

Yeni, suda çözünür kobalt(II)ftalosiyaninin spektroeletrokimyasal ve elektrokatalitik davranışlarının incelenmesi

Sönmez ARSLAN*, İsmail YILMAZ

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimyagerlik Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Yeni, suda çözünür 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis [4-(1-naftoksi-4-sulfonyl asit sodyum)] kobalt(II)ftalosiyaninin, NhtCoPc (Nht burada 1-naftoksi-4-sulfonyl asit sodyum tuzu), sentezlendi, elementel analiz yöntemi, spektroskopik yöntemlerle (IR ve UV-vis) karakterize edilerek ve elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal ve moleküler oksijen indirgenmesine yönelik elektrokatalitik davranışları detaylı bir şekilde incelendi. Kompleksleşme reaksiyonu metanol ortamında 2(3),9(10),16(17),23(24)- tetrakis [4-(1-naftoksi-4-sulfonyl asit sodyum)] ftalosiyaninin, NhtH₂Pc'nin UV-vis spektrum değişikliklerine göre takip edildi. Q bandının maksimum şiddette olduğu anda reaksiyon tamamlandı. Elektrokimyasal çalışmalardan şu sonuçlar çıkarılmıştır: DMSO çözeltisinde kobalt(II) kompleksi anodik dalgaya karşılık gelen bir elektronlu iki tersinir indirgenme reaksiyonu ve bir tersinir olmayan yükseltgenme reaksiyonu sergilemiştir. Gerçekleşen indirgenme reaksiyonları ve yükseltgenme reaksiyonu, Co(1+)Pc(2-)/Co(+2)Pc(2-), Co(+1)Pc(3-)/Co(+1)Pc(2-), ve Co(3+)Pc(2-)/Co(+2)Pc(2-) çiftlerine sırası ile karşılık gelir. İnce-tabaka hücrede sırası ile $E_{appl} = -0.60 V$, $E_{appl} = -1.40 V$ ve $E_{appl} = 0.70 V$ potansiyelleri uygulanarak tek-anyonik [NhtCo(+1)Pc(2-)]⁻, çift-anyonik [NhtCo(+1)Pc(3-)]²⁻ ve tek-kasyonik türlerin [NhtCo(3+)Pc(2-)]⁺ iyi tanımlanmış UV-vis spektrumları elde edildi. NhtCoPc asidik ortamda elektropolimerizasyon sırasında dopant(eklenen) anyon olarak iletken polianilin ağ içine dahil edildi. Böylelikle modifiye Pt/PAni-NhtCoPc elektrot hazırlandı. Modifiye edilmiş elektrot SEM (elektron mikroskopu ile) karakterize edildi. NhtCoPc'nin polimerizasyon ortamına ilavesi ile elde edilen filmin morfolojisi önemli ölçüde değiştiği ve oluşan PAni-NhtCoPc filmin oksijen indirgenmesine yönelik redoks aktivitesinin yalnız platin ya da Pt/PAni elektrotlara kıyasla aynı deney koşullarında arttığı görüldü.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyaninler, elektrokimya, elektropolimerizasyon, oksijen indirgenmesi.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Sönmez ARSLAN. arslanso@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 68 31.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimyagerlik Programı'nda tamamlanmış olan "New water soluble phthalocyanines: Synthesis, electrochemistry, and in-situ spectroelectrochemistry" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 28.02.2008 tarihinde dergiye ulaşmış, 25.06.2008 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2010 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Investigation of spectroelectrochemical and electrocatalytic behavior of a new water soluble cobalt(II)phthalocyanine

Extended abstract

A New, water-soluble cobalt phthalocyanine, NhtCoPc, where Nht indicates 1-naphthoxy-4-sulfonic acid sodium salt, was synthesized and its electro-spectroelectrochemical and electrocatalytic behavior towards oxygen reduction reaction were investigated in details. NhtCoPc was prepared by a reaction of NhtH₂Pc and anhydrous cobalt acetate in 25 ml of methanol for 48 h under nitrogen atmosphere at refluxed temperature. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, MeOH-CH₂Cl₂, 10:1).

The complexation reaction was monitored with the UV-vis spectral changes of NhtH₂Pc in methanol solution. The reaction was completed when the main Q-band was observed in maximum intensity. The green color of solution was changed into blue color during complexation reaction. The column chromatography with methanol/dichloromethane (10:1) of eluent on silica gel was employed to obtain pure product. The blue product was soluble in water, methanol, and DMSO due to the introduction of the naphthoxy-sulfonic acid sodium salt having hydrophilic character on the peripheral position of phthalocyanine ring. The desired compound, which is substituted by four naphthoxysulfonic acid sodium salt groups on the periphery of each phthalocyanine is isolated as a mixture of isomers, all of which appear to have the same electrochemical properties. Elemental analysis and spectroscopic data (IR and UV-vis) confirmed the assigned structure for NhtCoPc. The formation of the NhtCoPc was confirmed by the disappearance of the characteristic NH stretching absorption of the inner core of the metal-free phthalocyanine. The complex also exhibited the characteristic absorption bands at 1275 (Ar-O-Ar), and 1183 cm⁻¹ (O-S-O) as expected. ¹H NMR spectrum of NhtCoPc could not be taken due to paramagnetic nature of the complex.

The electrochemical studies showed that the cobalt complex exhibited two reversible one-electron reductions with the corresponding anodic wave and an irreversible oxidation reaction in DMSO solution. These two reduction and one oxidation processes were assigned to Co(I+)Pc(2-)/Co(2+)Pc(2-), Co(+)Pc(3-)/Co(+)Pc(2-), and Co(3+)Pc(2-)/Co(2+)Pc(2-) couples, respectively. The electrode processes were found to be diffusion

controlled as demonstrated by the linearity of a plot of peak current versus square root of scan rate for scan rate ranging from 0.010 to 0.50 V.s⁻¹.

The controlled potential coulometric (CPC) study indicated that the number of electrons transferred for electrochemical reactions of the complex was one for each oxidation and reduction processes. The spectroelectrochemical behavior of NhtCoPc was investigated using an in situ spectroelectrochemical technique including chronoamperometry and UV-vis spectroscopy in DMSO solution containing 0.2M TBAP. The UV-vis spectral changes for the reduced and oxidized species of NhtCoPc were obtained in a thin-layer cell during applied potentials. The well-defined UV-vis spectra of the monanionic species [NhtCo(+)Pc(2-)]⁻, the di-anionic species [NhtCo(+)Pc(3-)]²⁻, and the mono-cationic species [NhtCo(3+)Pc(2-)]⁺, were obtained by the applied potentials ($E_{app} = -0.60$ V, $E_{app} = -1.40$ V, and $E_{app} = 0.70$ V respectively) in a thin-layer cell.

NhtCoPc was incorporated into the conductive polyaniline, PANi films as a dopant-anion during elektro- polymerization in acidic medium, and thus the Pt/PAni-NhtCoPc modified electrode. formed. This modified electrode was characterized by scanning electron microscopy, SEM, as well. Addition of NhtCoPc to the polymerization solution, caused great change on the morphology of the obtained modified film and increased the redox-activity of the modified PANi-NhtCoPc film compared to those of Pt/PAni and bare platinum electrodes towards oxygen reduction in the same experimental conditions. The enhancement in the activity for oxygen reduction reaction was attributed to the different theories: (i) the catalytic activity was probably depend on the amount of macro-cyclic catalyst, (ii) the functionalization of the macrocycle ring of phthalocyanine, (iii) the PANi-CoPc structure favoring the formation of dimers and (iv) the good molecular dispersion of NhtCoPc in polyaniline. In our system, the PANi film modified by cobalt phthalocyanine having naphthoxy-sulfonated groups on the macrocycle core of phthalocyanine favoring the formation of dimers which improve the disordered growth of aggregates leads to a rougher electrode surface as seen from the SEM image of the PANi-CoPc film. This structure results in to enhance the activity for oxygen reduction reaction. Stability of modified electrodes was proved after five cycles.

Keywords: Phthalocyanine, electrochemistry, lectropolymerization, oxygen reduction

Giriş

Metalli-ftalosiyeninler (MPc), konjuge π elektronlara sahip bir çeşit makrosiklik bileşiklerdir. Fotokopi makinelerinde (Erk vd., 2003) kimyasal algılayıcılarda (Dogo vd., 1993), elektrokromizm araçlarında (Nicholson, 1993), moleküler metallerde (Simon ve Bassoul, 2000), elektrokatalitik işlemlerde (Obirai ve Nyokong, 2005; Zagal, 1992), sıvı kristallerde (Kobayashi, 1993), boyalar (Moser vd., 1983), ve fotoiletimsel (Wang vd., 1990) araçlar gibi değişik alanlardaki kullanımlarından dolayı MPc'ler gittikçe daha çok ilgi çeken bir araştırma konusu olmaya devam etmektedirler.

MPc bileşikleri üzerinde geniş bir şekilde çalışılmasına rağmen, birçok organik solvent ortamında düşük çözünürlük ve bir araya gelme eğilimi yüzünden, özellikleri tamamen açıklanamamıştır. Komşu ftalosiyenin halkalarının arasını açmak, etkileşimini azaltmak, çözünürlüğü arttırmak için, halkaya çevresel konumda ya da eksenel pozisyonda hacimli gruplar ilave edilirler. Son zamanlarda floresan özellik gösteren naftoksi sübstitüye moleküller sentezlendi (Yenilmez vd., 2004). Halkaya eklen bu gruplar, karakteristik Q bandının (650nm~700nm) dalgaboyunun düzenlenmesinde etkili olduğu bilinmektedir. Bu bileşiklerin arasında suda çözünen ftalosiyeninler, etkin katalizörlerde (Obirai ve Nyokong, 2005; Zagal, 1992), fotosensörlerde (Howe ve Zhang, 1997) ve aynı zamanda fotodinamik terapi (PDT) uygulamalarında fotohassaslaştırıcı olarak (Ben-Hur ve Chan, 2003) kullanılarak öne çıkmaktadırlar. Özellikle, kobalt(II) ftalo-siyenin (CoPc) ve türevleri, oksijen, karbondioksit, formik asit, formaldehit, trikloro asetik asit gibi moleküllerin indirgenme reaksiyonlarını katalizlediği bilinmektedir (Maree ve Nyokong, 2000). CoPc komplekslerin katalitik davranışları yükseltgenme ve indirgenme işlemlerine katılan merkez metal atomunun redoks aktivitesine bağlıdır. Bu durum indirgenme ve yükseltgenmede rol alan metalin redoks etkinliğine bağlıdır.

Bu davranış elektrokimyasal reaksiyon sırasında ftalosiyenin makrosiklik halkasına bağlı ligandlar üzerinden de olabilir (Rodrigues vd.,

2004). CoPc içindeki metalin yükseltgenme indirgenme potansiyel değerleri komplekslerin katalitik davranışlarını önemli ölçüde etkilemektedirler. Tetrasülfonil grupları içeren ftalosiyeninler, sulu ortamda geniş pH değerlerine sahip oluşu, çözünürlüğü, kolay hazırlanabilmesi ve teorik ve pratik öneminden kaynaklanan avantajlarından dolayı çok iyi bilinmektedir (Yang vd., 1985). Makrosiklik yapı üzerindeki naftoksisülfonil grubun halkaya dahil edilmesi ile Pc molekülünü protik (H_2O) ve aprotik (DMSO), çözücü ortamlarda çözünür olmasını sağlar. Diğer yandan halkaya dâhil edilen gruplar Pc bileşiğinin çözelti ya da film halindeki fotofiziksel ve elektrokimyasal özelliklerini de arttırmaktadır.

Yakıt pillerinde moleküler oksijen indirgenmesi, potansiyel enerji kaynağı olan bir katot reaksiyonudur. Yüksek enerji üretimi için reaksiyon düşük potansiyelde gerçekleştirilmelidir. Dört elektron transfer mekanizması ile reaksiyonun tamamlanması ve su oluşumu arzu edilen mekanizmadır. Moleküler oksijen önce ikili elektron işlemi ile su oluşarak indirgenebilir. Platin yakıt pillerinde moleküler oksijenin indirgenmesinde elektrokatalizör olarak kullanılır. Platinin pahalı bir metal olmasından dolayı, alternatif elektrokatalizörlere ihtiyaç duyulmaktadır. MPcs'in moleküler oksijen indirgenmesindeki katalitik özelliklerinden dolayı, literatürde dikkat çekmektedir (Obirai ve Nyokong, 2005; Zagal, 1992). Katalitik olarak aktif bileşiklerin, elektropolimerizasyon aracılığı ile üretilen iletken polimer filmlere sabitleştirilmesi, yüksek katalitik etkinlik gösteren elektrodların üretiminde mükemmel bir yol teşkil eder (Coutanceau vd.,1995; Baranton vd., 2005; Becerik vd., 2001). Böyle elektrotların üretilmesinde, üç değişik yöntem uygulanmaktadır. Birinci yöntemle; halka üzerinde pirol ya da anilin grupları olan ftalosiyenin ya da porfirinlerin elektropolimerizasyon yöntemi ile kullanılması iletken film oluşmasına sebep olur (Li ve Guarr, 1989).

İkinci yöntemle; karbon ve metal-ftalosiyenin karışımının ısısal işleme tabi tutulması ile makrosiklik yapının metal iyonu ile destekleyici

karbon arasındaki bağın oluşumudur (Dodelet vd., 2006). Üçüncü yöntemle ise; sulu çözeltide anilinün elektropolimerizasyonu sırasında iletken polimer ağ içine suda çözünür katalizörün dopant anyon (eklenen anyon) olarak dahil edilmesidir (Baranton, 2005).

Üçüncü yöntem çalışmamızda uygulanan yöntemdir. Bu yöntemle katalizörün iletken polimer ağ içine yayılması ile aktif ve dayanıklı elektrotların hazırlanmasına imkan tanındığı bilinmektedir (Coutanceau vd., 1995).

Tek metalli ftalosiyanın sentez elektrokimyasal ve spektrokimyasal davranışları sulu ve susuz ortamda çalışılmıştır (Yılmaz ve Bekaroğlu, 1996; Arslan ve Yılmaz, 2007, Arslan ve Yılmaz, 2007). Ayrıca dimerik ftalosiyanın (Yılmaz ve Koçak, 2004) çift katlı ftalosiyanın (Kadish vd., 2001; Yılmaz vd., 2005) sentez elektrokimyasal ve spektrokimyasal özellikleri sulu ve susuz ortamda incelenmiştir. Bu çalışmamızda kümelenebilen ve suda iyi çözünür 1-naftoksi-4-sulfonik asit sodyum tuzu taşıyan kobalt(II)-ftalosiyanın sentez ve karakterizasyonu belirtilmektedir. Çalışmanın birinci basamağında metallsizftalosiyanın (NhtH₂Pc) ve kobalt(II) asetat tuzları arasında (metanol ortamında) kompleksleşme reaksiyonu UV-vis spektrofotometrik yöntemi ile takip edildi. Karakteristik Q bandının net bir şekilde görünmesi ile kompleksleşme reaksiyonunun tamamen tamamlandığı tespit edildi. Ftalosiyanın komplekslerinin birçok uygulamalarında redoks özelliklerinin iyi bilinmesi çok önemlidir. Çalışmanın ikinci adımında ftalosiyanın spektrokimyasal çalışmalarının merkez metal atomunda ya da ftalosiyanın halkasında meydana gelen redoks davranışlarını anlamaya yöneliktir. Bu tür redoks davranışların açıklaması yalnızca elektrokimyasal yöntemlerle mümkün değildir (Nyokong vd., 1986). Bunun için de spektrokimya tekniği uygulanmalıdır. Bu çalışmalar, ftalosiyanın bileşiklerinin elektrokromik özelliklerinin açıklanması içinde çok önemlidir. Elektrokromik maddeler elektrot yüzeyine uygulanan potansiyele bağlı olarak farklı renkler sergilerler. Yukarıda sözü edilen açılar-

dan konuya yaklaştığımız zaman, çalışmanın ikinci basamağı, Kobalt(II) ftalosiyano kompleksinin DMSO çözücü ortamında elektrokimyasal ve spektrokimyasal davranışını anlamaktır. NhtCoPc suda çözünür olduğu için, sulu çözeltide elektropolimerizasyon yapılabilmektedir. Ftalosiyanın molekülü elektropolimerizasyonu sırasında eklenen anyon olarak davranır. Hacimli anyonik yapı polianilin (PAni film) oluşum sürecini belirgin bir şekilde etkileyeceği açıktır. Oluşturulan filmlerin morfolojileri, Şekil 5a-b, ve elektrokimyasal davranışları, küçük tek yüklü veya çift yüklü inorganik anyonların varlığında üretilen filmlerden farklı olacağı belirgindir. Son olarak, üçüncü basamağında, suda çözünen yeni kobalt(II) ftalosiyanın iletken PAni filme modifiye edilerek hazırlanan elektrodun moleküler oksijen indirgenmesinde katalizör olarak kullanımını göstermektedir.

Deneysel çalışma sonuçları

Kimyasallar ve reaktifler

1-Naphthol-4-sülfonik asit sodyum tuzu kullanılmadan önce (Merck, %70) kolon kromatografisi (silika jel, MeOH-CH₂Cl₂, 5:1) ile saflaştırıldı (Arslan ve Yılmaz, 2007) Elektrokatalitik deneylerde suprapur, H₂SO₄ ve ultrasaf su, MilliQ, Millipore 18 MΩ cm, kullanıldı. Reaktifler ticari olarak temin edildi.

Cihazlar

¹H NMR ölçümleri ligand ve serbest ftalosiyanın için Bruker 250 MHz spektrofotometre ve FT-IR spektrumları, Perkin-Elmer FT-IR spektrofotometre ile yapıldı. Elementel analizler Marmara Araştırma Merkezinde yapıldı. PAni/NhtCoPc filmin kobalt(II) miktarı, derişik HNO₃ çözeltisindeki, platin elektrotun yüzeyinden sıyrılan kobalt(II) Perkin-Elmer Z/3030 atomik emisyon spektrofotometresi ile belirlendi. İnce filmlerin yüzey morfolojilerinin tanımlanması JEOL JSM 7000 F model taramalı elektron mikroskop (SEM) ile yapıldı. Uv-vis spektrumları Agilent Model 8453 diyot spektrofotometre kullanılarak yapıldı. Dönüşümlü voltammetri (CV) bilgisayar kontrollü Princeton Applied Research Model 2263

potentiyostat ile birlikte yapıldı. Üç elektrodlu bir sistem, BASI (Bioanalytical System Inc.) model, kullanılarak DMSO çözücü ortamında CV ölçümleri yapıldı. Bu elektrod sisteminde 2 mm çapında platin disk, çalışma elektrodunu, Ag/AgCl (3.5M KCl) referans elektrodunu ve platin tel yardımcı elektrodu oluşturmaktadır. NhtCoPc içeren çözeltilerden en az 5 dakika süreyle deneyden önce yüksek saflıkta azot gazı geçirilmiştir. Böylelikle çözelti, deney esnasında bir azot örtüsü ile hava temasından korunmuştur. Kontrollü Potansiyel Elektroliz (CPE) Princeton Applied Research Model 2263 Potentiyostat/Galvanostat ile gerçekleştirildi. Örnek ve çözücü, azot altındaki elektroliz kabına yerleştirildi.

Elektropolimerizasyonda kullanılan platin elektrot, BASI model parlatici üzerindeki alüminyum oksit ($< 10\mu\text{M}$) üzerinden parlatıldı. Daha sonra elektrot ultra saf su ve etanol ile iyice çalkalanarak temizlendi. Elektrokatalitik deneyler 0.5M H_2SO_4 ortamında gerçekleştirilmiştir. Voltamogramlar -0.10 V ve 0.90 V tarama aralığında 5 mVs^{-1} tarama hızı ile alındı. Her deneyden önce çözelti ortamı oksijen gazı ile doymun hale getirildi. UV-vis spektroeletrokimyasal deneyler, özel tasarımlı kafes şeklindeki ince tabaka hücre içerisinde (Lin ve Kadish, 1985), platin çalışma elektrodu, tel platin yardımcı elektrot ve Ag/AgCl (3.5 M KCl) referans elektrot kullanılarak yapıldı Potansiyeller, Princeton Applied Research Model 2263 potentiyostat ile uygulandı. Zamana bağlı, UV-vis spektrumları Agilent Model 8453 diyot spektrofotometre ile gerçekleştirildi.

2(3),9(10),16(17),23(24)- tetrakis [4-(1 naftoksi-4-sülfonik asit sodyum)] Kobalt(II)-ftalosiyenin, NhtCoPc, sentezi

DMSO çözeltisi 4\AA çapında moleküler siveden geçirilerek kurutuldu. Literatürde belirtilen yöntemlere uygun bir şekilde 4-Nitroftalonitril sentezlenerek saflaştırıldı (Young vd., 1990). Kısaca, Na_2CO_3 varlığında, kuru DMSO ortamında ve 45°C de 4-nitro-ftalonitril ile 1-naftol-1-sulfonik asit sodyum tuzunun reaksiyonu ile ligand hazırlandı. Ligand üzerinden serbest ftalosiyenin, Nht H_2Pc önceki çalışmamız doğ-

rultusunda hazırlanarak saflaştırıldı (Arslan ve Yılmaz, 2007). Serbest ftalosiyenin metal tuzu ile reaksiyona girerek kobalt ftalosiyenin elde edildi. Kısaca reaksiyon şartlarından söz etmek gerekirse, Nht H_2Pc (50 mg, 0,033 mmol) ve susuz kobalt(II) asetat (5,9 mg, 0,033 mmol), azot gazı altında ve 25 ml metanol ortamında 48 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Karışım oda sıcaklığına gelecek şekilde soğutulurak ardından süzülür. Süzüntü, döner buharlaştırıcıda buharlaştırıldı (silika jel, MeOH- CH_2Cl_2 , 10:1). Bu ftalosiyenin bileşiği su, metanol ve DMSO ortamında çözünmektedir. Verim:22mg (%47).

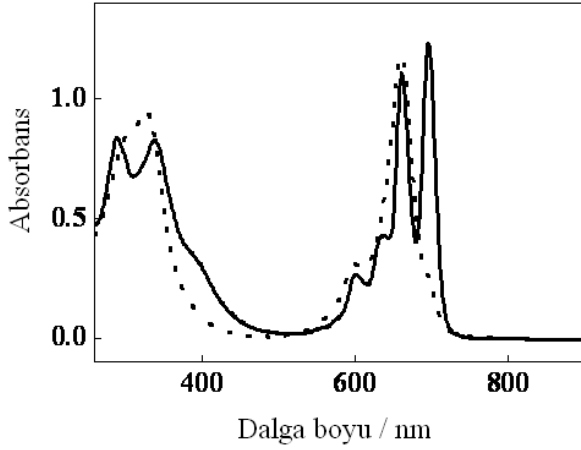
Molekül ağırlığı (1552.3g/mol), formül $\text{C}_{72}\text{H}_{40}\text{Na}_4\text{N}_8\text{O}_{16}\text{S}_4\text{Co}$: Hesaplanan değerler: C: 55.71 ; H: 2.59 ; N: 7.22. Bulunan değerler : C: 55.15 ; H: 2.72 ; N: 7.01. IR [(KBr) ν_{max} / cm^{-1}] : 3073 (Ar H), 1590, 1574 (Ar), 1275 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O-C}_{\text{Ar}}$) 1183 (O-S-O), 763,688 (C-S). UV-vis (DMSO) : λ_{max} (log ϵ) = 300 (5.14), 330 (5.07), 605 (3,80), 667 (5,15).

PAni-NhtCoPc ile modifiye edilmiş platin elektrodun (Pt/PAni-NhtCoPc) hazırlanması

PAni filimler, anilinin elektrokimyasal yolla yükseltgenmesi sonucunda platin bir levha üzerinde oluşturuldu. Polimerizasyon, 0.1M anilin ve 0.5M H_2SO_4 ve 10^{-3}M NhtCoPc içeren sulu bir çözelti ortamında elektropolimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirildi. Polimerizasyon, azot altında 20°C de 50 mVs^{-1} tarama hızında, -0.10 V ile 0.90 V çalışma aralığında, 35 voltammetrik döngü sonucunda oluşturuldu. Film kalınlığı, polianilin film oluşumu sırasında, son döngüde okunan akım yoğunluğu ile hesaplandı. Bizim çalışmamızda 35 voltammetrik döngü sonunda, akım yoğunluğu 106 mC cm^{-2} ve karşılık gelen film kalınlığıda $1.6 \mu\text{m}$ olarak görülmüştür. Bu davranışın sebebi artan film kalınlığı ile PAni iletkenliğinin düşmesi ile açıklandı. Safsızlıklardan arınmak için su ile çalkalanarak saflaştırıldı.

Sentez

NhtCoPc, metanol çözücü ortamında susuz kobalt(II) asetat tuzu ile Nht H_2Pc arasındaki kompleksleşme reaksiyonu ile hazırlanmıştır ve



Şekil 1. *NhtH₂Pc* ve *NhtCoPc*'nin UV-vis spektrumları

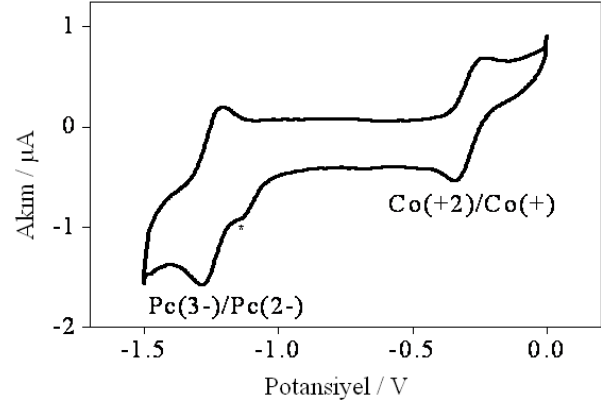
naftoksi gruplarına ait $\pi - \pi^*$ elektronik geçişlerine karşılık gelen bantlarını da etkileyerek 327 nm ve 300 nm'ye kaymalarına sebep olmuştur. Şekil 1'de *NhtH₂Pc* ve naftoksi gruplarına ait (çizgili) ve *NhtCoPc* (noktalı) UV-vis spektrumları görülmektedir.

Elektrokimya

Kobalt(II)ftalosiyanın, *NhtCoPc*'nin elektrokimyasal davranışı, 0.1M tetrabutylamonyum-perklorat (TBAP) içeren Dimetilsülfoksit (DMSO) çözeltisinde dönüşümlü voltammetrik yöntem (CV) kullanılarak incelenmiştir. 100 mVs^{-1} tarama hızında Şekil 2 de *NhtCoPc*'nin birinci indirgenme reaksiyonunun CV'si gösterilmektedir. *NhtCoPc*, Ag/AgCl elektrot sistemine karşı DMSO çözücü ortamında iki indirgenme ve bir yükseltgenme davranışlarını sergilemiştir. 100 mVs^{-1} tarama hızında birinci ve ikinci indirgenme işlemlerine ait hesaplanan katodik ve anodik pik potansiyel farkları (69 mV ve 59 mV) DMSO ortamındaki birinci ve ikinci indirgenmiş türlerin tersinir davranış sergilediğini göstermektedir. Birinci ve ikinci indirgenme dalgalarına ait katot ve anot pik akım oranları i_{pc}/i_{pa} hemen hemen 1'e yakındır ki bu durum söz konusu elektrokimyasal reaksiyonların elektrokimyasal süreçte başka herhangi bir fiziksel ve/veya kimyasal işlemi beraberinde getirmedikçe işaretidir. Bilindiği gibi, çözelti veya film hallerinde *CoPc*'nin birinci indirgenme reaksiyonunun, metalin makrosiklik birime

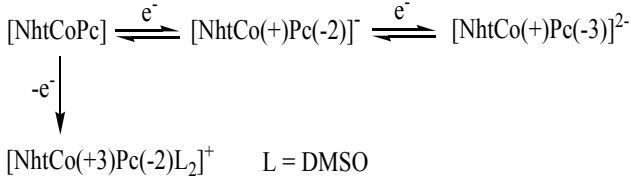
göre elektroaktif yapısından dolayı kobalt bazlı bir redoks işlemi beklenir.

Diğer yandan *CoPc*'de görülen ikinci indirgenme reaksiyonunun ftalosiyanın halkası üzerinde gerçekleşmektedir.



Şekil 2. *NhtCoPc*'nin 100 mVs^{-1} tarama hızındaki CV'si

Bu davranış, deneyde kullanılan çözeltilere veya elektrolit sistemlere bağlı değildir. Bundan dolayı, çalışmamızda gözlemlenen birinci ve ikinci indirgenme işlemleri $Co(+)$ $Pc(-2)/Co(+2)$ $Pc(2-)$ ve $Co(+)$ $Pc(3-)/Co(+)$ $Pc(2-)$ çiftleri sırası ile metal ve halkaya aittir. *CoPc*'nin birinci yükseltgenme reaksiyonu çözücünün türüne bağlı olarak kobalt veya halka üzerinde gerçekleşir. Dimetilsülfoksit, dimetilformamit, asetonitril gibi donör çözücüler ve koordinasyon yapmaya uygun karşıt anyonlu elektrolit ortamında çalışılan bazı donör olmayan çözücülerde (diklorobenzen ve diklorometan gibi) kobalt ftalosiyanınin yükseltgenme reaksiyonu metal merkezlidir. Fakat donör olmayan çözücülerde eğer ortamda karşıt anyonlu bağlayıcı yoksa birinci yükseltgenme reaksiyonu halka üzerinden gerçekleşir (Yılmaz ve Koçak, 2004). Bizim çalışmamız DMSO çözücü ortamında gerçekleştirildiği için, yükseltgenme kobalt metalinden kaynaklanmaktadır. Bu durum Şekil 3'de $Co(3+)Pc(-2) / Co(2+)Pc(2-)$ belirtilmektedir. *NhtCoPc* 100 mVs^{-1} tarama hızında uygun katodik dalgası olmayan tersinir olmayan yükseltgenme reaksiyonu sergiledi. Bunun nedeni donör çözücü olarak kullanılan DMSO'nun yükseltgenmiş kobalt kompleksine bağlanmasıdır.



Şekil 3. NhtCoPc'nin redoks mekanizması

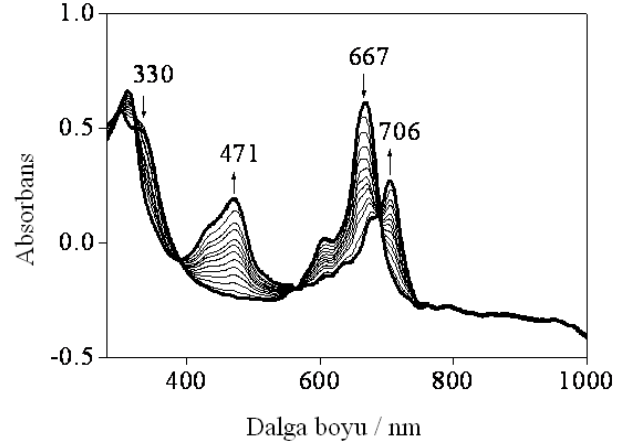
Şekil 3' de mekanizma verilmektedir. Birinci ve ikinci indirgenme reaksiyonlarının elektrokimyasal yarı dalga potansiyelleri Ag/AgCl'e karşı $E_{1/2} = -0.292\text{V}$ ve $E_{1/2} = -1.25\text{V}$ da görüldü. Diğer yandan, yükseltgenme işleminin anodik potansiyeli Ag/AgCl'e karşı $E_{pa} = 0.482\text{V}$ değerindedir. NhtCoPc'e ait birinci indirgenmenin pik potansiyelleri ve birinci yükseltgenme pik potansiyelleri arasındaki fark 0.77V dur bu değer CoPc değeri ile uyumludur. NhtCoPc'nin birinci ve ikinci indirgenme dalgaları arasındaki potansiyel farkı 0.958V dur. Bu değer CoPc'nin birinci ve ikinci indirgenme işlemlerinin ortalama farkına karşılık gelir. Bu potansiyel fark neredeyse CoPc ve $[(\text{RS})_6\text{CoPc}]_2\text{CR}$ ile aynıdır.

Birinci indirgenme ve yükseltgenme yarı dalga potansiyelleri sırası ile CoPc değerleri ile kıyaslandığında 0.088V ve 0.018V kaymıştır. İndirgenme yarı dalga potansiyelinde kayma yükseltgenme yarı dalga potansiyeline göre daha düşük olmasının sebebi muhtemelen destek elektrolitin anyonları ile yükseltgenmiş ftalosiyanın türleri arasındaki güçlü iyonik etkileşimden kaynaklanmaktadır (Kadish vd., 2001).

Elektrokimyasal yolla yükseltgenmiş ve indirgenmiş komplekslerin UV-vis spektrumlarının değerlendirilmesi

NhtCoPc'nin *in-situ* (eş-zamanlı) spektrokimyasal davranışı, 0.2M TBAP içeren DMSO ortamında, UV-vis spektrofotometrik ve kronoamperometrik tekniklerin birleştirilmesi ile izlenmiştir. NhtCoPc'nin CV'leri normal hücrede ya da ince tabaka hücre içerisinde alınarak (Lin ve Kadish, 1985) eş-zamanlı spektroeletrokimyasal reaksiyonlarda uygulanacak uygun potansiyeller bulunmuştur. Bunlar, birinci indirgenme potansiyeli için $E_{app} = -0.60\text{V}$, ikinci in-

dirgenme potansiyeli için $E_{app} = -1.40\text{V}$ ve birinci yükseltgenme potansiyeli için $E_{app} = 0.70\text{V}$ olarak belirlenmiştir. İnce tabaka hücre içerisinde NhtCoPc'e zamana bağlı olarak uygulanan sabit potansiyelle indirgenmiş türün UV-vis spektral değişimleri ölçülmüştür, Şekil 4.



Şekil 4. NhtCoPc'nin birinci indirgenme sırasındaki UV-vis spektral değişimler

NhtCoPc'nin birinci indirgenme sırasında gözlenen UV-vis spektral değişimler şunlardır. Q Bandı 667 nm 'de tamamen kaybolurken, 706 nm 'de ve 471 nm 'de yeni spektrumlar oluşmuştur. Tekli indirgenmiş türün son spektrumu $[\text{Co}(+)\text{Pc}(2-)]$ türünün tipik bir örneğidir ve metale bağlı indirgenmiş tekli ftalosiyaninlere benzer bir özellik göstermektedir. Şekil 3'de görülen tekli indirgenmiş tür 471 nm 'de gözlenen kuvvetli bir band ile tanımlandı. Bu band $\text{Co}(+)\text{Pc}(2-)$ $[d(xz,yz)] \rightarrow \pi(1b_{1u})\text{Pc}(2-)$ şeklinde gösterilen metalden liganda yük transferine (MLYT) karşılık gelir. Ayrıca, 706 nm değerinde gözlemlenen yeni Q bandı net bir şekilde tekli indirgenmiş türün $[\text{NhtCo}(+)\text{Pc}(-2)]$ oluşumunu göstermektedir. NhtCoPc'nin tekli indirgenmiş türü metal bazlı tek elektron indirgenmesine karşılık gelir ve maviden sarıya doğru renk kaymasına sebep olmaktadır. Beklenildiği gibi, naftoksi grupları ile makrosiklik birim arasındaki zayıf etkileşim nedeniyle ftalosiyanın halkaları üzerindeki naftoksi gruplarına karşılık gelen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin enerji veya absorpsiyon şiddetlerinde önemli değişiklik gözlenmemiştir. UV-vis değişimlerin izobestik

noktaları 389nm, 564nm ve 691nm'de görülmüştür. Bu durum tekli indirgenmiş türün $[NhtCo(+)\text{Pc}(2-)]^-$ oluşumunu doğrulamakta olup Şekil 3 den de görülmektedir.

Tablo 1. $[NhtCoPc]^n$ 'nin 0.2 M TBAP içeren DMSO çözücü ortamında UV-vis spektral verileri

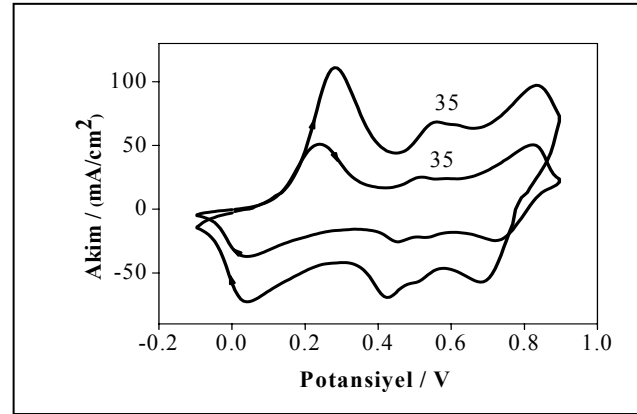
Yük n	Türler	λ , nm (log ϵ)
0	[NhtCoPc]	300 (5.14)
		330 (5.07)
		605 (3.80)
		667 (5.15)
		305 (5.20)
-1	[NhtCo(+)\text{Pc}(-2)]^-	471 (4.48)
		706 (4.81)
		305 (5.09)
-2	[NhtCo(+)\text{Pc}(-3)] ²⁻	486 (4.78)
		706 (3.16)
		304 (5.12)
		339 (5.01)
+1	[NhtCo(+3)\text{Pc}(-2)\text{L}_2]^+	607 (3.80)
		673 (5.29)

Birinci indirgenme ürünü üzerine tekrar uygun potansiyel uygulanarak nötral bileşiğin kendisi ve buna ait spektrum tekrar elde edilmiştir. Bu sonuç birinci indirgenme reaksiyonunun spektroeletrokimyasal süreçte tersinir ve indirgenmiş türün kararlı olduğunu göstermektedir. NhtCoPc'nin eş-zamanlı spektrokimyasal davranışı, 0.2M TBAP içeren DMSO ortamında, UV-vis spektrofotometrik ve kronoamperometrik tekniklerin birleştirilmesi ile izlenmiştir. Böylelikle CV ve onunla uyumlu olan eş-zamanlı spektroeletrokimya çalışmalarından elde edilen sonuçlar, tekli anyonik tür $[NhtCo(+)\text{Pc}(2-)]^-$, çift anyonik tür $[NhtCo(+)\text{Pc}(3-)]²⁻$, tekli katyonik türlerin $[NhtCo(+3)\text{Pc}(2-)]^+$ önerilen mekanizmalarını daha iyi anlama imkânı veriyor.

PAni ve PAni/[NhtCoPc] film elektrot hazırlanması ve karakterizasyonu

Kompleks, asit ortamında anilinin elektropolimerizasyonu sırasında tersinir tek elektronlu yükseltgenme reaksiyonu sergilemektedir. Anilinin elektropolimerizasyonu 0.5M H₂SO₄ varlığında dönüşümlü voltametre ile gerçekleştirildi.

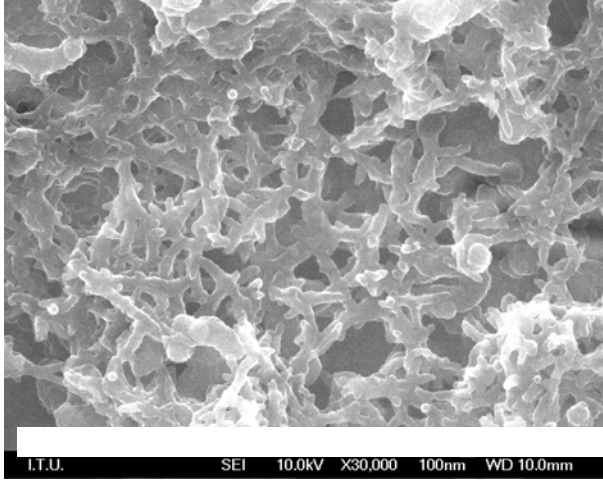
Çalışmamızda 0.1M taze damıtılmış anilin 0.5M H₂SO₄ elektrolit ortamında, Ag/AgCl referans elektroda karşı 35 voltametrik döngü ile polimerleşerek -0.10V ve +0.90V çalışma aralığında platin elektrot yüzeyine depolanmıştır. Makrosiklik halkanın çevresel konumlarında sülfonat grupları içeren CoPc ve FePc'ler anilinin elektropolimerizasyonu sırasında eklenebilen anyon gibi davranır ve modifiye PAni filmler hazırlanır (Coutanceau vd., 1995). PAni-NhtCoPc modifiye elektrot; anilinin polimerizasyonundaki deneysel koşullarda 10⁻³M NhtCoPc içeren anilinin dönüşümlü voltametre ile polimerizasyonu ile elde edilmiştir.



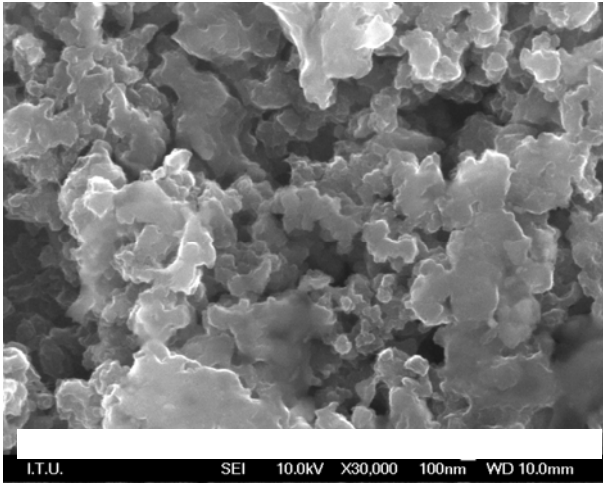
Şekil 5. (Pt / PAni-NhtCoPc) film için elde edilen akım yoğunluğunun Pt/PAni film'e göre üstünlüğünü gösteren voltammogramlar

PAni filmin ve PAni-NhtCoPc filmin son voltammogramları kıyaslandığında; birinci anodik dalga pozitif potansiyele doğru 40 mV kadar kaydı ve Pt/PAni-NhtCoPc film için elde edilen akım yoğunluğu değerinin Pt/PAni film değerine göre daha yüksek olduğu Şekil 5'den de görülmektedir.

Elektrot potansiyellerinde gözlenen kayma anilinin elektropolimerizasyonu sırasında PAni ile karşıt sülfonat anyonları arasındaki etkileşimin bir sonucudur. Akım yoğunluğu değerinin daha yüksek oluşu ise PAni-NhtCoPc filmin iletkenliğinin artmasından kaynaklanmıştır. Pt/PAni filmlerin ve Pt/PAni-NhtCoPc'nin 10.0kV elektron voltajlı ve 3x10⁴ faktörle büyütülmüş elektron mikroskop (SEM) görüntüleri Şekil 6a-b'de verilmektedir.



Şekil 6. Pt/PANI filmin SEM görüntüsü



Şekil 6b. Pt/PANI-NhtCoPc filmin SEM görüntüsü

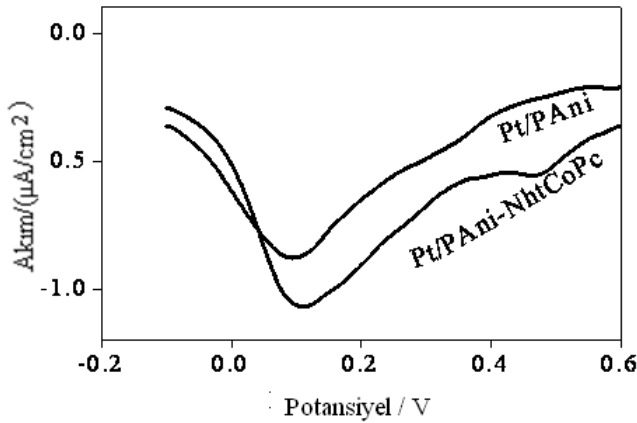
PANI filmin SEM görüntüsü, nanofibrillerden oluşan yoğun bir ağ yapısını ve elektropolimerizasyon işleminin devamında yüzey alanının genişlemesine sebep olan bazı türleri Şekil 6a'da gösterilmektedir. PANI filmin bu yapısı literatürde gözlenen ile uyumludur (Huang vd., 1986). PANI film'den oldukça farklı olan PANI-NhtCoPc'e ait yüzey alanı genişlemiş SEM görüntüsü Şekil 6b'de verilmektedir. NhtCoPc'nin polimer ağa dâhil olması ile nanofibrillerin ağ modelinin gelişi güzel büyümesine neden olduğu ve bu durum da yalnız PANI filme kıyasla daha pürüzlü diğer bir deyişle yüzey alanı genişlemiş bir elektrot yüzeyine yol açtığı Şekil 6b'den net bir şekilde görülmektedir. Pürüzlü bu yüzey, katalitik yönü dolayısı ile yakıt hücrelerinde ak-

tif katod'un incelenmesinde önemli bir avantaj sağlar. PANI filmin ağı boşluğunda kobalt ftalosiyanın miktarının hesaplanabileceği literatürde incelenmiştir.

Elzing ve arkadaşları, polimer ağ içindeki FeTsPc (demir tetra sülfonatlı ftalosiyanın) miktarını belirlemek için iki yöntem sunmuşlardır (Elzing vd., 1987). Birincisi, FeTsPc redoks işlemine karşılık gelen ilgili pikin altındaki elektrik yükünün belirlenmesine dayanır. Bu yaklaşım ilk defa Bard ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır. İkinci yöntem ise PANI-FeTsPc'ne ait elektiriksel yükün belirlenmesine dayanır. Birinci yöntem PANI-NhtCoPc filmine uygulanmaya elverişli değildir. Çünkü, NhtCoPc'nin redoks işlemine ait yük PANI filmleri ile maskelenir. Baranton ve arkadaşları, PANI filmdeki FeTsPc miktarını PANI-FeTsPc'nin birinci anodik pikinin (polimerin yükseltgenme sırasında karşıt anyonlarla etkileşimine ait pik) altında kalan akımın integrasyonu ile hesaplamıştır. Çalışmamızda, PANI-NhtCoPc filmdeki NhtCoPc miktarının hesaplanması için ikinci yöntem kullanılmıştır. PANI-NhtCoPc'nin birinci anodik pikin altında kalan akımın birleştirilmesi ile 264 mC cm^{-2} yük hesaplandı. Literatür verileri ışığında bu değer $3.9 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-2}$ ye karşılık gelir. Eğer NhtCoPc sadece eklenen anyon olarak işlev görürse ve PANI filmi takip eden yükseltgenme pikinden daha yüksek potansiyelde tamamen yükseltgenmiş olduğu düşünülürse bu değer $(3.9 \times 10^{-6})/4 = 9.8 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ NhtCoPc olarak bulunur. Çalışmamızda, PANI-NhtCoPc ağında kobalt miktarı atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. PANI-NhtCoPc ağında belirlenen kobalt miktarı, polimer ağda $9.3 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ NhtCoPc mevcut olduğunu gösterdi. İki işlemde elde edilen değerler arasındaki küçük fark muhtemelen polimer ağda yük yoğunluğunu etkileyebilecek HSO_4^{-1} veya SO_4^{-2} gibi bazı anyonların varlığından ileri gelmektedir. Elde edilen bu sonuçlar, NhtCoPc'nin polimer ağa bir anyon olarak bağlanmasına işaret eder. Benzer sonuçlar sülfonat grupları içeren bazı ftalosiyanınlar ve porfirinlerde de gözlenmiştir (Coutanceau vd., 1995; Baranton vd., 2005).

Pt/PAni-NhtCoPc modifiye elektroktrodun moleküler Oksijenin indirgenmesinde elektrokatalitik etkisi

Pt/PAni ve Pt/PAni-NhtCoPc elektrodlarının moleküler oksijen indirgenmesine yönelik katodik doğrusal tarama voltammogramları, oksijen gazı ile doymun hale getirilmiş, 5 mVs^{-1} tarama hızında, $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ elektrolit ortamında Şekil 6'da görülmektedir. Bütün elektrotların oksijen indirgenmesine yönelik aktif olduğu görülmektedir. Elektrotların indirgenme işleminin başlangıcı 0.52 V civarında olduğu görülmektedir. Pt/PAni elektrot varlığında oksijen indirgenmesine 0.095 V potansiyelde -0.87 mA cm^{-2} akım yoğunluğu ile ulaşılmıştır. Modifiye Pt/PAni-NhtCoPc elektrot varlığında ise bu değer 0.111 V potansiyelde -1.07 mA cm^{-2} olarak ölçülmüştür.

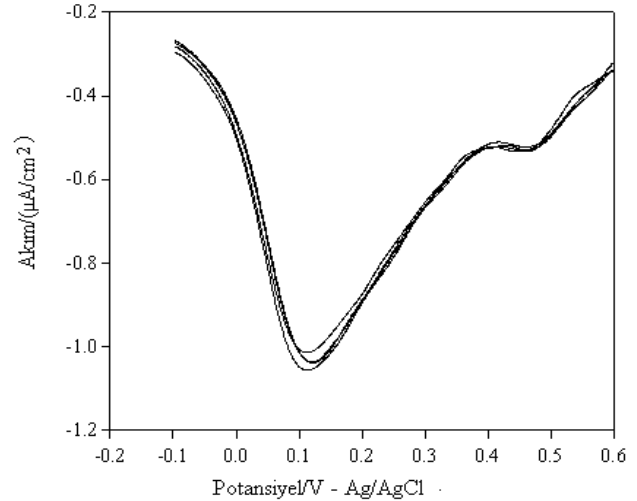


Şekil 7. Pt/PAni ve Pt/PAni-NhtCoPc elektrotları varlığında moleküler oksijen indirgenmesine karşılık katodik doğrusal voltammogramları

Modifiye Polianilin film ağında NhtCoPc moleküllerinin varlığı moleküler oksijenin indirgenmesine yönelik işlemde daha büyük akım yoğunluğunun gözlenmesine sebep olmuştur. Ayrıca, Pt/PAni-NhtCoPc elektrot ortamında gözlenen oksijen indirgenme potansiyeli Pt/PAni ve saf Pt elektrotlarına kıyasla pozitif değere kaymıştır. Au/PAni-CoTsPc (Kobalt tetra sülfonatlı ftalosiyanın) filmin, aynı zamanda Au/PAni-CoTsPc ve Pt/PAni arasında elektrokatalitik etkinliğin asit ortamında moleküler oksijen indirgenmesine karşı tepkisi üzerinde çalışılmıştır (Coutanceou vd., 1995)

Çalışmamızda Pt/PAni-NhtCoPc ve Pt/PAni elektrotların varlığında moleküler oksijen indirgenmesine karşılık farklı akım yoğunlukları elde edilmiştir. Bu durum Şekil 7'de görülmektedir. Moleküler oksijenin indirgenme reaksiyonunda görülen bu katalitik etkinlik farklı teorilerle açıklanmıştır:

- 1- Katalitik etkinlik muhtemelen makrosiklik yapıdaki katalizör miktarına bağlıdır (Elzing vd., 1987).
- 2- Ftalosiyanın'nin makrosiklik halkasının aktif rol oynaması (Zagal vd., 1992).
- 3- Dimerlerin oluşumunu destekleyen PAni-CoPc yapısı (Elzing vd., 1987).
- 4- NhtCoPc'nin polianilin ortamında uygun moleküler dağılımı (Saunders vd., 1992).



Şekil 8. Pt/PAni-NhtCoPc elektrot varlığında oksijen indirgenmesine ait beş voltametric döngü

Çalışmamızda, naftoksisülfonat grupları içeren ftalosiyaninlerle modifiye edilmiş, Pt/PAni-NhtCoPc filminde dimerlerin oluşumu türlerin gelişi güzel büyümesini arttırarak pürüzlü elektrot yüzeyinin oluşumuna katkı sağlamaktadır. Bu durum SEM görüntüsü ile desteklenmektedir. Pt/PAni-NhtCoPc elektrot varlığında oksijen indirgenmesine ait beş voltametric döngü Şekil 8'de gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi NhtCoPc içeren modifiye elektrot moleküler oksijen indirgenmesi işlemi boyunca değişikliğe uğramadan stabil kalmaktadır.

Sonuçlar

Bu çalışmada yeni, suda çözünür metal ftalosiyenin, 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- tetrakis- [4-(1-naftoksi-4-sülfonik asit sodyum)] ftalosiyenin kobalt(II), NhtCoPc sentezlendi. Metalsiz ftalosiyenin, NhtH₂Pc ile kobalt(II) asetat tuzu arasında gerçekleşen kompleksleşme reaksiyonu, metanol çözücü ortamında UV-vis spektrofotometre kullanılarak izlendi.

Reaksiyon Q Bandında (650 nm-700 nm) meydana gelen değişimlerle takip edildi. Metalsiz-ftalosiyenin'den metalliftalosiyanine geçiş yarılmış ikili Q bandından tekli ana Q bandının görünmesi ile tamamlandı.

CV ölçümleri ve eş zamanlı spektroeletrokimya ölçümleri, NhtCoPc kompleksinin elektrokimyasal yolla indirgenmiş ve yükseltgenmiş türlerin elektron transfer davranışları hakkında bilgi sağladı. Diğer yandan, iletken polimer filmlere NhtCoPc eklenen anyon olarak ilavesi, yüzey alanını genişleterek filmin morfolojisini önemli ölçüde etkilediği görüldü. PANi film ile kıyaslandığında Pt/PAni-NhtCoPc filmin daha pürüzlü bir elektrot yüzeyine sahip olduğu görüldü.

Moleküler oksijenin indirgenmesine yönelik elektrokatalitik uygulamada, aynı reaksiyon koşullarında Pt/PAni ve saf Platin elektrotlara kıyasla Pt/PAni-NhtCoPc'nin redoks etkinliğinin daha fazla olduğu görüldü. Bu davranış, pürüzlü elektrot yüzeyine sahip Pt/PAni-NhtCoPc filmin aktif yüzeyinin artmasının bir sonucu olduğu görüldü.

Teşekkür

Devlet Planlama Teşkilatına destekleri için (DPT, proje no: 90177) teşekkür ederiz. Bu çalışma aynı zamanda Türkiye Bilimler Akademisi Üstün Başarılı Genç Bilim İnsanlarını Ödüllendirme Programı (TÜBA-GEBİP) ile kısmen desteklenmiştir. Katkılarından dolayı Prof. Dr. İpek BECERİK ve Ar. Gör. Sevgi GÜNEY'e teşekkür ederiz.

Kaynaklar

Arslan, S. ve Yılmaz, İ., (2007). Preparation, electrochemical, and spectroelectrochemical charac-

terization of a new water-soluble copper phthalocyanine, *Inorganic Chemistry Communications*, **10**, 385-388.

Arslan, S. ve Yılmaz, İ., (2007). Synthesis, electrochemistry, and *in situ* spectroelectrochemistry of a new water-soluble zinc phthalocyanine substituted with naphthoxy-4-sulfonic acid sodium salt, *Transition Metal Chemistry*, **32**, 292-298.

Arslan, S. ve Yılmaz, İ., (2007). A new water-soluble metal-free phthalocyanine substituted with naphthoxy-4-sulfonic acid sodium salt. Synthesis, aggregation electrochemistry and *in situ* spectroelectrochemistry, *Polyhedron*, **26**, 236-2394.

Baranton, S., Coutanceau, C., Leger, J.-M., Roux, C. ve Capron, P., (2005). Alternative cathodes based on iron phthalocyanine catalysts for minor micro-DMFC working at room temperature, *Electrochimica Acta*, **51**, 517-525.

Becerik, I., Süzer, S. ve Kadırgan, F., (2001). Electrooxidation of methanol on doped polypyrrole films in acidic media, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **502**, 118.

Ben-Hur, E., W.-S. Chan, in: K.M. Kadish, K.M. ve Smith, R. Guilard (Eds.), (2003). *The Porphyrin Handbook*, **19**, Academic Press, Boston, 1.

Coutanceau, C., El Houch, A., Croigneau, P., Leger, J.-M. ve Lamy, C., (1995). Conducting polymer electrodes modified by metal tetrasulfonated phthalocyanines: preparation and electrocatalytic behaviour towards dioxygen reduction in acid medium, *Electrochimica Acta*, **40**, 2739-2748.

Dodelet, J.P., Zagal, J.H., Bedioui, F. ve Dodelet, J.P. (Eds.), (2006). *N4 Macrocyclic Metal Complexes*, Springer, New York, **83**, Chapter 3, and references therein.

Dogo, S., Germain, J. P., Maleysson, C ve Pauly, A., (1992). Interaction of NO₂ with Copper Phthalocyanine, *Thin Solid Films*, **219**, 251-256.

Elzing, A., Van der Puten, A., Vissher, W., ve Barendrecht, E. (1987). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **233**, 113.

Erk, P., Hengelsberg, H. ve Kadish, K.M., (2003). *The Porphyrin Handbook*, **16**, Academic Press, Boston, 117.

Howe, L., ve Zhang, J.Z., (1997). Ultrafast studies of excited-state dynamics Phthalocyanine and Zinc Phthalocyanine Tetrasulfonate in solution, *Journal of Physical Chemistry A*, **101**, 3207.

Huang, W.S., Humphrey, B.D. ve MacDiarmid, A.G.J., (1986). *Chemical Society Faraday Transactions I*, **82**, 2385.

- Kadish, K.M., Nakanishi, T., Gurek, A.G., Ahsen, V. ve Yılmaz, I., (2001). *Journal of Physical Chemistry: B*, **105**, 9817.
- Kobayashi, N., in: Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P. (Eds.), (1993). *Phthalocyanines: Properties and Applications*, **2**, VCH, Weinheim, 97.
- L'Her, M., Pondaven, A., in: Kadish, K.M., Smith, K.M. ve Guillard, R., (2003). *Electrochemistry of Phthalocyanines in the Porphyrin Handbook*, **16**, Academic Press, Boston, 117–170.
- Li, H., Guarr, T.F., (1989). Formation of electronically conductive thin-films of metal phthalocyanines via electropolymerization, *Journal of Chemistry Society Chemistry Communications*, 832.
- Lin, X.Q. ve Kadish, K.M., (1985). Vacuum-tight thin-layer spectroelectrochemical cell with a doublet platinum gauze working electrode, *Analytical Chemistry*, **57**, 1498-1501.
- Maree, S. ve Nyokong, T., (2000). Electro-catalytic behavior of substituted cobalt phthalocyanines towards the oxidation of cysteine, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **492**, 120.
- Moser, F.H. ve Thomas, A.L., (1983). *The Phthalocyanines 2: Manufacture and applications*, CRC Press, Florida.
- Nicholson ve M.M., in: C.C. Leznoff, A.B.P. Lever (Eds.), (1993). *Phthalocyanines: Properties and applications*, **3**, VCH, Weinheim, 75.
- Obirai, J. ve Nyokong, T., (2005). *Electrochimica Acta*, **50**, 5427.
- Rodrigues, N.P., J. Obirai, T. Nyokong, F. Bedioui, (2004). Electropolymerized Pyrrole-Substituted Manganese Phthalocyanine Films for the Electroassisted Biomimetic Catalytic Reduction of Molecular Oxygen, *Electroanalysis*, **17**, 186.
- Saunders, B.R., Murray, K.S. ve Fleming, R., (1992). *Journal of Synthesis Metal*, **47**, 167.
- Simon, J., Bassoul, P. (Eds.), (2000). *In Design of Molecular Materials: Supramolecular Engineering*, John Wiley & Sons, Chichester, 197.
- Yang, Y.-C., Ward, J.R., Seiders, R.P., (1985). Dimerization of cobalt(II) tetrasulfonated phthalocyanine in water and aqueous alcoholic solutions, *Inorganic Chemistry*, **24**, 1765.
- Yenilmez, H.Y., Özçeşmeci, İ., Okur, A.İ. ve Gül A., (2004). Synthesis and characterization of metal free and metallo-phthalocyanines with four pendant naphthoxy substituents, *Polyhedron*, **23**, 787-791.
- Yılmaz, I., Gurek, A.G., Ahsen, V., (2005). Synthesis, electrochemical, and spectroelectrochemical properties of tetrakis(13,17-dioxanonacosane-15-sulphonyl) phthalocyanine to zinc(II), *Polyhedron*, **24**, 791-798.
- Yılmaz, I., Kocak, M., (2004). Electrochemical, spectroelectrochemical, and pyridine binding properties of tetrathia macrocycle-bridged dimeric cobalt phthalocyanine, *Polyhedron*, **23**, 1279-1285.
- Young, J.G. ve Onyebuagu, W., (1990). Synthesis and characterization of di-disubstituted phthalocyanines, *Journal of Organic Chemistry*, **55**, 2155.
- Wang, M., Chen, H. Z. ve Yang, S. L., (1990). Photoconductivity of Phthalocyanine Composites, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **53**, 437-441.
- Zagal J.H., (1992). Metallophthalocyanines as catalysts in electrochemical reactions, *Coordination Chemistry Reviews*, **119**, 89-136.