

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU
VE 4-NİTROFENOL ÜZERİNDE FOTOOKSİDASYON
REAKSİYONUNDAKİ KATALİTİK AKTİFLİĞİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KADER TEKİNTAŞ

**MART 2022
TRABZON**



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU
VE 4-NİTROFENOL ÜZERİNDE FOTOOKSİDASYON
REAKSİYONUNDAKİ KATALİTİK AKTİFLİĞİNİN İNCELENMESİ**

Kader TEKİNTAŞ

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"YÜKSEL LİSANS (KİMYA)"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 09 / 02 / 2022

Tezin Savunma Tarihi : 11 / 03 / 2022

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ece Tuğba SAKA

Trabzon 2022

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

Lisansüstü eğitimim için özveri ve fedakarlık gösteren, her daim ilgi ve alakasının üzerimde olduğunu hissettiğim, her türlü imkan ve destekle yanımda olan, engin bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan sevgili sayın danışmanım Doç. Dr. Ece Tuğba SAKA hocama sonsuz teşekkür eder ve saygılarımla şükranlarımı sunarım.

Lisans hayatımdan bu yana engin bilgi ve yardımlarını esirgemeyen sayın Prof. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU ve Prof. Dr. Halit KANTEKİN hocalarıma teşekkür eder, şükranlarımı sunarım.

Bilgi ve yardımlarını esgirmeyen akademik çalışmalarımı devam ettiren Halise ve Hüseyin hocalarıma çok teşekkür ederim. Her daim yanımda olan, destekleyen tüm arkadaşlarıma ve dostlarıma çok teşekkür ederim.

Bu günlere sabırla getiren özellikle maddi olarak babam Ahmet TEKİNTAŞ'a manevi olarak her daim yanımda olan, desteklerini hissettiğim annem ve başta Gülsüm TEKİNTAŞ ablam olmak üzere ablalarıma, moral kaynağım olan canım yeğenlerim İdil ve İclal'e çok teşekkür eder, şükranlarımı bildirmeyi borç bilirim.

Kader TEKİNTAŞ

Trabzon, 2022

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Metalli Ftalosiyanimlerin sentezi, karakterizasyonu ve 4-nitrofenol üzerinde fotooksidasyon reaksiyonundaki katalitik aktifliğinin incelenmesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Doç. Dr. Ece Tuğba SAKA ‘ın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri kendim topladığımı, deneyleri ilgili laboratuarlarda yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 11/03/2022

Kader TEKİNTAŞ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
TABLolar DİZİNİ.....	X
KISALTMALAR VE SEMBOLLER DİZİNİ	XI
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Ftalosiyanınlar	1
1.2.1. Ftalosiyanınların Yapı Özellikleri	3
1.2.2. Ftalosiyanınların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	3
1.2.3. Ftalosiyanınların Spektral Özellikleri.....	4
1.2.4. Ftalosiyanınların Agregasyon Davranışları	6
1.2.5. Ftalosiyanınların Kullanım Alanları.....	7
1.2.5.1. Boyar Madde ve Pigment	7
1.2.5.2. Non-lineer Optik Cihaz	8
1.2.5.3. Sıvı Kristal.....	8
1.2.5.4. Fotodinamik Terapi(PDT)	8
1.2.5.5. Katalizör ve Fotokatalizör	9
1.3. Fotooksidasyon.....	9
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	12
2.1. Kullanılan Cihazlar.....	12
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler.....	12
2.3. Kullanılan Başlangıç Maddesinin Sentezi.....	13
2.3.1. 1-(4-Ter-bütılbenzoil)-4-(4-florofenil)-3-tiyosemikarbazid (1) bileşiği Sentezi .	13
2.4. Orijinal Maddelerin Sentezi	13
2.4.1. 2-(4-Florofenilamino)-5-(4-ter-bütılfenil)-1,3,4-tiyadiazol (2) Sentezi	13

2.4.2.	4-((5-(4-(Tert-bütül)fenil)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-(4-florofenil)amin)ftalonitril (3) Sentezi	14
2.4.3.	Bakır (II) Ftalosiyenin Bileşğın (4) Sentezi	15
2.4.4.	Kobalt (II) Ftalosiyenin Bileşğın (5) Sentezi	16
2.5.	4-Nitrofenolün Oksidasyonu	17
2.5.1.	(4) ve (5) Bileşiklerinin Fotokatalizör Olarak Kullanıldığı Fotooksidasyon Çalışmaları İçin Genel Yöntem	17
2.5.2.	(4) ve (5) Fotokatalizörlerinin Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları İçin Genel Yöntem	18
3.	BULGULAR	19
4.	SONUÇ VE TARTIŞMA.....	22
5.	ÖNERİLER	38
6.	KAYNAKLAR.....	40
7.	EKLER	46
	ÖZGEÇMİŞ	

Yüksek Lisans

ÖZET

METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE 4-NİTROFENOL ÜZERİNDE FOTOOKSİDASYON REAKSİYONUNDAKİ KATALİTİK AKTİFLİĞİNİN İNCELENMESİ

Kader TEKİNTAŞ

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Ece Tuğba SAKA
2022, 45 Sayfa, 15 Sayfa Ek

Bu tez çalışmasında, 2-(4-florofenilamino)-5-(4-ter-bütilfenil)-1,3,4-tiyadiazol ile 4-((2-(4(tert-bütil)fenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)-(4florofenil)amin) ftalonitril sentezlenmiştir. Elde edilen 4-((2-(4(tert-bütil)fenil)-1,3,4-tiyadiazol-2-il)-(4florofenil)amin) bileşiği ile oksijensiz ortamda azot gazı atmosferinde kobalt(II) ve bakır(II) metalleri içeren ftalosiyanimler sentezlenmiştir. Sentezlenen metalli bileşiklerin yapıları IR, UV-Vis, Kütle spektral verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Bununla birlikte elde edilen bakır ve kobalt ftalosiyanim bileşiklerinin 4-nitrofenol üzerinde fotooksidasyon reaksiyonundaki katalitik aktifliği incelenmiştir. Son olarak gaz kromatografi cihazı elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Metalli ftalosiyanim, ftalonitril, 4-nitrofenol, fotooksidasyon, katalitik

Master Thesis

SUMMARY

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF METAL PHTHALOCYANINES
INVESTIGATION OF CATALYTIC ACTIVITY IN PHOTOOXIDATION REACTION
ON 4-NITROPENOL

Kader TEKİNTAŞ

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Assoc. Prof. Ece Tuğba SAKA
2022, 45 Pages, 15 Pages Appendix,

In this thesis, 2-(4-fluorophenylamino)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-thiadiazole from 4-((2-(4(tert-butyl)phenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-(4fluorophenyl)amine)phthalonitrile was synthesized. The obtained 4-((2-(4(tert-butyl)phenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-(4fluorophenyl)amine) compound and cobalt(II) and copper(II) phthalocyanines containing metals were synthesized. The structures of the synthesized metal compounds were elucidated using IR, UV-Vis, and Mass spectral data. In addition, the catalytic activity of the obtained copper and cobalt phthalocyanine compounds in the photooxidation reaction on 4-nitrophenol was investigated. Finally, the gas chromatography device was used to analyze the values.

Key Words: Metal phthalocyanines, phthalonitrile, 4-nitrophenol, photooxidation, catalytic

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.	Ftalosiyanınlerin adlandırılması	2
Şekil 2.	Porfirin, metalsiz ftalosiyanın ve metalli ftalosiyanınin yapısı	3
Şekil 3.	Ftalosiyanınlerin simetri yapıları	4
Şekil 4.	Metalli ve metalsiz ftalosiyanınlerin absorpsiyon spektrumu	5
Şekil 5.	Ftalosiyanınlerin sahip olduğu agrega tipleri	6
Şekil 6.	Boyar madde olarak CuPc renk değişimi	7
Şekil 7.	2 Nolu bileşiğin sentezi	14
Şekil 8.	3 Nolu bileşiğin elde edilişi	15
Şekil 9.	4 Nolu bileşiğin elde edilişi	16
Şekil 10.	5 Nolu bileşiğin elde edilişi	17
Şekil 11.	4-Nitrofenolün fotooksidasyonuna katalizör miktarının etkisi.....	26
Şekil 12.	4-nitrofenolün fotooksidasyonu için karanlık ortam ve katalizör ihtiva etmeden gerçekleştirilen reaksiyonların sonuçları	26
Şekil 13.	2000/1 substrat/katalizör oranında gerçekleşen fotooksidasyon reaksiyonu için hidrokinon ve benzokinon dönüşümlerini	27
Şekil 14.	4-Nitrofenolün fotooksidasyonuna katalizör miktarının etkisi.....	28
Şekil 15.	4-nitrofenolün fotooksidasyonu için karanlık ortam ve katalizör ihtiva etmeden gerçekleştirilen reaksiyonların sonuçları	28
Şekil 16.	2000/1 substrat/katalizör oranında gerçekleşen fotooksidasyon reaksiyonu için hidrokinon ve benzokinon dönüşümlerini	29
Şekil 17.	4-Nitrofenolün fotooksidasyonuna çözücü etkisi	30
Şekil 18.	4-Nitrofenolün fotooksidasyonuna çözücü etkisi	31
Şekil 19.	CoPc ve CuPc fotokatalizörlerin varlığında 4-nitrofenolün ışık altında bozunma reaksiyonlarına ait sonuçlar	32
Şekil 20.	CoPc ve CuPc fotokatalizörleri ile yapılan geri dönüşüm çalışmalarına ait sonuçlar.....	33
Şekil 21.	4-Nitrofenolün fotooksidasyonu boyunca 4 ve 5 nolu fotokatalizörler varlığında ürün (hidrokinon ve benzokinon) dönüşüm mekanizması	37

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Sentezlenen orijinal bileşiklerin IR spektrumları	19
Tablo 2. Sentezlenen orijinal ftalosiyenin bileşiklerinin Uv spektrumları	19
Tablo 3. Sentezlenen orijinal bileşiklerin ¹ H-NMR spektral değerleri	20
Tablo 4. Sentezlenen orijinal bileşiklerin ¹³ C-NMR spektral değerleri	20
Tablo 5. Sentezlenen orijinal bileşiklerin kütle spektral değerleri ve reaksiyon verimleri	21
Tablo 6. 4 Nolu fotokatalizöre ait fotooksidasyon verileri	21
Tablo 7. 5 Nolu fotokatalizöre ait fotooksidasyon	21
Tablo 8. 4-Nitrofenolün fotooksidasyonuna çözücü etkisine ait veriler (Fotokatalizör 4)	22
Tablo 9. 4-Nitrofenolün fotooksidasyonuna çözücü etkisine ait veriler (Fotokataliz 5).....	22

KISALTMALAR VE SEMBOLLER DİZİNİ

A	: Absorbans
Al ₂ O ₃	: Alüminyum Oksit
CDCl ₃	: Dötero Kloroform
CH ₃ OH	: Metanol
CHCl ₃	: Kloroform
cm ⁻¹	: Dalga sayısı
CoCl ₂	: Kobalt (II) Klorür
CuCl ₂	: Bakır (II) Klorür
DBU	: 1,8Diazabisiklo [5.4.0]undek-7en
DMF	: N,N-dimetilformamid
e.n	: Erime Noktası
H ₂ Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
HCl	: Hidrojen Klorür
IR	: Infrared Spektroskopisi
K ₂ CO ₃	: Potasyum Karbonat
KBr	: Potasyum Bromür
Mmol	: Milimol
MPc	: Metalli Ftalosiyenin
MS	: Kütle Spektroskopisi
N ₂	: Azot gazı
NH ₃	: Amonyak
nm	: Nanometre
Pc	: Ftalosiyenin
Ppm	: Kimyasal Kayma Değeri
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
[M] ⁺	: Moleküler İyon Piki
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
¹³ C-NMR	: Karbon-13-Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
Å	: Angström

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

20. Yüzyılın başlarında bulunan ftalosiyanın (Pc) bileşikleri başlangıçta yeşil ve mavi boyar madde olarak kullanılmış ancak daha sonra farklı pozisyonlarda ve çeşitli grupların eklenmesiyle gelişim göstererek çoğu alanda kullanım sağlanmıştır. Bu gelişimler ile çalışmalar artırılmış kullanım alanlarında çeşitlilik kazanmıştır.

18- π elektron sistemine sahip olan makro heterosiklik ftalosiyanın bileşikleri yapılarında bulunan boşluk nedeniyle metal iyonlarıyla etkileşim oluşturmaktadır [1-2]. Ftalosiyanınlarla çoğu metalin kompleksleşmiş bileşikleri sentezlenmiştir. Metalin türü, sentezlenen metalli ftalosiyanın bileşiklerinin fizikokimyasal özellikleri oldukça etkiler. Ftalosiyanınların boşlukta bulunan yapısı ile etkileşen metal çeşidinin fotokimyasal özelliğinde de değişimler olabilir. Ayrıca ftalosiyanınların periferik ve nonperiferik pozisyonlarına farklı grupların bağlanması sonucu özellikleri değişebilir. Bunların sonucu olarak ftalosiyanınlar farklı uygulama alanında kullanım sağlanmıştır. Özellikle ftalosiyanınlar üzerinde yapılan çalışmaların biri de fotokatalitik alanında olmuştur [3].

Genel olarak günümüzün sorunu olarak bilinen su kirliliği, ona bağlı olarak bitki örtüsünün bozunması, iklim krizlerinin ortaya çıkmasıyla birlikte çevrenin bozunmasına yol açması nedeniyle önem kazanmıştır. Sürekli ya da sürekli olmayan organik kirleticilerin suya olan yoğun tahribatı meydana gelmiştir. Suyun temizlenmesi için ise ftalosiyanınlar bu çalışmalarla oldukça etkili olmuştur [4].

1.2. Ftalosiyanınlar

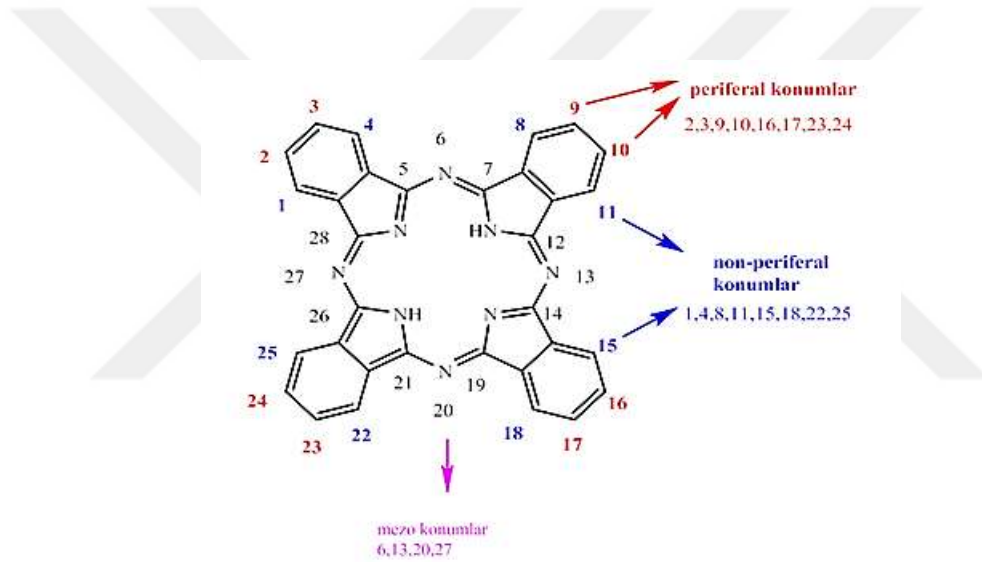
İlk kez 1907 yılında Braun ve Therniac tarafından, yüksek sıcaklıkta ftalimit ve asetik anhidrit moleküllerinden o-siyanobenzamid bileşiğinin hazırlanışı esnasında yan ürün olarak elde edilen ftalosiyanınlar, sentetik aromatik bileşiklerdir [5].

1934 Yılında Linstead ve çalışma arkadaşlarının uzun çalışmaları sonucunda metalli ve metallsiz ftalosiyanınların yapıları aydınlatılmıştır [5]. Ftalosiyanınlar yüksek termal, kimyasal ve fotokimyasal kararlılıkları nedeniyle keşfedildikten sonraki ilk otuz yıl

boyunca yaygın olarak kağıt ve tekstil endüstrilerinde mavi ve yeşil ışığa dayanıklı pigmentler ve boyalar olarak kullanılır [6].

Günümüzde ise periyodik cetveldeki metal iyonlarının büyük bir kısmı ile metal kompleksleri oluşturdukları yapılan çalışmalar ile kanıtlanmıştır. İlk yıllarda sentezlenen ftalosiyaninlerin hemen hemen hepsinin yan gruplarının bulunmaması sebebi ile 1-kloronaftalin veya 1-bromonaftalin gibi yüksek kaynama noktalı aromatik çözücülerde bile düşük çözünürlüklere sahiptiler. Sülfürik asit bu bileşikler için en iyi çözücü olarak belirlenmiştir [6]. Merkez atomun, koordinasyon sayısının, yan grupların değişimi ile farklı çözünürlüklere sahip ftalosiyanin bileşiklerini elde etmek mümkün olmaktadır [7].

Şekil 1 de ftalosiyanin halkasının adlandırılmasını verilmektedir.



Şekil 1. Ftalosiyanin halkasının adlandırılması

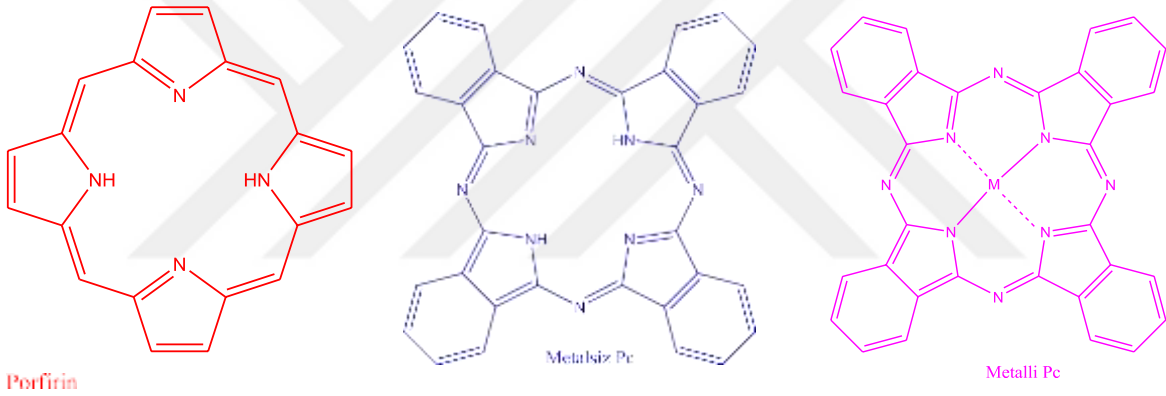
Pc'lerde, benzo gruplarının halkayı karşıdan gören konumları periferal, halkadaki karbon atomunun komşu karbonuna bağlı konumları non-periferal, izoiminoindolinlerin arasındaki azot atomuna bağlı konumlara ise mezo konum denir. (Şekil 1)

Merkezinde metal atomu bulunmayan Pc'ler 2HPc olarak gösterilir ve 'dihidrojen ftalosiyanin' ya da 'ftalosiyanin' olarak adlandırılırken, Merkezinde metal barındıran ftalosiyaninler 'MPc' olarak gösterilir ve önce metalin adı okunarak adlandırılır. (Örnek olarak ZnPc).

1.2.1. Ftalosiyeninlerin Yapı Özellikleri

Ftalosiyeninler bileşimli yollardan sentezlenen makrosikşik bileşikler olmanın yanı sıra yapı bakımından, porfirin içeren doğal yapılara (hemoglobın gibi) benzerdir. Dört izoindolin grubunun azo köprüsüyle bağlanması Ftalosiyenin halkasını oluşturur.

Dört pirol grubunun metan karbonlarının π -konjugasyonu sonucu bir araya gelmesi porfirin oluşturur. Böylece Ftalosiyenin ve porfirin yapılarının benzerlikleri gibi farklılıkları da görülür. (Şekil 2). Porfirin yapısında bulunan halkayı oluşturan bağların Ftalosiyenin halkasına oranla daha uzun olması farklılıklardan biri olarak gösterilir. Bu yüzden Ftalosiyenin molekülünde bulunun koordinasyon boşluğu porfirine kıyasla daha küçüktür [8].



Şekil 2. Porfirin, metallsiz ftalosiyenin ve metalli ftalosiyenin yapıları

Metallsiz ftalosiyeninlerde bulunan bu boşluk hidrojen atomları ile dolu iken, metalli ftalosiyeninlerde metal atomu ile doldurulmaktadır. Ftalosiyeninlerde oluşan süstitüsyon halkada çeşitli metal atomları bağlanmasıyla oluşurken halka etrafında ise non-periferel, periferel ve aksiyal konumlanma sonucu ligand ile oluşur [9].

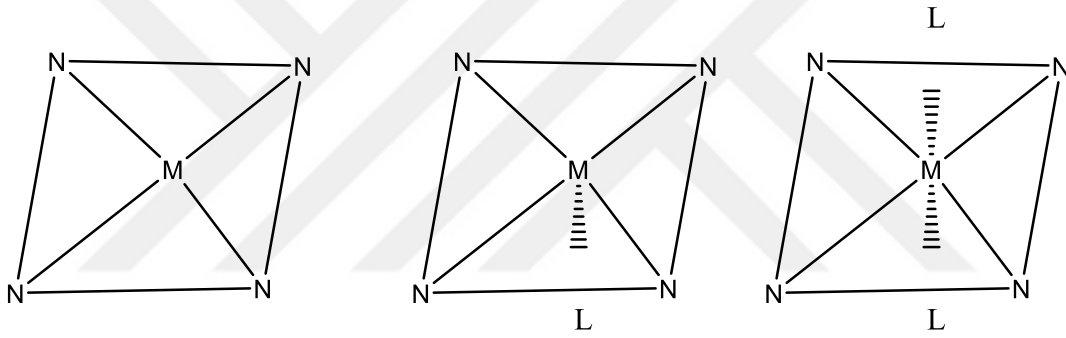
1.2.2. Ftalosiyeninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyenin en önemli özelliklerinden biri renkli bileşikler olmasıdır. Boya sanayisinde yoğun olarak kullanan bu bileşiklerin renkleri genelde parlak, koyu ve yoğundur. Süstitüe olmayan ftalosiyeninler ekseriyetle süblimleşerek veya kristallendirilerek elde edilir ve bazı organik çözücülerde çözünlükleri oldukça azdır.

Oluşan ftalosiyanınların amaçlanan alanlara uygun süstitüe edilmesi oldukça önemlidir. Zira ftalosiyanın halkasına bağlanan farklı grupların ve farklı metal iyonlarına bağlanması yapısını kimyasal, fiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin tümünü değiştirir.

Ftalosiyanın bileşiminin merkezinde bulunan boşluğun çapı 1.3 Å dur. Ftalosiyaninlere bağlı olan metalin çapı boşluğu uygun olması ile metalli ftalosiyaninler kararlı durumda olur ancak çaptan az ya da fazla olmasıyla çok çabuk ayrılma gösterebilirler. Ftalosiyanın bileşiklerin bilhassa kimyasal özellikleri merkez atomuna bağlıdır [10].

Metalsiz ftalosiyanınların moleköl simetrisi D_{2h} , metalli ftalosiyanınların ise D_{4h} tır. Ftalosiyaninlere bağlı olan metallerin özelliklerine göre 4,5 ve 6 koordinasyonlu moleköl simetrisi görülür [11].



Şekil 3. Ftalosiyanınların simetri yapıları

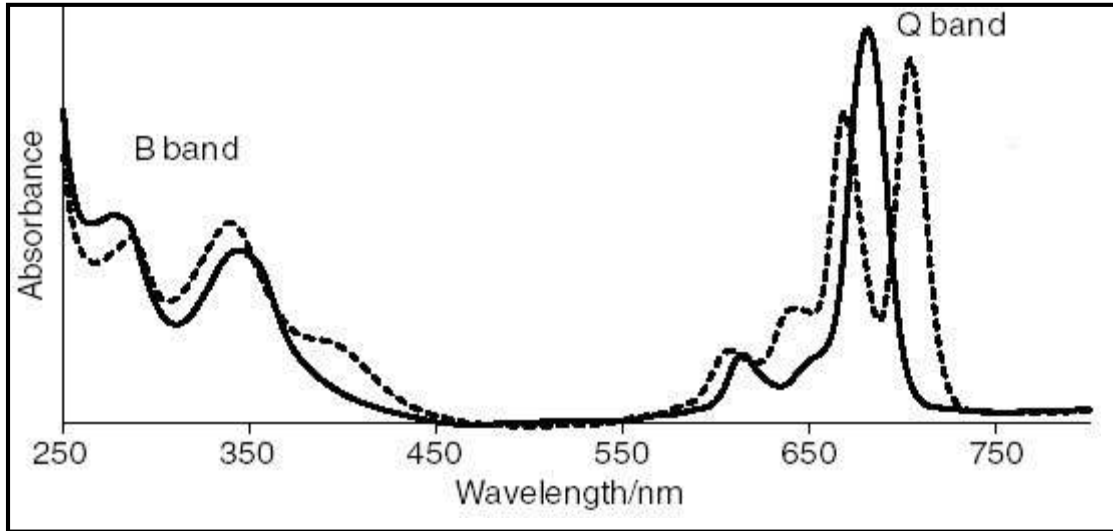
Metalli ftalosiyanınlar iki çeşittir. Bunlar elektrovalent ve kovalent yapılarıdır. Elektrovalent yapılar çoğunlukla alkali ve toprak alkali metaller ile oluşur ve organik çözücüler ile çözünebilirler. Elektrovalent yapıya göre daha kararlı olan kovalent yapılar ise metal ile oluşan bağı çok kuvvetli olması ve aromatik karaktere sahip olmasıyla birlikte HNO_3 dışında bulunan inorganik asitler ile girdiği tepkimelerde bir değişiklik oluşturmaz [12, 13]

1.2.3. Ftalosiyanınların Spektrokimyasal Özellikleri

Ftalosiyanınların bileşiklerinin karakterizasyonu, UV-Vis, FT-IR, NMR, Kütle ve elementel analiz spektroskopisi kullanılarak yapılabilir.

Ftalonitrillerde infrared spektrumunda 2200 cm^{-1} de görülen $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait gerilim titreşim yok olması ftalosiyanın oluşmasını en iyi şekilde kanıtlar. Ftalosiyanın bileşiklerinin karakterizasyonu yapılırken çözünürlüğe bağlı olarak NMR spektroskopisi çoğu zaman kullanılmayabilir. Fakat sübsitüe gruplar sayesinde çözünürlük etkisi iyileştirildiğinde bu yöntem kullanılır. Ftalosiyanın makrosiklik olması nedeni ile ^1H -NMR de geniş diamanyetik kayma gözlemlenebilir. Ayrıca metalsiz ftalosiyanın $18-\pi$ elektron sistemine sahip olması NH protonlarının TMS'den daha yüksek alana kaymasını gösterir.

Ftalosiyanın UV-Vis bölgede kuvvetli absorpsiyon pikleri göstermeleri yapılarında bulunan elektron delokalize özelliğindedir. Bu pikler sayesinde ftalosiyanın oluşumunu ve metal içerip içermediği aydınlatılır. Ftalosiyanın bileşikleri $720\text{--}500\text{ nm}$ de Q , $420\text{--}320\text{ nm}$ de B bandı olarak adlandırdığımız Soret bandı verirler. Metalli ftalosiyanınler, D_{4h} simetrisine sahip oldukları için HOMO-LUMO geçişi olarak bilinen Q bandı verirler. Metalsiz ftalosiyanınler D_{2h} simetriye sahip olması şiddetleri değişeceğinden birbirinden farklı 2 Q bandı verirler. iki adet NH azot atomu bulunur. Bu sebeple molekülün simetrisi D_{2h} olur ve bu simetri değişiminden dolayı şiddetleri birbirinde farklı iki adet Q bandı verirler.(Şekil 4)



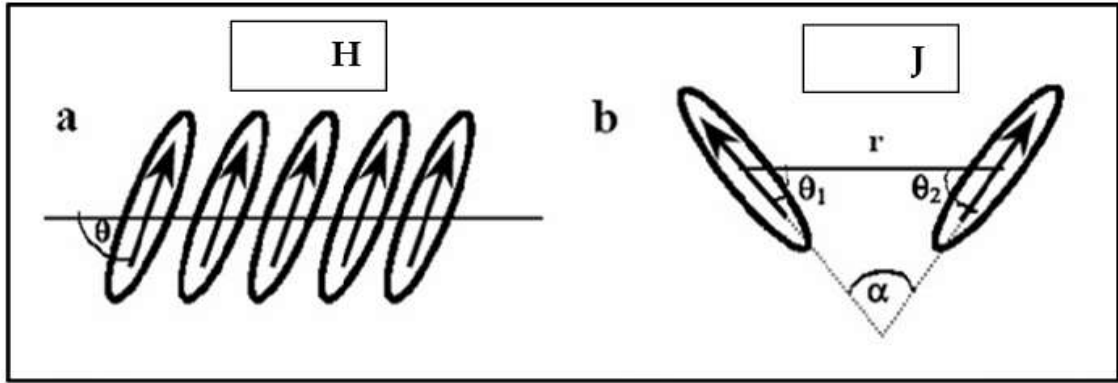
Şekil 4. Metalli ve metalsiz ftalosiyanınlerin absorpsiyon spektrumu.

300 nm etrafında görülen Soret bandı $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini gösteren karakteristik bir ftalosiyanın bandıdır. Ftalosiyanın bileşiklerinin spektral özelliklerini etkileyen molekül simetrisi, merkez atomun cinsi, çözücü etkisi gibi birçok etken vardır [14,15].

Çözücü etkisi spektral özellikleri iki şekilde etkiler. Çözücü polaritesi azaldıkça $n \rightarrow \pi^*$ geçişi küçük dalga boyuna kayar buna *maviye kayma* olarak adlandırılır. Bunun nedeni serbest n orbitalinin elektronlarının enerjisindeki düşmedir. Çözücü polaritesinin artmasıyla dalga boyunun artması gözlemlenir ve *kırmızıya kayma* olarak adlandırılır. Genellikle bu durumda $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde gözlenir [16].

1.2.4. Ftalosiyanınların Agregasyon Davranışları

İki ya da daha fazla molekülün çözücü içerisinde halkalanmasına agregasyon denir. Ftalosiyanın molekülleri yapılarında bulunan düzlemsel makro halkalar arasındaki π - π etkileşimleri ve Van der Waals kuvvetlerinden dolayı agregasyon eğilimi gösterirler [15]. Ftalosiyanınlarda iki çeşit agregasyon görülür bunlardan biri yüz yüze (H tipi) diğeri yan yana (J tipi) istiflenmesiyle oluşur.



Şekil.5. Ftalosiyanınların olası agrega tipleri

Ftalosiyanınların agregasyona etkileyen etkenler, çözücünün cinsine ve sıcaklığına, bağlı olan ligandın türüne, çözeltilinin konantrasyonuna ve ftalosiyanın molekülünün merkezinde bulunan metalin cinsine göre değişir [17,18]. Metallerin bazısının agregasyon sıralaması $Cu > Fe > Zn > Co > Al$ şeklindedir. Kullanılmış olan çözücünün polaritesi arttıkça agregasyon artar [19].

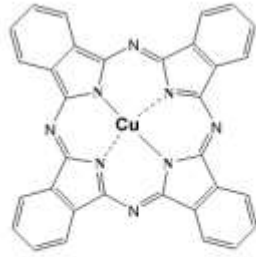
1.2.5. Ftalosiyanın Kullanım Alanları

1.2.5.1. Boyar Madde ve pigment

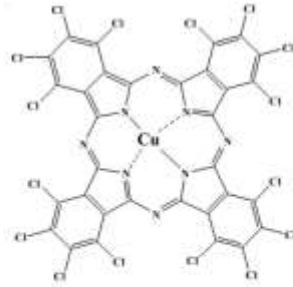
Ftalosiyanın günümüzde ışık, hava, farklı kimyasal ve çözücülere karşı kararlı olmasının dışında ticari bakımdan önemli olan mavi-yeşil pigmentler ve boyalar olarak da karşımıza çıkmaktadır. Sentezlenen ilk ftalosiyanın boyaları 1929 senesinde sülfonik asidin türevleri halinde ortaya çıkmıştır [20].

Ftalosiyanın tekstil dışında birçok alanda farklı mavi-yeşil pigment olarak kullanılır. Bakır ftalosiyanın ise en çok kullanılan boyar maddelerdir. Ftalosiyanın en temel özelliği yüksek renk verici olmaları ve organik çözücülere karşı kararlı olmalarıdır.

Ftalosiyanın merkezinde bulunan metal, bağlandığı ligandın özelliklerine göre renk değişimleri gözlemlenebilir.. Bakır ftalosiyanın mavi renkteyken klorlanmış bakır ftalosiyanın yeşil renkte sentezlenmiştir [21].(Şekil 6)



Mavi



Yeşil

Şekil 6. CuPc renk deği

1.2.5.2. Non-linear Optik Cihaz

Non-linear optik, ışığın doğrusal olmayan sistemlerde hareketlerini inceleyen optik biliminin bir dalıdır. Son zamanda kullanımı artan kuantum kaplı bu cihazları artık ftalosiyanın içereneri kullanımı artmıştır. Ftalosiyanınler kullanmının artışı içerisinde yüksek konjugasyon olan makro halkaların yapısının delokalize elektronlarının olmasıdır [22]. Elektronik sektöründe kullanılmaya başlayan bu sistem ile ftalosiyanınlerin önu açılmıştır.

1.2.5.3. Sıvı Kristal

Sıvı kristal, katı ve sıvı arasında kalan özelliklere sahip bir maddedir. Sıvı kristaller belli sıcaklıkta sıvı halde akışkan olabilir aynı şekilde kristal halinde de bulanabilir. Alkil ve alkoksi grupların ftalosiyanınlerin periferal hallerine bağlanmasıyla uzun ve ince tabaka halinde sıvı kristallerin oluşması görülmüştür. Oluşan bu sıvı kristaller tek boyutlu iletken performansı taşır. Bu performansla bir çok alanda özellikle televizyon, bilgisayar, telefon gibi elektronik sektöründe üstelik havacılık sanayinde de kullanılmaktadır.

1.2.5.4. Fotodinamik terapi(PDT)

Fotodinamik terapi kanser tedavilerinde cerrahisiz kanserli hücreye direk müdahale ederek yok etmek için kullanılan en iyi yöntemdir. Fotodinamik terapi ışık, fotoalgılayıcı ve oksijenin bir arada olması ile yapılan bir tedavi yöntemidir. Ftalosiyanınlerin fotodinamik terapide kullanılmasının en temel nedenleri görünür bölgede güçlü absorbans yapmaları, singlet oksijen ve radikal üretebilme, ışık olmadığı zaman vücutta toksik özellik göstermeme, sağlıklı hücrelere göre tümörlü hücrelere karşı daha seçici olma gibi özelliklere sahip olmasından ileri gelir [23].

Bilinen kanser tedavi yöntemlerine alternatif olarak (PDT), Amerika Birleşik Devletleri, Almanya, Japonya, İngiltere, Fransa, Hollanda, Kanada gibi birçok ülkelerin sağlık yönetimleri tarafından çoğu kanser türevlerinin tedavilerinde uygulanmak üzere onaylanmıştır [24].

Fotodinamik terapi (PDT), ilacın taşıdığı foto algılayıcı ile hastaya damar yolu ile verilmesiyle tümörlü dokuda toplanmasının üzerine uygun dalga boylarındaki ışınlar ile ilaç uyarılır ve tümörün ortadan kalmasını sağlayarak uygulanır [25].

1.2.5.5. Katalizör ve Fotokatalizör

Ftalosiyanimler birçok oksidasyon reaksiyonunda katalizör görevindedir. Ftalosiyanimlerin merkezinde bulunan metalin redoks aktif metal olması ile çeşitli reaksiyonlara katalizlenebilir. Fotokatalitik malzemenin ışığı kullanması değil sadece maruz kalması ile reaksiyonun hızlanması ve organik çözücülerin uzaklaşmasını, parçalanmasını sağlar. Fotokatalizör, ışığın enerjisi ile güçlü oksidasyon meydana getiren malzeme yarıiletkenidir. Katalizör kullanımının temel amacı reaksiyon hızını artırıp aktivasyon enerjisinin azalmasını sağlamaktır.

1.3. Fotooksidasyon

1901 yılının başlarında, kimyager Giacomo Ciamician “sadece ışık ve ışığın” kimyasal reaksiyonları mümkün kılıp kılamayacağını inceleyen ilk deneylerden birini gerçekleştirmiştir [26]. Mavi ve kırmızı ışıklarla yaptığı deneylerde, kimyasal etkinin sadece mavi ışıkta gerçekleştiğini ortaya koymuştur. 1911 yılında, “fotokataliz” anahtar kelimesi ilk olarak bilimsel literatürlerde yer almıştır [27]. Bilim adamları, ışığı kullanarak ZnO fotokatalizörü tarafından Prusya mavisi bileşiğinin bulunduğu bir çözeltinin ağartılmasından bahsetmiş ve bu gözlem, ZnO'nun 1924'te ışınlama altında Ag^+ 'nın Ag 'ye indirgenmesi gibi diğer reaksiyonlar için bir fotokatalizör olarak kullanılmasına yönelik deneylere ilham vermiştir [28]. Bu çalışmalardan önce ışığa duyarlı reaksiyonların uzun süredir keşfedilmesine rağmen, hiçbirinin ışığa duyarlı bir katalizör içermediği belirtilmektedir [29]. 1932 yılında, TiO_2 ve Nb_2O_5 'in bileşiklerinin $AgNO_3$ 'ün Ag e ve $AuCl_3$ 'ten Au 'ya fotokatalitik indirgeme reaksiyonlarında fotokatalizör olarak kullanıldığı bildirilmiştir [30]. 1938 yılında ise TiO_2 , O_2 varlığında boyaları ağartmak için bir fotoduyarlaştırıcı olarak kullanılmıştır [31]. Bununla birlikte, fotokataliz alanında ki çalışmalar, pratik uygulamaların olmaması nedeniyle ilerleme kaydememiştir . Fakat bu

durum 1970'lerin başında iki nedenden dolayı değişmiştir. İlk olarak, “petrol krizi” bilim insanlarını alternatif enerji kaynakları aramaya yöneltmiştir [32].

İkincisi, büyük ölçekli endüstriyel operasyonların çevresel etkileriyle ilgili endişeler araştırmacıları yenilenebilir enerji kaynakları aramaya yöneltmiştir [33]. Bu süre zarfında birkaç araştırma çalışması yayınlandı. 1968'de Bell Laboratuvarı'ndan bilim adamları ilk olarak TiO_2 yüzeyinde O_2 nin dönüşümünü incelemiştir [34]. 1972'de Fujishima ve Honda, UV ışık altında TiO_2 elektrotları kullanarak H_2O oksidasyonu ile H_2 üretimini incelemiştir [35]. 1977 yılında argon gazı atmosferinde, dışarıdan enerji girişi olmaksızın, suyun fotokatalitik ayrıştırılması reaksiyonu sonucunda 2:1 stokiometrik oranda H_2 ve O_2 elde edildiği rapor edilmiştir [36]. İlginç bir şekilde, bu çalışma O_2 'nin oluştuğunu, ancak H_2 oluşumunun N_2 varlığında inhibe edildiğini ortaya koymaktadır. Araştırmacılar N_2 'nin TiO_2 ile NH_3 'e ve eser miktarda N_2H_4 'e indirgenmiş olduğu sonucuna varmışlardır. Aynı süre zarfında, Frank ve Bard ilk olarak CN^- ve SO_3^{2-} 'nin TiO_2 , ZnO ve CdS tarafından ışık altında ayrıştığını bildirmişlerdir [37]. 1979 yılında Fujishima ve çalışma arkadaşları çeşitli inorganik yarı iletkenlerin fotokatalizör olarak kullanıldığı tepkimelerde oluşan CO_2 miktarının azalması üzerine çalışmalar rapor etmişlerdir [38]. 1980'lerde benzer fotokatalitik reaksiyonlardaki TiO_2 nanoparçacıklarının fotokatalizör olarak kullanıldığı bir çok çalışma bu alana katkı sağlamıştır [39]. O zamandan beri, araştırmalar temel prensipleri anlama, fotokatalitik verimlilikleri artırma, yeni fotokatalizörleri arama ve reaksiyonların kapsamını genişletme üzerinde yoğunlaşmıştır [40]. Kendi kendini temizleme ve buğulanmayı önleme işlevlerine sahip TiO_2 , bir çok amaç için yapı malzemelerinde kullanılmıştır [41]. Yeni fotokatalizörlerin geliştirilmesinde, TiO_2 'den daha yüksek fotokatalitik aktiviteleri olan birçok aday incelenmiş, bunların çoğu geniş bant aralıklarına sahip oldukları ve sadece UV ışık altında aktif oldukları gözlenmiştir [42]. Daha yüksek verimlilikler için, görünür ışığı emen fotokatalizörler paralel olarak izlenmiştir [43].

Son on yıldır dünyadaki hızlı kentleşme ve endüstrileşme sebebi ile yüksek miktarda organik kirletici doğaya salınmaktadır. Petrol rafinerizasyonu, plastik ve reçine üretimi, kağıt yapım prosesi, karbon sıvılaştırma işlemleri ve ilaç endüstrisinin sebep olduğu atık suları aynı zamanda çevre kirleticilerin de kaynağını oluşturur. Sübstitüe fenol bileşiklerinin ve boyar maddelerin Birleşmiş Devletler Çevre Koruma Ajansı (USEPA) raporlarına göre sudaki yüksek çözünürlükleri, kararlılıkları, kolay asimilasyonları sebebi ile insan sağlığına ve diğer suda yaşayan organizmalara karsinojenik ve mutajenik etkiler

yapabileceği tespit edilmiştir. Bu sebeple sulu sistemlerde bu tür çevre kirleticilerin giderimi için çevre dostu ve etkili bir yöntemin geliştirilmesi aciliyet kazanmıştır. 1990'ların başlarında Paul Anastas, Birleşmiş Devletler Çevre Koruma Ajansında (USEPA) görevli iken, tehlikeli maddelerin kullanımını ve üretimini azaltan veya ortadan kaldıran yeni ürün ve işlemlerin tasarımı anlamına gelen "Yeşil Kimya" terimini terminolojiye kazandırdı [44]. Yeşil kimya tanımındaki ilkeleri karşılamak için ılımlı şartlar altında (düşük sıcaklık, atmosferik basınç gibi) çevre dostu çözücülerin (su, süperkritik karbondioksit, iyonik sıvılar vb.), seçici katalizörlerin ve yenilenebilir hammaddelerin kullanımı esastır. Son yıllarda birçok araştırmacı bu tanımdan yola çıkarak endüstriyel atıkların bertaraf edilmesi amacı ile alternatif çevre dostu sistemler geliştirmeyi hedeflemektedir. Çevre kirleticilerinin foto bozunması, verimli ve iyi huylu dönüşüm süreçleri arayışında çevre yönetimi alanında yoğun ilgi görmektedir. Işığa duyarlı katalizörler, bir katalizör olarak ışık ve fotoaktif maddelerin bir kombinasyonunu kullanarak moleküllerin bozulmasından veya dönüşüm reaksiyonlarının başlatılmasından sorumludurlar.

Fotokatalizör olarak ftalosiyaninler, porfirin analogu moleküller olmaları sebebi ile fotokimyasal çalışmalarda ve arıtma uygulamalarda kapsamlı bir şekilde çalışılmaktadır [45-46]. Bu alandaki uygulamalara yönelik son yıllarda ucuz, fotokatalitik yönden daha aktif ve kolay elde edilebilen metalli ftalosiyaninin moleküllerinin arayışları hız kazanmıştır. Özellikle çevre kirleticilerin fotokatalitik oksidasyonunda metalli ftalosiyanin katalizörlerinin aktiflikleri birçok bilim insanı tarafından araştırılmaktadır [47-48]. Yüksek fotokararlılıkları ve görünür ışığı absorblama kabiliyetleri sebebi ile metalli ftalosiyanin bileşikleri fotokatalizör olarak kullanılmaktadır. Zhao ve çalışma arkadaşları sülfonatlı demir ftalosiyanin bileşiğini ve hidrojen peroksiti kullanarak çevre kirletici pigmentlerin fotokatalitik bozunmasının incelemiştir [49]. 500 W lık halojen lamba ile salisilik asit, p-hidroksibenzoik asit, Rodamin B, Sülfö-Rodamin B ve Orange II pigmentlerinin 470 nm dalga boyundaki ışık ile muamelesi sonucu hızlıca parçalandığını ortaya koymuştur. Sübstitüe fenol bileşikleri, yavaş parçalanma hızları sebebi ile çevrede uzun süre kalıcı ve canlı ekosisteme olumsuz etkileri olan sentetik organik bileşiklerdir [49].

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Cihazlar

İnfrared Spektrometresi	: Perkin-Elmer 1600 FT-IR Spekr. (KTÜ Kimya Bölümü –Trabzon)
UV-Vis Spektrofotometresi	: Perkin Elmer - Lambda 25 (KTÜ Kimya Bölümü – Trabzon)
Kütle Spektrometresi	: BrukerMicroflex LT MALDI-TOF MS (Gebze Teknik Üniversitesi)
NMR Spektrometresi	: NMR-Agilent 400/54 (Rize Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi)
Gaz Kromatografi Cihazı	: Agilent Technologies 7820 Kolon özellikleri: DB Wax 30m x 0.32 mm ID x0.50 µm (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
Fotoreaktör	: 14 adet 8 W lık UV lamba içeren iki kademeli 7 adet anahtar içeren sekizgen prizma şeklinde masa üstü kullanıma uygun el yapımı fotoreaktör (K.T.Ü. Kimya Bölümü)

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

4-Ter-bütilbenzoik hidrazin, 4-florofenil izotiyosiyanat, 4-nitroftalonitril, potasyum karbonat, susuz MgSO₄, DMF, mutlak alkol, etil asetat, petrol eteri, sülfürik asit, kloroform, n-pentanol, 1.8-diazabisiklo [5.4.0]undek-7-en (DBU), metanol, 2-(dimetilamino)etanol, kuru CuCl₂, kuru CoCl₂, siyah bant, metil alkol, alüminyum oksit.

2.3. Başlangıç Maddesinin Sentezi

2.3.1. 1-(4-Ter-bütilbenzoil)-4-(4-florofenil)-3-tiyosemikarbazid (1) Sentezi

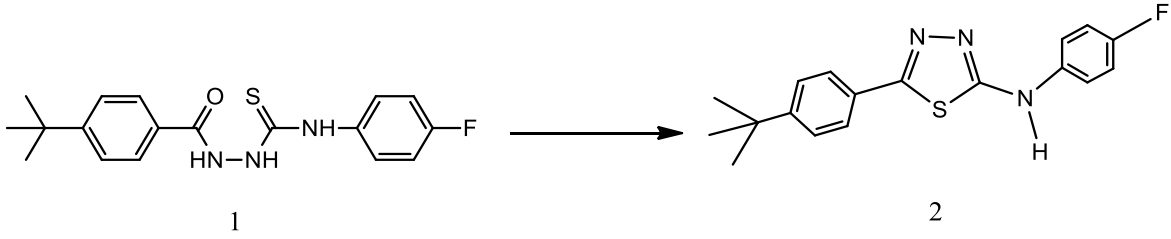
300 mL lik bir balona 4-ter-bütilbenzoik asit hidrazin (3.84 g, 20 mmol) ve 4-florofenil izotiyosiyanat (3.06 g, 20 mmol) 20 mL mutlak alkol içerisinde 40 dk boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Beyaz renkli çökelek oluşumu gözlemlendi ve süzülerek sıcak petrol eteri ile yıkandı. Ham ürün vakum altında kurutulduktan sonra etil asetat çözücüsünde kristallendirme işlemi yapıldı. Verim: 6.30 g (%95) CAS Registry Number (CAS): 124953-94-2

2.4. Orijinal Maddelerin Sentezi

2.4.1. 2-(4-Florofenilamino)-5-(4-ter-bütilfenil)-1,3,4-tiyadiazol (2) Sentezi

250 mL lik bir balona 1-(4-ter-bütilbenzoil)-4-(4-florofenil)-3-tiyosemikarbazid (3.29 g, 10 mmol) konuldu. Üzerine 20 ml konsantre sülfürik asit damlatma hunisi yardımı ile damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı ve bu süre sonunda buzlu suya dökülerek karıştırılmaya devam edildi. Çöken beyaz renkli ürün, sodyum karbonat çözeltisi ve ardından soğuk su ile yıkandı. Ham ürün etanol çözücüsünde kristallendirildi. Verim: 2.35 g (%72), e.n. 236-237 °C.

IR(ATR) , ν/cm^{-1}	: 3254 (N-H), 3140 (Ar-H), 2956 2935, 2905, 2869 (Alifatik. C-H), 1620, 1579 (C=N), 1474, 1461, 1434, 1360, 1316, 1260, 1205, 1163, 1097, 1027, 984, 941, 925, 874, 818, 741.
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), (δ :ppm)	: 10.55 (s, 1H, NH), 7.78-7.68 (m, 4H, ArH), 7.51 (d, 2H, ArH), 7.21 (t, 2H, ArH), 1.29 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), (δ :ppm)	: 31.33 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.06 ,($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 116.02 (Ar-C), 116.24 (Ar-C) (2CH, JC-F =22.0 Hz), 119.58 (Ar-C), 119.66 (Ar-C) (2CH, JC-F =8.0 Hz), 126.49 (Ar-C) (2CH), 127.04 (Ar-C) (2CH), 128.06 (Ar-C), 137.54 (Ar-C), 156.57 (Ar-C), 158.94 (Ar-C) (C, JC-F =237.0 Hz), 157.99 (ArC), 153.48 (Ar-C), 164.34 (Tiyadiazol C-5).
MS (ES^+), (m/z)	: 327,32 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

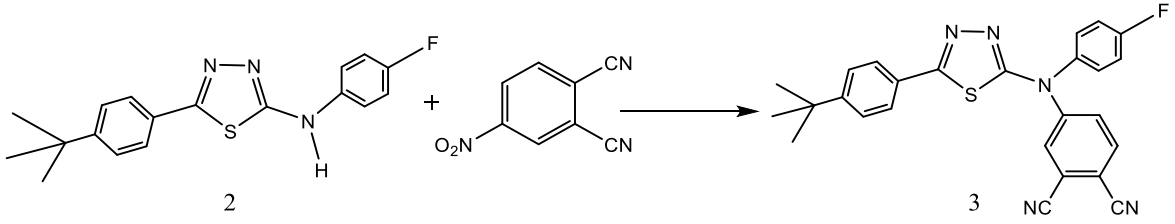


Şekil 7. 2-(4-Florofenilamino)-5-(4-ter-bütilfenil)-1,3,4-tiyadiazol sentezi

2.4.2. 4-((2-(4-(Tert-bütil)fenil)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-(4-Florofenil)amin) ftalonitril (3) Sentezi

300 ml lik üç boyunlu bir balona 2-(4-florofenilamino)-5-(4-ter-bütilfenil)-1,3,4-tiyadiazol (1.64 g, 5 mmol), 15 ml kuru DMF ve 4-nitroftalonitril (0,85 g, 5 mmol) kondu. Karışım 50°C de 15 dakika karıştırıldıktan sonra kuru K₂CO₃ (1,98 g, 15 mmol) 15 dk ara ile 8 parça halinde ilave edildi. Reaksiyon azot atmosferinde 50 °C de 72 saat karıştırıldı ve oda sıcaklığında soğutulup 100 g buza dökülerek karıştırıldı. Elde edilen katı süzülerek vakumda kurutuldu. Ham ürünün ince tabaka kromatografisi ile kontrolü yapıldı ve alüminyum oksit yüklü kolonda kloroform kullanılarak saflaştırıldı. Açık krem renkli ürün elde edildi. Elde edilen ürün CHCl₃, DMF, CH₂Cl₂, THF, DMSO çözücülerinde çözünür olduğu belirlenmiştir. Verim: 1,30g (60%) e.n.: 242 °C

IR (ATR), v/cm ⁻¹	: 3119-3048 (Ar-CH), 2966-2871 (Alif. C-H), 2229 (C≡N), 1593(C=N), 1498, 1410, 1363, 1336, 1271, 1225, 1161, 1094, 1014 (C-S-C), 989, 897, 831, 753, 691, 654.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 8.26 (d, 1H, ArH), 7.06 (d, 1H, ArH), 7.75-7.66 (m, 5H, ArH), 7.51-7.46 (m, 4H, ArH), 1.27 (s, 9H, C(CH ₃) ₃).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 168.88, 162.52, 161.30, 154.29, 147.92, 140.15, 140.12, 135.46, 131.33, 131.24, 127.29, 127.21, 126.60, 125.96, 125.57, 118.87, 118.64, 116.42, 116.10, 115.97, 108.58, 35.13, 31.28.
MS (ES ⁺), (m/z)	: 454.88 [M+H] ⁺ .

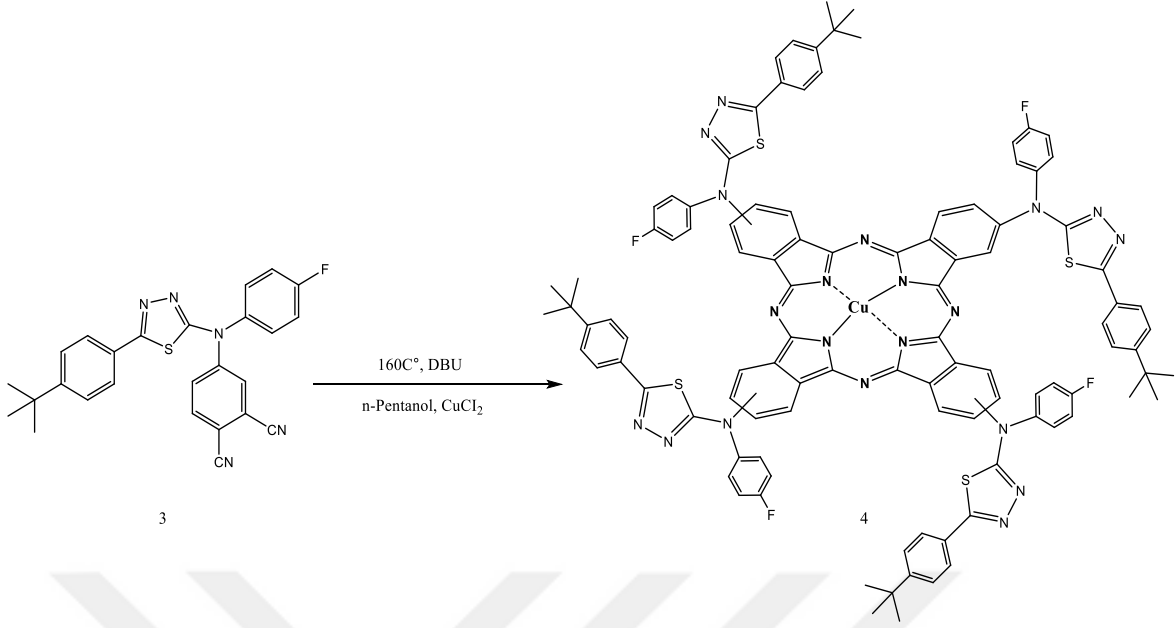


Şekil 8. 4-((5-(4-(tert-bütül)fenil)-1,3,4-tiadiazol-2-il)(4-florofenil)amin)ftalonitril sentezi

2.4.3. Bakır (II) Ftalosiyanın (4) Bileşiğinin Sentezi

Schlenk tüpüne 4-((5-(4-(tert-bütül)fenil)-1,3,4-tiadiazol-2-il)(4-florofenil)amin)ftalonitril (0,50g, 1,10 mmol) ve CuCl_2 (0,037g, 0,28 mmol) konularak üzerine 6 ml n-pentanol ile 5 damla 1.8-diazabisiklo [5.4.0]undek-7-en (DBU) ilave edildi. Reaksiyon 3 kere degaz edilerek ortamda bulunan oksijen giderildi. Azot gazı atmosferinde $160\text{ }^\circ\text{C}$ de 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında soğutulduktan sonra üzerine 60 ml etil alkol konularak karıştırıldı ve çökmesi gözlenen ürün süzülüp vakumda kurutuldu. Oluşan ham ürün alüminyum oksit yüklü kolonda 2:2 oranında kloroform ve metanol ile saflaştırıldı. Fraksiyonlar belirlendi ince tabaka kromatografisi kullanılarak birleştirilerek evaporatörde buharlaştırıldı. Elde edilen koyu yeşil renkli ürün vakum etüvünde kurutuldu. Elde edilen bileşiğin CH_2Cl_2 , CHCl_3 , DMF, THF, DMSO ve toluen çözücülerinde çözünür olduğu belirlenmiştir. Verim: 0.248 g (%48), e.n. >300

IR (ATR), v/cm^{-1}	: 3063 (Ar-CH), 2959-2928 (Alif. C-H), 1728, 1614, 1593(C=N), 1504, 1454, 1408, 1363, 1313, 1268, 1156, 1093, 1056 (C-S-C), 982, 835, 744, 728,652.
UV-Vis (CHCl_3), $\lambda_{\text{maks}}(\log\epsilon)\text{nm}$: 337 (4.85), 629 (4.43), 697 (4.59).
MS (ES^+), (m/z)	: 1877.69 $[\text{M}]^+$

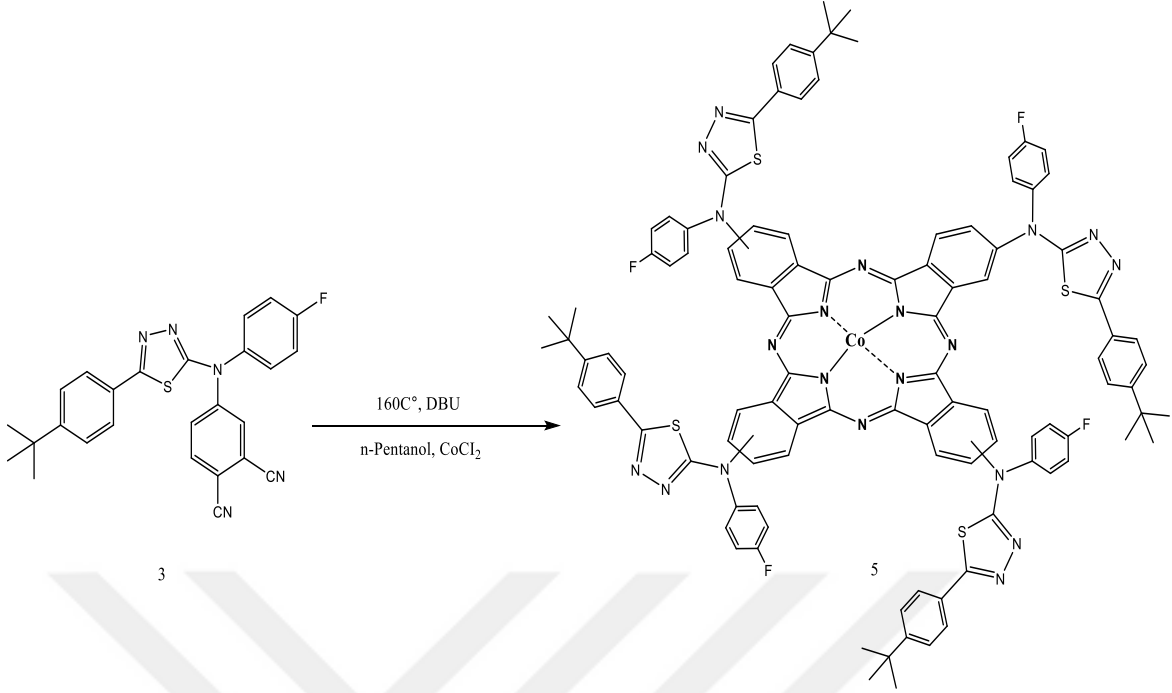


Şekil 9. (4) Bileşiğinin elde edilişi

2.4.4. Kobalt (II) Ftalosiyanın (5) Bileşiğinin Sentezi

Schlenk tüpüne 4-((5-(4-(tert-bütül)fenil)-1,3,4-tiadiazol-2-il)(4-florofenil)amin) ftalonitril (0,50g, 1,10 mmol) ve CoCl_2 (0,036g, 0,28 mmol) konularak üzerine 6 ml n-pentanol ile 5 damla 1.8-diazabisiklo [5.4.0]undek-7-en (DBU) ilave edildi. Reaksiyon 3 kere degaz edilerek ortamda bulunan oksijen giderildi. Azot gazı atmosferinde 160 °C de 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında soğutulduktan sonra üzerine 60 ml etil alkol konularak karıştırıldı ve çökmesi gözlenen ürün süzülüp vakumda kurutuldu. Oluşan ham ürün alüminyum oksit yüklü kolonda 2: 2 oranında kloroform ve metanol ile saflaştırıldı. Fraksiyonlar belirlendi ince tabaka kromatografisi kullanılarak birleştirilerek evaporatörde buharlaştırıldı. Elde edilen koyu yeşil renkli vakum etüvünde kurutuldu. Elde edilen bileşiğin CH_2Cl_2 , DMF, THF ve toluen çözücülerinde çözünür olduğu belirlenmiştir. Verim: 0.248 g (%48), e.n. >300

IR(ATR) , ν/cm^{-1}	: 3098 (Ar-CH), 2954, 2920, 2850 (Alif. C-H), 1934, 1714, 1607 (C=N), 1507, 1483, 1404, 1377, 1343, 1269, 1229, 1175, 1093, 1058 (C-S-C), 1017, 950, 848, 822, 782, 690, 652.
UV-Vis (CHCl_3), $\lambda_{\text{maks}}(\log \epsilon)\text{nm}$: 334 (5.04), 620 (4.67), 679 (5.29).
MS (ES^+), (m/z)	: 1873.06 $[\text{M}]^+$



Şekil.10. (5) Bileşiğinin elde edilişi

2.5. 4-Nitrofenolün Fotooksidasyonu

2.5.1. (4) ve (5) Nolu Bileşiklerinin Fotokatalizör Olarak Kullanıldığı Fotooksidasyon Çalışmaları İçin Genel Yöntem

100 ml lik bir reaksiyon kabına belirlenen miktarda 4-nitrofenol bileşiğinin sulu çözeltisi (100 ml, 0.015 M), fotokatalizör ve çözücü olarak 10 ml CH₂Cl₂ konuldu. Ardından reaksiyon kabı, 14 adet 8 W lık UV lamba içeren iki kademeli 7 adet anahtar içeren sekizgen prizma şeklinde masa üstü kullanıma uygun el yapımı fotoreaktöre yerleştirildi. Oda sıcaklığında karıştırma işlemi kontrollü bir şekilde başlatıldı. Reaksiyon ilerlerken reaksiyon ortamından belirli zaman aralıkları ile alınan numuneler gaz kromatografi cihazında analiz edildi.

Gaz kromatografi cihazında kullanılan sıcaklık programı şöyledir: Enjeksiyon ünitesinin sıcaklığı 200 °C, dedektör ünitesinin sıcaklığı 250 °C dir. Sıcaklık programı 60 °C de 1 dakika bekleyerek her dakika başına 20 °C lik bir artış ile maksimum 280 °C ulaşacak şekilde tasarlanmıştır. Taşıyıcı gaz helyum olup, akış hızı 1.5 ml/dk dir. Örnek hacmi 1 µl ve split oranı 1/20 dir.

2.5.2. (4) ve (5) Nolu Fotokatalizörlerinin Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları İçin Genel Yöntem

2.0 mg fotokatalizör, 10 ml CH₂Cl₂ ve 100 ml 0.015 M 4-nitrofenol çözeltisi karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 2 saat boyunca fotoreaktörde karıştırıldı. Her bir fotokatalitik süreçten sonra reaksiyon karışımı ayırma hunisine alınarak organik faz ve sulu faz birbirinden ayrıldı. Organik faz ile aynı işlemler tekrar edildi. Her işlem sonunda reaksiyon ortamından alınan numunelerin içeriği gaz kromatografi cihazında analiz edildi.



3. BULGULAR

Bu tez çalışmasında literatüre kayıtlı olmayan 4 adet yeni bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonları çeşitli spektroskopik teknikler kullanılarak yapılmıştır. (IR, UV-Vis, ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR ve kütle analizleri). Çözücü sistemlerinde ise dötero kloroform (CDCl_3) kullanılmıştır. Bileşiklerin UV-Vis ölçümleri $1 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ derişimi ile CHCl_3 yapılmış olup spektrumda oluşan maksimum dalga boylarına karşılık gelen molar absorplama katsayılarının logaritması ($\log \epsilon$) alınarak hesaplanmıştır. Tüm bileşikler kloroformda çözülerek kütle spektrumları alınmıştır.

Tablo 1. Sentezlenen orijinal bileşiklerin IR spektrumları

Bileşik	(-OH)	(Ar-H)	(Alif-H)	$\text{C}\equiv\text{N}$
(2)	-	3140	2956,2905,2869	-
(3)	-	3119-3048	2966-2871	2229
(4)	-	3119-3048	2966-2871	-
(5)	-	3119-3048	2966-2871	-

Tablo 2. Sentezlenen ftalosiyenin bileşiklerinin Uv-Vis spektrumları

Bileşikler	λ maks (nm), ($\log \epsilon$)
(4)	337 (4.85), 629 (4.43), 697 (4.59)
(5)	334 (5.04), 620 (4.67), 679 (5.29)

Tablo.3. Sentezlenen orijinal bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektral değerleri

Bileşikler	N-H	Ar-H	C-(CH ₃) ₃
(2)	10,55 (s,1H)	7,78-7,68 (m, 4H) 7,51 (d,2H) 7,21 (t,2H)	1,29 (s,3H)
(3)	-	8,26 (d,1H) 7,06 (d,1H) 7,75-7,66 (m,5H) 7,51-7,46 (m,4H)	1,27 (s,9H)

Tablo 4. Sentezlenen orijinal bileşiklerin $^{13}\text{C-NMR}$ spektral değerleri

Bileşikler	Tiyadiazol-C	Ar-C	(C-(CH ₃) ₃)
(2)	164.34,153.48	158.94,157.99,156.57,137.54,128.06, 127.04,126.49,119.66,119.58,116.24,116.02	35.06, 31.33
(3)		161.30,154.29,147.92,140.52,140.12,131.33, 31.24,127.29,118.87,118.64,116.42,115.97	35.13,31,28

Tablo 5. Sentezlenen orijinal bileşiklerin kütle spektral değerleri ve reaksiyon verimleri

Bileşikler	Molekül kütlesi (g/mol)	Spektrum Değerleri	Reaksiyon Verimi
(2)	327	327,32 [M+H] ⁺	%72
(3)	453	454,88[M+H] ⁺	%60
(4)	1877	1877,69 [M] ⁺	%48
(5)	1873	1873,06 [M] ⁺	%48

Tablo 6. 4 Nolu fotokatalizöre ait fotooksidasyon verileri

4-nitrofenol/Katalizör	Sıcaklık (°C)	Toplam Dönüşüm (%)	Hidrokinon Dönüşümü (%)	Benzokinon Dönüşümü (%)	Hidrokinon Seçiciliği (%)	TON	TOF (sa ⁻¹)
2000/1	25	90	68	22	75.5	1800	900
2000/katalizörsüz	25	42	29	13	69.0	840	420
2000/1(karanlıkta)	25	-	-	-	-	-	-
2000/0.01	25	38	19	19	50.0	760	380
2000/0.1	25	52	31	21	59.6	1040	520
2000/10	25	65	34	31	52.3	1300	650
2000/50	25	74	39	35	52.7	1480	740

Tablo7. 5 Nolu fotokatalizöre ait fotooksidasyon verileri

4-nitrofenol/Katalizör	Sıcaklık (°C)	Toplam Dönüşüm (%)	Hidrokinon Dönüşümü (%)	Benzokinon Dönüşümü (%)	Hidrokinon Seçiciliği (%)	TON	TOF (sa ⁻¹)
2000/1	25	95	73	17	76.8	1900	950
2000/katalizörsüz	25	36	26	10	72.2	720	360
2000/1(karanlıkta)	25	-	-	-	-	-	-
2000/0.01	25	38	18	20	47.3	760	380
2000/0.1	25	48	29	19	60.4	960	480
2000/10	25	67	32	35	47.7	1340	670
2000/50	25	65	35	30	53.8	1300	650

Tablo 8. 4 Nolu Fotokatalizörün 4-Nitrofenol fotooksidasyonunda çözücü etkisine ait veriler

4-nitrofenol/Katalizör	Sıcaklık (°C)	Çözücü (mL)	Toplam Dönüşüm (%)	Hidrokinon Dönüşümü (%)	Hidrokinon Seçiciliği (%)	TON	TOF (sa ⁻¹)
2000/1	25	Diklorometan	90	68	75.5	1900	950
2000/1	25	Kloroform	69	37	53.6	1380	690
2000/1	25	Tetrahidrofuran	51	29	56.8	1020	510
2000/1	25	Hekzan	35	12	34.2	700	350
2000/1	25	Toluen	28	13	46.4	560	280

Tablo 9. 5 Nolu Fotokatalizörün 4-Nitrofenol fotooksidasyonda çözücü etkisine ait veriler

4-nitrofenol/Katalizör	Sıcaklık (°C)	Çözücü (mL)	Toplam Dönüşüm (%)	Hidrokinon Dönüşümü (%)	Hidrokinon Seçiciliği (%)	TON	TOF (sa ⁻¹)
2000/1	25	Diklorometan	95	73	76.8	1900	950
2000/1	25	Tetrahidrofuran	62	30	48.3	1240	620
2000/1	25	Hekzan	33	17	51.5	660	330
2000/1	25	Toluen	30	16	53.3	600	300

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

1-(4-Ter-bütilbenzoil)-4-(4-florofenil)-3-tiyosemikarbazid bileşiği (1) [CAS Registry Number (CAS): 124953-94-2] üzerine 20 ml konsantre sülfürik asit ilave edilerek 1 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Ardından buzlu suya dökülerek gerekli saflaştırma işlemlerinden sonra 2-(4-Florofenilamino)-5-(4-ter-bütilfenil)-1,3,4-tiyadiazol (2) bileşiği %72 verimle (e.n. =236-237 °C) elde edilmiştir. Elde edilen orijinal bileşiğin yapısı IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve kütle spektral verileri ile aydınlatılmıştır. 2 numaralı bileşiğin yapısında olan 3252 cm⁻¹ de bulunan NH gerilim titreşim frekansının IR spektrumunda görülmesi yapıyı IR spektrumu yönünden desteklemektedir.(Ek Şekil 1). 2 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumunda NH protonuna ait pikin 10.55 ppm de görülmesi yapının oluşumunu desteklemektedir.(Ek Şekil 5). 2 nolu bileşiğin ¹³C-NMR spektrumunda (Ek Şekil 6) δ= 153.48 ve δ= 164.34 ppm de ortaya çıkan 1,3,4-tiyadiazol halkasına ait karbonlar ve kütle spektrumunda 327 [M]⁺ de moleküler iyon pikinin görülmesi yapıyı desteklemektedir.

2-(4-Florofenilamino)-5-(4-ter-bütilfenil)-1,3,4-tiyadiazol (2) bileşiği kuru DMF ortamında kuru K₂CO₃ ile N₂ atmosferinde (1:1) oranında reaksiyona sokulmuştur. Saflaştırma işlemlerinden sonra 4-((5-(4-(Tert-bütil)fenil)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-(4-florofenil)amin) ftalonitril (3) bileşiği %60 verimle (e.n.=242 °C) sentezlenmiştir. (3) nolu bileşiğin IR spektrumunda (Ek Şekil 2), 2 nolu başlangıç bileşiğinin IR spektrumunda olan 3252 cm⁻¹ de olan NH gerilim titreşim pikinin kaybolması ve yeni bileşiğe ait 2229 cm⁻¹ de ortaya çıkan C≡N gerilim titreşim frekansı yapıyı IR spektrumu yönünden desteklemektedir.3 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumunda (Ek Şekil 7), 2 nolu bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda δ=10.55 ppm de görülen NH protonuna ait pikin kaybolması, yerine alifatik ve aromatik protonların beklenen yerlerde gözlenmeleri yapının oluşumunu desteklemektedir. 3 nolu bileşiğin ¹³C-NMR spektrumunda δ=116.10 ve δ=115.97 ppm de ortaya çıkan karbon rezonansı nitril grubunun varlığını göstermektedir. 3 nolu bileşiğe ait kütle spektrumunda (Ek Şekil 12) karakteristik iyon piki 454.88 [M+H]⁺ olarak tespit edilmiştir.

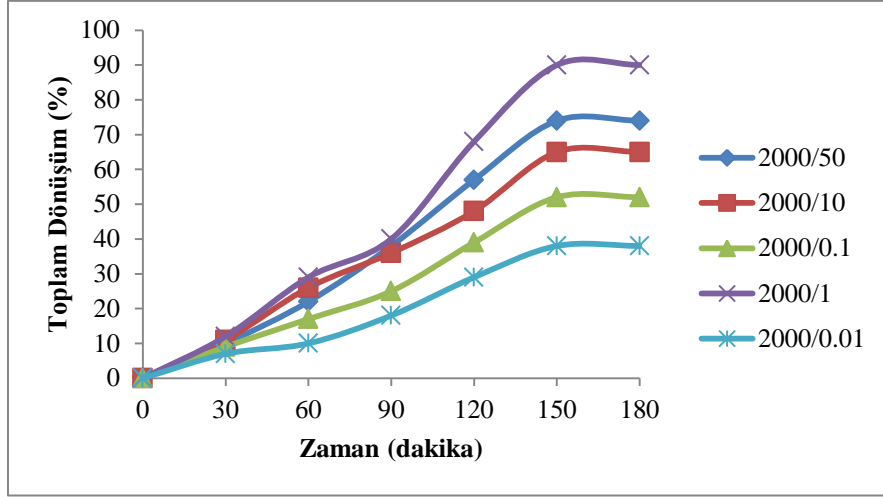
4-((5-(4-(Tert-bütil)fenil)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-(4-florofenil)amin)ftalonitril(3)bir Schlenk tüpünde, kuru CuCl₂ n-pentanol ve DBU varlığında azot gazı atmosferinde 24 saat 160 °C de karıştırılarak ısıtılması ile Cu ftalosiyenin bileşiği (4) elde edilmiştir. Elde

edilen ham ürün alüminyum oksit yüklü kolonda 2:2 oranında kloroform ve metanol ile saflaştırılmıştır. Uygun fraksiyonlar TLC kontrolü ile bir araya getirilmiş ve %48 verimle (4) nolu bileşik elde edilmiştir. (4) nolu bileşiğin IR spektrumunda, dinitril türevi bileşiği (3) ün IR spektrumunda bulunan 2229 cm^{-1} de ortaya çıkan $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilim titreşim frekansının kaybolması, siklotetramerizasyon sonucu 4 nolu bileşiğin oluştuğunu göstermektedir. 4 nolu bileşiğinin paramanyetik merkez metal iyonuna sahip olması sebebi ile $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları alınamamaktadır [50]. 4 nolu bileşiğinin oda sıcaklığında kloroform içinde alınan UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 10) $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı $\lambda_{\text{max}} (\log\epsilon) = 697 (4.59)\text{ nm}$ 'de şiddetli bir absorpsiyon ve $629 (4.43)\text{ nm}$ 'de zayıf bir omuz, şeklinde absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Singlet Q bandının gözlenmesi metalli ftalosiyanimler için karakteristik bir özelliktir. Bu bileşik için gözlenen singlet Q bandı bileşiklerin simetrisinin D_{4h} olduğunu göstermektedir. Bakır ftalosiyanim (4) bileşiğinin Soret bandına ait absorpsiyon, $\lambda_{\text{max}} (\log\epsilon) = 337 (4.85)\text{ nm}$ 'de gözlenmiştir. 4 nolu bileşiğin kütle spektrumunda (Ek Şekil 13) moleküler iyon pikinin $m/z = 1877.69 [\text{M}]^+$ da gözlenmesi (4) nolu bileşiğin yapısını desteklemektedir.

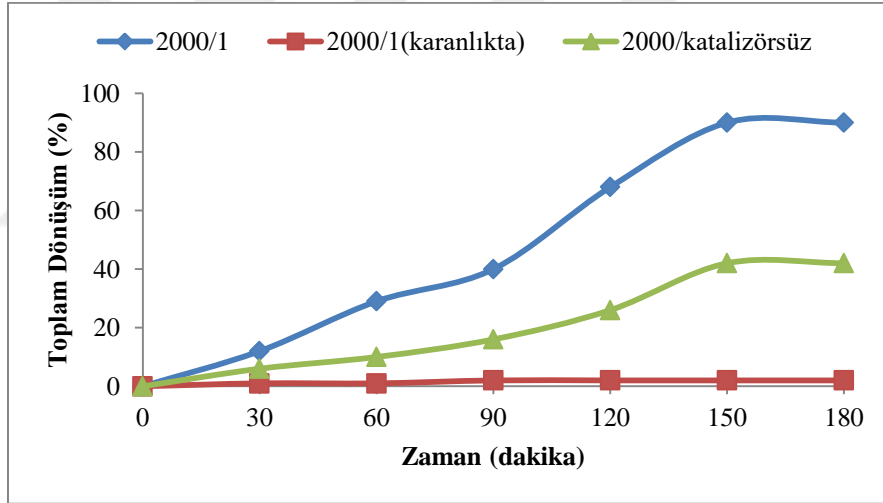
4-((5-(4-(Tert-bütil)fenil)-1,3,4-tiadiazol-2-il)-(4-florofenil)amin)ftalonitril (3) bir Schlenk tüpünde, kuru CoCl_2 n-pentanol ve DBU varlığında azot gazı atmosferinde 24 saat $160\text{ }^\circ\text{C}$ de karıştırılarak ısıtılması ile Co ftalosiyanim bileşiği (5) elde edilmiştir. Elde edilen ham ürün alüminyum oksit yüklü kolonda 2: 2 oranında kloroform ve metanol ile saflaştırılmıştır. Uygun fraksiyonlar TLC kontrolü ile bir araya getirilmiş ve %48 verimle (5 nolu bileşik elde edilmiştir. (5) nolu bileşiğin IR spektrumunda, dinitril türevi bileşiği (3) ün IR spektrumunda bulunan 2229 cm^{-1} de ortaya çıkan $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilim titreşim frekansının kaybolması, siklotetramerizasyon sonucu 5 nolu bileşiğin oluştuğunu göstermektedir. 5 nolu bileşiğinin paramanyetik merkez metal iyonuna sahip olması sebebi ile $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları alınamamaktadır [50]. 5 nolu bileşiğinin oda sıcaklığında kloroform içinde alınan UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 9) $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı $\lambda_{\text{max}} (\log\epsilon) = 679 (5.29)\text{ nm}$ 'de şiddetli bir absorpsiyon ve $620 (4.67)\text{ nm}$ 'de zayıf bir omuz, şeklinde absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Singlet Q bandının gözlenmesi metalli ftalosiyanimler için karakteristik bir özelliktir. Bu bileşik için gözlenen singlet Q bandı bileşiklerin simetrisinin D_{4h} olduğunu göstermektedir. Kobalt ftalosiyanim (5) bileşiğinin Soret bandına ait absorpsiyon, $\lambda_{\text{max}} (\log\epsilon) = 334 (5.04)\text{ nm}$ 'de gözlenmiştir. 5 nolu bileşiğin kütle spektrumunda (Ek Şekil 14) moleküler iyon pikinin $m/z = 1873.06 [\text{M}]^+$ da gözlenmesi (5) nolu bileşiğin yapısını desteklemektedir.

Sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilen 4 ve 5 nolu ftalosiyanın bileşiklerinin 4-nitrofenolün fotooksidasyon reaksiyonu üzerine fotokatalitik özellikleri incelenmiştir. Substrat/katalizör oranı ve farklı çözücülerin fotokatalitik reaksiyona etkileri incelenmiştir. Ardından 4-nitrofenolün belirlenen reaksiyon süresi boyunca fotokatalitik bozunması takip edilmiştir. 4 ve 5 nolu bileşiklerin fotokatalizör olarak görev yaptığı 4-nitrofenolün fotooksidasyon reaksiyonu için optimum şartlar belirlenmiş ve geri kazanım testleri gerçekleştirilmiştir.

Substrat/katalizör oranının 4-nitrofenol fotooksidasyonuna etkisini incelemek amacı ile oda sıcaklığında, 4-nitrofenol miktarı (5.32×10^{-3} mol) sabit olmak üzere, fotokatalizör miktarı 2.66×10^{-8} - 1.33×10^{-4} mol) arasında değiştirilerek fotooksidasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak diklorometan kullanılmış ve reaksiyon süresi 2 saat olarak belirlenmiştir. Çözücü, sıcaklık, reaksiyon süresi, substrat miktarı, ışık kaynağı sabit tutularak gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen veriler kullanılarak Şekil 11 de grafik elde edilmiştir. Şekil 11 de 2000/1 substrat/katalizör oranında toplam ürün dönüşümü %90 olarak görülmektedir. Bütün çalışmalar fotokatalizör kullanılmayarak fotoreaktörde (toplam ürün dönüşümü %42) ve fotokatalizör kullanılarak karanlıkta (toplam ürün dönüşümü %0) tekrarlanmıştır. (Şekil 12 ve Şekil 15) Tablo 6ya göre en yüksek dönüşümün gözlemlendiği reaksiyon şartları için hesaplanan TON ve TOF değerleri sırası ile 1800 ve 900 dür. Katalizör miktarı 2.66×10^{-8} mol den 2.66×10^{-6} mole kadar artırılması ile, toplam ürün dönüşümü de %38 den %90 a kadar artış göstermektedir. Katalizör miktarının 2.66×10^{-6} mol den 1.33×10^{-4} mol e artışına devam edilmesi durumunda toplam ürün dönüşümü %90 dan %65 e azalış göstermektedir. Bu durum 4 nolu fotokatalizör için 2000/1 oranının 4-nitrofenolün fotooksidasyon reaksiyonu için en yüksek dönüşümün elde edildiği oran olarak belirlenmiştir.

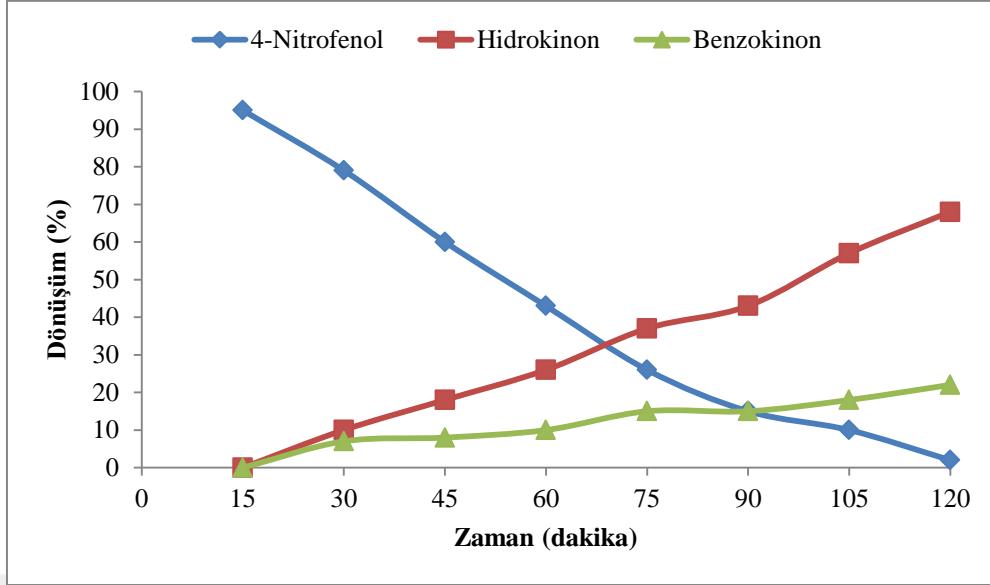


Şekil 11. 4-Nitrofenolün fotooksidasyonuna katalizör miktarının etkisi [Reaksiyon şartları: 25 °C, 4-NP(5.32×10^{-3} mol), fotokatalizör: CuPc]



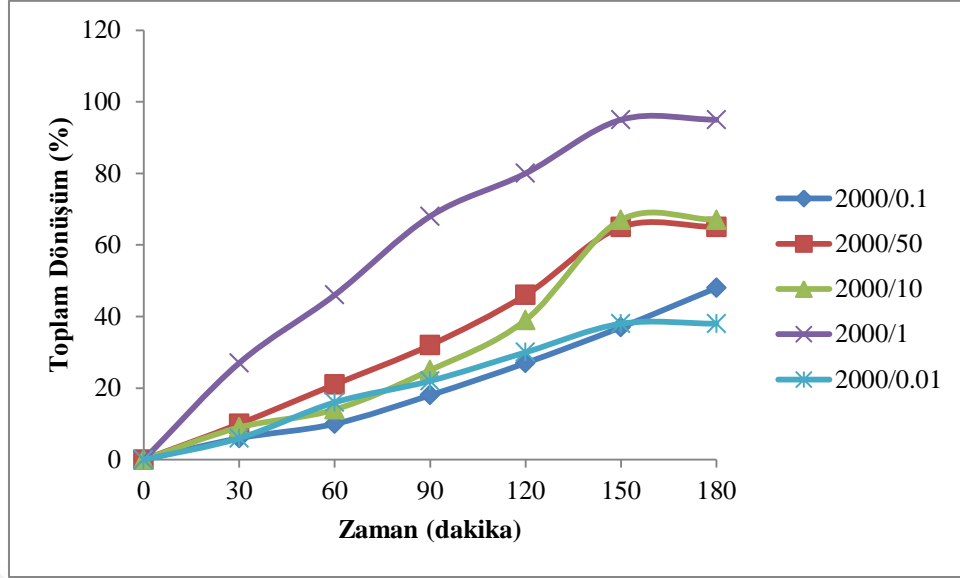
Şekil 12. 4-nitrofenolün fotooksidasyonu için karanlık ortam ve katalizör ihtiva etmeden gerçekleştirilen reaksiyonların sonuçları [Reaksiyon şartları: 25 °C, 4-NP(5.32×10^{-3} mol), fotokatalizör: CuPc]

Şekil 13 ise 4 nolu bileşik için 2000/1 substrat/katalizör oranında gerçekleşen fotooksidasyon reaksiyonu için hidrokinon ve benzokinon dönüşümlerini göstermektedir. Şekil 13 e göre %68 hidrokinon dönüşümü ile hidrokinon ana ürün ve %22 benzokinon dönüşümü ile benzokinon yan ürün olarak belirlenmiştir. Aynı reaksiyon koşullarında Tablo 6 ya göre en yüksek hidrokinon seçiciliği %75.5 olarak belirlenmiştir.

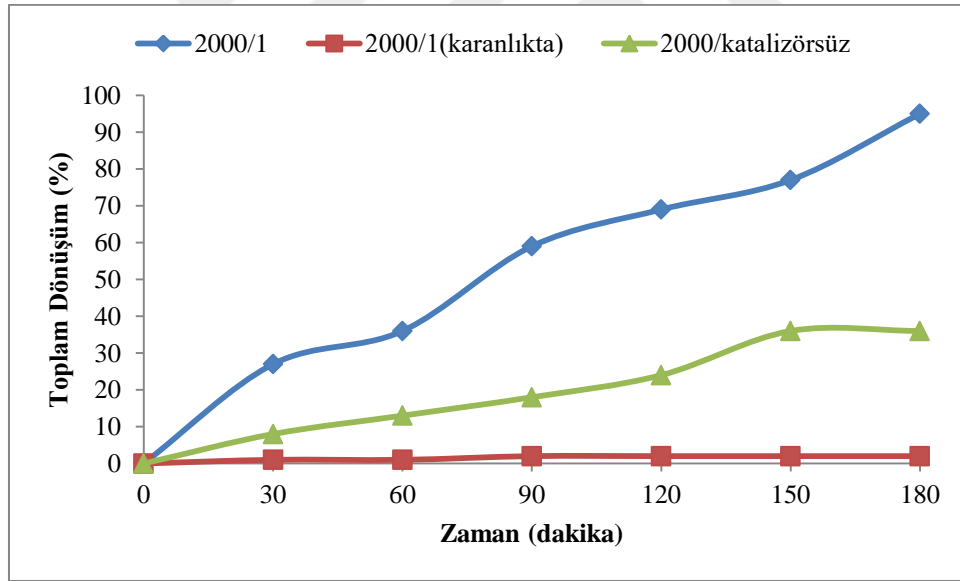


Şekil 13. 2000/1 substrat/katalizör oranında gerçekleşen fotooksidasyon reaksiyonu için hidrokinon ve benzokinin dönüşümlerini [Reaksiyon şartları: 25 °C, 4-NP(5.32×10^{-3} mol), fotokatalizör:CuPc]

Aynı reaksiyon koşulları altında 5 nolu bileşik ile gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen veriler kullanılarak Şekil 14 elde edilmiştir. Şekil 14 de 2000/1 substrat/katalizör oranında toplam ürün dönüşümü %95 olarak görülmektedir. Tablo 7 ye göre en yüksek dönüşümün gözlemlendiği reaksiyon şartları için hesaplanan TON ve TOF değerleri sırası ile 1900 ve 950 dür. Katalizör miktarı 2.66×10^{-8} mol den 2.66×10^{-6} mole kadar artırılması ile, toplam ürün dönüşümü de %38 den %95 a kadar artış göstermektedir. Katalizör miktarının 2.66×10^{-6} molden 1.33×10^{-4} mole artışına devam edilmesi durumunda toplam ürün dönüşümü %95 dan %65 e azalış göstermektedir. Bu durum 5 nolu fotokatalizör için 2000/1 oranının 4- nitrofenolün fotooksidasyon reaksiyonu için en yüksek dönüşümün elde edildiği oran olarak belirlenmiştir.



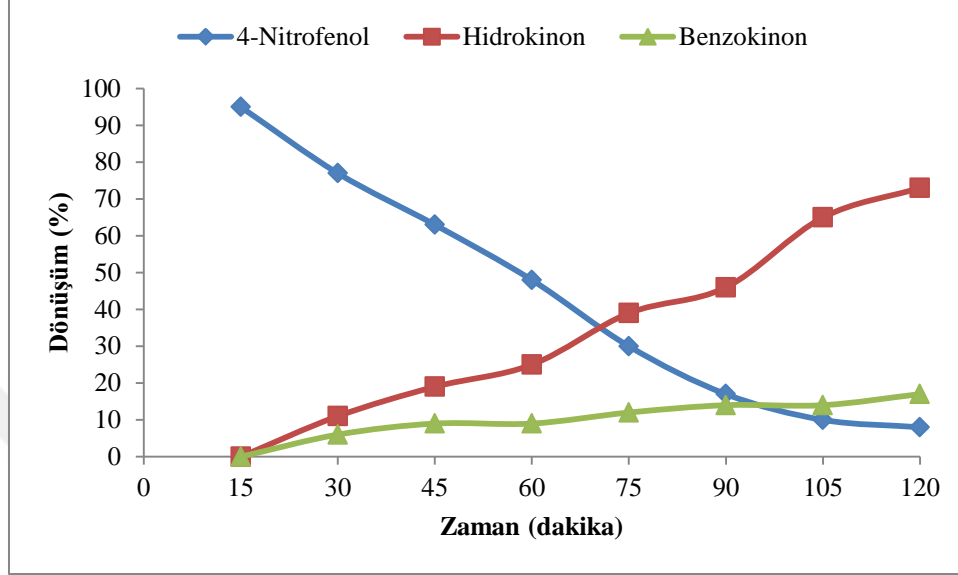
Şekil 14. 4-Nitrofenolün fotooksidasyonuna katalizör miktarının etkisi [Reaksiyon şartları: 25 °C, 4-NP(5.32×10^{-3} mol), fotokatalizör:CoPc]



Şekil 15. 4-nitrofenolün fotooksidasyonu için karanlık ortam ve katalizör ihtiva etmeden gerçekleştirilen reaksiyonların sonuçları [Reaksiyon şartları: 25 °C, 4-NP(5.32×10^{-3} mol), fotokatalizör:CoPc]

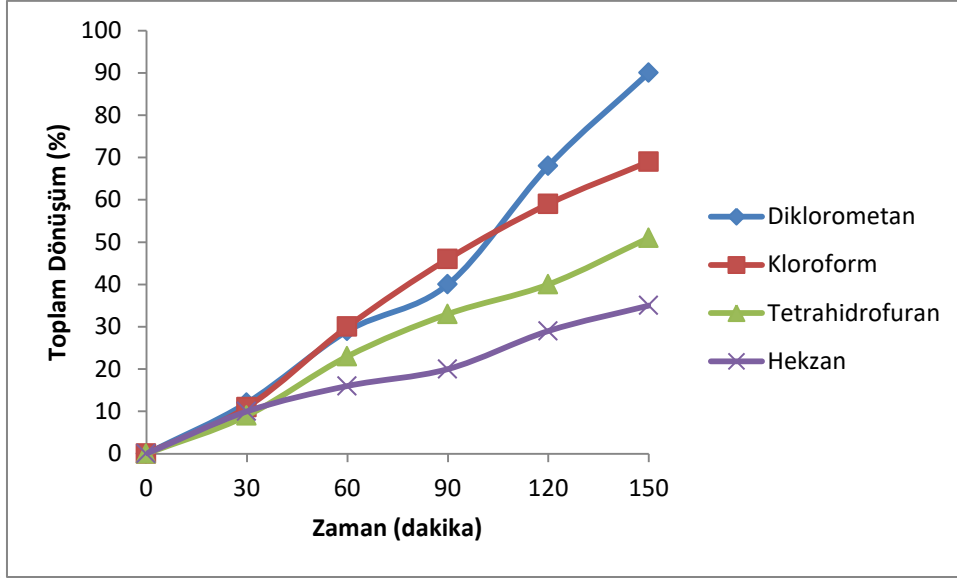
Şekil 16 da ise 5 nolu bileşik için 2000/1 substrat/katalizör oranında gerçekleşen fotooksidasyon reaksiyonu için hidrokinon ve benzokinon dönüşümlerini göstermektedir. Şekil 16 ya e göre %73 hidrokinon dönüşümü ile hidrokinon ana ürün ve %17 benzokinon

dönüşümü ile benzokinon yan ürün olarak belirlenmiştir. Aynı reaksiyon koşullarında Tablo 7 ye göre en yüksek hidrokinon seçiciliği %76.8 olarak belirlenmiştir.



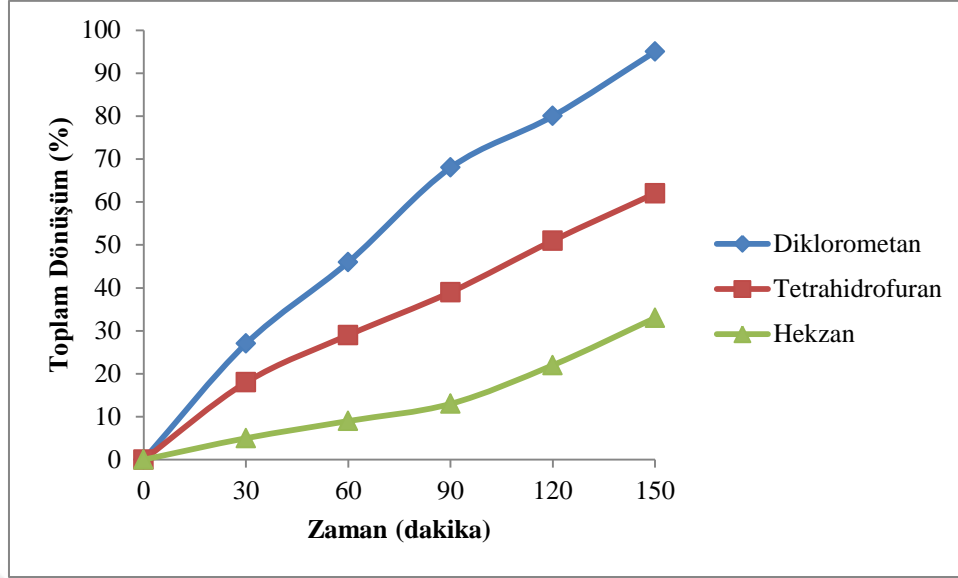
Şekil 16. 2000/1 substrat/katalizör oranında gerçekleşen fotooksidasyon reaksiyonu için hidrokinon ve benzokinon dönüşümlerini [Reaksiyon şartları: 25 °C, 4-NP(5.32×10^{-3} mol), fotokatalizör:CoPc]

Oda sıcaklığında, substrat/ katalizör oranı: 2000/1 ve 4 nolu fotokatalizör ile farklı çözücü içerisinde gerçekleştirilen fotooksidasyon reaksiyonlarından elde edilen veriler ile Şekil 17 deki grafik elde edilmiştir. Şekil 17 ye göre diklorometan, kloroform, tetrahidrofuran ve hegzan çözücüleri kullanılarak elde edilen toplam ürün dönüşümleri sırası ile %90, %69, %51 ve %35 dir. Tablo 8 e göre diklorometan çözücüsü ile yapılan çalışmalarda en yüksek hidrokinon seçiciliği (%75.5) elde edilirken, hegzan içerisinde gerçekleşen fotooksidasyon sonuçlarına göre en düşük hidrokinon seçiciliği (%34.2) elde edilmiştir.



Şekil 17. 4-Nitrofenolün fotooksidasyonuna çözücü etkisi [Reaksiyon şartları: 25°C, 4-NP(5.32×10^{-3} mol), fotokatalizör (2.66×10^{-6} mol CuPc)]

Aynı reaksiyon koşulları altında 5 nolu bileşik ile gerçekleştirilen fotooksidasyon reaksiyonlarından elde edilen veriler ile Şekil 18 deki grafik elde edilmiştir. Şekil 8 e göre diklorometan, tetrahidrofur ve hegzan çözücüleri kullanılarak elde edilen toplam ürün dönüşümleri sırası ile %95, %62 ve %33 dür. Tablo 9 e göre diklorometan çözücüsü ile yapılan çalışmalarda en yüksek hidrokinon seçiciliği (%76.8) elde edilirken, tetrahidrofur içerisinde gerçekleşen fotooksidasyon sonuçlarına göre en düşük hidrokinon seçiciliği (%48.3) elde edilmiştir.

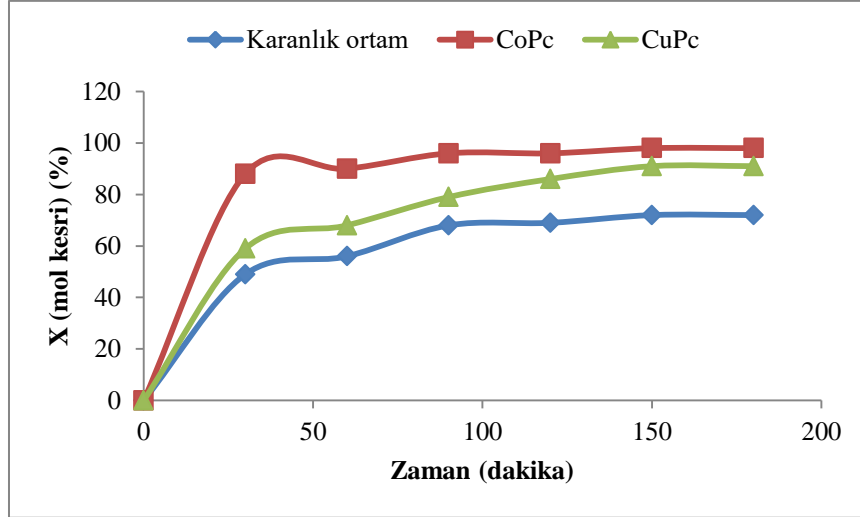


Şekil 18. 4-Nitrofenolün fotooksidasyonuna çözücü etkisi [Reaksiyon şartları:25 °C, 4-NP(5.32×10^{-3} mol), fotokatalizör (2.66×10^{-6} mol CoPc)]

Fotokatalitik bozunma çalışmalarında, 0.1 g fotokatalizörün diklorometan çözücüsü içerisindeki çözeltisi hazırlanarak, 100 mL 0.015 M 4-nitrofenolün sulu çözeltisi ile birleştirilerek fotoreaktörde oda sıcaklığında 2 saat boyunca karıştırılarak elde edilen veriler ışığında Şekil 19 elde edilmiştir. Reaksiyonlar karanlıkta ve ışık varlığında katalizör kullanılmadan tekrar edilmiştir. 4-nitrofenolün bozunma oranı aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

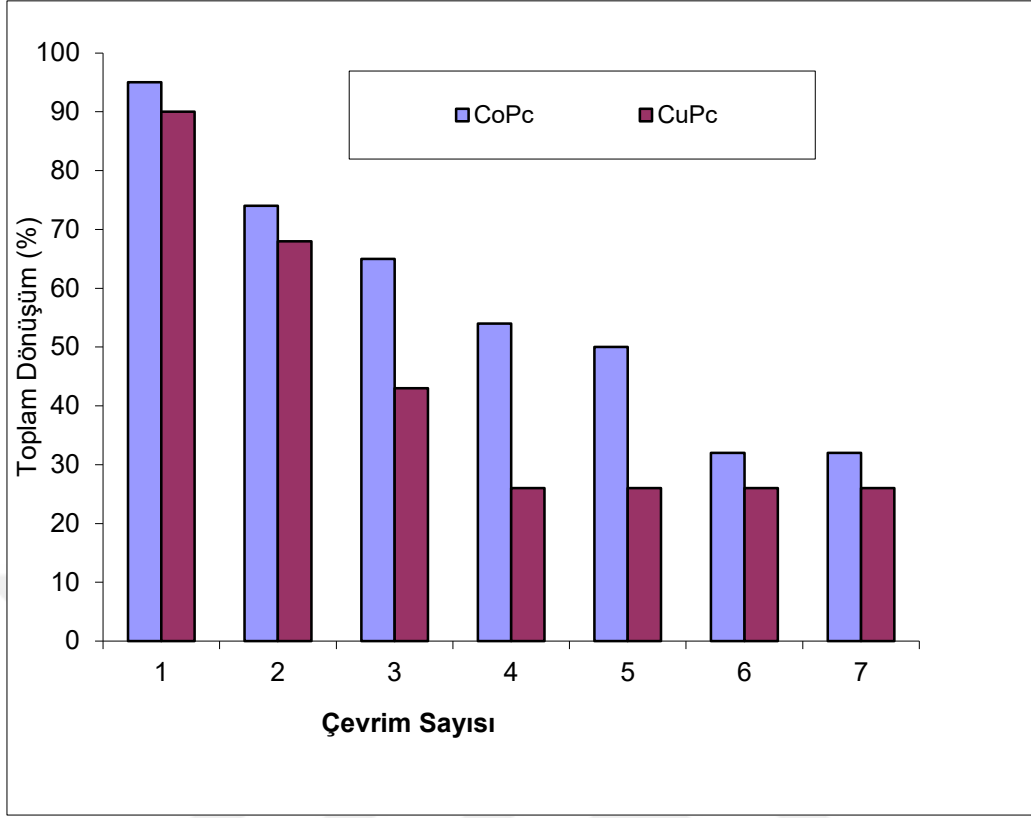
$$X(t) = \frac{C_0 - C(t)}{C_0} \quad (1)$$

X(t), bozunmuş 4-nitrofenolün mol kesri, C(o) 4-nitrofenolün başlangıç konsantrasyonu ve C(t) ışık altında geçen sürenin bir foksyonu olarak 4-nitrofenolün konsantrasyonu olarak verilmektedir. Şekil 19 da görüldüğü üzere en yüksek 4-nitrofenol bozunması 4 ve 5 nolu fotokatalizör varlığında gerçekleşmiştir. 5 nolu CoPc nin varlığında 4-nitrofenol bozunması %93 olarak belirlenmiştir. Sonuçlar, ftalosiyenin kompleksindeki merkez metal iyonunun d-elektron konfigürasyonunun fotokatalitik işlemler sırasında önemli rol oynadığını göstermektedir. Özellikler Co gibi farklı oksidasyon basamağına sahip paramanyetik metal iyonun bulunduğu ftalosiyenin bileşiklerinde uyarılmış halin deaktivasyonun daha hızlı olmasının yanı sıra paramanyetik metal iyonunun uzun ışınlama süresi altında yüksek kararlılık sergilediği birçok çalışmada rapor edilmiştir [51-54].



Şekil 19. CoPc ve CuPc fotokatalizörlerin varlığında 4-nitrofenolün ışık altında bozunma reaksiyonlarına ait sonuçlar [Reaksiyon şartları: 25 oC, 4-NP(100 ml 0.015 M), fotokatalizör (0.1 g CuPc ya da CoPc), çözücü:CH₂Cl₂, reaksiyon süresi: 2 saat]

Fotokatalitik çalışmaların son basamağında ise çevresel öneme sahip olan fotokatalizörlerin geri dönüşüm özellikleri incelenmiştir. Bunun için aynı koşullar altında 0.1 g fotokatalizörün diklorometan çözücüsü içerisindeki çözeltisi hazırlanarak, 100 mL 0.015 M 4-nitrofenolün sulu çözeltisi ile birleştirilerek 2 saat boyunca fotoreaktörde ışın kaynağı altında karıştırılmıştır. Her deneyin sonunda reaksiyon karışımı ayırma hunisine alınarak organik faz sulu fazdan ayrılmıştır. Organik fazda bulunan fotokatalizör yeniden 4-nitrofenolün fotooksidasyon reaksiyonunda kullanılmıştır. Bu prosedür takip edilerek 4 nolu fotokatalizör için 3 ve 5 nolu fotokatalizör için 4 kez tekrar edilmiştir. 4 nolu fotokatalizör için 1. çevrimde %90 ürün dönüşümü elde edilirken 3. çevrimin sonunda %26 ürün dönüşümü elde edilmiş ve bunu izleyen çevrimlerde ürün dönüşümü sabit kalmıştır. 5 nolu fotokatalizör için 1. çevrimde %95 ürün dönüşümü elde edilirken 4. çevrimin sonunda %32 ürün dönüşümü elde edilmiş ve bunu izleyen çevrimlerde ürün dönüşümü sabit kalmıştır (Şekil 20). Her iki fotokatalizörün belirli bir çevrim sayısından sonra aktivite göstermemesinin sebebi, ftalosiyanın yapısının fotokatalitik işlem tekrarları sırasında parçalanması ya da reaksiyon sistemi olarak iki fazlı sistemin kullanılması ile substrat ve katalizörün birbiri ile etkileşiminin zayıflamış olması olarak belirtilebilir.



Şekil 20. CoPc ve CuPc fotokatalizörleri ile yapılan geri dönüşüm çalışmalarına ait sonuçlar [Reaksiyon şartları: 25 °C, 4-NP(100 mL 0.015 M), fotokatalizör (0.1 g CuPc ya da CuPc), çözücü:CH₂Cl₂, reaksiyon süresi: 2 saat]

Metalli ftalosiyanın bileşiklerinin fotokatalizör olarak kullanıldığı 4-nitrofenolün ve diğer çevre kirleticilerin fotooksidasyon reaksiyonu ile ilgili literatürde birçok çalışma bulunmaktadır. Leonardo Palmisano ve çalışma arkadaşları 2002 yılında 4- [2,4-bis-(1,1-dimethylpropyl)-phenoxy süstitüe Cu(II) ftalosiyanın ve metalsiz ftalosiyanın bileşiklerini sentezleyip karakterize etmiş ve TiO₂ (anataz ve rutil) e emdirerek hazırladığı heterojen katalizörleri 4-nitrofenol bileşiğinin fotokatalitik bozunma reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerini belirlemek üzere kullanmışlardır. Elde ettiği sonuçlara göre metalsiz ftalosiyanın herhangi bir fotokatalitik aktivite göstermezken Cu(II) ftalosiyanın emdirilmiş %0.5 TiO₂ (anataz) katalizörü mineralizasyon reaksiyonunun ve başlangıç reaksiyon hızlarının her ikisini de artırıcı yönde aktiflik göstermiştir [55].

V. Iliev in 2002 yılında yaptığı çalışmada ticari olarak satın aldığı metalsiz ftalosiyanın bileşiğini Al₂O₃ ve TiO₂ desteğe ayrı ayrı tutturarak elde ettiği heterojen katalizörlerin aktifliklerini fenol bileşiğinin fotokimyasal bozunması reaksiyonu üzerinde incelemiştir. TiO₂ desteğe tutturulmuş metalsiz ftalosiyanın katalizörünün, Al₂O₃ desteğe

tutturulmuş metallsiz ftalosiyenin katalizöründen daha aktif bir katalizör olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu katalizör ile fenol bileşiği mineralize olması bu çalışmanın ilginç sonuçlarından biridir [56].

2003 yılında Leonardo Palmisano ve çalışma arkadaşları yaptıkları diğer bir çalışmada ise bu kez (5,10,15, 20-tetra(4-tert-butylphenyl)porphyrinCu(II) porfirin bileşiği hazırlamış ve TiO₂ (anataz ve rutil) e immobilize edilerek hazırlanan heterojen katalizörler 4-nitrofenol bileşiğinin fotokatalitik bozunma reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerini belirlemek üzere kullanmışlardır. Sonuçlar açık bir şekilde Cu(II) porfirin emdirilmiş TiO₂ (anataz) katalizörünün 4-nitrofenolün fotokatalitik bozunma reaksiyonunda tek başına TiO₂ (anataz) ın yaptığı katalitik aktiflikten daha yüksek bir aktiflik gösterdiğini belirlemiştir [57].

2005 yılında Edgar A. Pa'ez-Mozo ve çalışma arkadaşları Zn(II) and Co(II) tetrakarboksiftalosiyenin bileşiklerini TiO₂ desteğe tutturarak fotokatalitik fenol bozunma reaksiyonundaki katalitik aktiflerini incelemiştir. Fenol bileşiğinin benzokinona ardından mineralizasyona uğradığı belirlenmiştir [58]. Hermenegildo Garcia ve çalışma arkadaşlarının 2005 yılında yaptığı çalışmada ise Fe(II) ftalosiyenin bileşiğini SiO₂ desteğine tutturmuş ve zeolit Y ye bağlayarak heterojene katalizör elde etmiştir. Elde ettiği bu katalizörü ise fenol ve kükürt içeren farklı bileşiklerin fotokimyasal parçalanma reaksiyonlarında katalizör olarak kullanmıştır. Elde ettiği sonuçlar ise SiO₂ desteğine tutturmuş Fe(II) ftalosiyenin katalizörü en aktif katalizör olmasına rağmen reaksiyon ortamından kolaylıkla izole edilememiş ve geri dönüşüm çalışmalarının gerçekleştirilememesi açısından oldukça ilginçtir [59]. M.A. Zanjanchi ve çalışma arkadaşlarının 2010 yılındaki çalışmasında sülfon gruplarının substitute olduğu Co(II) ftalosiyenin bileşiği MCM-41 destek maddesine tutturularak 2,4-diklorofenol bileşiğinin fotokatalitik bozunma reaksiyonundaki katalitik aktifliği inceleniyor. Hidrojen peroksitin oksidant olarak kullanıldığı 3 saat sonunda 2,4-diklorofenolün parçalanması ile son bulan fotokatalitik işlem, kullanılan heterojen katalizörün etkinliğini açıkça ortaya koymuştur [60].

2011 yılında Tebello Nyokong ve çalışma arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada ise Ta(V) ftalosiyenin altın nanopartiküle enkapsüle edilerek siklohegzenin fotokatalitik oksidasyon reaksiyonundaki katalitik aktivitesi incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda elde edilen heterojen katalizör ile yüksek fotokimyasal bozunma hızı ve singlet oksijen kuantum verimi elde edilmiştir [61]. Aynı yıl Tebello Nyokong un yapmış olduğu diğer

çalışmada ise palladyum oktaedroksitetrafluorürünün homojen ve heterojen katalizörleri hazırlanarak 4-klorofenol ve pentaklorofenol bileşiklerinin fotooksidasyon reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri belirlenmiştir. Tek duvarlı karbon nanotübe (SWCNTs) enkapsüle edilen ftalosiyaninden oluşan heterojen katalizörün daha aktif olduğu ve daha yüksek singlet oksijen verimine sahip olduğu için oksidasyon süresince aktif rol oynadığı ortaya konulmuştur [62]. Mehrnaz Gharagozlou ve çalışma arkadaşlarının 2012 yılındaki çalışmasında Pc/Fe-TiO₂ oluşan bir nano Kristal hazırlanarak çevre kirleticiler arasında önemli bir yere sahip olan metal oranj ın fotokimyasal bozunma reaksiyonundaki aktifliği incelenmiştir. Spektrofotometrik çalışmalarında yapıldığı bu araştırmada Pc/Fe-TiO₂ nano kristalinin tek başına TiO₂ den daha aktif olduğu ortaya konulmuştur [63].

2013 yılında Tebello Nyokong ve çalışma arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada Zn(II) ftalosiyanın bileşimini altın nano partikülüne immobilize ederek hazırladığı heterojen katalizörün 4-klorofenol ve oranj G nin fotokatalitik bozunma reaksiyonlarındaki katalitik aktifliğini belirlemiştir. Hazırlanan heterojen katalizörün singlet oksijen veriminin yüksek olması sebebi ile organik kirleticiler olan 4-klorofenol ve oranj G nin daha kolay oksidasyona uğradığı açıkça ortaya konulmuştur [64]. S. Bouattour ve çalışma arkadaşları 2015 yılındaki çalışmasına göre bir hibrit kitosan-ftalosiyanın-TiO₂(PC/CS-TiO₂) katalizör hazırlanmış ve anilinin fotokimyasal bozunma reaksiyonundaki katalitik aktifliği incelenmiştir. Anilinin mineralizasyona uğraması ile sonuçlanan reaksiyonda hibrit katalizör oldukça aktif olduğu belirlenmiştir [65].

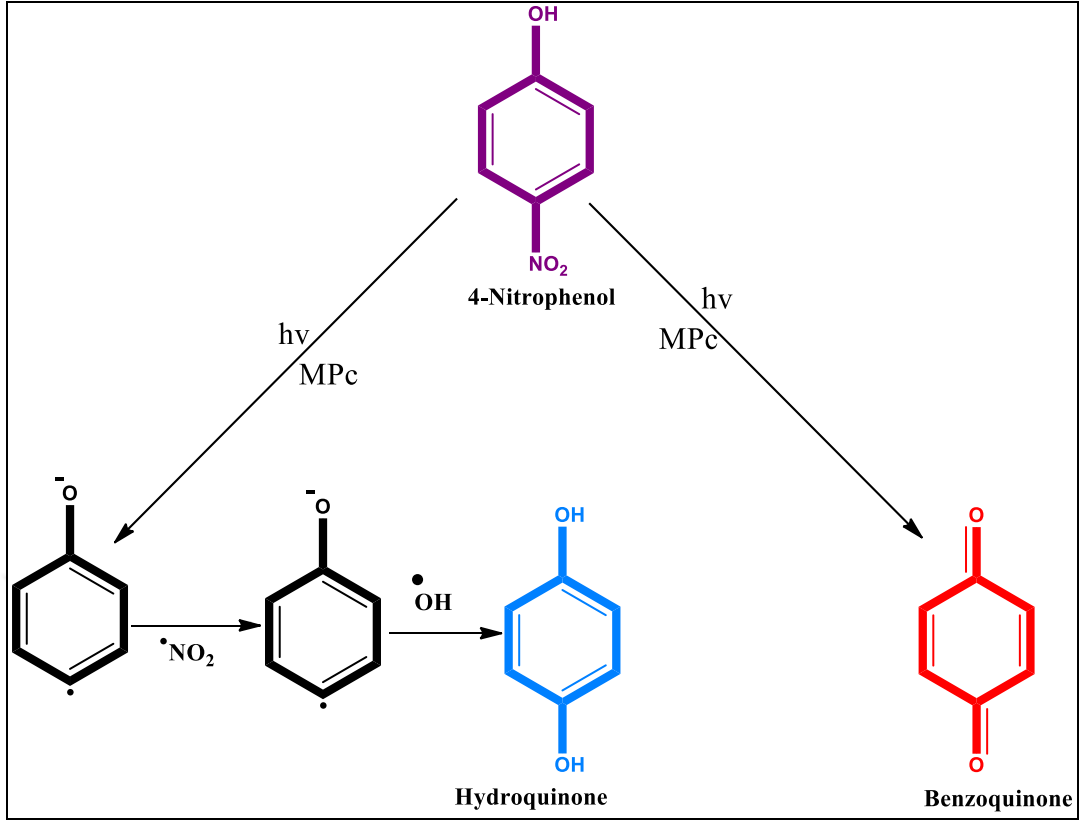
2016 yılında Song Xu ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise tetranitro substitute Co(II) ftalosiyani bileşimini attapulgit destek malzemesine bağlayarak elde edilen heterojen katalizörün katalitik aktifliğini malahit yeşilinin fotokimyasal bozunma reaksiyonunda incelemiştir. UV ışık altında oldukça yüksek aktiflik gösteren bu katalizörün endüstriyel uygulamalara ilham olacağı belirtilmiştir [66]. Jing-He Yang, Jianjun Yang ve çalışma arkadaşlarının 2016 yılında yaptığı çalışmada grafin destekli Fe(II) ftalosiyanın bileşiminden oluşan heterojen katalizörün H₂O₂ oksidant olarak kullanıldığı fenolün fotokimyasal bozunma reaksiyonundaki katalitik aktifliği belirlenmiştir. Reaksiyon süresinin 3 saat olarak belirtildiği işlemler sonucunda %77 fenol parçalanması gerçekleştirilmiştir [67]. Münevver Sökmen ve çalışma arkadaşlarının 2016 yılında yapmış olduğu çalışmada ise azometin-köprülü phenolik Cu(II) ftalosiyanın sentezlenip karakterize edilmiş ve TiO₂ desteğine tutturularak elde edilen heterojen

katalizörün atık sularda giderimi oldukça zor olan Cr(VI) iyonunun indirgenme reaksiyonundaki katalitik aktifliği belirlenmiştir [68]. Ahmet Gül ve çalışma arkadaşlarının 2016 yılında yaptığı çalışmada ise TiO₂ desteğine tutturulmuş Co(II) ve Zn(II) ftalosiyanın bileşiklerinden oluşan heterojen katalizörlerin katalitik aktiflikleri 4-klorofenolün fotokimyasal bozunma reaksiyonunda belirlenmiştir. Co(II)Pc nin TiO₂ desteğine tutturulduğu heterojen katalizör 5 katalitik çevrimden sonar bile %90 fenol parçalanmasına neden olması sebebi ile en aktif katalizör olarak ortaya konulmuştur [69].

2016 yılında Wangyang Lu, Wenxing Chen ve çalışma arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada ise grafitik karbon nitrür (g-C₃N₄) ile Zn(II) ftalosiyanın den oluşan heterojen katalizör (g-C₃N₄/ZnTcPc) ün 4-klorofenol ve rhodamin B bileşiklerinin fotokimyasal bozunma reaksiyonlarında yüksek katalitik aktifliği gösterdiği belirlenmiştir [70]. 2017 yılında Tebello Nyokong ve çalışma arkadaşının yaptığı çalışmada In(III) ftalosiyanın bileşiğinin ve nanofibere tutturulmuş In(III) ftalosiyanın bileşiğinden oluşan heterojen katalizörün 4-klorofenol ve bisfenol A nın fotokimyasal oksidasyon reaksiyonlarındaki katalitik aktifliği ölçülmüştür. Nanofibere tutturulmuş In(III) ftalosiyanın bileşiğinden oluşan heterojen katalizörün yüksek singlet oksijen kuantum verimi sebebi ile her iki substratın fotooksidasyon reaksiyonunda da yüksek katalitik aktiflik gösterdiği sonucu ortaya çıkmıştır [71]. 2017 Altuğ Mert Sevim in yaptığı çalışmada ise TiO₂ desteğine tutturulmak için bu kez asimetrik Co(II) ve Zn(II) ftalosiyanın bileşikleri sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve 4-klorofenol bileşiğinin fotokimyasal bozunma reaksiyonundaki katalitik aktifliği araştırılmıştır. Elde edilen heterojen katalizörlerin her ikisinde 5 katalitik çevrim sonrasında bile 4-klorofenolün fotokimyasal parçalanmasında aktif olarak çalışmakta olduğu ortaya konulmuştur [72].

2020 yılında Ece Tuğba Saka ve Kader Tekintaş'ın yaptığı çalışmada ise 4-(pyridine-4-ylphenoxy) gruplarının peripheral substitute olduğu Co(II) ve Cu(II) ftalosiyanın bileşiklerinin 4-nitrofenolün fotooksidasyon reaksiyonu üzerine katalitik aktiviteleri incelenmiştir. %95 ve %97 toplam dönüşümün elde edildiği bu çalışmada CoPc için geri dönüşüm çalışmalarında 7 çevrimden sonra bile aktifliğini koruduğu belirlenmiştir [73].

Fotooksidasyon reaksiyonu boyunca 4 ve 5 nolu fotokatalizörler eşliğinde 4-nitrofenolün, hidrokinon(ana ürün) ve benzokinon (yan ürün) ürünlerine dönüştüğü, reaksiyon ortamından alınan numunelerin GC cihazında analizi ile belirlenmiştir. Yapılan kinetik çalışmalara göre, 4-nitrofenolün fotooksidasyon reaksiyonu sonucu iki reaksiyon mekanizması öngörülmektedir.



Şekil 21. 4-Nitrofenolün fotooksidasyonu boyunca 4 ve 5 nolu fotokatalizörler varlığında ürün (hidrokinon ve benzokinon) dönüşüm mekanizması

Şekil 21’de önerilen mekanizmaya göre 4-nitrofenol bileşiğinden OH grubuna ait protonun ayrılması ve OH grubuna para pozisyonda bulunan NO_2 grubunun heterolitik bağ kopması ile ayrılması sonucu fenolat radikali oluşmaktadır. Yapıdan ayrılan protonların bazik ortamda OH^- grubu ile etkileşimi sonucu H_2O oluşur. Oluşan H_2O molekülü ile uyarılmış fotokatalizörün etkileşimi sonucu oluşan hidroksil radikallerinin yeniden fenolat bileşiğine dönerek hidrokinon ürününü oluşturmaktadır. Diğer mekanizmada ise fotokatalizörün oluşturduğu singlet oksijenin 4-nitrofenol bileşiği ile olan reaksiyonu sonucu benzokinon ürünü oluşmaktadır.

5. ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında literatürde bulunmayan 4 adet yeni bileşiğin sentezi gerçekleştirilip, çeşitli spektroskopik teknikler kullanılarak yapıları aydınlatılmıştır. 2 nolu ditiyadiazol türevi bileşik, başlangıç bileşiğine oda sıcaklığında damla damla sülfürik asit ilavesi ile elde edilmiştir. 3 nolu dinitril türevi bileşik ise, 4-nitroftalonitril ile kuru DMF ve kuru K_2CO_3 lı ortamda $50\text{ }^{\circ}C$ ' de azot gazı atmosferinde sentezlenmiştir. 4 ve 5 nolu bakır ve kobalt ftalosiyanın bileşikleri bir Schlenk tüpü içerisinde n-pentanol, DBU ve kuru metal tuzları ($CuCl_2$ ve $CoCl_2$) varlığında inert atmosferde $160\text{ }^{\circ}C$ ' de 24 saat karıştırılması ile elde edilmiştir. Sentezlenen bileşiklere ait reaksiyonlar sonlandırılmadan hemen önce ince tabaka kromatografi yöntemi kullanılarak reaksiyon takibi yapılmıştır. Elde edilen her yeni bileşik ise karakterize edilmeden önce farklı teknikler kullanılarak (farklı çözücüler ile yıkama, kristallendirme, kolon kromatografisi, vb..) saflaştırılmıştır.

Sentezi gerçekleştirilen 4 ve 5 Nolu bileşiklerin fotokatalitik aktifliklerini incelemek için 4-nitrofenol bileşiğinin oksidasyon reaksiyonu seçilerek fotoreaktörde 2 saat ışığa maruz bırakılarak fotokatalizörlerin fotokatalitik aktiflikleri belirlenmiştir. 15 dakikalık aralıklarla reaksiyon ortamından alınan numuneler gaz kromatografisi cihazı kullanılarak analiz edilmiştir.

4-Nitrofenol (p-nitrofenol veya 4-hidroksinitrobenzen), benzen halkası üzerindeki hidroksil grubunun zıt konumunda bir nitro grubuna sahip olan bir fenolik bileşiktir. 4-Nitrofenol sentetik bir kimyasaldır, yani doğal kaynaklardan üretilmez. Sarımsı beyaz veya açık sarı kristal toz olması ile karakterizedir. 4-Nitrofenolün canlı sağlığına önemli tehdit oluşturan bir bileşik olduğu bilinmektedir. Özellikle gözleri, cildi ve solunum yollarını tahrişi ve iltihaplanması gibi etkileri belirlenmektedir. Farelerde yapılan araştırma sonuçları ise 4-nitrofenolün genotoksik ve kanserojenik etkinliğinin yüksek olduğunu göstermektedir. Çevre ve canlılara verdiği zararlar bakımından 4-nitrofenol bileşiğinin fotooksidasyon ile daha az zararlı türevlerine dönüşmesi hayati önem taşımaktadır. Bu tez çalışmasında sentezi gerçekleştirilen ftalosiyanın bileşiklerinin düzlemsel π -elektron sisteminlerinden dolayı B_{12} vitaminine, strom P450 ye benzemektedirler. Bu nedenle hem katalitik hem de fotokatalitik özelliklere sahiptirler. 4 ve 5 nolu bileşiklerin 4-nitrofenolün fotooksidasyon reaksiyonunda fotokatalitik aktiflikleri belirlenmiştir. 4 ve 5 Nolu bileşiklerin fotokatalitik aktifliklerinin yüksek çıkmasının yanı sıra oluşan ürün

seçiciliği bakımından sonuçlar oldukça tatmin edicidir. Hidrokinon (ana ürün) ve benzokinon (yan ürün) olmak üzere oluşan iki ürün de ticari öneme sahiptir. Bu tez çalışması ile etkin ve seçici fotokatalizörler dizayn edilerek, yeşil kimya ekolü kapsamında çevreye zararlı fenolik bileşiklerden biri olan 4-nitrofenolün sadece ışık kaynağı altında fotokatalizörler yardımı ile daha az zararlı ve ticari öneme sahip farklı türlere dönüştürülmesi hedeflenmiştir. Son yıllarda yaşanan ham madde kaynaklarındaki sıkıntılar, iklim değişikliği, su sıkıntısı, salgın hastalıklar gibi birçok sorun yaşadığımız çevreyi ciddi anlamda etkileyen etmenlerin başında gelmektedir. Çevre bilincinin artması ve yeşil kimyaya katkı sağlamak amacı ile gerçekleştirilen bu tez, elde ettiği sonuçları ile birlikte literatürdeki önemli bir eksikliği giderecek ve bu alanda yapılacak yeni çalışmalara da katkı sağlayacaktır.

6. KAYNAKLAR

1. Sevim, A. M., Arıkan, S., Koca, A. ve Gül. A., “Synthesis And Spectroelectrochemistry of New Phtalocyanines with Ester Functionalities”, Dyes and Pigments, 92 (2012) 1114-1121.
2. Alemdar, A., Özkaya, A. R. ve Bulut, M. “Sythesis, Spectroscopy, Electrochemistry and in Situ Spectroelectrochemistry of Partly Halogenated Coumarin Phtalonitrile and Coresponding Metal-free, Cobalt and Zinc Phtalocyanines”, Polyhedron, 28 (2009) 3788-3796.
3. Lutsenko, O.G., Pimkov, I. V., Golubchikov, O. A. ve Maizlish, V. E., “ A Method For Preparation of a Heterogeneous Phtalocyanine Catalyst For Oxidation of Sulfur-Containing Compounds”, Rus Patenti, 2313393 C1 27 Dec 2007: 1-4.
4. Mills, A. Le Hunte, S., “An Overview of Semiconductor Photocatalysis” Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, (1997,)108: 1- 35
5. Bekaroglu, O, Phthalocyanines Containing Macrocycles, 10, (1196) 605-622
6. Nemykin V.N.,Lukyanets E.A, Synthesis of substituted phthalocyanines, ARKIVOC (2010) (i) 136-208.
7. Sharman, V.M, Van Lier J.E, In The Porphyrin Handbook Academic Press, Vol. 15, pp1 – 60, Academic Press, New York, 2003
8. McKeown, N. B. Phthalocyanine materials : synthesis, structure, and function. Cambridge University Press, Cambridge, U.K.; New York: 1998
9. Durmuş, M. Yeni Tip periferel ve non periferel alkoksi sübtitüe ftalosiyenin türevleri ve yapılarının aydınlatılması. (Doktora Tezi), Gebze Teknik Üniversitesi, Gebze, Kocaeli, 2004.
10. İpsiz Ö., “Simetrik Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu.”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2014
11. Hoshi T., Kobayashi N., “Spectroscopic and structural properties of phthalocyanines deduced from their frontier molecular orbitals (MOs) and MO calculations.”, Coordination Chemistry Reviews, , 345 (2017) 31–41.
12. Gürek G. A., “Tetratiya Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyeninler.”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 1996
13. Çerlek H., “Farklı Sübtitüentler İçeren Kurşun Ftalosiyeninler.”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniveritesi, İstanbul, 2005

14. Yabaş H., “İmidazol Sübstitüye Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu.”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2001
15. Göktuğ Ö., “Suda Çözünür Ftalosiyanın Bileşiklerinden Nanotel Yapıdaki Malzemelerin Eldesi ve Özelliklerinin İncelenmesi.”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Kocaeli, 2016.
16. Ambika S, Manojkumar Y, Senthilkumar R, Sathiyaraj M ve Arunachalam S, Nucleic Acid Binding and Invitro Cytotoxicity Studies of Polymer Grafted Intercalating Copper(II) Complex.”, J Inorg Organomet Polym, 26 (2016) 579–588.
17. Köç M., “Asimetrik Amfifilik Çinko Ftalosiyaninler.”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kocaeli, 2011.
18. Dhama S., Phillips D., “Comparison of the photophysics of an aggregating and non-aggregating aluminium phthalocyanine system incorporated into unilamellar vesicles.”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 100 (1996) 77-84.
19. Seven Ö., Fotokatalizör Olarak Kullanılabilecek Bir Grup Ftalosiyanın Türevinin Sentezlenmesi ve Fotokatalitik İşlemlerde Kullanılmaları.”, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 2007.
20. Dandridge, A. G., Drescher, H. A. E., Thomas, J., Great Britain Patent No. 322169. Retrieved from Google Patents , 1929
21. Şirin, A., Ester sübstitüe yeni ftalosiyanın sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2015.
22. Ergün A, B., Ftalosiyanın Fotokatalik Uygulamaları, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 2019.
23. Dolmans, D., Fukumura, D. ve Jain, R. K., Nature Reviews Cancer, (3-5) (2003) 380-387. Bard, A. J. ve Faulkner, L. R., Electrochemical Methods, John Wiley and Sons. Inc. Canada, 1980.
24. Zheng H., , A Review of Progress in Clinical Photodynamic Therapy, Technol Cancer Res Treat. 4(3) (2005) 283–293.
25. Kessel, D., Photodynamic therapy: from the beginning. Photodiagnosis and photodynamic therapy, 1 (1). (2004) 3-7.
26. Albini, A., Fagnoni, M., ChemSusChem 2008, 1, 63.
27. a) Bruner, L., Kozak, J., ve Elektrochem Z.,. Angew. Phys. Chem. (1911), 17, 354; b) Eibner, A., Chem.-Ztg. (1911), 35, 753; c) Eibner, A., Chem.-Ztg. (1911), 35, 774; d) Eibner, A., Chem.-Ztg. (1911) 35, 786.

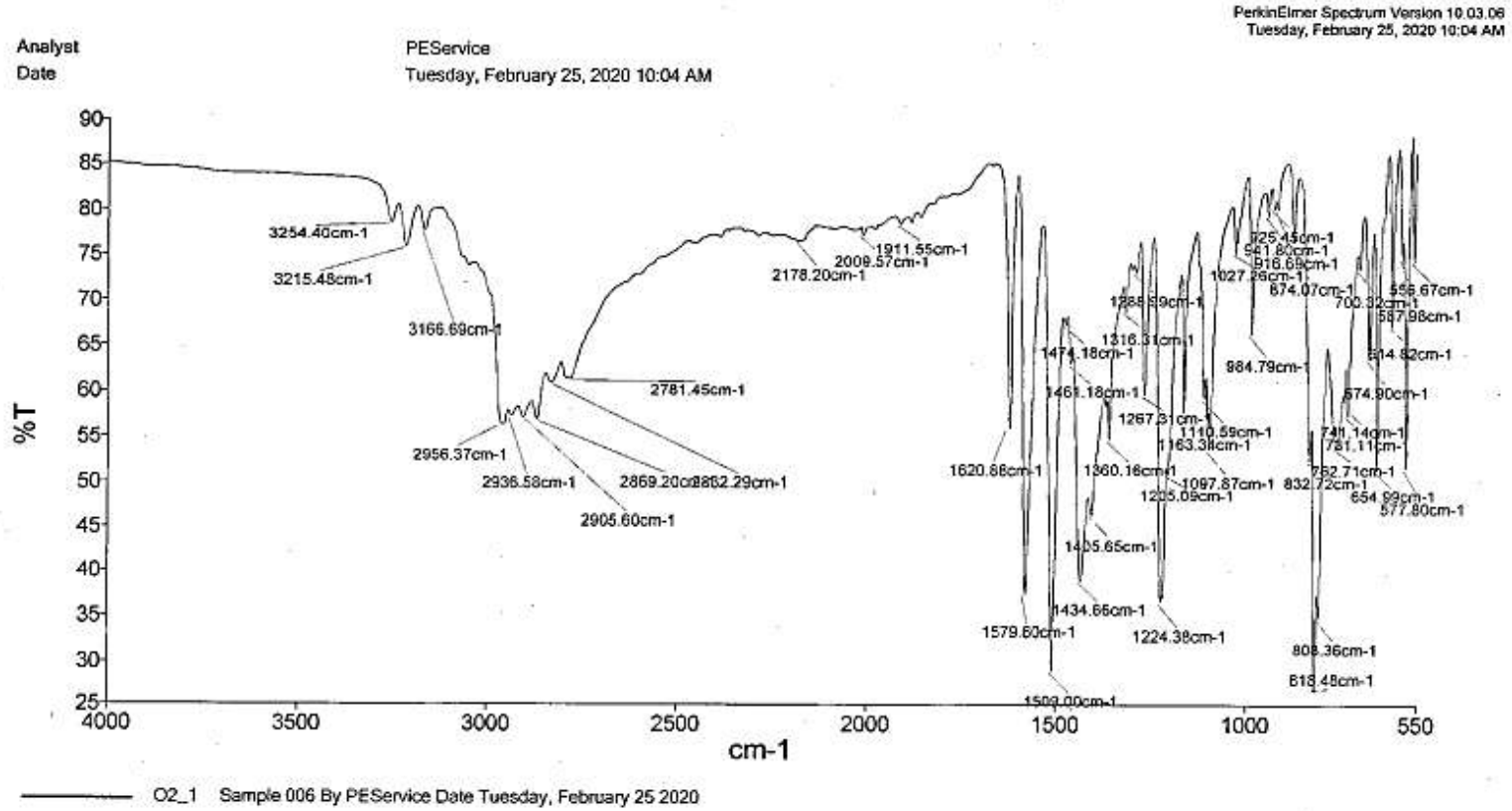
28. Baur, E., Perret, A., Helv. Chim. Acta, 7, (1924) 910.
29. Braslavsky S. E., Rubin, M. B., Photochem. Photobiol. Sci. 10, (2011) 1515.
30. a) Renz, C., Helv. Chim. Acta 15 (1932) 1077; b) A. Fujishima, X. Zhang, D., ve Tryk A., Surf. Sci. Rep. 63 (2008) 515.
31. Doodeve, C., Kitchener, J., Trans. Faraday Soc. 34 (1938) 902.
32. Lotfabadi, P., Renew. Sust. Energ. Rev. 52, (2015) 1340.
33. Ravelli, D., Dondi, D., Fagnoni, M., ve Albini, A., Chem. Soc. Rev. 38 (2009) 1999.
34. Boddy P., J. Electrochem. Soc. 115 (1968) 199.
35. Fujishima, A., Nature 238 (1972) 37.
36. Schrauzer, G., Guth, T., J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 7189.
37. Frank, S. N., Bard, A. J., J. Phys. Chem., 81 (1977) 1484.
38. Inoue, T., Fujishima A., Konishi, S., ve Honda, K., Nature 277 (1979) 637.
39. a) Blondeel, G., Harriman, A., ve Williams, D., Sol. Energy Mater. 9 (1983) 217; b) Halmann, M., Ulman, M., ve Blajeni, B. A., Sol. Energy 31 (1983) 429; c) Halmann, M., Katzir, V., Borgarello, E., ve Kiwi, J., Sol. Energy Mater. 10 (1984) 85.
40. Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M., ve Watanabe, T., Nature 388, (1997) 431.
41. Serpone, N., Emeline, A., Horikoshi, S., Kuznetsov, V., ve Ryabchuk, V., Photochem. Photobiol. Sci. 11 (2012) 1121.
42. Kudo, A., Sayama, K., Tanaka, A., Asakura, K., Domen, K., Maruya, K., ve Onishi, T., J. Catal. 120 (1989) 337.
43. a) Kormann, C., Bahnemann, D.W., Hoffmann, M. R., J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1989, 48, 161; b) Hara, M., Kondo, T., Komoda, M., ve Ikeda, S., Kondo, N. J., Domen, K., Shinohara, K., Tanaka, A., Chem. Commun. 3 (1998) 357.
44. Sorokin, A.B., Photosensitizer in Medicine, Environment and Security, Editörler Ahsen, V., Nyokong, N. 2012. Sayfa 433. Springer, New York 2012.
45. Mahmiani, Y., Sevim, A. M., Gül, A. ‘‘Photocatalytic degradation of persistent organic pollutants under visible irradiation by TiO₂ catalysts sensitized with Zn(II) and Co(II) tetracarboxy-phthalocyanines’’ Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 20 (2016) 1-10.

46. Mahmiani, Y., Sevim, A., M., Gül, A., "Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under visible light by using TiO₂ catalysts impregnated with Co(II) and Zn(II) phthalocyanine derivatives" Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 321, (2016) 24-32.
47. Tombe, S., Antunes, E., Nyokong, T., "Electrospun fibers functionalized with phthalocyanine-gold nanoparticle conjugates for photocatalytic applications" Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 371 (2013) 125– 134.
48. Tekintas K., Kesmez, Ö., Bekircan O., Saka E.T., Preparation, characterization and photocatalytic activity of novel 1,2,4-triazole based Cu(II) and Zn(II) phthalocyanines modified TiO₂ nanoparticles, Journal of Molecular Structure, 1248 (2022) 131405.
49. Zhao J, Chen C., Ma W., Photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light irradiation, Photocatalytic degradation of organic pollutants, 5 (2005) 269-278,
50. Bıyıklıoğlu, Z., Novel Water-soluble Metal-free and Metallophthalocyanines: Synthesis, Spectroscopic Characterization and Aggregation Properties, Synthetic Metals, 161 (2011) 508-515.
51. Jung, O., Kim, S., Cheong, K., Li,W., Saha, S., Korean Chem. Soc., 24 (2003) 49e54
52. Ghasemi, S., Rahimnejad, S., Rahman Setayesh, S., Hosseini, M., Gholami, M. Prog. React. Kinet. Mech. 34 (2009) 55e76.
53. Sauer, T., Neto, G. C., Jose, H. J., ve Moreira, R. F.P.M., J. Photochem. Photobiol. A Chem. 149 (2002) 147e154.
54. Sevim A.M., Journal of Organometallic Chemistry, 832 (2007) 18-26
55. Melea, G. Ciccarella, G. Vasapollo, G. López,E.G. Palmisano, L. ve Schiavello, M. "Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous suspension by using polycrystalline TiO₂ samples impregnated with Cu(II)-phthalocyanine" Applied Catalysis B: Environmental, 38, (2002) 309–319.
56. Iliev, V. "Phthalocyanine-modified titania—catalyst for photooxidation of phenols by irradiation with visible light" Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 151 (2002) 195–199.
57. Mele, G., Sole, R.D., Vasapollo, G., López, E.G., Palmisano, L. Schiavello, M. "Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous suspension by using polycrystalline TiO₂ impregnated with functionalized Cu(II)–porphyrin or Cu(II)–phthalocyanine" Journal of Catalysis, 217 (2003) 334–342.
58. Granados, G., Carlos O., Pa'ez, A., Fernando, M., Martı'nez, O., ve Edgar, A. P.,"Photocatalytic degradation of phenol on TiO₂ and TiO₂/Pt sensitized with metallophthalocyanines" Catalysis Today, 107–108, (2005) 589–594.

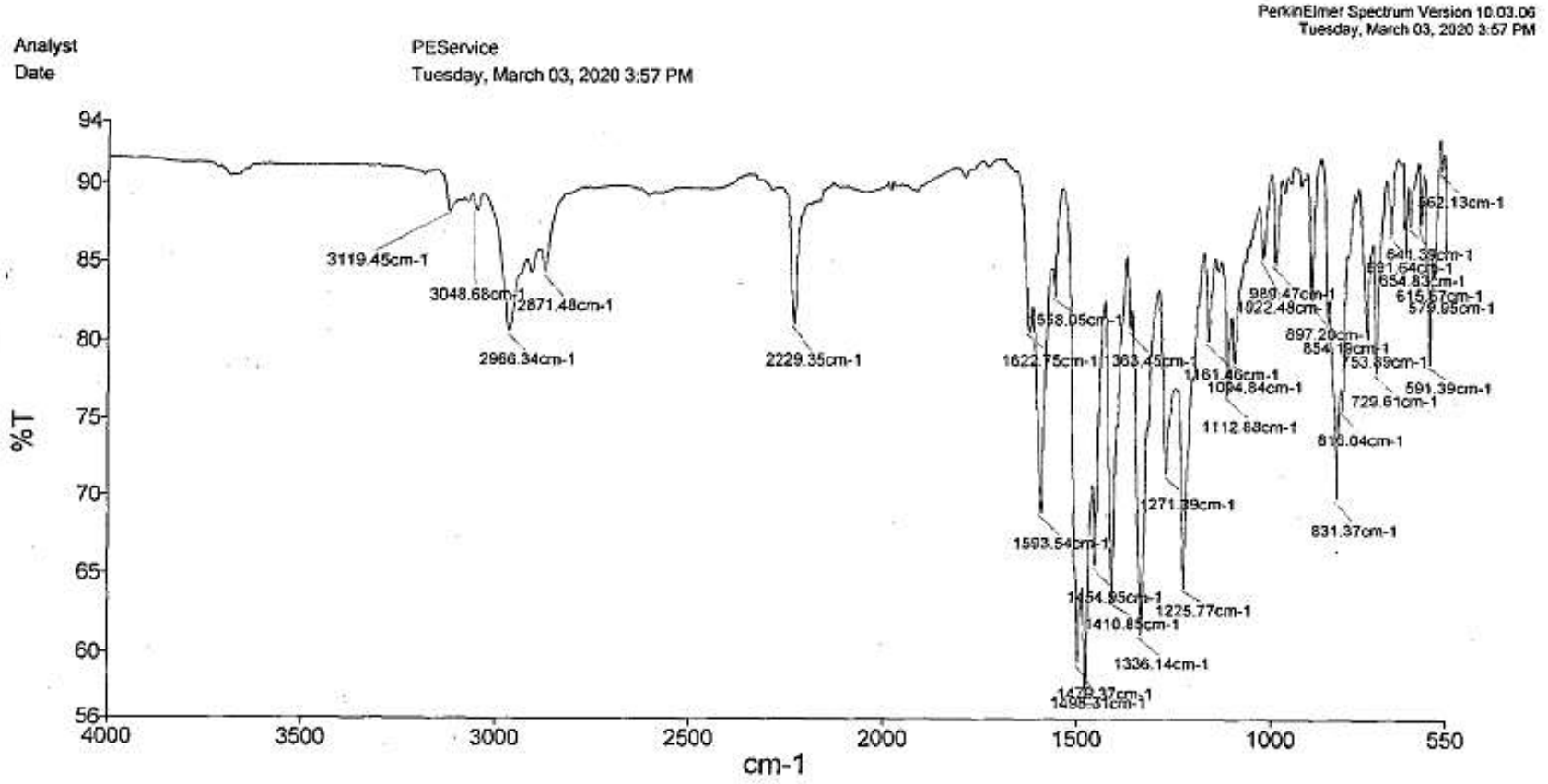
59. Alvaro, M., Carbonell, E. Espla., ve M. Garcia., H. "Iron phthalocyanine supported on silica or encapsulated inside zeolite Y as solid photocatalysts for the degradation of phenols and sulfur heterocycles" Applied Catalysis B: Environmental, 57, (2005) 37–42.
60. Zanjanchi, M.A. Ebrahimian, A. ve Arvand, M. "Sulphonated cobalt phthalocyanine–MCM-41: An active photocatalyst for degradation of 2,4-dichlorophenol" Journal of Hazardous Materials, 175, (2010) 992–1000.
61. Chauke, V.P., Antunes, E., Chidawanyika, W., Nyokong, T., "Photocatalytic behaviour of tantalum (V) phthalocyanines in the presence of gold nanoparticles towards the oxidation of cyclohexene" Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 335, (2011) 121–128.
62. Ogunbayo, T.B., Nyokong, T., "Photocatalytic transformation of chlorophenols under homogeneous and heterogeneous conditions using palladium octadecylthio phthalocyanine" Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 350, (2011) 49– 55.
63. Mesgaria, Z., Gharagozloub, M., Khosravic, A., Gharanjig, K., "Spectrophotometric studies of visible light induced photocatalytic degradation of methyl orange using phthalocyanine-modified Fe-doped TiO₂ nanocrystals" Spectrochimica Acta Part A, 92, (2012) 148–153
64. Tombe, S., Antunes, E., Nyokong, T., "Electrospun fibers functionalized with phthalocyanine-gold nanoparticle conjugates for photocatalytic applications" Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 371, (2013) 125– 134.
65. Hamdia, A., Boufib, S., Bouattour, S., 2 "Phthalocyanine/chitosan-TiO₂ photocatalysts: Characterization and photocatalytic activity" Applied Surface Science, 339, (2015) 128–136.
66. Jua, L., Wana, Y., Wangb, X., Lianga, Q., Lia, Z. ve Xua, S., "Efficient visible light photocatalytic activity of tetranitro substituted cobalt phthalocyanines–attapulgit hybrid materials fabricated by ultrasonic impregnation method" Optik, 127, (2016) 4127–4130.
67. Wanga, Q., Li, H., Yang, J., Sun, Q., Li, Q., ve Yang, J., "Iron phthalocyanine-graphene donor-acceptor hybrids for visible-light-assisted degradation of phenol in the presence of H₂O₂" Applied Catalysis B: Environmental, 192, (2016) 182–192.
68. Albay, C., Koç, M., Altın, I., Bayrak, R., Degirmencioglu, I., ve Sökmen, M., "New dye sensitized photocatalysts: Copper(II)-phthalocyanine/TiO₂ nanocomposite for water remediation" Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 324, (2016) 117–125.
69. Mahmiani, Y., Sevim, A. M., ve Gül, A., "Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under visible light by using TiO₂ catalysts impregnated with Co(II) and Zn(II) phthalocyanine derivatives" Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 321, (2016) 24-32.

70. Lu, W., Xu, T., Wang, Y., Hu, H., Li, N., Jiang, X., ve Chen, W., ‘‘Synergistic photocatalytic properties and mechanism of g-C₃N₄ coupled with zinc phthalocyanine catalyst under visible light irradiation’’ Applied Catalysis B: Environmental, 180, (2016) 20–28.
71. Osifeko, O.L., Nyokong, T., ‘‘Effects of symmetry and the number of positive charges on the photocatalytic activity of indium phthalocyanines when embedded in electrospun fibers’’ Inorganica Chimica Acta, 458, (2017) 50–57.
72. Saka ET, Tekintas K, Journal of Molecular Structure,1215, (2020) 128-189.
73. Ogunbaya T.B., Antunes E., Nyokong, N., Journal of Molecular catalysis A:Chemical 334, (2011),123-129.
74. Sibva E., Pereira M.M., Burrows H.D., Azenha M.E, Sarakha M., Bolte M., Photochem.Photobiol.Sci. 3, (2004), 200

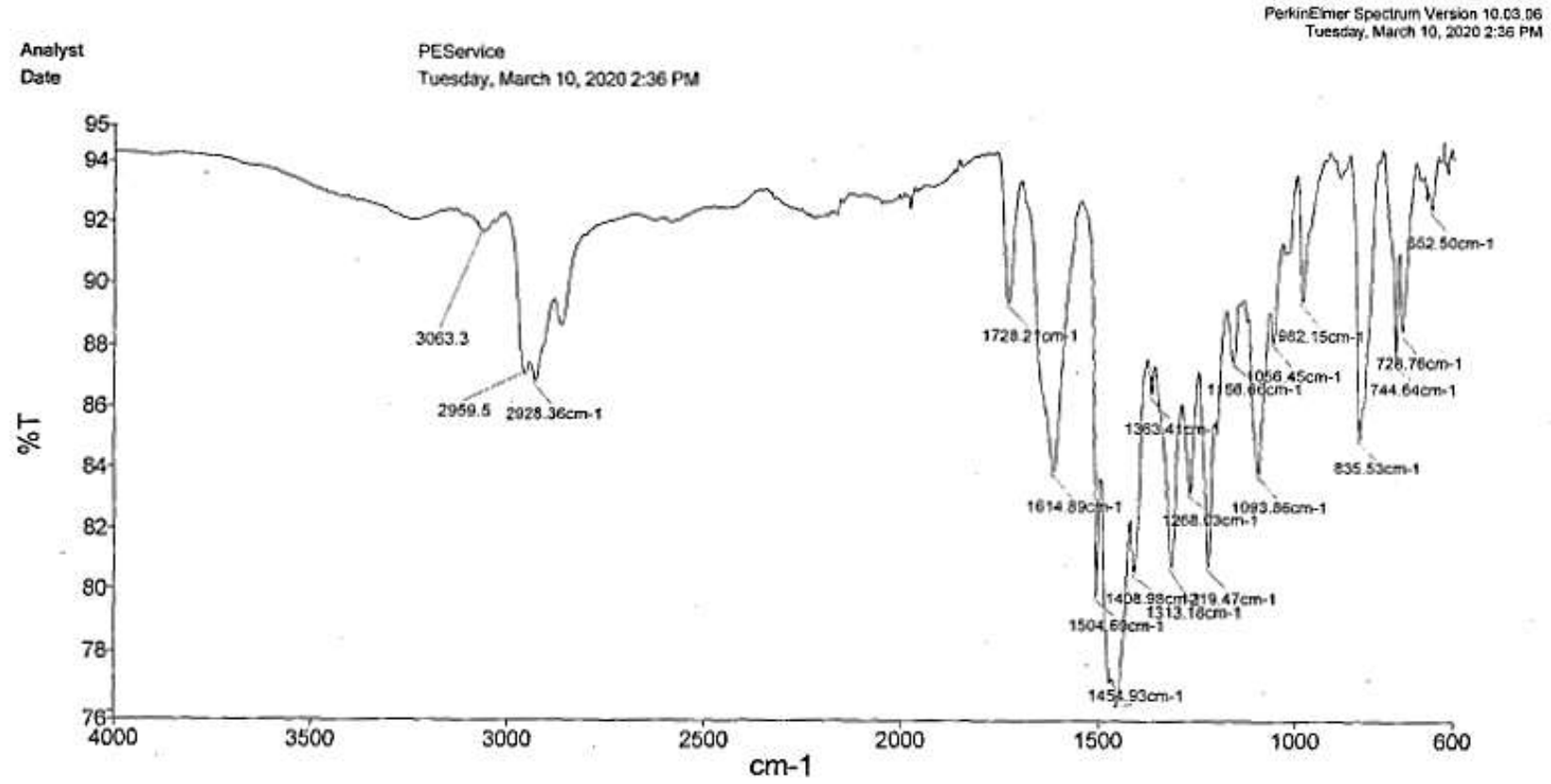
7. EKLER



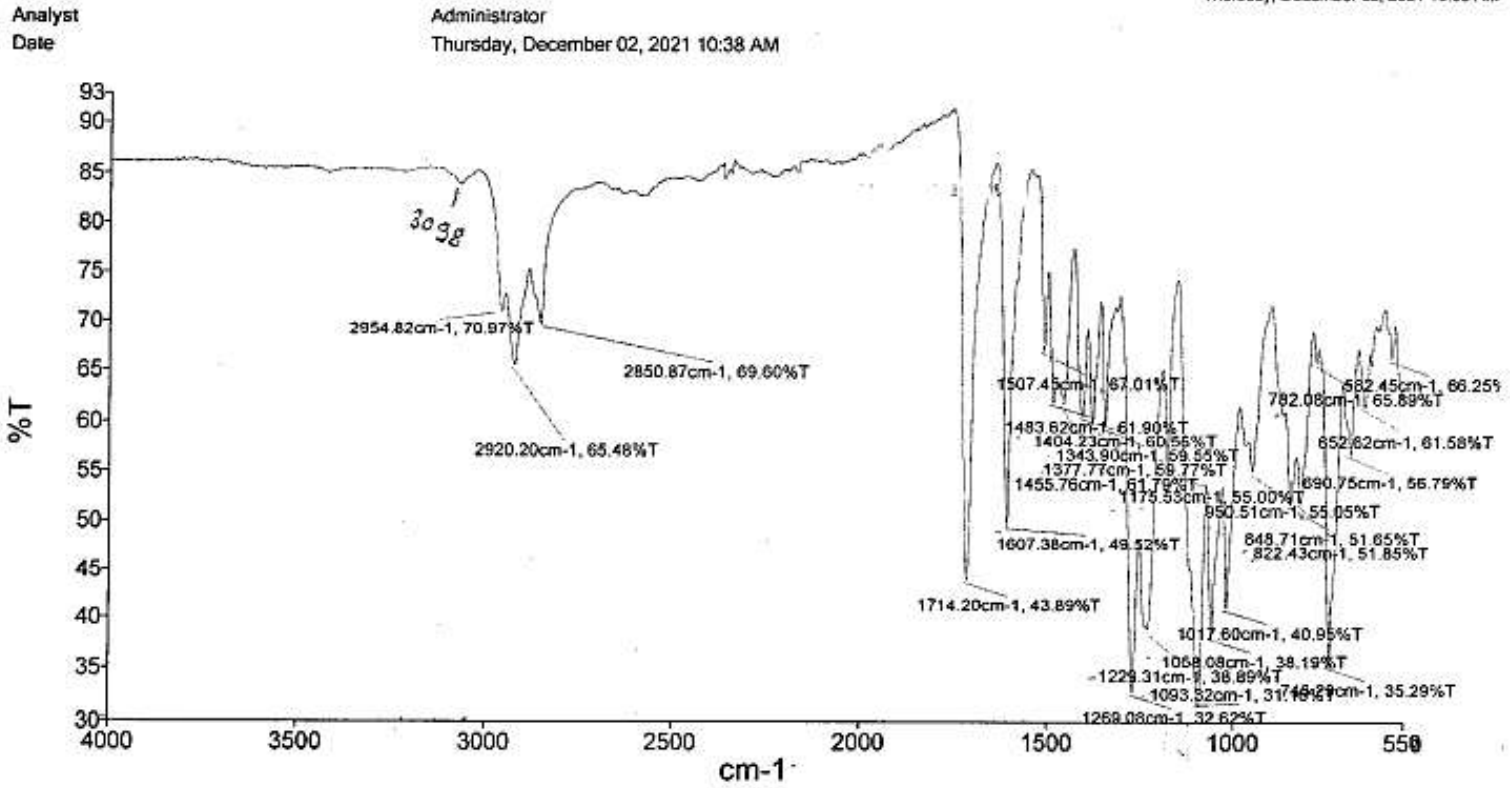
Ek Şekil 1. (2) bileşiğin IR spektrumu



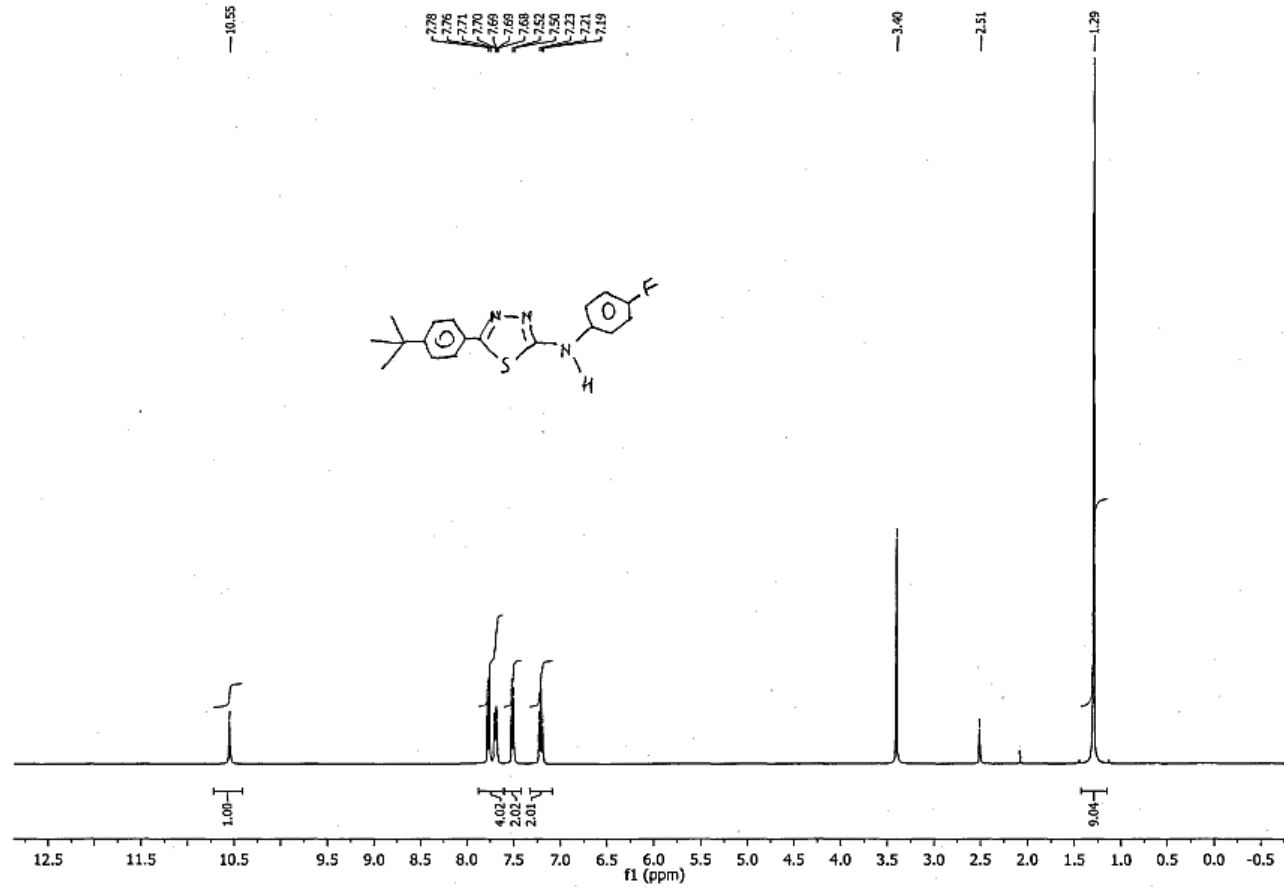
Ek Şekil 2. (3) bileşiğin IR spektrumu



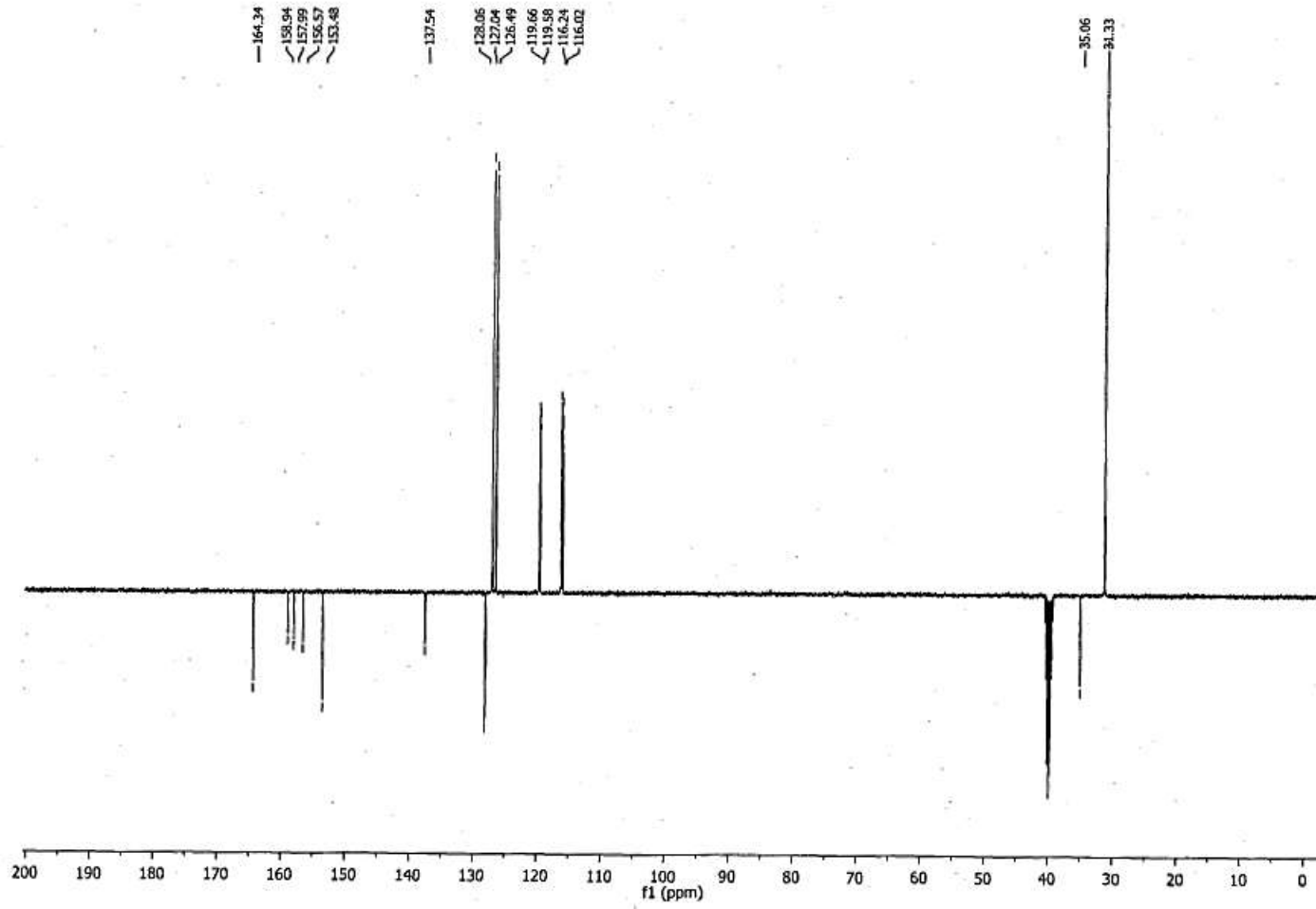
Ek Şekil 3. (4) bileşiğin IR spektrumu



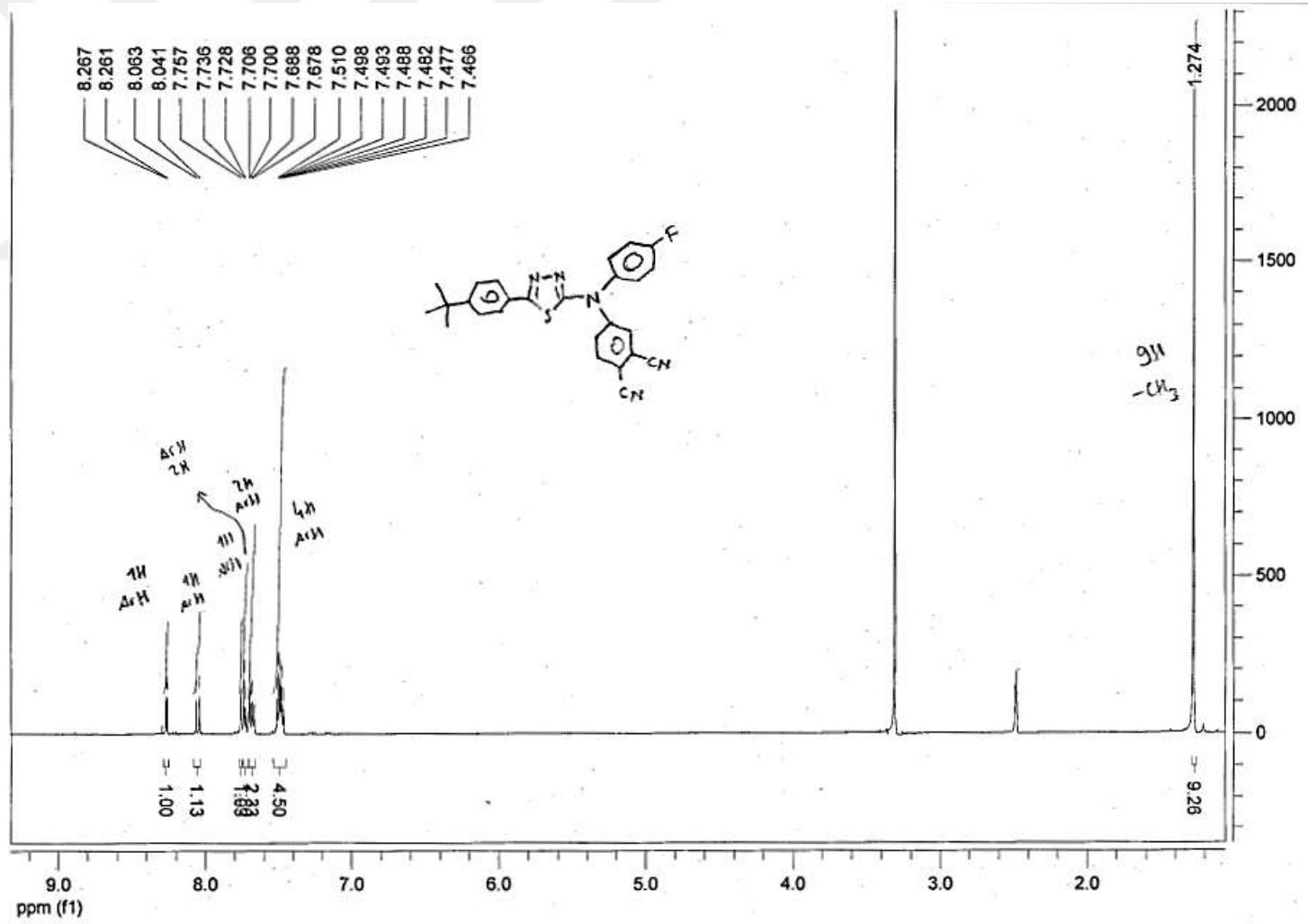
Ek Şekil 4. (5) bileşiğin IR spektrumu



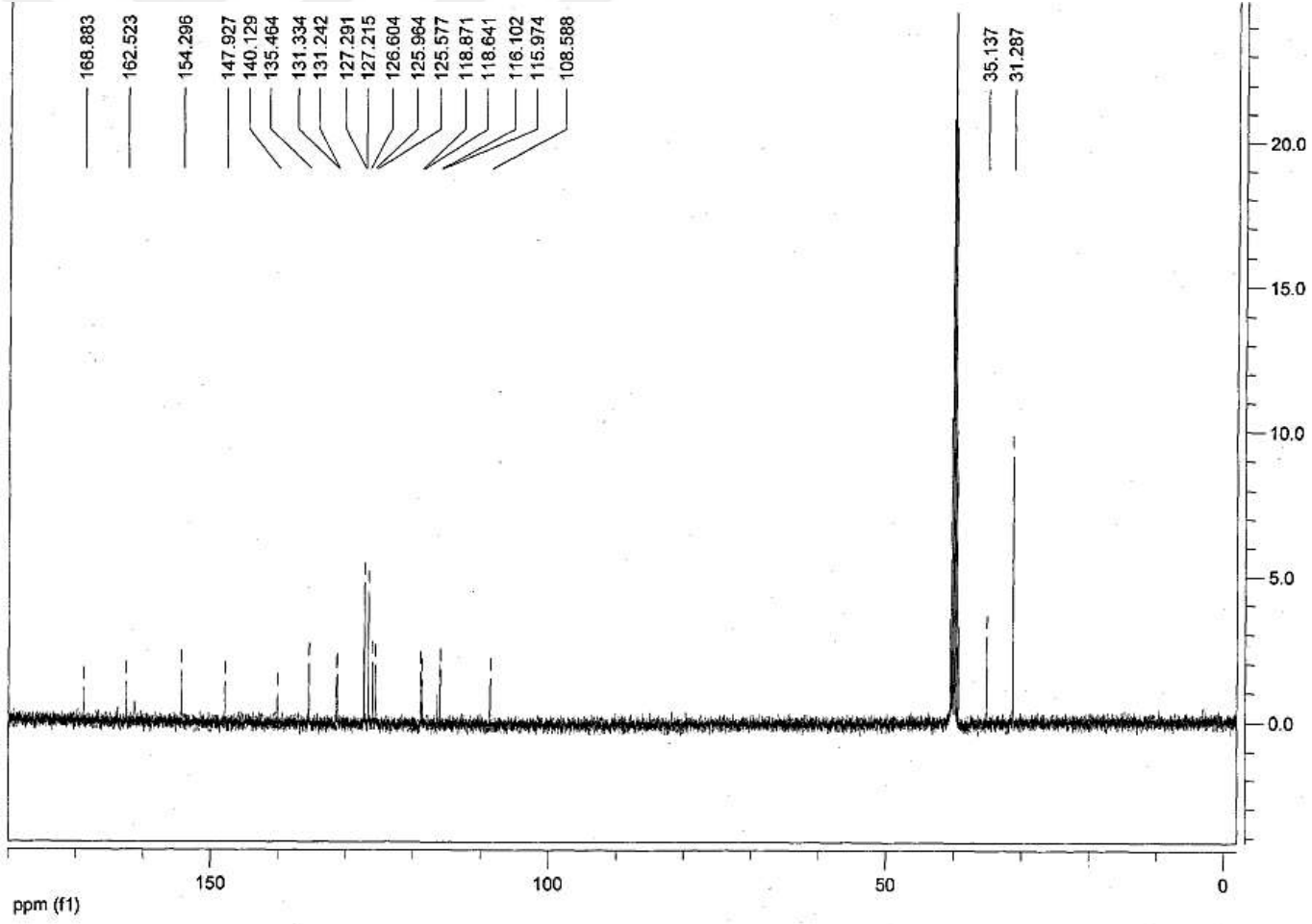
Ek Şekil 5. (2) bileşiğin ¹H-NMR spektrumu



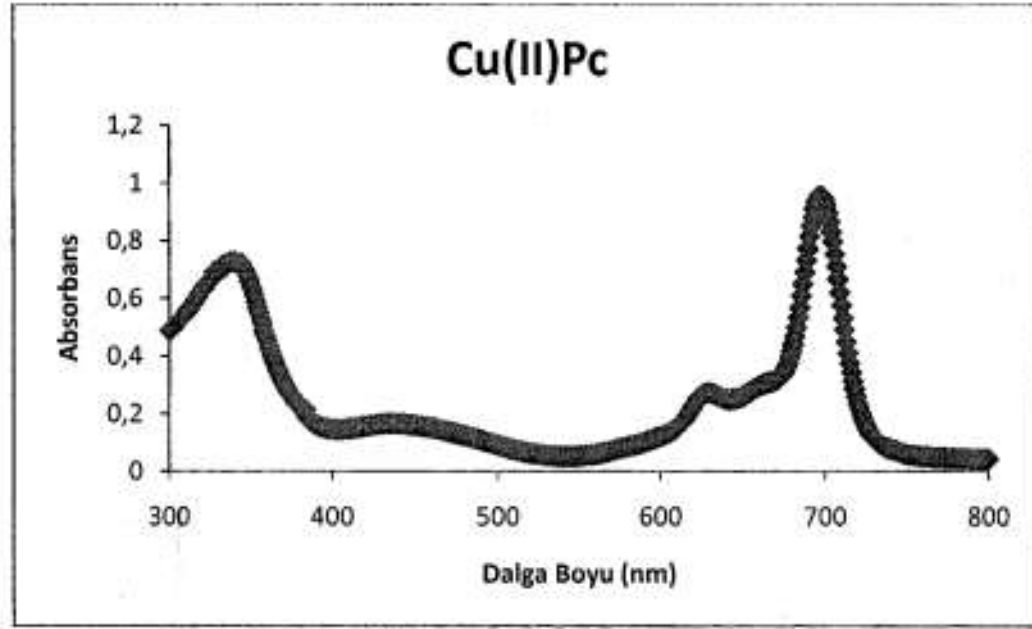
Ek Şekil 6. (2) bileşigin ^{13}C -NMR spektrumu



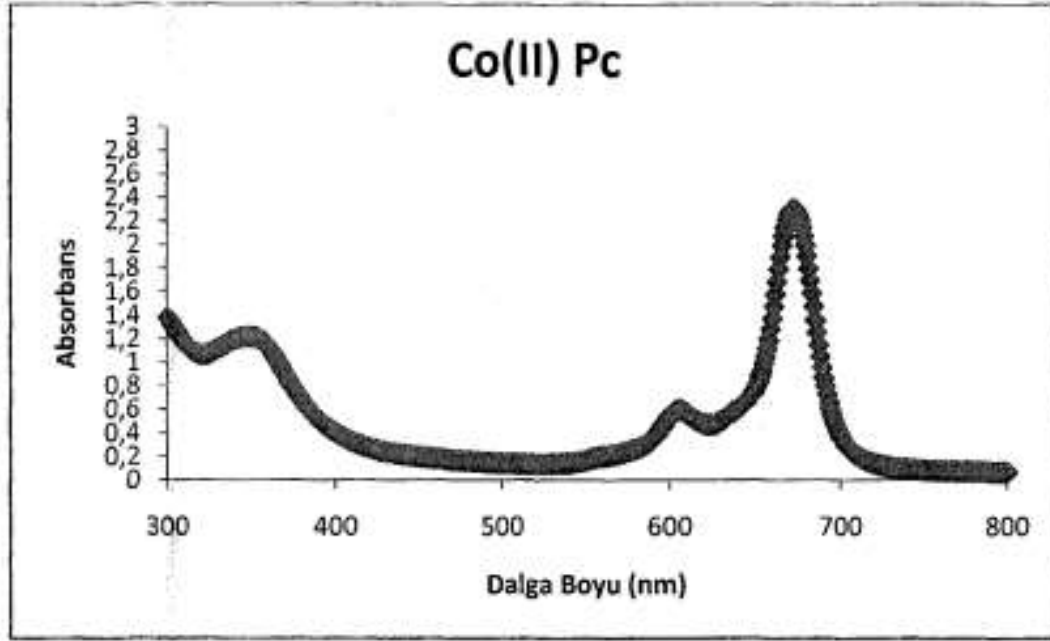
Ek Şekil 7. (3) bileşiğin ¹H-NMR spektrumu



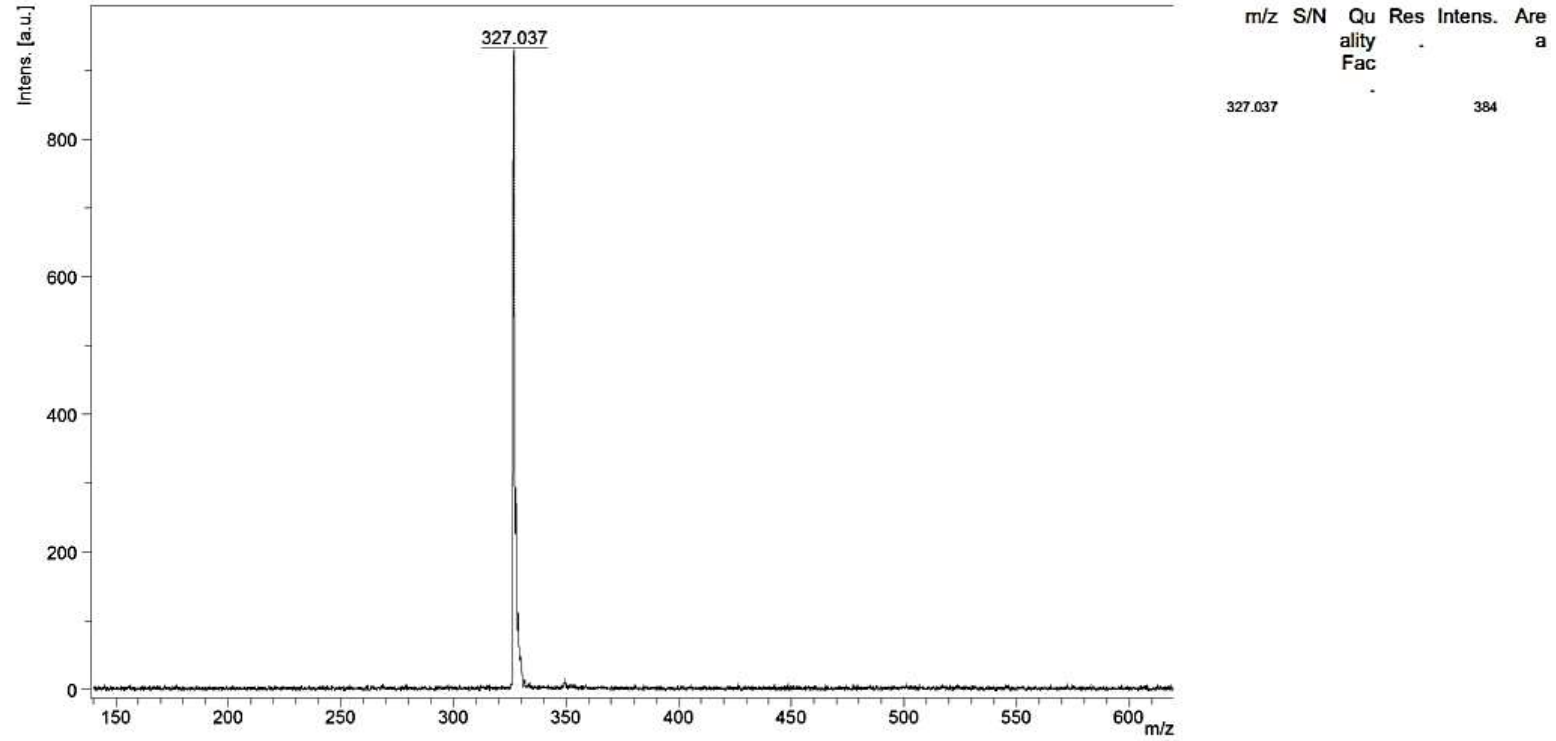
Ek Şekil 8. (3) bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu



Ek Şekil 9. (4) bileşiğin Uv-Vis Spektrumu



Ek Şekil 10. (5) bileşiğinin UV-Vis spektrumu



Date of Acquisition 2021-12-28T12:35:13.000

Performed by

Viewed by

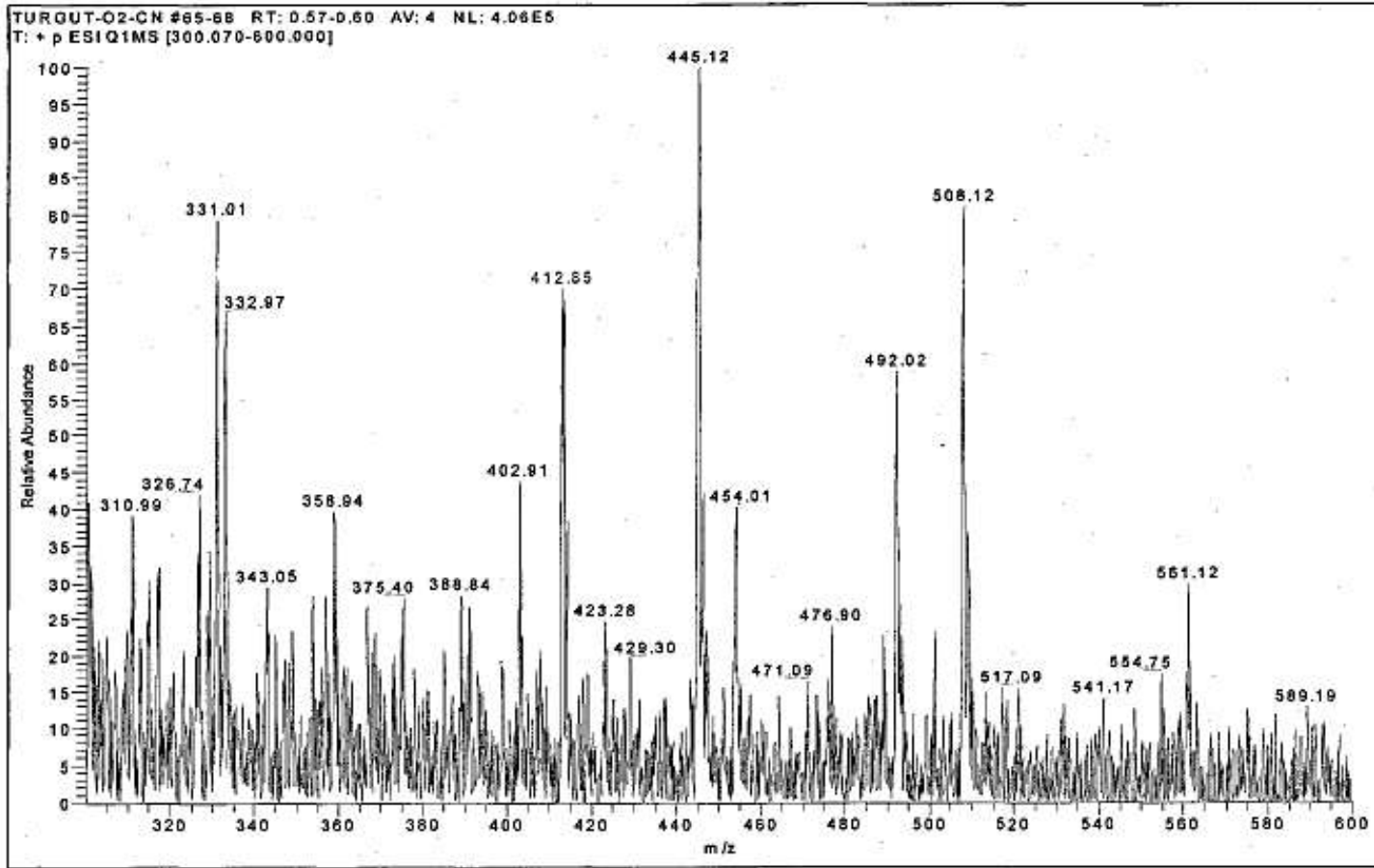
Date / Sign

Date / Sign

BRUKER
DALTONICS
printed:12/28/2021 2:02:49 PM

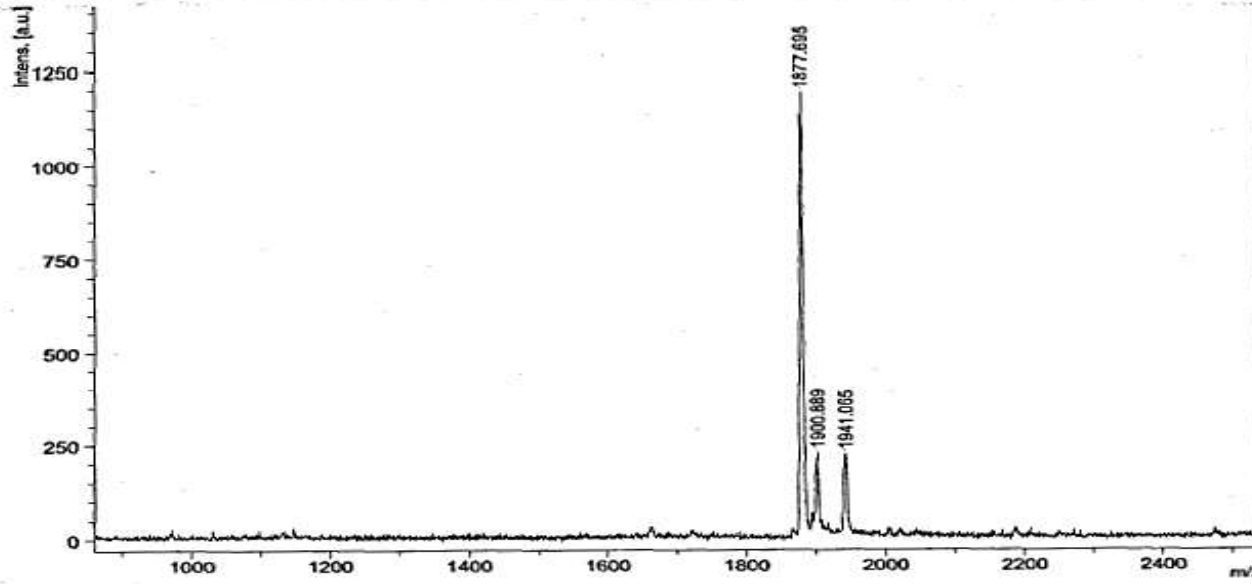
File Name D:\Data\BCOSUT\O2-NH_NOM0_F1\1

Ek Şekil 11.(2) bileşiğin Kütle spektrumu



Ek Şekil 12. (3) bileşinin Kütle Spektrumu

O2-CuPc_DIT



m/z	SN	Qualit y Fac. c.	Re s.	Intens.	Area
1877.695				1109.00	
1900.889				215.00	
1941.065				222.00	

Date of Acquisition 2021-11-26T13:48:52.000

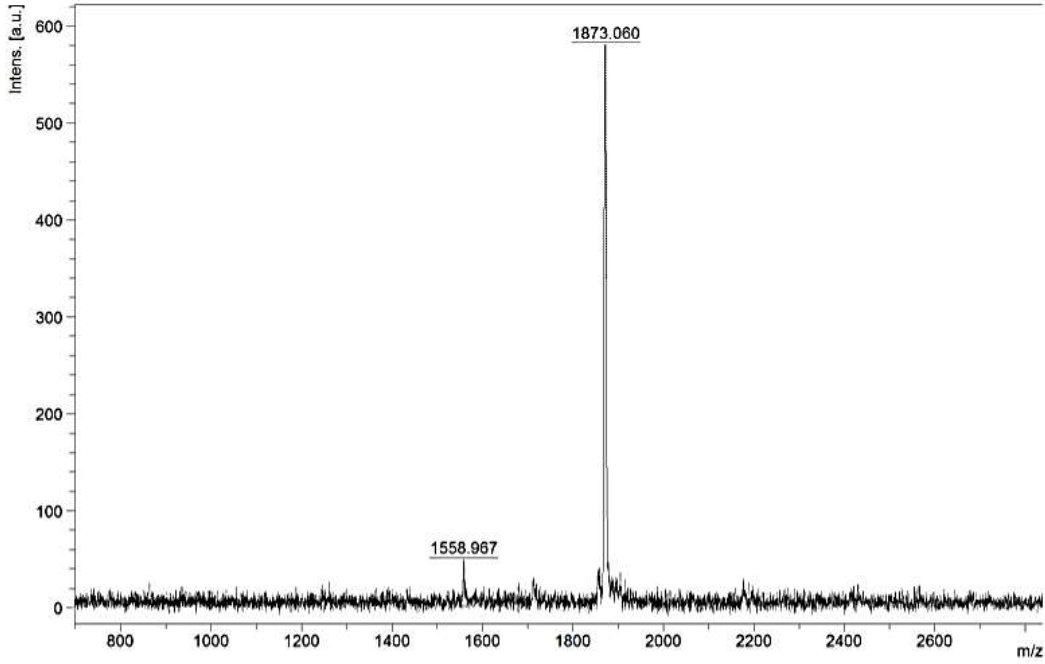
File Name D:\Data\bcosulf\O2-CuPc_DIT\0_G8\1

Performed by _____ Date / Sign	Viewed by _____ Date / Sign
--------------------------------------	-----------------------------------

**BRUKER
DALTONICS**
printed:11/26/2021 1:49:25 PM

Ek Şekil 13.(4) bileşiğin Kütle Spektrumu

O2-CoPc_NOM



m/z	S/N	Q	Res.	Inten	Area
1558.967		3	399	45.0	229
1873.060				309	

Date of Acquisition 2021-12-28T12:36:53.000

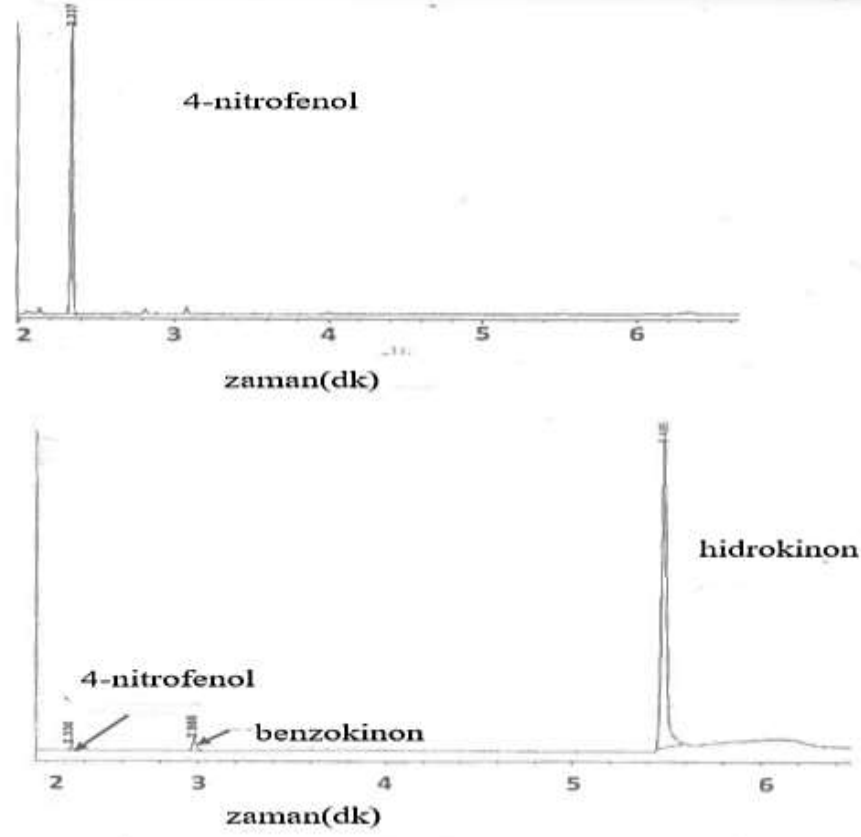
File Name D:\Data\BCOSUT\O2-CoPc_NOM\O_H2\1

Performed by
Date / Sign

Viewed by
Date / Sign

BRUKER
DALTONICS
printed:12/28/2021 12:37:22 PM

Ek Şekil 14. (5) bileşiğin Kütle Spektrumu



Ek Şekil 15. 4-nitrofenol grafiği

ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladı.2012 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya bölümünü kazandı. Haziran 2017'de mezun oldu ve aynı zamanda Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans'a başladı.

Şu anda Porpoint Yapı Kimyasalı Fabrikasında kimyager olarak çalışmaktadır. Orta derecede ingilizce bilmektedir.

