ile modifiye edilmiş GCE elektrotlar hazırlanmıştır. Dinamik voltametrik ölçüm tekniklerinden dönen halka-disk voltametrisi (DHDE) tekniği ile 2500 devir/dakika dönüş hızında oksijen gazı ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ sulu çözeltisi içerisindeki polarizasyon eğrileri kaydedildi ve **Şekil 3.16** gösterilmektedir. Katalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyonu ile ilgili ölçümler için 0.100 mA/cm² değeri temel alınarak akımın artış göstermeye başladığı potansiyel (başlama potansiyeli, E_o), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı-dalga potansiyeli (E_{1/2}) parametreleri katalitik aktifliği belirleyen parametreler olarak alınmış, literatür taraması yapılarak MPC'ler için verilen OİR sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır (**Tablo 3.2**).

Tablo 3.2 Başlama potansiyeli (E_o), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı-dalga potansiyeli (E_{1/2}) parametrelerine göre **1a-1f** komplekslerinin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri ve ilgili MPC'ler için literatürden elde edilen değerlerle karşılaştırılmaları (DKE'ye göre).

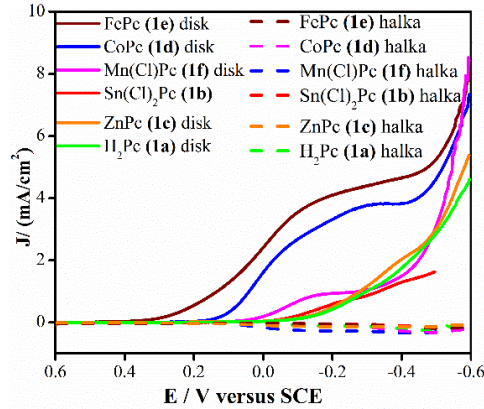
^a Bileşik	^b E _o / V (DKE'a göre)	^c J _L / mA cm ⁻²	E _{1/2} / V (DKE'a göre)	Referans
α H ₂ Pc 1a	-0.09	1.96	-0.36	[6]
α Sn(Cl) ₂ Pc 1b	-0.05	1.35	-0.31	[6]
α ZnPc 1c	-0.07	2.12	-0.33	[6]
α CoPc 1d	+0.15	3.81	0.02	[6]
α Fe(Cl)Pc 1e	+0.32	4.63	0.10	[6]
α Mn(Cl)Pc 1f	+0.03	1.50	-0.06	[6]
CoPc	+0.08	4.60	-0.06	[108]
ZnPc	-0.17	1.68	-0.36	[108]
H ₂ Pc	-0.11	1.04	-0.34	[108]
Fe(Cl)Pc	-0.06	4.96	-0.23	[109]

^aKomplekslerin yapıları **Şekil 2.1 (a)**'de gösterilmiştir.

^bAkım yoğunluğunun 0.100 mA cm⁻² değerine ulaştığı potansiyel, başlama potansiyeli (E_o) olarak alınmıştır.

^c2500 devir/dakika dönme hızında elde edilen limit difüzyon akım yoğunluğunu gösterir.

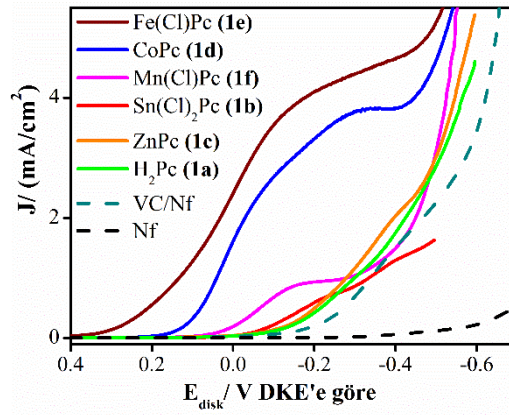
Bu nedenle yakıt hücrelerinde oksijen indirgenme reaksiyonu (OİR) katalizörü için bu bileşiklerin yaygın kullanımları söz konusudur [109-111]. Bununla beraber, **1a-1f** kompleksleri için yapılan ölçümler literatür değerlerle karşılaştırıldığında (**Şekil 3.16** ve **Tablo 3.2**), **1e** ve **1d** sahip oldukları redoks aktif metal merkezi ile hem başlama potansiyelleri hem de limit akım yoğunluklarına göre daha iyi katalitik verimlilik göstermektedirler. Özellikle Fe(Cl)Pc temelli katalizör için ölçülen parametreler herhangi bir mononükleer MPc kompleksi için dikkate değer bir katalitik aktiviteyi işaret etmektedir [84]. **1e** esaslı katalizörün sahip olduğu yüksek 4.63 mA cm^{-2} limit difüzyon akım yoğunluğu ve pozitif potansiyelde başlayan katalitik aktivitesi (E_0 değeri 0.32 V) göz önüne alındığında yüksek OİR performansı göstermektedir. Dolayısıyla yakıt pili uygulamaları için arzu edilen OİR'nin su ana ürün olmak üzere 4 elektronlu bir mekanizma üzerinden indirgenmesine ilişkin bir mekanizmayı sağladığı görülmektedir [77]. Diğer taraftan, **1a**, **1b** ve **1c** bileşiklerinin göstermiş oldukları nispeten daha düşük katalitik aktiviteleri, sahip oldukları redoks aktif olmayan metal merkezlerinin indirgenme ve yükseltgenmeye uğramaması olarak yorumlanabilir [99].



Şekil 3.16 Elektrokatalitik OİR için O_2 ile doyurulmuş $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ çözeltisinde VC/Nf/Pc modifiye camsı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDHE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).

Dinamik voltametrik ölçüm tekniklerinden dönen disk voltametri (DDE) tekniği ile 2500 devir/dakika dönüş hızında oksijen gazı ile doyurulmuş $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ sulu çözeltisi içerisindeki LSV'ler **Şekil 3.17**'de gösterilmektedir. Camsı karbon elektrotların sadece Nf veya VC/Nf ile modifiye edilmiş OİR performansları ile **1a-1f** kompleksleri için yapılan ölçümler karşılaştırıldığında (**Şekil 3.17**), Pc modifiye katalizörlerin hem başlama potansiyelleri hem de limit akım yoğunlukları

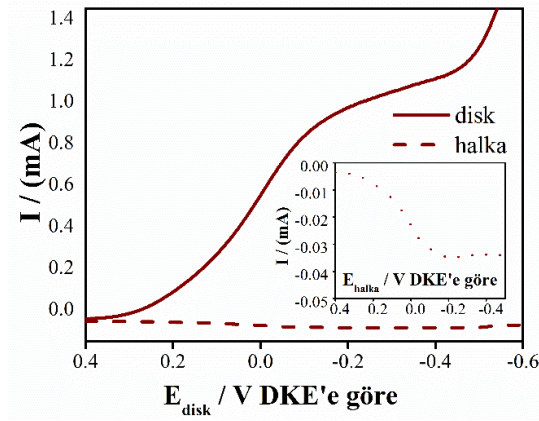
parametrelerine göre daha iyi OİR performansı verdiklerini göstermektedirler. Bu durum muhtemelen katalizör karışımındaki MPc'lerin, VC içerisinde muntazam dağılmış olmasından kaynaklanmaktadır. Söz konusu şekil, katalizör tabaka yapısının katalitik performans üzerindeki dikkate değer bir etkisi olduğunu da açıkça göstermektedir.



Şekil 3.17 Elektrokatalitik OİR için O_2 ile doyurulmuş 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde VC/Nf/Pc modifiye camı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).

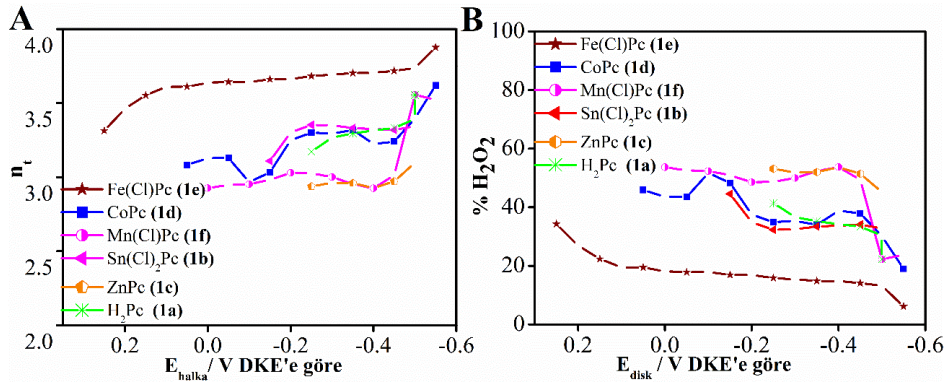
OİR, tek basamakta 4 elektronlu indirgenmeyle su ürünü vermek üzere oluşabildiği gibi önce hidrojen peroksit ara ürünü sonra da buradan suyun 2 elektron aktarımı ile oluştuğu iki basamaklı indirgenmesi de söz konusudur. Yakıt pili uygulamalarında tercih edilen 4 elektronlu bir olay üzerinden suyun oluşmasıdır. Bu nedenle, aktarılan toplam elektron sayısı n_t 'nin ve oluşuyorsa hidrojen peroksit yüzdesinin belirlenmesi gereklidir.

Çalışmamızda değişik Pc bileşikleri ile modifiye edilmiş VC/Nf/Pc elektrotların DHDE polarizasyon eğrileri, modifiye camı karbon disk ve DKE'ye göre 0.95 V sabit potansiyelde polarize edilen platin halka elektrotlar ile yapıldı. Burada en yüksek katalitik aktivite gösterdiği düşünülen **1e** ile modifiye edilmiş, modifiye camı karbon disk elektrot için elde edilen LSV ölçümü örnek olarak gösterilmiştir (**Şekil 3.18**). Bu polarizasyon eğrileri, OİR sırasında oluşan hidrojen peroksit oluşumunun katkısının ve transfer edilen elektron sayısının belirlenmesini sağlamaktadır.



Şekil 3.18 Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde VC/Nf/1e modifiye dönen (2500 devir/dak) camısı karbon disk ve platin halka elektrotlar ile kaydedilmiş DHDE polarizasyon eğrileri (iç grafik, halka elektrodun polarizasyon eğrisini daha geniş bir akım skalasında göstermektedir) (potansiyel tarama hızı: 0.005 V s⁻¹).

Transfer edilen elektron sayısı n_t ve oluşan %H₂O₂ değerleri denklemler 1.8 ve 1.9 kullanılarak belirlenmiştir. **Şekil 3.19 A** ve **B** sırasıyla her bir katalizör için değişik potansiyelerde aktarılan elektron sayısını ve oluşan H₂O₂ yüzdesini göstermektedir. En iyi katalitik aktiflik, **1e** bileşiği ile modifiye katalizör için elde edilmiştir. Bu katalizör için aktarılan toplam elektron sayısı tüm potansiyelerde (H₂O₂ den daha fazla su oluştuğunu göstermek üzere) 2'den daha büyüktür. n_t değeri artan potansiyel ile büyümekte ve difüzyon akımı düzlüğünde ana ürün su olmak üzere 3.74 değerini (%90 H₂O ve %10 H₂O₂) almaktadır.



Şekil 3.19 (A) VC/Nf/Pc modifiye elektrotlar için aktarılan toplam elektron sayısının disk potansiyeli ile değişimi (B) VC/Nf/Pc modifiye elektrotlar için oluşan % H₂O₂ miktarının disk potansiyeli ile değişimi ($E_{halka} = 0.95$ V DKE'ye göre)

3.2. 2,3-dihidro-1h-inden-5-iloksi Mononükleer Beta (1g-1l) Sübstitüe Bileşikleri ile Yapılan Çalışmalar

Bu çalışmada 2,3-dihidro-1H-inden-5-iloksi mononükleer beta sübstitüe ftalosiyanın komplekslerinin DMSO ve DCM elektrolit sisteminde; voltametrik, eş zamanlı spektroeletrokimyasal ve eş zamanlı elektrokolorimetrik karakterizasyonlarının incelenmesi ayrıntılı bir biçimde gerçekleştirilmiştir. Voltametrik ve eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümler sonucu; metalsiz ve kalay Pc kompleksleri bileşikleri sadece halka temelli redoks prosesleri gösterir. Kobalt, demir ve mangan metal merkezleri içeren kompleksler, ftalosiyanın halkasının göstermiş olduğu redoks proselerine ilaveten göstermiş oldukları reversibil metal esaslı indirgenme ve yükseltgenme çiftleri ile bu komplekslerin elektrokimyasal zenginliğini arttırmış olur. Ayrıca ortamda bulunan O₂ varlığının, özellikle demir ve mangan PC'lerin redoks davranışlarını etkilediği fark edildi. Bu nedenle O₂ ve kompleksler arasındaki etkileşime bağlı olarak değiştiği bilinen elektrokatalitik oksijen indirgenmesinin daha net anlaşılması için O₂ içeren ve içermeyen sistemlerde voltametrik ve eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümler gerçekleştirildi. Ayrıca bileşiklerin oksijen indirgenmesi üzerindeki elektrokatalitik performans ölçümleri, hidrodinamik dönen disk elektrot (DDE) ve bipotansiyostatik dönen halka-disk elektrot (DHDE) ölçümleri ile yapıldı. FC çalışma şartlarına benzer ortamlarda gerçekleştirilen hidrodinamik voltametrik ölçümler sonucunda FePc (**1k**) kompleksinin özellikle ortamda bulunan metanolden etkilenmemesi sebebiyle katot aktif malzeme olarak Pt bazlı hazırlanan elektrotlara iyi bir alternatif olabileceği anlaşılmıştır.

Çalışmamızın son kısmında induyum-kalay oksit (ITO) cam üzerine komplekslerin Langmuir-Blodgett ince film kaplamaları gerçekleştirilerek, sulu çözelti ortamında elektrokolorimetrik ölçümleri yapıldı. Bu bileşiklerin olası elektrokromik uygulamalar için istenen; multi elektron transferi, reversibil redoks olayları, düşük potansiyel değerlerde gerçekleşen redoks yarı dalga potansiyel değerleri ve bu olaylara eşlik eden renk değişimleri gibi zengin elektrokimyasal davranışlar sergilemeleri bizi bu çalışmaya yöneltmiştir.

3.2.1. Çözelti ortamında 2,3-dihidro-1h-inden-5-iloksi mononükleer beta (1g-1l) sübstitüe bileşiklerinin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal davranışlarının incelenmesi

2,3-dihidro-1H-inden-5-iloksi mononükleer beta sübstitüe kobalt, mangan, demir, kalay, metallsiz ve çinko [(H₂Pc (**1g**), Sn(Cl)₂Pc (**1h**), CoPc (**1i**), Fe(Cl)Pc (**1k**) ve Mn(Cl)Pc (**1l**)] (Şekil 2.1 (b)) bileşiklerinin, farklı elektrokimyasal teknolojilerde olası kullanımının belirlenmesi amacıyla, DMSO/TBAP ve DCM/TBAP içeren çözelti ortamlarında voltametrik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. CV ve SWV teknikleri ile söz konusu bileşiklerin platin çalışma elektrodu kullanılarak kaydedilen voltamogramları sonucunda; pik potansiyel ayrımları (ΔE_p), yarı pik potansiyelleri ($E_{1/2}$), anodik ve katodik pik akımları oranı (I_{pa}/I_{pk}) ve ilk yükseltgenme ile ilk indirgenme yarı pik potansiyelleri arasındaki farkı ($\Delta E_{1/2}$) gibi voltametrik veriler **Tablo 3.3**'de verilmiştir. Bu bileşiklerin elektrokimyasal karakterizasyonuna ait sonuçlar; genellikle ardarda bir-elektronlu halka ve/veya metal merkezli redoks pikleri sergiledikleri gözlenmiştir.

Metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin, Pc merkezli temel redoks davranışlarının aydınlatılması amacıyla gerçekleştirilen voltametrik ölçümler sonucunda elde edilen CV ve SWV voltamogramları **Şekil 3.20**'de gösterilmektedir. **1g** H₂Pc için DCM/TBAP taşıyıcı elektrolit içeren çözelti ortamında; üç adet bir-elektronlu indirgenme (R1 için -0.64 V, R2 için -0.96 V ve R3 için -1.24 V DKE'ye göre) ve bir adet bir-elektronlu yükseltgenme (O1 için 0.65 V DKE'ye göre) olayı gözlenmiştir. H₂Pc **1g** bileşiğine ait 100 mV s⁻¹ tarama hızı için elde edilmiş voltamogramdan bulunan elektrokimyasal parametreler, redoks çiftlerinin anodik-katodik pik potansiyel ayrımları (ΔE_p) değerinin yaklaşık olarak 60-80 mV civarında değişim gösterdiğini ve tüm tarama hızları için I_{pa}/I_{pk} oranının birim değere yakın olması nedeniyle difüzyon kontrollü ve reversibil elektron transfer mekanizmasını göstermektedir (**Tablo 3.3**). Ayrıca ileri ve geri yöndeki SWV ölçümlerinin üst üste gelmesi, elektrokimyasal ve kimyasal reversibilliği desteklemektedir. Bu redoks aktif olmayan bileşiklerin elektrokimyasal karakteristiklerinin aydınlatılması, polar solvent DMSO ortamında da gerçekleştirilmiştir. İki ortam için benzer sayıda voltametrik sinyaller elde edilmiştir (**Tablo 3.3**).

Tablo 3.3 Mononükleer beta sübstitüe **1g-1l** bileşiklerinin elektrokimyasal karakterizasyonuna ait veriler (DKE'ye göre).

^a Kompleks	Redoks olayı	^b E _{1/2} (V)	^c ΔE _p (mV)	^d I _{pa} /I _{pk} (V)	^e ΔE _{1/2} (V)
1g	O1	0.70	80	0.70	1.34
DCM	R1	-0.64	60	0.95	
β H ₂ Pc	R2	-0.96	65	0.92	
	R3	-1.24	70	0.85	
1g	R1	-0.66	70	0.80	-
DMSO	R2	-1.05	70	0.72	
β H ₂ Pc	R3	-1.32	90	0.70	
1h	O1	0.61	60	0.65	1.11
DCM	R1	-0.56	80	0.65	
β Sn(Cl) ₂ Pc	R2	-0.98	90	0.75	
	R3	-1.30	85	0.65	
1h	R1	-0.60	70	0.72	-
DMSO	R2'	-1.05	90	0.70	
β Sn(Cl) ₂ Pc	R3	-1.32	90	0.80	
1i	O2	1.28	90	0.88	0.91
DCM	O1	0.70	80	0.95	
β CoPc	R1	-0.21	60	0.94	
	R2	-1.37	65	0.96	
1i	^f O2	0.86	-	-	0.68
DMSO	O1	0.33	60	0.94	
β CoPc	R1	-0.35	70	0.92	
	R2	-1.41	70	0.96	
1k	O2	0.82	80	0.75	0.95
DCM	O1	0.43	60	0.85	
β Fe(Cl)Pc	R1	-0.52	120	0.80	
	R2	-0.89	110	0.80	
	R3	-1.26	90	0.70	
1k	^g O1' O1''	(0.20) 0.44	-	-	0.93
DMSO	R1	-0.73	75	0.92	
β Fe(Cl)Pc	R2	-1.13	75	0.95	
	R3	-1.42	80	0.85	
1l	O1	1.05	90	0.96	1.09
DCM	R1	-0.04	60	0.90	
β Mn(Cl)Pc	R2	-0.68	70	0.94	
	R3	-1.23	70	0.96	
1l	^f O1	0.99	-	-	1.08
DMSO	R1	-0.09	60	0.98	
β Mn(Cl)Pc	R2	-0.71	60	0.98	
	R3	-1.37	65	0.96	

^aKomplekslerin yapıları **Şekil 2.1(b)**'de gösterilmiştir.

^bE_{1/2} = (E_{pa} + E_{pk})/2 (100 mV s⁻¹'de).

^cΔE_p = E_{pa} - E_{pk} (100 mV s⁻¹'de).

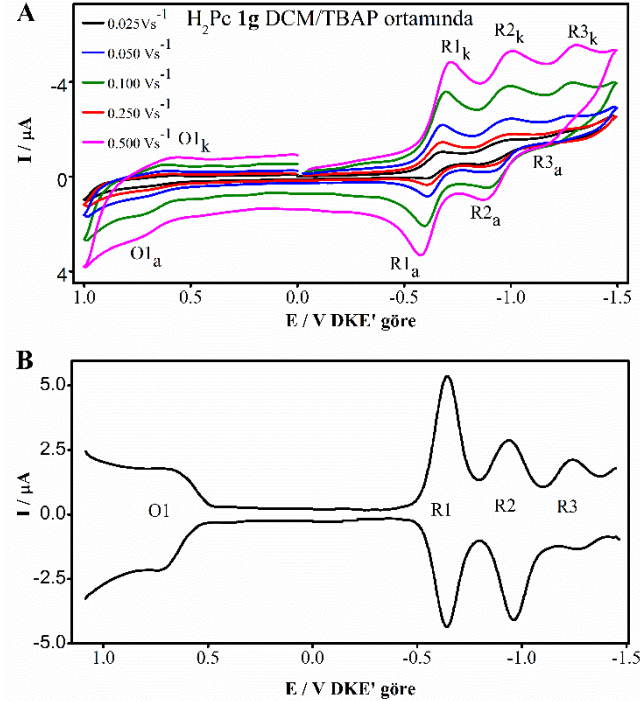
^dİndirgenme için I_{pa}/I_{pk}, yükseltgenme için I_{pk}/I_{pa}, potansiyel tarama hızı 100 mV s⁻¹.

^eΔE_{1/2} = E_{1/2} (ilk yükseltgenme) - E_{1/2} (ilk indirgenme).

^fRedoks olayı kare dalga voltametri ile tespit edilmiştir.

^gRedoks olayına Agregasyon-disagregasyon türleri ve bazı kimyasal reaksiyonların eşlik ettiği düşünülmektedir

Bu sonuçlar, **1g** ve **1h** bileşiklerinin HOMO-LUMO enerji düzeyleri arasındaki farkı gösteren $\Delta E_{1/2}$ değerleri ile redoks aktif olmayan metal merkezi gibi davrandıklarını, tüm olayların Pc çekirdek merkezli olduğunu doğrulamaktadır [4, 6, 40, 41].

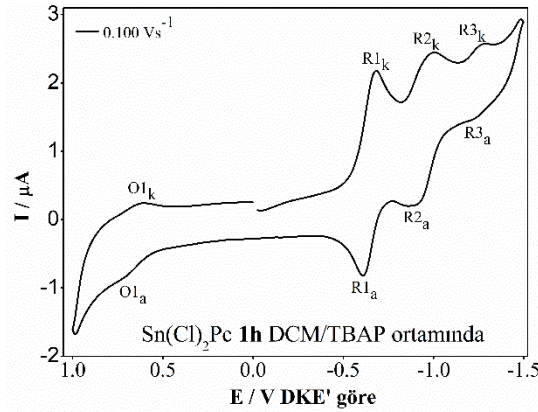


Şekil 3.20 H₂Pc (**1g**) kompleksinin (5.0×10^{-4} M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.

Ayrıca, **Tablo 3.3**'den de anlaşıldığı üzere DMSO/TBAP çözücü sisteminin sahip olduğu koordinatif özelliği ile redoks proseslerine ait çiftlerinin DCM/TBAP çözücü sistemine göre daha negatif yönde yarı dalga potansiyel değerleri veren elektron transferleri verdikleri görüntülenmiştir [4, 6, 40, 41]. **1g** bileşiğine ait DMSO/TBAP taşıyıcı elektrolit içeren ortamda CV ve SWV voltamogramları sonucu elde edilen elektrokimyasal parametreler **Tablo 3.3**'de gösterilmektedir.

Sn(Cl)₂Pc **1h** bileşiğine ait 100 mV s⁻¹ tarama hızı için DCM/TBAP çözelti ortamında elde edilen CV voltamogramı gösterilmektedir (**Şekil 3.21**). Bu bileşikte üç adet bir-elektronlu indirgenme (R1 için -0.56 V, R2 için -0.98 V ve R3 için -1.30 V DKE'ye göre) ve bir adet bir-elektronlu yükseltgenme (O1 için 0.66 V DKE'ye göre) işlemi gözlenmiştir. Sn(Cl)₂Pc **1h** bileşiğine ait 100 mV s⁻¹ tarama hızı için elde edilmiş voltamogramdan bulunan elektrokimyasal paramaterler, redoks çiftleri için ΔE_p değerinin yaklaşık olarak 60-90 mV civarında değişim gösterdiğini ve I_{pa}/I_{pk} oranının

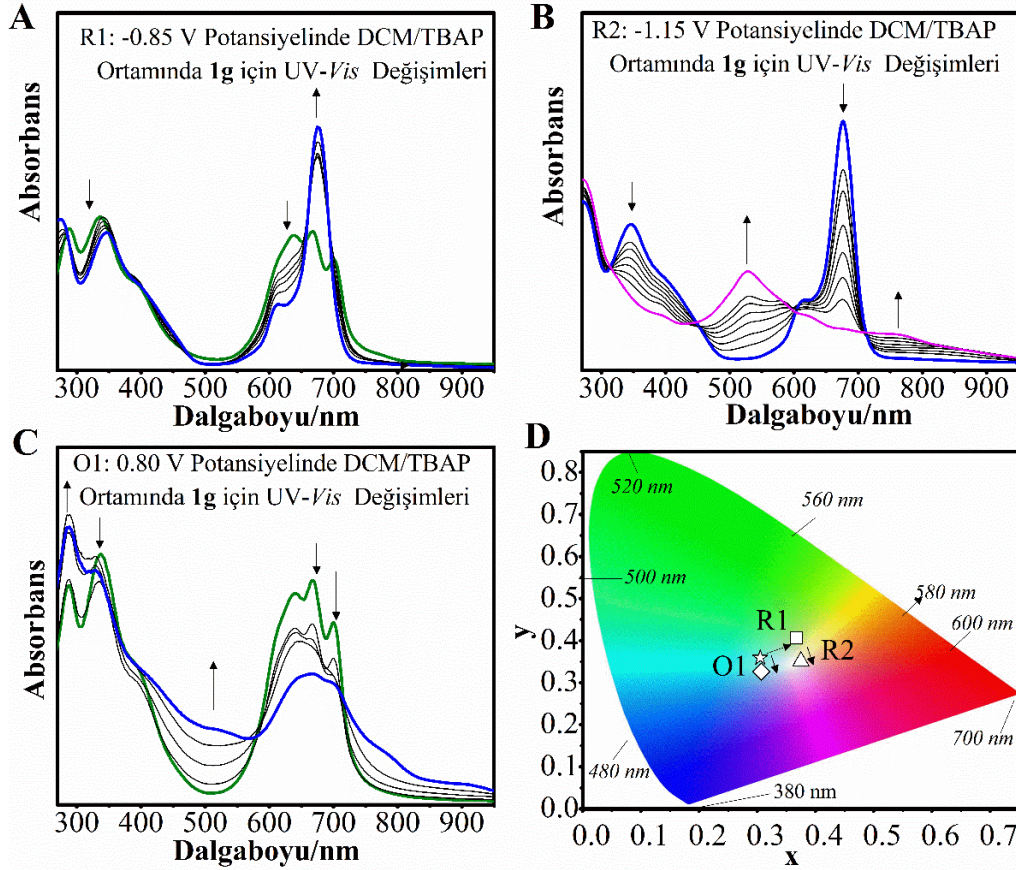
birim değere yakın olması nedeniyle difüzyon kontrollü ve reversibil elektron transfer mekanizmasını desteklemektedir (**Tablo 3.3**). Ftalosiyanın komplekslerinin ardışık tek elektronlu indirgenme ve yükseltgenme olaylarının aydınlatılması, voltametrik ölçümlerle eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümlerin birlikte kullanılmasıyla mümkün olmaktadır.



Şekil 3.21 $\text{Sn}(\text{Cl})_2\text{Pc}$ (**1h**) kompleksinin (5.0×10^{-4} M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.

DCM/TBAP çözelti ortamındaki **1g** bileşiğinin uygun sabit potansiyellerde elektrolizi gerçekleştirilmiş, eş zamanlı (*in-situ*) spektroeletrokimyasal ölçümler kaydedilerek redoks davranışları anlaşılmaya çalışılmıştır. Ayrıca spektroeletrokimyasal ölçümlerin, eş zamanlı (*in-situ*) elektrokolorimetrik ölçümlerle desteklenmesi sonucu elektrokromik uygulamalar için çok önemli bir gösterge olan kromatisite (renk) diyagramları da elde edilmiştir. Elektroliz işlemi öncesinde **1g**'nin Q bandında, D_{2h} simetrisinden dolayı karakteristik 700 nm ve 665 nm'lerde yarılmış iki pik meydana geldiği belirlenmiştir [112-114]. Çalışma elektrodu DKE'ye göre -0.85 V'luk bir potansiyel ile polarize edildiğinde **Şekil 3.22A**'da görülen spektral değişimler meydana gelmektedir. Nötral $[\text{H}_2\text{Pc}(-2)]$, bir elektron transferiyle indirgenerek $[\text{H}_2\text{Pc}(-3)]^-$ anyonik formunu oluşturmaktadır. Yarılmış Q bandının, tek banda dönüştüğü anyonik formun olduğu bu durum, H_2Pc türlerinin halka temelli indirgemesinin karakteristik davranışdır [103, 115]. Bu spektral değişim voltametri ile belirlenen R1 çiftine karşılık gelmektedir (**Şekil 3.20**). DKE'ye göre -1.15 V'de, $[\text{H}_2\text{Pc}(-3)]^-$ formu bir elektron alarak indirgenmekte ve $[\text{H}_2\text{Pc}(-4)]^{2-}$ dianyon formunu oluşturmaktadır (**Şekil 3.22 C**). Bu karakteristik halka (ligand) merkezli ikinci indirgenme olayı boyunca, 676 nm'deki Q bandının dalga boyu değişimsiz şiddeti azalmaya devam ederken, 528 nm'de yeni absorpsiyon bandı ile

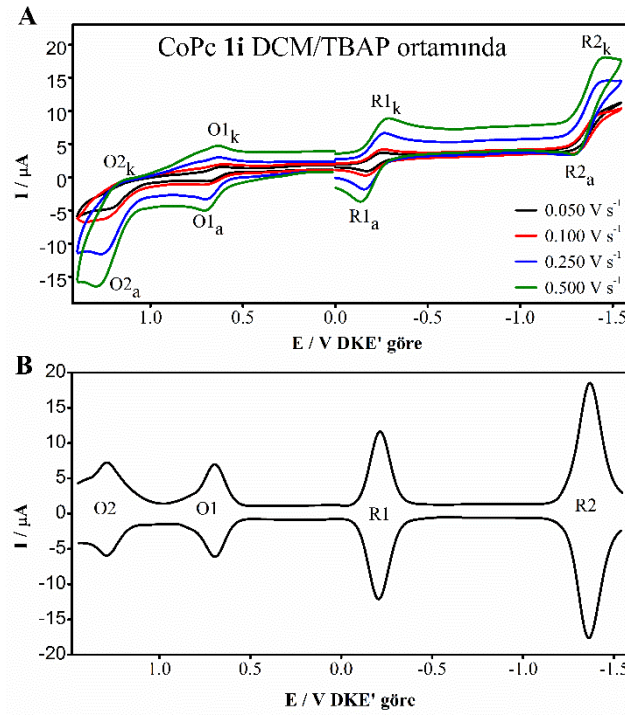
750-900 nm bölgesinde bir artış gözlenmektedir. 390, 581 ve 712 nm civarlarında net izobestik noktaların elde edilemediği bu spektral değişimler sonucu agregat türlerin monomerik türlerle birlikte yükseltgenmesinin gerçekleştiğini gösteren, voltametrik ölçümleri doğrulanmıştır.



Şekil 3.22 H_2Pc (1g) kompleksinin (5.00×10^{-5} M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.

Eş zamanlı UV-Vis spektroelektrokimya ölçümleriyle redoks olaylarının oluşumu sırasında gözlenen spektral değişimler ve bu oluşan ürünlere ait renk değişimleri kaydedilmiştir. İndirgenme süreci sırasında eş zamanlı (*in-situ*) renk ölçümü; çözeltiye potansiyel uygulaması öncesi, yeşil renk orijinal spektrum, renk diyagramında turkuaz renk olarak karşılık bulmuştur (yıldız simgesi ile $x = 0.305$, $y = 0.359$). Pc halkasının indirgenmesi ile açık yeşil bir renk elde edilmiştir (kare simgesi ile $x = 0.367$, $y = 0.406$). İndirgenme olayının sonunda ise dianyonik tür açık pembeye yakın bir renge dönüşmüştür (üçgen simgesi ile $x = 0.387$, $y = 0.346$). Yükseltgenme süreci

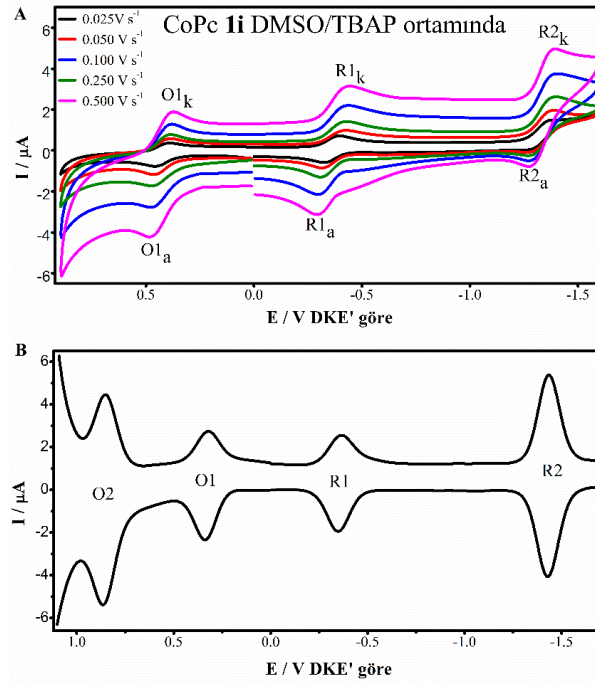
sonunda oluşan türler ise maviye (dörtgen simgesi ile $x = 0.306$, $y = 0.320$) yakın bir renge dönüşmüştür (Şekil 3.22 D).



Şekil 3.23 CoPc (**1i**) kompleksinin (5.0×10^{-4} M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.

CoPc **1i**, Fe(Cl)Pc **1k** ve Mn(Cl)Pc **1l** komplekslerinin redoks davranışları H₂Pc **1g** ve Sn(Cl)₂Pc **1h** redoks aktif olmayan komplekslerinden oldukça farklıdır. **1i**, **1k** ve **1l** kompleksleri, sahip oldukları elektro-aktif metal merkezleri sebebiyle hem ligand hem de metal merkezli elektron transfer prosesleri gösterdikleri bilinmektedir [4, 40]. CoPc (**1i**) ait DCM/TBAP ortamında CV ve SWV voltamogramları Şekil 3.23’de gösterilmektedir. Bu bileşikte iki adet bir-elektronlu indirgenme (R1 için -0.21 V ve R2 için -1.37 V DKE’ye göre) ve iki adet bir-elektronlu yükseltgenme (O1 için 0.70 V ve O2 için 1.28 V DKE’ye göre) işlemi gözlenmiştir. **1i** komplekslerinin 50 mV s⁻¹ ile 500 mV s⁻¹ hızlarında değişen tarama hızları için alınan voltamogramları sonucu bütün redoks çiftlerinin anodik-katodik pik potansiyel ayrımları (ΔE_p) yaklaşık olarak 60-80 mV aralığındaki değerlerde ve pik akımları oranlarının (indirgenme için I_{pa}/I_{pk} ve yükseltgenme için I_{pk}/I_{pa}) birim değere sahip olmasının yanı sıra bu değer, tarama hızıyla lineer değişimi difüzyon kontrollü ve reversibil elektron transfer mekanizmasını göstermektedir.

MPc'lerin redoks özelliklerini pek çok parametre etkilemektedir. Bunlar: çözücülerin sahip oldukları özellikler, destek elektrolit olarak kullanılan tuzun nitelikleri, oksijen varlığı veya yokluğu, periferik veya periferik olmayan pozisyonundan süstitüsyon, ligandın aksiyel pozisyonundan koordinasyonu gibi faktörler sayılabilir. Bu nedenlerle özellikle CoPc, Fe(Cl)Pc ve Mn(Cl)Pc gibi redoks aktif metal komplekslerinin sahip oldukları metal ve ligand temelli elektrokimyasal davranışlarının aydınlatılması elektrokromik ve elektrokatalitik uygulamalar için oldukça önemlidir.



Şekil 3.24 CoPc (**1i**) kompleksinin (5.0×10^{-4} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.

Çözücü etkisinin anlaşılması için **1i**'nin koordinatif özelliği olan polar DMSO/TBAP çözücü sistemi içerisindeki elektrokimyasal davranışlarına ait CV ve SWV voltamogramları **Şekil 3.24**'de gösterilmektedir. Bu bileşikte tüm redoks çiftleri için elektrokimyasal ve kimyasal reversibilite şartını sağlayan difüzyon kontrollü iki adet bir-elektronlu indirgenme (R1 için -0.35 V ve R2 için -1.41 V DKE'ye göre) ve iki adet bir-elektronlu yükseltgenme (O1 için 0.33 V ve O2 için 0.86 V DKE'ye göre) işlemi gözlenmiştir. SWV taramalarındaki pik simetrisi de kimyasal ve elektrokimyasal reversibiliteyi desteklemektedir. Reversibil ve difüzyon kontrollü redoks olayları

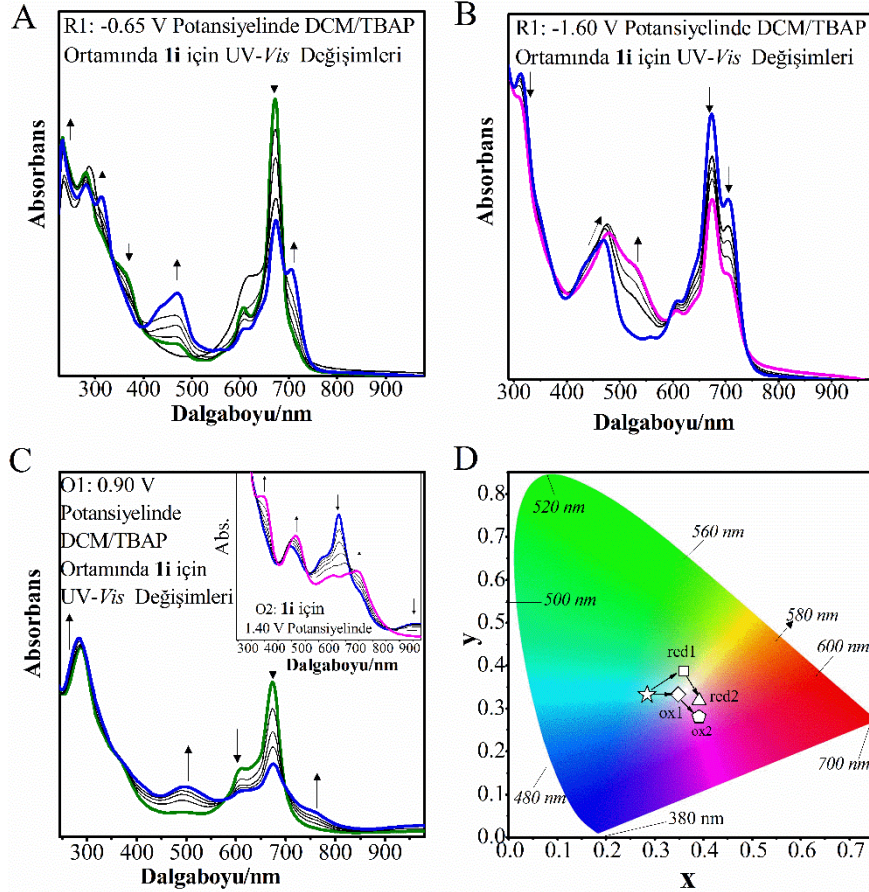
sergiliyen **1i**'nin ilk yükseltgenme ve ilk indirgenme olayları metal merkezliyen, diğer olaylar halka merkezli gerçekleşiyor olmalıdır.

Söz konusu kompleksin $\Delta E_{1/2}$ değeri 0.91 V'dur ve diğer redoks aktif olmayan komplekslerle karşılaştırıldığında yükseltgenmesi ve indirgenmesi daha kolay olur. Bu durum; Co, Fe ve Mn metal merkezlerinin sahip olduğu d orbital enerji düzeylerinin Pc çekirdeğinin HOMO ve LUMO enerji düzeyleri arasında yer alması ile açıklanır [40]. Burada olduğu gibi DMSO koordine özellikli çözücülerin varlığında altı koordineli türlerin oluşumuyla birlikte [Co(III)Pc(-2)]polar⁺ türlerin oluşumunu desteklemektedir. DMSO/TBAP çözücü sistemi Co(II) merkezini stabilize eder. Bununla birlikte koordinatif özelliği olan polar DMSO/TBAP çözücü sistemi içerisinde gözlenen redoks çiftleri biraz daha reversibil karakterde ve sistematik negatif yönde kaymayla söz konusu olmaktadır [92]. Örneğin R1 ilk indirgenme çifti için -0.35 V'luk $E_{1/2}$ değeri, DCM çözücü ortamı için bulunan -0.21 V'luk $E_{1/2}$ değerine göre 140 mV kadar negatif yönde kaymıştır. Ayrıca net reversibil redoks dalgaları elektron transfer mekanizmasına agrege türlerin eşlik etmediğini göstermektedir. Altı koordinasyonlu MPc türlerinin aksiyel pozisyonundan bağlanan çözücü molekülleri ile etkileşiminin sonucu birbirlerinden uzak tutulduklarından genellikle agrege olmadıkları bilinmektedir [4, 40, 41]. **Şekil 3.24 B**'de gösterildiği gibi Pc ligand merkezli olan ikinci yükseltgenme olayı sadece SWV ölçümünde gösterilebilmiştir.

CoPc (**1i**) kompleksinin DMSO/TBAP ortamında da voltametrik davranışları tayin edilmiş ve DCM/TBAP çözücü ortamındaki voltametrik davranışlarına göre öngörülen sistematik negatif yönde kayma elde edilmiştir. Böylece farklı çözücü ortamlarında elektrokimyasal davranışları karşılaştırılmış olur. Ayrıca beta pozisyonundan süstitüe CoPc (**1i**) komplekslerinin, benzer elektrokimyasal parametrelerinin alfa pozisyonundan süstitüe CoPc (**1d**) kompleksleri ile karşılaştırılması gerçekleştirilmiştir. Bu karşılaştırmanın sonucunda; özellikle alfa pozisyonundan elektron salıcı grupların etkisinin redoks potansiyellerini negatif yönde kaydardıkları yapılan ölçümlerle doğrulanmıştır [95, 96]. DCM/TBAP ortamında elde edilen yarı pik potansiyel değerleri ile bu tespit doğrulanmıştır.

Ligand ve metal merkezli elektron transfer prosesleri gösterebilen CoPc (**1i**), Fe(Cl)Pc (**1k**) ve Mn(Cl)Pc (**1l**) komplekslerinin spektral değişimlerinin aydınlatılması, bu

türden komplekslerin elektrokimyasal teknolojiler alanındaki kullanımlarına karar vermek için oldukça önemlidir. Bu nedenle **Şekil 3.25 A-D CoPc (1i)** bileşiğinin DCM/TBAP elektrolit sisteminde birinci indirgenme işlemi süresince gerçekleşen eş zamanlı UV-Vis ve elektrokolorimetrik değişimleri göstermektedir.

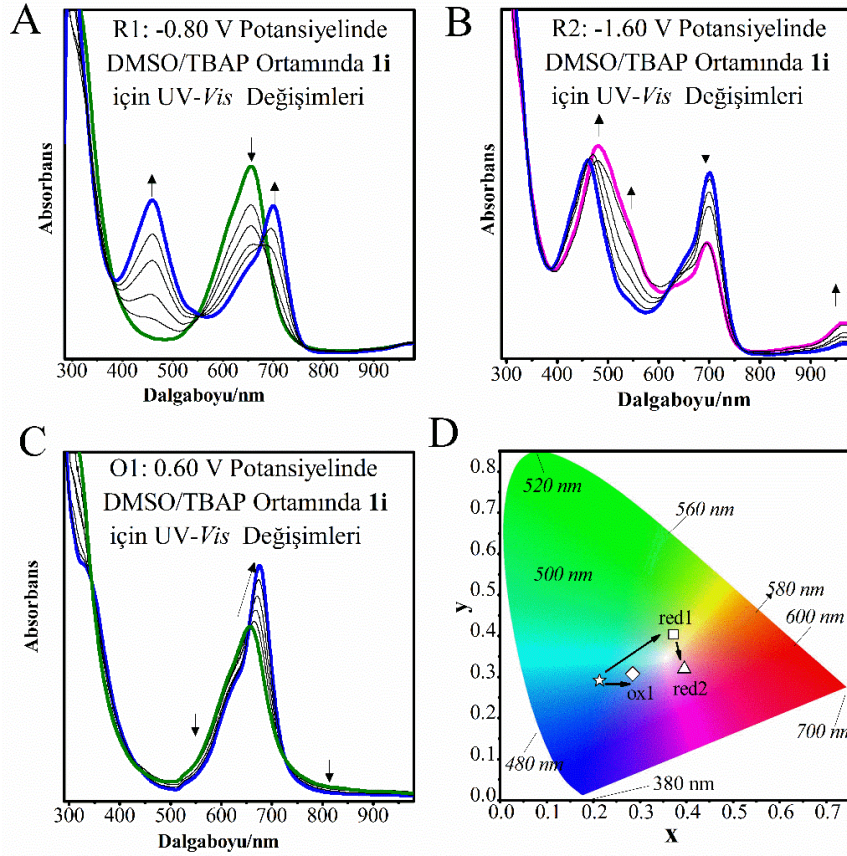


Şekil 3.25 CoPc (1i) kompleksinin (5.00×10^{-5} M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.

DKE'ye göre -0.65 V sabit potansiyel altında 671 nm'deki Q bandı 707 nm'ye kaymaktadır ve 468 nm'de yeni bir band oluşumu söz konusudur. Bu sıradaki spektral değişimler 297, 335, 399 ve 694 nm net bir şekilde gözlenmiş izobestik noktalara sahiptir. Q bandındaki kayma ve 468 nm'de yeni bir band oluşumu indirgenmiş monoanyonik $[\text{Co(I)Pc}(-2)]^-$ türlerinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca, R1 redoks prosesinin $[\text{Co(II)Pc}(-2)]/[\text{Co(I)Pc}(-2)]^-$ redoks çiftine karşılık geldiği **Şekil 3.23** voltametik yoruma karşılık gelmektedir [97-99]. İlk indirgenme süreci sırasındaki eş zamanlı (*in-situ*) renk ölçümü; çözeltiye potansiyel uygulaması öncesi, yeşil renk

orijinal spektrum, renk diyagramında turkuaz olarak karşılık bulmuştur (yıldız simgesi ile $x = 0.284$, $y = 0.332$). Birinci indirgenmenin sonunda, mavi spektrum ile gösterilen monoanyonik türlerin eldesi söz konusu olmuş ve kromotite diyagramında (kare simgesi ile $x = 0.359$, $y = 0.387$) açık yeşile yakın tonlar gözlenmiştir (**Şekil 3.25 D**). DKE'ye göre -1.60 V sabit potansiyel altında, ikinci indirgenme olayına ait spektral ve renk değişimleri **Şekil 3.25 B**'de gösterilmiştir. 707 nm'deki Q bandı herhangi bir kayma olmaksızın azalmış ve 500-550 bölgesi civarında yeni absorband bandı artış göstermiştir. Bu spektral değişimler Pc ligand merkezli indirgenme reaksiyonunun karakteristik davranışlarını gösterir. Böylece voltametrik ölçümlerle $[\text{Co(I)Pc(-2)}]^- / [\text{Co(I)Pc(-3)}]^{2-}$ şeklinde etiketlenmiş R2 olayı için gösterilen redoks elektron transfer çifti de doğrulanır [97, 116] (**Şekil 3.23**). Eş zamanlı olarak kaydedilen renk ölçümleri cie renk sistemi üzerinde gösterilmiştir. **1i** kompleksinin dinayonik türlerinin oluşumu ile pembe-mor (üçgen simgesi ile $x = 0.391$, $y = 0.318$) yakın bir renge dönüşmesi gösterilmiştir (**Şekil 3.25 D**). **1i**'nin birinci yükseltgenmesi sırasında kaydedilen spektral değişimleri **Şekil 3.25 C**'de gösterilmektedir. Keskin 672 nm'deki Q bandı ve 608 nm'deki titreşim bandı herhangi bir kayma olmaksızın azalmış, iki yeni absorbsiyon bandı 480-500 bölgesi civarında ve 763 nm'de artış göstermiştir. Bu spektral değişimlere 355, 573 ve 699 nm'lerde elde edilen net izobestik noktalar eşlik etmektedir. Bu değişimler Pc ligand merkezli oksidasyon reaksiyonunun karakteristik davranışları olup $[\text{Co(II)Pc(-2)}] / [\text{Co(II)Pc(-1)}]^+$ şeklinde gerçekleşen O1 etiketli redoks çiftini işaret eder (**Şekil 3.23**) [97-99]. DKE'ye göre 1.40 V sabit potansiyel altında, ikinci yükseltgenme olayına ait spektral değişimleri **Şekil 3.25 C** iç grafikte gösterilmiştir. Q bandı kırmızıya kayma göstererek (672 nm'deki Q bandı 756 nm'ye), şiddeti azalmış ve 514 nm'de yeni bir bant oluşmuştur. Bu spektral değişimler 558, 722 ve 861 nm'lerde eşlik eden net izobestik noktalar ve bu spektral değişimler, CoPc komplekslerindeki metal temelli yükseltgenmenin bir örneğidir. Bu da **Şekil 3.23**'de CoPc'nin voltametrik ölçümlerle ile belirlediğimiz, O2 etiketli $[\text{Co(II)Pc(-1)}]^+ / [\text{Co(III)Pc(-1)}]^{2+}$ prosesine karşılık gelmektedir. Eş zamanlı olarak kaydedilen renk ölçümleri cie renk sistemi üzerinde şu şekilde gösterilmiştir: **1i** kompleksinin birinci yükseltgenme olayı sonunda açık pembeye yakın bir renge dönüşmüş (kare simgesi ile $x = 0.348$, $y = 0.332$), ikinci yükseltgenmenin olayının sonunda ise dikatyonik türlerinin

oluşumu ile beraber mor renk elde edilmiştir (beşgen simgesi ile $x = 0.391$, $y = 0.282$) (Şekil 3.25 C).



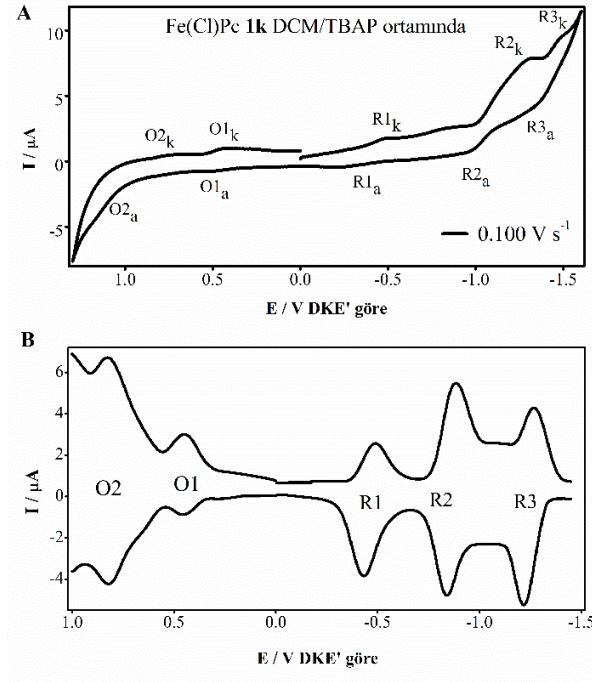
Şekil 3.26 CoPc (1i) kompleksinin (5.00×10^{-5} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.

CoPc 1i bileşiğinin eş zamanlı spektral değişimleri, koordine polar DMSO/TBAP çözelti ortamında da kaydedilmiştir. Şekil 3.26 A DKE'ye göre -0.65 V sabit potansiyel altında gerçekleşen birinci indirgenme işlemi süresince; 656 nm'deki Q bandının 699 nm'ye kayması ve 458 nm'de yeni bir band oluşumu sırasındaki spektral değişimler 382, 556 nm ve 781 nm net bir şekilde gözlenmiş izobestik noktalara sahiptir. Q bandındaki kırmızıya kayma ve 458 nm'de yeni bir band oluşumu $[\text{Co(II)Pc}(-2)]/[\text{Co(I)Pc}(-2)]^-$ prosesi ile mono anyonik $[\text{Co(I)Pc}(-2)]^-$ türlerinin oluştuğunu göstermektedir. Bu durum da R1 etiketli Şekil 3.24'deki voltametrik yoruma karşılık gelmektedir. İndirgenme sürecinin öncesinde orijinal hali mavi olan nötral CoPc'ler (yıldız simgesi ile $x = 0.213$, $y = 0.291$) ilk indirgenme olayının sonunda mono anyonik

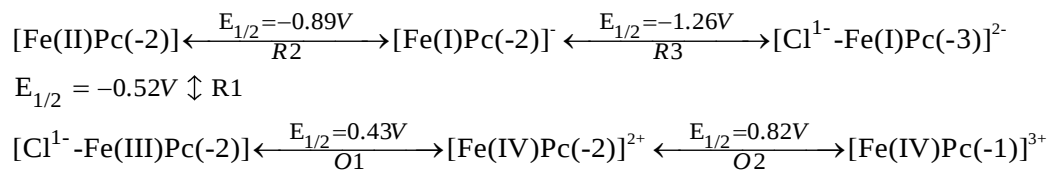
türlerine dönüşerek, diyagramda yeşil-açık sarıya (kare simgesi ile $x = 0.371$, $y = 0.403$) yakın bir renk elde edilir (**Şekil 3.26 D**). Kompleks **1i** için -1.60 V sabit potansiyel altındaki ikinci indirgenmesi sırasında, 699 nm'deki Q bandı herhangi bir kayma olmaksızın küçülmüş, 500 ve 600 nm arasındaki absorpsiyon bandı artış göstermiştir (**Şekil 3.26 B**). Bu kayma olmaksızın azalan Q bandı ile 467 ve 622 nm'deki net izobestik noktalar, Co(I)Pc bileşiğinin halka temelli indirgenmesi için karakteristik olup söz konusu redoks prosesinin $[\text{Co(I)Pc}(-2)]^-/[\text{Co(I)Pc}(-3)]^{2-}$ indirgenme sürecine karşılık geldiği görüşünü desteklemektedir [92, 97]. Bu olaya eşlik eden eş zamanlı renk ölçümleri ile halka indirgenmesinin tipik örneği olan mor renk elde edilmiştir (üçgen simgesi ile $x = 0.395$, $y = 0.319$). **Şekil 3.26 C**, ilk yükseltgenme sırasındaki eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri göstermektedir. 656 nm'deki Q bandı 674 nm'ye kayma göstererek şiddeti artmış ve 344 , 434 ve 725 nm'de net bir şekilde izobestik noktalara sahiptir. Bu spektral değişimler, Co(II)Pc bileşiğinin metal temelli yükseltgenmesi için karakteristiktir. Ayrıca voltametrik ölçümler sonucu R2 etiketi ile gösterilen $[\text{Co(II)Pc}(-2)]/[\text{Co(III)Pc}(-2)]^+$ prosesine karşılık gelmektedir (**Şekil 3.24**). DMSO/TBAP çözelti ortamının dar anodik çalışma penceresi nedeniyle CV ve SWV ölçümleri sonucu gözlenen O2 etiketli Pc halkasının yükseltgenme olayına ilişkin spektral değişimler kaydedilememiştir [99, 100].

Fe(III)Pc'ye (**1k**) ait DCM/TBAP çözelti ortamında CV ve SWV voltamogramları **Şekil 3.27**'de gösterilmektedir. **1k** kompleksinin 100 mV s^{-1} tarama hızlarında ki voltamogramı için redoks çiftlerinin anodik-katodik pik potansiyel ayrımları (ΔE_p) yaklaşık olarak 60 - 120 mV aralığında değişir ve bu durum, quazi reversibil elektron transferini desteklemektedir. Burada, R1 ve R2 prosesleri haricinde ileri ve geri yönde gerçekleştirilen SWV taramalarındaki pik simetrisi kimyasal ve elektrokimyasal reversibilliği desteklemektedir. **1k** için DCM/TBAP ortamında içerisinde gerçekleştirilen elektrokimyasal elektron transfer mekanizmasının aydınlatılması önemlidir (**Şema 5**). R1 prosesi sırasında -0.52 V yarı dalga potansiyeli ile gösterilen olay sonucu, hem Fe(III) iyonunun indirgenmesi hem de aksiyel konumundan koordine olan klorür anyonunun salınması gerçekleşir. Dolayısıyla ilk indirgenme olayının sonunda nötral tür $[\text{Fe(II)Pc}(-2)]$ elde edilir [92]. Bu durum voltametrik dalganın diğer redoks çiftlerine göre daha yayvan karakteriyle açıklanabilir. Bilindiği gibi merkezinde demir (III) metal iyonu bulunan **1k** kompleksinin indirgenme prosesi ile azalan

oksidasyon sayısının, koordinasyon yeteneğinin de azalmasıyla kuvvetli bir ilişkisi vardır. R2 etiketli metal indirgenmesi -0.89 V yarı dalga potansiyeli ile gösterilen olay sırasında ise ortamda bulunan Fe(II) iyonların indirgenmesi ile $[\text{Fe(I)Pc(-2)}]^-$ anyonik türü oluşur. -1.26 V yarı dalga potansiyeli ile R3 etiketli son olayın da Pc halkasının indirgenmesine karşılık geldiği düşünülmektedir.



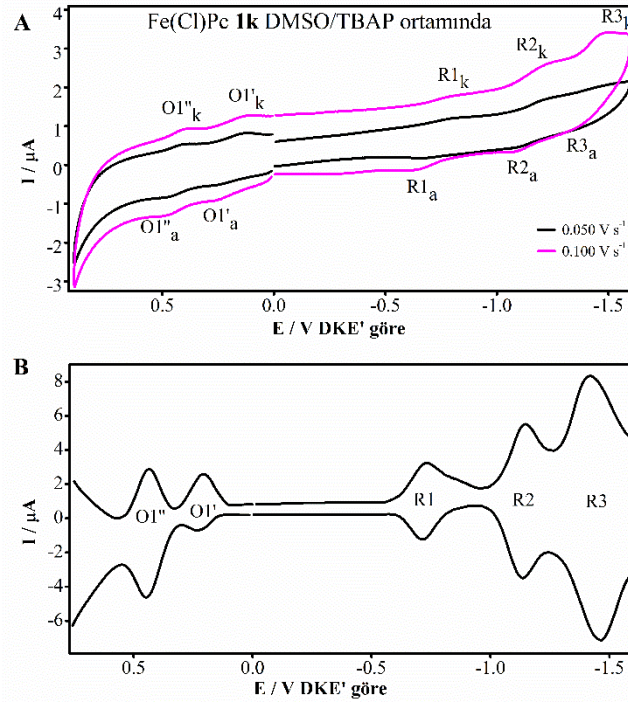
Şekil 3.27 Fe(II)Pc (**1k**) kompleksinin (5.0×10^{-4} M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.



Şema 5 DCM/TBAP sistemi içerisinde **1k**'nın indirgenme ve yükseltgenme prosesleri için önerilen elektron transfer mekanizması.

1k'nın yükseltgenme prosesinin **Şema 5**'de gösterildiği gibi gerçekleştiği düşünülmektedir. **1k** kompleksinin ilk indirgenme ve ilk yükseltgenme proseslerinin metal merkezli olduğu **Şekil 3.27**'den elde edilen $\Delta E_{1/2}$ değerleri sonucunda anlaşılmaktadır. Bu düşük yarı dalga potansiyel değerleri ile Fe (III) iyonunun dolu ve boş d orbitallerinin, Pc çekirdeğinin HOMO ve LUMO orbitalleri arasında konumlandığını gösterir [4, 40]. Takip eden ikinci yükseltgenme olayının Pc halkasında

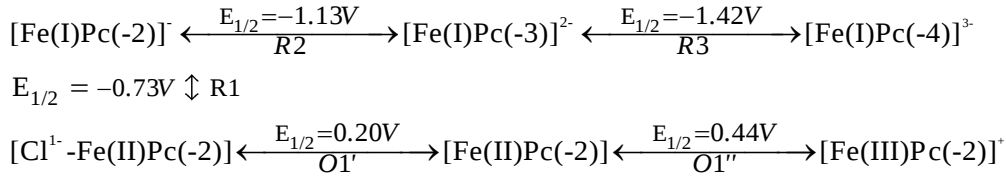
meydana geldiği düşünülmektedir. Yapılan eş zamanlı spektral ölçümlerle de bu olayların desteklenmesi sağlanmıştır.



Şekil 3.28 Fe(Cl)Pc (**1k**) kompleksinin (5.0×10^{-4} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.

Fe(Cl)Pc (**1k**) ait DMSO/TBAP ortamında kaydedilen CV ve SWV voltamogramları **Şekil 3.28**'de gösterilmektedir. Polar, aprotik bir solvent olan DMSO ortamında bu ölçümlerin gerçekleştirilmesi sonucunda özellikle redoks dalgaları sayısı ve türleri arasında oluşan elektron transferleri bakımında alfa substitüe **1e** kompleksinin DMSO/TBAP sistemi içerisinde göstermiş oldukları davranışa oldukça benzer olduğu görülmüştür. Ancak ne çözücü sistemlerinin ne de alfa ve beta süstitüsyonun beklenen pik potansiyellerindeki sistematik kayma etkisi FePc komplekslerinde elde edilememiştir. (**Tablo 3.3**). Bu bileşikte üç adet bir-elektronlu indirgenme ve bir adet bir-elektronlu yükseltgenme işlemi gözlenmiştir **1k** kompleksinin değişik tarama hızlarındaki voltamogramları için redoks çiftlerinin anodik-katodik pik potansiyel ayrımları (ΔE_p) yaklaşık olarak 75-80 mV aralığında değişir ve bu durum, reversibil elektron transferini doğrular. Ayrıca tarama hızının karekökü ile doğrusal olarak değişen hem katodik hem de anodik yöndeki pik akımları, bu elektron transfer olayının difüzyon kontrolü gerçekleştiğini gösterir. Bununla birlikte ileri ve geri yönde

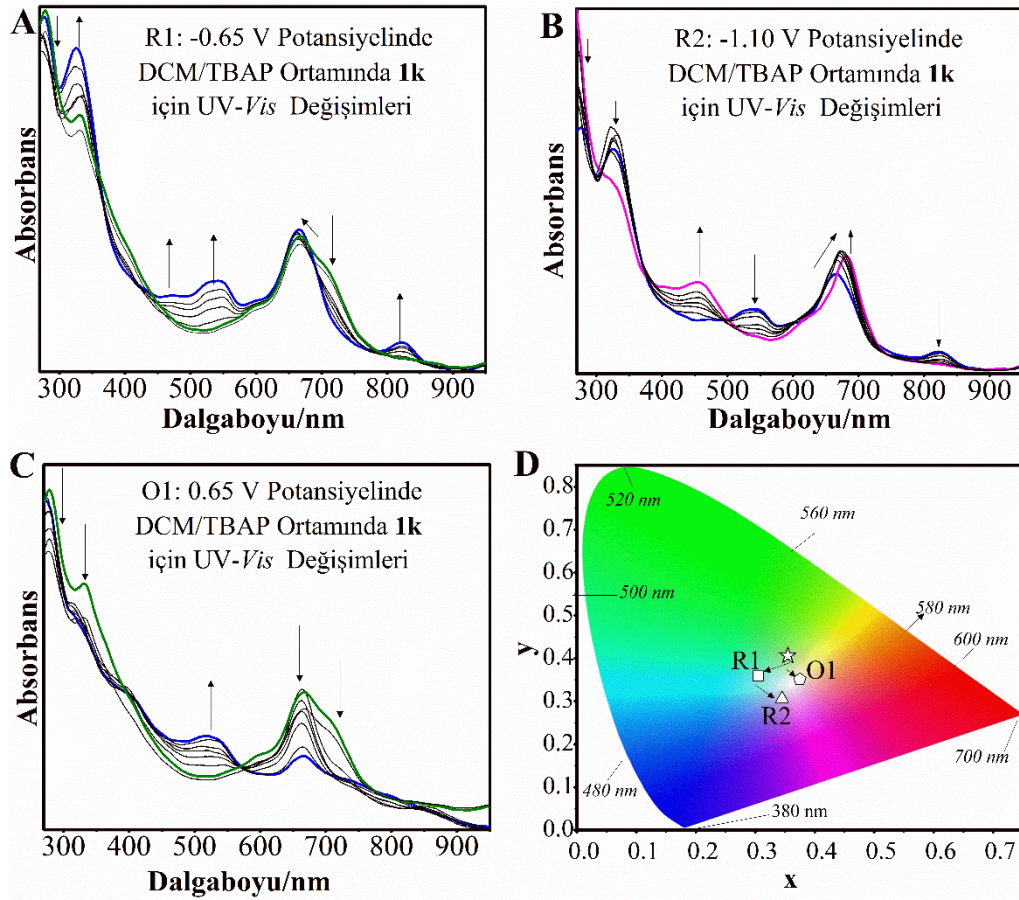
gerçekleştirilen SWV taramalarındaki pik simetrisi de kimyasal ve elektrokimyasal reversibilliği desteklemektedir. Ancak yükseltgenme prosesini gösteren redoks dalgaları O1' ve O1'' şeklinde ikiye ayrılmıştır. Bu ayrılmanın sebebi Pc'lerin bilinen agregasyon davranışından ziyade çözücü sistemlerinin farklı koordinasyon özelliğinden ileri gelmektedir [46, 48, 92]. **Şema 6**'dan da görüleceği üzere; Daha düşük potansiyel değerinde O1' prosesi ile aksiyel konumundan koordine olan klorür anyonunun kopması ($E_{1/2} = 0.20$ V) gerçekleşir. Bu anda nötral türün $[\text{Fe(II)Pc}(-2)]$ oluşması izler ve O1'' prosesi ile metal merkezli yükseltgenme sonucu monokatyonik türlerin oluşumu gerçekleşir ($E_{1/2} = 0.44$ V). SWV ölçümünden de anlaşıldığı üzere bu redoks çiftinin ikiye ayrılmasıyla açıklanabilir. Yine **Şema 6**; R1 ile gösterilen olay sonucu ($E_{1/2} = -0.73$ V), hem Fe(II) iyonunun indirgenmesi hem de aksiyel konumundan koordine olan klorür anyonunun salınması gerçekleşir. Burada oksidasyondakine benzer şekilde R1 voltametrik dalgası ayrılmayıp, diğer redoks çiftlerine göre daha yayvan karakteriyle açıklanır. Ayrıca konsantrasyon ve artan tarama hızının değişimine pik akımlarının da benzer cevapları verdiği görülmektedir. Bu olayların, agregasyondan ziyade farklı türlerin bir arada bulunmasının getirmiş olduğu denge hali olduğu anlaşılır. Ayrıca yapılan eş zamanlı spektral ölçümler ile elektron transfer mekanizmasının daha da net anlaşılmasını sağlamaktadır.



Şema 6 DMSO/TBAP sistemi içerisinde **1k**'nin indirgenme ve yükseltgenme prosesleri için önerilen elektron transfer mekanizması.

FePc (1k) bileşiğinin DCM/TBAP elektrolit sisteminde göstermiş olduğu eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri **Şekil 3.29 A-D**'de gösterilmektedir. Elektroliz başlangıcında yeşil renkli ayrılmış orijinal spektrum, aksiyel konumundan koordine olabilen klorür, asetat gibi iyonların varlığı ile açıklanır [92, 117]. Kompleks **1k** için -0.65 V sabit potansiyel altındaki birinci indirgenmesi sırasında; geniş Q bandının 717 nm'den az miktarda artarak kayması (667 nm), 480-580 nm civarında ve 823 nm'de yeni badların oluşumu izlemektedir. Bu spektral değişimlere 434 ve 677 nm civarlarında sürekli değişen izobestik noktalar eşlik etmiştir (**Şekil 3.29 A**). Böyle

olması da, birinci indirgenme olayına birden fazla türün dahil olduğunu net bir şekilde doğrulamaktadır. Bu R1 prosesinde; ilk önce $[\text{Cl}^1\text{-Fe(II)Pc(-2)}]^{1-}$ türlerle $[\text{Fe(II)Pc(-2)}]$ arasında bir denge söz konusudur. Daha sonra azalan merkez metalinin oksidasyon sayısı sonucu koordinasyon sayısı da azalmaktadır. Dolayısıyla aksiyel konumundan bağlı bulunan klorür iyonlarının ayrılması gerçekleşir. Böylece birinci indirgenme olayının sonunda nötral tür $[\text{Fe(II)Pc(-2)}]$ elde edilmiş olur [92]. Ayrıca bu spektral değişimler voltametrik ölçümlerle gösterilen, yayvan karakterli R1 prosesini de doğrulamaktadır (Şekil 3.29).



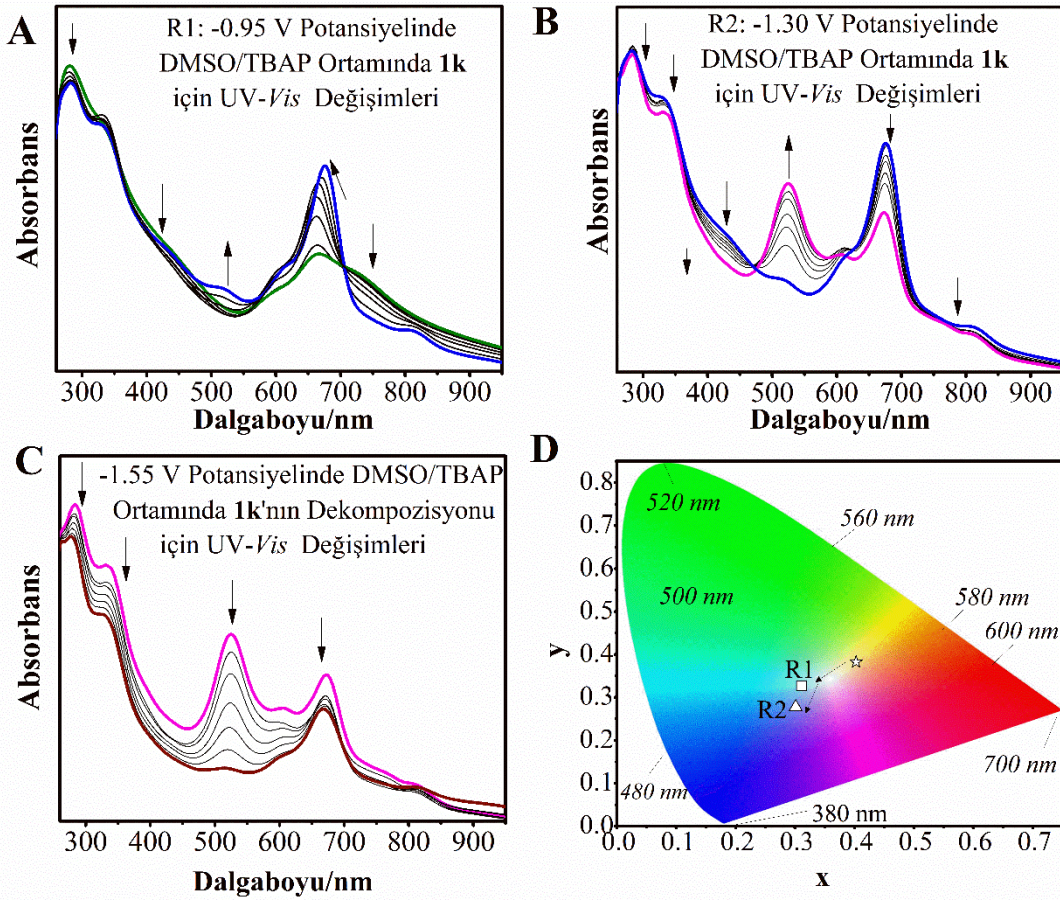
Şekil 3.29 Fe(II)Pc (1k) kompleksinin (5.00×10^{-5} M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.

Bu spektral değişikliklere yeşilden (yıldız simgesi ile $x = 0.354$, $y = 0.406$) turkuza (kare simgesi ile $x = 0.305$, $y = 0.359$) renk değişikliği eşlik eder (Şekil 3.29 D). Şekil 3.29 B'de -1.10 V sabit potansiyel altında ikinci indirgenme sırasındaki spektral değişimleri göstermektedir. Bu değişimler; Q bandı az miktarda kaymış (680 nm) ve

yeni band 457 nm kaydedilmiştir. Bu spektral değişimler; monomerik Fe(II) türlerinin $[\text{Fe(I)Pc(-2)}]^-$ türünü oluşturdukları R2 etiketli voltametrik redoks prosesine karşılık gelmektedir (**Şekil 3.27**). Bu spektral değişikliklere turkuazdan mora renk değişikliği eşlik eder (üçgen simgesi ile $x = 0.345$ $y = 0.306$) (**Şekil 3.29 D**). Voltametrik ölçümlerle R3 etiketi ile ifade edilen redoks çifti için herhangi bir spektral değişiklik kaydedilememiştir. Oksidasyon olayı için **Şekil 3.29 C** 0.65 V sabit potansiyel altında tutulan **1k** kompleksi için spektral değişimi göstermektedir. Elektroliz işlemi başlamadan önce (yeşil renkli spektrum) yarılmış Q bandı; anyonik türünün $[\text{Fe(III)Pc(-2)}]^-$ ve aksiyelden bağlı anyonların oluşturduğu $[\text{Cl}^{1-}\text{-Fe(III)Pc(-2)}]$ nötral türlerin dengesini göstermektedir İlk yükseltgenme olayı, geniş Q bandı azalmış ve 440-520 nm çevresinde yeni bir band oluşumu şeklinde göstermiştir. Bu spektral değişimlere; 370, 585 ve 762 nm civarlarında hareketli izobestik noktaların eşlik etmesi metal merkezi üzerinde gerçekleşen, $[\text{Cl}^{1-}\text{-Fe(III)Pc(-2)}]$ türünden $[\text{Fe(IV)Pc(-1)}]^+$ yükseltgenmiş türünün oluşumunu göstermektedir [101, 102]. O1 etiketli voltametrik redoks prosesine karşılık gelmekte olan spektral değişimler (**Şekil 3.27**), eş zamanlı elektrokolorimetrik ölçümler ile desteklenmiştir (beşgen simgesi ile $x = 0.375$ $y = 0.351$) (**Şekil 3.29 D**). Voltametrik ölçümlerle O2 etiketli Pc halkasında gerçekleşen yükseltgenme olayı için herhangi bir spektral değişiklik kaydedilememiştir.

Fe(Cl)Pc (**1k**) bileşiğinin DMSO/TBAP elektrolit sisteminde göstermiş olduğu eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri **Şekil 3.30 A-D**'de gösterilmektedir. Bu eş zamanlı ölçüm DCM ile yukarıda anlatılan spektral değişimlerden oldukça farklıdır. Elektroliz başlangıcında yeşil renkli yarılmış orijinal spektrum, ortamda birden fazla türün varlığını gösterir [92, 117]. Bu durum prosesinin başlangıcındaki $[\text{Cl}^{1-}\text{-Fe(II)Pc(-2)}]^-$ türlerle $[\text{Fe(II)Pc(-2)}]$ arasında bir dengenin varlığını gösterir. Kompleks **1k** için -0.95 V sabit potansiyel altındaki birinci indirgenmesi sırasında; geniş Q bandının artarak kayması (675 nm), 520 nm'de yeni bir bandın oluşumu izlemektedir. Bu olaya 457 ve 590 nm civarlarında net olmayan izobestik noktalar eşlik etmiştir (**Şekil 3.30 A**). Daha sonra azalan merkez metalinin yükseltgenme sayısı sonucu koordinasyon sayısı da azalmaktadır. Bu durum ile aksiyel konumundan bağlı bulunan klorür iyonlarının çözelti ortamına salınması gerçekleşir. Böylece birinci indirgenme olayının sonunda mono anyonik tür $[\text{Fe(I)Pc(-2)}]^-$ elde edilmiş olur [92]. Ayrıca bu spektral değişimlere karşılık olan voltametrik ölçümlerin de

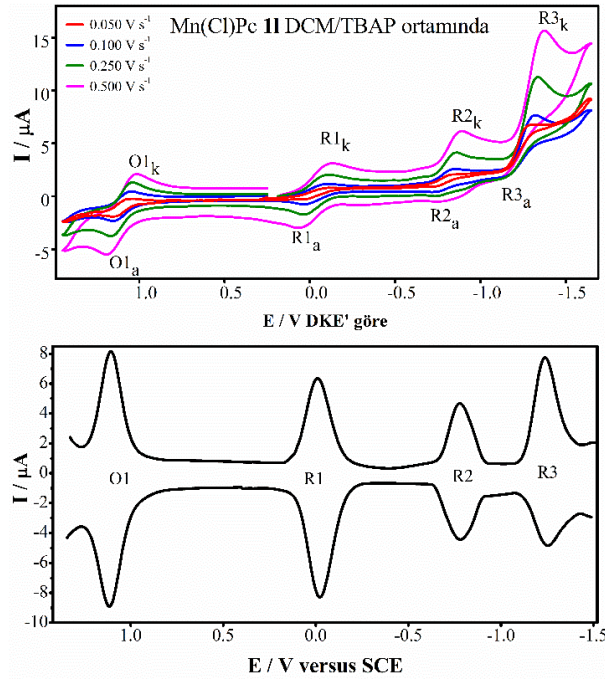
biraz reversibillikten sapması bu durumu doğrular niteliktedir (Şekil 3.28). Şekil 3.30 B 1k'nın -1.30 V'da gerçekleşen elektrolizi sırasında kaydedilen spektral değişimlerini göstermektedir. Burada Q bandının kayma olmaksızın azalması ile 526 nm'de gözlenen yeni band $[\text{Fe(II)Pc}(-2)]^-/[\text{Fe(I)Pc}(-3)]^{2-}$ prosesine karşılık gelmektedir [104]. 500-600 nm arasında yeni absorpsiyon bandı ve 355, 476 ve 611 nm'deki net izobestik noktalar; bu spektral değişimlerin Pc ligand merkezli indirgenme reaksiyonunun davranışları olduğunu gösterir. Voltametrik ölçümlerle ifade edilen R2 etiketli redoks çiftini işaret eder (Şekil 3.28).



Şekil 3.30 Fe(Cl)Pc (1k) kompleksinin (5.00×10^{-5} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.

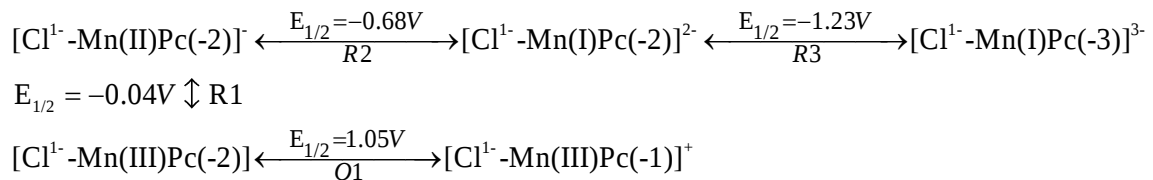
Bu indirgenme prosesleri için eş zamanlı olarak kaydedilen renk ölçümleri cie renk sistemi üzerinde gösterilmiştir. DMSO/TBAP sisteminin, CV ve SWV ölçümlerine destek olması beklenen ilk metal merkezli yükseltgenme ve Pc halkasında gerçekleşen ikinci yükseltgenme olayının spektral değişimleri kaydedilememiştir.

Mn(Cl)Pc (**11**) ait DCM/TBAP ortamında CV ve SWV voltamogramları **Şekil 3.31**'de gösterilmektedir. **11** kompleksi **Şema 7**'de gösterildiği gibi bir tane bir-elektronlu yükseltgenmeye ve üç tane bir-elektronlu indirgenmeye uğramaktadır. Reversibil ve difüzyon kontrollü redoks olayları sergileyen **11**'nin ilk iki indirgeme redoks çifti, metal merkezli olup diğer olaylar Pc halkasında (ligand) gerçekleşir [105, 106].



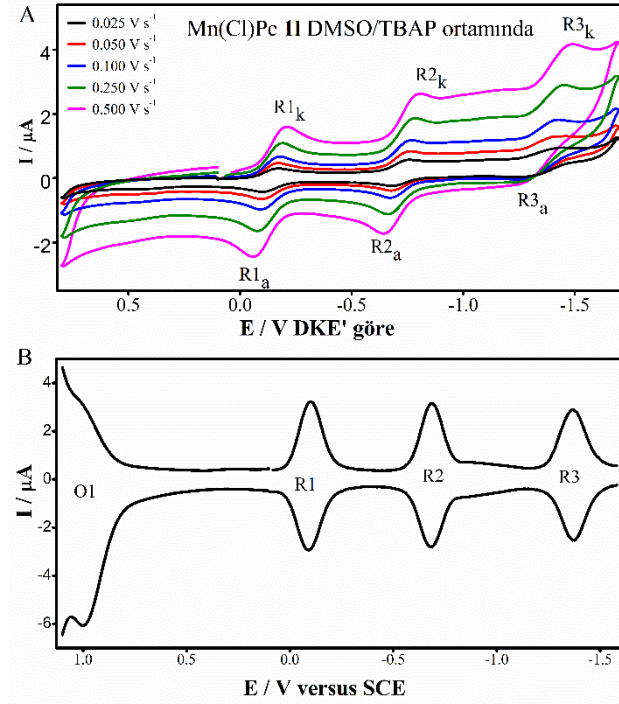
Şekil 3.31 Mn(Cl)Pc (**11**) kompleksinin (5.0×10^{-4} M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.

Değişik tarama hızlarında I_{pa}/I_{pk} oranının birim değerini koruması ve I_{pc} değerinin tarama hızının kareköküyle doğrusal değişimi bu elektrokimyasal reversibil ve difüzyon kontrollü elektron transfer mekanizmasını destekler. Ayrıca, ileri ve geri yönde gerçekleştirilen SWV taramalarındaki pik simetrisi de kimyasal ve elektrokimyasal reversibilite koşulunu sağlamaktadır.



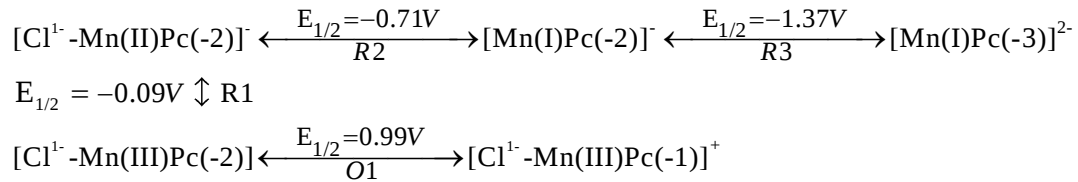
Şema 7 DCM/TBAP sistemi içerisinde **11**'nin indirgenme ve yükseltgenme prosesleri için önerilen elektron transfer mekanizması.

DMSO/TBAP ortamında, çözücü etkisinin anlaşılması için **11** bileşiğine ait CV ve SWV voltamogramları **Şekil 3.32**'de gösterilmektedir. **Şema 8**'de gösterildiği gibi bir tane bir-elektronlu yükseltgenmeye ve üç adet bir-elektronlu indirgenme ve bir adet Pc halkası merkezli bir-elektronlu yükseltgenmeye uğramaktadır.



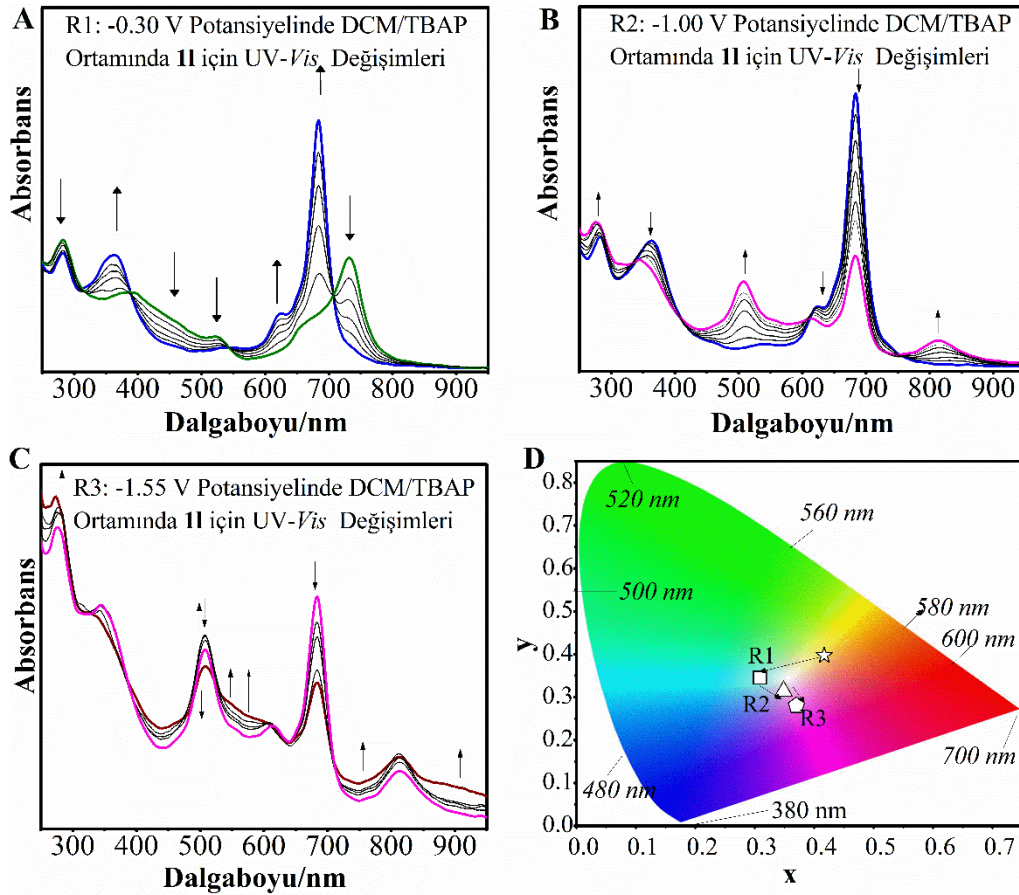
Şekil 3.32 Mn(Cl)Pc (**11**) kompleksinin (5.0×10^{-4} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.

11 komplekslerinin 25 mV s^{-1} ile 500 mV s^{-1} hızlarında değişen tarama hızları için alınan voltamogramları sonucu bütün redoks çiftlerinin anodik-katodik pik potansiyel ayrımları (ΔE_p) yaklaşık olarak 60-70 mV aralığındaki değerlerde ve pik akımları oranlarının (indirgenme için I_{pa}/I_{pk} ve yükseltgenme için I_{pk}/I_{pa}) birim değere sahip olmasının yanı sıra bu değerler, tarama hızıyla lineer değişimi difüzyon kontrollü ve reversibil elektron transfer mekanizmasını göstermektedir.



Şema 8 DMSO/TBAP sistemi içerisinde **11**'nin indirgenme ve yükseltgenme prosesleri için önerilen elektron transfer mekanizması.

Alfa sübstitüe Mn(Cl)Pc **1f** kompleksi ile beta sübstitüe Mn(Cl)Pc **1l** komplekslerinin birbirinden bağımsız olarak, çözücü sistemlerindeki elektrokimyasal davranışları karşılaştırılmış ve daha sonrada bu bulundukları çözücü sistemlerine bağlanma pozisyonlarının etkisi tartışılmıştır. Bu karşılaştırmanın sonucunda; özellikle DMSO/TBAP ortamında alfa pozisyonundan elektron salıcı grupların etkisinin redoks potansiyellerini negatif yönde kaydardıkları yapılan ölçümlerle doğrulanmıştır [95, 96].

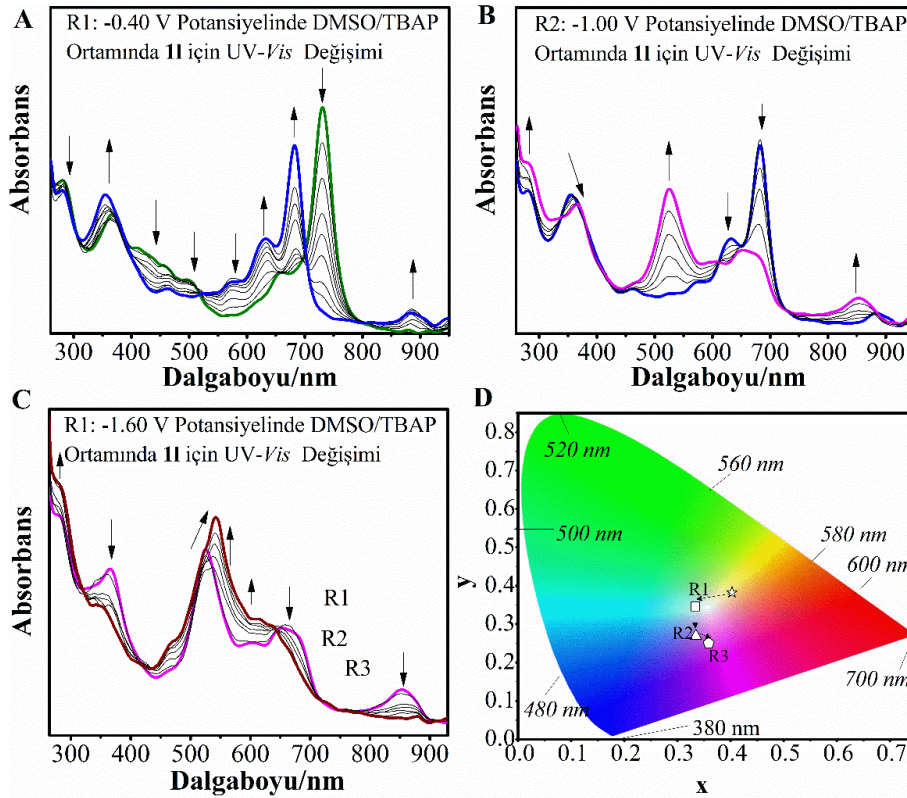


Şekil 3.33 Mn(Cl)Pc (**1l**) kompleksinin (5.00×10^{-5} M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.

Mn(Cl)Pc (**1l**) bileşiğinin DCM/TBAP elektrolit sisteminde göstermiş olduğu eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri **Şekil 3.33 A-D**'de gösterilmektedir. Literatür incelemesi mangan ve demir komplekslerinin oksijen varlığında dimerik okso türlerinin oluşumu için oldukça elverişli olduklarını belirtmekte ve 630 nm civarlarında absorbsiyon bandları verdikleri bilinmektedir [40, 46]. Okso türlerinin oluşumundan kaçınmak için, eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümlerde de çözelti ortamından en

az 20 dakika boyunca yüksek saflıkta inert azot gazı geçirilmiş ve deney sırasında da oksijensiz ortam şartı sağlanmıştır. Ayrıca elektroliz öncesinde 630 nm civarında herhangi bir band olmayışı ve 733 nm’de kırmızıya kaymış Q bandı ile 526 nm civarındaki band ortamda sadece $[Cl^{1-}-Mn(III)Pc(-2)]$ türlerinin varlığını doğrulamaktadır [105, 107]. Kompleks **11** için -0.30 V sabit potansiyel altındaki birinci indirgenmesi sırasında; Q bandının 733 nm’den 684 nm’ye kayarak azalması sırasında 526 nm’deki bandın şiddeti azalmıştır. Bu spektral değişimlere 365 nm yeni absorpsiyon bandı ile 399 nm’deki B bandının 365 nm’ye kayarak artması ve 313, 387, 542 nm ve 706 nm civarlarında net izobestik noktalar eşlik etmiştir (**Şekil 3.33 A**). Q bandının maviye kayarak azalması, redoks aktif metale sahip Pc’lerde metal merkezli indirgenme reaksiyonunun karakteristik davranışlarıdır. Bu R1 prosesinde net izobestik noktalar sadece tek türün indirgendiğini ve aksiyel konumundan koordine olan klorür anyonlarında korunduğunu göstermektedir [105, 107]. Böylece birinci indirgenme olayının sonunda monoanyonik tür $[Cl^{1-}-Mn(II)Pc(-2)]^-$ elde edilmiş olur. Ayrıca bu spektral değişimlere karşılık olan voltametrik ölçümlerin de oldukça reversibil karakterde net pikler sergilemeleri bu durumu doğrular niteliktedir (**Şekil 3.31**). İndirgenme sürecinin öncesinde orijinal hali açık kırmızı olan nötral $Mn(III)Pc$ ’ler (yıldız simgesi ile $x = 0.213$, $y = 0.291$) ilk indirgenme olayının sonunda mono anyonik türlerine dönüşerek, diyagramda turkuaz’a yakın bir renk elde edilir (kare simgesi ile $x = 0.308$, $y = 0.345$) (**Şekil 3.33 D**). **Şekil 3.33 B** **11**’nin -1.00 V’da gerçekleşen elektrolizi sırasında kaydedilen spektral değişimlerini göstermektedir. Burada 684 nm’deki Q bandının azalması ile 510 nm’de MLCT bölgesinde gözlenen yeni band $[Cl^{1-}-Mn(II)Pc(-2)]^-/[Cl^{1-}-Mn(I)Pc(-2)]^{2-}$ prosesine karşılık gelmektedir. Ayrıca 814 nm’de bir diğer yeni MLCT bandı ve 337, 420, 612 ve 759 nm’deki net izobestik noktalar; bu spektral değişimlerin metal merkezli indirgenme reaksiyonunun davranışları olduğunu gösterir. Voltametrik ölçümlerle ifade edilen dianyonik türün oluştuğu, R2 etiketli redoks çiftini işaret eder (**Şekil 3.31**) [105, 107]. Bu ikinci indirgenme olayının sonunda, diyagramda açık mor’a yakın bir renk elde edilir (kare simgesi ile $x = 0.348$, $y = 0.313$) (**Şekil 3.33 D**). DKE’ye göre -1.55 V sabit potansiyel altında, üçüncü indirgenme olayına ait spektral değişimler **Şekil 3.33 C**’de gösterilmiştir. 684 nm’deki Q bandı herhangi bir kayma olmaksızın azalmış ve 540-580 nm bölgesi civarındaki band artış göstermiştir. Bu spektral değişimler Pc ligand merkezli indirgenme

reaksiyonunun karakteristik davranışlarını gösterir. Böylece voltametrik ölçümlerle $[Cl^{1-}-Mn(I)Pc(-2)]^2/[Cl^{1-}-Mn(I)Pc(-3)]^{2-}$ şeklinde etiketlenmiş R3 olayı için gösterilen redoks elektron transfer çifti de doğrulanır (**Şekil 3.31**). Bu olaya eşlik eden eş zamanlı renk ölçümleri ile halka indirgenmesinin tipik örneği olan mor renk elde edilmiştir (beşgen simgesi ile $x = 0.334$, $y = 0.268$). CV ve SWV ölçümlerine destek olması beklenen, Pc halkasında gerçekleşen yükseltgenme olayı ile ilgili spektral değişimler kaydedilememiştir.



Şekil 3.34 Mn(Cl)Pc (**11**) kompleksinin (5.00×10^{-5} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.

11 kompleksinin DMSO/TBAP içeren elektrolit ortamındaki sabit potansiyel kontrollü elektrolizi sonucu UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri **Şekil 3.34 A-D**'de gösterilmiştir. Elektroliz öncesinde DCM/TBAP çözücü sistemine benzer şekilde 630 nm civarında herhangi bir band olmayışı ve 730 nm'de kırmızıya kaymış Q bandı ile 503 nm civarındaki band ortamda sadece $[Cl^{1-}-Mn(III)Pc(-2)]$ türlerinin varlığını doğrulamaktadır [105, 107]. Kompleks **11** için -0.40 V sabit potansiyel altındaki birinci

indirgenmesi sırasında; 503 nm'deki bandın azalması ve Q bandının azalarak kayması (682 nm) sırasında 628, 682, 885 ve 576 nm'lerde dört yeni bandın oluşumu izlemektedir. Bu olaya 368, 522 ve 723 nm civarlarında net olmayan izobestik noktalar eşlik etmiştir (**Şekil 3.34 A**). Böyle olması da, birinci indirgenme olayına birden fazla türün dahil olduğunu net bir şekilde doğrulamaktadır. Bu R1 prosesinde; indirgenmiş türler arasında bir denge söz konusudur ($[\text{Cl}^{\text{I}}\text{-Mn(II)Pc(-2)}]^{1-}$ ile $[\text{Mn(II)Pc(-2)}]$). Daha sonra azalan merkez metalinin oksidasyon sayısı sonucu koordinasyon sayısı da azalmaktadır. Dolayısıyla aksiyel konumundan bağlı bulunan klorür iyonlarının ayrılması gerçekleşir. Böylece birinci indirgenme olayının sonunda nötral tür $[\text{Mn(II)Pc(-2)}]$ elde edilmiş olur [92]. Ancak DCM/TBAP elektrolit sistem için yapılan ölçümlere göre oldukça farklı spektral değişimler bu noktadan sonra meydana gelmektedir. Çalışma ortamı inert gaz ile doyurulmuş olsada ortamda bulunan eser miktardaki oksijen molekülleri ile $[\text{Mn(II)Pc(-2)}]$ nötral türü etkileşime girip dimerik μ -okso $[\text{Pc(-2)Mn(III)-O-Mn(III)Pc(-2)}]$ türlerini oluşturur. Bu durumu 628 nm'de elde edilen yeni absorbans bandı doğrulanmaktadır [40, 118]. Bu değişimler sırasında 576 nm'de kaydedilen band için net bir bilgi söz konusu olmamakla birlikte, $[\text{Cl-Mn(II)Pc(-2)}]$ ve μ -okso MnPc dimerik türleri arasındaki dengeden ileri gelebileceği düşünülmektedir [118, 119]. Ayrıca bu spektral değişimler voltametrik ölçümlerle gösterilen, yayvan karakterli R1 prosesini de doğrulamaktadır (**Şekil 3.32**). İndirgenme sürecinin öncesinde orijinal hali açık kırmızı olan (yıldız simgesi ile $x = 0.402$, $y = 0.382$) bu spektral değişiklikler ile turkuaza (kare simgesi ile $x = 0.337$, $y = 0.345$) renk değişikliği eşlik eder (**Şekil 3.34 D**). **Şekil 3.34 B 1I**'nin -1.00 V'da gerçekleşen elektrolizi sırasında kaydedilen spektral değişimlerini göstermektedir. Burada 683 nm'deki Q bandı ve 628 nm'de dimerik μ -okso bandının azalması ile 525 nm MLCT bölgesinde gözlenen yeni band $[\text{Mn(II)Pc(-2)}]/[\text{Mn(I)Pc(-2)}]^-$ prosesine karşılık gelmektedir. Ayrıca 851 nm'de bir diğer yeni MLCT bandı ve 338, 402 611 ve 739 nm'deki net izobestik noktalar; bu spektral değişimlerin metal merkezli indirgenme reaksiyonunun davranışları olduğunu gösterir. Voltametrik ölçümlerle ifade edilen monoanyonik türün oluştuğu, R2 etiketli redoks çiftini işaret eder (**Şekil 3.32**). Bu ikinci indirgenme olayının sonunda, diyagramda mor'a yakın bir renk elde edilir (kare simgesi ile $x = 0.334$, $y = 0.268$) (**Şekil 3.34 D**). DKE'ye göre -1.60 V sabit potansiyel altında, üçüncü indirgenme olayına ait spektral ve renk değişimleri **Şekil 3.34 C**'de

gösterilmiştir. 683 nm'deki Q bandı herhangi bir kayma olmaksızın azalmış ve 540-580 nm bölgesi civarındaki band artış göstermiştir. Bu spektral değişimler Pc ligand merkezli indirgenme reaksiyonunun karakteristik davranışlarını gösterir. Böylece voltametrik ölçümlerle $[\text{Mn}(\text{I})\text{Pc}(-2)]^-/[\text{Mn}(\text{I})\text{Pc}(-3)]^{2-}$ şeklinde etiketlenmiş R3 olayı için gösterilen redoks elektron transfer çifti de doğrulanır (Şekil 3.32).

Tablo 3.4 Mononükleer alfa **1a-1f** ve beta süstitüe **1g-1l** bileşiklerinin elektrokimyasal redokslarının ve yarı dalga potansiyellerinin karşılaştırılması (DKE'ye göre).

^a Kompleks	Redoks olayı	E _{1/2} (V)	^a Kompleks	Redoks olayı	E _{1/2} (V)
1a DCM α H ₂ Pc	O2	1.30	1g DCM β H ₂ Pc	O1	0.70
	O1' O1''	(0.75) 1.02		R1	-0.64
	R1	-0.66		R2	-0.96
	R2	-1.06		R3	-1.24
	R3	-1.45			
1a DMSO α H ₂ Pc	R4	-1.25	1g DMSO β H ₂ Pc	R1	-0.66
	R1	-0.58		R2	-1.05
	R2	-0.95		R3	-1.32
	R3	-1.19			
	R4	-1.36			
1b DCM α Sn(Cl) ₂ Pc	O2	1.25	1h DCM β Sn(Cl) ₂ Pc	O1	0.61
	O1	1.02		R1	-0.56
	R1	-0.24		R2	-0.98
	R2' R2''	(-0.41) -0.54		R3	-1.30
	R3	-1.00			
1b DMSO α Sn(Cl) ₂ Pc	R4	-1.25	1h DMSO β Sn(Cl) ₂ Pc	R1	-0.60
	R1	-0.59		R2'	-1.05
	R2' R2''	(-0.94) -1.24		R3	-1.32
	R3	-1.37			
1d DCM α CoPc	O2	1.00	1i DCM β CoPc	O2	1.28
	O1	0.68		O1	0.70
	R1	-0.23		R1	-0.21
	R2	-1.40		R2	-1.37
1d DMSO α CoPc	O2	0.96	1i DMSO β CoPc	O2	0.86
	O1	0.41		O1	0.33
	R1	-0.37		R1	-0.35
	R2	-1.38		R2	-1.41
1e DCM α Fe(Cl)Pc	O2	1.03	1k DCM β Fe(Cl)Pc	O2	0.82
	O1	0.73		O1	0.43
	R1	-0.23		R1	-0.52
	R2	-0.50		R2	-0.89
	R3	-1.05		R3	-1.26
1e DMSO α Fe(Cl)Pc	R4	-1.28	1k DMSO β Fe(Cl)Pc		
	O2	0.90		O1' O1''	(0.20) 0.44
	O1' O1''	(0.18) 0.43		R1	-0.73
	R1	-0.73		R2	-1.13
	R2	-1.14		R3	-1.42
1f DCM α Mn(Cl)Pc	R3	-1.39	1l DCM β Mn(Cl)Pc	O1	1.05
	O1	1.05		R1	-0.04
	R1	-0.09		R2	-0.68
	R2	-0.72		R3	-1.23
	R3	-1.36			
1f DMSO α Mn(Cl)Pc	O1	1.06	1l DMSO β Mn(Cl)Pc	O1	0.99
	R1	-0.13		R1	-0.09
	R2	-0.72		R2	-0.71
	R3	-1.42		R3	-1.37

^aKomplekslerin yapıları Şekil 2.1 A ve Şekil 2.1 B'de gösterilmiştir.

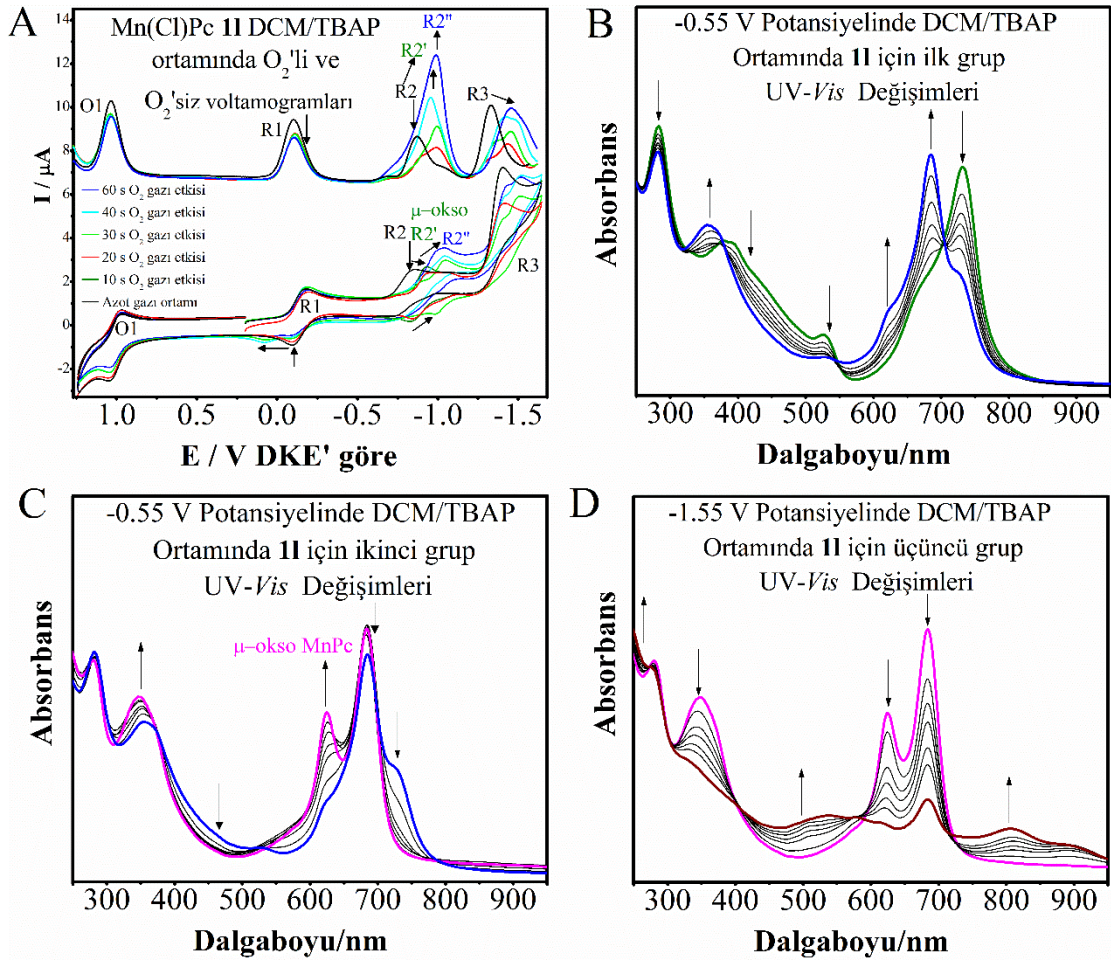
Bu olaya eşlik eden eş zamanlı renk ölçümleri ile halka indirgenmesinin tipik örneği olan koyu mor renk elde edilmiştir (beşgen simgesi ile $x = 0.358$, $y = 0.248$). SWV ölçümü ile elde edilen, Pc halkasında gerçekleşen yükseltgenme olayı ile ilgili herhangi bir spektral değişim DMSO/TBAP çözücü sisteminin dar anodik penceresi sebebiyle kaydedilememiştir.

Bu teze konu olan alfa süstitüe **1a-1f** kompleksleri ile beta süstitüe **1g-1l** komplekslerinin birbirinden bağımsız olarak, çözücü sistemlerindeki elektrokimyasal davranışları karşılaştırılmış ve daha sonrada bu bulundukları çözücü sistemlerine bağlanma pozisyonlarının etkisi tartışılmıştır. Bu karşılaştırmanın sonucunda; özellikle koordinatif özelliği olan polar DMSO ortamında alfa pozisyonundan elektron salıcı grupların etkisinin redoks potansiyellerini negatif yönde kaydardıkları yapılan ölçümlerle doğrulanmıştır [95, 96]. Ancak ne çözücü sistemlerinin ne de alfa ve beta süstitüsyonun beklenen pik potansiyellerindeki sistematik kayma etkisi FePc komplekslerinde elde edilememiştir (**Tablo 3.4**).

3.2.2. 2,3-dihidro-1h-inden-5-iloksi mononükleer beta (1g-1l) süstitüe bileşiklerinin moleküler oksijen ile etkileşiminin incelenmesi

Bu tezin kapsamında incelenen 2,3-dihidro-1h-inden-5-iloksi α ve β -süstitüe ftalosiyonin komplekslerinin DCM/TBAP ve DMSO/TBAP elektrolit ortamlarındaki elektrokimyasal ölçümlerine, eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümlerinde ilave edilmesi sonucunda, zenginleştirilmiş redoks davranışları gösterdikleri anlaşılmıştır. Benzer şekilde grubumuz tarafından farklı pozisyonlardan aynı süstitüsyona sahip bileşiklerin farklı redoks davranışları sergiledikleri görülmüştür. Özellikle redoks aktif metal merkeze sahip MPc komplekslerinin alfa ve beta pozisyonlardan süstitüsyonun, dioksijen molekülleri ile etkileşimleri etkisinin araştırılması ile ilgili çalışmamız; beta pozisyonlardan süstitüsyonun okso dimerik türlerin oluşumuna pozitif etkisi olduğunu göstermiştir [120]. Ayrıca, moleküler oksijen varlığının MPc komplekslerinin voltametrik ve spektroeletrokimyasal davranışlarını önemli ölçüde değiştirdiği bildirilmiştir. Yapılan literatür çalışmaları süstitüsyon ve redoks aktif metal merkeze sahip MPc komplekslerinin oksijen molekülü ile etkileşimleri sonucu göstermiş oldukları farklı redoks davranışları, MPc'lerin elektrokatalitik ve/veya elektrokromik algılanabilirliğini göstermektedir [55, 107, 121-123].

Bu amaçla 2,3-dihidro-1h-inden-5-iloksi β -süstitüe ftalosiyonin bileşiklerinden özellikle mangan ve demir metali içeren komplekslerinin yukarıda ayrıntılı bir şekilde anlatılan, oksijensiz ortamda gerçekleştirilen elektrokimyasal ve eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümlerine ilave olarak oksijen içeren ortamlarda da benzer redoks davranışları incelenmiştir. **Şekil 3.35 A** **11** Mn(Cl)Pc için DCM/TBAP taşıyıcı elektrolit içeren çözelti ortamında iki farklı durum altında kaydedilen CV ve SWV ölçümleri göstermektedir. İlk durumda inert gaz geçirilmesi sonucu çözelti içerisinde çözünmüş moleküler oksijenin ortamdaki uzaklaştırılması gerçekleştirilmiş ve **Şekil 3.35 A**'da siyah renkte gösterilen CV ve SW voltamogramları elde edilmiştir (R1 -0.04 V, R2 -0.68 V, R3 -1.23 V ve O1 1.05 V DKE'ye göre).

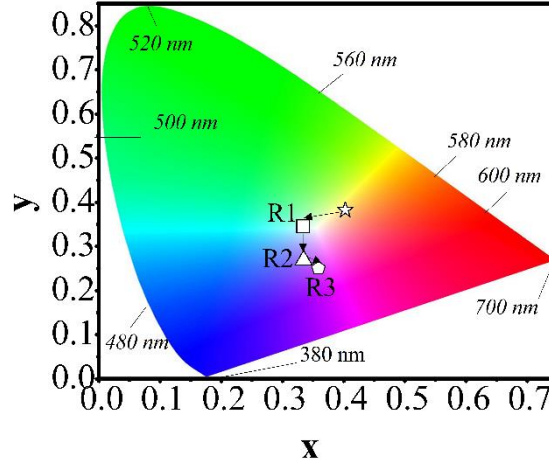


Şekil 3.35 Mn(Cl)Pc (**11**) kompleksinin (5.0×10^{-4} M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki (A) artan O_2 konsantrasyonu ile değişen CV ve SWV voltamogramları (B-D) doymuş O_2 içeren (5.00×10^{-5} M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri.

İkinci durumda ise; çözelti içerisinde belirli sürelerde oksijen gazının geçirilmesi sonucunda meydana gelen redoks prosesleri gösterilmiştir. Artan oksijen konsantrasyonu sonucunda özellikle metal indirgenme proseslerinin oldukça etkilendiği görülmüştür. R1 prosesi anaerob ortamda yapılan ölçümlere benzer şekilde $[Cl^1-Mn(III)Pc(-2)]/[Cl^1-Mn(II)Pc(-2)]$ türlerin oluşması olarak gerçekleşmiştir. R1 prosesinin anodik dalgası için akım yoğunluğu azalma gösterir ve pozitif yönde 0.08 V'a kayar, bu çiftin katodik dalgası değişmeden kalır. Benzer farklı davranışlar R2 prosesi için negatif yönde kayma ile gözlenir. Bu olayları takip eden süreç de O_2 moleküllerinin varlığı ile anaerob ortama göre tamamen farklı şekilde gözlenen olaylar meydana gelmiştir: indirgenmiş $Mn(II)$ türlerinin aksiyelden bağlı klorür iyonlarının hızlıca ayrılması ile ortamda bulunan oksijen molekülleri ile metal-oksijen-metal bağlarını oluşturması izler. Böylelikle OİR ile $Mn(II)$ türlerinin $Mn(III)$ türlerine dönüşmesi de gerçekleşmiştir. $Mn(II)$ türleri ile oluşan dimerik okso türleri arasında bir denge söz konusu olmaktadır. Fakat bu denge voltametrik tarama sonucu artan potansiyel etkisiyle dimerik türlere doğru kaymakta ve $Mn(II)$ derişimi zamanla azalmaktadır. Bu oluşan dimerik türler farklı potansiyel değerlerinde indirgenmektedir ($R2'$ ve $R2''$). Bu durum birden fazla ara ürünün varlığını gösterir ve zamanla R2 redoks çifti tamamen kaybolur. Bundan sonra gerçekleşecek üçüncü indirgenme olayı olan $R3'$ ün Pc halkasında gerçekleştiği düşünülmektedir [46]. Döngüsel taramanın devam etmesi ile uygulanan potansiyel kontrollü taramanın başlangıç değerine (açık devre potansiyeli) döndüğü zaman tekrardan $Mn(III)$ türlerinin oluşur. Bu durum R1 prosesinin CV ve SWV ölçümlerinde değişmeyen katodik dalgası ile doğrulanır niteliktedir. Ayrıca $Mn(II)$ türleri ile oksijen moleküllerinin etkileşimi sonucu oluşan dimerik okso türlerinin varlığını doğrular. Bu indirgenen oksijen molekülü mangan türlerini yükseltgeyerek peroksit $O_2^{2-}-Mn(III)$ okso ve $O^- -Mn(III)$ türlerini oluşturur. Bu davranış OİR için $Mn(Cl)Pc$ bileşiğinin katalitik aktivitesi için ek destek sağlamıştır.

Şekil 3.35 B-D'de gösterilen eş zamanlı spektroeletrokimyasal çalışmalar $Mn(Cl)Pc$ **11** kompleksinin DCM/TBAP taşıyıcı elektrolit içeren çözelti ortamında oksijen ile etkileşimi desteklemek için kullanılmıştır. Oksijensiz ortamda gerçekleştirilen eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümler ile oksijen içeren ortamlarda gerçekleşen spektral davranışlar farklı değişimler gösterirler. Oksijensiz ortamda gerçekleşen olaylar **Şema 7'**de gösterildiği gibi aksiyelden bağlı klorür iyonlarının varlığı tüm prosesler

boyunca korunmuş ve bu durumu net izobestik noktaların varlığı ile doğrulanmıştır. Oksijenle doyurulmuş çözeltinin açık devre potansiyeli altında, 731 nm’de kırmızıya kaymış Q bandı ve 528 nm’deki yük transfer bandı (yeşil spektral ölçüm) nötral $[Cl^1-Mn(III)Pc(-2)]$ türünün varlığını göstermektedir [105, 107]. Oksijenle doyurulmuş çözeltinin açık devre potansiyeli altında herhangi bir spektral değişim göstermemesi, $[Cl^1-Mn(III)Pc(-2)]$ türlerinin O_2 ile etkileşime girmediğini gösterir. Bu çözeltinin ilk indirgenme prosesi iki farklı grup spektral değişim kaydedilmiştir. DKE’ye göre -0.55 V’daki ilk grup spektral değişimler; 731 nm’deki Q bandının 685 nm’ye kayması sırasında 354 nm’deki B bandının şiddetinin artarak kayması ile gözlenen spektral değişimlere, 323, 377, 523 ve 705 nm’de net izobestik noktalar eşlik eder (Şekil 3.35 B).



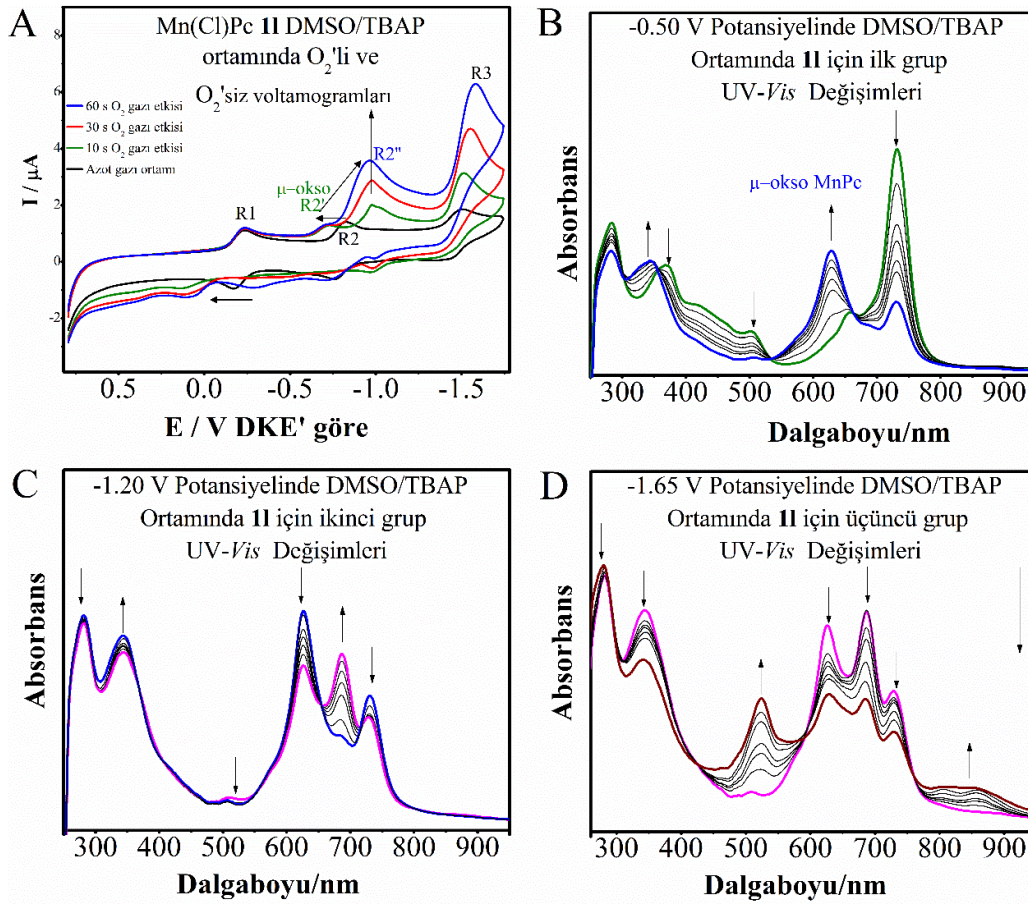
Şekil 3.36 Mn(Cl)Pc (1I) kompleksinin (5.00×10^{-5} M) doymun O_2 içeren DCM/TBAP çözelti ortamındaki kromotite diyagramı.

Q bandının maviye kayarak azalması ve 528 nm’deki yük transfer bandının azalması, redoks aktif metale sahip Pc’lerde metal merkezli indirgenme reaksiyonunun karakteristik davranışlarıdır. Bu R1 prosesinde net izobestik noktalar sadece tek türün indirgenildiğini ve aksiyel konumundan koordine olan klorür anyonlarında korunduğunu göstermektedir [105, 107]. Böylece birinci indirgenme olayının sonunda 685 nm’de gözlenen band ile monoanyonik tür $[Cl^1-Mn(II)Pc(-2)]^-$ elde edilmiş olur [105, 107]. Bu ilk grup spektral değişimler oksijensiz ortamda gerçekleşen olaylarla oldukça benzer davranışlar olsada bu aşamadan sonra ortamda bulunan oksijen molekülünün etkisi ile ikinci grup için tamamen farklı davranışlar tespit edilmiştir. DKE’ye göre -0.55 V’daki

ikinci grup spektral değişimler sırasında; 731 nm'deki Q bandının, 685 nm'deki monoanyonik türün ve 528 nm'deki yük transfer bandının şiddeti azalmayı sürdürür, bu sıradaki değişimleri 625 nm'de yeni bandın oluşumu izlemektedir. Bu yeni bandın dimerik μ -okso türlerinin varlığını karakterize ettiği bilinmektedir [40, 45, 46, 124, 125]. Bu olaya 313, 540 ve 665 nm civarlarında net olmayan izobestik noktalar eşlik etmiştir (**Şekil 3.35 C**). Bu hareketli izobestik noktalar indirgenme olayına brden fazla türün dahil olduğunu net bir şekilde doğrulamaktadır. Aksiyelden koordine olan klorür iyonları da azalan oksidasyon sayısı sebebiyle koparlar ve hızlıca ortamda bulunan oksijen molekülleri ile $[\text{Mn(II)Pc}(-2)]$ nötral türü etkileşime girip dimerik μ -okso $[\text{Pc}(-2)\text{Mn(III)-O-Mn(III)Pc}(-2)]$ türlerini oluşturur. [91, 103]. Bu spektral değişimlerin sonunda $[\text{Cl}^1\text{-Mn(III)Pc}(-2)]$ nötral türünü gösteren 731 nm'de Q bandı tamamen kaybolur. Ancak 685 nm'deki monoanyonik türü ifade eden bandın varlığını sürdürmesi indirgenmiş türler arasında bir dengeyi gösterir. DKE'ye göre -1.55 V'daki üçüncü grup spektral değişimler sırasında; 685 nm'deki monoanyonik türün, 625 nm'de dimerik μ -okso türlerinin ve B bandlarının şiddetlerinin azalmasını MLCT bölgesinde gözlenen yeni band $[\text{Mn(I)Pc}(-2)]^-$ türlerinin indirgenme olayı ile oluştuğunu gösterir. Ayrıca 851 nm'de bir diğer yeni MLCT bandı ve 303, 402, 588 ve 717 nm'deki net izobestik noktalar; bu spektral değişimlerin metal merkezli indirgenme reaksiyonunun davranışları olduğunu gösterir. Voltametrik ölçümlerle ifade edilen monoanyonik türün oluştuğu, R2 etiketli redoks çiftini işaret eder (**Şekil 3.35 A**). CV ve SWV ölçümü ile elde edilen, Pc halkasında gerçekleşen R3 etiketli son indirgenme olayı ile ilgili herhangi bir spektral değişim, DCM/TBAP çözücü sistemi içerisinde kaydedilememiştir. Aerobik ortamda gerçekleşen olaylarla ilgili spektral değişimler sonucunda ikinci ve üçüncü indirgenme olayları için oluşan elektrokimyasal türler için daha net renk geçişleri elde edilmiştir (**Şekil 3.36**).

Şekil 3.37 A 11 Mn(Cl)Pc için DMSO/TBAP taşıyıcı elektrolit içeren çözelti ortamındaki oksijenli ve zamanla artan oksijen konsantrasyonuna göre değişen CV ölçümlerini göstermektedir. Artan oksijen konsantrasyonu sonucunda DCM/TBAP sisteminde benzer şekilde metal indirgenme proseslerinin oldukça etkilendiği görülmüştür. R1 prosesi sırasında öncelikle $[\text{Cl}^1\text{-Mn(III)Pc}(-2)]/[\text{Cl}^1\text{-Mn(II)Pc}(-2)]$ olayı gerçekleşir, daha sonra aksiyel pozisyondan bağlı klorür iyonlarının hızlıca ayrılması izler. OİR ile de Mn(II) türlerinin Mn(III) türlerine dönüşmesi gerçekleşir ve

dimerik μ -okso $[\text{Pc}(-2)\text{Mn}(\text{III})-\text{O}-\text{Mn}(\text{III})\text{Pc}(-2)]$ türlerini oluştur. Bu R1 prosesinin sonunda $\text{Mn}(\text{II})$ türleri ile oluşan dimerik okso türleri arasında bir denge söz konusu olmaktadır. Voltametrik tarama sonucu anodik dalgasının akım yoğunluğu pozitif yönde kayarak azalma gösterir ve zamanla kaybolur, bu çiftin katodik dalgası ise değişmeden kalır. İkinci metal indirgenme prosesi olan R2 için ise O_2 gazının ortamdan geçirilmeye başlanması ile öncelikle R2' ile gösterilen yeni bir olay gözlenir. Bu durum okso türlerinin indirgenmesine karşılık gelir. Artan negatif yönde potansiyel etkisi ile R2 çifti kayar ve tamamen kaybolur, -1.05 V'da R2'' olayı gözlenir. Pc halkasında gerçekleştiği düşünülen son indirgenme redoks prosesi olayı olan R3 olayı ise oksijen derişiminden etkilenmeden meydana gelir.



Şekil 3.37 $\text{Mn}(\text{II})\text{Pc}$ (11) kompleksinin (5.0×10^{-4} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki (A) artan O_2 konsantrasyonu ile değişen CV voltamogramları voltamogramları (B-D) doymun O_2 içeren (5.00×10^{-5} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri.

11 kompleksinin DMSO/TBAP içeren elektrolit ortamındaki sabit potansiyel kontrollü elektrolizi sonucu *UV-Vis* spektral değişimleri **Şekil 3.37 B-D**'de gösterilmiştir. Elektroliz öncesinde DCM/TBAP çözücü sistemine benzer şekilde 630 nm civarında herhangi bir band olmayışı ve 730 nm'de kırmızıya kaymış Q bandı ile 503 nm civarındaki band ortamda sadece $[Cl^I-Mn(III)Pc(-2)]$ türlerinin varlığını doğrulamaktadır. Bir önceki kısımda inert gaz atmosferinde çalışılmasına rağmen eser miktardaki oksijen molekülü ile DMSO/TBAP elektrolit sisteminin çok daha kolay etkileşime girdiği görülmüştür. Burada DCM/TBAP sisteminden farklı olarak, ilk proses için tek grup spektral değişimler kaydedilmiştir. İlk indirgenme prosesi sonrasında dimerik türlerin varlığı 628 nm'de kaydedilen yeni absorpsiyon bandıyla anlaşılmıştır. R2 ve R3 prosesleri için ise DCM/TBAP sistemindekine benzer spektral değişimler kaydedilmiştir.

Diğer taraftan, voltametrik ve eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümler; CoPc, Mn(Cl)Pc ve Fe(Cl)Pc komplekslerinin net spektral ve renk değişimi özelliklerinin elektrokromik malzeme olarak kullanılabilirliğinin yanı sıra, göstermiş oldukları dioksijen indirgemesine (OİR) yönelik katalitik etkinlikleri de olası teknolojik uygulamaları işaret eder. Bu nedenle, GCE üzerine karbon modifiyeleri yapılarak elektrokatalitik performansları ve ITO elektrot yüzeyine Langmuir-Blodgett (LB) tekniği ile kaplanarak, elektrokromik performansları test edildi.

3.2.3. 2,3-dihidro-1h-inden-5-iloksi mononükleer beta (1g-1l) sübstitüe bileşiklerinin elektrokatalitik performanslarının incelenmesi

Bu tez kapsamında bölüm 3.2.2'de; redoks aktif metal merkeze sahip 2,3-dihidro-1h-inden-5-iloksi β -sübstitüe komplekslerinin oksijen molekülü ile etkileşimleri sonucu voltametrik ve spektroeletrokimyasal davranışlarını etkilediğini göstermiştir. Bu sebeple komplekslerin oksijenin indirgenme reaksiyonundaki (OİR) katalitik performansları, polimer elektrolit membranlı hidrojen yakıt pili (PEMFC) ve direk metanollü yakıt pili (DMFC) çalışma ortamlarına benzeyecek şekilde gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyonu ile ilgili ölçümler için 0.100 mA/cm^2 değeri temel alınarak akımın artış göstermeye başladığı potansiyel (başlama potansiyeli, E_o), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı-dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametreleri katalitik aktifliği belirleyen parametreler olarak alınmış ve **Tablo**

3.5'de özetlenmiştir. Ayrıca, **Tablo 3.5'**de β ve α süstitüe 2,3-dihidro-1h-inden-5-iloksi OİR performanslarını hem bu teze konu olan 7-oxy-3-bifenil kumarin (**2a-2h**) bileşikleri ile hem de literatürle karşılaştırılmıştır. Bu Pc temelli katalizörler arasında CoPc **1i**, Fe(Cl)Pc **1k** ve Mn(Cl)Pc **1l** temelli katalizörler için ölçülen parametreler dikkate değer bir katalitik aktiviteyi işaret etmektedir [84]. Söz konusu komplekslerin yüksek katalitik aktiflikleri Fe, Mn ve Co gibi bir redoks aktif metal merkezi içeren MPC'lerin dioksijen molekülü ile etkileşimine atfedilebilir. Temelinde redoks kataliz işlemi şeklinde gerçekleşen OİR olayı şu şekilde olur: oksijenin elektrot yüzeyine tutunması sırasında Pc halkasının merkezindeki metal iyonunun dolu d orbitallerinden dioksijen molekülünün boş veya kısmi dolu p^* orbitallerine elektron aktarımı nedeniyle oksijenin indirgenmesi gerçekleşir.

Tablo 3.5 Başlama potansiyeli (E_0), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı-dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametrelerine göre **1a-1l** komplekslerinin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri ve ilgili MPC'ler için literatürden elde edilen değerlerle karşılaştırılmaları (DKE'ye göre).

^a Bileşik	^b E_0/V (DKE'a göre)	^c $J_L/ \text{mA cm}^{-2}$	$E_{1/2}/V$ (DKE'a göre)	Referans
β – CoPc 1i	0.19	4.63	-0.07	^d Btç
β – Fe(Cl)Pc 1k	0.40	5.28	0.24	^d Btç
β – Mn(Cl)Pc 1l	0.25	3.08	0.02	^d Btç
β – H ₂ Pc 1g	-0.07	1.91	-0.29	^d Btç
β – Sn(Cl) ₂ Pc 1h	-0.08	1.35	-0.31	^d Btç
α – CoPc 1d	0.15	3.81	0.02	[6]
α – Fe(Cl)Pc 1e	0.32	4.63	0.10	[6]
α – Mn(Cl)Pc 1f	0.03	1.50	-0.06	[6]
α – H ₂ Pc 1a	-0.09	1.96	-0.36	[6]
α – Sn(Cl) ₂ Pc 1b	-0.05	1.35	-0.31	[6]
α – CoPc 2b	+0.10	3.23	-0.05	[25]
β – CoPc 2f	+0.06	2.44	-0.23	[25]
α – H ₂ Pc 2d	-0.07	4.08	-0.32	[25]
β – H ₂ Pc 2h	-0.08	4.12	-0.33	[25]
Fe(Cl)Pc	-0.06	4.96	-0.23	[109]

^aKomplekslerin yapıları **Şekil 2.1'**de gösterilmiştir.

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

^c2500 devir/dakika dönme hızında elde edilen limit difüzyon akım yoğunluğunu gösterir.

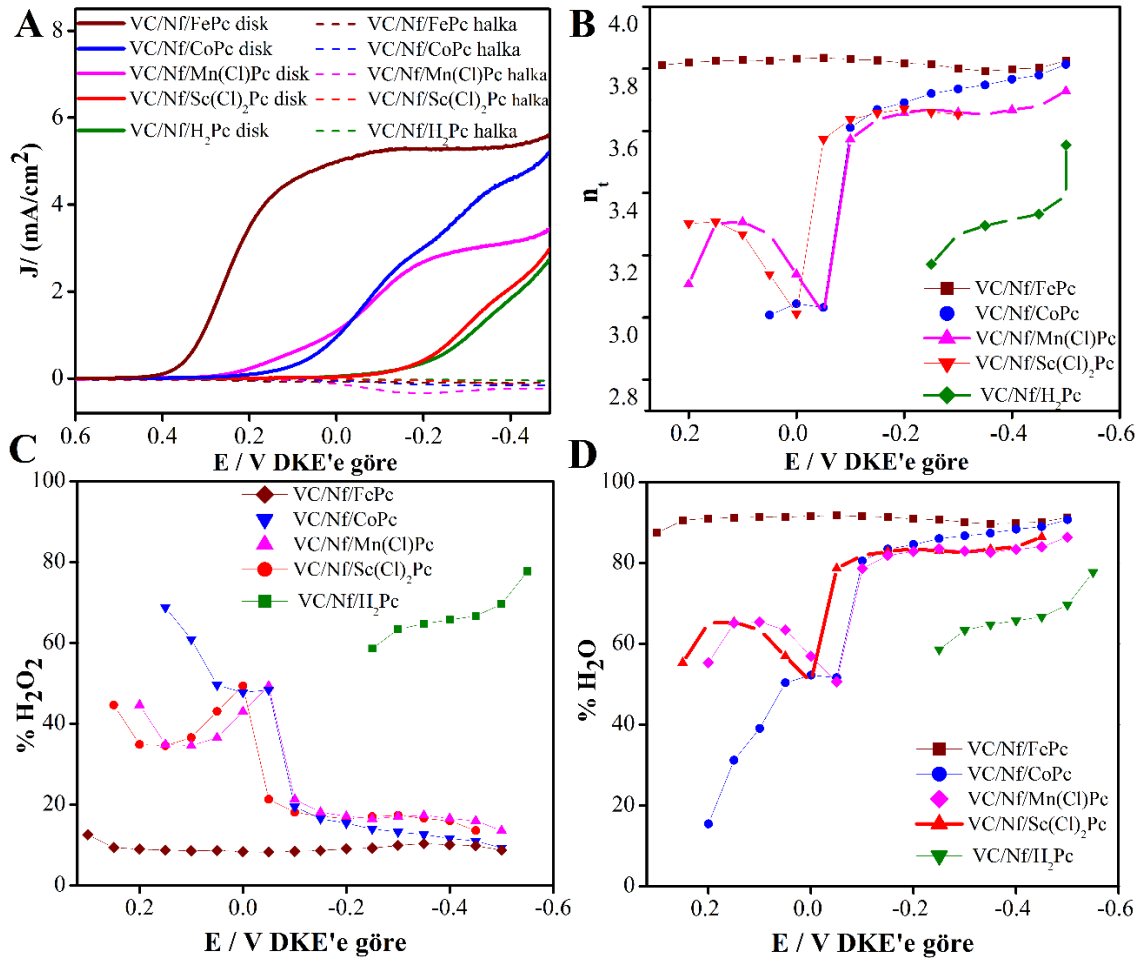
^dBtç: Bu tez çalışması ile bulunan sonuçlar.

Sonuç olarak metal merkezi ile OİR performansları arasında kuvvetli bir korelasyon vardır. Ayrıca beta komplekslerinin alfa pozisyonundan süstitüsyona göre daha iyi

katalitik aktivite göstermeleri sterik etki ile de açıklanabilir. MPc komplekslerinin oksijen molekülü ile kuvvetli molekül içi etkileşimleri, ftalosiyanin halkasının metal merkezi ve oksijen molekülü arasındaki etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan, **1g** ve **1h** komplekslerinin göstermiş oldukları nispeten daha düşük katalitik aktiviteleri, sahip oldukları redoks aktif olmayan metal merkezlerinin indirgenme ve yükseltgenmeye uğramaması olarak yorumlanabilir [99].

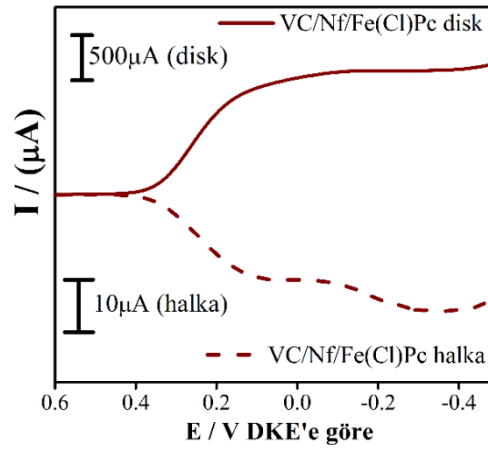
Ftalosiyanin bileşiklerinin elektrokatalitik aktifliklerinin incelenmesi için VC ve Nf ile desteklenmiş, 2,3-dihidro-1h-inden-5-iloksi β -süstitüe esaslı GCE elektrotlar hazırlanmıştır. Her bir katalizörün OİR performansının tayini için hazırlanan modifiye VC/Nf/Pc camısı karbon halka-disk elektrodu iki çalışma elektrodundan oluşmuş bir elektrottur. Platin halka elektrodunun potansiyeli DKE'a göre 0.95 V'de polarize edilirken, karbon disk elektrotta 0.005 Vs⁻¹ tarama hızında doğrusal tarama voltametrisi uygulanır. **Şekil 3.38 A**'da DHDE tekniği ile 2500 devir/dakika dönme hızında ve oksijen gazı ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ sulu çözeltisi içerisindeki kaydedilen LSV'leri göstermektedir.

Tüm katalizörlerin OİR performansları, tek basamakta 4 elektronlu indirgenmeyle su ürünü vermek üzere oluşabildiği gibi önce hidrojen peroksit ara ürünü sonra da buradan suyun 2 elektron aktarımı ile oluştuğu iki basamaklı indirgenmesi de söz konusu olabilir. Yakıt pili uygulamalarında tercih edilen, 4 elektronlu bir olay üzerinden suyun oluşmasıdır. Bu nedenle, aktarılan toplam elektron sayısı n_t 'nin ve oluşuyorsa hidrojen peroksit yüzdesinin belirlenmesi gereklidir. Dolayısıyla yakıt pili uygulamaları için arzu edilen OİR'nin su ana ürün olmak üzere 4 elektronlu bir mekanizma üzerinden indirgenmesine ilişkin bir mekanizmayı sağladığı görülmektedir [77]. Bu polarizasyon eğrileri, OİR sırasında oluşan hidrojen peroksit oluşumunun katkısının ve transfer edilen elektron sayısının belirlenmesini sağlamaktadır (**Şekil 3.38 A**). Transfer edilen elektron sayısı n_t , oluşan %H₂O₂ ve %H₂O değerleri denklemler 1.8 ve 1.9 kullanılarak belirlenmiştir (**Şekil 3.38 B-D**). DHDE teknikleri ile elde edilen tüm sonuçların bir arada karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi sonucunda; en iyi katalitik aktiflik, Fe(Cl)Pc **1k** modifiye katalizör için elde edilmiştir.



Şekil 3.38 (A) Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde VC/Nf/Pc modifiye dönen (2500 devir/dakika) camısı karbon disk ve platin halka elektrotlar ile kaydedilmiş DHDE polarizasyon eğrileri. (B) VC/Nf/Pc modifiye elektrotlar için aktarılan toplam elektron sayısının disk potansiyeli ile değişimi. (C) VC/Nf/Pc modifiye elektrotlar için oluşan % H₂O₂ miktarının disk potansiyeli ile değişimi ($E_{\text{halka}} = 0.95$ V DKE'ye göre). (D) VC/Nf/Pc modifiye elektrotlar için oluşan % H₂O miktarının disk potansiyeli ile değişimi.

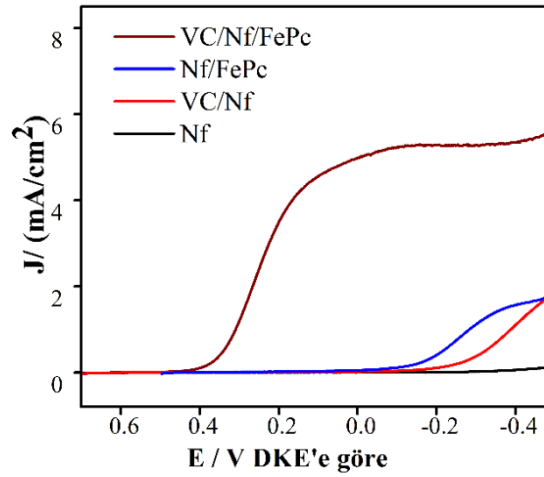
1k esaslı katalizörün sahip olduğu yüksek 5.28 mA cm⁻² limit difüzyon akım yoğunluğu ve oldukça pozitif potansiyelde başlayan katalitik aktivitesi (E_0 değeri 0.40 V) göz önüne alındığında hem diğer β ve tüm α süstitüe komplekslerine göre OİR performansının çok daha iyi olduğunu göstermektedir (Şekil 3.38, Tablo 3.5).



Şekil 3.39 Elektrokatalitik OİR için O_2 ile doyurulmuş 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde VC/Nf/Fe(Cl)Pc modifiye dönen (2500 devir/dakika) camsı karbon disk ve platin halka elektrotlar ile kaydedilmiş DHDE polarizasyon eğrileri.

Ayrıca transfer edilen elektron sayısı n_t , artan potansiyel ile büyümekte ve difüzyon akımı düzlüğünde ana ürün su olmak üzere 3.94 değerini (%94 H_2O ve %6 H_2O_2) almaktadır. Bu durum **Şekil 3.39**'da DKE'ye göre 0.20 ve -0.27 V arasındaki potansiyellerdeki halka akımındaki artış ile tanımlanmaktadır. **1k**'nın göstermiş olduğu bu sıradışı katalitik performansı beta pozisyonundan sübstitusyona sahip türlerin oksijen molekülü ile daha başarılı koordinasyon yeteneğine atfedilebilir [120]. Pc komplekslerinin oksijen molekülü ile koordinasyonları sonucu oluşturduğu [Pc(-2)Fe(III)-O-Fe(III)Pc(-2)] μ -okso dimerik türlerinin elektrokimyasal ve eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümlere olan etkisi, bölüm 3.2.2'de ayrıntılı bir şekilde tartışılmış ve bu bölümde katalitik performansı öne çıkan durumu da desteklemiştir.

Ftalosiyaninlerin karbon destekli GCE üzerine modifikasyonları sonucu elektrokatalitik aktivitelerini gösteren pek çok çalışma mevcuttur [101, 126, 127]. Bu tez çalışmasında **1k**'ın literatür araştırmasına göre daha yüksek katalitik aktivite göstermesi, **1k**'ın katalizör karışımındaki VC içerisinde iyi dağılmış olmasından kaynaklanmaktadır. Bu destek malzemelerin kompleksin katalitik performansına olan etkisi; Nf, VC/Nf, Nf/**1k** ve VC/Nf/**1k** ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrotların LSV'lerinin karşılaştırıldığı **Şekil 3.40**'da açıkça görülmektedir.

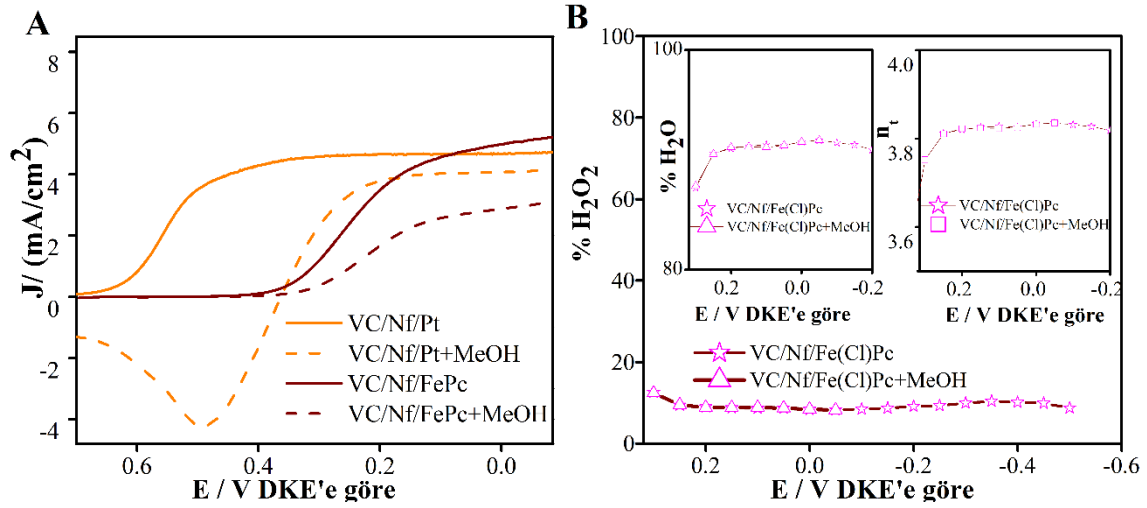


Şekil 3.40 Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde, modifiye dönen (2500 devir/dakika) camısı karbon disk elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri.

Tüm bu değerlendirmelerin ışığında; Fe(Cl)Pc **1k** modifiye katalizör için elde edilmiş bu elektrokatalitik parametreler, 2008 yılından beri grubumuz tarafından elektrokatalitik performansları tayin edilen mononükleer Pc'ler arasında ölçülen en yüksek değerdir. Direkt metanol yakıt hücresi (DMFC) uygulamaları için önemli sorunlardan birisi, katot elektrotta kullanılan Pt'nin polimer elektrolit zar aracılığıyla anottan katoda geçen metanolün yükseltgenmesi sırasında yüzey karakterizasyonun bozulması olmuştur. Bu durumda Pt yüzeyi tamamen bloke olur ve aktivitesi oldukça düşer. Pt kullanımı yerine potansiyel limit difüzyon akımı bölgesine ulaşınca kadar metanol varlığından etkilenmeyen, soy olmayan metal esaslı yeni bir katot katalizörünün geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar dikkat çekici olmaktadır [84, 128].

Grubumuz tarafından yapılan çalışmalar Pc esaslı katalizörlerin bu özellikleri sağladıklarını göstermektedir [17, 20, 21, 108]. Bu sebeple PEMFC çalışma ortamına benzer şartlarda katalitik performansını incelediğimiz Fe(Cl)Pc **1k** ile modifiye edilmiş camısı karbon çalışma elektrotun **1k**-esaslı katalizörün metanol toleransı da belirlenmiş ve Pt-esaslı katalizörünkiyle karşılaştırılmıştır.

Şekil 3.41 A'da Pt ve **1k** esaslı katalizörlerin metanol varlığında ve metanolsüz ortamda O₂ ile doymuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde kaydedilmiş LSV'leri gösterilmektedir. **1k** esaslı elektrotta OİR'nin polarizasyon eğrisi, elektrolit sistemindeki 1.0 M metanol derişiminden etkilenmemiştir.



Şekil 3.41 (A) Elektrokatalitik OİR için; metanol varlığında ve metanolsüz ortamda O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde VC/Nf/Pt ve VC/Nf/Fe(Cl)Pc modifiye dönen (2500 devir/dak) camısı karbon disk elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (potansiyel tarama hızı: 0.005 V s⁻¹).

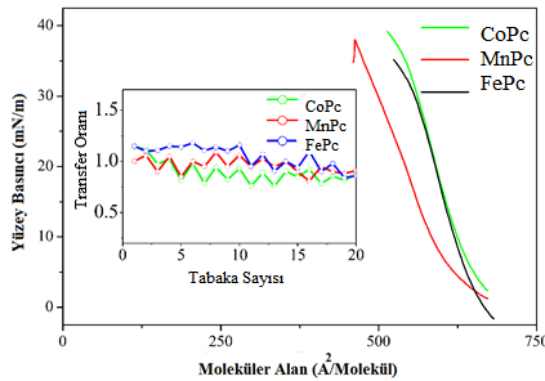
Elektrolitteki 1.0 M metanol varlığı, platin modifiye GCE için oksijen indirgenme potansiyelinin negatif değerlere doğru kaymasına sebep olmuştur. Geniş bir potansiyel aralığı boyunca metanolün oksidasyonu gözlenmiş, böylece Pt-esaslı katalizörün OİR için katalitik aktifliği, DKE'a göre 0.42-0.70 V potansiyel aralığı boyunca metanol tarafından tamamiyle kesintiye uğratılmıştır. **1k**-esaslı katalizörün metanol toleransı Pt temelli modifiye GCE'den daha iyi olmasına rağmen, oksijen indirgenme potansiyeli hala daha negatif potansiyelde meydana gelmektedir. Ayrıca, VC/Nf/Fe(Cl)Pc ile modifiye edilmiş elektrot, yüksek aşırı gerilimlerde OİR'yi 4-elektronlu bir mekanizma yoluyla katalizlemesine rağmen önemli derecede H₂O₂ de üretmektedir.

VC/Nf/Fe(Cl)Pc ile modifiye edilmiş elektrotun su seçiciliği metanolsüz ortamda yapılan ölçümlerle karşılaştırılmıştır. **Şekil 3.41 B**'de OİR sırasında değişik potansiyellerde aktarılan elektron sayısını ve oluşan su ve hidrojen peroksit yüzdesini göstermektedir (iç grafik). VC/Nf/Fe(Cl)Pc ve VC/Nf/Fe(Cl)Pc+MeOH elektrotlarının her ikisi de OİR'yi neredeyse 4-elektronlu yolla katalizlemektedir ve hidrojen peroksit oluşumu oldukça düşüktür. Yapılan elektrokatalitik ölçümler sonucu Fe(Cl)Pc **1k** esaslı katalizörlerin Pt esaslı katalizörlere göre daha düşük maliyetleri ve yüksek metanol toleransları sebebiyle PEMFC ve DMFC uygulamalarında katot aktif malzeme olarak kullanılabileceklerini gösterir.

3.2.4. Langmuir–Blodgett yöntemi ile ITO üzerine kaplanan 2,3-dihidro-1h-inden-5-iloksi mononükleer beta (1g-II) süstitüe bileşiklerinin elektrokromik özelliklerinin incelenmesi

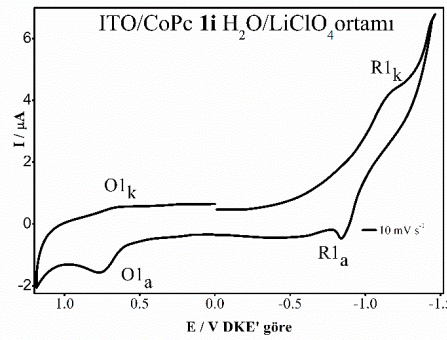
Tez çalışmasına konu 2,3-dihidro-1H-inden-5-iloksi beta-tetra süstitüe bileşiklerinin, düşük elektriksel potansiyel değerlerinde gerçekleşen çoklu reversibil redoks prosesleri, komplekslerin bu redoks işlemleriyle ilişkili farklı spektrum ve net renk değişimleri gibi zengin redoks davranışları Bölüm 3.2.1 ve 3.2.2’de ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Tez çalışmasının bu aşamasında; indium-kalay oksit (ITO) katı cam yüzey üzerine, su-CdCl₂ çözelti ortamında yüzen MPc komplekslerinin transfer edilmesi işlemi, Langmuir-Blodgett (LB) ince filmleri ile gerçekleştirilmiştir. ITO elektrotların üzerindeki LB ince filmlerin voltametrik, spektroeletrokimyasal ve elektrokolorimetrik ölçümleri, hem elektrokromik malzemeler olarak uygulanabilirliğini değerlendirmek, hem de metal merkezinin elektrokromik özelliklere etkisinin anlaşılması açısından oldukça önemlidir.

Çalışmada kullanılan ITO yüzeylerinin Pc kompleksleri ile modifiye edilmesi sırasında, yüzey basınç–moleküler alan izoterm grafikleri kaydedildi (Şekil 3.42). Bu izotermelerden LB katmanların substrat yüzeyine düzgün istifini sağlayacak olan ideal basınç değeri sonraki aşamalarda hedef basınç değeri olarak kullanılmak üzere seçildi (π_c). Komplekslerin ITO substrat yüzeyine kaplanması sırasında, seçilen ideal π_c basınç değerlerinde en az 20 kat LB tek tabaka filmleri elde edilmiştir.



Şekil 3.42 MPc bileşiklerinin yüzey basıncı (π)-alan izotermeleri (iç grafik, 20 tek tabaka LB film kaplama işlemi boyunca kaydedilen transfer oranı).

Pc halkası üzerinde yer alan redoks aktif veya redoks aktif olmayan metal merkezinin elektrokromik özelliklere olan etkisinin anlaşılması için; ITO çalışma elektrodu LB film metodu yöntemi ile mononükleer beta (**1g-II**) süstitüe komplekslerinin modifikasyonu gerçekleştirildi. ITO/Pc (**1g-II**) bileşikler için renklenme zamanları, optik kontrast değerleri, değişen renkler ve koordiant değerleri, akım ve yüzde geçirgenlik stabilite kayıpları belirlenmiş ve elde edilen elektrokromik parametreler **Tablo 3.6**'da özetlenmiştir. Bölüm 3.2.1 ve 3.2.2'den de anlaşılacağı üzere, elektrokimyasal olarak daha pek çok farklı davranış sergileyen redoks aktif metal merkeze sahip komplekslerin bu ölçümler için kısmen daha avantajlı olduğu düşünülmüştür.



Şekil 3.43 ITO/CoPc (**1i**) kompleksinin $H_2O/LiClO_4$ ortamında elde edilen CV'si.

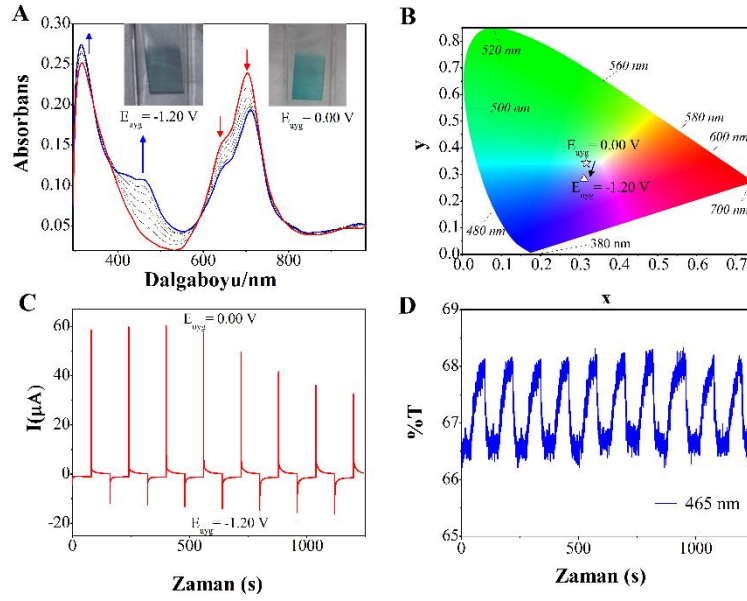
ITO çalışma elektrodu üzerine LB film metodu yöntemi ile kaplanan CoPc (**1i**) bileşiğinin önce CV ölçümleri daha sonra da eş zamanlı SCA analizi yapılmıştır. ITO/CoPc (**1i**) kompleksinin 0.1 M konsatrasyonda $H_2O/LiClO_4$ ortamında kaydedilen voltametrik davranışları **Şekil 3.43**'de gösterilmiştir.

1i kompleksi 10 mV s^{-1} tarama hızında, birer tane bir-elektronlu yükseltgenme ve indirgenme redoks çifti sergilemektedir ($R1-1.05 \text{ V}$ ve $O1-1.20 \text{ V}$). 0.00 V 'dan başlayarak gerçekleşen katodik yönde tarama sonucunda orijinal yeşilimsi mavi renkli **1i** kompleksinin rengi açık maviye dönmüştür. Bu durum **1i** kompleksinin sahip olduğu elektrokromik özelliğini gösterir. Bu sebeple ITO/CoPc (**1i**) LB filmlerin eş zamanlı SCA analizleri gerçekleştirilmiştir (**Şekil 3.44**).

Tablo 3.6 Kronokulometri (CC) destekli eş zamanlı spektrokronoamperometrik (SCA) ölçüm ile ITO/MPc LB filmler için elde edilen elektrokromik parametreler.

Bileşik	λ (nm)	E_{uyg} ^a	Döngü sayısı	Renklenme zamanı (s) ^a	Yüzde geçirgenlik (%T ^b)	Renk değişimi	Renk koordinatları	Akım kaybı ^c	Yüzde geçirgenlik kaybı ^d	Optik kontrast ^e
ITO CoPc 1g (LB) ^f	465	0.0 V	1	0.9	66.2	Yeşilimsi	x= 0.317:	%44.4	0.2	%1.5
			8	0.8	66	mavi	y= 0.342			
		-1.2 V	1	0.8	68.7	Açık mavi	x= 0.312:	%37.8	0.4	
			8	1	68.3	y= 0.284				
ITO Mn(Cl)Pc 1i (LB) ^f	680	0.3 V	1	1.7	66.7	Açık	x= 0.414:	%25.3	0.6	%4
			9	1.6	66.1	kırmızı	y=0.368			
		-0.55 V	1	1.8	70.4	yeşil	x= 0.317:	%29.3	1.3	
			9	1.7	69.1	y= 0.378				
ITO Mn(Cl)Pc 1i (LB) ^f	517	0.3 V	1	3	55.6	Açık	x= 0.414:	%23.1	1.6	%6
			9	1.6	57.2	kırmızı	y=0.368			
		-1.3 V	1	3.3	61.4	mor	x= 0.371	%26.3	2.1	
			9	1.3	59.3	y= 0.286				
	735	0.3 V	1	3.6	64.4	Açık	x= 0.414:	%27.1	2.2	%7.5
			9	1.8	62	kırmızı	y=0.368			
		-1.3 V	1	3.5	56.9	mor	x= 0.371	%33.3	1.8	
			9	3.2	58.1	y= 0.286				
ITO Fe(Cl)Pc 1h (LB) ^f	524	0.0 V	1	2.9	56.4	Yeşil	x= 0.330:	%21	0	%7
			12	1.93	56.4	y= 0.373				
		-1.3 V	1	3	62	Açık	x= 0.351:	%32.43	0.7	
			12	3.4	60.7	pembe	y= 0.276			
ITO H ₂ Pc 1k (LB) ^f	528	0.0 V	1	4.2	86.1	Yeşil	x= 0.329:	%77.7	8	%7
			12	3	78.1	x= 0.348:				
		-1.3 V	1	5	77.6	Mor	x= 0.361:	%3.3	4.8	
			12	2.4	72.8	x= 0.256:				
	624	0.0 V	1	6	70.3	Yeşil	x= 0.329:	%77.7	0.5	%7
			12	4	70.8	x= 0.348:				
-1.3 V	1	6	82.4	Mor	x= 0.361:	%3.3	0.9			
	12	4	79.5	x= 0.256:						
ITO Sn(Cl) ₂ Pc 1l (LB) ^f	524	0.0 V	1	7	69.6	Yeşil	x= 0.338:	%25.3	1.7	%16
			11	3.6	71.3	y=0.350				
		-1.15 V	1	7	88.3	Mor	x= 0.341:	%40	5	
			11	3.6	78.3	y= 0.236				

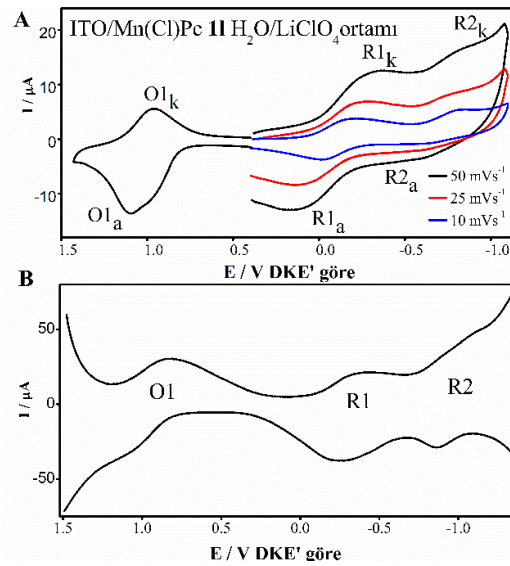
^a SCA destekli ölçüm sonucu, iki farklı rengin oluşumu arasında geçen süre. ^b SCA destekli ölçüm sonucu, uygulanan potansiyel geçişi sırasında ulaşılan mak. ya da min. yüzde geçirgenlik (%T). ^c CC destekli ölçüm sonucu, ilk ve son döngüler sırasında elde edilen akım maksimumları farkıdır. ^d SCA destekli ölçüm sonucu, İlk ve son döngüler sırasında elde edilen yüzde geçirgenlik arasındaki farkıdır. ^e SCA destekli ölçüm sonucu, ilk döngü için belirlenen dalga boyunda renk değiştiren iki redoks durumu (anodik ve katodik) arasındaki geçirgenlik farkıdır. ^f SC: Langmuir-Blodgett



Şekil 3.44 LB film ITO/CoPc (**1i**) kompleksinin 0.1 M $H_2O/LiClO_4$ ortamındaki SCA analizi (A) eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri (B) oluşan renklerin kromotisitite diyagramında gösterimi (($\star$) 0.00 V ve (Δ) -1.20 V) (C) CC ölçümleri (D) 465 nm için yüzde geçirgenlik-zaman grafiği.

Şekil 3.44 A'da gösterilen eş zamanlı spektroelektrokimyasal çalışmalar, CoPc (**1i**) kompleksinin değişen maksimum dalga boylarının tespiti için iki basamaklı tekrarlayan kronoamperometrik (DSCA) yöntemi ile kaydedilen UV-Vis spektral değişimleri göstermektedir. DSCA'nın ilk potansiyel basamağı olarak herhangi bir dalga boyunun değişmediği nötral bir potansiyel değerinde (başlangıç potansiyeli) **1i** kompleksi, 706 nm'de Q bandı ve 644 nm'de bir titreşim bandı vermektedir. DSCA'nın ikinci potansiyel basamağı; DKE'ye göre indirgenme olayının (R) olabileceği sabit potansiyel altında (-1.20 V) Q bandı hafif kayarak azalmaktadır (710 nm) ve 465 nm'de yeni bir band oluşumu söz konusudur. Bu sıradaki spektral değişimler 343, 592 ve 790 nm net bir şekilde gözlenmiş izobestik noktalara sahiptir. Uygulanan -1.20 V sabit potansiyel ile Q bandındaki kayma ve 465 nm'de yeni bir band oluşumu indirgenmiş monoanyonik $[Co(I)Pc(-2)]^-$ türlerinin oluştuğunu göstermektedir. Bu indirgenme süreci sırasındaki renk değişimleri eş zamanlı (*in-situ*) elektrokolorimetrik ölçümler ile gösterilmiş ve çözeltiye potansiyel uygulaması öncesi renk diyagramında yeşilimsi mavi renk olarak karşılık bulmuştur (yıldız simgesi ile $x = 0.317$, $y = 0.342$). İndirgenme yönünde potansiyelin uygulanmaya başlatılması ile kobalt metali indirgenmesi başlamış, mavi spektrum ile gösterilen olay ile açık maviye (üçgen simgesi ile $x =$

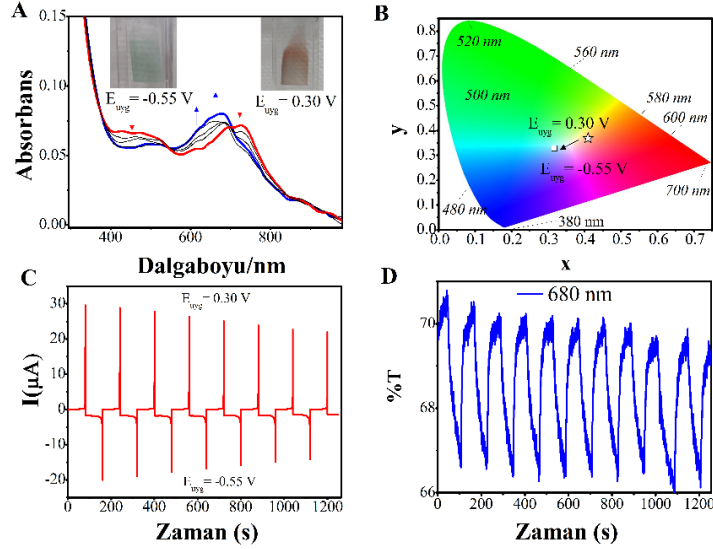
0.312, $y = 0.284$) yakın bir renge dönüşmüştür (**Şekil 3.44 B**). **1i** modifiye ITO film üzerinde çıplak gözle görülür olan renk değişimi, bu komplekslerin çözelti ortamına ilaveten katı film üzerinde de sahip oldukları elektrokromik özellikleri işaret eder. $\lambda_{\max}$ değeri olarak 465 nm için 8 döngü boyunca 80 saniye aralıklarla uygulanan 0.00 V ve -1.20 V sonucu geçen kronokulometrik (CC) akımlar **Şekil 3.44 C**'de gösterilmiştir. Bu kronokulometri (CC) destekli eş zamanlı spektrokronoamperometrik (SCA) analiz sonucu 465 nm dalga boyundaki yüzde geçirgenlik değişimi **Şekil 3.44 D**'de verilmiştir. ITO/CoPc (**1i**) kompleksi için elde edilen elektrokromik parametreler **Tablo 3.6**'da verilmiştir. **1i** kompleksi için 465 nm'de; %1.5 optik kontrast ve sırasıyla katodik ve anodik prosesler için 0.8-1.0 s ile 0.8-0.9 s aralıklarında değişen renklenme zamanları bulunmuştur. İndirgenme prosesi için elde edilen akım ve yüzde geçirgenlik stabilite değerlerinin kabul edilebilir değerlerde olduğu tespit edilmiştir [118, 129].



Şekil 3.45 ITO/Mn(Cl)Pc (**11**) kompleksinin $H_2O/LiClO_4$ ortamında (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.

11 kompleksinin 0.1 M konsatrasyonda $H_2O/LiClO_4$ ortamında CV ve SWV ölçümleri yapılmıştır (**Şekil 3.45**). **1i**'nin 10, 25 ve 50 mv/s^{-1} gibi değişik tarama hızlarında, bir tane bir-elektronlu yükseltgenme ve iki tane indirgenme redoks çifti sergilediği görülmektedir (R1-0.32 V, R2 -0.97 V ve O1 1.03 V). Buradan da görüldüğü gibi artan tarama hızıyla, katodik dalganın pik akımının doğrudan artması, redoks aktif maddenin elektron transfer reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu işaret eder. ITO çalışma elektrodu üzerinde kaplanan türlerin ve karşıt iyonların film içerisinde veya dışarısında

difüzyon hızı bu değişimin temelini oluşturur [129]. Özellikle katodik yönde gerçekleşen ilk ve ikinci indirgenme olayları sırasında ITO/Mn(Cl)Pc (**11**) kompleksinin göstermiş olduğu çoklu renk değişimleri, eş zamanlı SCA analizlerinin bu redoks prosesleri için uygulanmasını öne çıkarmıştır (Şekil 3.46 ve Şekil 3.47).

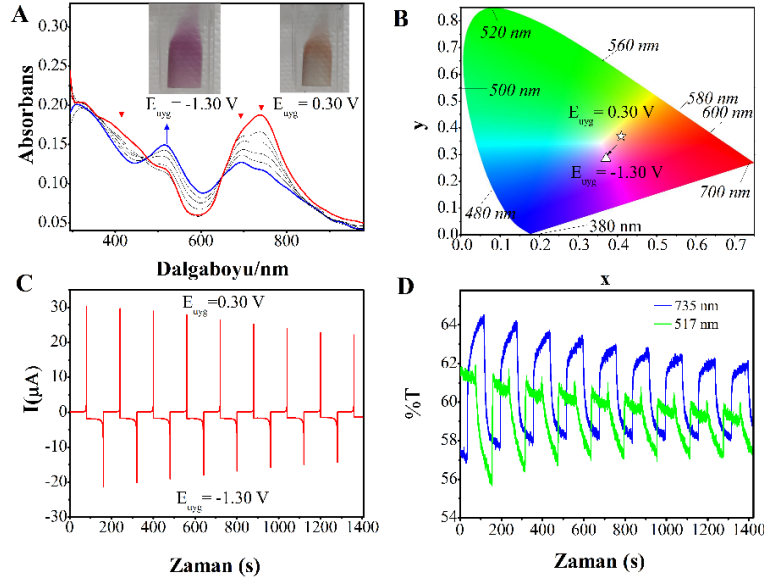


Şekil 3.46 LB film ITO/Mn(Cl)Pc (**11**) kompleksinin 0.1 M H₂O/LiClO₄ ortamındaki SCA analizi (A) eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri (B) oluşan renklerin kromotite diyagramında gösterimi ((*) 0.30 V ve (□) -0.55 V) (C) CC ölçümleri (D) 680 nm için yüzde geçirgenlik-zaman grafiği.

Şekil 3.46 A’da gösterilen eş zamanlı spektroeletrokimyasal çalışmalar, Mn(Cl)Pc (**11**) kompleksinin değişen maksimum dalga boylarının tespiti için iki basamaklı tekrarlayan kronoamperometrik (DSCA) yöntemi ile kaydedilen UV-Vis spektral değişimleri göstermektedir. Başlangıç durumunda 731 nm’de kırmızıya kaymış geniş bir Q bandı ve 690 nm’de gözlenen omuz ITO film üzerinde Mn(III) türlerinin varlığını göstermektedir. DSCA yöntemi ile potansiyel 0.30 V potansiyel değerinden -0.55 V’a değiştiğinde; kırmızıya kaymış geniş Q bandı yüksek enerjili bölgeye doğru artarak kayması sırasında yeni bir band 600-690 nm bölgesinde gözlenir. Uygulanan -0.55 V sabit potansiyel ile Q bandındaki kayma ve 600-690 nm bölgesinde yeni bir band oluşumu indirgenmiş [Mn(II)Pc(-2)] türlerinin oluştuğunu göstermektedir. ITO elektrot üzerinde CC destekli SCA analizi sonucunda kaydedilen renk değişimleri **Şekil 3.46 B**’de verilmiştir. İlk indirgenme olayının başlangıcında Mn(III) türlerinin varlığını gösteren diyagramdaki açık kırmızı (yıldız simgesi ile $x = 0.412$, $y = 0.368$), indirgenme

yönünde potansiyelin uygulanması ile yeşil renge dönmüştür (kare simgesi ile $x = 0.317$, $y = 0.328$). Bu ilk R1 etiketli indirgenme süreci sırasında kaydedilen eş zamanlı (*in-situ*) elektrokolorimetrik ölçüm; **11** ile modifiye ITO film üzerinde gözle bile görülür olan renk değişimi, bu komplekslerin çözelti ortamına ilaveten katı film üzerinde de sahip oldukları elektrokromik özellikleri işaret eder. $\lambda_{\max}$ değeri olarak 680 nm için 9 döngü boyunca 80 saniye aralıklarla uygulanan 0.30 V ve -0.55 V sonucu geçen kronokulometrik (CC) akımlar **Şekil 3.46 C**'de gösterilmiştir. Bu kronokulometri (CC) destekli eş zamanlı spektrokronoamperometrik (SCA) ölçüm sonucu, 680 nm dalga boyu için değişen yüzde geçirgenlik ölçümü **Şekil 3.46 D**'de verilmiştir. ITO/Mn(Cl)Pc (**11**) kompleksi için elde edilen elektrokromik parametreler **Tablo 3.6**'da verilmiştir.

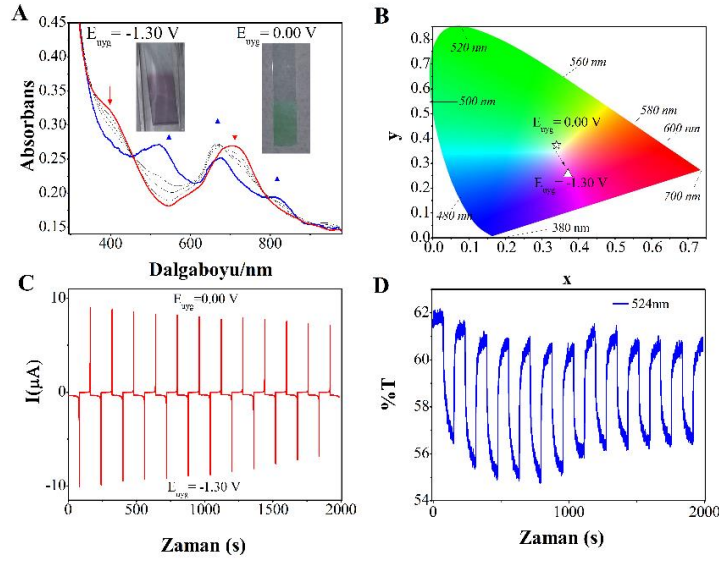
LB film ITO/Mn(Cl)Pc (**11**) kompleksinin 0.30 V ve -1.30 V sabit potansiyel değerleri uygulanarak kaydedilen eş zamanlı SCA analizleri sonucu 0.30 V ve -0.55 V sabit potansiyel değerleri için kaydedilen SCA analizine oldukça benzer elektrokromik performanslar elde edilmiştir (**Tablo 3.6**). **Şekil 3.47 A**'da gösterilen eş zamanlı spektroeletrokimyasal çalışmalar, Mn(Cl)Pc (**11**) kompleksinin iki basamaklı tekrarlayan kronoamperometrik (DSCA) yöntemi ile kaydedilen UV-Vis spektral değişimleri göstermektedir. DSCA yöntemi ile potansiyel 0.30 V potansiyel değerinden -1.30 V'a değiştiğinde; kırmızıya kaymış geniş Q bandının şiddetinin azalması sırasında yeni bir band 516 nm'de kaydedilmiştir. Uygulanan -1.30 V sabit potansiyel ile Q bandındaki kayma olmaksızın azalma ve 500-550 nm bölgesinde yeni bir band oluşumu Pc merkezli indirgenme olayını göstermektedir. ITO elektrot üzerinde CC destekli SCA analizi sonucunda kaydedilen renk değişimleri **Şekil 3.47 B**'de kromotosite diyagramında gösterilmiştir. Bu sürecin sonunda Pc indirgenmesinin karakteristik rengi olan açık kiremit kırmızısının'dan mor'a geçiş görülmüştür. **Şekil 3.47 C,D** 517 nm ve 735 nm için 9 döngü boyunca 80 saniye aralıklarla uygulanan sabit potansiyellerde sonucu geçen kronokulometrik (CC) akımlar ve % yüzde geçirgenlik değişimini göstermektedir.



Şekil 3.47 LB film ITO/Mn(Cl)Pc (**1l**) kompleksinin 0.1 M H₂O/LiClO₄ ortamındaki SCA analizi (A) eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri (B) oluşan renklerin kromotisme diyagramında gösterimi ((*) 0.30 V ve (Δ) -1.30 V) (C) CC ölçümleri (D) 517 nm ve 735 nm için yüzde geçirgenlik-zaman grafiği.

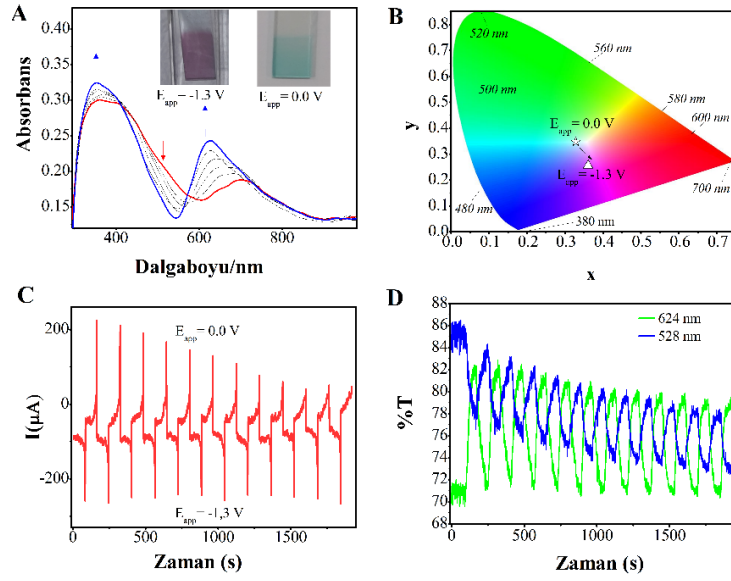
ITO/Mn(Cl)Pc (**1l**) kompleksinin iki prosede de benzer optik kararlılık gösterdiği, fakat bu proses için daha yüksek akım kararlılık ve hızlı anahtarlanma süresinin ölçüldüğü **Tablo 3.6** ile anlaşılmıştır. Sonuç olarak; **1l** modifiye LB ITO film üzerinde gözle görülür kırmızıdan yeşil ve artan potansiyelle mor üçlü renk değişimi davranışı, bu komplekslerin çözelti ortamına ilaveten katı film üzerinde de sahip oldukları elektrokromik özellikleri gösterir. LB film ITO/Fe(Cl)Pc (**1k**) kompleksinin 0.00 V ve -1.30 V sabit potansiyel değerleri uygulanarak kaydedilen eş zamanlı SCA analizleri sonucu ITO/CoPc (**1i**) için kaydedilen SCA analizine iki renk değişimi olayı sebebiyle benzer elektrokromik performanslar gösterdiği sonucu çıkarılır (**Tablo 3.6**). **Şekil 3.48 A'**'da gösterilen eş zamanlı spektroeletrokimyasal çalışmalar, Fe(Cl)Pc (**1k**) kompleksinin iki basamaklı tekrarlayan kronoamperometrik (DSCA) yöntemi ile kaydedilen UV-Vis spektral değişimleri göstermektedir. DSCA yöntemi ile potansiyel 0.00 V potansiyel değerinden -1.30 V'a geçtiğinde; kırmızıya kaymış geniş Q bandının şiddetinin azalması sırasında yeni bir band 524 nm'de kaydedilmiştir. Uygulanan -1.30 V sabit potansiyel ile Q bandındaki kayma olmaksızın azalma ve 524 nm'de yeni bir band oluşumu Pc merkezli indirgenme olayını göstermektedir. ITO elektrot üzerinde CC destekli SCA analizi sonucunda kaydedilen renk değişimleri **Şekil**

3.48 B'de kromotosite diyagramında gösterilmiştir. Bu sürecin sonunda Pc indirgenmesinin karakteristik rengi olan yeşil'den mor'a geçiş görülmüştür. **Şekil 3.48 C,D** 524 nm için 12 döngü boyunca 80 saniye aralıklarla uygulanan sabit potansiyellerde sonucu geçen kronokulometrik (CC) akımlar ve yüzde geçirgenlik değişimini göstermektedir. Fe(Cl)Pc (**1k**) kompleksi için elde edilen elektrokromik parametreler **Tablo 3.6**'da verilmiştir.

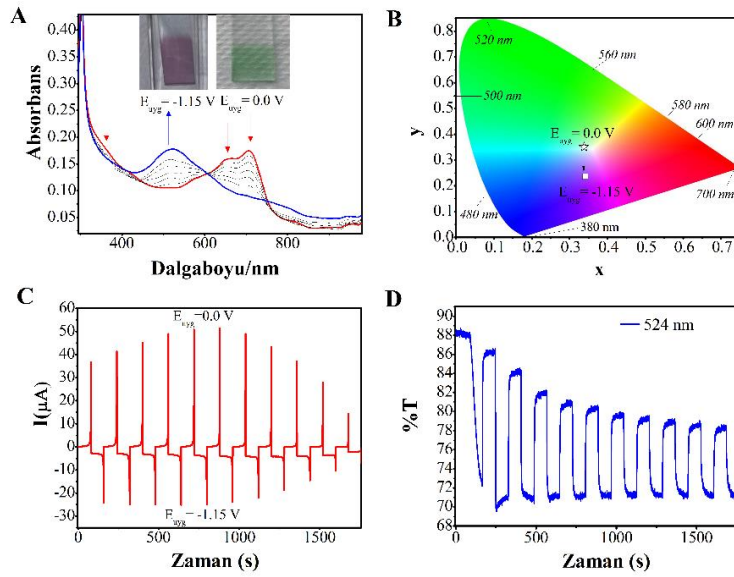


Şekil 3.48 LB film ITO/Fe(Cl)Pc (**1k**) kompleksinin 0.1 M $H_2O/LiClO_4$ ortamındaki SCA analizi (A) eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri (B) oluşan renklerin kromotosite diyagramında gösterimi ((*) 0.00 V ve (Δ) -1.30 V) (C) CC ölçümleri (D) 524 nm için yüzde geçirgenlik-zaman grafiği.

H_2Pc (**1g**) ve $Sn(Cl)_2Pc$ (**1h**) redoks aktif olmayan özellik gösteren bileşikler için eş zamanlı SCA analizleri ile kaydedilen UV-Vis spektral değişimleri sırasıyla **Şekil 3.49** ve **Şekil 3.50**'de gösterilmektedir. LB ITO filmler için kaydedilen, bu eş zamanlı analizleri sonucu bulunan elektrokromik parametreler **Tablo 3.6**'da verilmiştir. Bulunan sonuçların ışığında; tüm Pc modifiye LB filmlerin, tüm renk geçişleri sırasında hızlı renklenme süresine ve tatmin edici optiksel kararlılığa sahip oldukları görülmüştür. Tüm bu elektrokromik performans testleri mangan metali ile modifiye LB filmlerin en iyi sonuçlara sahip olduğunu gösterir. Özellikle katodik redoks durumlarının sahip oldukları çoklu renk geçişleri bu modifikasyonu değerli kılar.



Şekil 3.49 LB film ITO/H₂Pc (**1g**) kompleksinin 0.1 M H₂O/LiClO₄ ortamındaki SCA analizi (A) eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri (B) oluşan renklerin kromotisite diyagramında gösterimi ((★) 0.00 V ve (Δ) -1.30 V) (C) CC ölçümleri (D) 578nm ve 624 nm için yüzde geçirgenlik-zaman grafiği.



Şekil 3.50 LB film ITO/Sn(Cl)₂Pc (**1h**) kompleksinin 0.1 M H₂O/LiClO₄ ortamındaki SCA analizi (A) eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri (B) oluşan renklerin kromotisite diyagramında gösterimi ((★) 0.00 V ve (Δ) -1.30 V) (C) CC ölçümleri (D) 524 nm için yüzde geçirgenlik-zaman grafiği.

3.3. Alfa ve Beta 7-oxy-3-bifenil Kumarin Süstitüe (2a-2h) Bileşikleri ile Yapılan Çalışmalar

Periferal olmayan (α) ve periferal (β) konumunda 7-oxy-3-bifenil kumarin süstitüent grupları içeren ftalosiyanın komplekslerinin çinko, kobalt, indiyum ve metalsiz [(ZnPc(**2a**, **2e**), CoPc (**2b**, **2f**), In(Cl)Pc (**2c**, **2g**) ve H₂Pc (**2d**, **2h**)] (Şekil 2.1 (c)) uygun çözücü ortamlarındaki elektrokimyasal, eş zamanlı spektroeletrokimyasal ve elektrokatalitik oksijen indirgenmesi performansları; dönüşümlü voltametri (CV), kare dalga voltametrisi (SWV), kronoamperometri (CA) ile beraber uygulanan spektral değişimlerin gözlemlendiği eş zamanlı spektroeletrokimyasal, eş zamanlı elektrokolorimetrik, hidrodinamik dönen disk elektrot (DDE) ve bipotansiyostatik dönen halka-disk elektrot (DHDE) ölçümleri gibi tekniklerin kullanılmasıyla belirlendi.

3.3.1. Çözelti ortamında 7-oxy-3-bifenil kumarin süstitüe (2a-2h) bileşiklerinin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal davranışlarının incelenmesi

Periferal olmayan (α) ve periferal (β) konumunda 7-oxy-3-bifenil kumarin süstitüent grupları içeren **2a-2h** komplekslerinin elektrokimyasal davranışlarının aydınlatılması yüzey alanı 0.10 cm² olan platin çalışma elektrodu kullanılarak elektrokimyasal saflıkta 5x10⁻⁴ M TBAP elektroliti içeren DMSO ortamında gerçekleştirilmiştir. Bileşiklerin pik potansiyelleri ($E_{1/2}$), pik potansiyel ayrımları (ΔE_p) ve ilk yükseltgenme ve indirgenme süreçleri arasındaki yarı pik potansiyel farkları ($\Delta E_{1/2}$) **Tablo 37**'de listelenmiştir. Bileşiklerin genellikle tersinir bir-elektronlu metal ve/veya Pc ligand kaynaklı redoks pikleri oluşturdıkları gözlenmiştir. Bileşiklerin 100 mVs⁻¹ hızında alınan voltamogramları sonucu bütün redoks çiftlerinin anodik-katodik pik potansiyel ayrımları (ΔE_p) yaklaşık olarak 50-130 mV aralığındaki değerlerde ve pik akımları oranlarının (indirgenme için I_{pa}/I_{pk} ve yükseltgenme için I_{pk}/I_{pa}) birim değere sahip olması, quazi reversibil elektron transferini desteklemektedir. Ayrıca tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) artışına karşılık katodik ve anodik pik akımları (I_{pk} ve I_{pa}) lineer değişimi difüzyon kontrollü elektron transfer mekanizmasını göstermektedir.

Bu çalışmada redoks aktif olmayan; çinko, indiyum, metalsiz ve redoks aktif kobalt ftalosiyanın komplekslerin davranışları incelenmiştir. **Tablo 3.6**'da görüldüğü gibi ZnPc (**2a** ve **2e**), InPc (**2c** ve **2g**) ve H₂Pc (**2d** ve **2h**) bileşiklerinin redoks davranışları;

bileşiklerin redoks aktif olmayan metal merkezi gibi davrandıklarını, tüm olayların Pc çekirdek merkezli iki ya da üç indirgenme ve bir yükseltgenme çifti gösterdikleri bulunmuştur [40]. Pc çekirdeğinde gerçekleşen bu birinci indirgenme olayı LUMO'ya (en düşük enerjili orbital) ve aynı şekilde Pc çekirdeğinde gerçekleşen ilk yükseltgenme olayı ise HOMO'ya (en yüksek enerjili orbital) karşılık gelmektedir. Redoks aktif olmayan metal merkezli kompleksler için bulunan $\Delta E_{1/2}$ değeri HOMO-LUMO enerji düzeyleri arasındaki farkı gösterir. $\Delta E_{1/2}$ değerleri, merkezde bulunan atomların farklı polarizasyon etkilerine bağlı olarak değişmektedir. Bununla birlikte, voltametrik sinyallerin şekil ve akım yükseklikleri arasındaki farklılıklar ve komplekslerin yarı pik potansiyeli ($E_{1/2}$) değerleri, merkezde bulunan atomların farklı polarizasyon ve agregasyon etkilerine bağlı olarak değişmektedir. Genel olarak metal merkezin polarizasyon gücü arttıkça, bileşiğin indirgenmesi kolaylaşırken yükseltgenmesi de zorlaşır [6]. Redoks aktif olmayan metal merkezli kompleksler ve metalsiz Pc bileşikleri için 1.54 V'dan 1.70 V'a değişim gösteren bu $\Delta E_{1/2}$ değerleri hem grubumuzca hem de diğer rapor edilen ftalosiyanın bileşiklerinin redoks olayları için bildirilmiş değerler ile uyum içerisinde olduğu bulunmuştur [4, 6, 40, 41]. Ancak CoPc (**2b** ve **2f**) komplekslerinin redoks davranışları metalsiz, indiyum ve çinko Pc komplekslerinden oldukça farklıdır. CoPc komplekslerinin, sahip oldukları elektro-aktif metal merkezi sebebiyle Pc çekirdek merkezli redoks proseslerine ilaveten metal merkezli elektron transfer prosesleri de gösterirler. Ftalosiyanın kompleksleri ardışık tek elektronlu indirgenme ve yükseltgenme olaylarına uğrarlar. Bu metal merkezli ya da ligand merkezli gerçekleşen olaylarının aydınlatılması, eş zamanlı spektroelektrokimyasal ölçümlerin ancak voltametrik ölçümlerle birlikte kullanılmasıyla mümkün olmaktadır. Ayrıca **2a-2h** bileşiklerinin periferik ya da periferik olmayan pozisyonlardan süstitüsyonları agregasyon davranışlarını etkilemektedir. Elektrokimyasal çalışmaların spektroelektrokimyasal ölçümlerle desteklenmesi, agregasyon olayının redoks davranışları üzerindeki etkisinin anlaşılması açısından da önemlidir.

Redoks aktif olmayan periferik pozisyonlardan süstitüe **2e** ZnPc bileşiğinin, Pc merkezli temel redoks davranışlarının aydınlatılması amacıyla gerçekleştirilen voltametrik ölçümler sonucunda elde edilen CV ve SWV (iç figür) voltamogramları gösterilmektedir (**Şekil 3.51 A**). **2e** için DMSO/TBAP taşıyıcı elektrolit içeren çözelti ortamında; üç adet bir-elektronlu indirgenme ($R1'$ için -0.80 V, $R1''$ için -1.07 V ve $R2$

için -1.54 V DKE'ye göre) ve bir adet bir-elektronlu yükseltgenme (O1 için 0.90 V DKE'ye göre) olayı gözlenmiştir. Redoks piklerindeki yarıлма, çözeltide agregе türlerin varlığını ve monomerik türler ile agregе türler arasında bir denge nin mevcut olduğunu göstermektedir. R1' etiketli redoks agregе türlerin indirgenmesine karşılık ve R1'' olay ise monomerik türlerin ligand temelli indirgenmesini göstermektedir [4].

Tablo 3.7 Mononükleer alfa ve beta süstitüe **2a-2h** bileşiklerinin elektrokimyasal karakterizasyonuna ait veriler (DKE'ye göre).

^a Kompleks	Redoks Prosesi	Etiket	^b E _{1/2} (V)	^c ΔE _p (mV)	^d I _{pa} /I _{pk} (V)	^e ΔE _{1/2} (V)
2a	Zn(II)Pc(-2)/[Zn(II)Pc(-1)] ⁺	^f O1	0.86	-	-	
DMSO	Zn(II)Pc(-2)/[Zn(II)Pc(-3)] ⁻	R1	-0.76	60	0.96	1.62
α ZnPc	[Zn(II)Pc(-3)] ⁻ /[Zn(II)Pc(-4)] ²⁻	R2	-1.13	70	0.84	
	[Zn(II)Pc(-4)] ⁻ /[Zn(II)Pc(-5)] ³⁻	R3	-1.33	50	0.85	
2b	Co(II)Pc(-2)/[Co(III)Pc(-2)] ⁺	O1	0.37	50	0.80	
DMSO	Co(II)Pc(-2)/[Co(II)Pc(-2)] ⁻	R1	-0.42	90	0.88	0.76
α CoPc	[Co(II)Pc(-2)] ⁻ /[Co(II)Pc(-3)] ²⁻	R2	-1.40	75	0.95	
2c	In(III)Pc(-2)Cl/[In(III)Pc(-1)Cl] ⁺	^f O1	0.78	-	-	
DMSO	In(III)Pc(-2)Cl/[In(III)Pc(-3)Cl] ⁻	R1	-0.77	60	0.98	1.54
α InPc(Cl)	[In(III)Pc(-3)Cl] ⁻ /[In(III)Pc(-4)Cl] ²⁻	R2	-1.12	80	0.94	
	[In(III)Pc(-4)Cl] ²⁻ /[In(III)Pc(-5)Cl] ³⁻	R3	-1.34	80	0.76	
2d	2H(I)Pc(-2)/[2H(I)Pc(-1)] ⁺	^f O1	0.93	-	-	
DMSO	2H(I)Pc(-2)/[2H(I)Pc(-3)] ⁻	R1	-0.70	70	0.78	1.63
α H ₂ Pc	[2H(I)Pc(-3)] ⁻ /[2H(I)Pc(-4)] ²⁻	R2	-0.95	90	0.70	
	[2H(I)Pc(-4)] ²⁻ /[2H(I)Pc(-5)] ³⁻	^f R3	-1.60	-	-	
2e	Zn(II)Pc(-2)/[Zn(II)Pc(-1)] ⁺	^f O1	0.90	-	-	
DMSO	Zn(II)Pc(-2)/[Zn(II)Pc(-3)] ⁻	^g R1' R1''	(-0.80) -1.07	-	-	1.70
β ZnPc	[Zn(II)Pc(-3)] ⁻ /[Zn(II)Pc(-4)] ²⁻	^f R2	-1.54	-	-	
2f	Co(II)Pc(-2)/[Co(III)Pc(-2)] ⁺	O1	0.48	120	0.75	
DMSO	Co(II)Pc(-2)/[Co(II)Pc(-2)] ⁻	^g R1	-0.35	-	-	0.86
β CoPc	[Co(II)Pc(-2)] ⁻ /[Co(II)Pc(-3)] ²⁻	R2	-1.28	110	0.70	
2g	In(III)Pc(-2)Cl/[In(III)Pc(-1)Cl] ⁺	^f O1	0.82	-	-	
DMSO	In(III)Pc(-2)Cl/[In(III)Pc(-3)Cl] ⁻	R1	-0.74	110	0.75	1.56
β InPc(Cl)	[In(III)Pc(-3)Cl] ⁻ /[In(III)Pc(-4)Cl] ²⁻	R2	-1.10	95	0.70	
	[In(III)Pc(-4)Cl] ²⁻ /[In(III)Pc(-5)Cl] ³⁻	R3	-1.30	100	0.75	
2h	2H(I)Pc(-2)/[2H(I)Pc(-1)] ⁺	^f O1	0.90	-	-	
DMSO	2H(I)Pc(-2)/[2H(I)Pc(-3)] ⁻	R1	-0.68	90	0.62	1.58
β H ₂ Pc	[2H(I)Pc(-3)] ⁻ /[2H(I)Pc(-4)] ²⁻	R2	-0.93	110	0.60	
	[2H(I)Pc(-4)] ²⁻ /[2H(I)Pc(-5)] ³⁻	^f R3	-1.58	-	-	-

^aKomplekslerin yapıları **Şekil 2.1 (c)**'de gösterilmiştir.

^bE_{1/2} = (E_{pa} + E_{pk})/2 (100 mV s⁻¹ de).

^cΔE_p = E_{pa} - E_{pk} (100 mV s⁻¹ de).

^dİndirgenme için I_{pa}/I_{pk}, yükseltgenme için I_{pk}/I_{pa}, potansiyel tarama hızı 100 mV s⁻¹.

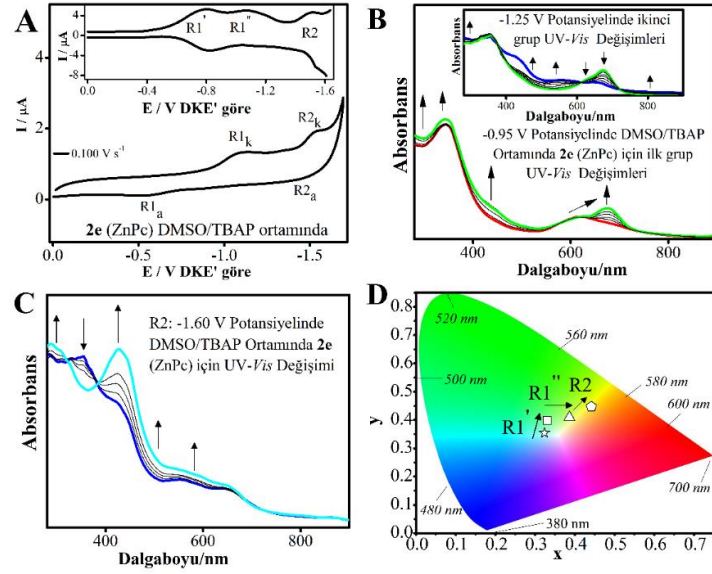
^eΔE_{1/2} = E_{1/2} (ilk yükseltgenme) - E_{1/2} (ilk indirgenme).

^fRedoks olayı kare dalga voltametri ile tespit edilmiştir.

^gRedoks olayına Agregasyon-disagregasyon türleri ve bazı kimyasal reaksiyonların eşlik ettiği düşünülmektedir.

β pozisyonundan süstitüsyon sonucunda ftalosiyeninler, H tipi agregasyon olarak bilinen üst üste istiflenmeye daha meyilli oldukları bilinmektedir. β pozisyonundan

sübstitüsyonun düzlemsel yapısı, çözeltide bulunan Pc türlerinin yüz yüze gelmelerinden kaynaklanıyor olmalıdır.



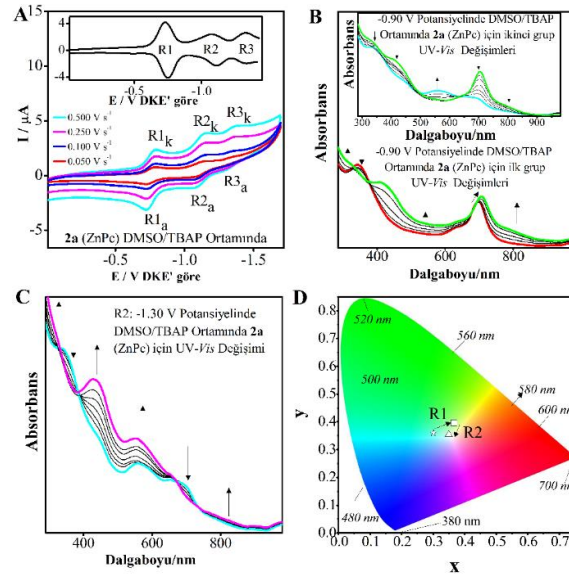
Şekil 3.51 ZnPc (**2e**) kompleksinin DMSO/TBAP çözelti ortamındaki; (A) (5.0×10^{-4} M) CV ve SWV voltamogramları (iç grafik), DKE'ye göre (B) -0.95 V (iç grafik -1.25 V), (C) -1.60 V sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral (5.00×10^{-5} M) ve (D) elektrokolorimetrik değişimleri.

Ligand merkezli üçüncü indirgenme olayı olan R2, bu agrege-agrege olmayan türler arasında meydana gelen R1' ve R1'' olaylarının ardından oluşur. MPC komplekslerinin agregasyon davranışı; voltametrik ölçümlerdekenden daha düşük konsantrasyonda kaydedilen spektral ölçümlerle, Q bandının genişliğinden ya da Q bandındaki ayrılmadan net olarak anlaşılabilir. Düşük enerji bandı monomerlere ait iken yüksek enerji bandı ise agrege türlerin varlığını gösterir. Bu redoks proseslerinin tam olarak anlaşılması için **2e** kompleksinin uygun sabit potansiyellerde elektrolizi gerçekleştirilmiş ve eş zamanlı (*in-situ*) spektroeletrokimyasal ölçümler kaydedilerek redoks davranışları anlaşılmaya çalışılmıştır. Ayrıca spektroeletrokimya ölçümlerine eş zamanlı (*in-situ*) elektrokolorimetrik ölçümlerde entegre edilmiştir (**Şekil 3.51 B-D**). **2e** kompleksinin elektroliz işlemi öncesinde kırmızı renk ile gösterilen geniş Q absorpsiyon bandı; agrege ve monomerik türlerin bir arada, dengede bulunduğunu gösterir. DKE'ye karşı -1.25 V potansiyel-kontrollü elektroliz sırasında iki grup spektroeletrokimyasal değişim görülmüştür (**Şekil 3.51 B**). İlk grup spektral değişimler, voltametrik ölçümlerle gözlenen R1' olayına karşılık gelir ve **Şekil 3.51**

(A)'da gösterilmiştir. İlk indirgenme olayının hemen öncesinde, 616 nm'deki agrege türleri gösteren absorpsiyon bandı azalıp 674 nm'ye artarak kaymış ve 480 nm civarında bazı agrege türlerin indirgenmesini gösteren yeni bir band gözlenmiştir. Q bandında gözlenen bu kayma Pc temelli indirgenme olayı için beklenen bir durum değildir. Bu karşılaştığımız durum agrege-disagrege türlerin varlığını gösterir. Bu ilk grup spektral değişimler sırasında elde edilen 382, 613 ve 706 nm'de gözlenmiş net izobestik noktalar disagrege türlerin varlığını doğrular. Devam eden voltametrik indirgenme olayında; 633 ve 674 nm'deki Q bandı dalga boyu değişmeksizin şiddetleri azalmaya devam ederken, 520-580 nm bölgesinde bir artış ile gözlenmektedir. Net olarak belirlenmiş 375, 611 ve 722 nm'deki izobestik noktaların oluşumu ile gözlenen bu spektral değişiklikler, agrege olmamış ZnPc türlerinin halka temelli indirgenmesinden kaynaklandığı ifade edilebilir. Bu olay da **Şekil 3.51 B** iç grafikte gözlenmektedir. Voltametrik ölçümlerle de R1" olayına karşılık gelen bu ikinci grup spektral değişimler sonucu ZnPc(-2) monomerik türleri bir elektron transferiyle indirgenerek $[ZnPc(-3)]^-$ monoanyon formunu oluşturmaktadır. DKE'ye göre -1.60 V'de, $[ZnPc(-3)]^-$ formu bir elektron alarak indirgenmekte ve $[ZnPc(-4)]^{2-}$ dianyon formunu oluşturmaktadır (**Şekil 3.51 A**, R2 çifti). İkinci indirgenme olayı sırasında, 544 nm civarında yeni geniş bir band ortaya çıkarken Q bandı azalmaktadır (**Şekil 3.51 B**). 321, 384 ve 699 nm'de net izobestik nokta oluşumlarının eşlik ettiği bu spektral değişimler ikinci halka kaynaklı indirgenme için karakteristik olup dianyonik türlerinin oluşumunu doğrulamaktadır. İndirgenme süreci sırasındaki eş zamanlı (*in-situ*) renk ölçümü; çözeltiye potansiyel uygulanması öncesi, kırmızı renk orijinal spektrum, renk diyagramında turkuaz renk olarak karşılık bulmuştur (yıldız simgesi ile $x = 0.323$, $y = 0.354$). Monomer-agrege türlerin dengesini ifade eden, ilk grup spektral değişimlerin sonunda yeşil renk elde edilmiştir (kare simgesi ile $x = 0.330$, $y = 0.398$). Halka temelli ilk indirgenme olayının sonunda açık yeşile yakın bir ton elde edilmiştir (üçgen simgesi ile $x = 0.386$, $y = 0.409$). İkinci indirgenme olayının sonunda, açık turuncuya yakın bir ton elde edilmiştir (beşgen simgesi ile $x = 0.441$, $y = 0.447$).

Periferal olmayan pozisyondan süstitüe **2a** ZnPc bileşiğinin, Pc merkezli temel redoks davranışlarının aydınlatılması amacıyla gerçekleştirilen voltametrik ölçümler sonucunda elde edilen CV ve SWV (iç figür) voltamogramları gösterilmektedir (**Şekil 3.52 A**). **2a** için DMSO/TBAP taşıyıcı elektrolit içeren çözelti ortamında; üç adet bir-elektronlu

indirgenme (R1 için -0.76 V, R2 için -1.13 V ve R3 için -1.33 V DKE'ye göre) ve bir adet bir-elektronlu yükseltgenme (O1 için 0.86 V DKE'ye göre) olayı gözlenmiştir.



Şekil 3.52 ZnPc (**2a**) kompleksinin DMSO/TBAP çözelti ortamındaki; (A) (5.0×10^{-4} M) CV ve SWV voltamogramları (iç grafik), DKE'ye göre (B) -0.90 V (iç grafik -0.90 V), (C) -1.30 V sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral (5.00×10^{-5} M) ve (D) elektrokolorimetrik değişimleri.

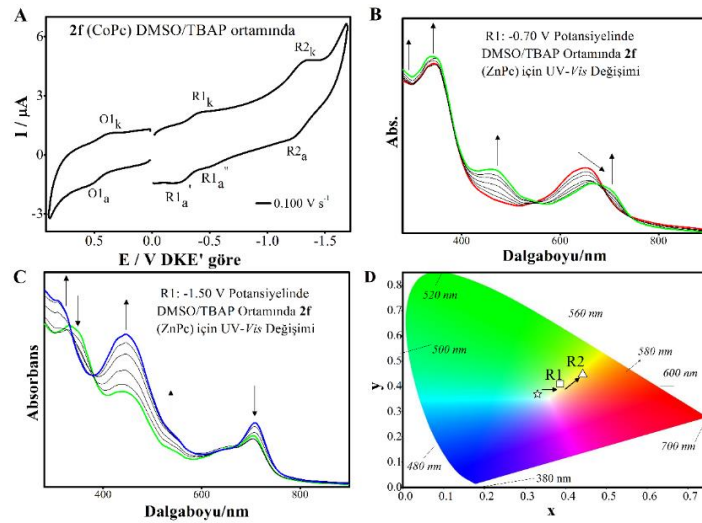
Periferal olmayan pozisyonundan süstitüe **2a** komplekslerinin redoks davranışları, periferal pozisyonundan süstitüe **2e** kompleksleri ile oldukça benzerdir. Ancak ilk indirgenme çifti için herhangi bir yarıma söz konusu olmamıştır. Bu durum periferal olmayan pozisyonundan süstitüsyonun, moleküllerin agregasyon eğilimini azaltması ile açıklanır. Periferal olmayan pozisyonundan süstitüsyonun doğası gereği, komplekslerin düzlemsel olmayan bir dizilim içerisinde çözeltide bulundukları düşünülür ve üst üste yığılma ihtimalleri oldukça düşer [6, 7, 25, 130]. Ayrıca **2a** kompleksleri daha keskin ve elektrokimyasal reversibil redoks çiftleri sergilerler. Bu durum agregasyon olayının redoks proseslerine eşlik etmediğini de gösterir. **Şekil 3.52 B** DKE'ye karşı -0.90 V potansiyel-kontrollü elektroliz sırasında gerçekleşen iki grup spektroeletrokimyasal değişimi göstermektedir. **2e** kompleksinin tersine elektroliz başlangıcında 695 nm'de gözlemlenen oldukça dar Q absorpsiyon bandı, agrege türlerin olmadığını ve monomerik türlerin varlığını gösterir. İlk indirgenme olayının hemen öncesinde, Q absorpsiyon bandı hafif kayarak artmakta (703 nm) ve 347 nm'deki B bandı azalmaktadır. Devam eden voltametrik indirgenme olayında; 703 nm'deki Q

bandı, 649 nm'deki titreşim bandı, 257 nm'deki B1 ve 351 nm'deki B2 bantlarının şiddetleri azalırken, 561 nm'de yeni bir band gözlenmektedir. Net olarak belirlenmiş bu spektral değişiklikler, ZnPc türlerinin halka temelli indirgemesinden kaynaklandığı ifade edilebilir. Bu olay da **Şekil 3.52 B** iç grafikte gözlenmektedir. 492 ve 644 nm'deki net izobestik noktaların oluşumu ile gözlenen bu spektral değişimler, voltametrik ölçümlerle de R1 olayına karşılık gelir (**Şekil 3.52 A**). Bu indirgenme süreci sırasındaki eş zamanlı (*in-situ*) elektrokolorimetrik ölçüm; çözeltiye herhangi bir potansiyel uygulaması öncesi kırmızı renk orijinal spektrum, renk diyagramında yeşilimsi mavi renk olarak karşılık bulmuştur (yıldız simgesi ile $x = 0.301$, $y = 0.365$). İndirgenme yönünde potansiyelin uygulanmaya başlatılması ile açık yeşile (kare simgesi ile $x = 0.365$, $y = 0.396$) yakın bir renge dönüşmüştür (**Şekil 3.52 D**). DKE'ye göre -1.30 V'da potansiyel-kontrollü elektroliz sırasında gerçekleşen spektral değişimler **Şekil 3.52 C**'de gösterilmektedir. 703 nm'deki Q bandının kayma olmaksızın azalması ve 561 nm'de yeni geniş bir bandın varlığı ikinci halka kaynaklı indirgenme olayını gösterir. Voltametrik ölçümlerle $[\text{ZnPc}(-3)]^-$ anyonik formunun bir elektron alarak $[\text{ZnPc}(-4)]^{2-}$ dianyon formunu oluşturduğu ikinci indirgenme olayını gösteren R2 çiftini işaret eder (**Şekil 3.52 A**). İkinci indirgenme olayının sonundaki dianyonik türlerin varlığı ile kromotite diyagramında açık pembeye yakın bir renk gözlenir (üçgen simgesi ile $x = 0.349$, $y = 0.353$).

Redoks aktif özellik gösteren CoPc (**2b** ve **2f**) komplekslerinin redoks davranışları ZnPc, In(Cl)Pc ve H₂Pc redoks aktif olmayan komplekslerinden oldukça farklıdır (**Tablo 3.7**). İlk yükseltgenme ile ilk indirgenme yarı pik potansiyelleri arasındaki fark ($\Delta E_{1/2}$), **2b** için 0.76 V ve **2f** için ise 0.86 V olarak bulunmuştur. Bu $\Delta E_{1/2}$ değerleri ile diğer MPc bileşiklerinin $\Delta E_{1/2}$ değerleri ile karşılaştırıldığı zaman, CoPc komplekslerin hem ligand hem de metal merkezli elektron transfer mekanizmasını gösterir [4]. DMSO çözücü ortamında kobalt metali Co(III) formunda daha kararlı yapıda olduğu bilinir [4]. DMSO çözücüsünün koordinasyon özelliği ile çok daha düşük potansiyel değerinde 2+ oksidasyon basamağından kolayca 3+ formuna yükseltgenir [46]. Bu sebeple **2b** ve **2f**'nin DMF ve DMSO gibi polar çözücülerde gerçekleşen metal merkezli ilk indirgenmesi ve ilk yükseltgenmesi metal merkezli olup sırasıyla $[\text{Co(II)Pc}(-2)]/[\text{Co(I)Pc}(-2)]^-$, $[\text{Co(II)Pc}(-2)]/[\text{Co(III)Pc}(-1)]^{2+}$ çiftlerine karşılık gelmektedir [4, 40, 41]. Diğer tüm redoks prosesleri ise halka temelli olarak gerçekleşir. Ayrıca Co-d ve

Pc ligand-molekül orbitalleri arasındaki etkileşim sonucu LUMO enerjisi oldukça fazla negatif değerdedir. Dolayısıyla ilk halka merkezli indirgenme olayı, ZnPc, In(Cl)Pc ve H₂Pc kompleksleriyle karşılaştırıldığında oldukça negatif bir potansiyelde gerçekleşir. İkinci ve devam eden halka tabanlı indirgenme işlemleri genellikle mevcut negatif potansiyel penceresinin dışındadır ve beklenildiği gibi gözlenemez [4, 40, 41].

Periferal pozisyonundan süstitüe **2f** CoPc bileşiğinin, temel redoks davranışlarının aydınlatılması amacıyla gerçekleştirilen voltametrik ölçümler sonucunda elde edilen CV voltamogramları **Şekil 3.53 A**'da gösterilmektedir. **2f** için DMSO/TBAP taşıyıcı elektrolit içeren çözelti ortamında; iki adet bir-elektronlu indirgenme (R1 için -0.35 V ve R2 için -1.28 V DKE'ye göre) ve bir adet bir-elektronlu yükseltgenme (O1 için 0.48 V DKE'ye göre) olayı gözlenmiştir. Ancak **2f** bileşikler için R1 etiketli redoks olayının anodik dalgası, R1' ve R1'' şeklinde ikiye ayrılmıştır. Bu durum kuvvetle muhtemel çözelti içerisindeki aggregasyon-disagregasyon dengesini gösterir. Agrege ve disagrege türler farklı potansiyel değerlerinde elektron transferi yaparlar ve söz konusu bu denge sonucu pik analizleri gerçekleştirilememiştir [25].



Şekil 3.53 CoPc (**2f**) kompleksinin DMSO/TBAP çözelti ortamındaki; (A) (5.0×10^{-4} M) CV ve SWV voltamogramları (iç grafik), DKE'ye göre (B) -0.70 V, (C) -1.50 V sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral (5.00×10^{-5} M) ve (D) elektrokolorimetrik değişimleri.

Bu redoks proseslerinin tam olarak anlaşılması için **2f** kompleksinin uygun sabit potansiyellerde elektrolizi gerçekleştirilmiş ve elektrokolorimetrik ölçümlerle

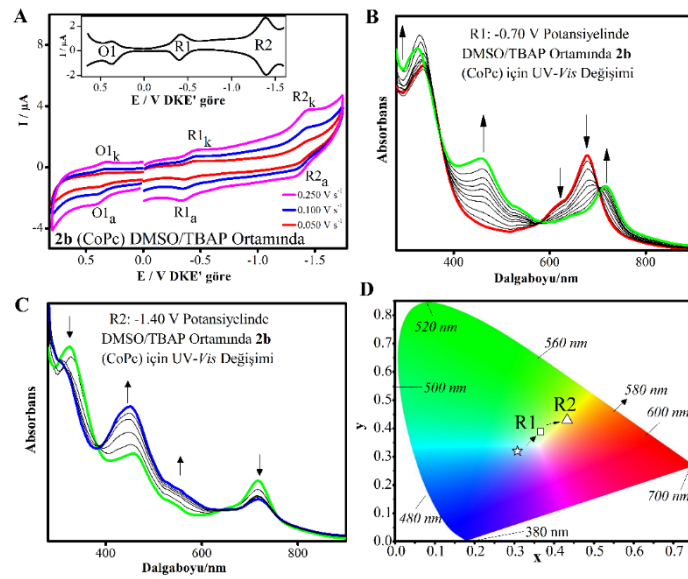
desteklenen eş zamanlı (*in-situ*) spektroelektrokimyasal ölçümler kaydedilmiştir (**Şekil 3.53 B-D**). **2e** kompleksinin elektroliz işlemi öncesinde kırmızı renk ile gösterilen geniş maviye kaymış Q absorpsiyon bandı; agrege ve monomerik türlerin bir arada, dengede bulunduğunu gösterir. DKE'ye karşı -0.70 V potansiyel-kontrollü elektroliz sırasında kaydedilen spektral değişimler; voltametrik ölçümlerle gözlenen, yarılmış anodik dalgalara (R1_a' ve R1_a'') karşılık gelir (**Şekil 3.53 A**). Kompleks **2f** için -0.70 V sabit potansiyel altındaki spektral değişiklikler; ilk önce 652 nm'de geniş Q absorpsiyon bandı kırmızıya kayarken azalır ve sonra hafifçe şiddeti artar. Bu sırada 472 ve 707 nm'lerde iki yeni absorpsiyon bandı gözlenir ve bu değişimlere 560 ve 690 nm civarlarında sürekli değişen izobestik noktalar eşlik etmiştir. Bu spektral değişimler boyunca hareketli izobestik noktalar ve varlığını koruyan geniş Q bandı; birinci indirgenme olayına birden fazla türün dahil olduğu durumu, net bir şekilde doğrulamaktadır [40]. Bununla beraber Q bandındaki kayma ve 472 nm'de yeni bir band oluşumu [Co(I)Pc(-2)]⁻ türlerinin indirgenme olayı sonucu oluştuğunu göstermektedir. İlk indirgenme süreci sırasındaki eş zamanlı (*in-situ*) renk ölçümü; çözeltiye potansiyel uygulaması öncesi, kırmızı renk orijinal spektrum, renk diyagramında mavi renk olarak karşılık bulmuştur (yıldız simgesi ile x = 0.330, y = 0.368). İndirgenme yönünde potansiyelin uygulanmaya başlatılması ile kobalt metali indirgenmesi başlamış, yeşil spektrum ile gösterilen olay ile renk, açık yeşile (kare simgesi ile x = 0.356, y = 0.353) yakın bir renge dönüşmüştür (**Şekil 3.53 D**). Kompleks **2f** için -1.50 V sabit potansiyel altındaki ikinci indirgenmesi sırasında, 707 nm'deki Q bandı herhangi bir kayma olmaksızın küçülmüş, 500 ve 600 nm arasındaki absorpsiyon bandı artış göstermiştir (**Şekil 3.53 A** iç grafik). Voltametrde R2 prosesine karşılık gelen bu spektral değişimler, Co(I)Pc bileşiğinin halka temelli indirgenmesi için karakteristik olup söz konusu redoks prosesinin [Co(I)Pc(-2)]⁻/[Co(I)Pc(-3)]²⁻ indirgenme sürecine karşılık geldiği görüşünü desteklemektedir. Bu olaya eşlik eden renk ölçümlerinde ise sarıya yakın (üçgen simgesi ile x = 0.367, y = 0.338) bir renk elde edilmiştir (**Şekil 3.53 D**).

Periferal olmayan pozisyonundan süstitüe **2b** CoPc bileşiğinin, temel redoks davranışlarının aydınlatılması amacıyla gerçekleştirilen voltametrik ölçümler sonucunda elde edilen CV ve SWV'leri **Şekil 3.54 A**'da gösterilmektedir. **2b** için DMSO/TBAP taşıyıcı elektrolit içeren çözelti ortamında; iki adet bir-elektronlu indirgenme (R1 için -

0.42 V ve R2 için -1.40 V DKE'ye göre) ve bir adet bir-elektronlu yükseltgenme (O1 için 0.37 V DKE'ye göre) olayı gözlenmiştir. **2b** için redoks dalgaları sayısı ve oluşan türler arasındaki elektron transferleri bakımından beta substitüe **2f** kompleksinin göstermiş oldukları davranışa oldukça benzer olduğu görülmüştür. **2b** kompleksleri daha keskin ve elektrokimyasal reversibil redoks çiftleri sergilerler. İleri ve geri yönde gerçekleştirilen SWV taramalarındaki pik simetrisi de reversibilliği desteklemektedir. Bu durum agregasyon olayının redoks proseslerine eşlik etmediğini gösterir. Periferal pozisyondan substitüsyona sahip **2f** kompleksinde ilk indirgenme çifti için kaydedilen yarımlama, **2b** için gözlenmemiştir. Bu durum periferal olmayan pozisyonundan substitüsyonun, moleküllerin agregasyonunu düşürmesi ile açıklanır. Periferal olmayan pozisyonundan substitüsyonun doğası gereği, substitüe gruplar sterik engel oluştur ve komplekslerin agregasyon davranışı azalır [6, 7, 25, 130]. Ayrıca, voltametrik sinyallerin arasındaki farklılıklar ve bileşiklerinin yarı pik potansiyel değerleri ($E_{1/2}$); substitüe grupların periferal ya da periferal olmayan pozisyondan bağlı olmalarına göre değişmektedir. Substitüsyon sonucu Pc halkasındaki elektron yoğunluğu değişmekte bu da bileşiğin indirgenmesi veya yükseltgenmesini etkilemektedir [6]. Bu beklenen substitüsyon etkisi sonucu, pik potansiyellerindeki sistematik kayma CoPc komplekslerinde gözlenmiştir.

Şekil 3.54 B 2b bileşiğin sabit potansiyeldeki birinci indirgenme işlemi süresince gerçekleşen eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri göstermektedir. DKE'ye göre -0.70 V'da; 678 nm'deki Q bandının 717 nm'ye kayması ve 459 nm'de yeni bir band oluşumu sırasındaki spektral değişimlere 369, 580 ve 707 nm'lerde net izobestik noktalar eşlik ederler. Q bandındaki kayma ve 459 nm'de yeni bir band oluşumu $[Co(I)Pc(-2)]^-$ türlerinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca, R1 redoks prosesinin $[Co(II)Pc(-2)]/[Co(I)Pc(-2)]^-$ redoks çiftine karşılık geldiği **Şekil 3.54 A** voltametrik yorumuna karşılık gelir. İlk indirgenme süreci sırasındaki eş zamanlı (*in-situ*) renk ölçümü; çözeltiye potansiyel uygulaması öncesi, kırmızı renk orijinal spektrum, renk diyagramında mavi renk olarak karşılık bulmuştur (yıldız simgesi ile $x = 0.307$, $y = 0.322$). İndirgenme yönünde potansiyelin uygulanmaya başlatılması ile kobalt metali indirgenmesi başlamış, yeşil spektrum ile gösterilen olay ile renk, açık yeşile (kare simgesi ile $x = 0.356$, $y = 0.383$) yakın bir renge dönüşmüştür (**Şekil 3.54 D**). Kompleks **2b** için -1.40 V sabit potansiyel altındaki ikinci indirgenmesi sırasında, 708 nm deki Q

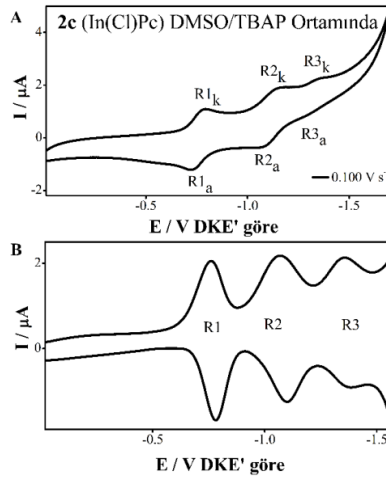
bandı herhangi bir kayma olmaksızın küçülmüş, 500 ve 600 nm arasındaki absorpsiyon bandı artış göstermiştir (Şekil 3.54 C). Voltametrde R2 prosesine karşılık gelen bu spektral değişimler, Co(I)Pc bileşiğinin halka temelli indirgenmesi için karakteristik olup söz konusu redoks prosesinin $[\text{Co(I)Pc}(-2)]^-/[\text{Co(I)Pc}(-3)]^{2-}$ indirgenme sürecine karşılık geldiği görüşünü desteklemektedir. Bu olaya eşlik eden renk ölçümlerinde ise halka indirgenmesi için açık sarı-turuncu renk elde edilmiştir (üçgen simgesi ile $x = 0.432$, $y = 0.429$).



Şekil 3.54 CoPc (**2b**) kompleksinin DMSO/TBAP çözelti ortamındaki; (A) (5.0×10^{-4} M) CV ve SWV voltamogramları (iç grafik), DKE'ye göre (B) -0.70 V, (C) -1.40 V sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral (5.0×10^{-5} M) ve (D) elektrokolorimetrik değişimleri.

Periferal olmayan pozisyondan süstitüe **2c** In(Cl)Pc kompleksinin, temel redoks davranışlarının aydınlatılması amacıyla gerçekleştirilen voltametrik ölçümler sonucunda elde edilen CV ve SWV'leri Şekil 3.55 A'da gösterilmektedir. **2c** için DMSO/TBAP taşıyıcı elektrolit içeren çözelti ortamında; iki adet bir-elektronlu indirgenme (R1 için -0.77 V, R2 için -1.12 V ve R3 için -1.34 V DKE'ye göre) ve bir adet bir-elektronlu yükseltgenme (O1 için 0.78 V DKE'ye göre) olayı gözlenmiştir. **2c** için redoks dalgaları sayısı ve oluşan türler arasındaki elektron transferleri bakımından metalsiz ve ZnPc (**1c**) bileşiklerinin göstermiş oldukları davranışa oldukça benzer olduğu görülmüştür. Bu bileşiklerin sahip oldukları metal merkezlerinin polarizasyon gücü, bu elektrokimyasal parametreleri değiştirmektedir (Tablo 3.7). Genel olarak DMSO/TBAP

içeren elektrolit ortamında ZnPc, In(Cl)Pc ve H₂Pc redoks aktif olmayan bileşiklerinin spektral davranışları incelendiğinde, benzer sonuçlar elde edilmiştir. Pc bileşiklerinin Q absorbands bandının şiddeti kayma olmaksızın azalması ve 500-600 nm aralığında yeni bir band oluşumunun eşlik etmesi, redoks olaylarının Pc halkasında gerçekleştiğinin bir karakteristik belirtisidir.



Şekil 3.55 In(Cl)Pc (**2c**) kompleksinin (5.0×10^{-4} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.

3.3.2. 7-oxy-3-bifenil kumarin sübstitüe (**2a-2h**) bileşiklerinin elektrokatalitik performanslarının incelenmesi

Yukarıda belirtilen elektrokimyasal ve eş zamanlı UV-Vis spektroelettrokimyasal ölçümlere ilave olarak β ve α bifenil sübstitüe **2a-2f** esaslı camsı karbon elektrotlar (GCE) hazırlanmış ve bu Pc modifiye katalizörlerin oksijen indirgenme reaksiyonundaki (OİR) katalitik performansları DDE ve DHDE voltametri ile test edilmiştir. Katalitik ölçümler polimer elektrolit membranlı hidrojen yakıt pili (PEMFC) çalışma ortamlarına benzeyecek şekilde, asidik ortamda gerçekleştirilmiştir. β ve α bifenil sübstitüe Pc'ler ile modifiye edilmiş, her bir katalizörün OİR performansının tayini için hazırlanan modifiye GCE iki çalışma elektrodundan oluşmuş bir elektrottur. Platin halka elektrodunun potansiyeli DKE'a göre 0.95 V'de polarize edilirken, karbon disk elektrotta 5 mV s^{-1} tarama hızında doğrusal tarama voltametri uygulanır. **Şekil 3.56 A ve D'**de DHDE tekniği ile 2500 devir/dakika dönme hızında ve oksijen gazı ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ sulu çözeltisi içerisindeki kaydedilen LSV'leri

göstermektedir. Katalizörlerin katalitik aktifliği belirleyen parametreler **Tablo 3.7**'de özetlenmiştir. Ayrıca **Tablo 3.7**'de β ve α bifenil sübstitüe **2a-2f** komplekslerinin katalitik aktiviteleri karşılaştırılmıştır. DHDE teknikleri ile elde edilen tüm sonuçların bir arada değerlendirilmesi sonucunda; en iyi katalitik aktiflik, CoPc modifiye katalizörler için elde edilmiştir. Özellikle **2b** kompleksi hem başlama potansiyelleri hem de limit akım yoğunluklarına göre diğer katalizörlere göre, çok daha iyi OİR performansına sahip olduğunu göstermektedir. **2b**'nin göstermiş olduğu bu sıradışı katalitik performans, sahip oldukları redoks aktif kobalt metal merkezinin oksijen molekülü ile başarılı koordinasyon yeteneğine atfedilebilir [120]. Camsı karbon elektrotların sadece Nf veya VC/Nf ile modifiye edilmiş OİR performansları ile **2a-2f** kompleksleri için yapılan ölçümler karşılaştırıldığında (**Şekil 3.56 A ve D**), Pc modifiye katalizörlerin hem başlama potansiyelleri hem de limit akım yoğunlukları parametrelerine göre daha iyi bir OİR performansı verdiklerini göstermektedir. Bu durum muhtemelen katalizör karışımındaki MPc'lerin, VC içerisinde muntazam dağılmış olmasından kaynaklanmaktadır. Söz konusu durum, katalizör tabaka yapısının katalitik performans üzerindeki dikkate değer bir etkisi olduğunu açıkça göstermektedir.

Tablo 3.8 β ve α bifenil sübstitüe **2a-2f** komplekslerinin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri ve ilgili MPc'lerin literatürden elde edilen değerlerle karşılaştırılmaları (DKE'ye göre).

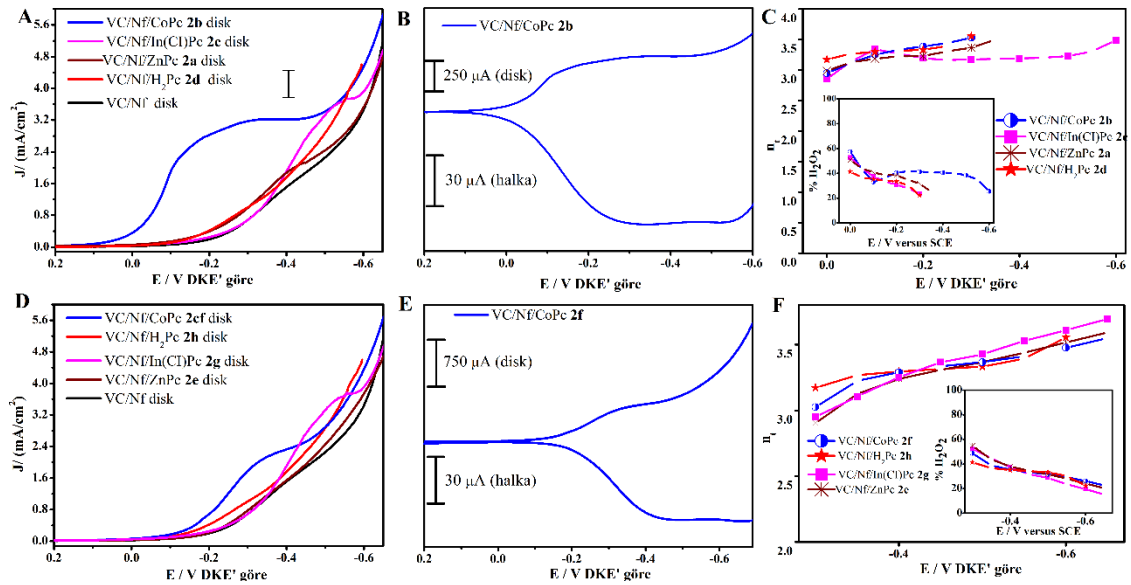
Bileşik	E_o^a /ORR (DKE'a göre)	J_L^b /ORR (mA cm ⁻²)	$E_{1/2}$ /ORR (DKE'a göre)	Referans
α -CoPc 2b	+0.10	3.23	-0.05	[25]
α -H ₂ Pc 2d	-0.07	4.08	-0.32	[25]
α -In(Cl)Pc 2c	-0.08	3.76	-0.36	[25]
α -ZnPc 2a	-0.05	2.23	-0.34	[25]
β -CoPc 2f	+0.06	2.44	-0.23	[25]
β -H ₂ Pc 2h	-0.08	4.12	-0.33	[25]
β -In(Cl)Pc 2g	-0.09	3.76	-0.40	[25]
β -ZnPc 2e	-0.14	4.56	-0.37	[25]
ZnPc	-0.17	1.68	-0.36	[131]
CoPc	-0.13	1.24	-0.35	[131]
H ₂ Pc	-0.17	1.68	-0.36	[131]
In(Cl)Pc	-0.06	4.96	-0.23	[132]

^aAkım yoğunluğunun 0.100 mA cm⁻² değerine ulaştığı potansiyel, başlama potansiyeli (E_o) olarak alınmıştır.

^b2500 devir/dakika dönme hızında elde edilen limit difüzyon akım yoğunluğunu gösterir.

Diğer taraftan, periferik ve periferik olmayan ZnPc, In(Cl)Pc ve H₂Pc bileşiklerinin göstermiş oldukları daha düşük katalitik aktiviteleri, sahip oldukları redoks aktif

olmayan metal merkezlerinin indirgenme ve yükseltgenmeye uğramaması olarak yorumlanabilir [99, 111]. OİR’de tek basamakta 4 elektronun transferi ile ürün olarak su oluşabilir ya da önce hidrojen peroksit ara ürünü sonra da ara ürünün 2 elektron alımı ile suyun olduğu iki basamaklı indirgenmesi de söz konusudur. Yakıt pili uygulamalarında tercih edilen 4 elektronlu bir olay üzerinden suyun oluşmasıdır. Bu nedenle, aktarılan toplam elektron sayısı n_t ’nin ve oluşuyorsa ara ürün hidrojen peroksit miktarının belirlenmesi gereklidir. Burada en yüksek katalitik aktivite gösterdiği düşünülen periferel **2e** ve periferel olmayan **2b** CoPc kompleksleri ile modifiye edilmiş, modifiye camı karbon disk elektrot için elde edilen LSV ölçümü örnek olarak gösterilmiştir (Şekil 3.56 B ve E).



Şekil 3.56 (A ve D) Elektrokatalitik OİR için O_2 ile doyurulmuş 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde VC/Nf/Pc modifiye dönen (2500 devir/dakika) camı karbon disk ve platin halka elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri. (B ve E) Elektrokatalitik OİR için O_2 ile doyurulmuş 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde VC/Nf/CoPc modifiye dönen (2500 devir/dakika) camı karbon disk ve platin halka elektrotlar ile kaydedilmiş DHDE polarizasyon eğrileri. (C ve D) VC/Nf/Pc modifiye elektrotlar için aktarılan toplam elektron sayısının disk potansiyeli ile değişimi, VC/Nf/Pc modifiye elektrotlar için oluşan % H_2O_2 miktarının disk potansiyeli ile (iç grafik) değişimi ($E_{halka} = 0.95$ V DKE’ye göre).

Bu polarizasyon eğrileri, OİR sırasında oluşan hidrojen peroksit oluşumunun katkısının ve transfer edilen elektron sayısının belirlenmesini sağlamaktadır. Transfer edilen

elektron sayısı n_t ve oluşan $\%H_2O_2$ değerleri denklemler **1.8** ve **1.9** kullanılarak belirlenmiştir. **Şekil 3.56 C** ve **F** sırasıyla her bir katalizör için değişik potansiyellerde aktarılan elektron sayısını ve oluşan H_2O_2 yüzdesini (iç grafik) göstermektedir. Ayrıca transfer edilen elektron sayısı n_t , artan potansiyel ile büyümekte ve difüzyon akımı düzlüğünde ana ürün su olmak üzere 3.54 değerini aşmaktadır. Bu durum periferel **2e** ve periferel olmayan **2b** CoPc kompleksleri için sırasıyla **Şekil 3.56 B** ve **E**'de DKE'ye göre 0.16 ve -0.37 V potansiyel aralığında halka elektrot üzerinden geçen akımdaki artış ile tanımlanmaktadır.

3.4. İyot Fonksiyonel Grupları Taşıyan Mononükleer Lutesyum (3a) ve Dinükleer Lutesyum (3b) Ftalosiyanın Kompleksleri ile Yapılan Çalışmalar

Çalışmamızın bu bölümünde; önceki bölümlerden farklı olarak iyot fonksiyonel grupları taşıyan mononükleer ve dinükleer tipi Pc komplekslerinin, çözelti ve ITO elektrotlar üzerindeki redoks davranışları incelenmiştir.

3.4.1. Çözelti ortamında iyot fonksiyonel grupları taşıyan mononükleer lutesyum (3a) ve dinükleer lutesyum (3b) ftalosiyanın komplekslerinin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal davranışlarının incelenmesi

Mononükleer LuPc **3a** ve dinükleer tip lutesyum Lu_2Pc **3b** ftalosiyanın komplekslerinin elektrokimyasal davranışları üzerine çözücü etkisinin aydınlatılması için; platin çalışma elektrodu kullanılarak koordinatif özelliği olan polar DMSO ve koordinatif özelliği olmayan DCM içeren çözelti ortamlarında voltametrik, eş zamanlı spektroeletrokimyasal ve eş zamanlı elektrokolorimetrik karakterizasyonları gerçekleştirildi [13]. Dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametri (SWV) yöntemleri kullanılarak; komplekslerin pik potansiyelleri ($E_{1/2}$), pik potansiyel ayrımları (ΔE_p), ilk yükseltgenme ve indirgenme süreçleri arasındaki yarı pik potansiyel farkları ($\Delta E_{1/2}$) ve pik akımları oranları (I_{pk}/I_{pa}) **Tablo 3.9**'da listelenmiştir. MPc'lerin redoks potansiyelleri, aksiyel pozisyonun koordinasyon özelliği çözücü moleküller tarafından işgal edilmesiyle önemli ölçüde etkilenir. Farklı çözücü ortamlarında komplekslerin voltametrik davranışları karşılaştırıldığında; koordinasyon özelliği yüksek donör (verici) DMSO çözücü ortamında kaydedilen redoks potansiyelleri DCM/TBAP sistemine göre az da olsa negatif yönde kayma göstermiştir (**Tablo 3.9**). Voltametrik veriler

komplekslerin tersinir bir-elektronlu ve tamamı Pc ligand kaynaklı redoks pikleri oluşturdıklarını göstermiştir. Ancak, potansiyel penceresinin sonunda gözlenen bazı redoks çiftleri, birim değerden saparak quazi reversibil davranış sergilemişlerdir (**Tablo 3.9**). LuPc **3a** ve dinükleer tip lutesyum Lu₂Pc **3b** ftalosiyanın kompleksleri aynı metal merkeze sahip olmalarına rağmen moleküler yapıları oldukça farklıdır. **3b** iki Pc halkası arasındaki metal merkezi ile sandviç tipini oluştururken **3a** klasik tek bir Pc halkasından oluşur. Ayrıca **3b**'nin Pc halkalarından biri -1 oksidasyon basamağı formunda, diğeri ise -2 oksidasyon basamağı formunda bulunur. Dolayısıyla **3b** çözücü ortamında radikalik yapıda bulunur. Bu radikal sandviç tipi Pc'ler, farklı elektronik davranışlar gösterirler bu da voltametrik özelliklerini oldukça değiştirir.

Tablo 3.9 **3a** ve **3b** komplekslerinin elektrokimyasal karakterizasyonuna ait veriler (DKE'ye göre).

Kompleks	Etiket	^b E _{1/2} (V)	^c ΔE _p (mV)	^d I _{pa} /I _{pk} (V)	^e ΔE _{1/2} (V)
AcOLuPc 3a DCM	^f O2	1.30	-	-	1.62
	O1	0.80	110	0.98	
	R1	-0.82	60	0.88	
	^g R2	-1.17	-	-	
	^f R3	-1.56	-	-	
AcOLuPc 3a DMSO	O1	0.75	90	0.76	1.59
	R1	-0.84	60	0.96	
	R2	-1.18	65	0.60	
LuPc ₂ 3b DCM	^f O2	1.24	-	-	0.42
	O1	0.75	90	0.86	
	R1	0.33	70	0.96	
	R2	-0.76	70	0.93	
	R3	-1.21	80	0.60	
LuPc ₂ R- 3b DMSO	^{f,h} O1	0.68	-	-	0.27
	^h R1	0.41	70	0.94	
	^h R2	-0.78	75	0.93	
	^{g,h} R3	-1.17	-	-	
	^{g,h} R4	-1.51	-	-	
LuPc ₂ 3b H ₂ O/sprey film	O1	0.68	140	0.88	0.84
	R1	-0.16	160	0.86	
	R2	-0.95	130	0.64	

^aKomplekslerin yapıları **Şekil 2.1 (c)**'de gösterilmiştir.

^bE_{1/2} = (E_{pa} + E_{pk})/2 (100 mV s⁻¹ 'de).

^cΔE_p = E_{pa} - E_{pk} (100 mV s⁻¹ 'de).

^dİndirgenme için I_{pa}/I_{pk}, yükseltgenme için I_{pk}/I_{pa}, potansiyel tarama hızı 100 mV s⁻¹.

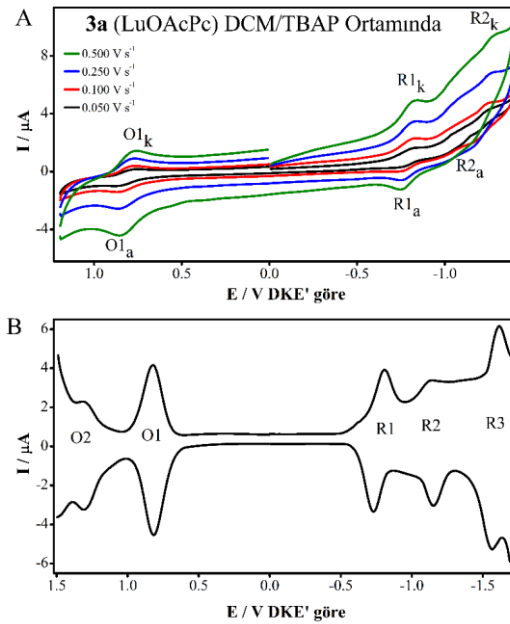
^eΔE_{1/2} = E_{1/2} (ilk yükseltgenme) - E_{1/2} (ilk indirgenme).

^fRedoks olayı kare dalga voltametri ile tespit edilmiştir.

^gRedoks olayına Agregasyon-disagregasyon türleri ve bazı kimyasal reaksiyonların eşlik ettiği düşünülmektedir.

^hRedoks olayı LuPc₂ **2b**'nin indirgenmiş türlerini gösterir (**R-1c**).

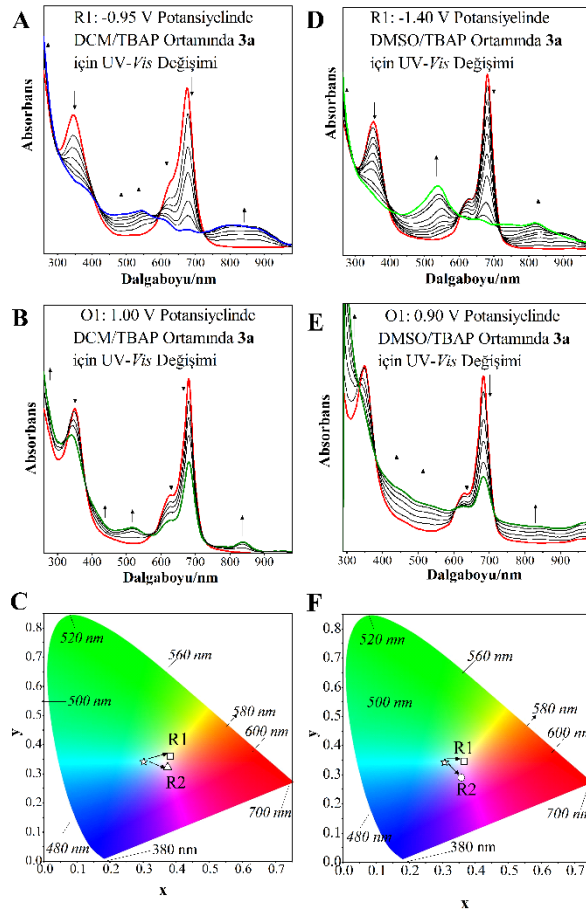
Radikalik yapısı gereği **3b**, **3a**'ya göre çok daha pozitif potansiyelde ilk indirgenmeye uğrar ve ilk indirgenme potansiyeli bu nedenle pozitif bölgede gözlenir (**Tablo 3.9**). Elektrokimyasal ölçümler sırasında potansiyostat tarafından hücreye başlangıç potansiyeli olarak 0.00 V (onset potential) uygulandığı düşünülürse, söz konusu potansiyelde indirgenmesi kaçınılmaz olur. Diğer taraftan ilk yükseltgenme prosesi sırasında, ilk indirgenmede de kullandığı aynı yarı dolu orbitalden elektron verdiği için, ilk indirgenme ve ilk yükseltgenme redoks çiftleri birbirine çok yakın konumlanmaktadır.



Şekil 3.57 LuOAcPc (**3a**) kompleksinin 5.0×10^{-4} M konsantrasyon DCM/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.

3a kompleksine ait DCM/TBAP sistemi ortamında CV ve SWV voltamogramları **Şekil 3.57**'de gösterilmektedir. Bu bileşikte üç adet bir-elektronlu indirgenme (R1 için -0.82 V R2 için -1.17 V ve R3 için -1.56 V DKE'ye göre) ve iki adet bir-elektronlu yükseltgenme (O1 için 0.80 V ve O2 için 1.30 V DKE'ye göre) işlemi gözlenmiştir. **3a** komplekslerinin 50 mV s^{-1} ile 500 mV s^{-1} hızlarında değişen tarama hızları için alınan voltamogramları sonucu R1 redoks çiftinin anodik-katodik pik potansiyel ayrımları (ΔE_p) yaklaşık olarak 60-80 mV aralığındaki değerlerde ve pik akımları oranları birim değere sahiptir. Pik akımları oranının bire yakın oluşu ve artan tarama hızıyla bu oranın

değişmemesi, bu olaylara herhangi bir kimyasal reaksiyonun eşlik etmediğini gösterir. Ayrıca artan tarama hızının kareköküyle katodik akım veya anodik pik akımlarının lineer değişimi difüzyon kontrollü, reversibil elektron transfer mekanizmasını göstermektedir. Ancak O1 redoks çifti için artan tarama hızına göre ΔE_p değerinin 110 mV'a ulaştığı görülmektedir bu durum quazi reversibil elektron transferini desteklemektedir. R2 redoks çiftinin elektrokimyasal analizi yapılamamış, çözücü penceresinin sonunda meydana gelmesi ya da elektron transferi sonrasında gerçekleşen olası kimyasal reaksiyon varlığı sonucunda SWV ile karakterize edilmiştir. Ayrıca ikinci yükseltgenme O2 ve üçüncü indirgenme R3 olayları da SWV ile belirlenmiştir (Şekil 3.57 B).



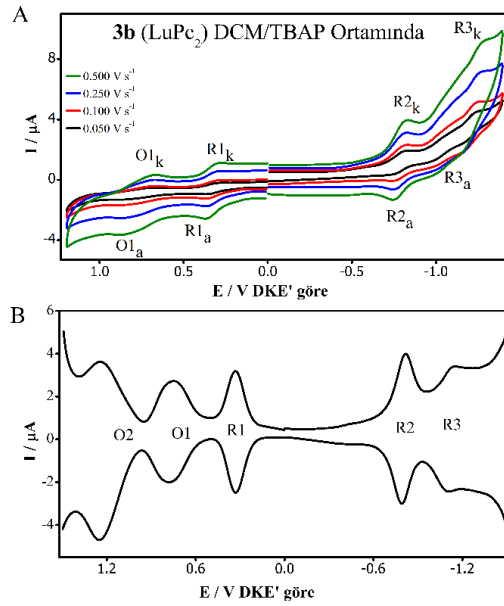
Şekil 3.58 LuOAcPc (3a) kompleksinin (5.00×10^{-5} M) DCM/TBAP ve DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.

3a kompleksinin elektrokimyasal karakteristikleri, donör DMSO çözücü ortamında da gerçekleştirilmiştir (**Tablo 3.9**). HOMO-LUMO enerji düzeyleri arasındaki farkı gösteren $\Delta E_{1/2}$ değeri DCM için 1.62 V ve DMSO için ise 1.59 V bulunmuştur. Bu sonuçlar, **3a**’ da Lu(III) metal merkezinin redoks aktif olmayan olarak davrandığı ve tüm olayların Pc ligand kaynaklı olduğuna işaret etmektedir [4, 6, 40, 41]. Ayrıca, DMSO çözücü ortamındaki tüm redoks olaylarının DCM’ye göre daha negatif potansiyel değerlerinde gerçekleştiği gözlenmiştir (**Tablo 3.9**).

Redoks olaylarının ligand merkezli olarak gerçekleştiğinin daha net olarak anlaşılabilmesi için, **3a** kompleksinin uygun pik potansiyellerinde eş zamanlı olarak spektral değişimleri de kaydedilmek üzere spektroelektrokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiştir. Redoks davranışları üzerinde çözücü etkisinin de anlaşılabilmesi amacıyla sözkonusu ölçümler de DMSO ve DCM olmak üzere iki ayrı çözücü ortamında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca spektroelektrokimyasal ölçümlere eş zamanlı (*in-situ*) elektrokolorimetrik ölçümlerde entegre edilmiş ve elektrokimyasal olarak üretilen türlerin renk değişimleri kromatisite (renk) diyagramında gösterilmiştir. Çalışma elektrodu DKE’ye göre -0.95 V’luk bir potansiyel ile polarize edildiğinde **Şekil 3.58 A**’da görülen spektral değişimler meydana gelmektedir. Çözeltiye herhangi bir potansiyel uygulaması öncesi, 677 nm’de keskin Q bandı, 272 nm’de B1 ve 337 nm’de B2 bandları kaydedilmiştir. İndirgenme için sabit potansiyelin uygulanmaya başlaması ile Q bandının şiddeti herhangi bir kayma olmaksızın azalmış ve yeni absorpsiyon bandı 538 nm’de artış göstermiştir. Bu spektral değişimlere 271, 404, 589 ve 727 nm’lerde elde edilen net izobestik noktalar eşlik etmektedir. Bu değişimler Pc ligand merkezli indirgenme reaksiyonunun karakteristik davranışları olup R1 etiketli redoks çiftini işaret eder (**Şekil 3.57**). Çalışma elektrodu DKE’ye göre 1.00 V’luk bir potansiyel ile polarize edildiğinde **Şekil 3.58 B**’de görülen spektral değişimler meydana gelmektedir. Keskin Q bandının şiddeti herhangi bir kayma olmaksızın azalmış ve yeni absorpsiyon bandları 380, 516 ve 839 nm’de kaydedilmiştir. Bu spektral değişimlere 331, 383, 569 ve 732 nm’lerde elde edilen net izobestik noktalar eşlik etmekte ve sadece tek bir yükseltgenmiş türün varlığını göstermektedir. Bu değişimler voltametrik ölçümlerle belirlediğimiz O1 etiketli prosese karşılık gelmektedir (**Şekil 3.57**). Eş zamanlı olarak kaydedilen renk ölçümleri cie renk sistemi üzerinde şu şekilde gösterilmiştir: başlangıçta çözeltide turkuaz (yıldız simgesi ile $x = 0.302$, $y = 0.340$) renkte olan **3a**

kompleksi birinci indirgenme olayı sonunda mor renge dönüşmüş (kare simgesi ile $x = 0.334$ $y = 0.290$), birinci yükseltgenme olayının sonunda ise turuncu renk elde edilmiştir (üçgen simgesi ile $x = 0.314$ $y = 0.341$) (Şekil 3.56 C). Sabit potansiyel kontrollü elektroliz işlemi DMSO/TBAP sistemi içerisinde de gerçekleştirilmiş olup, oldukça benzer spektral ve renk değişimleri kaydedilmiştir (Şekil 3.58 D-F).

3b kompleksine ait DCM/TBAP sistemi içerisinde kaydedilen CV ve SWV voltamogramları Şekil 3.59'da gösterilmektedir. Bu bileşikte üç adet bir-elektronlu indirgenme (R1 için 0.33 V R2 için -0.76 V ve R3 için -1.21 V DKE'ye göre) ve iki adet bir-elektronlu yükseltgenme (O1 için 0.75 V ve O2 için 1.24 V DKE'ye göre) işlemi gözlenmiştir. **3b** komplekslerinin 50 mV s^{-1} ile 500 mV s^{-1} hızlarında değişen tarama hızları için alınan voltamogramları sonucu, tüm redoks çiftlerinin anodik-katodik pik potansiyel ayrımları (ΔE_p) yaklaşık olarak 70-90 mV aralığındaki değerlerde ve pik akımları oranları da birim değere sahiptir (Şekil 3.59 A).

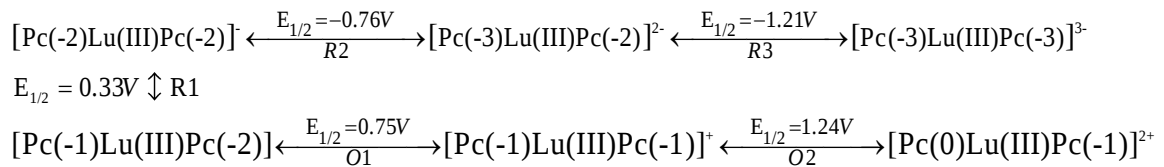


Şekil 3.59 LuPc₂ (**3b**) kompleksinin 5.0×10^{-4} M konsantrasyon DCM/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.

Ayrıca bu pik akımları oranları değerinin, tarama hızıyla değişimi lineer olmaktadır. Bu durum difüzyon kontrollü ve reversibil elektron transfer mekanizmasını göstermektedir. Şekil 3.59 B'de ileri ve geri yönde gerçekleştirilen SWV taramalarındaki pik simetrisi de reversibilliği desteklemektedir. **3a** ve **3b** aynı metal merkeze sahip olmalarına

rağmen sandviç tipi Pc komplekslerin ilk indirgenme ve ilk yükseltgenme redoks proseslerinin yarı dalga potansiyelleri $E_{1/2}$, mononükleer tip Pc komplekslerine göre oldukça farklıdır (**Şekil 3. 59** ve **Tablo 3.9**). **3b**'nin sırasıyla DCM/TBAP ve DMSO/TBAP sistemi içerisinde $E_{1/2}$ değerleri; R1 ilk indirgenmesi 0.33 V ve 0.41 V iken O1 ilk yükseltgenmesine ait 0.75 V ve 0.68 V olarak bulunmuştur. Diğer yandan pozitif yönde gerçekleşen ilk yükseltgenme prosesi O1, mononükleer Pc kompleksleri için genelde 0.7 V'dan daha pozitif değerlerde gerçekleşir [11, 133].

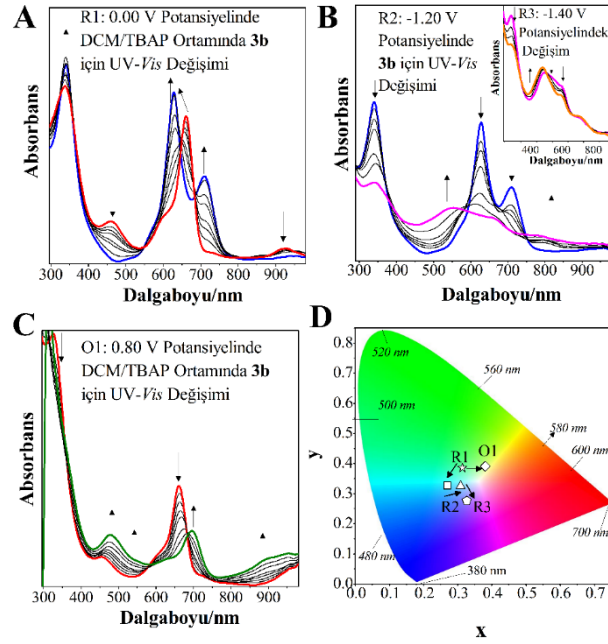
Sandviç tip Pc komplekslerinde, iki Pc molekülü arasındaki etkileşim sonucunda, elektron ile işgal edilmiş en yüksek enerjili orbital tam dolu olmayıp tek elektron bulundurur ve SOMO olarak adlandırılır [11, 13, 14, 24, 26, 112, 133-135]. Bu tek elektron iki Pc molekülü arasında ortaklaşa kullanılır ve Pc'lerden biri -1 yüke sahip iken diğeri 2- yüke sahiptir. Bu durum komplekse radikal karakter de kazandırır ve diğeri klasik mononükleer komplekslere göre çok farklı elektrokimyasal özellikler sergilemesine neden olur. Bu önemli özelliklerden biri hem anodik hem de katodik yönde gerçekleşen ilk redoks prosesi için saptanan oldukça düşük $E_{1/2}$ değerlerdir. $E_{1/2}$ değerlerinin **3a** mononükleer Pc için bulunan değerler ile karşılaştırılması sonucu **3b**'nin çok daha kolay elektron transferi yapabileceği açıktır. **3b**'nin anodik yönde DCM/TBAP sistemi içerisinde 0.33 V'da gerçekleşen ilk olayı beklenen yükseltgenmenin aksine ilk indirgenme redoks olayına karşılık olup SOMO enerji düzeyinde meydana gelir. SOMO'nun bir elektron almasını takip eden olay ise LUMO'nun elektron almasıdır. **3b**'nin diğeri redoks proseslerinin ise **Şema 9**'da gösterildiği gibi gerçekleştiği düşünülmektedir.



Şema 9 **3b**'nin indirgenme ve yükseltgenme redoks prosesleri için önerilen elektron transfer mekanizması.

Ayrıca bis **3b** kompleksleri için bulunan $\Delta E_{1/2}$ değerinin mononükleer Pc **3a** kompleksleri için bulunan değerle karşılaştırıldığında, oldukça düşük olduğu görülür. Literatürde mononükleer Pc'ler için 1.30 V ile 1.76 V arasında değişen değerlere

rastlanılmıştır [4]. **3b** kompleksleri için DCM'de 0.42 V, DMSO'da 0.27 V'luk bu oldukça düşük $\Delta E_{1/2}$ değeri, literatürde verilen sonuçlarla uyum içerisindedir [13, 112, 135]. $\Delta E_{1/2}$ değeri; mononükleer tip Pc'lerde HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkını gösterir iken sandviç tip Pc'lerde hem ilk yükseltgenme hem de ilk indirgenme olayının gerçekleştiği SOMO orbitalin enerji düzeyleri arasındaki farkı gösterir. Dolayısıyla SOMO-LUMO enerji farkını gösteren değeri bu şekilde hesaplamak pek olası değildir [13]. Ancak bu durumda ilk indirgenme ve ikinci indirgenme redoks prosesleri için $E_{1/2}$ potansiyel değerleri arasındaki fark, SOMO-LUMO enerji farkını gösterir. Bu değer iki Pc halkası arasındaki etkileşim sonucu oluşan enerji farkına karşılıktır. DCM'de 1.09 V, DMSO'da 1.19 V'luk bu fark hem **3a** kompleksleri için bulunan değerlere göre düşük hem de literatürde verilen sonuçlarla uyum içerisindedir [13, 136].

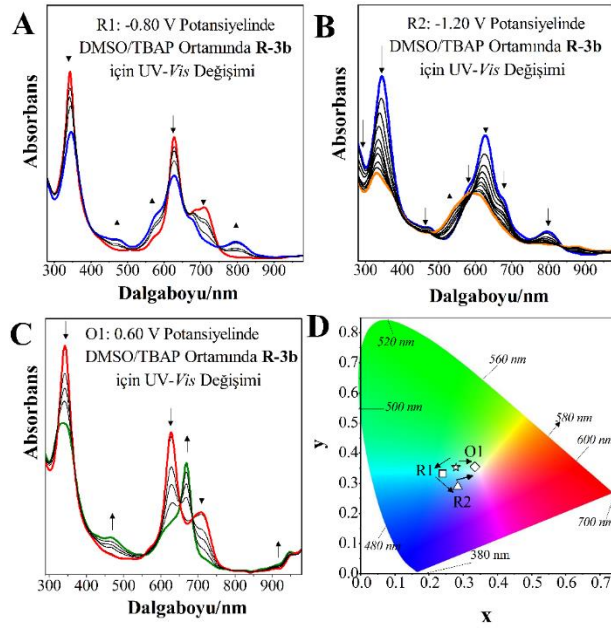


Şekil 3.60 LuPc₂ (**3b**) kompleksinin (5.00×10^{-5} M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.

Bu bileşiklerin olası elektrokromik uygulamalar için istenen; multi elektron transferi, düşük potansiyel değerlerde gerçekleşen reversibil redoks prosesleri gibi elektrokimyasal davranışlar sergilemeleri, bu olaylara eşlik eden renk ve spektral değişimlerin eş zamanlı ölçümlerle incelenmesiyle mümkün olmaktadır. Ayrıca lantanit serisi sandviç tipi Pc komplekslerinin, ardışık indirgenme ve yükseltgenme olayları

sırasında sıradışı çoklu renk değişimleri gösterdikleri bilinmektedir [13, 14, 112, 133, 135]. DCM/TBAP çözelti ortamındaki **3b** kompleksinin uygun sabit potansiyellerde elektrolizi gerçekleştirilmiş, eş zamanlı (*in-situ*) spektroelektrokimyasal ölçümler kaydedilerek redoks davranışları anlaşılmaya çalışılmıştır. Ayrıca spektroelektrokimya ölçümlerin, eş zamanlı (*in-situ*) elektrokolorimetrik ölçümlerle desteklenmesi sonucu elektrokromik uygulamalar için çok önemli bir gösterge olan kromatisite (renk) diyagramları da elde edilmiştir (**Şekil 3.60**). Elektroliz öncesinde 460 ve 922 nm’de gözlenen band, ortamda bulunan radikal karakterli $[Pc(-1)Lu(III)Pc(-2)]$ türlerinin varlığını doğrulamaktadır [13, 15, 137]. **Şekil 3.60 A**’da görüldüğü gibi potansiyostat bağlanıp, hücre 0.00 V başlangıç potansiyeli değerine maruz kaldığı anda (onset potential) **3b** kompleksinin spektral davranışları hızlıca değişir. Kompleks **3b** için -0.30 V sabit potansiyel altındaki birinci indirgenmesi sırasında; Q bandının 661 nm’den 627 nm’ye kayarak azalması sırasında 708 nm’de yeni absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Bu spektral değişimlere 357, 548, 645, 686 nm ve 793 nm civarlarında net izobestik noktalar eşlik etmiştir (**Şekil 3.60 A**). Burada 460 nm’deki radikal bandının kaybolması ile 708 nm’de gözlenen yeni band $[Pc(-1)Lu(III)Pc(-2)]/[Pc(-2)Lu(III)Pc(-2)]^-$ prosesine karşılık gelmektedir. Ayrıca bu spektral değişimler, ligand merkezli indirgenme davranışı olduğunu gösterir ve voltametrik ölçümlerle ifade edilen monoanyonik türün oluştuğu R1 etiketli redoks çiftini bize işaret eder (**Şekil 3.57**). İndirgenme sürecinin öncesinde orijinal hali yeşil olan radikalik nötral Pc’ler (yıldız simgesi ile $x = 0.314$, $y = 0.355$) ilk indirgenme olayının sonunda mono anyonik türlerine dönüşerek, diyagramda turkuaz’a yakın bir renk elde edilir (kare simgesi ile $x = 0.269$, $y = 0.327$) (**Şekil 3.60 D**). Sabit potansiyel uygulamasının sonlandırılıp potansiyelin başlangıç değeri 0.00 V’a dönmesiyle, çözeltinin rengi orijinal haline hızlıca geri döner. **Şekil 3.60 B** **3b**’nin -1.20 V’da gerçekleşen elektrolizi sırasında kaydedilen spektral değişimleri göstermektedir. 627 nm ve 708 nm’deki Q bandlarının şiddetinin azalması sırasında iki yeni absorpsiyon bandı 522 ve 780 nm’de gözlenmiştir. Bu spektral değişimlere 357, 548, 645, 686 nm ve 793 nm civarlarında net izobestik noktalar eşlik etmiştir (**Şekil 3.60 A**). 522 nm’de gözlenen yeni band ve 341 nm’deki B1 bandının şiddetinin azalması, voltametrik ölçümlerle ifade edilen dianyonik türün oluştuğu R2 etiketli $[Pc(-2)Lu(III)Pc(-2)]^-/[Pc(-3)Lu(III)Pc(-2)]^{2-}$ prosesine karşılık gelmektedir. Ayrıca bu spektral değişimler, ligand merkezli indirgenme reaksiyonunun davranışlarıdır (**Şekil**

3.59). Bu indirgenme olayının sonunda, diyagramda mavi renk elde edilir (üçgen simgesi ile $x = 0.309$, $y = 0.325$) (**Şekil 3.60 D**). **3b**'nin -1.40 V'da gerçekleşen üçüncü indirgenme prosesi için kaydedilen spektral değişimler iç grafik **Şekil 3.60 B**'de gösterilmektedir. Uygulanan -1.40 V sabit potansiyel ile Q bandındaki kayma olmaksızın azalma ve 500-550 nm bölgesinde yeni bir band oluşumu Pc merkezli indirgenme olayını göstermektedir. Bu olay sonrasında da mor renk elde edilmiş ve kromotosite diyagramında gösterilmiştir (beşgen simgesi ile $x = 0.296$, $y = 0.274$) (**Şekil 3.60 D**). **3b**'nin 0.80 V'da gerçekleşen ilk yükseltgenme prosesi için kaydedilen spektral değişimler **Şekil 3.60 C**'de gösterilmektedir. Q absorpsiyon bandının şiddetinin azalmasıyla, 695 nm ve 470-550 nm bölgesinde iki yeni band gözlenmiştir (**Şekil 3.60 C**). 355, 583 ve 681 nm civarlarında net izobestik noktaların elde edildiği bu spektral değişimler, monokatyonik türün olduğu O1 etiketli $[\text{Pc}(-1)\text{Lu}(\text{III})\text{Pc}(-2)]/[\text{Pc}(-1)\text{Lu}(\text{III})\text{Pc}(-1)]^+$ prosesine karşılık gelmektedir. Bu olay sonrasında da sarı renk elde edilmiş ve kromotosite diyagramında gösterilmiştir (dörtgen simgesi ile $x = 0.380$, $y = 0.391$) (**Şekil 3.60 D**).



Şekil 3.61 LuPc₂ (**3b**) kompleksinin (5.00×10^{-5} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.

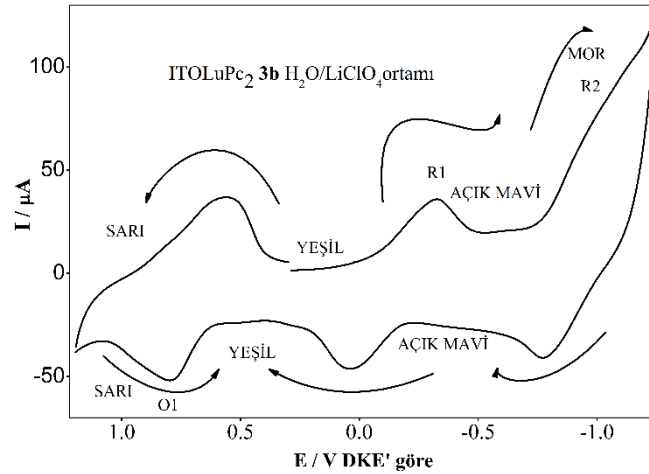
3b'nin DMSO çözücüsü içerisinde sabit potansiyellerde elektrolizi gerçekleştirilmiş, eş zamanlı (*in-situ*) spektroeletrokimyasal ve eş zamanlı elektrokolorimetrik ölçümleri

kaydedilerek **Şekil 3.61 A-D**'de gösterilmiştir. DMSO çözücü moleküllerinin koordine olma yeteneği ile komplekslerin redoks proseslerini değiştirdiği bunun da elektrokimyasal olarak üretilen türlerin renkliliğini de etkilediği bilinmektedir [13]. DCM ve DMSO çözücü ortamlarında çözeltiye herhangi bir potansiyel uygulanmadan önce kaydedilen orijinal spektrumlar karşılaştırıldığı zaman, **3b**'nin koordinatif özelliği olan polar DMSO/TBAP çözücü sistemi içerisindeki davranışının oldukça farklı olduğu anlaşılır. **3b** DMSO içerisinde DCM'dekinin aksine radikal formunda değil indirgenmiş formda bulunur (**R-3b**). Bu durum 500 nm civarında herhangi bir bandın kaydedilmemesi ile anlaşılmıştır. Bu görüş 0.60 V sabit potansiyel altında kaydedilen spektral değişimlerle de desteklenmiştir. Radikalik türlerin DCM içerisinde elektroliz öncesinde kaydedilen orijinal spektrumuna benzer spektrum, DMSO'da ilk yükseltgenme sonrası elde edilmiştir. Dolayısıyla ilk yükseltgenme sonucu başlangıçta çözeltide indirgenmiş olarak orijinal halde olan tür yükseltgenerek, 470 nm'de yeni bir band göstermiş ve radikalik türler oluşmuş olur. (**Şekil 3.61 C**). Buradan anlaşılabileceği üzere DMSO/TBAP çözücü sistemi ortamında gerçekleşen redoks prosesleri için kaydedilen spektral değişimler, DCM/TBAP çözücü sistemi ortamındaki değişimlere göre bir adım geriden gelmektedir. **3b**'nin DMSO ortamında kaydedilen ilk ve ikinci indirgenme redoks proseslerine karşılık kaydedilen spektral değişimler, apolar çözücü DCM içerisinde ikinci ve üçüncü indirgenme redoks proseslerine karşılık kaydedilen spektral değişimlere oldukça benzerdir [13]. İndirgenme ve yükseltgenme süreci sırasındaki elektrokimyasal olarak üretilen türlere ait eş zamanlı (*in-situ*) renk ölçümü sonuçları kromotite diagramında gösterilmiştir. Çözeltiye potansiyel uygulaması öncesi, kırmızı renk orijinal spektrum, renk diyagramında turkuaz renk olarak karşılık bulmuştur (yıldız simgesi ile $x = 0.279$, $y = 0.352$). İndirgenmiş olarak çözeltide bulunan türün (**R-3b**) -0.80 V sabit potansiyel altında gerçekleşen ilk indirgenme olayı sonrasında mavi renk elde edilmiştir (kare simgesi ile $x = 0.239$, $y = 0.331$). -1.20 V'da gerçekleşen elektrolizin sonunda oluşan türler için çözeltide mor renk elde edilmiştir (üçgen simgesi ile $x = 0.239$, $y = 0.331$). Yükseltgenme süreci sırasında 0.60 V'da gerçekleşen elektroliz işleminin sonunda oluşan türler için ise açık sarıya (dörtgen simgesi ile $x = 0.284$, $y = 0.289$) yakın bir renk kromotite diyagramında kaydedilmiştir (**Şekil 3.61 D**).

3.4.2. Spreyleme yöntemi ile ITO üzerine kaplanan, iyot fonksiyonel grupları taşıyan dinükleer lutesyum (3b) ftalosiyanın komplekslerinin elektrokromik özelliklerinin incelenmesi

Bölüm 3.4.1’de dinükleer tip lutesyum Pc komplekslerinin sahip oldukları; düşük elektriksel potansiyel değerlerinde gerçekleşen çoklu reversibil redoks prosesleri, bu redoks proseslerine ilişkin spektral ve bunlara eşlik eden çoklu net renk değişiklikleri gibi zengin redoks özellikleri açıklanmıştır. Tez çalışmasının bu aşamasında; ITO elektrotlar $H_2O/LiClO_4$ çözelti ortamında spreyleme yöntemi ile modifiye edilmiştir. Bu ITO/LuPc₂ (3b) modifiye elektrotların voltametrik, spektroelettrokimyasal, elektrokromik ölçümleri gerçekleştirilmiş ve elektrokromik malzeme olarak uygulanabilirliği değerlendirilmiştir.

3b kompleksinin ITO elektrot üzerindeki elektrokromik parametrelerin tayini; önce CV, daha sonra da potansiyostatik ve SCA ölçümlerinin eş zamanlı kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. ITO/LuPc₂ (3b) modifiye elektrotların $H_2O/LiClO_4$ ortamında kaydedilen voltametrik davranışları Şekil 3.62’de gösterilmiştir.



Şekil 3.62 ITO/LuPc₂ (3b) kompleksinin $H_2O/LiClO_4$ ortamında elde edilen CV’si.

ITO/LuPc₂ (3b)’nin 10 mV s^{-1} tarama hızıyla 1.20 V ’dan -1.30 V ’a potansiyel kontrollü taraması sonucu, iki adet bir-elektronlu indirgenme (R1- 0.16 V , R2 - 0.95 V) ve bir adet yükseltgenme redoks çifti elde edilmiştir (O1 0.68 V). ITO/LuPc₂ (3b) film’in 0.30 V ’dan başlayarak gerçekleşen CV ölçümünün katodik tarafında, orijinali yeşil olan ITO/LuPc₂ (3b) filmi önce açık maviye ve daha sonraki indirgenme olayıyla da mora dönmüştür. -1.3 V ’dan geriye doğru potansiyelin anodik yönde taranması ile ITO filmin

başlangıçta sahip olduğu yeşil tekrardan gözlenmiştir. Anodik yönde potansiyelin taranmaya devam etmesi ile net oksidasyon gerçekleşmiş ve ITO/LuPc₂ (**3b**) film sarıya dönmüştür. Bu CV ölçümü sonucu reversibil ve çoklu renk değişimleri, **3b** kompleksinin sahip olduğu elektrokromik özelliğini gösterir. Bu sebeple ITO/LuPc₂ (**3b**) filmlerin yükseltgenme ve indirgenme süreci sırasındaki eş zamanlı SCA analizleri gerçekleştirilmiştir (sırasıyla **Şekil 3.63** ve **Şekil 3.64**). ITO/LuPc₂ (**3b**) kompleksinin renklenme zamanları, optik kontrast değerleri, akım ve % yüzde geçirgenlik (%T) stabilite kaybı gibi elektrokromik parametreleri belirlenmiş ve sonuçlar hem bu teze konu olan okta süstitüe 2,2,3,3-tetrafluoropropoksi dinükleer Lantanit(III) ftalosiyanın **4e** kompleksi ile hem de literatürle karşılaştırılmıştır (**Tablo 3.10**). ITO/LuPc₂ (**3b**) filmine uygulanan elektriksel potansiyel sonucu meydana gelen olayların optik takibi için değişen maksimum dalga boyları DSCA yöntemi ile tespit edilmiş ve kaydedilen UV-Vis spektral değişimler **Şekil 3.63 A**'da gösterilmiştir. DSCA'nın ilk potansiyel basamağı olarak herhangi bir dalga boyunun değişmediği nötral bir potansiyel değerinde (başlangıç potansiyeli) ITO/LuPc₂ (**3b**), 668 nm'de Q bandı ve 616 nm'de bir titreşim bandı vermektedir.

DSCA'nın ikinci potansiyel basamağı; DKE'ye göre yükseltgenme olayının olabileceği sabit potansiyel altında (1.20 V) Q bandı hafif kayarak şiddeti azalmakta (708 nm) ve 450-600 nm bölgesinde yeni bir bandın oluşumu söz konusu olmaktadır. Yükseltgenme süreci sırasındaki eş zamanlı (*in-situ*) renk ölçümleri ile ITO/LuPc₂ (**3b**) filmlerin reversibil karakterli renklenmeleri kaydedilmiştir. Herhangi bir dalga boyunun değişmediği nötral bir potansiyel değerinde ITO/LuPc₂ (**3b**) film yeşil (yıldız simgesi ile $x = 0.283$, $y = 0.367$) iken potansiyelin 1.2 V'a değişmesi ile ITO elektrot sarı olur (kare simgesi ile $x = 0.385$, $y = 0.377$) (**Şekil 3.63 B**). Bu DSCA ölçümler sonucu değişen λ_{max} değeri olarak 708 nm için 18 döngü boyunca 60 saniye aralıklarla uygulanan 0.00 V ve 1.20 V sonucu geçen kronokulometrik (CC) akımlar **Şekil 3.63 C**'de gösterilmiştir.

Tablo 3.10 Kronokulometri (CC) destekli eş zamanlı spektrokronoamperometrik (SCA) ölçüm ile **ITO/LuPc₂** filmler için elde edilen elektrokromik parametreler ve bu sonuçların ilgili MPC'ler için literatürden elde edilen değerlerle karşılaştırılması (DKE'ye göre).

Kompleks	E _{uyg.}	^a Renklenme Zamanı (s)	Renk Değişimi	Renk Koordinatları	^b Akım Kaybı	^c Yüzde geçirgenlik kaybı	^d Optik kontrast	Referans
ITO/ 3b ^e	0.0 V	4.6	Yeşil	x= 0.2833; y= 0.3677	% 9.7	0.2		[13]
	1.20 V	6.1	Sarı	x= 0.3853; y= 0.3768	% 3.2	1.7	% 52.2	
LuPc ₂	0.00 V	35.4	Açık mavi	x= 0.3269; y=0.3564	% 1.8	1.2		
	-1.20 V	48	Mor	x= 0.3318; y= 0.3106	% 0,6	0.8	% 9.5	
ITO/ 4e ^f	0.0 V	3.5	Sarı	-	% 7.8	2.3		[15]
	1.20 V	3.6	Turuncu	-	% 15	1.7	% 2.1	
ITO/LuPc ₂	0.00 V	3.5	Açık mavi	-	% 0.7	1.2	%5	[138]
	-1.20 V		Mor		% 5.6	0.8		

^aSCA destekli ölçüm sonucu, iki farklı rengin oluşumu arasında geçen süre.

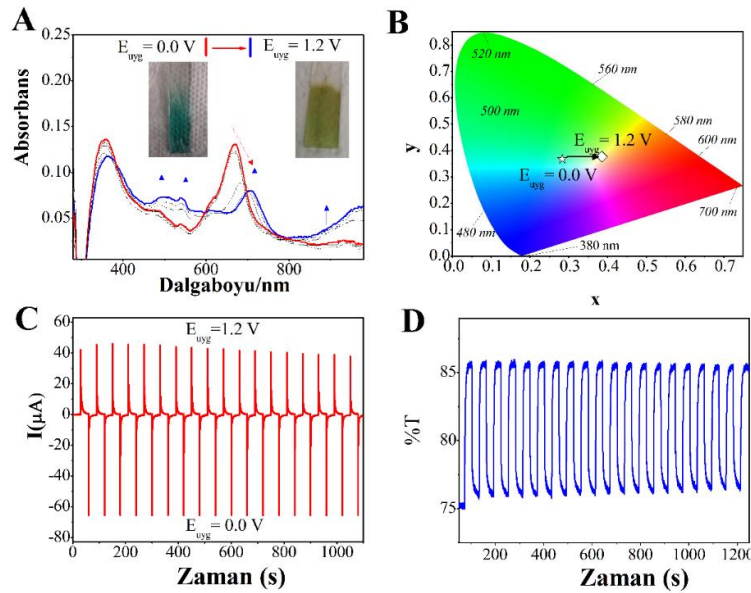
^bCC destekli ölçüm sonucu, ilk ve son döngüler sırasında elde edilen akım maksimumları farkıdır.

^cSCA destekli ölçüm sonucu, uygulanan potansiyel geçişi sırasında ulaşılan mak. ya da min. yüzde geçirgenlik farkıdır.

^dSCA destekli ölçüm sonucu, ilk döngü için belirlenen dalga boyunda renk değiştiren iki redoks durumu (anodik ve katodik) arasındaki geçirgenlik farkıdır.

^eSpreyleme ile elde edilen ince film.

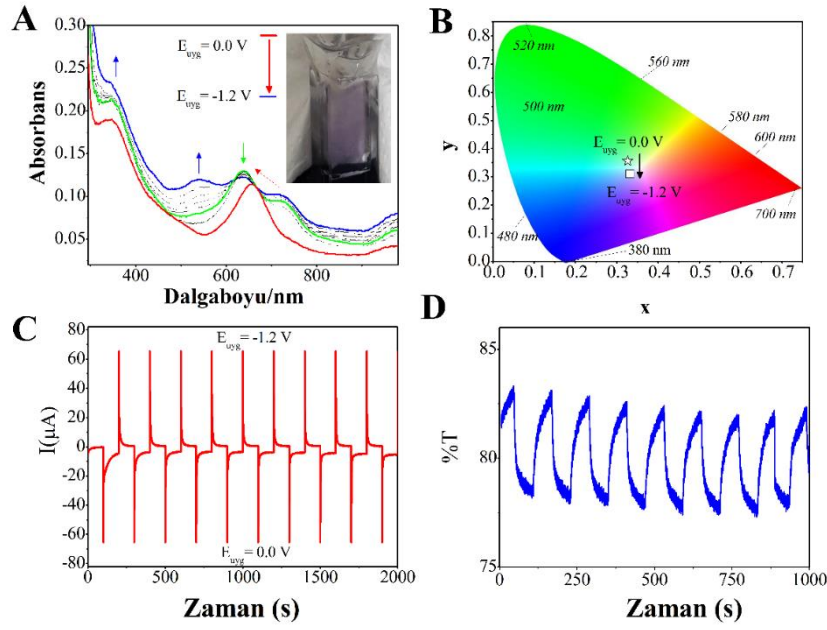
^fLB ince film modifiye Pc



Şekil 3.63 ITO/LuPc₂ film (**3b**) kompleksinin 0.1 M H₂O/LiClO₄ ortamındaki SCA analizi (A) eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri (B) oluşan renklerin kromotisitite diyagramında gösterimi ((*) 0.00 V ve (◊) 1.20 V) (C) CC ölçümleri (D) 708 nm için yüzde geçirgenlik-zaman grafiği.

Bu CC destekli eş zamanlı SCA ölçüm sonucu, 708 nm dalga boyundaki yüzde geçirgenlik değişimi **Şekil 3.63 D'**de verilmiştir. ITO/LuPc₂ (**3b**) film elektrotun renklenme zamanları, optik kontrast değerleri, akım ve yüzde geçirgenlik stabilite kaybı değerleri belirlenmiş ve elde edilen elektrokromik parametreler **Tablo 3.10'**da verilmiştir. **3b** kompleksinin yükseltgenme prosesi için 708 nm'de optik kontrast %52.2 elde edilmiş, sırasıyla katodik ve anodik prosesler için 0.8-1.0 s ile 0.8-0.9 s aralıklarında değişen renklenme zamanları bulunmuştur. Bu parametreler, grubumuz tarafından daha önce elektrokromik özellikleri ile beraber yayınlanan tetraflurapropoksi sübstitüe lantanit serisi sanviç tip Pc komplekslerine göre daha yüksektir. Yavaş renklenme zamanına sahip olduğu görülen **3b** komplekslerinin farklı elektrokromik uygulamaları söz konusu olabilir. Örneğin bazı uygulamalar için renk değişim hızının daha yavaş olması istenilen bir özelliktir. Günümüzde elektrokromik malzemeler ile kaplanmış ve ticarileşen bazı güneş gözlükleri bu özelliğe gereksinim duyarlar [13, 65]. Diğer yandan **3b** modifiye ITO elektrotların, diğer sandviç Pc modifiye elektrotlarla yapılmış çalışmalara göre oldukça yüksek optik kontrast değerleri göstermeleri oldukça önemlidir [13, 15, 65, 138].

Bu tez çalışmasında elektrokromik özellikleri incelenen mononükleer ve dinükleer Pc'lerin oldukça farklı elektrokromik performanslar verdikleri anlaşılmaktadır. Yukarıda örnekleri verilen Pc analoglarının performanslarından da görüleceği üzere; Pc halkalarının birbirlerine bağlanma şekilleri, bağlanan halkaların birbirlerine olan uzaklıkları ve elektronların birbirleriyle etkileşimleri, metal iyonlarının d orbitali enerji seviyelerinin Pc çekirdeklerinin HOMO ve LUMO arasında olması gibi durumlar oldukça önemlidir. Bu benzersiz modifikasyona sahip Pc kompleksleri, araştırılmak istenilen uygulamalara cevap verebilecek tarzda elektrokimyasal ve spektroskopik davranışlar sergilerler. Bu sonuçların ışığında, ITO/LuPc₂ (**3b**) film elektrotun sahip olduğu reversibil ve çoklu renk değişim karakteristikleri bu kompleksleri ön plana çıkarır.



Şekil 3.64 ITO/LuPc₂ film (**3b**) kompleksinin 0.1 M H₂O/LiClO₄ ortamındaki SCA analizi (A) eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri (B) oluşan renklerin kromotisite diyagramında gösterimi ((★) 0.00 V ve (□) -1.20 V) (C) CC ölçümleri (D) 660 nm için % yüzde geçirgenlik-zaman grafiği.

3.5. Okta Süstitüe 2,2,3,3-tetrafluoropropoksi Dinükleer Lantanit(III) Ftalosiyanın Kompleksleri (4a-4e) ile Yapılan Çalışmalar

Çalışmamızın bu son bölümünde, okta süstitüe 2,2,3,3-tetrafluoropropoksi dinükleer Lantanit(III) ftalosiyanın bileşiklerinin [(Sm₂Pc (**4a**), Eu₂Pc (**4b**), Gd₂Pc (**4c**), Dy₂Pc (**4d**) ve Lu₂Pc (**4e**)] (Şekil 2.1 (f)) [90], çözelti ve ITO (LB film) elektrotlar üzerindeki redoks davranışları incelenmiştir.

3.5.1. Çözelti ortamında okta süstitüe 2,2,3,3-tetrafluoropropoksi dinükleer Lantanit(III) ftalosiyanın komplekslerinin (4a-4e) elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal davranışlarının incelenmesi

Dinükleer tip lantanit(III) ftalosiyanın (**4a-4e**) komplekslerinin elektrokimyasal davranışları üzerine çözücü etkisinin aydınlatılması için; platin çalışma elektrodu kullanılarak koordinatif özelliği olan polar DMSO ve koordinatif özelliği olmayan DCM içeren çözelti ortamlarında voltametrik, eş zamanlı spektroeletrokimyasal ve eş zamanlı elektrokolorimetrik karakterizasyonları gerçekleştirildi [13]. Dönüşümlü

voltametri (CV) ve kare dalga voltametri (SWV) yöntemleri kullanılarak; komplekslerin pik potansiyelleri ($E_{1/2}$), pik potansiyel ayrımları (ΔE_p), ilk yükseltgenme ve indirgenme süreçleri arasındaki yarı pik potansiyel farkları ($\Delta E_{1/2}$) ve pik akımları oranları (I_{pk}/I_{pa}) **Tablo 3.11**'de listelenmiş ve literatürle karşılaştırılmıştır. Farklı çözücü ortamlarında komplekslerin voltametrik davranışları karşılaştırıldığında; koordinatif polar DMSO çözücü ortamında kaydedilen redoks potansiyelleri DCM/TBAP sistemine göre az da olsa negatif yönde kayma göstermiştir (**Tablo 3.11**). Lantanit serisi dinükleer tip ftalosiyanın kompleksleri farklı metal merkezlere sahip olmalarına rağmen yükseltgenme-indirgenme redoks dalgaları bakımından benzer sayıda benzer sayıda voltametrik sinyaller elde edilmiştir. İki Pc halkası arasındaki metal merkezi ile sandviç tipini oluşturan **4a-4e** komplekslerinde Pc halkalarından biri -1 oksidasyon basamağı formunda, diğeri ise -2 oksidasyon basamağı formunda bulunur. Dolayısıyla kompleksler çözücü ortamında radikalik yapıda bulunur. Bu radikal sandviç tipi Pc'ler, farklı elektronik davranışlar gösterirler bu da voltametrik özelliklerini oldukça değiştirir. Radikalik yapısı gereği lantanit serisi dinükleer tip ftalosiyanın kompleksleri pozitif potansiyelde ilk indirgenmeye uğrar ve ilk indirgenme potansiyeli bu nedenle pozitif bölgede gözlenir (**Tablo 3.11**). Elektrokimyasal ölçümler sırasında potansiyostat tarafından hücreye başlangıç potansiyeli olarak 0.00 V (onset potential) uygulandığı düşünülürse, söz konusu potansiyelde indirgenmesi kaçınılmaz olur. Diğer taraftan ilk yükseltgenme prosesi sırasında, ilk indirgenmede de kullandığı aynı yarı dolu orbitalden elektron verdiği için, ilk indirgenme ve ilk yükseltgenme redoks çiftleri birbirine çok yakın konumlanmaktadır.

4a (SmPc_2) komplekslerinin 50 mV s^{-1} ile 500 mV s^{-1} hızlarında değişen tarama hızları için alınan voltamogramları sonucu R1 ve O1 redoks çiftlerinin anodik-katodik pik potansiyel ayrımları (ΔE_p) yaklaşık olarak 60-110 mV aralığındaki değerlerde ayrıca tüm tarama hızları için katodik ve anodik pik akımları tarama hızının karekökü ile lineer değişmektedir. Pik akımları oranının bire yakın oluşu ve artan tarama hızıyla bu oranın değişmemesi, bu olaylara herhangi bir kimyasal reaksiyonun eşlik etmediğini gösterir.

Tablo 3.11 4a-4e komplekslerinin elektrokimyasal karakterizasyonuna ait veriler ve ilgili MPC'ler için literatürden elde edilen değerlerle karşılaştırılması (DKE'ye göre).

Kompleks	O ₁	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	^d $\Delta E_{1/2}$ (V)	ref
SmPc₂ 4a	^a E _{1/2} (V)	0.75	0.40	-0.80	-1.08		
DCM	^b ΔE_D (mV)	59	61	83	-	0.35	[15]
	^c I _{pa} /I _{pc}	0.94	0.96	0.96 ^e	0.95 ^e		
EuPc₂ 4b	^a E _{1/2} (V)	0.72	0.37	-0.94	-1.21		
DCM	^b ΔE_D (mV)	65	71	90	126	0.35	[15]
	^c I _{pa} /I _{pc}	0.97	0.98	0.91	1.15		
GdPc₂ 4c	^a E _{1/2} (V)	0.68	0.36	-0.88	-1.18	-1.33	
DCM	^b ΔE_D (mV)	74	62	75	82	0.32	[15]
	^c I _{pa} /I _{pc}	0.98	0.97	0.78 ^e	0.e		
DyPc₂ 4d	^a E _{1/2} (V)	0.63	0.30	-0.89	-1.19	-1.61	
DCM	^b ΔE_D (mV)	103	110	100	96	-	0.33 [15]
	^c I _{pa} /I _{pc}	0.94	0.99	0.98	0.92	-	
DyPc₂ 4d	^a E _{1/2} (V)	0.59	0.28	-0.92	-1.21	-1.62	
DMSO	^b ΔE_D (mV)	83	70	95	110	-	0.31 [15]
	^c I _{pa} /I _{pc}	0.96	0.98	0.84	0.76	-	
LuPc₂ 4e	^a E _{1/2} (V)	0.61	0.27	-0.87	-1.25		
DCM	^b ΔE_D (mV)	62	66	62	130		0.34 [15]
	^c I _{pa} /I _{pc}	0.96	0.99	0.88 ^e	0.91 ^e		
SmPc₂	^a E _{1/2} (V)	0.56	0.14	-1.11	-1.33	-1.60	0.42 [139]
DCM							
EuPc₂	^a E _{1/2} (V)	0.55	0.12	-1.07	-1.29	-1.54	0.43 [139]
DCM							
GdPc₂	^a E _{1/2} (V)	0.52	0.11	-1.08	-1.30	-1.53	0.41 [139]
DCM							
DyPc₂	^a E _{1/2} (V)	0.47	0.07	-1.09	-1.30	-1.57	0.42 [139]
DCM							
LuPc₂	^a E _{1/2} (V)	0.40	-0.02	-1.10	-1.33	-1.58	0.42 [139]
DCM							

^aE_{1/2} = (E_{pa} + E_{pk})/2 (100 mV s⁻¹ de).

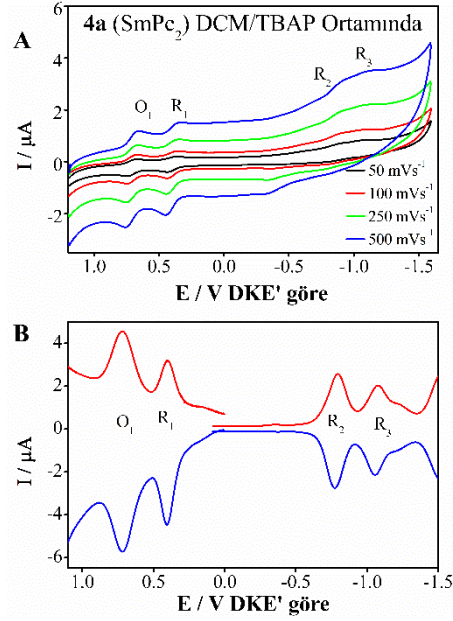
^b ΔE_D = E_{pa} - E_{pk} (100 mV s⁻¹ de).

^cİndirgenme için I_{pa}/I_{pk}, yükseltgenme için I_{pk}/I_{pa}, potansiyel tarama hızı 100 mV s⁻¹.

^d $\Delta E_{1/2}$ = E_{1/2} (ilk yükseltgenme) - E_{1/2} (ilk indirgenme).

^e Redoks olayı kare dalga voltametri ile tespit edilmiştir.

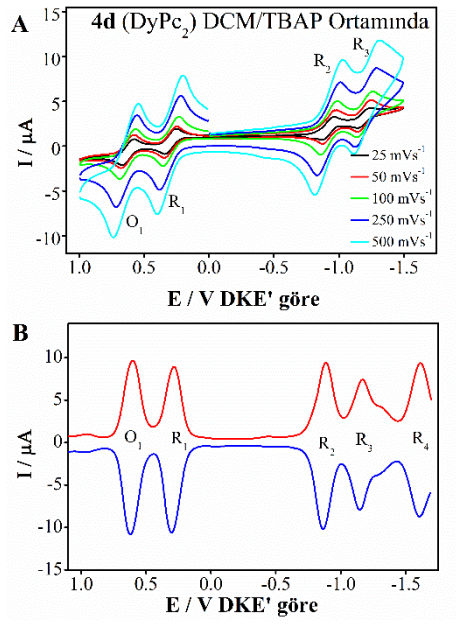
Ayrıca artan tarama hızının kareköküyle katodik akım veya anodik pik akımlarının lineer değişimi difüzyon kontrollü, reversibil elektron transfer mekanizmasını göstermektedir. Ancak R2 ve R3 redoks çiftlerinin elektrokimyasal analizi yapılamamış, çözücü penceresinin sonunda meydana gelmesi ya da elektron transferi sonrasında gerçekleşen olası kimyasal reaksiyon varlığı sonucunda SWV ile karakterize edilmiştir. Bu olaylar da SWV ile açıkça belirlenmiştir (**Şekil 3.65 B**).



Şekil 3.65 **4a** (SmPc₂) kompleksinin 5.0×10^{-4} M konsantrasyon DCM/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.

4b (EuPc₂) kompleksine ait DCM/TBAP sistemi içerisinde kaydedilen CV ve SWV voltamogramları SmPc₂ **4a** için kaydedilen voltamogramlara oldukça benzerdir ve elde edilen elektrokimyasal parametreler **Tablo 3.11**'de gösterilmektedir. Bu bileşikte üç adet bir-elektronlu indirgenme (R1 için 0.37 V, R2 için -0.94 V ve R3 için -1.21 V DKE'ye göre) ve bir adet bir-elektronlu yükseltgenme (O1 için 0.72 V DKE'ye göre) işlemi gözlenmiştir. Redoks sinyallerini karşılaştırdığımız zaman **4b** (EuPc₂) kompleksinin redoks çiftlerine ait yarı dalga potansiyel değerleri daha negatif potansiyellere kaydıgı görülmektedir. Bu durum lantanitlerin farklı etkin nükleer yük değerleri ile açıklanır. **4b** kompleksinin O1 ve R1 redoks çiftleri hem elektrokimyasal hemde kimyasal olarak reversibil karakterde iken R2 redoks çifti quazi reversibil davranış gösterir. R3 çiftinin net elektrokimyasal davranışı belirlenememiştir. **4a** ve **4b** kompleksinin benzer yayvan karakterli R2 ve R3 pikleri için elektron transferi sonrasında gerçekleşen olası kimyasal reaksiyon varlığı öngörülmüştür. **4c** (GdPc₂) kompleksine ait DCM/TBAP sistemi içerisinde kaydedilen indirgenme ve yükseltgenme prosesleri, **4a** (SmPc₂) ve **4b** (EuPc₂) kompleksleriyle oldukça benzerdir ve elde edilen elektrokimyasal parametreler **Tablo 3.11**'de gösterilmektedir. Bu bileşikte dört adet bir-elektronlu indirgenme (R1 için 0.36 V, R2 için -0.88 V, R3 için -1.18 V ve R4 için -1.33 V DKE'ye göre) ve bir adet bir-elektronlu yükseltgenme (O1 için 0.68 V DKE'ye

göre) işlemi gözlenmiştir. İlk indirgenme ve ilk yükseltgenme redoks çiftlerinin reversibilliği CV ve SWV ölçümleri ile desteklenmiştir. Ancak diğer indirgenme olayları için net elektrokimyasal davranışı belirlenememiştir. Redoks sinyallerini karşılaştırdığımız zaman **4c** (GdPc₂) kompleksinin redoks çiftlerine ait yarı dalga potansiyel değerlerinin **4a** (SmPc₂) ve **4b** (EuPc₂) daha negatif potansiyellere kaydığı görülmektedir. Bu durum Gd³⁺ iyonun sahip olduğu daha küçük etkin nükleer yük değeri ile açıklanır.

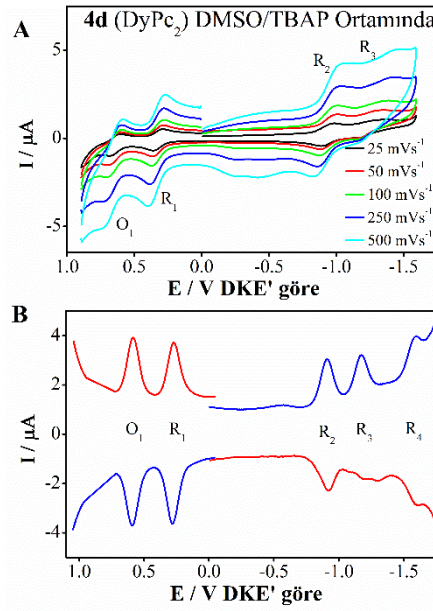


Şekil 3.66 **4d** (DyPc₂) kompleksinin 5.0×10^{-4} M konsantrasyon DCM/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.

4d (DyPc₂) kompleksine ait DCM/TBAP sistemi ortamında CV ve SWV voltamogramları **Şekil 3.66**'da gösterilmektedir. Tüm elektron transfer prosesleri kimyasal olarak reversibil karakterlidir. ΔE_p , I_{pa}/I_{pk} oranı ve pik akımının artan tarama hızının karekökü ile değişimi reversibilliği desteklemektedir. **4d** kompleksine ait elektrokimyasal sonuçları önceki komplekslerle karşılaştırdığımız zaman daha negatif potansiyele kayan redoks prosesleri sergilediği görülmüştür.

LuPc₂ **4e** kompleksine ait DCM/TBAP sistemi içerisinde kaydedilen indirgenme ve yükseltgenme prosesleri; SmPc₂ **4a** EuPc₂ **4b** ve GdPc₂ **4c** komplekslerine oldukça benzerdir (**Tablo 3.10**). Oldukça net elektrokimyasal reversibil R1 ve O1 pikleri gözlenirken diğer indirgenmelere olası eşlik eden kimyasal reaksiyonlar sebebiyle ayırt

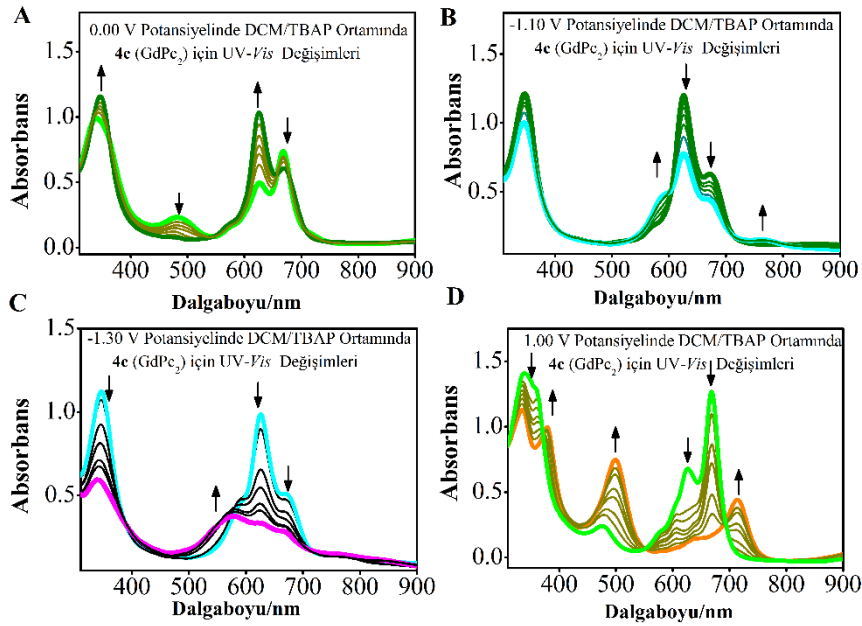
edilmesi güçleşir. Bu bileşikte üç adet bir-elektronlu indirgenme (R_1 için 0.27 V, R_2 için -0.87 V ve R_3 için -1.25 V DKE'ye göre) ve bir adet bir-elektronlu yükseltgenme (O_1 için 0.61 V DKE'ye göre) işlemi gözlenmiştir. Bu lantanit serisi Pc kompleksleri arasında en negatif yönde yarı dalga potansiyel değerinin kayması, LuPc_2 **4e** kompleksinde gözlenmiştir. Dolayısıyla komplekslerin indirgenme sıraları şu şekilde olur: $\text{SmPc}_2 > \text{EuPc}_2 > \text{GdPc}_2 > \text{DyPc}_2 > \text{LuPc}_2$. SmPc_2 **4a** kompleksinin sahip olduğu daha pozitif yakın yarı dalga potansiyeli değeri diğer komplekslere göre daha kolay indirgenmesini sağlar.



Şekil 3.67 $\text{4d (DyPc}_2\text{)}$ kompleksinin $5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ konsantrasyon DMSO/TBAP çözelti ortamındaki (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.

Redoks davranışları üzerinde çözücü etkisinin de anlaşılabilmesi amacıyla sözkonusu ölçümler de DMSO ve DCM olmak üzere iki ayrı çözücü ortamında gerçekleştirilmiştir. Koordinatif özelliği olan polar DMSO çözücü sistemleri ile koordinatif özelliği olmayan apolar DCM gibi çözücü sistemlerinde elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığı zaman, komplekslerin genel davranışlarının değişmediği ancak donör DMSO gibi çözücü sistemi kullanıldığında tüm redoks proseslerinin negatif yönde kayması şeklindedir. Bu durum halka üzerinde elektron yoğunluğunun artması ile açıklanabilir. $\text{4d (DyPc}_2\text{)}$ kompleksine ait DMSO/TBAP sistemi ortamında CV ve SWV voltamogramları **Şekil 3.67'**de gösterilmektedir. Bu bileşikte dört adet bir-elektronlu indirgenme ve bir adet bir-elektronlu yükseltgenme işlemi gözlenmiştir ve bu pikler

apolar DCM çözücüsü ortamında kaydedilen voltamogramlara göre daha az reversibil karakterdedir.



Şekil 3.68 4c (GdPc₂) kompleksinin (5.00×10^{-5} M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.

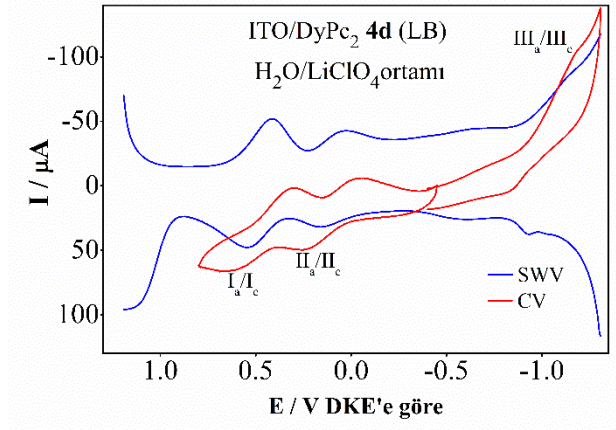
Bu bileşiklerin sahip oldukları ardışık birden fazla elektron transfer prosesi, düşük potansiyel değerlerde gerçekleşen reversibil indirgenme yükseltgenme olayları gibi elektrokromik uygulamalar için aranan elektrokimyasal davranışlar sergilemeleri, bu olaylara eşlik eden renk ve spektral değişimlerin eş zamanlı ölçümlerle aydınlatılmasını gerekli kılar. Ayrıca lantanit serisi sandviç tipi Pc komplekslerinin, indirgenme ve yükseltgenme olayları sırasında çoklu renk değişimleri gösterdikleri bilinmektedir [13, 14, 112, 133, 135]. DCM/TBAP çözelti ortamındaki 4c kompleksinin uygun sabit potansiyellerde elektrolizi gerçekleştirilmiş, eş zamanlı (*in-situ*) spektroeletrokimyasal ölçümler kaydedilerek redoks davranışları anlaşılmaya çalışılmıştır. Ayrıca spektroeletrokimya ölçümlerin, eş zamanlı (*in-situ*) elektrokolorimetrik ölçümlerle desteklenmesi sonucu elektrokromik uygulamalar için çok önemli bir gösterge olan kromatisite (renk) diyagramları da elde edilmiştir (Şekil 3.68). Elektroliz öncesinde 477 nm'de gözlenen band, ortamda bulunan radikal karakterli [Pc(-1)Gd(III)Pc(-2)] türlerinin varlığını doğrulamaktadır [13, 15, 137]. Tüm kompleksler elektroliz işlemi öncesinde benzer spektral davranışla radikal özelliği gösterirler. Şekil 3.68 A'da

görüldüğü gibi potansiyostat bağlanıp, hücre 0.00 V başlangıç potansiyeli değerine maruz kaldığı anda (onset potential) **4c** kompleksinin spektral davranışları hızlıca değişir. Q bandının 670 nm'den azalması sırasında 625 nm absorpsiyon bandının şiddeti artar. Bu spektral değişimlere 363, 549 ve 793 nm civarlarında net izobestik noktalar eşlik etmiştir (**Şekil 3.68 A**). Burada 477 nm'deki radikal bandının kaybolması $[Pc(-1)Gd(III)Pc(-2)]/[Pc(-2)Lu(III)Pc(-2)]^-$ prosesine karşılık gelmektedir. **Şekil 3.68 B** **4c**'nin -1.10 V'da gerçekleşen elektrolizi sırasında kaydedilen spektral değişimleri göstermektedir. 625 nm ve 670 nm'deki Q bandlarının şiddetinin azalması sırasında iki yeni absorpsiyon bandı 583 ve 768 nm'de gözlenmiştir. 583 nm'de gözlenen yeni band ve 347 nm'deki B1 bandının şiddetinin azalması, voltametrik ölçümlerle ifade edilen dianyonik türün oluştuğu R2 etiketli $[Pc(-2)Gd(III)Pc(-2)]/[Pc(-3)Gd(III)Pc(-2)]^{2-}$ prosesine karşılık gelmektedir. Ayrıca bu spektral değişimler, ligand merkezli indirgenme reaksiyonunun davranışlarıdır. **4c**'nin -1.30 V'da gerçekleşen üçüncü indirgenme prosesi için kaydedilen spektral değişimler **Şekil 3.68 C**'de gösterilmektedir. Uygulanan -1.30 V sabit potansiyel ile Q bandındaki kayma olmaksızın azalma ve 500-550 nm bölgesinde yeni bir band oluşumu Pc merkezli indirgenme olayını göstermektedir. **4c**'nin 1.00 V'da gerçekleşen ilk yükseltgenme prosesi için kaydedilen spektral değişimler **Şekil 3.68 D**'de gösterilmektedir. 625 nm ve 670 nm'deki Q absorpsiyon bandlarının şiddeti azalır ve tamamen kaybolur bu sırada 714 nm'de yeni band gözlenmiştir (**Şekil 3.68 D**). 371, 553 ve 692 nm civarlarında net izobestik noktaların elde edildiği bu spektral değişimler, monokatyonik türün oluştuğu O1 etiketli $[Pc(-1)Gd(III)Pc(-2)]/[Pc(-1)Gd(III)Pc(-1)]^+$ prosesine karşılık gelmektedir.

3.5.2. Langmuir–Blodgett yöntemi ile ITO üzerine kaplanan okta süstitüe 2,2,3,3-tetrafluoropropoksi dinükleer lantanit(III) ftalosiyanın komplekslerinin (4a-4e) elektrokromik özelliklerinin incelenmesi

Tez çalışmasının bu aşamasında; katı ITO elektrot yüzeyine, su-CdCl₂ çözelti ortamında yüzen dinükleer lantanit ftalosiyanın komplekslerinin transfer edilmesi işlemi, Langmuir-Blodgett (LB) ince filmleri ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan ITO yüzeylerinin Pc kompleksleri ile modifiye edilmesi sırasında, yüzey basınç–moleküler alan izoterm grafikleri kaydedildi. Bu izotermelerden LB katmanların substrat yüzeyine düzgün istifini sağlayacak olan ideal basınç değeri aralığı olarak 20-30 μNm^{-1}

belirlenerek tüm tek tabakalar ITO substrat yüzeyine $25 \mu\text{Nm}^{-1}$ basınç değeri seçilerek transfer edildi. Komplekslerin ITO substrat yüzeyine kaplanması sırasında, seçilen ideal π_c basınç değerlerinde en az 20 kat LB tek tabaka filmleri elde edilmiştir. İzotermiden ayrıca, katı faz bölgesi belirlenen kompleks için bulunan π_c değerinin sıfır basınç değerine ekstrapolasyonu sonucu molekül başına kaplanan kuramsal alan değeri $\text{\AA}^2$, LuPc₂, DyPc₂ ve SmPc₂ kompleksleri için yaklaşık olarak 650 elde edildi.



Şekil 3.69 ITO/DyPc₂ (**4d**) LB film H₂O/LiClO₄ ortamında elde edilen CV ve SWV'si.

ITO/LnPc₂ (**4a-4e**) LB ince filmlerin voltametik, spektroeletrokimyasal, elektrokromik ölçümleri gerçekleştirilmiş ve elektrokromik malzeme olarak uygulanabilirliği değerlendirilmiştir. Tüm komplekslerin taşıyıcı elektrolit içeren LiClO₄ sulu çözelti ortamında kaydedilen voltametik davranışların oldukça benzer olduğu görülmüştür. Bu voltametik ölçümler sonucu, H₂O/LiClO₄ sisteminin çalışma aralığında (1.20 V ile -1.30 V) üç redoks prosesi tespit edilmiştir.

ITO/DyPc₂ (**4d**) LB modifiye elektrotların H₂O/LiClO₄ ortamında kaydedilen voltametik davranışları **Şekil 3.69**'de gösterilmiştir. ITO/DyPc₂ (**4d**) LB ince film'in CV ve SWV ölçümü ile üç adet bir-elektronlu (I_a/I_k 0.54 V, II_a/II_k 0.15 V ve III_a/III_k -1.10 V) redoks çifti elde edilmiştir. ITO/DyPc₂ (**4d**) LB film'in pozitif yönde gerçekleşen CV ölçümünde I_a/I_k ile II_a/II_k prosesleri sırasında kolaylıkla çıplak gözle bile gözlenen renk geçişleri göstermiştir. Orijinali yeşil olan ITO/DyPc₂ (**4d**) LB ince filmi önce turuncuya ve daha sonraki yükseltgenme olayıyla da kırmızıya dönmüştür. Bu voltametik davranış ile gözlenen renklenme olayı, çözelti ortamında karşılaşılan özelliklere ilaveten ince LB filmlerin elektrokromik karakterini gösterir. Bu sebeple ITO/DyPc₂ (**4d**) ve ITO/LuPc₂ (**4e**) LB filmlerin yükseltgenme ve indirgenme süreci

sırasındaki eş zamanlı SCA analizleri gerçekleştirilmiştir. ITO/DyPc₂ (**4d**) ve ITO/LuPc₂ (**4e**) LB filmlerin renklenme zamanları, optik kontrast değerleri, akım ve % yüzde geçirgenlik (%T) stabilite kaybı gibi elektrokromik parametreleri belirlenmiştir (Tablo 3.12).

Tablo 3.12 Kronokulometri (CC) destekli eş zamanlı spektrokronoamperometrik (SCA) ölçüm ile ITO/LnPc₂ LB filmler için elde edilen elektrokromik parametreler.

Kompleks	Euyg.	Renklenme Zamanı (s) ^b	Renk Değişimi	Renk Koordinatları	Akım Kaybı ^c	Yüzde geçirgenlik kaybı ^d	Optik kontrast ^e
ITO/DyPc ₂ 4d LB ^f	0.00 V	4.3 (6.4) ^a	Yeşil	x= 0.3336;	%3.6	0.5 (0.5) ^a	%5 (5.3) ^a
		4.5 (6.5)		y= 0.3584			
	0.40 V	4.7 (4.3)	Turuncu	x= 0.3739;	%6	0.3(0.2)	
		5.0 (4.4)		y= 0.3508			
	0.40 V	4.4 (5.1) ^a	Turuncu	x= 0.3739;	%3.5	0.2(0.3)	%8.2 (8.9)
		4.5 (5.2)		y=0.3508			
	0.80 V	2.1 (3.6)	Kırmızı	x= 0.4039;	%2	0.1(0.1)	
		3.2 (3.6)		y= 0.3408			
ITO/LuPc ₂ 4e LB ^f	0.00 V	2.8 (3.4) ^a	Yeşil	x= 0.3369;	%11	0.6(0.7)	%2.3 (3.3)
		3.0 (3.6)		y= 0.3681			
	0.30 V	3.9 (4.2)	Sarı	x= 0.3653;	%38	0.8(1.2)	
		3.8 (4.4)		y= 0.3568			
	0.00 V	2.4 (3.5) ^a	Sarı	x= 0.3753;	%7.8	2(2.3)	% 4 (2.1)
		2.4 (3.6)		y= 0.3568			
	0.80 V	5.1 (3.6)	Turuncu	x= 0.3753;	%15	1.2(1.7)	
		5.3 (3.7)		y= 0.3468			

^aDaha kısa dalga boyu için bulunan elektrokromik parametre

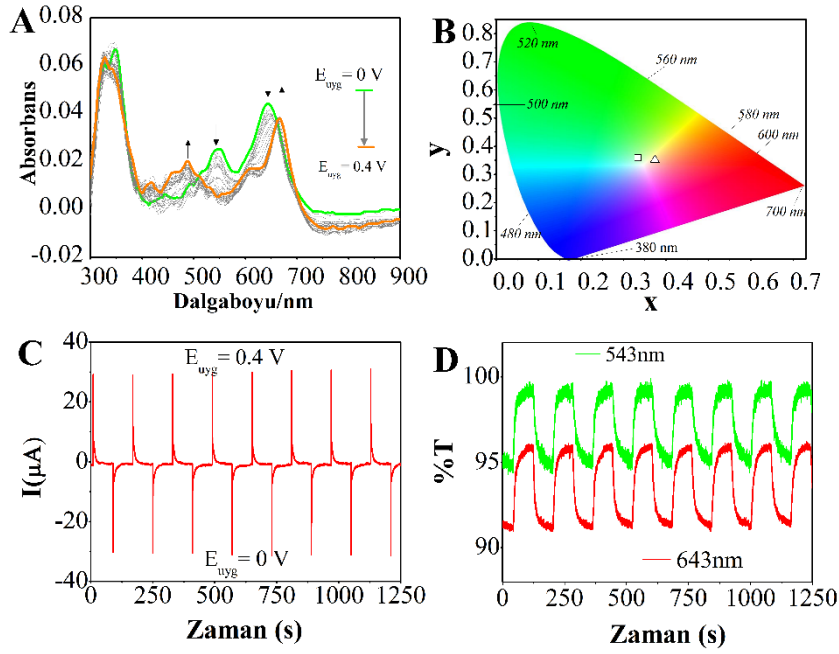
^bSCA destekli ölçüm sonucu, iki farklı rengin oluşumu arasında geçen süre.

^cCC destekli ölçüm sonucu, ilk ve son döngüler sırasında elde edilen akım maksimumları farkıdır.

^dSCA destekli ölçüm sonucu, uygulanan potansiyel geçişi sırasında ulaşılan mak. ya da min. yüzde geçirgenlik.

^eSCA destekli ölçüm sonucu, ilk döngü için belirlenen dalga boyunda renk değiştiren iki redoks durumu (anodik ve katodik) arasındaki geçirgenlik farkıdır.

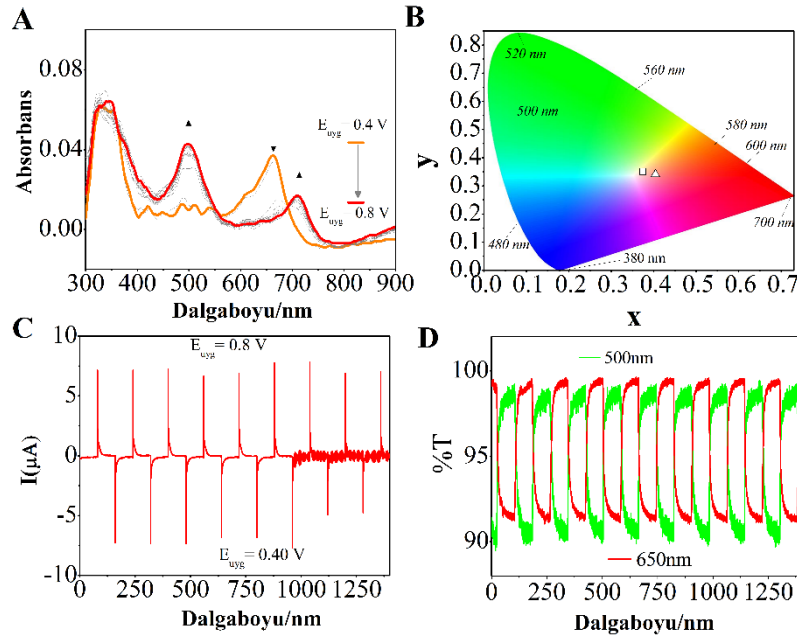
^fLB ile elde edilen ince film.



Şekil 3.70 ITO/DyPc₂ (**4d**) LB ince film'in 0.1 M H₂O/LiClO₄ ortamındaki SCA analizi (A) eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri (B) oluşan renklerin kromotisitite diyagramında gösterimi ((□) 0.00 V ve (★) 0.40 V) (C) CC ölçümleri (D) 543 ve 643 nm için yüzde geçirgenlik-zaman grafiği.

ITO/DyPc₂ (**4d**) LB ince filmine uygulanan elektriksel potansiyel sonucu meydana gelen olayların optik takibi için değişen maksimum dalga boyları (543 ve 643 nm) DSCA yöntemi ile tespit edilmiş ve kaydedilen UV-Vis spektral değişimler **Şekil 3.70 A**'da gösterilmiştir. DSCA'nın ilk potansiyel basamağı olarak herhangi bir dalga boyunun değişmediği nötral bir potansiyel değerinde (başlangıç potansiyeli) ITO/LuPc₂ (**4e**), 643 nm'de Q bandı ve 550 nm'de bir band vermektedir. DSCA'nın ikinci potansiyel basamağı; DKE'ye göre yükseltgenme olayının olabileceği sabit potansiyel altında (0.40 V) 550 nm'de band hızlıca şiddeti azalması ile Q bandının da hafif kayarak şiddeti azalmakta (668 nm) ve 485 nm'de yeni bir bandın oluşumu söz konusu olmaktadır. ITO/DyPc₂ (**4d**) LB ince filmine üzerinde çıplak gözle görülür olan renk değişimi, bu komplekslerin çözelti ortamına ilaveten katı film üzerinde de sahip oldukları elektrokromik özellikleri işaret eder (**Şekil 3.70 B**). DSCA ölçümler sonucu değişen λ_{max} değerlerinde 10 döngü boyunca 50 saniye aralıklarla uygulanan 0.00 V ve 0.40 V sonucu geçen kronokulometrik (CC) akımlar **Şekil 3.70 C**'de gösterilmiştir. Bu CC destekli eş zamanlı SCA ölçüm sonucu, 543 ve 643 nm dalga boyundaki yüzde geçirgenlik değişimi **Şekil 3.70 D**'de verilmiştir. ITO/DyPc₂ (**4d**) LB ince filmine ait

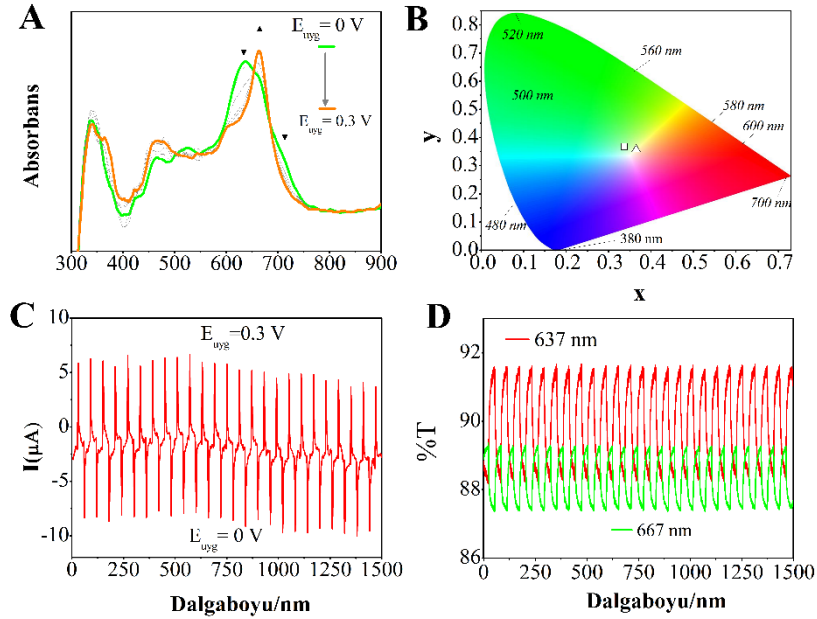
renklenme zamanları, optik kontrast değerleri, akım ve yüzde geçirgenlik stabilite kaybı değerleri belirlenmiş ve elde edilen elektrokromik parametreler **Tablo 3.12**'de verilmiştir. ITO/DyPc₂ (**4d**) LB ince filmi, yükseltgenme prosesi için optik kontrast %5-5.3 elde edilmiş, sırasıyla katodik ve anodik prosesler için 4.7 saniye ve 4.3 saniye renklenme zamanları bulunmuştur.



Şekil 3.71 ITO/DyPc₂ (**4d**) LB ince film'in 0.1 M H₂O/LiClO₄ ortamındaki SCA analizi (A) eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri (B) oluşan renklerin kromotisitite diyagramında gösterimi ((□) 0.00 V ve (Δ) 0.80 V) (C) CC ölçümleri (D) 500 ve 650 nm için yüzde geçirgenlik-zaman grafiği.

ITO elektrot üzerinde uygulanan sabit potansiyelin 0.8 V olması durumunda değişen spektroeletrokimyasal reversibil davranışlar, **Şekil 3.71**'de gösterilmiştir. Renklenme bu prosesle devam etmekte turuncu kırmızı renk geçişleri olmaktadır (**Şekil 3.71 B**). Monokasyonik türün Q bandının 668 nm'den 715 nm'ye kayması sırasında yeni keskin bir band 500 nm'de gözlenir (**Şekil 3.71 A**). DSCA ölçümler sonucu değişen λ_{max} değerlerinde 10 döngü boyunca 50 saniye aralıklarla uygulanan 0.40 V ve 0.80 V sonucu geçen kronokulometrik (CC) akımlar **Şekil 3.71 C**'de gösterilmiştir. Bu CC destekli eş zamanlı SCA ölçüm sonucu, 500 ve 650 nm dalga boyundaki yüzde geçirgenlik değişimi **Şekil 3.71 D**'de verilmiştir. ITO/DyPc₂ (**4d**) LB ince filmine ait renklenme zamanları, optik kontrast değerleri, akım ve yüzde geçirgenlik stabilite kaybı

değerleri belirlenmiş ve elde edilen elektrokromik parametreler **Tablo 3.12**'de verilmiştir. ITO/DyPc₂ (**4d**) LB ince filmi, bu yükseltgenme prosesi için kayde değer optik stabilite ve optik kontrast değerleri elde edilmiştir. Bu sonuçlar; **4d** modifiye (LB) filmin farklı okside türlerinin göstermiş olduğu, yeşilden turuncuya (I_a/I_k prosesi) ve turuncudan kırmızıya reversibil renk geçişleri ile anodik bölgede çalışan elektrokromik malzemeler için uygun bir aday olduğunu gösterir.



Şekil 3.72 ITO/LuPc₂ (**4e**) LB ince film'in 0.1 M H₂O/LiClO₄ ortamındaki SCA analizi (A) eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri (B) oluşan renklerin kromotisit diyagramında gösterimi ((□) 0.00 V ve (Δ) 0.30 V) (C) CC ölçümleri (D) 637 ve 667 nm için yüzde geçirgenlik-zaman grafiği.

Pc halkalarına bağlanan metallerin elektrokromik özelliklerine olan etkisinin anlaşılması için ITO/SmPc₂ (**4a**) LB ve ITO/LuPc₂ (**4e**) LB ince filmlerin SCA analizleri, H₂O/LiClO₄ çözelti ortamında gerçekleştirilmiştir. Bu kompleksler için bulunan tüm elektrokromik parametreler karşılaştırıldığı zaman ITO/DyPc₂ (**4d**) LB ince filmlerin en iyi sonucu verdiği anlaşılmıştır. Bu durumun daha net anlaşılması için ITO/LuPc₂ (**4e**) LB ince filmine hem I_a/I_k prosesi hem de için II_a/II_k prosesi için SCA analizleri gerçekleştirilmiş ve kaydedilen değişimler **Şekil 3.72** 'de gösterilmiştir. Sabit potansiyelin değişmesi ile I_a/I_k prosesi için Q bandı 668 nm'den 667 nm'ye kaymıştır. Ayrıca eş zamanlı renk ölçümleriyle yeşilden sarıya renk geçişi diyagramda

gösterilmiştir bu da kompleksin elektrokromik özelliğini açıkça göstermektedir (**Şekil 3.72 B**). DSCA ölçümler sonucu değişen $\lambda_{\max}$ değerlerinde 10 döngü boyunca 50 saniye aralıklarla uygulanan 0.00 V ve 0.30 V sonucu geçen kronokulometrik (CC) akımlar **Şekil 3.72 C**'de gösterilmiştir. Bu CC destekli eş zamanlı SCA ölçüm sonucu, 637 ve 667 nm dalga boyundaki yüzde geçirgenlik değişimi **Şekil 3.72 D**'de verilmiştir. Benzer elektrokromik davranışlar II_a/II_k prosesi için gözlenmiş ve ilk prosese göre daha yavaş renklenme süresi elde edilmiştir. ITO/LuPc₂ (**4e**) LB ince filmine ait renklenme zamanları, optik kontrast değerleri, akım ve yüzde geçirgenlik stabilite kaybı değerleri belirlenmiş ve elde edilen elektrokromik parametreler **Tablo 3.12**'de verilmiştir. Bu sonuçlar; **4e** modifiye (LB) filmin farklı redoks türlerinin göstermiş olduğu, yeşilden sarıya (I_a/I_k prosesi) ve sarıdan turuncudaya reversibil renk geçişleri ile anodik bölgede performans gösteren elektrokromik malzemeler için kullanılabilir olduğunu gösterir.

4. SONUÇLAR

Ftalosiyeninler hakkında literatürde yer alan çalışmalar, bu bileşiklerin modifikasyona çok uygun olduğunu, çok farklı yollarla modifiye edilebileceklerini ve bu sayede değişik teknolojik uygulamalarda kullanılabileceklerini ifade etmektedir. Bu tez çalışmasında farklı pozisyondan süstitüsyona uğrayan mononükleer ve dinükleer tipi Pc bileşiklerinin indirgenme ve yükseltgenme davranışları öncelikle çözelti ortamında incelenmiş ve daha sonra da elde edilen sonuçların ışığında bazılarının oksijen indirgenmesindeki elektrokatalitik aktiviteleri ve bazılarının da elektrokromik özellikleri ayrıntılı bir şekilde çalışılmıştır. Söz konusu çalışmalardan elde edilen elektrokimyasal verilerin değerlendirilmesi sonucunda ortaya çıkan sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

• **2,3-dihidro-1h-inden-5-iloksi Mononükleer Alfa (1a-1f) Süstitüe Bileşikleri ile Yapılan Çalışmaların Sonuçlarının Değerlendirilmesi**

- ✓ 2,3-dihidro-1H-inden-5-iloksi mononükleer alfa süstitüe ftalosiyenin komplekslerinin uygun çözücü ortamlarındaki elektrokimyasal, eş zamanlı spektroeletrokimyasal ve elektrokatalitik oksijen indirgenmesi performansları; dönüşümlü voltametri (CV), kare dalga voltametrisi (SWV), kronoamperometri (CA) ile beraber uygulanan spektral değişimlerin gözlemlendiği eş zamanlı UV-Vis spektroeletrokimyasal ve elektrokolorimetri gibi tekniklerin kullanılmasıyla belirlendi. Bu teknikler kullanılarak, Pc komplekslerinin elektron transfer, elektrokromik ve elektrokatalitik oksijen indirgenme davranışları ayrıntılı bir biçimde aydınlatılmıştır. Bu bileşiklerin elektrokimyasal karakterizasyonuna ait sonuçlar **Tablo 3.1**'de verilmiş ve genellikle tersinir bir-elektronlu metal ve/veya Pc ligand kaynaklı redoks pikleri oluşturdıkları gözlenmiştir.
- ✓ Bu bileşiklerin sahip oldukları metal merkezleri, bu elektrokimyasal parametreleri değiştirmektedir. Bu sebeple, metalsiz ve metal ftalosiyeninlerin genel redoks davranışlarındaki benzerlikler incelendiğinde; SnPc (**1b**) ve ZnPc (**1c**) bileşiklerinin, metalsiz ftalosiyenin (**1a**) davranışlarına benzediği ve CoPc (**1d**), Fe(Cl)Pc (**1e**) ve Mn(Cl)Pc (**1f**) komplekslerinin ise kendi aralarında benzer redoks özellikleri gösterdikleri anlaşılmıştır. Bu sonuçlar SnPc (**1b**), ZnPc (**1c**) ve metalsiz Pc (**1a**) bileşiklerinin redoks aktif olmayan metal merkezi gibi

davrandıkları sonucuna varılmıştır. Redoks aktif olmayan metal merkezli kompleksler için bulunan $\Delta E_{1/2}$ değeri HOMO-LUMO enerji düzeyleri arasındaki farkı gösterir. **1a**, **1b** ve **1c** bileşikleri için 1.10 V'dan 1.62 V'a değişim gösteren bu $\Delta E_{1/2}$ değerleri ile birinci ve ikinci halka indirgenmeleri arasındaki potansiyel farkı yaklaşık 0.17-0.40 V olarak bulunmuştur. Bu pik ayırım değerleri diğer rapor edilen ftalosiyanın bileşiklerinin redoks olayları için bildirilmiş değerler ile uyum içerisinde olduğu anlaşılmıştır [4, 6, 40, 41].

- ✓ CoPc (**1d**), Fe(Cl)Pc (**1e**) ve Mn(Cl)Pc (**1f**) komplekslerinin redoks davranışları **1d**, **1e** ve **1f** redoks aktif olmayan komplekslerinden oldukça farklıdır. **1d**, **1e** ve **1f** kompleksleri, sahip oldukları metal merkezleri sebebiyle hem ligand hem de metal merkezli elektron transfer prosesleri gösterirler ve elektro-aktif MPc komplekslerini oluştururlar. Bu nedenle, bu türden komplekslerin elektrokimyasal teknolojiler alanındaki kullanımlarına karar vermek için, karakteristik redoks özelliklerinin ayrıntılı olarak tanımlanması önemlidir.
- ✓ Bununla birlikte, metal ftalosiyaninlere ait redoks olayları metalsiz ftalosiyaninlerine göre daha negatif potansiyellerde gerçekleşmiştir. Ayrıca, voltametrik sinyallerin şekil ve akım yükseklikleri arasındaki farklılıklar ve bileşiklerinin yarı pik potansiyeli ($E_{1/2}$) ve pik ayırım değerleri ($\Delta E_{1/2}$), merkezde bulunan atomların farklı polarizasyon etkilerine bağlı olarak değişmektedir. Genel olarak metal merkezin polarizasyon gücü arttıkça, bileşiğin indirgenmesi kolaylaşırken yükseltgenmesinin de zorlaştığı anlaşılmıştır.
- ✓ Öte yandan, 2,3-dihidro-1H-inden-5-iloksi sübstitüsyonun elektron salıcı doğası gereği oksidasyon ve redüksiyon redoks çiftlerinin sübstitüe grup içermeyen ftalosiyanın bileşiklerine göre kıyaslanması yapıldığı zaman negatif yönde kayma göstermiştir [6, 91-94]. Elektron salıcı gruplar içeren, sübstitüsyon sonucu oksidasyon daha kolaylaşırken redüksiyon olayı da zorlaşmaktadır. Elektron salıcı gruplar içeren grupların çekirdeğe olan yakınlığı, bu negatif yönde kaymanın değerini değiştirmektedir. **Tablo 3.4'**de alfa (**1a-1f**) ve beta (**1g-1l**) sübstitüe bileşiklerinin elektrokimyasal redokslarının karşılaştırılması sonucunda, alfa pozisyonundan sübstitüsyonun çekirdek üzerinde elektron yoğunluğunu hissedilir bir biçimde artırdığı ve beta pozisyonunda sübstitüsyona göre redoks potansiyelleri üzerinde daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Ayrıca, DCM ve DMSO çözücü ortamlarında yapılan elektrokimyasal ölçümlerin karşılaştırılması sonucunda da benzer sistematik potansiyel kaymalar gözlenmiştir (**Tablo 3.1**). DMSO çözücü sistemi ile yapılan ölçümlerde, çözücünün donör özelliği sebebiyle kalay ve çinko metalli komplekslerin redoks çiftlerinin DCM'ye göre negatif yönde daha fazla kaydıkları görülmüştür [4, 6, 40, 41].

- ✓ Ancak kompleks Fe(Cl)Pc **1e**'nin DMSO/TBAP ortamında, metal ve ligand merkezli redoks çiftleri için DCM/TBAP çözücü ortamındaki voltametrik davranışlarına göre öngörülen sistematik negatif yönde kayma elde edilememiştir. Bu durumun sebebi DMSO gibi polar çözücülerde Mn ve Fe komplekslerinin 5 koordinasyon sayısında daha kararlı bulunmalarıdır.
- ✓ SnPc (**1b**) ve ZnPc (**1c**) geniş ve yarılmış voltamogramları, komplekslerdeki agregasyon-disagregasyon dengesini işaret eder. Sırasıyla **şekil 3.2 A** ve **şekil 3.3 A**'da değişen tarama hızları sonucu alınan CV'ler ile bulunan ΔE_p değerleri (80-100 mV), **1b** ve **1c** bileşikleri için reversibil elektron transfer mekanizmasını doğrular. Ayrıca tarama hızının karekökü ile doğrusal olarak değişen hem katodik hem de anodik yöndeki pik akımları, bu elektron transfer olayının difüzyon kontrolü gerçekleştiğini gösterir. Ancak hem **1b** hem de **1c** bileşikleri için R2 etiketli ikinci redoks olayını gösteren pikteki yarımla, kuvvetli bir olaslıkla agregasyon durumunu gösterir. Bununla birlikte bütün proseslerin elektrokimyasal ve kimyasal reversibilliği elde edilen SWV ölçümlerinin ileri ve geri yöndeki taramalarının üst üste gelmesi ile doğrulanmıştır (**Şekil 3.2 B** ve **Şekil 3.3 B**).
- ✓ Ftalosiyanın komplekslerine ait ligand ve/veya metal kaynaklı redoks proseslerinin ve sözkonusu prosesler üzerine etki eden değişik faktörlerin tam olarak anlaşılabilmesi için, elektrokimyasal ölçümlerin eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümlerle desteklenmesi çok önemli ve gereklidir. Voltametrik ölçümlerle redoks olaylarının doğasını net olarak anlamak mümkün olmadığı halde, metal bazlı redoks prosesleri sırasında ligand bazlı proseslere göre çok daha farklı spektral değişimler gözlenmekte ve spektroeletrokimyasal ölçüm sonuçlarındaki net farklılıklar redoks prosesinin metalden mi yoksa ligandtan mı kaynaklandığının kolayca belirlenebilmesini sağlamaktadır. Bu

sebeple, komplekslerin (**1a-f**) uygun sabit potansiyellerde elektrolizi gerçekleştirilmiş, eş zamanlı (*in-situ*) spektroelektrokimyasal ölçümler kaydedilerek redoks davranışları üzerinde çözücülerin etkisi de çalışılmıştır. Ayrıca bu ölçümler x, y ve z koordinatları belirlenmesine olanak veren kromatisite (renk) diyagramlarını vererek elektrokromik uygulamalar için çok önemli bir gösterge olan spektroelektrokimya ölçümlerine eş zamanlı (*in-situ*) elektrokolorimetrik ölçümlerde entegre edilmiştir. Elektrokimyasal redoks sonucunu oluşturan yeni türlerin spektral davranışlarının yanında bu eş zamanlı olaylar sırasındaki renk değişimleri de belirlenmiştir. Ayrıca bileşiklerin oksijen indirgenmesi üzerindeki elektrokatalitik performans ölçümleri, hidrodinamik dönen disk elektrot (DDE) ve bipotansiyostatik dönen halka-disk elektrot (DHDE) ölçümleri ile yapıldı.

- ✓ Bununla beraber, **1a-1f** kompleksleri için elektrokatalitik oksijen indirgenme davranışları literatür değerlerle karşılaştırıldığında (**Şekil 3.16** ve **Tablo 3.2**), Fe(Cl)Pc (**1e**) ve CoPc (**1d**) sahip oldukları redoks aktif metal merkezi ile hem başlama potansiyelleri hem de limit akım yoğunluklarına göre daha iyi katalitik verimlilik göstermektedirler. Özellikle Fe(Cl)Pc temelli katalizör için ölçülen parametreler herhangi bir mononükleer MPc kompleksi için dikkate değer bir katalitik aktiviteyi işaret etmektedir [84]. Fe(Cl)Pc **1e** esaslı katalizörün sahip olduğu yüksek 4.63 mA cm^{-2} limit difüzyon akım yoğunluğu ve pozitif potansiyelde başlayan katalitik aktivitesi (E_0 değeri 0.32 V) göz önüne alındığında yüksek OİR performansı göstermektedir.

• **2,3-dihidro-1h-inden-5-iloksi Mononükleer Beta (1g-1l) Sübstitüe Bileşikleri ile Yapılan Çalışmaların Sonuçlarının Değerlendirilmesi**

- ✓ Voltametrik ve eş zamanlı spektroelektrokimyasal ölçümler sonucu; metalsiz ve kalay Pc bileşikleri sadece halka temelli redoks prosesleri gösterir. Kobalt, demir ve mangan metal merkezleri içeren kompleksler, ftalosiyanın halkasının göstermiş olduğu redoks proseslerine ilaveten göstermiş oldukları reversibil metal esaslı indirgenme ve yükseltgenme çiftleri ile bu komplekslerin elektrokimyasal zenginliğini artırmış olduğu gözlenmiştir.
- ✓ Ayrıca ortamda bulunan O_2 varlığının, özellikle demir ve mangan PC'lerin redoks davranışlarını etkilediği fark edilmiştir. Bu nedenle O_2 ve bu kompleksler

- arasındaki etkileşime bağlı olarak değiştiği bilinen elektrokatalitik oksijen indirgenmesinin daha net anlaşılması için O₂ içeren ve içermeyen sistemlerde voltametrik ve eş zamanlı spektroelektrokimyasal ölçümler gerçekleştirildi.
- ✓ Ayrıca bileşiklerin oksijen indirgenmesi üzerindeki elektrokatalitik performans ölçümleri, hidrodinamik dönen disk elektrot (DDE) ve bipotansiyostatik dönen halka-disk elektrot (DHDE) ölçümleri ile yapılmıştır. Yakıt pili çalışma şartlarına benzer ortamlarda gerçekleştirilen hidrodinamik voltametrik ölçümler sonucunda, Fe(Cl)Pc (**1k**) kompleksinin özellikle ortamda bulunan metanolden etkilenmemesi sebebiyle katot aktif malzeme olarak Pt bazlı hazırlanan elektrotlara iyi bir alternatif olabileceği anlaşılmıştır.
 - ✓ **Tablo 3.5**'de β ve α süstitüe **1a-1l** MPc komplekslerinin bu teze konu olan bir diğer grup β ve α süstitüe **2a-2h** MPc kompleksleri ile OİR performansları, literatür değerlendirmesi ile beraber karşılaştırılmıştır. Bu Pc temelli katalizörler arasında CoPc **1i**, Fe(Cl)Pc **1k** ve Mn(Cl)Pc **1l** temelli katalizörler için ölçülen parametreler dikkate değer bir katalitik aktiviteyi işaret etmektedir [84]. Söz konusu komplekslerin yüksek katalitik aktiflikleri Fe, Mn ve Co gibi bir redoks aktif metal merkezi içeren MPc'lerin dioksijen molekülü ile yüksek oranda etkileşimine atfedilebilir.
 - ✓ DHDE teknikleri ile elde edilen tüm sonuçların bir arada karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi sonucunda; en iyi katalitik aktiflik, Fe(Cl)Pc **1k** modifiye katalizör için elde edilmiştir. **1k** esaslı katalizörün sahip olduğu yüksek 5.28 mA cm⁻² limit difüzyon akım yoğunluğu ve oldukça pozitif potansiyelde başlayan katalitik aktivitesi (E_o değeri 0.24 V) göz önüne alındığında hem diğer β ve tüm α süstitüe komplekslerine göre OİR performansının çok daha iyi olduğunu göstermektedir (**Şekil 3.38, Tablo 3.5**).
 - ✓ Teze konu olan **1g-1l** bileşiklerinin göstermiş oldukları sıra dışı oksijen etkileşimi, bunların çözelti ortamı yanında katı ITO ince film elektrotlar üzerinde de redoks proseslerinin incelenebileceğini akla getirmiştir. Bu bileşikler oldukça kontrollü bir şekilde ITO film üzerine LB film metodu ile modifiye edilmişlerdir.
 - ✓ Tüm **1g-1l** MPc modifiye LB filmlerin H₂O/LiClO₄ elektrolit ortamında ayrıntılı voltametrik destekli SCA analizleri sonucu; oldukça hızlı renklenme süresi ve

ortalama değerde optiksel kararlılığa sahip oldukları anlaşılmıştır (**Tablo 3.6**). Tüm bu elektrokromik performans testleri sonucu, özellikle mangan metali ile modifiye LB filmlerin sahip oldukları çoklu (multi) renk geçişleri ile en umut verici elektrokromik malzemeler adayı olduklarını göstermiştir.

• **Alfa ve Beta 7-oxy-3-bifenil Kumarin Sübstitüe (2a-2h) Bileşikleri ile Yapılan Çalışmaların Sonuçlarının Değerlendirilmesi**

- ✓ Voltametrik ve eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümler sonucu; metalsiz, çinko ve indiyum Pc bileşikleri sadece halka temelli redoks prosesleri gösterir. Kobalt metal merkezi içeren kompleksler DMSO/TBAP çözücü sisteminde, ftalosiyanın halkasının göstermiş olduğu redoks proselerine ilaveten reversibil metal esaslı indirgenme ve yükseltgenme çiftleri ile bu komplekslerin elektrokimyasal zenginliğini arttırmış oldukları anlaşılmıştır.
- ✓ Periferol olmayan pozisyonndan sübstitüe **2b** CoPc ile periferol pozisyonndan sübstitüe **2f** bileşiğinin, temel redoks davranışlarının aydınlatılması amacıyla gerçekleştirilen voltametrik ölçümler sonucunda DMSO/TBAP sisteminde elde edilen CV ve SWV'leri **Şekil 3.54 A**'da gösterilmektedir. **2b** için redoks dalgaları sayısı ve oluşın türler arasındaki elektron transferleri bakımından, beta sübstitüe **2f** kompleksinin göstermiş olduğu elektrokimyasal davranışa benzer karakterde olduğu görölmüştür. **2b** kompleksleri daha keskin ve elektrokimyasal reversibil redoks çiftleri sergilerler. İleri ve geri yönde gerçekleştirilen SWV taramalarındaki pik simetrisi de reversibilliği desteklemektedir. Bu durum agregasyon olayının redoks proseslerine eşlik etmediğini gösterir.
- ✓ Periferol pozisyonndan sübstitüsyona sahip **2f** kompleksinde ilk indirgenme çifti için kaydedilen yarılma, **2b** için gözlenmemiştir. Bu durum periferol olmayan pozisyonundan sübstitüsyonun, moleküllerin agregasyonunu düşürmesi ile açıklanır. Periferol olmayan pozisyonundan sübstitüsyonun doğası gereği, sübstitüe gruplar sterik engel oluştur ve komplekslerin agregasyon davranışı azalır [6, 7, 25, 130]. Ayrıca, voltametrik sinyallerin arasındaki farklılıklar ve bileşiklerinin yarı pik potansiyel değeri ($E_{1/2}$); sübstitüe grupların periferol ya da periferol olmayan pozisyonndan bağılı olmalarına göre değişmektedir. Sübstitüsyon sonucu Pc halkasındaki elektron yoğunluğu değişmekte bu da bileşiğin indirgenmesi veya yükseltgenmesini etkilemektedir [6]. Bu beklenen

sübstitüsyon etkisi sonucu, pik potansiyellerindeki sistematik kayma CoPc komplekslerinde gözlenmiştir.

- ✓ Ayrıca bileşiklerin oksijen indirgenmesi üzerindeki elektrokatalitik performans ölçümleri, hidrodinamik dönen disk elektrot (DDE) ve bipotansiyostatik dönen halka-disk elektrot (DHDE) ölçümleri ile yapılmıştır. DHDE teknikleri ile elde edilen tüm sonuçların bir arada değerlendirilmesi sonucunda; en iyi katalitik aktiflik, CoPc modifiye katalizörler için elde edilmiştir. Özellikle **2b** kompleksi hem başlama potansiyelleri hem de limit akım yoğunluklarına göre diğer katalizörlere göre, çok daha iyi OİR performansına sahip olduğunu göstermektedir. **2b**'nin göstermiş olduğu bu sıradışı katalitik performans, sahip oldukları redoks aktif kobalt metal merkezinin oksijen molekülü ile başarılı koordinasyon yeteneğine atfedilebilir [120].

• **İyot Fonksiyonel Grupları Taşıyan Mononükleer Lutesyum (3a) ve Dinükleer Lutesyum (3b) Ftalosiyanın Kompleksleri ile Yapılan Çalışmaların Sonuçlarının Değerlendirilmesi**

- ✓ Dinükleer tip lutesyum (**3b**) Pc komplekslerinin sahip oldukları; düşük elektriksel potansiyel değerlerinde gerçekleşen çoklu reversibil redoks prosesleri, bu redoks proseslerine ilişkin spektral ve bunlara eşlik eden çoklu net renk değişiklikleri gibi zengin redoks özellikleri sebebiyle ITO elektrotlar H₂O/LiClO₄ çözelti ortamında spreyleme yöntemi ile modifiye edilmiştir. Çözelti ortamına ilaveten katı film üzerinde ITO/LuPc₂ (**3b**) modifiye elektrotların voltametrik, spektroeletrokimyasal, elektrokromik ölçümleri gerçekleştirilmiş ve elektrokromik malzeme olarak uygulanabilirliği değerlendirilmiştir.
- ✓ Bu ITO/LuPc₂ (**3b**) modifiye elektrotların SCA analizleri sonucu temel elektrokromik parametreler elde edilmiştir (**Tablo 3.10**). Bu parametrelerden bazılarının, grubumuz tarafından elektrokromik özellikleri ile beraber yayınlanan tetraflurapropoksi süstitüe lantanit serisi sandviç tip Pc komplekslerine göre daha farklı olduğu görülmüştür. Ancak renklenme süresinin uzun olması bir handikap olduğu düşünülse de bazı elektrokromik uygulamalar için bu durum geçerli değildir. Ayrıca **3b** için literatürde yer alan diğer sandviç

Pc modifiye elektrotlarla yapılmış çalışmalara göre oldukça yüksek optik kontrast değerleri elde edilmiştir.

• **Okta Süstitüe 2,2,3,3-tetrafluoropropoksi Dinükleer Lantanit(III) Ftalosiyanın Kompleksleri (4a-4e) ile Yapılan Çalışmaların Sonuçlarının Değerlendirilmesi**

- ✓ Dinükleer tip lantanit(III) ftalosiyanın (**4a-4e**); [(Sm₂Pc (**4a**), Eu₂Pc (**4b**), Gd₂Pc (**4c**), Dy₂Pc (**4d**) ve Lu₂Pc (**4e**)] komplekslerinin elektrokimyasal davranışları üzerine çözücü etkisinin aydınlatılması için; platin çalışma elektrodu kullanılarak koordinatif özelliği olan polar DMSO ve koordinatif özelliği olmayan DCM içeren çözelti ortamlarında voltametrik, eş zamanlı spektroeletrokimyasal ve eş zamanlı elektrokolorimetrik karakterizasyonları gerçekleştirildi.
- ✓ Lantanit serisi dinükleer tip ftalosiyanın komplekslerinin farklı metal merkezlere sahip olmalarına rağmen yükseltgenme-indirgenme redoks dalgaları bakımından benzer sayıda voltametrik sinyaller elde edilmiştir. İki Pc halkası arasındaki metal merkezi ile sandviç tipini oluşturan **4a-4e** komplekslerinde Pc halkalarından biri -1 oksidasyon basamağı formunda, diğeri ise -2 oksidasyon basamağı formunda bulunur. Dolayısıyla kompleksler çözücü ortamında radikalik yapıda bulunur. Bu radikalik karakterli sandviç tipi Pc'ler, farklı elektronik davranışlar gösterirler bu da voltametrik özelliklerini oldukça değiştirir. Radikalik yapısı gereği lantanit serisi dinükleer tip ftalosiyanın kompleksleri pozitif potansiyelde ilk indirgenmeye uğrar ve ilk indirgenme potansiyeli bu nedenle pozitif bölgede gözlenir (**Tablo 3.11**). Elektrokimyasal ölçümler sırasında potansiyostat tarafından hücreye başlangıç potansiyeli olarak 0.00 V (onset potential) uygulandığı düşünülürse, söz konusu potansiyelde indirgenmesi kaçınılmaz olur. Diğer taraftan ilk yükseltgenme prosesi sırasında, ilk indirgenmede de kullandığı aynı yarı dolu orbitalden elektron verdiği için, ilk indirgenme ve ilk yükseltgenme redoks çiftleri birbirine çok yakın konumlanmaktadır.
- ✓ Komplekslerin indirgenme sıraları şu şekilde olur: SmPc₂ > EuPc₂ > GdPc₂ > DyPc₂ > LuPc₂. SmPc₂ **4a** kompleksinin sahip olduğu daha pozitif yakın yarı dalga potansiyeli değeri ile diğer komplekslere göre daha kolay indirgenmesinin gerçekleştiği anlaşılmıştır.

- ✓ Çözelti ortamına ilaveten **4a-4e** komplekslerinin, katı ITO film üzerinde oldukça kontrollü bir şekilde LB film metodu ile ince filmleri oluşturulmuş ve SCA analizleri sonucu temel elektrokromik parametreler elde edilmiştir (**Tablo 3.12**).
- ✓ ITO/DyPc₂ (**4d**) LB ince filmine ait renklenme zamanları, optik kontrast değerleri, akım ve yüzde geçirgenlik stabilite kaybı değerleri belirlenmiş ve elde edilen elektrokromik parametreler **Tablo 3.12**'de verilmiştir. ITO/DyPc₂ (**4d**) LB ince filmi, yükseltgenme prosesi için kayde değer optik stabilite ve optik kontrast değerleri göstermiştir. Bu sonuçlar; **4d** modifiye (LB) filmin farklı okside türlerinin göstermiş olduğu, yeşilden turuncuya (I_a/I_k prosesi) ve turuncudan kırmızıya (II_a/II_k prosesi) reversibil renk geçişleri ile anodik bölgede çalışan elektrokromik malzemeler için uygun bir aday olduğunu gösterir.
- ✓ Pc halkalarına bağlanan metallerin elektrokromik özelliklerine olan etkisinin anlaşılması için ITO/SmPc₂ (**4a**) LB ve ITO/LuPc₂ (**4e**) LB ince filmlerin SCA analizleri, H₂O/LiClO₄ çözelti ortamında gerçekleştirilmiştir. Bu durumun daha net anlaşılması için ITO/LuPc₂ (**4e**) LB ince filmine I_a/I_k prosesi prosesi için SCA analizleri gerçekleştirilmiş ve kaydedilen değişimler **Şekil 3.72** 'de gösterilmiştir. **4e** modifiye LB filmin farklı redoks türlerinin göstermiş olduğu, yeşilden sarıya ve sarıdan turuncuya reversibil renk geçişleri ile anodik bölgede performans gösteren, elektrokromik malzemeler için bir diğer aday malzeme olarak kullanılabilir olduğunu göstermiştir.
- ✓ Bu kompleksler için bulunan tüm elektrokromik parametreler karşılaştırıldığı zaman ITO/DyPc₂ (**4d**) LB ince filmlerin en iyi sonucu verdiği anlaşılmıştır.

Bu dört grup değişik metal ve süstitüsyona sahip bileşiklerle gerçekleştirilen çalışmaların ışığında mononükleer ve dinükleer tip Pc'ler için aşağıdaki genel sonuçlara ulaşılmıştır:

- Ftalosiyanın komplekslerinde merkezde yer alan metalin, Pc ligandının HOMO-LUMO enerji düzeyleri arasında yer alan d orbitallerine sahip olmaları halinde, söz konusu kompleksler hem metal hem de ligand bazlı elektron transfer proseslerine sahip olmak suretiyle metali redoks aktif olmayan homologlarına göre çok daha kolay bir şekilde indirgenebilmekte ve yükseltgenebilmektedir. Buna bağlı olarak bu tür komplekslerin gözlenebilir redoks proses sayısı da artış gösterebilmekte ve genel olarak daha zengin redoks davranışları ortaya

koymaktadırlar. Dolayısıyla, elektrokataliz ve elektrokromizm gibi teknolojik yönü olan uygulamalarda da daha aktif bir rol üstlenebilmektedirler. Bu tez çalışmasında incelenen kobalt, mangan ve demir kompleksleri, teze konu olan diğer analoglarına göre bu tür bir davranış göstermişlerdir.

- Pc ligandına alfa veya beta pozisyonundan süstitüsyonun redoks prosesleri ve potansiyelleri üzerindeki etkisi, sözkonusu grupların elektron salıcı veya elektron çekici karakterlerine bağlı olarak irdelenmiş ve literatürle karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Alfa pozisyonundan elektron salıcı gruplara sahip olan komplekslerde, merkezde elektron yoğunluğunun artması ile süstitüsyon etkisinin daha hissedilir olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca alfa pozisyonundan bağlı grupların moleküllerin agregasyonunu düşererek çözünürlüğü arttırdığı ve redoks potansiyellerini de sistematik olarak daha negatif yöne kaydardıkları görülmüştür.
- DMSO ve DCM solvent ortamında gerçekleştirilen elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal ölçümlerin değerlendirilmesinden; özellikle redoks aktif metal içeren komplekslere ait elektron transfer proseslerinin çözücü moleküllerinin polarlığından ve dolayısıyla koordinatif özelliklerinden önemli derecede etkilendiği sonucuna varılmıştır. Söz konusu etkinin çözücü moleküllerinin polarlığı ve dolayısıyla donör ve aksiyel koordinatif özellikleriyle ilgili olduğu öngörülebilir. Çünkü; redoks aktif metal içeren komplekslere ait ilk oksidasyon prosesinin, polar ve donör koordinatif özellikleri kuvvetli DMSO ortamında metal bazlı, apolar olması nedeniyle koordinatif özellikleri bulunmayan DCM ortamında ise ligand bazlı olduğu anlaşılmıştır. Bu nedenle, redoks aktif metallerin yarı dolu ve/veya boş d orbitalleri üzerinden donör özellik gösteren moleküllere bağlanabilmeleri durumunda, Pc ligandından daha önce yükseltgenebildikleri anlaşılmaktadır.
- Özellikle beta pozisyonundan süstitüe olmuş ve redoks aktif metale sahip olan kompleksler kolaylıkla agregate türler oluşturabilmekte ve söz konusu türler ile agregate olmayan türler arasında kurulan denge elektron transfer prosesini de

önemli derecede etkileyebilmektedir. Bu tür agregasyon etkileri, her ne kadar redoks proseslerine ait voltametrik piklerdeki yarıma veya yayvanlaşmalar üzerinden öngörülebiliyor olsa da, bu her zaman mümkün olmamaktadır. Gerçekleştirilen çalışmalar sırasında; elektrokimyasal ölçümlerin eş zamanlı spektroeletrokimya ile desteklenmesinin, agregasyon varlığının ve etkilerinin net olarak belirlenmesinde de çok önemli olduğu sonucuna varılmıştır.

- Eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümlerin, elektron transferine eşlik edebilen agregasyon dışındaki diğer bazı olayların varlığının anlaşılması açısından da çok önemli olduğu sonucuna varılmıştır. Bu tez çalışmasında, bazı redoks aktif metal içeren komplekslerin oksijen molekülü ile kuvvetli bir şekilde etkileşim göstererek okso türü kompleks yapılar oluşturdukları spektroeletrokimyasal ölçümlerle net bir şekilde anlaşılabilmiştir. Özellikle DCM çözücü ortamında komplekslerin eser miktarda oksijen varlığında bile söz konusu türleri oluşturduğu sonucuna varılmıştır.
- Beta pozisyonundan süstitüsyona uğramış FePc kompleksi oksijen indirgenmesi üzerinde yüksek elektrokatalitik aktivite göstermektedir. Söz konusu kompleksin varlığında oksijen 4-elektron transferi ile ve oldukça pozitif potansiyel değerlerinde direkt olarak suya indirgenmektedir. Söz konusu kompleksin oksijen indirgenmesinde göstermiş olduğu elektrokatalitik performans, 2007 yılından beri katalitik performansları araştırılan mononükleer Pc'ler arasında en umut verici olanlar arasına girebilecek ölçüdedir.

Dinükleer tip lantanit serisi Pc komplekslerinin sahip oldukları; düşük elektriksel potansiyel değerlerinde gerçekleşen zengin redoks özellikleri, çoklu reversibil redoks prosesleri, bu redoks proseslerine ilişkin spektral ve bunlara eşlik eden çoklu net renk değişiklikleri yanında tüm elektrokromik parametreler karşılaştırıldığı zaman elektrokromik malzemeler için önemli bir aday malzeme olduklarını göstermiştir.

Literatürde Pc bileşikleri üzerinde gerçekleştirilmiş olan çalışmalar ağırlıklı olarak mononükleer Pc bileşikleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle, sunulan tez çalışmasına

konu olan dört grup Pc bileşici, farklı süstitüsyona, değişik metal merkezlere ve farklı moleküler yapılaraya sahip gruplar olarak tasarlanmış ve iki farklı çözücü ortamındaki elektrokimyasal davranışları ayrıntılı bir şekilde incelenerek karşılaştırılmalı olarak değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar; SCI kapsamındaki dergilerde yayınlanmış 4 makale ve 5'i uluslararası 4'ü de ulusal olmak üzere 9 bildiri ile bilim camiasına sunulmuştur.

KAYNAKLAR

1. Garcia, J., Gonzalez, A., Gouloumis, A., Maya, E., Perez, M., Vazquez, P.,Torres, T. (1998). Phthalocyanines and related compounds: subunits for the preparation of molecular materials. Turkish Journal of Chemistry, 22(1), 23-32.
2. Jurow, M., Schuckman, A. E., Batteas, J. D., Drain, C. M. (2010). Porphyrins as molecular electronic components of functional devices. Coordination Chemistry Reviews, 254(19-20), 2297-2310.
3. Kara, H. (2013). Bir Grup Metalli Ftalosiyanın Bileşiminin Redoks Davranışlarının Elektrokimyasal ve Spektroelektrokimyasal Yöntemlerle İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
4. Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., Stuzhin, P., Khelevina, O.,Berezin, B. (1996). Phthalocyanines: properties and applications: VCH publishers.
5. Odabaş, Z., Altındal, A.,Bulut, M. (2011). Synthesis, characterization and electrical properties of novel metal-free, Co (II), Cu (II), Fe (II), Mn (II), Sn (II) phthalocyanines peripherally tetra-substituted with 2, 3-dihydro-1H-inden-5-yloxy moiety. Synthetic Metals, 161(15), 1742-1752.
6. Orman, E. B., Altun, S., Odabaş, Z., Altındal, A.,Özkaya, A. R. (2015). Electrochemical, Electrocatalytic Dioxygen Reducing and Dielectric Relaxation Properties of Non-Peripheral Tetra-2,3-dihydro-1H-inden-5-yloxy Substituted Phthalocyanines. Journal of The Electrochemical Society, 162(12), H825-H840.
7. Altun, S., Orman, E. B., Odabaş, Z., Altındal, A.,Rıza Özkaya, A. (2015). Gas sensing and electrochemical properties of tetra and octa 2H-chromen-2-one substituted iron(ii) phthalocyanines. Dalton Trans., 44(9), 4341-4354.
8. Odabaş, Z., Dumludağ, F., Özkaya, A. R., Yamauchi, S., Kobayashi, N.,Bekaroğlu, Ö. (2010). Novel homo-and heterobinuclear ball-type

phthalocyanines: synthesis and electrochemical, electrical, EPR and MCD spectral properties. Dalton Trans, 39(35), 8143-8152.

9. Özer, M., Altındal, A., Özkaya, A. R., Bulut, M., Bekaroğlu, Ö. (2006). Synthesis, characterization and some properties of novel bis(pentafluorophenyl)methoxyl substituted metal free and metallophthalocyanines. Polyhedron, 25(18), 3593-3602.
10. Abdurrahmanoglu, S., Ozkaya, A. R., Bulut, M., Bekaroglu, O. (2004). Synthesis, characterization, and electrochemical and electrochromic properties of sandwich dilutetium tetraphthalocyanine. Dalton Trans(23), 4022-4029.
11. Ceyhan, T., Özdağ, M. A., Salih, B., Erbil, M. K., Elmalı, A., Özkaya, A. R., Bekaroğlu, Ö. (2008). Synthesis, Characterization, Nonlinear Absorption and Electrochromic Properties of Double-Decker Octakis(mercaptopropylisobutyl-POSS)phthalocyaninatolanthanide(III) Complexes. European Journal of Inorganic Chemistry, 2008(31), 4943-4950.
12. Karadağ, S., Bozoğlu, C., Kasım Şener, M., Koca, A. (2014). Synthesis and electrochemical properties of a double-decker lutetium(III) phthalocyanine bearing electropolymerizable substituents on non-peripheral positions. Dyes and Pigments, 100, 168-176.
13. Köksoy, B., Orman, E. B., Kuruca, H., Bulut, M., Durmuş, M., Rıza Özkaya, A. (2016). Mono and Double-Decker Lutetium Phthalocyanines Bearing Iodine Groups: Electrochemical and Electrochromic Properties. Journal of The Electrochemical Society, 163(10), H927-H936.
14. Li, R., Zhang, X., Pan, N., Zhu, P., Kobayashi, N., Jiang, J. (2005). Electrochemistry of homoleptic bis [3 (4), 12 (13), 21 (22), 30 (31)-tetra (tert-butyl)-naphthalocyaninato] rare earth (III) complexes. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 9(01), 40-46.

15. Orman, E. B., Koca, A., Ozkaya, A. R., Gurol, I., Durmu , M.,Ahsen, V. (2014). Electrochemical, Spectroelectrochemical, and Electrochromic Properties of Lanthanide Bis-Phthalocyanines. *Journal of The Electrochemical Society*, 161(6), H422-H429.
16. Ceyhan, T., Altindal, A., Ozkaya, A. R., Salih, B.,Bekaroglu, O. (2009). Synthesis, characterization, and electrocatalytic and electrical properties of novel ball-type four cyclopentyl-disilanoxy-POSS bridged metallophthalocyanines. *Dalton Trans*(46), 10318-10329.
17. Koc, I., Ozer, M., Ozkaya, A. R.,Bekaroglu, O. (2009). Electrocatalytic activity, methanol tolerance and stability of perfluoroalkyl-substituted mononuclear, and ball-type dinuclear cobalt phthalocyanines for oxygen reduction in acidic medium. *Dalton Trans*(32), 6368-6376.
18. Ozer, M., Altindal, A., Ozkaya, A. R.,Bekaroglu, O. (2009). Ball-type supramolecular metallophthalocyanines with eight perfluorodecyl units: chemosensors for SO(2) and electrocatalysts for oxygen reduction. *Dalton Trans*(17), 3175-3181.
19. Ceyhan, T., Altindal, A., Ozkaya, A. R., Salih, B.,Bekaroglu, O. (2010). Novel ball-type four dithioerythritol bridged metallophthalocyanines and their water-soluble derivatives: Synthesis and characterization, and electrochemical, electrocatalytic, electrical and gas sensing properties. *Dalton Trans*, 39(41), 9801-9814.
20. Odabaş, Z., Altindal, A., Özkaya, A. R., Salih, B.,Bekaroğlu, Ö. (2010). Novel ball-type homo- and hetero-dinuclear phthalocyanines with four 1,1'-methylenediphtalene-2-ol bridges: Synthesis and characterization, electrical and gas sensing properties and electrocatalytic performance towards oxygen reduction. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 145(1), 355-366.

21. Salan, U., Altindal, A., Ozkaya, A. R., Salih, B., Bekaroglu, O. (2012). Photovoltaic and electrocatalytic properties of novel ball-type phthalocyanines bridged with four dicumarol. *Dalton Trans*, 41(17), 5177-5187.
22. Ozer, L. M., Ozer, M., Altindal, A., Ozkaya, A. R., Salih, B., Bekaroglu, O. (2013). Synthesis, characterization, OFET and electrochemical properties of novel dimeric metallophthalocyanines. *Dalton Trans*, 42(18), 6633-6644.
23. Basak, A. S., Ozkaya, A. R., Altindal, A., Salih, B., Sengul, A., Bekaroglu, O. (2014). Synthesis, characterization, oxygen electrocatalysis and OFET properties of novel mono- and ball-type metallophthalocyanines. *Dalton Trans*, 43(15), 5858-5870.
24. Yoshimoto, S., Sawaguchi, T., Su, W., Jiang, J., Kobayashi, N. (2007). Superstructure Formation and Rearrangement in the Adlayer of a Rare-Earth-Metal Triple-Decker Sandwich Complex at the Electrochemical Interface. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(7), 1071-1074.
25. Gök, A., Orman, E. B., Salan, Ü., Özkaya, A. R., Bulut, M. (2016). Synthesis, characterization and electrochemical properties of tetra 7-oxy-3-biphenylcoumarin substituted metal-free, zinc(II), cobalt(II) and indium(III) phthalocyanines. *Dyes and Pigments*, 133, 311-323.
26. Wang, R., Li, R., Li, Y., Zhang, X., Zhu, P., Lo, P. C., Ng, D. K., Pan, N., Ma, C., Kobayashi, N. (2006). Controlling the Nature of Mixed (Phthalocyaninato)(porphyrinato) Rare-Earth (III) Double-Decker Complexes: The Effects of Nonperipheral Alkoxy Substitution of the Phthalocyanine Ligand. *Chemistry-A European Journal*, 12(5), 1475-1485.
27. Köksoy, B. (2015). Polar Gruplar İçeren Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

28. Iyechika, Y., Yakushi, K., Ikemoto, I., Kuroda, H. (1982). Structure of lead phthalocyanine (triclinic form). *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 38(3), 766-770.
29. Kubiak, R., Janczak, J. (1993). A simple, novel method for the preparation of metallophthalocyanines. *Journal of alloys and compounds*, 200(1-2), L7-L8.
30. Moser, F., Thomas, A. (1963). *Phthalocyanine compounds*, Reinhold Pub. Co., New York
31. Kobayashi, N. (1991). A rigid, laterally bridged binuclear subphthalocyanine: the first dimer of aromatic macrocyclic complexes containing boron. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*(17), 1203-1205.
32. Rauschnabel, J., Hanack, M. (1995). New derivatives and homologues of subphthalocyanine. *Tetrahedron Letters*, 36(10), 1629-1632.
33. Keizer, S. P., Mack, J., Bench, B. A., Gorun, S. M., Stillman, M. J. (2003). Spectroscopy and electronic structure of electron deficient zinc phthalocyanines. *Journal of the American Chemical Society*, 125(23), 7067-7085.
34. Choi, M. T., Li, P. P., Ng, D. K. (2000). A direct comparison of the aggregation behavior of phthalocyanines and 2, 3-naphthalocyanines. *Tetrahedron*, 56(24), 3881-3887.
35. Durmuş, M., Nyokong, T. (2007). Synthesis and solvent effects on the electronic absorption and fluorescence spectral properties of substituted zinc phthalocyanines. *Polyhedron*, 26(12), 2767-2776.
36. Isago, H. (2003). Spectral properties of a novel antimony (III)-phthalocyanine complex that behaves like J-aggregates in non-aqueous media. *Chem Commun (Camb)*(15), 1864-1865.

37. Law, K. Y. (1993). Organic photoconductive materials: recent trends and developments. *Chemical Reviews*, 93(1), 449-486.
38. George, R. D., Snow, A. W., Shirk, J. S., Barger, W. (1998). The alpha substitution effect on phthalocyanine aggregation. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2(1), 1-7.
39. Rawling, T., Xiao, H., Lee, S.-T., Colbran, S. B., McDonagh, A. M. (2007). Optical and redox properties of ruthenium phthalocyanine complexes tuned with axial ligand substituents. *Inorganic chemistry*, 46(7), 2805-2813.
40. Milaeva, E., Speier, G., Lever, A. (1992). The redox chemistry of metallophthalocyanines in solution. Retrieved from
41. Clack, D., Hush, N., Woolsey, I. (1976). Reduction potentials of some metal phthalocyanines. *Inorganica Chimica Acta*, 19, 129-132.
42. Koca, A., Özkaya, A. R., Arslanoğlu, Y., Hamuryudan, E. (2007). Electrochemistry, spectroelectrochemistry and electrochemical polymerization of titanylphthalocyanines. *Electrochimica Acta*, 52(9), 3216-3221.
43. Uzunmehmetoglu, H. Z., Yenilmez, H. Y., Kaya, K., Koca, A., Altindal, A., Bayir, Z. A. (2017). Electrochemical, spectroelectrochemical, and dielectric properties of metallophthalocyanines bearing redox active cobalt and manganese metal centres. *Inorganica Chimica Acta*, 459, 51-62.
44. Yenilmez, H. Y., Akdag, O., Sevim, A. M., Koca, A., Bayir, Z. A. (2015). Electrochemical, spectroelectrochemical characterization and electropolymerization of 2-(4-methyl-1,3-thiazol-5-yl) ethoxy-substituted manganese and indium phthalocyanines. *Polyhedron*, 99, 244-251.
45. Sevim, A. M., Yenilmez, H. Y., Aydemir, M., Koca, A., Bayir, Z. A. (2014). Synthesis, electrochemical and spectroelectrochemical properties of novel

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

46. Arici, M., Arican, D., Ugur, A. L., Erdogmus, A., Koca, A. (2013). Electrochemical and spectroelectrochemical characterization of newly synthesized manganese, cobalt, iron and copper phthalocyanines. *Electrochimica Acta*, 87, 554-566.
47. Karaoglu, H. R. P., Koca, A., Kocak, M. B. (2013). The synthesis and electrochemistry of novel, symmetrical, octasubstituted phthalocyanines. *Synthetic Metals*, 182, 1-8.
48. Demirbas, U., Kobak, R. Z. U., Barut, B., Bayrak, R., Koca, A., Kantekin, H. (2016). Synthesis and electrochemical characterization of tetra-(5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol) substituted Ni(II), Fe(II) and Cu(II) metallophthalocyanines. *Synthetic Metals*, 215, 7-13.
49. Xia, L., Kong, X., Liu, X., Tu, L., Zhang, Y., Chang, Y., Liu, K., Shen, D., Zhao, H., Zhang, H. (2014). An upconversion nanoparticle–zinc phthalocyanine based nanophotosensitizer for photodynamic therapy. *Biomaterials*, 35(13), 4146-4156.
50. Zhang, Y.-D., Zhao, Z.-Y., Yao, C.-B., Yang, L., Li, J., Yuan, P. (2014). The nonlinear absorption and optical limiting in phenoxy-phthalocyanines liquid in nano-and femto-second regime: experimental studies. *Optics & Laser Technology*, 58, 207-214.
51. Demir, F., Erdogmus, A., Koca, A. (2013). Titanyl phthalocyanines: Electrochemical and spectroelectrochemical characterizations and electrochemical metal ion sensor applications of Langmuir films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 703, 117-125.
52. Çimen, Y., Ermiş, E., Dumludağ, F., Özkaya, A. R., Salih, B., Bekaroğlu, Ö. (2014). Synthesis, characterization, electrochemistry and VOC sensing properties

of novel ball-type dinuclear metallophthalocyanines. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 202, 1137-1147.

53. Rodriguez-Mendez, M. L., Antonio de Saja, J. (2009). Nanostructured thin films based on phthalocyanines: electrochromic displays and sensors. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 13(04n05), 606-615.
54. Selektor, S. L., Shokurov, A. V., Arslanov, V. V., Gorbunova, Y. G., Birin, K. P., Raitman, O. A., Morote, F., Cohen-Bouhacina, T., Grauby-Heywang, C., Tsivadze, A. Y. (2014). Orientation-Induced Redox Isomerism in Planar Supramolecular Systems. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(8), 4250-4258.
55. Demir, F., Erdogmus, A., Koca, A. (2013). Oxygen reduction reaction catalyzed with titanyl phthalocyanines in nonaqueous and aqueous media. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(38), 15926-15934.
56. Penfold, J., Thomas, R. (1990). The application of the specular reflection of neutrons to the study of surfaces and interfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2(6), 1369.
57. Rand, B. P., Peumans, P., Forrest, S. R. (2004). Long-range absorption enhancement in organic tandem thin-film solar cells containing silver nanoclusters. *Journal of Applied Physics*, 96(12), 7519-7526.
58. Janata, J., Josowicz, M. (2003). Conducting polymers in electronic chemical sensors. *Nature materials*, 2(1), 19.
59. Dimitrakopoulos, C. D., Mascaro, D. J. (2001). Organic thin-film transistors: A review of recent advances. *IBM Journal of Research and Development*, 45(1), 11-27.
60. Ulman, A. (2013). *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir--Blodgett to Self--Assembly*: Academic press.

61. Roberts, G. (1990). Potential applications of Langmuir-Blodgett films Langmuir-Blodgett Films (pp. 317-411): Springer.
62. Roberts, G. (1989). Polar Langmuir-Blodgett thin film layers for non-linear optical and pyroelectric applications. *Ferroelectrics*, 91(1), 21-38.
63. Zoski, C. G. (2006). *Handbook of electrochemistry*: Elsevier.
64. Aydemir, K. (2008). *Selenophene Derivatives for Electrochromic Applications*. Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, Türkiye.
65. Monk, P. M., Mortimer, R. J., Rosseinsky, D. R. (2008). *Electrochromism: fundamentals and applications*: John Wiley & Sons.
66. Platt, J. R. (1961). Electrochromism, a possible change of color producible in dyes by an electric field. *The Journal of Chemical Physics*, 34(3), 862-863.
67. Karabıyık, E. (2014). 3,4-Etilendioksitiyofen (Edot) İçeren Yeni Bir Donör Akseptör Polimer Sentezi ve Elektrokromik Uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, Türkiye.
68. Akpınar, H. Z. (2011). *Synthesis Of Benzimidazole Containing Donor Acceptor Electrochromic Polymer*. Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
69. Rowley, N. M., Mortimer, R. J. (2002). New electrochromic materials. *Science progress*, 85(3), 243-262.
70. Nassau, K. (1998). *Fundamentals of color science*. Color for science, art and technology, 1, 1-30.
71. Schanda, J. (2007). *Colorimetry: understanding the CIE system*: John Wiley & Sons.

72. Nicholson, M.,Galiardi, R. (1977). Investigation of Lutetium Diphthalocyanine as an Electrochromic Display Material. Retrieved from
73. Nicholson, M.,Pizzarello, F. (1980). Galvanostatic transients in lutetium diphthalocyanine films. *Journal of The Electrochemical Society*, 127(4), 821-827.
74. Somani, P. R.,Radhakrishnan, S. (2003). Electrochromic materials and devices: present and future. *Materials chemistry and physics*, 77(1), 117-133.
75. Fernández, J. L., Walsh, D. A.,Bard, A. J. (2005). Thermodynamic guidelines for the design of bimetallic catalysts for oxygen electroreduction and rapid screening by scanning electrochemical microscopy. M– Co (M: Pd, Ag, Au). *Journal of the American Chemical Society*, 127(1), 357-365.
76. Knupp, S. L., Vukmirovic, M. B., Haldar, P., Herron, J. A., Mavrikakis, M.,Adzic, R. R. (2010). Platinum monolayer electrocatalysts for O₂ reduction: Pt monolayer on carbon-supported PdIr nanoparticles. *Electrocatalysis*, 1(4), 213-223.
77. Baranton, S., Coutanceau, C., Roux, C., Hahn, F.,Léger, J.-M. (2005). Oxygen reduction reaction in acid medium at iron phthalocyanine dispersed on high surface area carbon substrate: tolerance to methanol, stability and kinetics. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 577(2), 223-234.
78. Zagal, J. H., Gulppi, M., Isaacs, M., Cárdenas-Jirón, G.,s Aguirre, M. J. (1998). Linear versus volcano correlations between electrocatalytic activity and redox and electronic properties of metallophthalocyanines. *Electrochimica Acta*, 44(8), 1349-1357.
79. Zhang, J., Xie, Z., Zhang, J., Tang, Y., Song, C., Navessin, T., Shi, Z., Song, D., Wang, H.,Wilkinson, D. P. (2006). High temperature PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 160(2), 872-891.

80. Li, W., Zhou, W., Li, H., Zhou, Z., Zhou, B., Sun, G.,Xin, Q. (2004). Nano-structured Pt–Fe/C as cathode catalyst in direct methanol fuel cell. *Electrochimica Acta*, 49(7), 1045-1055.
81. Salgado, J. R. C., Antolini, E.,Gonzalez, E. R. (2005). Carbon supported Pt–Co alloys as methanol-resistant oxygen-reduction electrocatalysts for direct methanol fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, 57(4), 283-290.
82. Agboola, B. O., Ozoemena, K. I.,Nyokong, T. (2006). Electrochemical properties of benzylmercapto and dodecylmercapto tetra substituted nickel phthalocyanine complexes: electrocatalytic oxidation of nitrite. *Electrochimica Acta*, 51(28), 6470-6478.
83. Obirai, J.,Nyokong, T. (2005). Synthesis, spectral and electrochemical characterization of mercaptopyrimidine-substituted cobalt, manganese and Zn (II) phthalocyanine complexes. *Electrochimica Acta*, 50(16), 3296-3304.
84. Lu, Y.,Reddy, R. G. (2007). The electrochemical behavior of cobalt phthalocyanine/platinum as methanol-resistant oxygen-reduction electrocatalysts for DMFC. *Electrochimica Acta*, 52(7), 2562-2569.
85. Bockris, J. O. M.,Reddy, A. K. (2000). *Modern electrochemistry 2B: electrodicts in chemistry, engineering, biology and environmental science (Vol. 2)*: Springer Science & Business Media.
86. Kissinger, P.,Heineman, W. R. (1996). *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, revised and expanded: CRC press.
87. Bard, A. J.,Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical Methods*, 2nd. J. Wiley. New York, 669.
88. Albery, W. J.,Hitchman, M. L. (1971). *Ring-disc electrodes*: Oxford University Press.

89. Marcotte, S., Villers, D., Guillet, N., Roue, L., Dodelet, J. (2004). Electroreduction of oxygen on Co-based catalysts: determination of the parameters affecting the two-electron transfer reaction in an acid medium. *Electrochimica Acta*, 50(1), 179-188.
90. Gürol, İ., Durmuş, M., Ahsen, V. (2012). Investigation of photophysical and photochemical properties of octa-substituted double-decker rare-earth metallophthalocyanine complexes. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 16(07n08), 907-916.
91. Lever, A., Minor, P., Wilshire, J. (1981). Electrochemistry of manganese phthalocyanine in nonaqueous media. *Inorganic Chemistry*, 20(8), 2550-2553.
92. Arican, D., Arici, M., Ugur, A. L., Erdogmus, A., Koca, A. (2013). Effects of peripheral and nonperipheral substitution to the spectroscopic, electrochemical and spectroelectrochemical properties of metallophthalocyanines. *Electrochimica Acta*, 106, 541-555.
93. Alemdar, A., Özkaya, A. R., Bulut, M. (2010). Preparation, characterization, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry of novel α -tetra[7-oxo-3-(2-chloro-4-fluorophenyl)coumarin]-substituted metal-free, cobalt and zinc phthalocyanines. *Synthetic Metals*, 160(13-14), 1556-1565.
94. Yarasir, M. N., Kandaz, M., Koca, A., Salih, B. (2007). Polytopic cation receptor functional phthalocyanines: Synthesis, characterization, electrochemistry and metal ion binding. *Polyhedron*, 26(5), 1139-1147.
95. Zagal, J. H., Gulppi, M. A., Cárdenas-Jirón, G. (2000). Metal-centered redox chemistry of substituted cobalt phthalocyanines adsorbed on graphite and correlations with MO calculations and Hammett parameters. Electrocatalytic reduction of a disulfide. *Polyhedron*, 19(22), 2255-2260.

96. Wöhrle, D. (2001). Phthalocyanines in macromolecular phases—methods of synthesis and properties of the materials. *Macromolecular rapid communications*, 22(2), 68-97.
97. Agboola, B., Ozoemena, K. I., Nyokong, T. (2006). Synthesis and electrochemical characterisation of benzylmercapto and dodecylmercapto tetra substituted cobalt, iron, and zinc phthalocyanines complexes. *Electrochimica Acta*, 51(21), 4379-4387.
98. Matlaba, P., Nyokong, T. (2002). Synthesis, electrochemical and photochemical properties of unsymmetrically substituted zinc phthalocyanine complexes. *Polyhedron*, 21(24), 2463-2472.
99. Tse, Y.-H., Goel, A., Hu, M., Lever, A., Leznoff, C., Van Lier, J. E. (1993). Electrochemistry and spectroelectrochemistry of substituted tetrabenzotriazaphorphine. *Canadian Journal of Chemistry*, 71(5), 742-753.
100. Cakir, V., Kantekin, H., Biyiklioglu, Z., Koca, A. (2014). New electropolymerizable metal-free, metallophthalocyanines and their electrochemical, spectroelectrochemical studies. *Journal of Organometallic Chemistry*, 768, 28-35.
101. Koç, İ. (2012). Değişik Metal Merkezli Ftalosiyenin Komplekslerinin Redoks Davranışlarının ve Oksijen İndirgenmesindeki Katalitik Aktivitelerinin Elektroanalitik Yöntemlerle İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
102. Osmanbas, O. A., Koca, A., Ozcesmeci, I., Okur, A. I., Gul, A. (2008). Voltammetric, spectroelectrochemical, and electrocatalytic properties of thiol-derivatized phthalocyanines. *Electrochimica Acta*, 53(15), 4969-4980.
103. Koca, A., Özkaya, A. R., Selçukoğlu, M., Hamuryudan, E. (2007). Electrochemical and spectroelectrochemical characterization of the phthalocyanines with pentafluorobenzyloxy substituents. *Electrochimica Acta*, 52(7), 2683-2690.

104. Gunsel, A., Kandaz, M., Koca, A., Salih, B. (2011). Peripheral and non-peripheral-designed multifunctional phthalocyanines; synthesis, electrochemistry, spectroelectrochemistry and metal ion binding studies. *Polyhedron*, 30(9), 1446-1455.
105. Agboola, B., Ozoemena, K. I., Westbroek, P., Nyokong, T. (2007). Synthesis and electrochemical properties of benzyl-mercapto and dodecyl-mercapto tetrasubstituted manganese phthalocyanine complexes. *Electrochimica Acta*, 52(7), 2520-2526.
106. Mbambisa, G., Tau, P., Antunes, E., Nyokong, T. (2007). Synthesis and electrochemical properties of purple manganese (III) and red titanium (IV) phthalocyanine complexes octa-substituted at non-peripheral positions with pentylthio groups. *Polyhedron*, 26(18), 5355-5364.
107. Ozcesmeci, I., Koca, A., Gul, A. (2011). Synthesis and electrochemical and in situ spectroelectrochemical characterization of manganese, vanadyl, and cobalt phthalocyanines with 2-naphthoxy substituents. *Electrochimica Acta*, 56(14), 5102-5114.
108. Koç, İ., Çamur, M., Bulut, M., Özkaya, A. R. (2009). Electrocatalytic Performances of Carbon Supported Metallophthalocyanine and Pt/Metallophthalocyanine Catalysts Towards Dioxygen Reduction in Acidic Medium. *Catalysis Letters*, 131(3-4), 370-380.
109. Cui, L., Lv, G., He, X. (2015). Enhanced oxygen reduction performance by novel pyridine substituent groups of iron (II) phthalocyanine with graphene composite. *Journal of Power Sources*, 282, 9-18.
110. Zagal, J. H. (1992). Metallophthalocyanines as catalysts in electrochemical reactions. *Coordination Chemistry Reviews*, 119, 89-136.
111. Zagal, J. H., Bedioui, F., Dodelet, J.-P. (2007). *N4-macrocyclic metal complexes: Springer Science & Business Media*.

112. Bergami, C., Donzello, M. P., Monacelli, F., Ercolani, C., Kadish, K. M. (2005). Tetra-2, 3-pyrazinoporphyrazines with Externally Appended Pyridine Rings. 4. UV– Visible Spectral and Electrochemical Evidence of the Remarkable Electron-Deficient Properties of the New Tetrakis-2, 3-[5, 6-di {2-(N-methyl) pyridiniumyl} pyrazino] porphyrinatometal Octacations, [(2-Mepy) 8TPyzPzM] 8^+ (M= MgII (H₂O), CoII, CuII, ZnII). *Inorganic chemistry*, 44(26), 9862-9873.
113. Cakir, V., Kantekin, H., Biyiklioglu, Z., Koca, A. (2014). Synthesis, electrochemistry, spectroelectrochemistry and electropolymerization of metal-free and metallophthalocyanines. *Polyhedron*, 81, 525-533.
114. Odabaş, Z., Kara, H., Özkaya, A. R., Bulut, M. (2012). Synthesis, characterization and electrochemical properties of novel β 7-oxy-4-(4-methoxyphenyl)-8-methylcoumarin substituted metal-free, Zn(II) and Co(II) phthalocyanines. *Polyhedron*, 39(1), 38-47.
115. Alemdar, A., Özkaya, A. R., Bulut, M. (2009). Synthesis, spectroscopy, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry of partly halogenated coumarin phthalonitrile and corresponding metal-free, cobalt and zinc phthalocyanines. *Polyhedron*, 28(17), 3788-3796.
116. Ozcelik, S., Koca, A., Gul, A. (2012). Synthesis and electrochemical investigation of phthalocyanines with dendritic bulky ethereal substituents. *Polyhedron*, 42(1), 227-235.
117. Ozcesmeci, I., Burat, A. K., Ipek, Y., Koca, A., Bayir, Z. A. (2013). Synthesis, electrochemical and spectroelectrochemical properties of phthalocyanines having extended pi-electrons conjugation. *Electrochimica Acta*, 89, 270-277.
118. Arıcı, M., Arıcan, D., Uğur, A. L., Erdoğan, A., Koca, A. (2013). Electrochemical and spectroelectrochemical characterization of newly synthesized manganese, cobalt, iron and copper phthalocyanines. *Electrochimica Acta*, 87, 554-566.

119. Lever, A., Wilshire, J., Quan, S. (1981). Oxidation of manganese (II) phthalocyanine by molecular oxygen. *Inorganic chemistry*, 20(3), 761-768.
120. Altun, S., Odabaş, Z., Altındal, A., Özkaya, A. R. (2014). Coumarin-substituted manganese phthalocyanines: synthesis, characterization, photovoltaic behaviour, spectral and electrochemical properties. *Dalton Trans*, 43(21), 7987-7997.
121. Nevin, W., Liu, W., Melnik, M., Lever, A. (1986). Spectro-electrochemistry of cobalt and iron tetrasulphonated phthalocyanines. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 213(2), 217-234.
122. Koca, A. (2011). Electrochemical and in situ spectroelectrochemical monitoring of the interaction between cobaltphthalocyanines and molecular oxygen in aprotic media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 655(2), 128-139.
123. Ugur, A. L., Erdogmus, A., Koca, A., Avciata, U. (2010). Synthesis, spectroscopic, electrochemical and spectroelectrochemical properties of metal free, manganese, and cobalt phthalocyanines bearing peripherally octakis- 4-(thiophen-3-yl)-phenoxy substituents. *Polyhedron*, 29(18), 3310-3317.
124. Adebayo, A. I., Nyokong, T. (2009). Synthesis, spectroscopic and electrochemical properties of manganese, nickel and iron octakis-(2-diethylaminoethanethiol)-phthalocyanine. *Polyhedron*, 28(14), 2831-2838.
125. Leznoff, C. C., Black, L. S., Hiebert, A., Causey, P. W., Christendat, D., Lever, A. (2006). Red manganese phthalocyanines from highly hindered hexadecaalkoxyphthalocyanines. *Inorganica Chimica Acta*, 359(9), 2690-2699.
126. Kobayashi, N., Nevin, W. A. (1996). Electrocatalytic Reduction of Oxygen Using Water-Soluble Iron and Cobalt Phthalocyanines and Porphyrins. *Applied organometallic chemistry*, 10(8), 579-590.

127. Zhang, L., Zhang, J., Wilkinson, D. P., Wang, H. (2006). Progress in preparation of non-noble electrocatalysts for PEM fuel cell reactions. *Journal of Power Sources*, 156(2), 171-182.
128. A.Karim, N., Kamarudin, S. K., Loh, K. S. (2017). Performance of a novel non-platinum cathode catalyst for direct methanol fuel cells (Vol. 145).
129. Arican, D., Erdogmus, A., Koca, A. (2014). Electrochromism of the Langmuir-Blodgett films based on monophthalocyanines carrying redox active metal centers. *Thin Solid Films*, 550, 669-676.
130. Köksoy, B., Soyer, O., Orman, E. B., Özkaya, A. R., Bulut, M. (2015). Synthesis, electrochemistry and In situ spectroelectrochemistry of novel tetra dimethyl 5-oxyisophthalate substituted Co(II), Mn(III), and μ -oxo-dimer Fe(III) phthalocyanines. *Dyes and Pigments*, 118, 166-175.
131. Esenpinar, A. A., Özkaya, A. R., Bulut, M. (2011). Synthesis and electrochemical properties of crown ether functionalized coumarin substituted cobalt and copper phthalocyanines. *Journal of Organometallic Chemistry*, 696(24), 3873-3881.
132. Law, K. Y. (1988). Effect of dye aggregation on the photogeneration efficiency of organic photoconductors. *The Journal of Physical Chemistry*, 92(14), 4226-4231.
133. Yabaş, E., Sülü, M., Dumludağ, F., Özkaya, A. R., Salih, B., Bekaroğlu, Ö. (2012). Electrical and electrochemical properties of double-decker Lu(III) and Eu(III) phthalocyanines with four imidazoles and N-alkylated imidazoles. *Polyhedron*, 42(1), 196-206.
134. Ceyhan, T., Özdağ, M. A., Salih, B., Erbil, M. K., Elmalı, A., Özkaya, A. R., Bekaroğlu, Ö. (2008). Synthesis, Characterization, Nonlinear Absorption and Electrochromic Properties of Double-Decker Octakis (mercaptopropylisobutyl-POSS) phthalocyaninatolanthanide (III) Complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2008(31), 4943-4950.

135. Guyon, F., Pondaven, A., Guenot, P., L'Her, M. (1994). Bis (2, 3-naphthalocyaninato) lutetium (III) and (2, 3-Naphthalocyaninato)(phthalocyaninato) lutetium (III) Complexes: Synthesis, Spectroscopic Characterization, and Electrochemistry. *Inorganic chemistry*, 33(21), 4787-4793.

136. Lever, A., Minor, P. (1981). Electrochemistry of main-group phthalocyanines. *Inorganic chemistry*, 20(11), 4015-4017.

137. Kobayashi, N., Lam, H., Nevin, W. A., Janda, P., Leznoff, C. C., Koyama, T., Monden, A., Shirai, H. (1994). Synthesis, spectroscopy, electrochemistry, spectroelectrochemistry, Langmuir-Blodgett film formation, and molecular orbital calculations of planar binuclear phthalocyanines. *Journal of the American Chemical Society*, 116(3), 879-890.

138. Karadag, S., Bozoglu, C., Sener, M. K., Koca, A. (2014). Synthesis and electrochemical properties of a double-decker lutetium(III) phthalocyanine bearing electropolymerizable substituents on non-peripheral positions. *Dyes and Pigments*, 100, 168-176.

139. Wang, R., Li, R., Bian, Y., Choi, C. F., Ng, D. K., Dou, J., Wang, D., Zhu, P., Ma, C., Hartnell, R. D. (2005). Studies of "Pinwheel-Like" Bis [1, 8, 15, 22-tetrakis (3-pentyloxy) phthalocyaninato] Rare Earth (III) Double-Decker Complexes. *Chemistry-A European Journal*, 11(24), 7351-7357.

EKLER

Tezden Yayınlanan Çalışmalar

- [1] Orman, E. B., Koca, A., Özkaya, A. R., Gürol, I., Durmuş, M., Ahsen, V. (2014). Electrochemical, Spectroelectrochemical, and Electrochromic Properties of Lanthanide Bis-Phthalocyanines. Journal of The Electrochemical Society, 161(6), H422-H429.
- [2] Orman, E. B., Altun, S., Odabaş, Z., Altındal, A., Özkaya, A. R. (2015). Electrochemical, Electrocatalytic Dioxygen Reducing and Dielectric Relaxation Properties of Non-Peripheral Tetra-2,3-dihydro-1H-inden-5-yloxy Substituted Phthalocyanines. Journal of The Electrochemical Society, 162(12), H825-H840.
- [3] Gök, A., Orman, E. B., Salan, Ü., Özkaya, A. R., Bulut, M. (2016). Synthesis, characterization and electrochemical properties of tetra 7-oxy-3-biphenylcoumarin substituted metal-free, zinc(II), cobalt(II) and indium(III) phthalocyanines. Dyes and Pigments, 133, 311-323.
- [4] Köksoy, B., Orman, E. B., Kuruca, H., Bulut, M., Durmuş, M., Rıza Özkaya, A. (2016). Mono and Double-Decker Lutetium Phthalocyanines Bearing Iodine Groups: Electrochemical and Electrochromic Properties. Journal of The Electrochemical Society, 163(10), H927-H936.

Tezden Sunulan Bildiriler

Uluslararası

- [1] Uluslararası Elektrokimya Kongresi, Eylül 2013, Konya-Türkiye.

ELECTROCHEMICAL AND SPECTROELECTROCHEMICAL
PROPERTIES OF 2,3-DIHYDRO-1H-INDEN-5-ILLOXY ALFA-
SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES

Efe Baturhan Orman, Ali Rıza Özkaya

- [2] Uluslararası Elektrokimya Derneği (ECS) 65. Yıl Kongresi, 30Ağustos-6 Eylül
2014, Lozan-İsviçre.

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF 2,3-DIHYDRO-1H-INDEN-5
YLOXY BETA-SUBSTITUTED PHTHALOCYANINE COMPOUNDS

Efe Baturhan Orman, Zafer Odabaş, Ali Rıza Özkaya

- [3] Uluslararası Elektrokimya Derneği (ECS) 65. Yıl Kongresi, 30Ağustos-6 Eylül
2014, Lozan-İsviçre.

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF LANTHANIDE SERIES BIS-
PHTHALOCYANINES

Efe B. Orman, Atıf Koca, Ali R.Özkaya, İlke Gürol, Mahmut Durmuş, Vefa Ahsen

- [4] 3rd International Conference on New Trends in Chemistry, 28-30 Nisan,
Helsinki Finlandiya.

COUMARIN SUBSTITUTED METAL-FREE, ZINC(II), COBALT(II) AND
INDIUM(III) PHTHALOCYANINES: ELECTROCHEMICAL AND
ELECTROCATALYTIC PROPERTIES

Efe Baturhan Orman, Asiye Gök, Mustafa Bulut, Ali R.Özkaya, Ümit Salan

- [5] 68th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 27
August -1 September 2017, Providence, Rhode Island, USA

ELECTROCHEMICAL, SPECTROELECTROCHEMICAL,
ELECTROCOLORIMETRIC, AND ELECTROCATALYTIC PROPERTIES
OF METAL PHTHALOCYANINE COMPOUNDS

Efe Baturhan Orman ve Ali Rıza Özkaya

Ulusal

- [1] Ulusal Kimya Kongresi, Eylül 2011, Erzurum-Türkiye

2,3-DİHİDRO-1H-İNDEN-5-İLOKSİ SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİN
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Zafer Odabaş, Efe Baturhan Orman, Ali Rıza Özkaya, Mustafa Bulut

[2] Spektroskopi kongresi, Isparta, 2011.

2,3-DİHİDRO-1H-İNDEN-5-İLOKSİ BETA-SUBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Zafer Odabaş, Efe Baturhan Orman, Ali Rıza Özkaya, Mustafa Bulut

[3] Ulusal Kimya Kongresi, Eylül 2012, Muğla-Türkiye

2,3-DİHİDRO-1H-İNDEN-5-İLOKSİ BETA-SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİN
BİLEŞİKLERİNİN ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Efe Baturhan ORMAN, Ali Rıza ÖZKAYA

[4] Elektrokimya çalıştay, Haziran 2013, Muğla-Türkiye

2,3-DİHİDRO-1H-İNDEN-5-İLOKSİ ALFA-SUBSTİTÜE
FTALOSİYANİNLERİN ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Efe Baturhan Orman, Ali Rıza Özkaya

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Efe Baturhan ORMAN
Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul/1981
Yabancı Dil : İngilizce
E-posta : efeorman@marmara.edu.tr

Öğrenim Durumu

Derece	Bölüm/Program	Üniversite/Enstitü	Mezuniyet Yılı
Lisans	FEF-Kimya	Uludağ Üniversitesi	2005
Yüksek Lisans	Fizikokimya	2010, Fen Bilimleri Enstitüsü, M.Ü.	2010

İş Deneyimi

Yıl	Kurum	Görevi
2006-	Marmara Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2012	Poitiers University-Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP)	Stajer

Bilimsel Eserleri

1. Altun, S., Orman, E. B., Odabaş, Z., Altındal, A., & Özkaya, A. R. (2015). Gas sensing and electrochemical properties of tetra and octa 2 H-chromen-2-one substituted iron (ii) phthalocyanines. *Dalton Transactions*, 44(9), 4341-4354.
2. Buyukeksi, S. I., Orman, E. B., Sengul, A., Altındal, A., & Ozkaya, A. R. (2017). Electrochemical and photovoltaic studies on water soluble triads: Metallosupramolecular self-assembly of ditopic bis (imidazole) perylene diimide with platinum (II)-, and palladium (II)-2, 2': 6', 2"-terpyridyl complex ions. *DYES AND PIGMENTS*, 144, 190-202.
3. Çalık, A. E., Köksoy, B., Orman, E. B., Durmuş, M., Özkaya, A. R., & Bulut, M. (2013). 4-Carboxymethyl-8-methyl-7-oxycoumarin substituted zinc, cobalt and indium phthalocyanines: electrochemical and photochemical properties. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 17(10), 1046-1054.
4. Gök, A., Orman, E. B., Salan, Ü., Özkaya, A. R., & Bulut, M. (2016). Synthesis, characterization and electrochemical properties of tetra 7-oxy-3-biphenylcoumarin substituted metal-free, zinc (II), cobalt (II) and indium (III) phthalocyanines. *DYES AND PIGMENTS*, 133, 311-323.

5. Günsel, A., Bilgiçli, A. T., Kandaz, M., Orman, E. B., & Özkaya, A. R. (2014). Ag (I) and Pd (II) sensing, H-or J-aggregation and redox properties of metal-free, manganese (III) and gallium (III) phthalocyanines. *DYES AND PIGMENTS*, 102, 169-179.
6. Köksoy, B., Orman, E. B., Kuruca, H., Bulut, M., Durmuş, M., & Özkaya, A. R. (2016). Mono and Double-Decker Lutetium Phthalocyanines Bearing Iodine Groups: Electrochemical and Electrochromic Properties. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(10), H927-H936.
7. Köksoy, B., Soyer, O., Orman, E. B., Özkaya, A. R., & Bulut, M. (2015). Synthesis, electrochemistry and In situ spectroelectrochemistry of novel tetra dimethyl 5-oxyisophthalate substituted Co (II), Mn (III), and μ -oxo-dimer Fe (III) phthalocyanines. *DYES AND PIGMENTS*, 118, 166-175.
8. Odabaş, Z., Orman, E. B., Durmuş, M., Dumludağ, F., Özkaya, A. R., & Bulut, M. (2012). Novel α -7-oxy-4-(4-methoxyphenyl)-8-methylcoumarin substituted metal-free, Co (II) and Zn (II) phthalocyanines: Photochemistry, photophysics, conductance and electrochemistry. *DYES AND PIGMENTS*, 95(3), 540-552.
9. Orman, E. B., Altun, S., Odabaş, Z., Altındal, A., & Özkaya, A. R. (2015). Electrochemical, electrocatalytic dioxygen reducing and dielectric relaxation properties of non-peripheral tetra-2, 3-dihydro-1H-inden-5-yloxy substituted phthalocyanines. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(12), H825-H840.
10. Orman, E. B., Koca, A., Özkaya, A. R., Gürol, İ., Durmuş, M., & Ahsen, V. (2014). Electrochemical, spectroelectrochemical, and electrochromic properties of lanthanide bis-phthalocyanines. *Journal of The Electrochemical Society*, 161(6), H422-H429.