

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**FLOR FONKSİYON GRUPLARI İÇEREN PERİFERAL TETRA SÜBSTİTUE
KOBALT FTALOSYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
KATALİTİK AKTİVİTELERİ**

DOKTORA TEZİ

Ayşe AKTAŞ KAMILOĞLU

MAYIS 2016

TRABZON



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**FLOR FONKSİYON GRUPLARI İÇEREN PERİFERAL TETRA SÜBSTİTUE KOBALT
FTALOSYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK
AKTİVİTELERİ**

Ayşe AKTAŞ KAMILOĞLU

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde

"DOKTOR (KİMYA)"

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 03 / 05 / 2016

Tezin Savunma Tarihi : 26 / 05 / 2016

Tez Danışmanı : Doç.Dr.İrfan ACAR

Trabzon 2016

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kimya Anabilim Dalında
Ayşe AKTAŞ KAMILOĞLU Tarafından Hazırlanan

FLOR FONKSİYON GRUPLARI İÇEREN PERİFERAL TETRA SÜBSTİTUE
KOBALT FTALOSYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
KATALİTİK AKTİVİTELERİ

başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 03 /05 /2016 gün ve 1651 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
DOKTORA TEZİ
olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

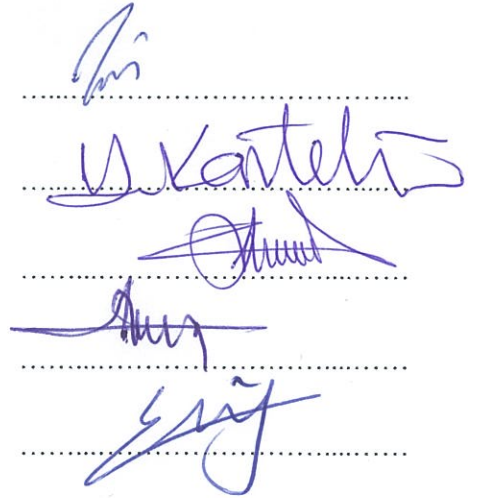
Başkan : Prof. Dr. Mehmet TÜMER

Üye : Prof. Dr. Halit KANTEKİN

Üye : Doç. Dr. İrfan ACAR

Üye : Doç. Dr. Hasan GENÇ

Üye : Doç. Dr. Elif ÇELENK KAYA



Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır ve Karadeniz Teknik Üniversitesi Araştırma Fonu Proje No: 10440 tarafından desteklenmiştir.

Öğrencilik ve akademik hayatım süresince bana yardımcı olan, bilgi ve imkânlarımı benden esirgemeyen, bana yol gösteren, her türlü desteğini hissettiğim, üzerimde büyük emeği olan hocam Sayın Prof. Dr. Halit KANTEKİN'e teşekkür eder, en derin saygı ve şükranlarımı sunarım.

Bu tez çalışmasının yürütülmesinde ve tamamlanmasında bana yol gösteren, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, göstermiş olduğu hoşgörü ile insani ve ahlaki değerlerini örnek edindiğim değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. İrfan ACAR' a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Doktora tez çalışmalarımda gerek konu seçimimde gerekse çalışmamın her aşamasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, her konuda yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU' na saygı ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Sentezlemiş olduğum kobalt ftalosiyanın bileşiklerinin katalitik etkinliklerini inceleme konusunda gerek deneysel gerekse de teoriksel bilgilerini esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Ece Tuğba SAKA' ye teşekkür ederim.

Tez izleme raporlarımın incelenmesi sırasında hoşgörüsünü esirgemeyen tez izleme jürisinden Sayın Doç. Dr. Hasan GENÇ'e teşekkürlerimi sunarım.

Bütün öğrenim hayatım boyunca benden maddi manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, her konuda yanımda olan, sevgi ve fedakarlıklarını heran hissettiğim en başta babam Ekrem AKTAŞ ve annem Nuran AKTAŞ olmak üzere, ağabeyim Cemil AKTAŞ'a, ablalarım ve bütün aileme çok teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmamın son dönemlerinde hayatıma girerek desteğiyle bana güç veren, anlayış gösteren ve bu yolda beni destekleyen sevgili eşim Emrah KAMILOĞLU'na teşekkür ederim.

Ayşe AKTAŞ KAMILOĞLU
Trabzon 2016

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum “Yeni Tip Periferel Florlu Kobalt Ftalosiyeninlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalitik Aktiviteleri” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Doç. Dr. İrfan ACAR’ın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, 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. 26/05/2016

Ayşe AKTAŞ KAMILOĞLU

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ.....	XIII
KISALTMALAR VE SEMBOLLER DİZİNİ	XV
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1 Giriş.....	1
1.2. Ftalosiyanimler.....	2
1.2.1. Ftalosiyanimler Hakkında Genel Bilgi.....	2
1.2.2. Ftalosiyanimlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	6
1.2.3. Ftalosiyanimlerin Çözünürlük Özellikleri.....	8
1.2.4. Ftalosiyanimlerin Agregasyon Özellikleri	9
1.2.5. Ftalosiyanimlerin Spektral Özellikleri	10
1.2.5.1. FT-IR Spektroskopisi.....	10
1.2.5.2. NMR Spektroskopisi.....	11
1.2.5.3. UV Spektroskopisi	11
1.2.6. Ftalosiyanim Türleri.....	13
1.2.7. Ftalosiyanimlerin Sentez Yöntemi	19
1.2.7.1. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyanimlerin Sentezi	20
1.2.7.1.1. Metalsiz Ftalosiyanim Sentezi (PcH ₂)	20
1.2.7.1.2. Metalli Ftalosiyanim Sentezi (PcM)	21
1.2.7.2. Sübstitüe Ftalosiyanimlerin Sentezi	22
1.2.7.2.1. Tetra Sübstitüe Ftalosiyanim Sentezi.....	23
1.2.7.2.2. Okta Sübstitüe Ftalosiyanim Sentezi	24
1.2.8. Ftalosiyanimlerin Saflaştırma Yöntemleri	26
1.2.9. Ftalosiyanimlerin Uygulama Alanları.....	27

1.3.	Organik Bileşiklerde Flor Süstitüsüonu	34
1.4.	Ftalosiyeninlerle İlgili Son Gelişmeler	35
1.5.	Kataliz	42
1.5.1.	Homojen Kataliz	45
1.5.2.	Heterojen Kataliz	46
1.6.	Alternatif Reaksiyon Sistemleri	48
1.6.1.	İki Fazlı Sistemler	48
1.6.1.1.	Sulu İki Fazlı Sistemler	48
1.6.1.2.	Florlü İki Fazlı Sistemler	49
1.6.2.	Üç Fazlı Sistemler	50
1.6.3.	İyonik Sıvılar	51
1.6.4.	Süperkritik Akışkanlar	52
1.7.	Metalli Ftalosiyeninlerin Katalizör Olarak Tercih Edilmesi	53
1.8.	Oksidasyon	54
1.8.1.	Benzilalkol Oksidasyonu	54
1.9.	Flor Grubu İçeren Ftalosiyeninlerin Katalizör Olarak Kullanımı ve Literatürdeki Yerleri	57
1.10.	Çalışmanın Amacı	62
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	64
2.1.	Kullanılan Cihazlar ve Maddeler	64
2.1.1.	Cihazlar	64
2.1.2.	Kimyasal Madde ve Malzemeler	64
2.2.	DeneySEL Kısım	65
2.2.1.	Başlangıç Maddelerinin Sentezi	65
2.2.1.1.	2-[3-(triflorometil)fenoksi]etanol (1) Sentezi	65
2.2.1.2.	4-{2-[3(triflorometil)fenoksi]etoksi}ftalonitril (2) Sentezi	65
2.2.1.3.	2-{2-[3-(triflorometil)fenoksi]etoksi}etanol (3) Sentezi	66
2.2.1.4.	4-(2-{2-[3-triflorometil)fenoksi]etoksi}etoksiftalonitril (4) Sentezi	67
2.2.1.5.	2-(2,3,5,6-tetraflorofenoksi)etanol (5) Sentezi	68
2.2.1.6.	4-[2-(2,3,5,6-tetraflorofenoksi)etoksi]ftalonitril (6) Sentezi	68
2.2.1.7.	2-[2-(2,3,5,6-tetraflorofenoksi)etoksi]etanol (7) Sentezi	69
2.2.1.8.	4-[2-(2,3,5,6-tetraflorofenoksi)etoksi]ftalonitril (8) Sentezi	70
2.2.2.	Orijinal Maddelerin Sentezi	71

2.2.2.1.	Kobalt (II) Ftalosiyanin (2a) Sentezi	71
2.2.2.2.	Kobalt (II) Ftalosiyanin (4a) Sentezi	72
2.2.2.3.	Kobalt (II) Ftalosiyanin (6a) Sentezi	73
2.2.2.4.	Kobalt (II) Ftalosiyanin (8a) Sentezi	74
2.3.	Benzilalkol Oksidasyonu	75
2.3.1.	Kobalt (II) Ftalosiyanin (2a), (4a), (6a) ve (8a) Katalizörünün Varlığında Yapılan Oksidasyon Çalışmaları İçin Genel Yöntem	75
3.	BULGULAR	76
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	83
4.1.	Sentez ve Karakterizasyon	83
4.2.	Katalitik Etki	86
5.	ÖNERİLER	94
6.	KAYNAKLAR	96
7.	EKLER	107
	ÖZGEÇMİŞ	

Doktora Tezi

ÖZET

FLOR FONKSİYON GRUPLARI İÇEREN PERİFERAL TETRA SÜBSTİTUE KOBALT
FTALOSYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK
AKTİVİTELERİ

Ayşe AKTAŞ KAMILOĞLU

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. İrfan ACAR
2016, 106 Sayfa, 12 Sayfa Ek

Florlu ftalosiyanimler elektron-transfer özellikleri nedeniyle son zamanlarda ilgi çekmektedir. Periferal yapıya elektron çeken flor substitüentlerinin bağlı olması durumunda ftalosiyanimlerin çözünürlüğü önemli ölçüde artmaktadır. Bu tez çalışmasının ilk kısmında flor grubu içeren dinitril türevleri literatüre göre sentezlendi. İkinci kısmında başlangıç bileşikleri olan dinitril bileşiklerinin (2, 4, 6 ve 8) metal tuzu (CoCl_2) ile yüksek sıcaklıkta n-pentanol çözücüsü içinde tepkimeye sokulması ile siklotetramerizasyon ile istenen kobalt ftalosiyanim kompleksleri (2a, 4a, 6a ve 8a) elde edildi. Elde edilen florlu kobalt ftalosiyanimlerin yapıları çeşitli spektral tekniklerle (IR, UV-vis, MALDI-TOF-MS) aydınlatıldı. Son kısımda sentezlenen kobalt ftalosiyanim komplekslerinin (2a, 4a, 6a ve 8a) Tersiyer Bütilhidroperoksit (TBHP) yükseltgen varlığında benzilalkolün oksidasyon reaksiyonu üzerine katalitik etkinlikleri incelendi.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanim, Kobalt Ftalosiyanim, Benzil Alkol, Oksidasyon, Katalitik Etki

PhD. Thesis

SUMMARY

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC ACTIVITY OF
PERIPHERAL TETRA SÜBSTİTÜE COBALT PHTHALOCYANINES CONTAINING
FLUOR FUNCTIONS GROUP

Ayşe AKTAŞ KAMILOĞLU

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Doç. Dr. İrfan ACAR
2016, 106 Pages, 12 Appendix

Fluorinated MPcs are currently receiving a great deal of attention due to their interesting electron-transporting characteristics. In the case of electron-withdrawing peripheral fluorine substituents, solubilizing the phthalocyanines increase substantially. In the first part of this study, dinitrile compounds containing fluor group were synthesized according to literature. The second part of this thesis made use of the precursor ligand (2, 4, 6, 8) in the presence of metal salt (CoCl₂) in a high-boiling solvent at high temperature, yielding cyclotetramerization of the precursor molecules to give the desired cobalt phthalocyanines compounds (2a, 4a, 6a and 8a). The structures of the synthesized cobalt phthalocyanines compounds were identified by using spectral techniques (IR, UV-vis, MALDI-TOF-MS). In the final part of this thesis, the new cobalt(II) phthalocyanines (2a, 4a, 6a and 8a) have tested as a catalyst for the oxidation of benzyl alcohol with *tert*-butylhydroperoxide (TBHP).

Key Words: Phthalocyanine, Cobalt Phthalocyanine, Benzyl Alcohol Oxidation, Catalytic Activity.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.	Ftalimitden metalsiz ftalosiyanın eldesi.....	2
Şekil 2.	o- dibromobenzenden bakır(I) ftalosiyanın eldesi	2
Şekil 3.	Ftalosiyanınlerin porfirin sistemleri ile olan ilişkisi	4
Şekil 4.	a) Metalsiz ftalosiyanın b) Metalli ftalosiyanın	4
Şekil 5.	Metalli ftalosiyanınlerin ideal geometrileri.....	5
Şekil 6.	Ftalosiyanın halkasında numaralandırma sistemi	6
Şekil 7.	α ve β formunda ftalosiyanın moleküllerinin düzenlenmesi.....	8
Şekil 8.	Ftalosiyanınlerde olası agregasyon tipleri.....	9
Şekil 9.	Metalsiz ve metalli ftalosiyanınlerin beklenen genel UV-Vis spektrumları.....	12
Şekil 10.	Metalli ve metalsiz Q bandlarının şematik enerji seviyeleri.....	13
Şekil 11.	Ftalosiyanın türlerinin şematik gösterimi	14
Şekil 12.	Bir subftalosiyanın örneği.....	14
Şekil 13.	Naftaftalosiyanın örnekleri	15
Şekil 14.	Süper ftalosiyanın örneği	16
Şekil 15.	Süstitüe ftalosiyanın örnekleri	17
Şekil 16.	Suda çözünebilir tetrasüstitüe ftalosiyanın bileşiği.....	18
Şekil 17.	Tetra süstitüe ftalosiyanınlerin yapısal izomerleri	19
Şekil 18.	Ftalosiyanın sentezinde kullanılabilecek başlangıç maddeleri	20
Şekil 19.	Süstitüe olmamış metalsiz ftalosiyanınin farklı yöntemler ile sentezi.....	21
Şekil 20.	Süstitüe olmamış metalli ftalosiyanınin farklı yöntemler ile sentezi	22
Şekil 21.	Tetra süstitüe ftalosiyanınlerin sentezi.....	23
Şekil 22.	Periferal tetrasüstitüe ftalosiyanın sentezi.....	24
Şekil 23.	Okta süstitüe ftalosiyanınlerin başlangıç maddeleri	25
Şekil 24.	Oktasüstitüe ftalosiyanın sentezi.....	25
Şekil 25.	Ftalosiyanınlerin başlıca uygulama alanlarının şematik gösterimi	27
Şekil 26.	Bakır ftalosiyanın pigmentleri	28
Şekil 27.	Gaz sensör özelliği gösteren ftalosiyanın bileşiği.....	29
Şekil 28.	Optik veri depolamada kullanılan ftalosiyanın bileşiği	30
Şekil 29.	Elektrokromik özellik gösteren Lutesyum bis(ftalosiyanın) bileşiği	32

Şekil 30. Fotodinamik terapide hastaya (1) damar yoluyla ışığa duyarlı ilaç verilir (2), belirli bir süre sonra tümörlü dokuda bu ilaç birikir daha sonra uygun dalga boyundaki ışıkla uyarılan ilaç (3), sadece bulunduğu bölgedeki dokunun tahribatına neden olur (4).....	33
Şekil 31. Elektrokimyasal özelliği incelenmiş ftalosiyanın kompleksleri	35
Şekil 32. Mikrodalga ile elde edilmiş ftalosiyanın kompleksleri.....	36
Şekil 33. Elektrokimyasal özelliği incelenmiş SiPc kompleksleri	37
Şekil 34. Fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiş çinko ftalosiyanın kompleksleri.....	38
Şekil 35. Kuarternize ftalosiyanın sentezi.....	39
Şekil 36. Biyolojik aktivitesi ölçülen bir ftalosiyanın örneği.....	39
Şekil 37. Bir polimerik ftalosiyanın sentezine ait reaksiyon şeması.....	40
Şekil 38. Elektropolimerizasyonu çalışılan periferel metali ftalosiyanın örneği	41
Şekil 39. Binükleer ftalosiyanın kompleksi örneği	42
Şekil 40. Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi	43
Şekil 41. Enzim-Substrat ilişkisi	44
Şekil 42. Sulu iki fazlı sistem.....	49
Şekil 43. Florlu iki fazlı sistem	50
Şekil 44. Üç fazlı reaksiyon sistemi.	51
Şekil 45. İyonik sıvıların katyonik parçaları	52
Şekil 46. Benzil alkolün oksidasyonu sonucu oluşan ana ürünler	56
Şekil 47. Floroalkil süstitüe ftalosiyanın.....	58
Şekil 48. Halojenli ftalosiyanın türevleri	58
Şekil 49. Pentaflorobenziloksi gruplar içeren ftalosiyanın kompleksleri	59
Şekil 50. Perfloroalkil süstitüe kobalt(II) ve paladyum(II) ftalosiyanın kompleksleri ..	60
Şekil 51. Tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi gruplar içeren ftalosiyanın kompleksleri....	61
Şekil 52. Dendrimerik tip flor fonksiyonel gruplar içeren ftalosiyanın kompleksleri	61
Şekil 53. Triflorometilfeniletinil grupları içeren ftalosiyanınler.....	62
Şekil 54. 2-[3-(triflorometil)fenoksi]etanol (1) bileşiğinin sentez reaksiyonu	65
Şekil 55. 4-{2-[3(triflorometil)fenoksi]etoksi} ftalonitril (2) bileşiğinin sentez reaksiyonu	66
Şekil 56. 2-{2-[3-(triflorometil)fenoksi]etoksi}etanol (3) bileşiğinin sentez reaksiyonu..	67
Şekil 57. 4-(2-{2-[3-(Dietilamino)fenoksi]etoksi} etoksi)ftalonitril (4) bileşiğinin sentez reaksiyonu	67

Şekil 58. 2-(2,3,5,6-tetraflorofenoksi)etanol (5) bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	68
Şekil 59. 4-[2-(2,3,5,6-tetraflorofenoksi)etoksi]ftalonitril (6) bileşiğinin sentez reaksiyonu	69
Şekil 60. 2-[2-(2,3,5,6-tetraflorofenoksi)etoksi]etanol (7) bileşiğinin sentez reaksiyonu	70
Şekil 61. 4-[2-(2,3,5,6-tetraflorofenoksi)etoksi]ftalonitril (8) bileşiğinin sentez reaksiyonu	70
Şekil 62. (2a) Nolu Co(II)Pc bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	71
Şekil 63. (4a) nolu Co(II)Pc bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	72
Şekil 64. (6a) Nolu Co(II)Pc bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	73
Şekil 65. (8a) Nolu Co(II)Pc bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	74
Şekil 66. Benzil alkol oksidasyon tepkimesinde zamana bağlı ürün dönüşümleri	87
Şekil 67. Benzil alkol oksidasyonuna sıcaklık değişiminin etkisi	89
Şekil 68. Benzil alkolün oksidasyonuna oksidant miktarının etkisi.....	90
Şekil 69. Farklı oksidant türlerinin benzil alkol oksidasyon reaksiyonu etkisi.....	92
Şekil 70. Co(II)Pc ve TBHP den oluşan aktif türlerin önerilen mekanizması	93

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Homojen kataliz örnekleri.....	46
Tablo 2. Heterojen kataliz örnekleri.....	47
Tablo 3. Homojen ve heterojen kataliz karşılaştırılması	47
Tablo 4. Süper kritik karbondioksitin avantajları.....	53
Tablo 5. Literatürdeki homojen kataliz ile gerçekleştirilen benzil alkolün oksidasyon reaksiyonlarındaki katalitik aktivite çalışmaları	56
Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin IR titreşim frekans değerleri	76
Tablo 7. Sentezlenen ftalosiyenin bileşiklerinin UV-Vis spektral değerleri.....	76
Tablo 8. Sentezlenen ftalosiyenin bileşiklerinin kütle spektral verileri ve reaksiyon verimleri	77
Tablo 9. Benzil alkol oksidasyon reaksiyonuna substrat miktarının etkisine ait veriler (Katalizör 2a).....	77
Tablo 10. Benzil alkol oksidasyon reaksiyonuna sıcaklık etkisine ait veriler (Katalizör 2a)	77
Tablo 11. Benzil alkol oksidasyon reaksiyonuna oksidant konsantrasyonunun etkisine ait veriler (Katalizör 2a)	78
Tablo 12. Benzil alkol oksidasyon oksidant türünün etkisine ait veriler (Katalizör 2a)	78
Tablo 13. Benzil alkol oksidasyon reaksiyonuna substrat miktarının etkisine ait veriler (Katalizör 4a).....	78
Tablo 14. Benzil alkol oksidasyon reaksiyonuna sıcaklık etkisine ait veriler (Katalizör 4a)	79
Tablo 15. Benzil alkol oksidasyon reaksiyonuna oksidant konsantrasyonunun etkisine ait veriler (Katalizör 4a)	79
Tablo 16. Benzil alkol oksidasyon oksidant türünün etkisine ait veriler (Katalizör 4a)	79
Tablo 17. Benzil alkol oksidasyon reaksiyonuna substrat miktarının etkisine ait veriler (Katalizör 6a).....	80
Tablo 18. Benzil alkol oksidasyon reaksiyonuna sıcaklık etkisine ait veriler (Katalizör 6a)	80
Tablo 19. Benzil alkol oksidasyon reaksiyonuna oksidant konsantrasyonunun etkisine ait veriler (Katalizör 6a)	80
Tablo 20. Benzil alkol oksidasyon oksidant türünün etkisine ait veriler (Katalizör 6a)...	81

Tablo 21. Benzil alkol oksidasyon reaksiyonuna substrat miktarının etkisine ait veriler (Katalizör 8a).....	81
Tablo 22. Benzil alkol oksidasyon reaksiyonuna sıcaklık etkisine ait veriler (Katalizör 8a)	81
Tablo 23. Benzil alkol oksidasyon reaksiyonuna oksidant konsantrasyonunun etkisine ait veriler (Katalizör 8a)	82
Tablo 24. Benzil alkol oksidasyon oksidant türünün etkisine ait veriler (Katalizör 8a)	82



KISALTMALAR VE SEMBOLLER DİZİNİ

A	: Absorbans
Al ₂ O ₃	: Alüminyum Oksit
BINAPS	: 2,2'-Bis(diarilfosfino)-1,1'-dinaftalin
BINAS	: 2,2'-Bis(diarilfosfino)-1,1'-dinaftalin sülfonat
BISBIS	: 2,2-Bis(difenilfosfino)metil)-1,1-difenil sülfonat
CD	: Taşınabilir Disk
CT	: Yük transfer geçişi
CDCl ₃	: Dötero Kloroform
CHCl ₃	: Kloroform
CH ₃ I	: Metil İyodür
CO ₂	: Karbondioksit
CoCl ₂	: Kobalt (II) Klorür
CuCl ₂	: Bakır (II) Klorür
CuCN	: Bakır (I) Siyanür
DBN	: 1,5-Diaza-bisiklo[4.3.0]non-5-en
DBU	: 1,8-Diaza-bisiklo[5.4.0]undek-7-en
DCM	: Diklorometan
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DMAE	: 2-N,N-dimetilaminoetanol
DMF	: Dimetilformamit
en	: Erime Noktası
FePc	: Demir Ftalosiyenin
g	: Gram
HOMO	: En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali
(H ₂ N) ₂ CO	: Üre
H ₂ Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
H ₂ O ₂	: Hidrojen Peroksit
Hg ₂ Cl ₂	: Cıva (I) Klorür
HPLC	: Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi

IR	: Infrared Spektroskopisi
KBr	: Potasyum Bromür
KCl	: Potasyum Klorür
K ₂ CO ₃	: Potasyum Karbonat
KNO ₃	: Potasyum Nitrat
Li ₂ Pc	: Dilyum Ftalosiyenin
LMCT	: Ligant Metal Yük Transfer Geçişi
LUMO	: En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbitali
M	: Metal
MgSO ₄	: Magnezyum Sülfat
m-CPBA	: m-Kloroperoksibenzoik Asit
MLCT	: Metal Ligant Yük Transfer Geçişi
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
MPc	: Metalloftalosiyenin
MS	: Kütle Spektroskopisi
m/z	: Kütle/Yük Oranı
Na ₂ SO ₄	: Sodyum Sülfat
Na ₂ CO ₃	: Sodyum Karbonat
NaOH	: Sodyum Hidroksit
NH ₃	: Amonyak
NPc	: Naftaftalosiyenin
(NO) _x	: Azotoksit
nm	: Nanometre
OR	: Alkiloksi Grubu
Pc	: Ftalosiyenin
PDT	: Fotodinamik Terapi
P _k	: Kritik Basınç
P(CH ₂ OH) ₃	: Tris(hidroksimetil)fosfin
R	: Alkil Grubu
SubPc	: Subftalosiyenin
SiO ₂	: Silisyumdioksit

SKA	: Süper Kritik Akışkan
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
TMS	: Tetrametilsilan
T _k	: Kritik Sıcaklık
THF	: Tetrahidrofuran
TBHP	: Tersiyer Bütilhidroperoksit
TOF	: Katalitik Aktivite
TON	: Katalizör Verimi
TPPMS	: Trifenilfosfin Monosülfonat
TPPTS	: Trifenilfosfin Trisülfonat
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
UO ₂ Cl ₂	: Uranil Klorür
δ (ppm)	: Kimyasal Kayma Değeri
Å	: Angstrom
°C	: Santigrat Derece
cm ⁻¹	: Dalga Sayısı
¹³ C-NMR	: Karbon 13 – Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
¹ H-NMR	: Hidrojen– Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
[M] ⁺	: Moleküler İyon
[M+H] ⁺	: Proton Yakalamış Moleküle Ait Moleküler İyon Piki
[M+Na] ⁺	: Sodyum Yakalamış Moleküle Ait Moleküler İyon Piki

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Anorganik kimyanın en hızlı gelişen dalı koordinasyon kimyasıdır. Koordinasyon bileşikleri ile ilgili ilk modern çalışmalar 1893 yılında Alfred Werner ve Sophus Meds Jorgensen ile başlar. Koordinasyon bileşikleri veya metal kompleksleri genellikle merkez atomu olarak bir metal içeren ve iyonlar veya moleküllerin bu metal atomunu çepeçevre sardığı bileşiklerdir. Koordinasyon bileşiğinde katyon veya merkez atomuna bağlanan donör atomların sayısına o bileşiğin “koordinasyon sayısı” denir. Koordinasyon sayısı 2 ile 12 arasında değişir; fakat en çok rastlananlar 4 ile 6 koordinasyonlu olanlarıdır. Koordinasyon sayısı, Werner’in kendi teorisinde açıkladığı gibi yardımcı valans ile belirlenir. Yardımcı valansla katyona bağlanmış olan gruplar yüklü veya nötral olabilirler [1].

1907 yılında tesadüfen bulunan ftalosiyanimler, 1933 yılında yapısı aydınlatılan ve bugüne kadar sayısız metalli ve metalsiz türleri sentezlenen bileşiklerdir [2]. Ftalosiyanimler birçok metal iyonunu kabul edebilecek merkezi boşluğu olan, dört adet diiminoizindolin biriminden oluşmuş, $18-\pi$ elektron sistemine sahip simetrik bir makrohalkadır.

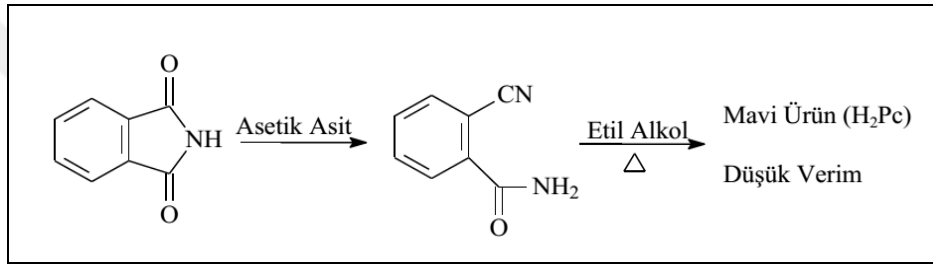
Merkezinde 70’den fazla elemente ev sahipliği yapabilen ve makrosiklik halkanın periferik ve eksenel konumlarına farklı grupları bağlayabilen, organik çözücüler ve sudaki zayıf çözünürlük problemi aşılabilir ve yapısal olarak oldukça esnek olan ftalosiyanimler üzerinde birçok değişiklikler yapılarak özellikleri amaca göre şekillendirilebilir.

Ftalosiyanim bileşiklerinin zengin koordinasyon kimyası sebebiyle yüksek teknolojik uygulamalar için gerekli özelliklere sahip çeşitli bileşikler sentezlemek araştırmacılar için mümkün olmuştur. Nanoteknoloji alanından tıp bilimine kadar değişik bilim ve teknoloji alanlarında ftalosiyanimlerin önemi yeni sentezlenmiş bileşiklerin sonucu olarak hızlı bir şekilde artmaktadır [7].

1.2. Ftalosiyaninler

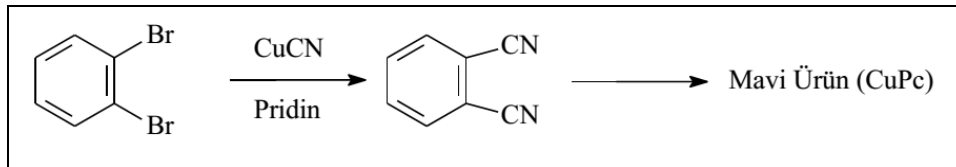
1.2.1. Ftalosiyaninler Hakkında Genel Bilgi

20. Yüzyılda keşfedilen ilk yeni kromofor sentetik bir makrohalka bileşik olan ftalosiyanin ilk kez 1907 yılında Londra'daki South Metropolitan Gas Company şirketinde çalışan Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretimi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak ortaya çıkması sonucu rapor edilmiştir [3].



Şekil 1. Ftalimitten metalsiz ftalosiyanin eldesi

1927 Yılında ise Fribourg Üniversitesi'nde çalışan De Diesbach ve Von der Weid o-dibromobenzen ile bakır(I) siyanürün (CuCN) piridin geri soğutucu altında reaksiyona sokarak benzenin nitrillerini yapmaya çalışırken %23 verimle mavi renkli bir ürün elde etmişlerdir [4]. Aynı zamanda bu kompleksin çok kararlı bir ürün olduğunu gözlemlemişlerdir. Daha sonra Hindsight ilk yan ürünü metalsiz ftalosiyanin, ikinci yan ürünü de bakır(II) ftalosiyanin olarak açıklamıştır.



Şekil 2. o-dibromobenzenden bakır(I) ftalosiyanin eldesi

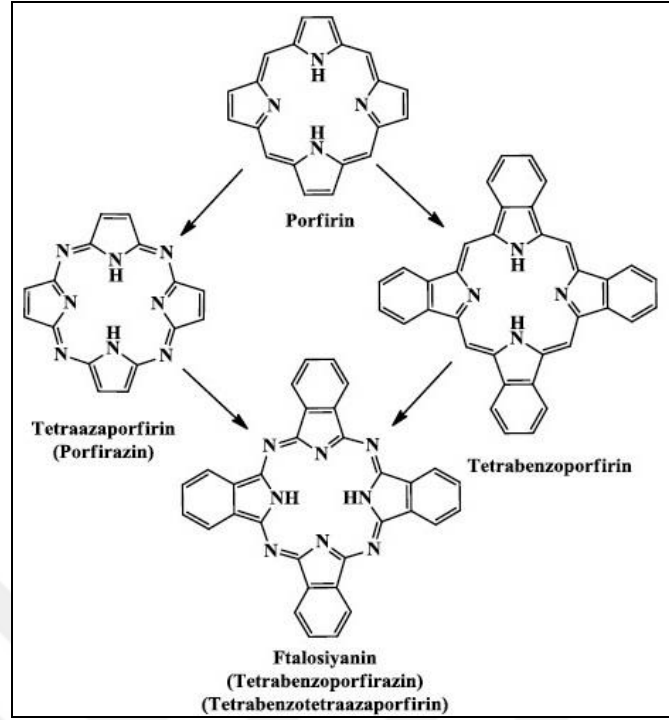
1928 Yılında İskoçya'da Scottish Dyes Ltd. şirketi Grangemouth tesislerinde bir reaktör içerisinde ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid sentezi sırasında reaktördeki

sızıntıdan ortaya çıkan demir metali ile oluşmuş bir kompleks belirlenmiş ve kompleksin pigment özelliği gösterdiği anlaşılınca yapısı üzerine çalışmalar yoğunlaştırılmıştır. Bu ürün daha sonra demir ftalosiyanın ($FePc$) olarak belirlenmiştir. 1929 Yılında Imperial Chemical Industries tarafından desteklenen Linstead ve arkadaşlarının [3] uzun süreli çalışmaları ile Prof. Dr. J. Monteath Robertson ve arkadaşlarının X-ışını Kırınım Analizleri sonucunda 1933-1940 yılları arasında metalli ve metallsiz ftalosiyanınların yapıları yayınlanmıştır [5].

X-ışını kırınımı tekniklerini kullanarak yapılan çalışmalar sonucunda ftalosiyanınların dört adet simetrik iminoizoindol ünitesinden oluştuğu ve molekülün merkezinde metalin çapına bağlı olarak çeşitli metallerin bulunabileceği tespit edilmiştir [6].

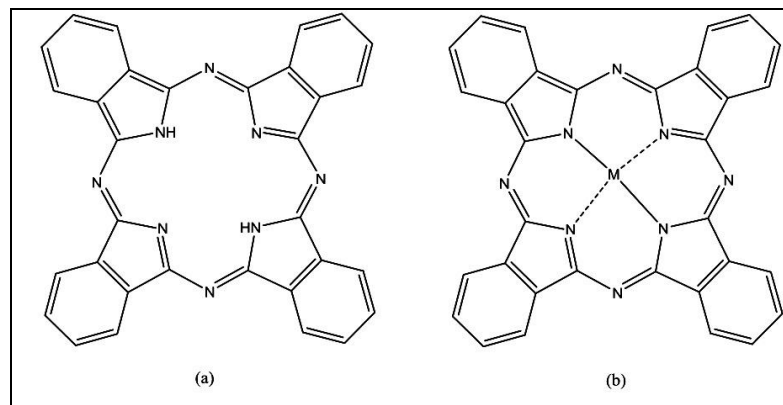
Ftalosiyanın kelimesi “nafta” (kaya yağı) ve “siyanin” (koyu mavi) sözcüklerinin Yunanca karşılıklarından türetilmiş olup “ftalosiyanın” (Pc) ismi ilk kez 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Koleji'nde çalışan Prof. Reginald P. Linstead tarafından metallsiz ve metalli ftalosiyanınlar ile bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır [7]. Maviden kahverengine kadar değişebilen koyu renklere sahiptirler.

Yapısal olarak doğada bulunmayan, tamamen sentetik yollardan sentezlenen ftalosiyanınlar, doğal olarak bulunan klorofil A, vitamin B_{12} ve Hemoglobin gibi porfirin içeren yapılara benzerler [8]. Ftalosiyanınların porfirinlerden yapısal olarak farkları dört benzo alt birimi içermeleri ve mezo pozisyonlarında dört azot atomunun bulunmasıdır. Bu yüzden ftalosiyanın, tetrabenzotetraazaporfirin olarak da isimlendirilmektedir. Ftalosiyanın ile porfirin molekülü arasındaki yapısal benzerlik ve farklılıklar Şekil 3'de görülmektedir.



Şekil 3. Ftalosiyeninlerin porfirin sistemleri ile olan ilişkisi

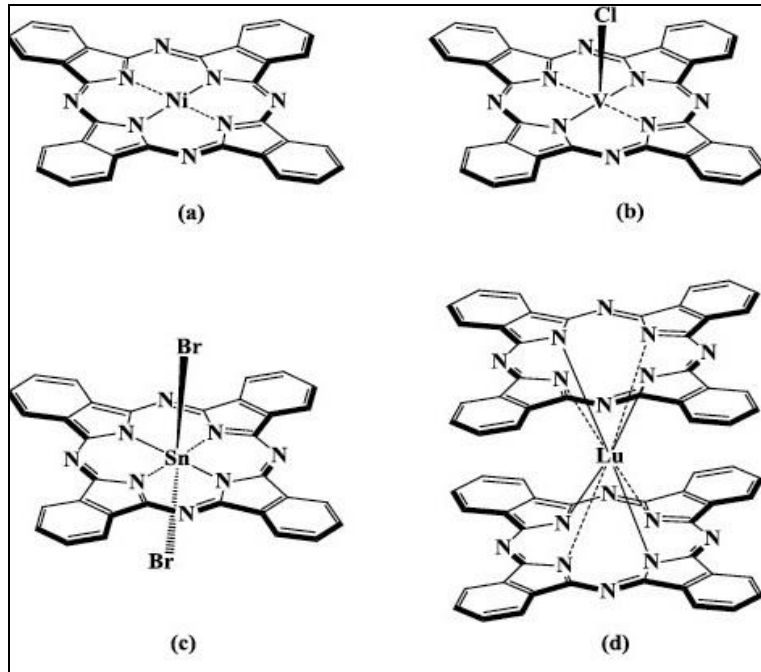
Ftalosiyeninler (Pc) sekiz karbon ve sekiz azot atomu içeren onaltı üyeli $18-\pi$ elektron sistemine sahip düzlemsel aromatik bir makro halkadan oluşur. Ftalosiyeninleri kendi içerisinde genel olarak metalsiz ve metalli ftalosiyeninler olmak üzere ikiye ayırabiliriz. Metalsiz ftalosiyenin tetrabenzotetraazaporfirin olarak adlandırılır ve dört iminoizoindolin birimine sahiptir. Metalli ftalosiyeninler ise molekülde merkezde bulunan iminoizoindolin hidrojen atomlarının metal katyonu ile yer değiştirmesi ile oluşur [9]. Şekil 4’de metalsiz ve metalli ftalosiyeninlerin yapıları gösterilmiştir.



Şekil 4. a) Metalsiz ftalosiyenin b) Metalli ftalosiyenin

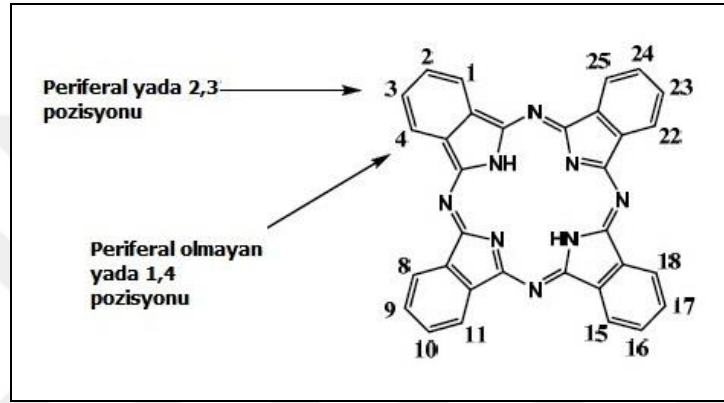
Ftalosiyanimler, halka boşluklarına periyodik tabloda yer alan tüm metal iyonlarını koordine edebilecek büyüklükte merkezi bir boşluğa sahiptir. Dört iminoizindolin ünitesinden oluşmuş olan simetrik makrohalkaya bağlanan metal iyonunun türüne göre ftalosiyanimlerin fizikokimyasal özellikleri değişmektedir. Günümüzde ftalosiyanim kavitesine 70' den fazla farklı elementel iyonu koordine olabilmektedir.

Bu iyonlar ftalosiyanim kavitesine koordine kovalent bağlar ve elektrosttik etkileşim ile bağlanır. Metalli ftalosiyanimlerde kompleksin geometrisi genelde karedüzlemdir (örneğin Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pt^{2+} gibi d^8 iyonlarının oluşturduğu kompleksler). Ancak daha yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metallerle kare piramit ya da oktahedral kompleksler de oluşturabilmektedirler (Şekil 5). Bu tür yüksek koordinasyonlu komplekslerde merkez metal iyonuna aksiyel pozisyonlarda su, piridin, klor gibi ligandlar bağlanmasıyla karepiramit veya oktahedral geometrili kompleksler oluştururlar. Aksiyel pozisyonlardaki süstitüsyon moleküller arası etkileşimleri azaltarak çözünürlüğü arttırmakla kalmayıp yapıyı optik özellikleri bakımından ilginç kılmaktadır [10]. Lantanit ve aktinitlerin merkez atom olması durumunda bu metal atomları iki ftalosiyanim halkasının arasında kalacak şekilde sandviç türü metalli ftalosiyanim kompleksleri oluşturur ve bu komplekslerde merkez atomun koordinasyon sayısı sekizdir [11].



Şekil 5. Metalli ftalosiyanimlerin ideal geometrileri a) Kare düzlem, 4 koordinasyonlu b) Kare piramit, 5 koordinasyonlu c) Oktahedral, 6 koordinasyonlu d) Kare-antiprizma (sandviç), 8 koordinasyonlu

Ftalosiyanimlerde iki tür aktif uç vardır: 1) Periferel konumlar ve 2) Periferel olmayan konumlar. Ftalosiyanimlerde sübtütüsyonla türevlendirme yapılacağı zaman bu konumlarda yeni gruplar eklenerek yeni tip fonksiyonel yapılar oluşturulur. Ftalosiyanim halkası Şekil 6'daki gibi numaralandırma sistemi ile numaralandırılır. Bu makrosiklik sistemde dört benzen halkasına bağlanabilecek on altı konum vardır. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 karbon atomları periferel (dışa ait) konumlar diye adlandırılır. 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 karbon atomları ise non-periferel (periferel olmayan) konumlar diye adlandırılır [12].



Şekil 6. Ftalosiyanim halkasında numaralandırma sistemi

1.2.2. Ftalosiyanimlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyanim makrohalkası $18-\pi$ elektron sistemine sahip, $(4n+2)\pi$ Hückel kuralına uyan aromatik özellik gösteren yapılardır. Ftalosiyanimlerde fiziksel olarak renk ve yüksek kararlılık göze çarpan en önemli özelliklerdir. Genel olarak renkleri kristal yapısı ve ftalosiyanim halkasına sübtütü olan ligandların kimyasal özelliklerine bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir.

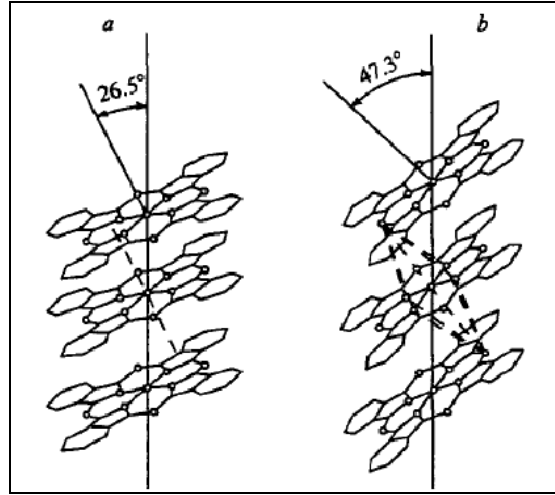
Ftalosiyanimler oldukça yüksek kimyasal ve termal kararlılığa sahip olmaları nedeniyle çoğu ftalosiyanimin belirli bir erime noktası yoktur. Ftalosiyanimler genel olarak yüksek vakum altında $500-900\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında süblimleşebilirler. Metal olarak alkali ve toprak alkali metalleri içeren ftalosiyanimlerin vakum altında yüksek sıcaklıklarda süblimleşmediğide belirlenmiştir. Havada $400-500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Kuvvetli asitler ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Sadece kuvvetli oksidantların (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit veya ftalamide parçalanarak makrohalka bozunur [13].

Ftalosiyenin kararlılığı merkez kavitenin çapı ile metal atomunun atomik çapının uygun olmasına bağlıdır. Metal iyonunun çapı ftalosiyenin halkasının kavite çapından önemli düzeyde küçük ya da büyük olması durumunda oluşacak metalli ftalosiyenin kompleksi kararsız olur. Çünkü metal iyonu makrosiklik düzleminin dışına çıkar. Çapı 1,18 Å olan magnezyum ve 1,75 Å olan kurşun iyonlarının, oluşturdukları ftalosiyenin komplekslerinde kolaylıkla ftalosiyenin kavitesinden ayrılabilmesi bu duruma örnektir. Makrosiklik halka çoğu ftalosiyenin bileşiğinde düzlemseldir ancak düzlemsellikten 0,3 Å kadar sapma olabilir. Ftalosiyenin molekülünün kalınlığı 3,4 Å ve kavitesinin çapıda 1,35 Å dur [14].

Ftalosiyeninler siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu oluşurlar. Siklotetramerizasyon reaksiyonu ftalosiyenin kavitesine uygun çapa sahip metal iyonlarının varlığında daha kolay gerçekleşir. Bunun nedeni bu metal iyonlarının template (şablon) etkisine sebep olmalarıdır. Metalli ftalosiyeninlerin eldesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun kalıp etkisi verimin artmasını sağlar. Bu nedenle metallsiz ftalosiyeninlerin ürün verimi metalli ftalosiyenlere kıyasla daha düşüktür. Metal iyonlarının (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , ... gibi) ftalosiyenin halkasına sıkıca tutunmalarından dolayı uzaklaştırılmaları oldukça zordur hatta uzaklaştırılmaları ftalosiyenin halkasının parçalanarak bozulmasına neden olabilir [15].

Ftalosiyeninler kolayca yükseltgenir veya indirgenebilirler. Yükseltgenme ve indirgenme metal atomunda olabildiği gibi şartlara bağlı olarak ftalosiyenin halkasında da tersinir veya tersinmez olabilir. Bütün ftalosiyeninler nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktifler ile ftalimide yükseltgenir [16-17]. Ftalosiyeninler kolayca sülfonlanabilirler fakat nitrik asidin yapılarını bozmasından dolayı nitrolanamazlar.

Süstitüe olmamış ftalosiyeninlerin ticari yönden önemli olan iki tip kristal yapısı vardır. Bunlardan biri α -diğeri de β - yapısıdır. Bu iki yapı arasında çözünürlük, renk, termodinamik kararlılık açısından farklar vardır. β yapısı, α yapısına göre termodinamik bakımından daha karardır ve yapılar X-ışını saçılması yöntemiyle birbirinden ayrılabilirler. α -Formu sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyenin moleküllerinden oluşur. Isıtma ile 200 °C'nin üzerinde α -formu, β -formuna dönüşmektedir. β -formunda ftalosiyenin kavitesindeki metal iyonu ikisi komşu moleküllerdeki azot atomları ile olmak üzere oktahedral bir düzende bulunur ve ftalosiyenin molekülleri bu şekilde istiflenir. Şekil 7'de α ve β formu arasındaki farklılıklar görülmektedir [18].



Şekil 7. a) α formunda ve b) β formunda ftalosiyanın moleküllerinin düzenlenmesi

Metalsiz ftalosiyanınların düzlemsel yapıda ve D_{2h} simetrisindedir. Metalli ftalosiyanınlarda metal ilavesi ile simetri D_{2h} 'dan D_{4h} 'a değişmektedir [15].

1.2.3. Ftalosiyanınların Çözünürlük Özellikleri

Ftalosiyanınların en önemli dezavantajlarından biri yaygın çözücülerde veya suda çözünürlüklerinin az olmasıdır. Ftalosiyanınların çözünürlüğü, onların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin araştırılması açısından çok önemlidir. Çözünür olmayan bir ftalosiyanınin saflaştırılması zordur. Boyarmadde, katalizör gibi birçok uygulama alanında ileri teknoloji ürünü olarak kullanılması mümkün değildir. Birçok ftalosiyanın organik çözücülerde çözünmemesine rağmen, çözünürlükleri bazı gruplar eklenerek artırılabilir.

Ftalosiyanınlar $18-\pi$ elektron sistemine sahip olmalarından dolayı güçlü aromatik özelliğe sahiptir. Ftalosiyanın molekülleri arasında güçlü π elektron etkileşiminin (π -çakışması olayı) varlığı onların çözünürlüğünü düşüren en önemli faktördür. Ftalosiyanın molekülleri arasındaki π -çakışması olayı engellendikçe onların farklı çözücüler içerisindeki çözünürlüğü arttırılır. Merkez metal iyonuna aksiyal pozisyonlarda ligandların bağlanması ile (genel olarak oksidayon basamağı +3 ve +4 olan merkez metal katyonları aksiyal ligandlarla bağ yapma eğiliminde olan Al, Si, Ge, Ti, Sn, ... gibi), çözültide ftalosiyanın molekülleri arasındaki etkileşim azaltılarak π -çakışması olayı engellenir ve bu şekilde çözünürlükleri arttırılır. Periferolmayan süstitüe ftalosiyanınlarda moleköl içi

sterik engellemeler ftalosiyenin halkasının düzlemselliğini bozarak aromatikliğini azaltır ve ftalosiyenin molekülleri arasındaki π -çakışması olayı engellenerek organik çözücülerdeki çözünürlük artar [19]. Periferel süstitüe ftalosiyenlerde molekül içi sterik engellemeler çok daha az olduğundan ftalosiyenin molekülleri arasındaki etkileşim kuvvetlidir. Bu etkileşimi azaltmak ve çözünürlüğünü artırmak için periferel konumlara uzun zincirli alkil, alkiloksi, alkiltiyo grupları gibi hacimli ligandlar bağlanır [20].

1.2.4. Ftalosiyenlerin Agregasyon Özellikleri

İki veya daha fazla ftalosiyenin halkası moleküler arası çekim kuvvetlerinden dolayı yüz yüze (H tipi agregasyon) veya yan yana (J tipi agregasyon) istiflenerek kümeler oluştururlar ve böylece moleküller dimer ya da poligomer formlarının bir karışımı halinde bulunabilirler. Oluşan bu kümelere agregat ve bu duruma da agregasyon adı verilir.



Şekil 8. Ftalosiyenlerde olası agregasyon tipleri

Agregasyon metallsiz ve metalli ftalosiyenlerin beklenen genel UV-Vis spektrumlarında önemli değişmelere sebep olan aynı zamanda $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında piklerin yayvanlaşması sonucu eşleşmelerin görülmesini engelleyen bir olaydır [21]. Metalli ve metallsiz ftalosiyenlerin UV-Vis spektrumlarında Q bandı J tipi agregasyon sonucu kırmızıya kayarken, H tipi agregasyon Q bandının maviye kaymasına neden olur. Agregasyon ayrıca ftalosiyenlerin UV-Vis spektrumunda gözlemlenen absorpsiyon bandlarının yayvanlaşmasına ve yarılmasına neden olmaktadır.

Ftalosiyenlerin agregasyona uğramasına bazı faktörler etki eder. Bunlar; çözücü etkisi, konsantrasyon etkisi, süstitüent etkisi, merkez iyonun molekül ağırlığı, merkez iyonun aksiyal konumlarına çift karakterli ligandların bağlanması ve sıcaklık etkisi. Kullanılan çözücünün polar karakteri (solvasyon gücü) arttıkça ya da dielektrik sabiti

büyüdükçe agregasyon artar. Polar çözücüler kullanılarak alınan UV-Vis. spektrumunda monomer yapılı ftalosiyanın Q bandlarının şiddeti azalır ve maviye kayma olur. Çözeltinin konsantrasyonunun artması moleküller arası etkileşimleri arttırdığından birbirleri ile daha çok temas eden ftalosiyanın molekülleri dimerik veya oligomerik formlarda istiflenir yani agregasyon artar. Ftalosiyanın merkezinde bulunan metal iyonu (Co, Zn, Bi, Mg, vb.), sübstitüentlerin ve çözücünün de etkisiyle dimer molekül oluşturmaya elverişli ise agregasyona sebep olur. Ftalosiyanın molekülünde dimerleşmeyi önleyebilmek amacıyla, aksiyel ligant yerleştirme yoluna gidilir. Ftalosiyanın halkasına hacimli ligandların bağlanması halkanın düzlemselliğinde bozulmaya neden olur ve buna bağlı olarak agregasyon azalır. Ftalosiyanın halkasına sübstitüentlerin non-periferel pozisyonlardan bağlanması çözeltide ftalosiyanın molekülleri arasındaki sterik engellemeyi arttırarak agregasyonun azalmasına yardımcı olmaktadır. Sıcaklık arttıkça moleküller birbirinden uzaklaşacağı için agregasyon azalır [22].

1.2.5. Ftalosiyanın Spektral Özellikleri

1.2.5.1. FT-IR Spektroskopisi

Infrared ışınları, organik bir molekül üzerine gönderildiğinde bileşikteki atom veya atom gruplarını bir arada tutan kovalent bağlar etrafında titreşime neden olur. Organik bileşiğe bağlı her fonksiyonel grubun infrared ışınlarını kendine özgü bir soğurması vardır. Infrared spektroskopisi moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir.

Ftalosiyanın makrosiklik bileşiklerdir. Bundan dolayı IR spektrumlarında oldukça fazla gerilme titreşim bandı gözlemlenir ve tüm bandların karakterize edilmesi zordur [23]. Metalsiz ftalosiyanın IR spektrumları incelendiğinde yaklaşık 3280 cm^{-1} 'de halka içi N-H grubuna ait zayıf gerilme titreşim bandı gözlemlenir ve bu durum metalsiz ftalosiyanın metali türevlerinden ayırır. Metalli ftalosiyanın bu halka içi N-H grubuna sahip olmadığı için IR spektrumunda bu gruba ait bir titreşim bandı gözlemlenmez. Metalsiz ve metalli ftalosiyanın IR spektrumlarında, aromatik halka C-H gerilme titreşimleri $3000\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$, C=C gerilme titreşimleri $1580\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$, C-C gerilme titreşimleri $1450\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ ve düzlem dışı C-H eğilme bandları $750\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlemlenmektedir [24].

1.2.5.2. NMR Spektroskopisi

Ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, makrosiklik π -sisteminden dolayı geniş diamanyetik halka kayması gösterdikleri bilinmektedir. Ftalosiyeninlerin aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda ortaya çıkar. Aksiyal bağlı ligandların protonları yüksek alana doğru büyük bir kayma gösterir. Bu kayma uzaklığa ve makrosiklik protonlarının pozisyonlarına bağlıdır [25].

Periferal veya periferal olmayan çevresinde herhangi bir ligant bulundurmeyen (süstitüe olmamış) ftalosiyeninlerin yaygın organik çözücüler içerisinde çözünmemeleri onların NMR spektrumlarının alınmasını oldukça güçleştirir. Süstitüe periferal veya periferal olmayan ftalosiyeninlerin farklı organik çözücülerdeki çözünürlükleri daha yüksek olduğu için yapılarının karakterize edilmesinde $^1\text{H-NMR}$ spektrumları oldukça önemlidir.

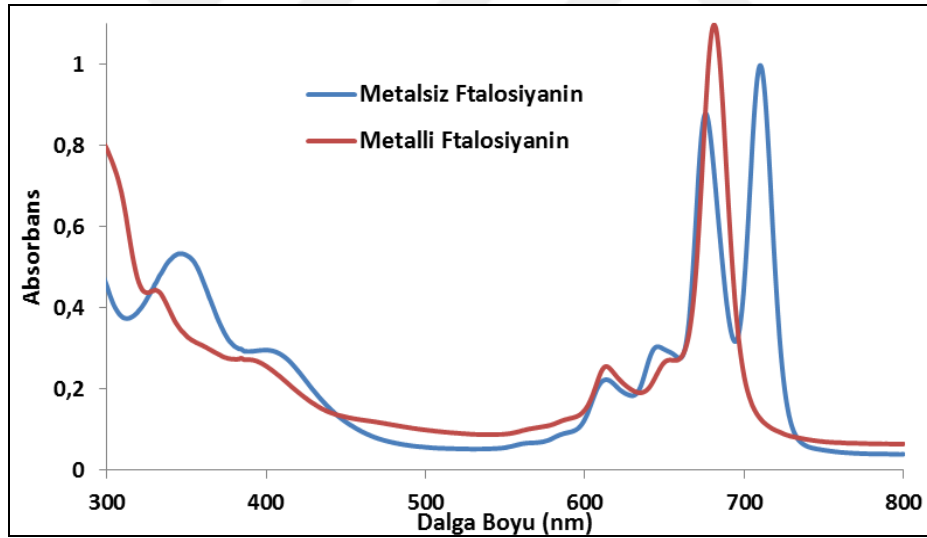
Metalsiz ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki 18 π -elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyenin çekirdeğindeki $-\text{NH}$ protonlarının TMS'den daha yüksek alana (eksi bölgeye) kaymasıdır [26]. Çözeltide metalsiz ftalosiyenin molekülleri arasında kuvvetli agregasyon olursa bu durumda $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda eksi bölgede N-H protonlarına ait sinyal gözlemlenemeyebilir [27]. Ayrıca çözücü konsantrasyonuna ve agregasyona bağlı olarak ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda piklerin genişlemesi söz konusu olmaktadır [28].

Metalli ftalosiyeninlerin içerdiği metalin türü onların NMR spektrumlarının alınıp alınamamasında önemli rol oynar. Co^{2+} , Cu^{2+} gibi paramanyetik metal iyonları içeren ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları alınamamaktadır [28].

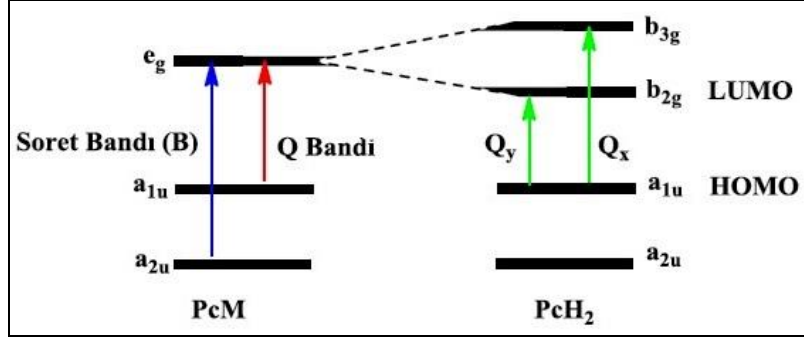
1.2.5.3. UV Spektroskopisi

Ftalosiyeninler renkli maddeler olup görünür ve ultraviyole bölgede $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen karakteristik absorpsiyon pikleri verirler ve UV-Vis spektrumları onların karakterizasyonunda oldukça önemlidir. Ftalosiyeninlerin elektronik spektrumunda karakteristik iki adet absorpsiyon bandı gözlemlenir. Karakteristik absorpsiyon bandlarından biri 350 nm civarında $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen yayvan bir bant olarak gözlemlenir ve B bandı (Soret bandı) olarak adlandırılır. Diğer bant ise $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen 650-700 nm civarında ortaya çıkan Q bandıdır ve bu band

ftalosiyaninlerin metalli veya metallsiz oldukları hakkında bilgi verir. Metallsiz ftalosiyaninler eşit çift absorpsiyon bandı verirlerken, metalli ftalosiyaninler tek ve daha şiddetli bir absorpsiyon bandı verirler (Şekil 9) [7]. Q Bandındaki bu farklılık molekülün simetrisine göre farklılık göstermektedir. Çünkü metalliftalosiyanin bileşiklerinde ftalosiyanin halkası üzerinde bulunan ve metal ile bağ yapabilen dört azot atomu da birbirlerine eşdeğer oldukları için metalliftalosiyanin bileşikleri D_{4h} simetrisine sahiptirler. Bu nedenle yüksek enerjili dolu molekül orbitalinden (HOMO) düşük enerjili boş molekül orbitali (LUMO) geçişine karşılık gelen tek bir Q bandı verirler. Metallsiz ftalosiyaninlerde ise ftalosiyanin halkası içerisinde bulunan azot atomlarının iki tanesi NH azot atomu oldukları için molekülün simetrisinde bir değişme meydana gelerek molekülün simetrisi D_{2h} olur. Meydana gelen bu simetri değişiminden dolayı molekülün LUMO orbitalinde bir bozunma olur ve birinin şiddeti diğerinden biraz az olan iki adet Q bandı absorpsiyon piki gözlenir (Şekil 10) [16].



Şekil 9. Metallsiz ve metalli ftalosiyaninlerin beklenen genel UV-Vis spektrumları



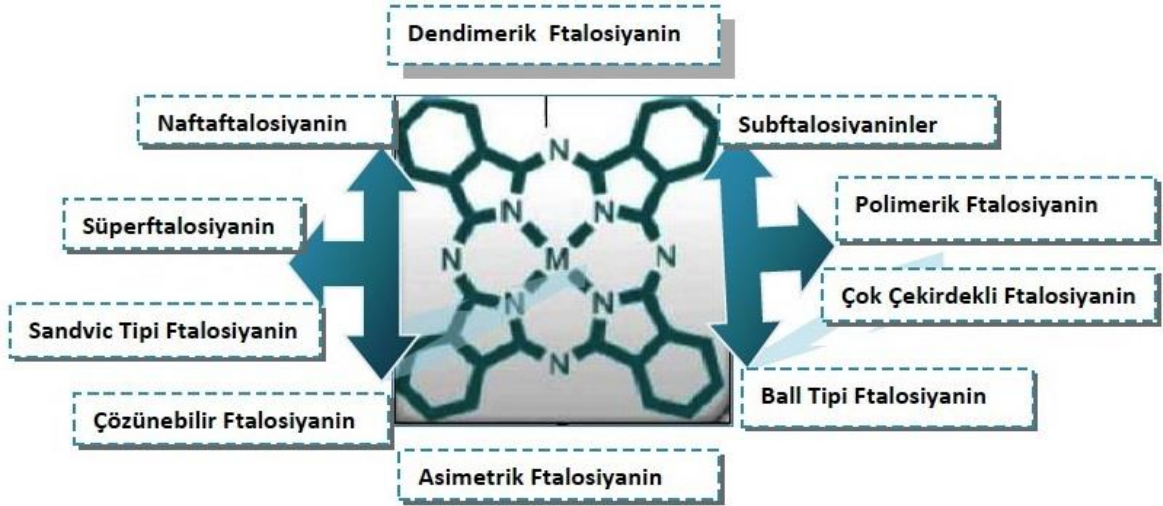
Şekil 10. Metalli ve Metalsiz Ftalosiyenin Q bandlarının şematik enerji seviyeleri

Metalli ftalosiyenlerde merkez metal iyonunun elektronik konfigürasyonu d^0 veya d^{10} dan farklı ise bu durumda hem metalden-ftalosiyenin halkasına hemde ftalosiyenin halkasından-metale yük transfer geçişi (CT) olur. Yük transferi metalden-ftalosiyenin halkasına doğru ise buna ait absorpsiyon bandı MLCT olarak, ftalosiyenin halkasından metale doğru ise buna ait absorpsiyon bandı da LMCT olarak adlandırılır. Bahsedilen bu absorpsiyon bandları UV-Vis spektrumunda 400-500 nm civarında zayıf olarak gözlemlenir [29].

Metalli ftalosiyenlerin UV-Vis spektrumlarında yaygın organik çözücülerin absorpsiyon verdiği 300 nm'nin altında genelde çözücülere ait olduğu düşünülen karakteristik olmayan elektronik geçişlere ait absorpsiyon bandları (N bandı) gözlemlenebilir [30-31].

1.2.6. Ftalosiyenin Türleri

Süstitüe olmamış metalsiz ve metalli ftalosiyenler dışında literatürde sık rastlanan ftalosiyen türleri de vardır (Şekil 11).

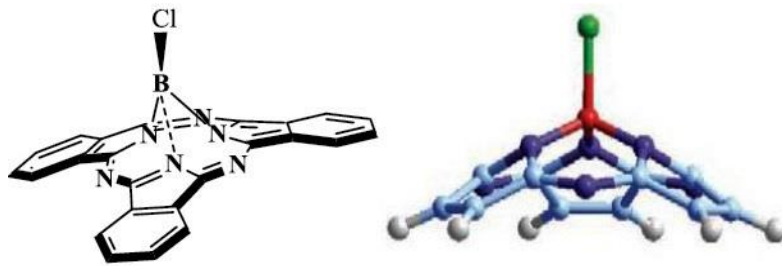


Şekil 11. Ftalosiyanın türlerinin şematik gösterimi

Ftalosiyanın türlerinden bazılarını açıklarsak şu şekildedir:

- Subftalosiyaninler (SubPc)

İlk defa 1972 yılında Meller ve Ossko tarafından ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyonu sonucu elde edilen subftalosiyaninler, yapısındaki üç diiminoizindolinin azot atomları üzerinden bor atomuna bağlanmasıyla oluşmuş düzlemsel olmayan kase şeklindeki makrosiklik bileşiklerdir (Şekil 12) [32-33]. $14-\pi$ Elektron sistemine sahiptirler ve UV-Vis spektrumlarında 305 ve 565 nm'de Q bandına benzeyen absorpsiyon bandları gözlemlenir.

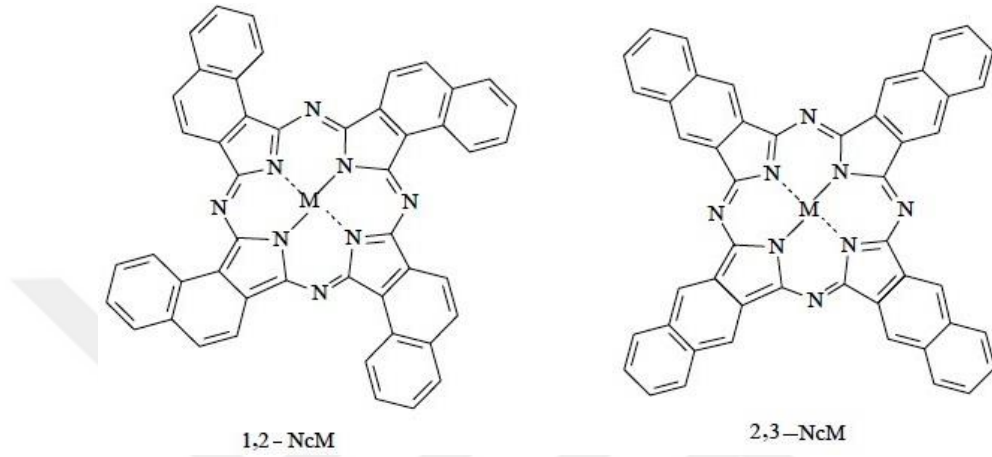


Şekil 12. Bir subftalosiyanın örneği

- Naftalosiyaninler (NPc)

Naftalosiyaninler her bir izoindol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar (Şekil 13) ve görünür bölgede yaklaşık 740-780 nm'de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piki verirler. Naftalosiyaninler genellikle koyu yeşil renkte kristal yapılı

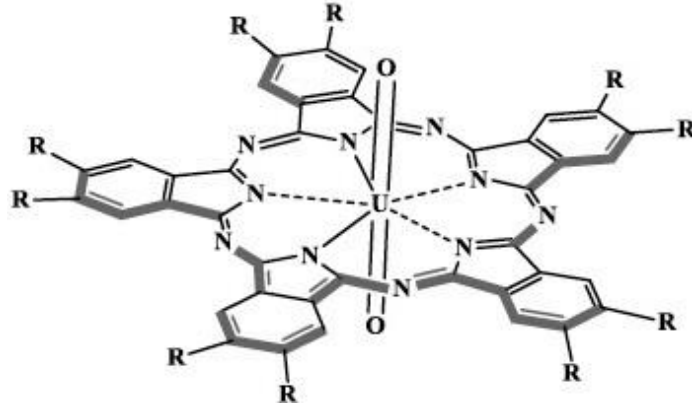
bileşiklerdir. Şimdiye kadar 1,2 ve 2,3 süstitüe naftaftalosiyeninlerin yapısı aydınlatılmıştır. Naftaftalosiyeninlerin ilave π elektron sistemleri onların redoks potansiyellerini, elektriksel iletkenliklerini, katalitik aktivitelerini ve fotoiletkenliklerini etkiler [34-35].



Şekil 13. Naftalosiyenin örnekleri

- Süper Ftalosiyeninler (SüperPc)

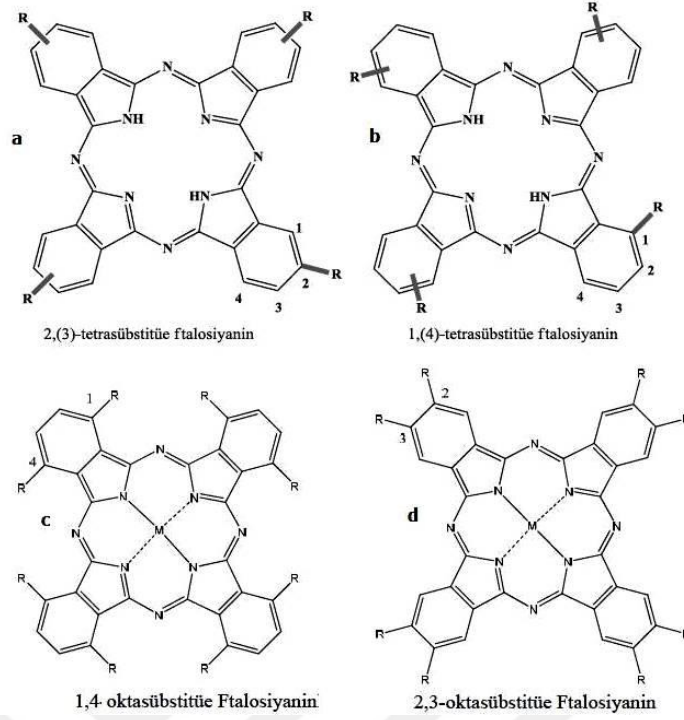
Süper ftalosiyeninler kuru DMF'li veya kuru kinolinli ortamda süstitüe ftalonitril ile susuz UO_2Cl_2 'ın siklopentamerizasyonu ile düşük verimde ve genellikle izomerlerinin karışımı halinde sentezlenirler (Şekil 14). Susuz uranyum klorürün o-disiyanobenzen ile olan reaksiyonundan beş tane siklik alt birim ihtiva eden, pentakis(diiminoizoidol) kompleksi diğer adıyla süperftalosiyenin (Süper Pc) elde edilir. $22-\pi$ elektron sistemine sahiptirler. Bu makrosiklik bileşiklerde düzlemsellikten sapma diğer ftalosiyenin türlerine göre oldukça fazladır ve bu durum ^1H-NMR spektrumlarından anlaşılabilir. UV-Vis spektrumlarında metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin soiret ve Q bandlarının analogları olan, 914 nm'de şiddetli bir absorpsiyon bandı, 810 nm'de bir omuz bandı ve 420 nm'de yine yoğun bir absorpsiyon bandı gözlemlenir [36].



Şekil 14. Süper ftalosiyanın örneği

- Sübstitüe ve Çözünebilir Ftalosiyaninler

Bölüm 1.2.3'de belirtildiği gibi ftalosiyaninlerin sentezi, saflaştırılması ve farklı özelliklerinin incelenmesi sırasında çözünürlük büyük önem taşımaktadır. Sübstitüe olmamış ftalosiyanin bileşiklerinin suda ve organik çözücülerde düşük çözünürlüğe sahip olması, yapılacak araştırmalar ve uygulama alanları için engel teşkil etmektedir. Bu engel ftalosiyanin bileşiğinin periferal pozisyonuna sübstitüe grupların eklenmesiyle ortadan kaldırılabilir. Sübstitüe metalsiz veya metalli ftalosiyaninler tetra ve okta sübstitüe olarak adlandırılır. Toplam dört ligandın ftalosiyanin halkasına bağlanması durumunda bunlara tetra sübstitüe, sekiz ligandın bağlanması durumunda ise bunlara da okta sübstitüe metalsiz veya metalli ftalosiyaninler denir. Dört ligandın periferal konumlarda bulunduğu metalli ftalosiyaninler periferal tetra sübstitüe metalli ftalosiyaninler olarak adlandırılabilir. Bu ligandların periferal olmayan konumda olması durumunda adlandırma periferal olmayan (non-periferal) tetra sübstitüe metalli ftalosiyaninler olarak yapılır. Okta sübstitüe metalsiz ve metalli ftalosiyaninler içinde benzer şekilde periferal okta sübstitüe veya periferal olmayan (non-periferal) okta sübstitüe şeklinde adlandırma yapılır (Şekil 15).



Şekil 15. Sübstitüe ftalosiyenin örnekleri (a) Periferal tetra sübstitüe metallsiz ftalosiyenin, (b) Periferal olmayan (non-periferal) tetra sübstitüe metallsiz ftalosiyenin (c) Periferal olmayan (non-periferal) okta sübstitüe metalli ftalosiyenin, (d) Periferal okta sübstitüe metalli ftalosiyenin

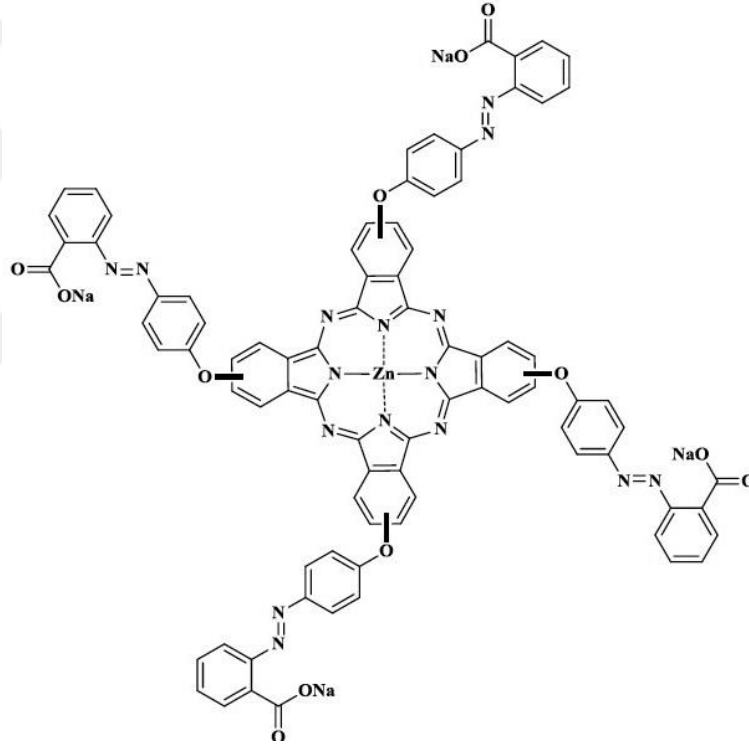
Bölüm 1.2.3'de açıklandığı üzere non-periferal sübstitüe ftalosiyeninler periferal sübstitüe ftalosiyeninlere göre organik çözücülerde daha fazla çözünürlüğe sahiptir ve periferal sübstitüe ftalosiyeninlerin organik çözücülerdeki çözünürlüğü hacimli ligandların olması durumunda artmaktadır [37]. Periferal çevrede karboksilatlar, sülfonatlar ve kuaternerize amonyum gruplarının bulunması su veya polar çözücülerdeki çözünürlüğü arttırmaktadır. Ftalosiyeninlerin periferal pozisyonuna eklenen grupların ftalosiyeninlerin yalnız çözünürlüklerine değil aynı zamanda spektral ve elektrokimyasal davranışları üzerine de güçlü bir şekilde etki ettiği görülmektedir. Bu sayede çözünürlük sorunu ortadan kalkarken farklı uygulama alanları açısından yeni malzeme üretimi sağlanabilir [16].

Çevresindeki tüm ligandlar aynı olan sübstitüe ftalosiyeninler simetrik, aynı olmayanlar ise asimetrik sübstitüe ftalosiyeninlerdir. Tetra ve okta sübstitüe ftalosiyeninlerin sentezinde periferal veya periferal olmayan (non-periferal) çevreli ligandlar başlangıç maddesinin siklotetramerizasyon reaksiyonu ile yerleştirilir. Ligandların mono sübstitüe türevlerinin kullanılması ile simetrik tetra sübstitüe

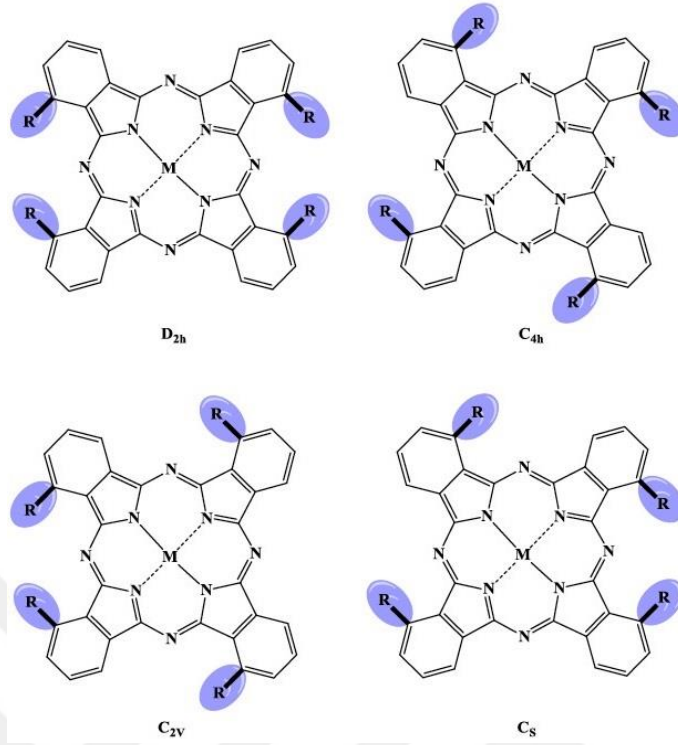
ftalosiyaninler, di sübstitüe türevlerinin kullanılması ile de simetrik okta sübstitüe ftalosiyaninler elde edilir [38].

Genellikle, tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, oktasübstitüe analoglarının çözünürlüğünden daha fazladır [39]. Bu davranışın ana nedeni, tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin dört yapısal izomerin bir karışımı olarak sentezlenmeleridir. Bu durum tetra sübstitüe ftalosiyaninlerin çözücü içerisinde istiflenme eğilimlerini düşürerek çözünürlüklerini arttırır [40].

Ağırtaş ve arkadaşları 2013 yılında suda çözünebilir tetra sübstitüe (Şekil 16) ve okta sübstitüe çinko ftalosiyanin komplekslerini sentezlemişlerdir [41].



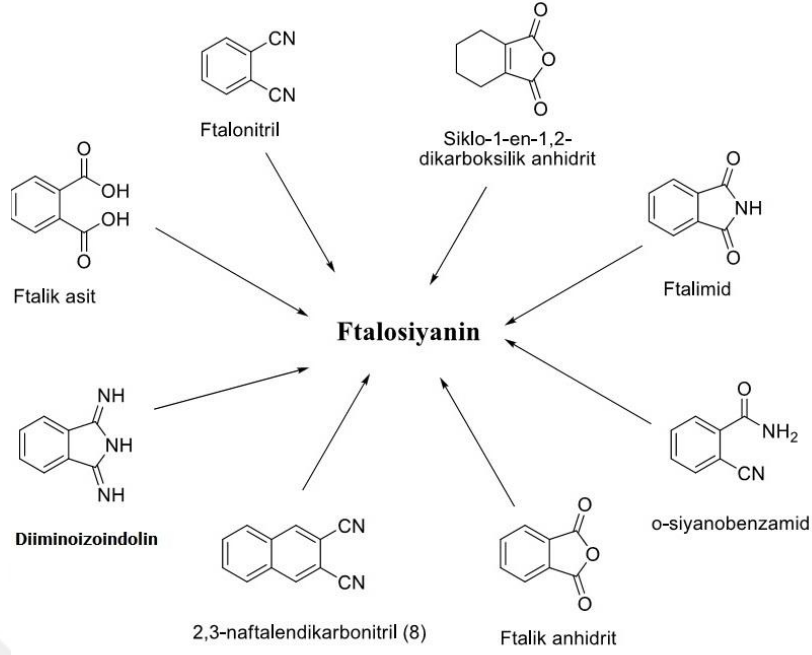
Şekil 16. Suda çözünebilir tetrasübstitüe ftalosiyanin bileşiği



Şekil 17. Tetra sübstitüe ftalosiyeninlerin yapısal izomerleri

1.2.7. Ftalosiyeninlerin Sentez Yöntemleri

Ftalosiyeninler ftalonitril, ftalik asit, ftalik anhidrid, ftalimid, diiminoizoindolin, o-siyanobenzamid gibi birçok farklı başlangıç maddelerinden yola çıkarak sentezlenebilirler. Bu başlangıç maddelerinin doğrudan ya da n-pentanol, kinolin, dimetilformamid, N,N-dimetil amino etanol gibi yüksek kaynama noktalı bir çözücü içerisinde ısıtılması sonucu siklotetramerizasyon reaksiyonu ile ftalosiyeninler sentezlenebilir. Ürün verimini arttırmak için başlangıç maddelerinin siklotetramerleşmesinde etkili maddeler olan 1,8-Diaza-bisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU), 1,5-Diaza-bisiklo[4.3.0]non-5-en (DBN), susuz NH_3 gibi bazik katalizörler kullanılabilir.



Şekil 18. Ftalosiyenin sentezinde kullanılabilecek başlangıç maddeleri

1.2.7.1. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyeninlerin Sentezi

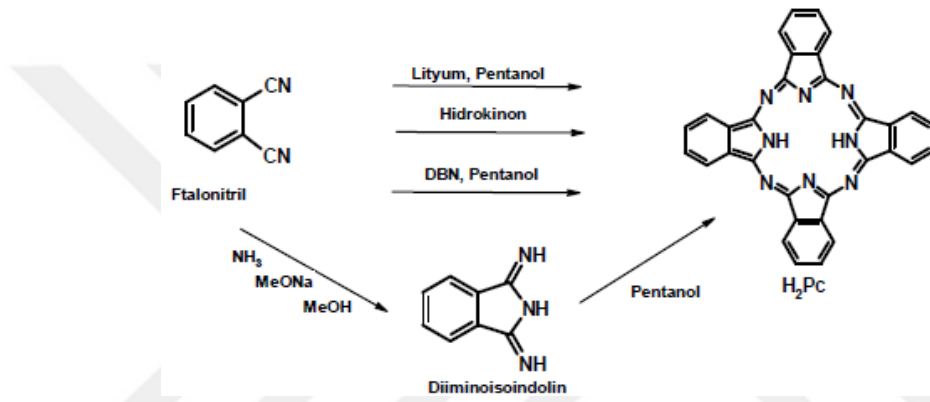
1.2.7.1.1. Metalsiz Ftalosiyenin Sentezi (PcH₂)

Metalsiz ftalosiyenin sentezinde başlangıç maddesi olarak *o*-disüstitüe benzen türevleri kullanılmaktadır. Laboratuar çalışmalarında ise genellikle 1,2-disiyanobenzen (ftalonitril) kullanılır. Ftalonitrilden H₂Pc oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon metotları vardır.

Ftalonitril türevinin çözücü kullanılmadan doğrudan ısıtılması ile metalsiz ftalosiyenin sentezlenebilir [42]. Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu sonucu diiminoizoindoline dönüşür ve diiminoizoindolün N,N-dimetilaminoetanol (DMAE) içerisinde çözünüp kaynatılması ile metalsiz ftalosiyenin elde edilir [43]. Aynı zamanda ftalonitril türevinin N,N-dimetilaminoetanol (DMAE) gibi bazik bir çözücü içerisinde ısıtılması veya n-pentanolde çözünüp ortama DBU, DBN gibi nükleofilik engelleyici olmayan bazik bir katalizörün ilavesinden sonra ısıtılması ile siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu metalsiz ftalosiyenin sentezlenir [44]. Bu yöntemde ortama metal tuzunun ilavesi ile metalli ftalosiyenin kompleksi elde edilir.

Ftalonitril ve lityum metalinin n-pentanol içerisinde kaynatılması sonucu elde edilen dilyum ftalosiyanınin asetik asitle muamelesi sonucu metallsiz ftalosiyanın elde edilir [45].

Ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile metallsiz ftalosiyanın eldesi için gerekli olan iki elektron ve iki proton, hidrokinon veya 1,2,3,6-tetrahidropiridin gibi uygun organik indirgeyicilerden sağlanabilir. Hidrokinon veya 1,2,3,6-tetrahidropiridin içinde çözücü kullanılmadan eritilmiş ftalonitrilin halka kapanma reaksiyonu ile metallsiz ftalosiyanın sentezlenebilir [46].



Şekil 19. Süstitüe olmamış metallsiz ftalosiyanınin farklı yöntemler ile sentezi

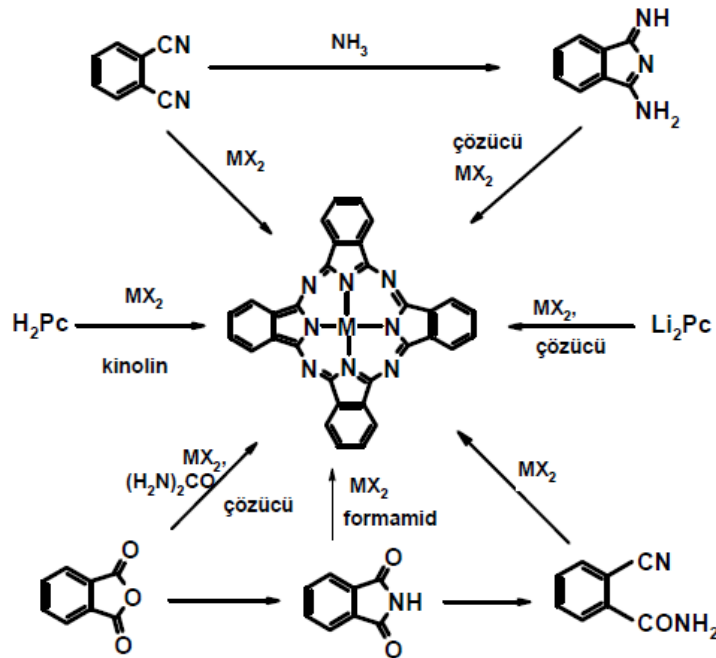
Metalli ftalosiyanınlerin demetalizasyonu ile metallsiz ftalosiyanınler sentezlenebilir. Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Be²⁺, Ag²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺ ve Sb²⁺ gibi merkez metal iyonu içeren metalli ftalosiyanınlerin asit ile muamelesi sonucu metal iyonu ftalosiyanın kavitesinden ayrılır ve metallsiz ftalosiyanın elde edilir [47].

1.2.7.1.2. Metalli Ftalosiyanın Sentezi (MPc)

Ftalik asit türevleri, yüksek sıcaklık, yüksek basınç veya katalizör kullanımı gibi sert koşullar gerektirmesine rağmen maliyetlerinin düşük olmasından dolayı endüstriyel ölçeklerde Pc sentezinde kullanılmaktadırlar. Laboratuar ölçekli çalışmalarda ise çoğunlukla ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılır.

Metalli ftalosiyanınler genel olarak ftalonitril veya iminoizoindolinin yüksek kaynama noktalı çözücüler (DMAE, DMF, kinolin gibi) içerisinde template etki gösteren

metal veya metal tuzları ile siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu sentezlenebilir [48]. Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür) ve bir azot kaynağı (üre) varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, H₂Pc ya da Li₂Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon da MPc oluşturur [49-51]. Ancak bu yol, H₂Pc'nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi nedeniyle kloronaftalen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir. Bu farklı sentez yöntemlerin ortak özelliği çok basamaklı olmaları ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmeleridir. Şekil 20'de metalli ftalosiyanın farklı yöntemler ile sentezi gösterilmektedir.



Şekil 20. Sübstitüe olmamış metalli ftalosiyanın farklı yöntemler ile sentezi

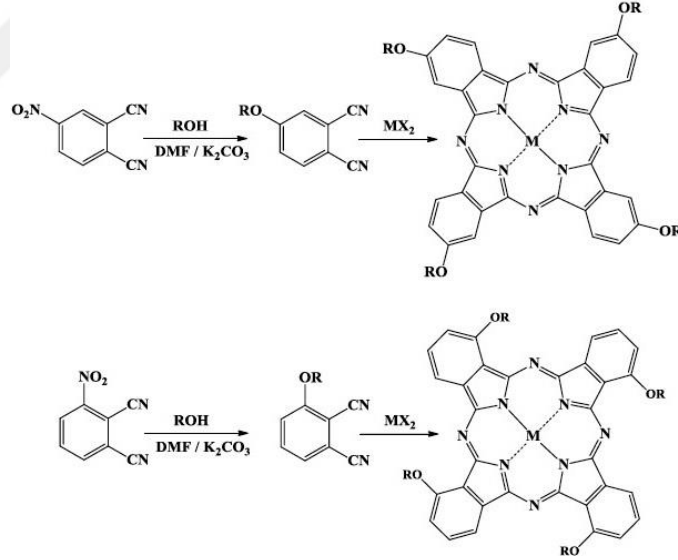
1.2.7.2. Sübstitüe Ftalosiyanın Sentezi

Sübstitüe ftalosiyanınlar, sübstitüe olmayanlara göre farklı özellikler gösterirler. Bu farklar içerisinde en önemlisi, ftalosiyanın çekirdeğine dallanmış büyük bir grubun ilavesiyle çözünürlüğün değişmesidir. Sübstitüentler moleküller arası etkileşimleri azaltır ve çözücü içerisindeki çözünürlüğü artırır. Sübstitüe ftalosiyanınlar genellikle istenen sübstitüe grupları içeren ftalonitril türevlerinden elde edilirler.

1,4 Veya 2,3 gibi süstitüsyon çiftlerinden birisinin hidrojen, birisinin substitüent olduğu durumlarda “tetrasüstitüsyon”, ikisi de substitüent olduğunda “oktasüstitüsyon” durumu söz konusu olmaktadır.

1.2.7.2.1. Tetra Süstitüe Ftalosiyanınların Sentezi

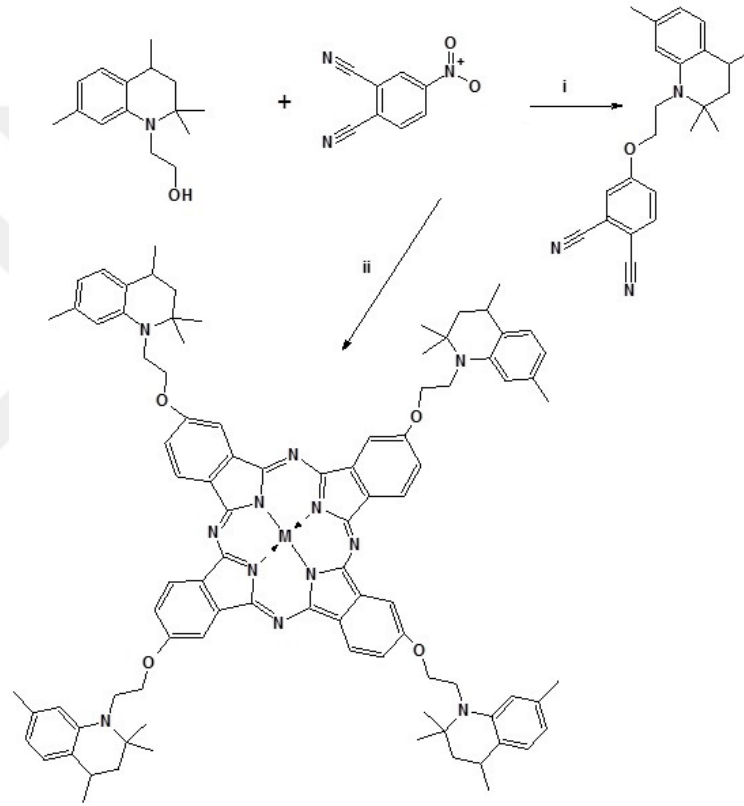
Tetra süstitüe ftalosiyanınların sentezinde en fazla kullanılan yöntem periferal tetrasüstitüe ftalosiyanınların sentezinde 4-nitroftalonitrilin, periferal olmayan tetra süstitüe ftalosiyanınların ise 3-nitroftalonitrilin bazik karakteri yüksek bir alkol olan N,N-dimetil aminoetanol (DMAE) içerisindeki siklotetramerizasyonudur (Şekil 21) [52]. İkinci yöntem ise aynı başlangıç maddelerinin yüksek kaynama noktalı bir çözücü içerisinde (n-pentanol gibi) DBU, DBN, susuz NH_3 gibi bazik katalizörler yardımı ile siklotetramerizasyon reaksiyonudur [40].



Şekil 21. Tetra süstitüe ftalosiyanınların sentezi

Hangi yöntem kullanılırsa kullanılsın tetra süstitüe ftalosiyanınların dört izomer karışımı halinde sentezlendiği konu bölüm 1.2.6’da bahsedilmiştir (Şekil 17). Bu yapı izomerlerini klasik saflaştırma yöntemleri ile birbirinden ayırmak mümkün değildir. Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) yöntemi ile D_{4h} , D_{2h} , C_{2v} ve C_s izomerleri birbirinden ayrılabilir [53].

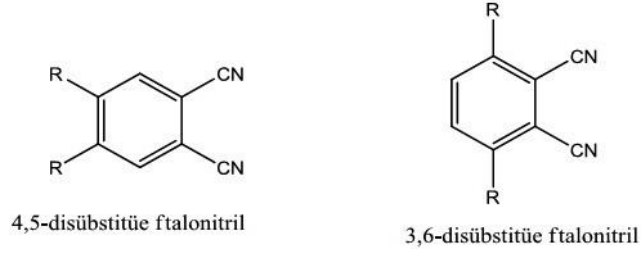
4-Nitroftalonitril veya 3-nitroftalonitril, DMSO veya DMF gibi kuvvetli polar bir çözücü içinde çeşitli nükleofillerle reaksiyona girebilir. Nükleofillerdeki asidik proton Na_2CO_3 veya K_2CO_3 gibi bir baz yardımıyla koparılır. Nükleofil halkaya saldırarak nitro grubu sodyum nitrit şeklinde ayrılmaktadır [7-10]. Örneğin, yaptığımız bir çalışmada, 2-(2,2,4,7-tetrametil-3,4-dihidrokinolin-1(2H)-yl)etanol ile 4-nitroftalonitril tepkimesi sonucu ftalosiyanın bileşiklerini sentezledik [54]. Oluşan ligandın çeşitli metal tuzlarıyla siklotetramerizasyonu ile ftalosiyaninler sentezlenmiştir.



Şekil 22. Periferel tetrasübstitüe ftalosiyanın sentezi. Şartlar: (i: K_2CO_3 , DMF, 60°C ; ii: $\text{M}=\text{2H}$, Zn, Ni, Co, Cu)

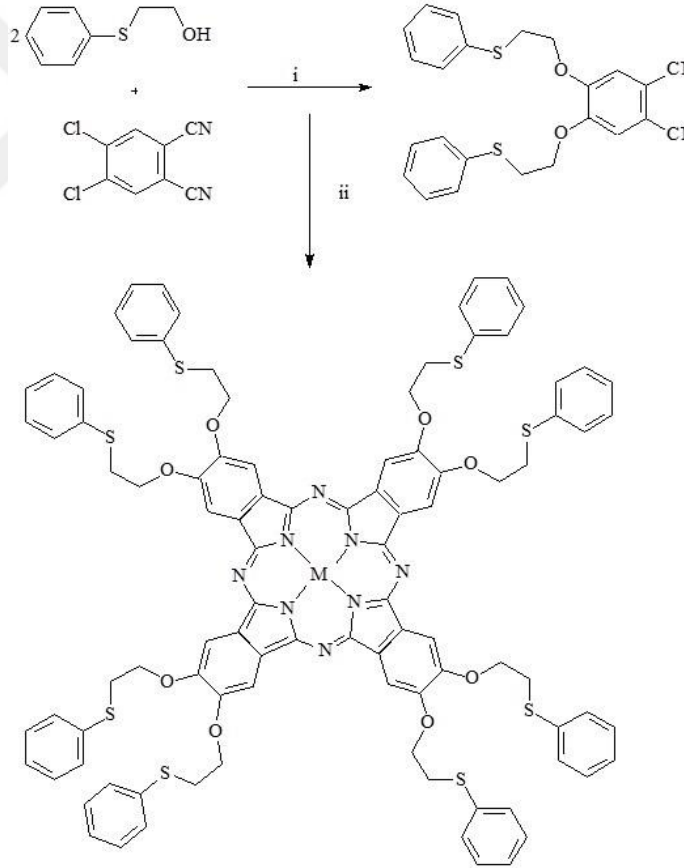
1.2.7.2.2. Okta Sübstitüe Ftalosiyanın Sentezi

Periferel konumda sekiz adet substituent içeren okta sübstitüe ftalosiyanınler tetra sübstitüe ftalosiyanınler ile aynı yöntemler kullanılarak sentezlenebilir. Okta sübstitüe ftalosiyanınlerin sentezinde tek fark başlangıç maddesi olarak 4-nitroftalonitril ve 3-nitroftalonitril yerine sırası ile 4,5-disübstitüe ftalonitril ve 3,6-disübstitüe ftalonitrilin kullanılmasıdır.



Şekil 23. Okta süstitüe ftalosiyeninler başlangıç maddeleri

Grubumuz tarafından yapılan bir çalışmada, 2-(feniltiyo)etanol ile 4,5-dikloro-4,5-disiyanobenzen kuru DMF içinde K_2CO_3 varlığında süstitüsyon reaksiyonuna sokulmuştur [56]. Ligandın siklotetramerizasyonu ile metali ve metalsiz ftalosiyeninler sentezlemiştir (Şekil 24).



Şekil 24. Oktasüstitüe ftalosiyenin sentezi. Şartlar: (i: K_2CO_3 , DMF; ii: $M=2H, Zn, Co, Cu$)

1.2.8. Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri

Ftalosiyenin bileşiklerinin birçoğunun yaygın organik çözücülerdeki çözünürlüğünün az olması kristallendirme ve kromatografik yöntemlerin uygulanmasına olanak sağlamaz. Ftalosiyenin bileşiklerinde klasik saflaştırma yöntemlerinin uygulanabilirliği ise ftalosiyenin bileşiğinin kuvvetli asitlere ve yüksek sıcaklığa dayanıklılığına bağlıdır [57]. Sübstitüe ftalosiyeninler için kullanılan saflaştırma yöntemleri aşağıdaki gibidir [57].

- Sübstitüe olmamış metallsiz ve metalli ftalosiyeninler konsantre sülfürik asit ile çözünüp çözeltiye buz veya soğuk su ilavesi ile çöktürülerek saflaştırılabilirler.
- Sübstitüe ftalosiyeninlerin saflaştırılmasında kuvvetli asitlerde çözme ve buz ile çöktürme yöntemi tercih edilmez, çünkü ftalosiyenin halkası bu asitlere karşı kararlı iken genelde sübstitüentler karalı değildir. Fakat kuvvetli asitlere karşı kararlı sübstitüentler olduğunda bu yöntem kullanılabilir. Ayrıca sübstitüe ftalosiyeninlerde sübstitüe gruplardan dolayı molekül ağırlığı ve moleküller arası dipol-dipol etkileşimleri arttığından saflaştırılmalarında süblimasyon tekniği kullanılamaz.
- Ftalosiyeninler vakum altında yüksek sıcaklıkta süblimleşme özelliklerinden yararlanılarak da saflaştırılabilir.
- Sübstitüe metalli ve metallsiz ftalosiyeninler bağlanan ligandların özelliklerine göre oldukça farklı özellikler kazanabilirler. Bu yüzden farklı birçok metod yardımı ile saflaştırılabilirler. Çözünür sübstitüe metalli ve metallsiz ftalosiyeninler ince tabaka kromatografisi (TLC), yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC), jel permasyon kromatografisi, sabit fazı silikajel veya bazik alümina olan kolon kromatografisi gibi kromatografik yöntemler kullanılarak saflaştırılabilir.
- Ftalosiyeninlerin saflaştırılmasında ekstraksiyon ve çözünürlük farkına dayanan kristallendirme, farklı organik çözücüler ile yıkama yöntemleri kullanılabilir.
- Çözünmeyen sübstitüe ftalosiyeninlerin saflaştırılmasında farklı çözücüler ile yıkama sonucu safsızlıkları uzaklaştırma yöntemi kullanılabilir.
- Amino sübstitüe ftalosiyeninleri derişik hidroklorik asit ile suda çözünür hale getirip organik kirlilikleri ekstrakte ettikten sonra, seyreltik bazla çöktürmek.

1.2.9. Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları

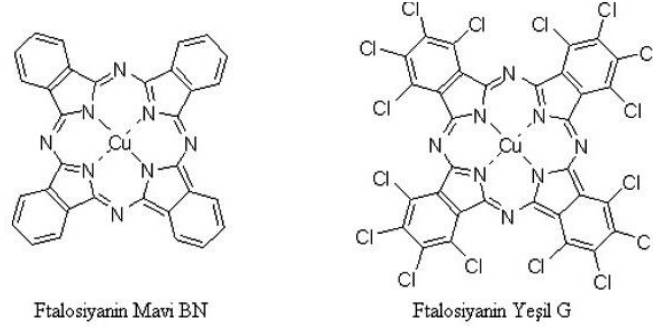
Ftalosiyeninlerin ticari olarak üretimlerinde parlak renklere sahip olmalarının, yüksek kimyasal kararlılıklarının ve ışığa karşı dayanıklı oluşlarının etkisi oldukça fazladır. Ftalosiyeninlerin kendilerine özgü bu özellikleri onlara farklı kullanım alanları oluşturmuştur.



Şekil 25. Ftalosiyeninlerin başlıca uygulama alanlarının şematik gösterimi

• Boyar Madde ve Pigment

1928 yılında Scottish Dyes Ltd. şirketinin Grangemouth tesislerinde emaye kaplama bir reaktörde ftalikanhidrit ve amonyak (NH_3) arasındaki tepkimeden ftalimit üretilirken yeşilimsi mavi renkte bir yan ürün olduğu gözlemlenmiştir. Bu bileşiği bir ön elemeden geçirdikten sonra bunun emayenin çizilmiş bölgesinde oluşan bir demir kompleksi olduğu ve bu yapının oldukça kararlı, çözünmeyen bir pigment olduğu sonucuna varmışlardır. Monastral Blue (Manastır Mavisı) ticari ismi ile bakır ftalosiyenin ilk kez 1953 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmış ve sülfürik asitte çözünüp suda çöktürülerek alfa türü kristal yapıya sahip bir türev meydana getirilmiştir [58].

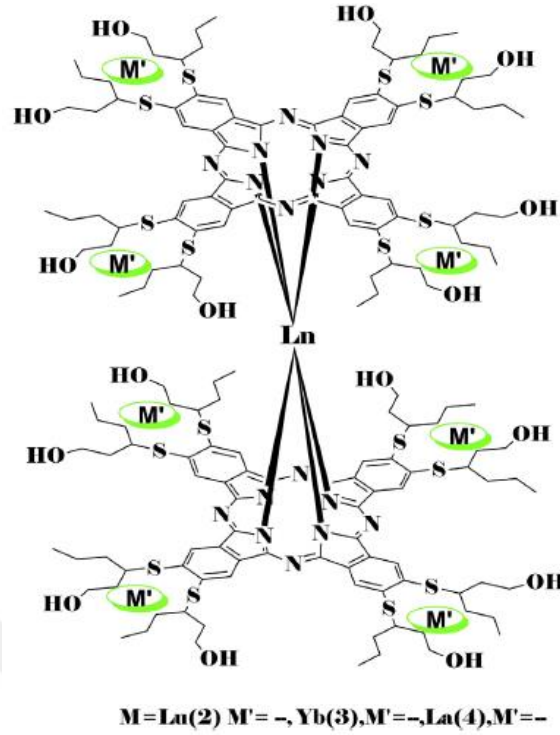


Şekil 26. Bakır Ftalosiyanın pigmentleri

Günümüzde ftalosiyanınlar boyar madde olarak tekstil dışında dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca endüstrinin artan ihtiyaçlarını karşılamak üzere mavi yeşil boyar madde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanın üretilmektedir [59].

• Kimyasal Sensör Yapımı

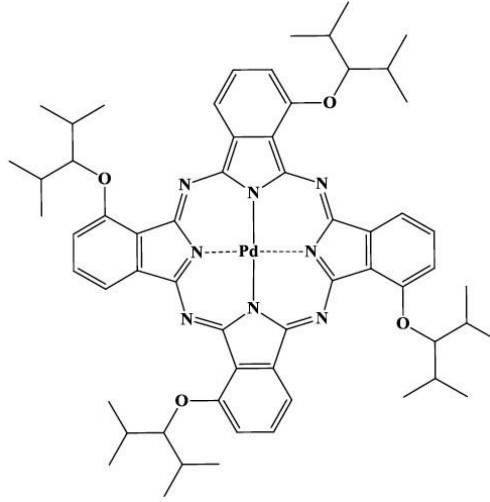
Ftalosiyanınlar elektriksel, optik ve redoks özelliklerinin belirli çevre koşullarında değiştirilmesiyle sensör uygulamaları için oldukça uygun malzemeler olarak değerlendirilmektedir. Metallsiz ve metalli ftalosiyanınlar tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında düşük konsantrasyondaki azot oksit gazlarını (NO_x), O_2 ve NH_3 gazlarını algılayabilmektedirler [60]. İndirgen veya yükseltgen gazlar varlığında iletkenlik özellikleri değiştirilen kimyasallara karşı dirençli ftalosiyanınlar en çok çalışılan sensörlerdir. Bu tür değişimlerin oda sıcaklığında yapılması en büyük avantajdır, özellikle elektrokimyasal ve optik sensörlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ahmet T. Bilgiçli ve arkadaşları tarafından 2015 yılında yapılan çalışmada gaz sensör özelliği taşıyan ftalosiyanın bileşiği örnek olarak verilmiştir [61]



Şekil 27. Gaz sensör özelliği gösteren ftalosiyanın bileşiği

- Optik Veri Depolama

Kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta veri depolanması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yeni bir çığır açmıştır. Kompakt diskler üzerine yapılan araştırmalar bu alandaki en önemli ihtiyacın, ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmak üzere uygun dalga boyunda IR ışını absorplayan boyar özellikteki bileşikler üzerine odaklanılmıştır. Ftalosiyaninler yarı iletken diodlar için kimyasal kararlılıkları yüksek olan uygun maddelerdir [62]. Bu nedenle ftalosiyaninler bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında oldukça çekici maddeler haline gelmiştir. İnce film haline getirilen ftalosiyanin malzeme üzerine lazer ile noktasal ısıtma işlemi yapılır. Isıtılan noktadaki ftalosiyanin süblimleşir. Bu şekilde ortaya çıkan deliklerin optik olarak fark edilmesi ile okuma ya da yazma işlemi gerçekleştirilir [63]. Dieter Wöhrle ve arkadaşlarının 2012 de optik özelliklerini inceledikleri ftalosiyanin bileşiği örnek olarak Şekil 28 verilmiştir [64].



Şekil 28. Optik veri depolamada kullanılan ftalosiyanın bileşiği

- Elektrofotografi

Elektrofotografi, kopyalama ve yazma için ışığı ve elektriği kullanan günümüzün oldukça önemli teknolojisidir. Bu teknoloji içerisinde ftalosiyaninler substrat kopya üretiminde ve fotokondaktörde kopya oluşum sürecinde önemli rol oynayan bileşiklerdir. Alüminyum, titanyum ve galyum ftalosiyaninler bu alanda en çok tercih edilen komplekslerdir [18].

- İnce Film

İnce filmler yaklaşık 1 µm kalınlığında, elektronik yarı iletken aletlerde ve optik kaplamalarda kullanılan malzeme tabakalarıdır. İnce filmler vakumda ince film oluşturma, spin kaplama, soljel ve Langmuir-Blodget gibi farklı yöntemlerle elde edilebilmektedir.

Değişik kalınlığa ve tanecik boyutuna sahip ftalosiyanin ince filmleri hazırlanabilmektedir ve farklı mikroelektronik cihazlarda kullanılmaktadır. Ftalosiyaninlerden ince film eldesi en çok Langmuir-Blodget yöntemi ile gerçekleştirilmektedir [65].

- Sıvı kristal

Son 25 yıldır sıvı kristaller üzerine ilgi artmıştır. Bu ilginin nedeni, sıvı kristallerin display (görüntüleme) endüstrisinde bir devir açmış olması ve insan vücudu gibi canlı sistemlerde hücre yapısı içindeki biyolojik olayları kontrol görevleri nedeni ile biyofizik alanındaki araştırmalara yeni bir kapı açmasıdır. Sıvı kristal maddeler aynı anda hem katıların hem de sıvıların fizikokimyasal özelliklerini gösteren maddelerdir. Günümüzde sıvı kristal özellik gösteren maddeler dijital ürünlerde, havacılık sanayinde, bilgisayar

ekranlarında, otomotiv sektöründe ve daha pekçok sektörde kullanılmaktadır. Ayrıca en önemli bir diğer özellik ise sıvı kristallerin tek boyutlu bir iletken olmalarıdır. Ftalosiyanın tek boyutlu ve iletken olma potansiyeli taşımaları sıvı kristal ftalosiyanalara ilgiyi arttırmıştır. Ftalosiyanın periferal pozisyonlarına alkil, alkoksi, oligo yan zincirleri hatta taç eterler bağlanarak bu bileşiklere termotropik sıvı kristal özellik kazandırılabilir [66].

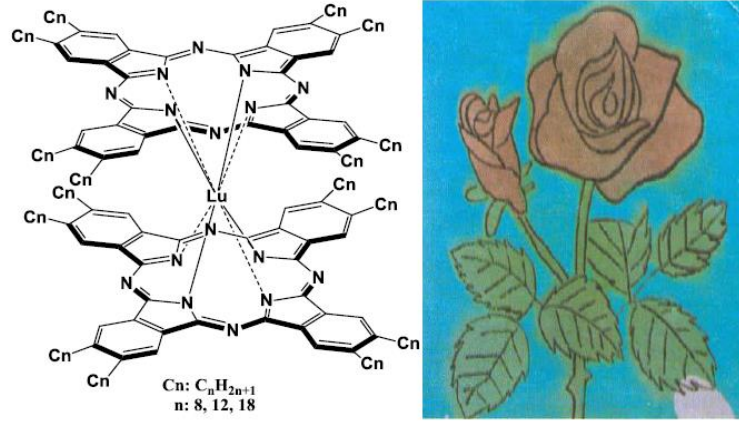
- Yazıcı Mürekkepleri

Yazıcı mürekkeplerinde renklendirme için asit boyaları kullanılırken, ftalosiyanın pigmentler bu boyaların yerini almaktadır. Özellikle endüstriyel uygulamalarda, ilanlarda, tekstilde suya karşı direnci ve solmazlığı geliştirmek için kullanılmaktadır [67].

- Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik potansiyeli çevrimi uygulandığında malzemenin renginin değiştiği işlemler bütünüdür. Bu elektrokromik bileşikler akıllı malzemelerin yapımında, görüntülü panolarında, saat ekranlarında, güneş gözlüklerinde, binalarda kullanılan pencere camlarında, otomobil aynalarında ışık yansımaları engellemede kullanılmaktadır [68]. Ftalosiyanın kimyasal ve termal kararlılıklarının, iletkenlik ve redoks aktiflik gibi özelliklerinin değiştirilebilir olması bu alanda da kullanılmalarını önemli hale getirmiştir. Yaygın olarak elektrokromik özellik gösteren ftalosiyaninler nadir toprak elementlerinin bisftalosiyanın bileşikleridir. Bunlardan bir tanesi de Komatsu ve arkadaşlarının sentezledikleri lutesyum bis(ftalosiyanın) bileşiğidir (Şekil 29) [16].

Lutesyum bisftalosiyanın bileşiği farklı potansiyelerde görünür bölgede farklı renkler vermektedir. Bu maddedeki renk değişiminin görülebilir olması elektrokromik cihazlarda kullanılabilirliğinin bir göstergesidir ve bu nedenle bu bileşik elektrokromik cihazlarda test edilmeye başlanmıştır.

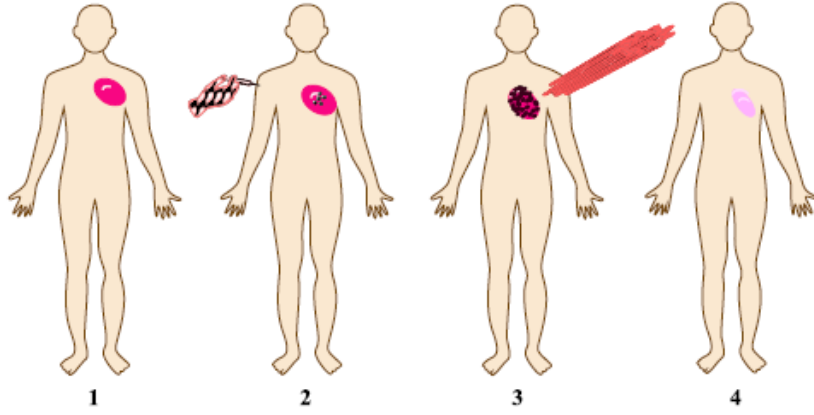


Şekil 29. Elektrokromik özellik gösteren Lutesyum bis(ftalosiyanin) bileşiği

- Fotodinamik Terapi (PDT)

Onkolojik çalışmalarda, normal dokulara zarar vermeden hastalıklı dokuları seçmek ve yok etmek temel amaçtır. Kanserli tümörler günümüzde; radyasyon terapi, kemoterapi ya da ameliyat uygulanarak tedavi edilmektedir. Ameliyat ile kanserli dokunun tümü ya da bir kısmı alınır. Gerekli görüldüğünde kanserli dokunun yok edilmesi için hastalara kemoterapi veya radyoterapi yöntemleri uygulanabilir. Kemoterapi sağlıklı hücelere nazaran kanserli hücelerin öldürüldüğü bir ilaç tedavisidir. Kemoterapide tümörlü hücelerin tamamen ölmesi ilaç ve ışın dozunun artırılmasına bağlı olarak sağlam dokuların daha fazla zarar görmesine neden olmaktadır. Radyoterapi yönteminde ise kanserli doku yüksek oranda X-ışınları ile tümörün muamele edilmesi ve radyoaktif ilaçların vücuda enjekte edilmesi gerekmektedir. Ancak radyasyona maruz kalan sağlıklı dokular ve DNA büyük zarar görür.

Bu üç kanser tedavisi yöntemine alternatif olan fotodinamik terapi (PDT) günümüzde ABD, Japonya, Almanya, Fransa, İngiltere, Hollanda ve Kanada gibi birçok ülkenin sağlık kurumları tarafında kanser tedavi yöntemi olarak onaylanmıştır. PDT yöntemi ile kanserli hücelere zarar verilirken sağlıklı hücelere zarar verilmez. Fotodinamik terapi, ışığa duyarlı ilacın (fotosensitizer) hastaya damar yoluyla verilmesinin ardından, ilacın tümörlü dokuda birikmesi beklenecek uygun dalga boyundaki ışık ile uyarmak suretiyle kanserli hücelerin tahrip edilmesi esasına dayanır (Şekil 30). Işığa duyarlı bu ilaçların normal dokuya kıyasla tümörlü dokuda birikme ve muhafaza edilebilme eğilimleri çok daha fazladır [61-63].



Şekil 30. Fotodinamik terapi hastaya (1) damar yoluyla ışığa duyarlı ilaç verilir (2), belirli bir süre sonra tümörlü dokuda bu ilaç birikir daha sonra uygun dalga boyundaki ışıkla uyarılan ilaç (3), sadece bulunduğu bölgedeki dokunun tahribatına neden olur (4).

Ftalosiyanimler görünür bölgede 600-800 nm arasında şiddetli absorpsiyon yapmaları, uyarılmış halde singlet oksijen ve radikal üretme potansiyeline sahip olmaları, sağlıklı hücrelere göre kanserli hücrelere karşı daha seçici olmaları ve ışık olmadığı durumda toksik olmamaları nedeni ile PDT de kullanılabilir uygun fotoduyarlaştırıcılardır [64].

- Non-Linear Optik Cihazlar

Linear optik sistemdeki geçişlerin yüksek sayısı yanında, ftalosiyanimler; kolaylıkla polarize edilebilen, oldukça konjüge makrohalkalarındaki yüksek π -elektron delokalizasyonunun varlığı nedeniyle non-linear optik (NLO) özellikler sergilerler [69].

Optiğin bir dalı olan non-linear optik, ışığın non-linear ortamdaki davranışlarını incelemektedir. Günümüzde non-linear optik cihazlarında yarı iletken kuantum yapıları cihazlar baskınlığını korurken ftalosiyanimli cihazlarında ağırlığı artmaya başlamıştır.

- Moleküler Yarı-iletken

İlk defa 1948 yılında Eley ve Vartanian tarafından ftalosiyanimler organik maddeler için elektronik iletkenlik olarak tasarlanmıştır. Bir ftalosiyanim makrohalkasının, komşu atomların geniş π -sistemi içinde birbirleriyle etkileşim içinde oldukları küçük boyutlu olabildikleri kümeler yapma eğilimi vardır. Normalde saf haldeki ftalosiyanimlerin temel olarak 2 eV'luk band aralığına sahip olmaları onları yalıtkan yapar. İstenen π - π etkileşimi (iyi iletkenlik) için gerekli kümeleşmeye sahip olmaları, kimyasal veya elektrokimyasal yollarla iletkenlik veya valens bandına fazladan elektron veya boşluk ekleyerek yapılır [67].

Ftalosiyanın elektriksel özellikleri, substitüe grup olarak π -elektron halkasına elektron verici veya elektron alıcı grupların ilavesi ile değiştirilebilir. Metalli ftalosiyanınler (MPc) mükemmel organik yarı iletkenlerdir ve yeni elektronik aletlerin yapımında gittikçe önem kazanmaktadırlar.

- Kromatografik Ayırma

Aromatik bileşikler, ftalosiyanınler üzerine çok iyi adsorplandıklarından dolayı bu özellikten yararlanılarak kolon kromatografisinde kullanılan silika jel dolgu maddesi ftalosiyanınlerle kaplanır ve oluşturulan sabit faz üzerinde aromatik bileşiklerin uygun bir çözücü içindeki çözeltisi yürütülerek kromatografik ayırma gerçekleştirilir [58].

- Katalizör

Ftalosiyanın bileşikleri birçok metalle koordinasyon yapabilir ve kullanılan metalin özelliklerine göre kataliz etkisi gösterebilir. Özellikle redoks aktif metal iyonlarını içeren ftalosiyanınler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizlemektedir. Örneğin ham petrolün işlenmesi sırasında kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir ya da kobalt ftalosiyanınler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılmaktadır. Oksijenin reaktifliği, uygun bir MPc ile kompleksleşmesi sonucu arttırılır. Bu nedenle ftalosiyanınler birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizleyebilmektedir. Yine yükseltgenme reaksiyonlarında katalizör olarak zeloit içerisine hapsedilmiş ftalosiyanınlerin kullanılabilceği bilinmektedir. Ftalosiyanınlerin redoks reaksiyonları, birçok elektrokimyasal ve fotokimyasal reaksiyon için verimli ve seçici bir kataliz yöntemidir [70].

1.3. Organik Bileşiklerde Flor Süstitüsüyonu

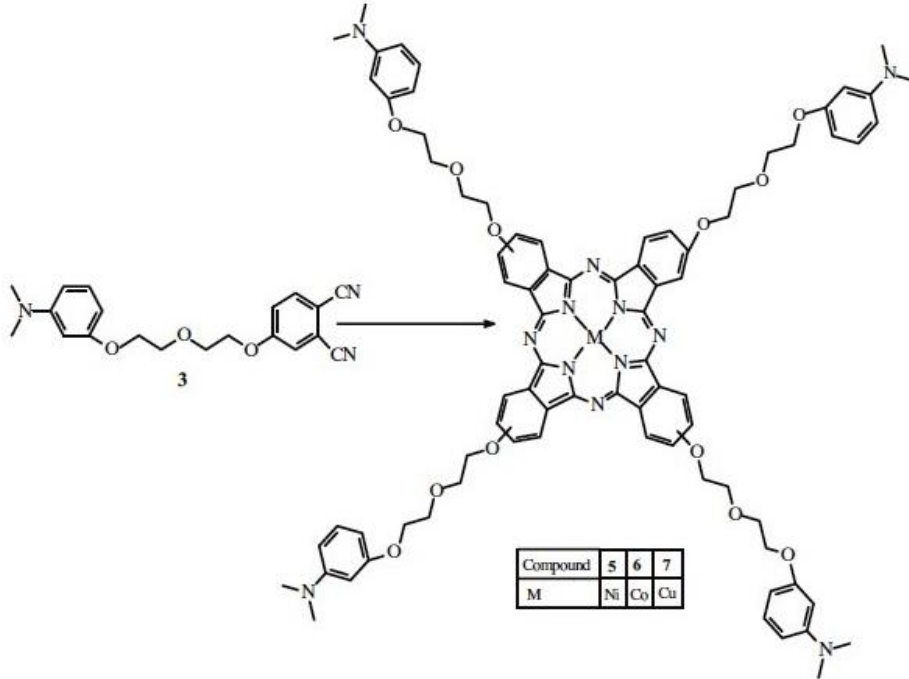
Flor, ilk kez 1886 yılında H. Moissan tarafından potasyum florür çözeltisinin ve susuz hidrojen florürün elektrolizinden elde edilmiştir ve diğer elementler içerisinde elektronegativitesi en yüksek olan elementtir. Florun element halinde kullanım alanı pek yoktur. Fakat florlu bileşikler, hidrokarbon analoglarına göre yüksek termal ve kimyasal kararlılık ve düşük moleküllerarası çekim kuvvetlerine sahip olduklarından dolayı dikkat çekmektedir. Günümüzde florlu kimyasallar farklı yollarla milyonlarca insanın günlük yaşamına girmiştir. Örneğin, diş ürünleri, içme suyu, kozmetik ürünler, plastik teflonlarda, tarım ilaçlarında, soğutma sanayisinde, yangın söndürme cihazlarında kullanım alanlarına sahiptir [71].

Analogları olan hidrokarbonlara göre; florlu aromatik bileşiklerde bulunan zıt yük yoğunluğu dağılımı nedeniyle bu florlu bileşiklerde halka pozitif yük merkezi haline gelmektedir. Bu durum halojen atomunun negatif indüktif etki ve pozitif mezomerik etkisi arasında denge oluşturmaktadır [72].

1.4. Ftalosiyaninlerle İlgili Son Gelişmeler

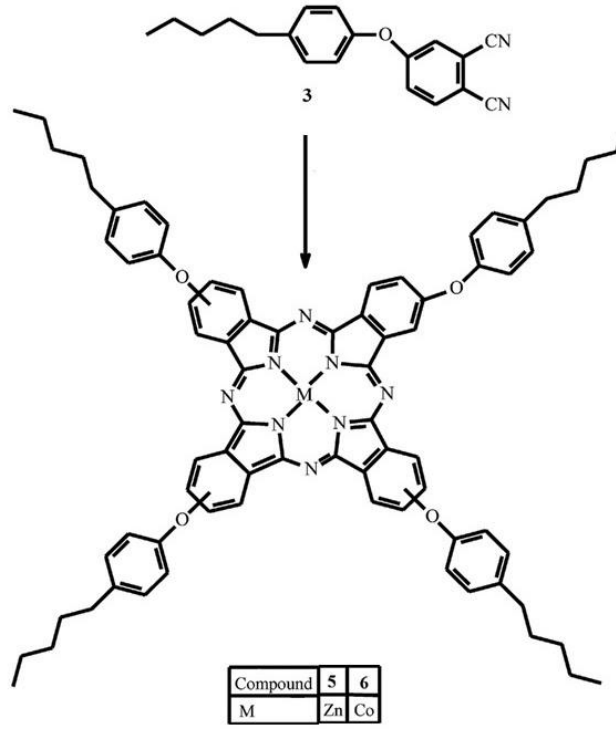
Makrosiklik halka içeren ilk ftalosiyaninlerin sentezi Özer Bekaroğlu ve çalışma arkadaşları tarafından 1986 yılında sentezlenmiştir [73]. Bu tarihten günümüze ftalosiyanin bileşikleri bilim insanlarının oldukça ilgisini çekmiş ve çokça çalışılmıştır. Çalışma grubumuz tarafından da hem farklı süstitüent grup içeren ftalosiyaninlerin sentezi hem de ftalosiyaninlerin kullanım alanlarına yönelik birçok araştırma yapılmaktadır.

Son yıllarda ftalosiyanin bileşiklerinin çeşitli geçiş metalleri ihtiva eden kompleksleri sentezlenerek bu bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. 2014 yılında Volkan Çakır ve çalışma arkadaşlarının yapmış oldukları çalışma Şekil 31’de verilmiştir [74].



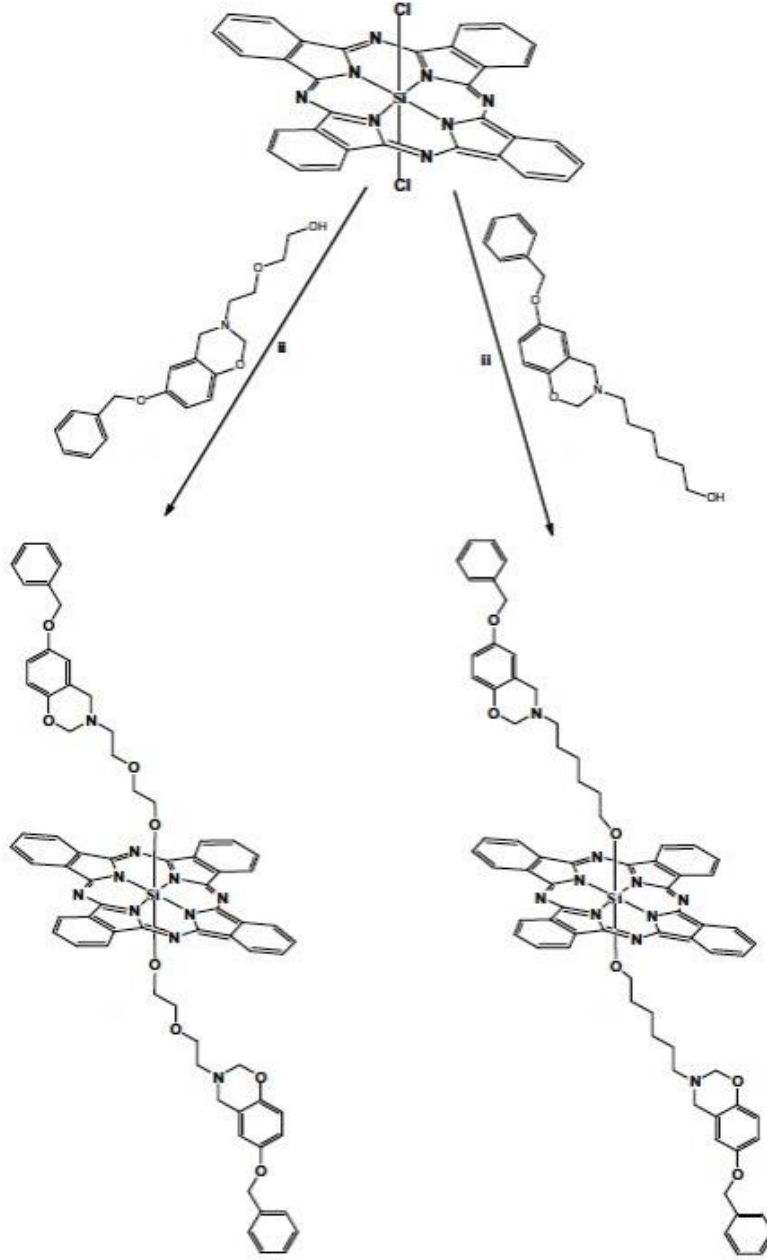
Şekil 31. Elektrokimyasal özelliği incelenmiş ftalosiyanin kompleksleri

Tüm dünyada yaygın olan Green Chemistry (Yeşil Kimya) anlayışından yola çıkarak mikrodalga destekli birçok ftalosiyanın bileşikleri sentezlenmiş ve yapısı aydınlatılmıştır. 2013 Yılında Serpil Gökçe'nin yapmış olduğu tez çalışmasında mikrodalga destekli metalli ftalosiyanınlar sentezlenmiş ve uygulama alanı çalışılmıştır (Şekil 32) [75].



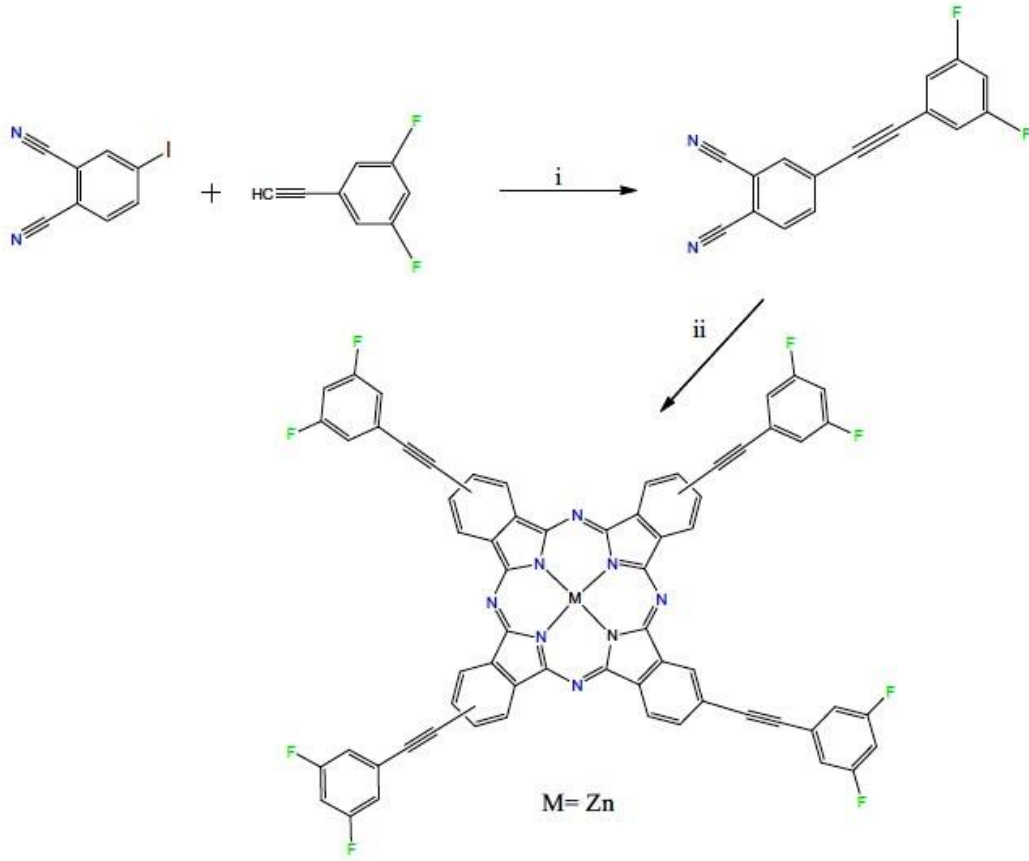
Şekil 32. Mikrodalga yöntemi ile sentezlenmiş ftalosiyanın kompleksleri

Merkezde silisyum atomu içeren ftalosiyanınlar ile ilgili yapılan çalışmalar giderek önem kazanmış ve SiPc'ler PDT için umut verici fotoalgılayıcılar olmaya başlamıştır. Agregasyon eğilimleri düşük, singlet oksijen verimleri yüksektir [76]. Aynı zamanda SiPc'lerin elektrokimyasal özellikleri de son zamanlarda önem kazanmaktadır. 2015 Yılında Zekeriya Bıyıklıoğlu ve Hüseyin Baş'ın yapmış oldukları çalışma Şekil 33'de verilmiştir [77].



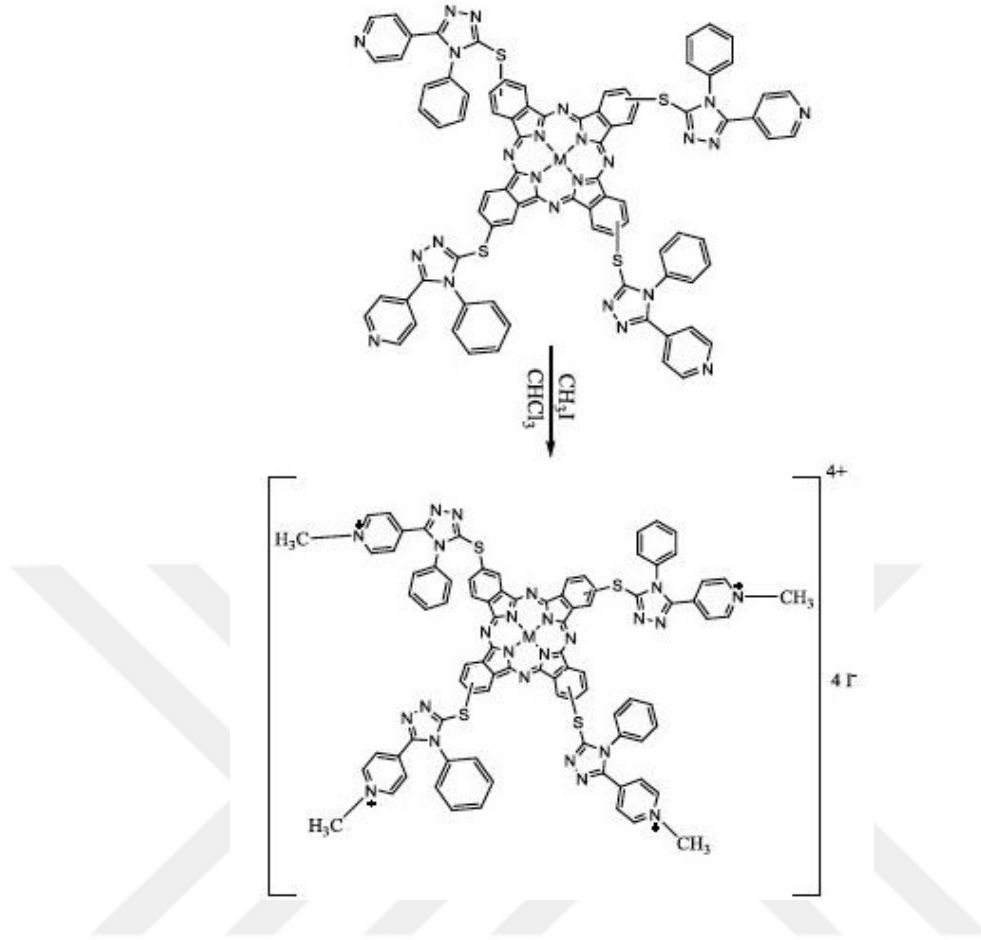
Şekil 33. Elektrokimyasal özelliği incelenmiş SiPc kompleksleri

Ayrıca periferel pozisyonda substitüent içeren Zn(II) ftalosiyenin sentezlenip, fotokimyasal ve fotofiziksel ölçümleri alınarak fotodinamik tedavide de etkinlikleri incelenmiştir (Şekil 34) [78].



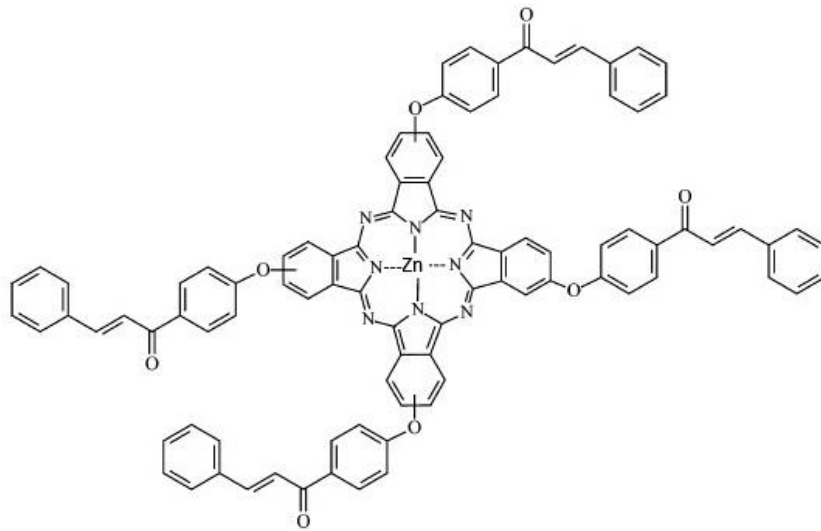
Şekil 34. Fotofiziksel ve Fotokimyasal özellikleri incelenmiş çinko ftalosiyanın kompleksi

Ftalosiyanın bileşiklerinin düşük çözünürlükleri gerek sentez, gerek saflaştırma ve gerekse de etkinliklerinin incelenmesi aşamalarında araştırmacılara zorluk çıkarmaktadır. Bu amaçla son yıllarda çözünür ftalosiyanınların hazırlanması üzerine birçok çalışmalar yapılmaktadır. 2014 Yılında Rıza Bayrak ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışma Şekil 35' de verilmiştir [79].



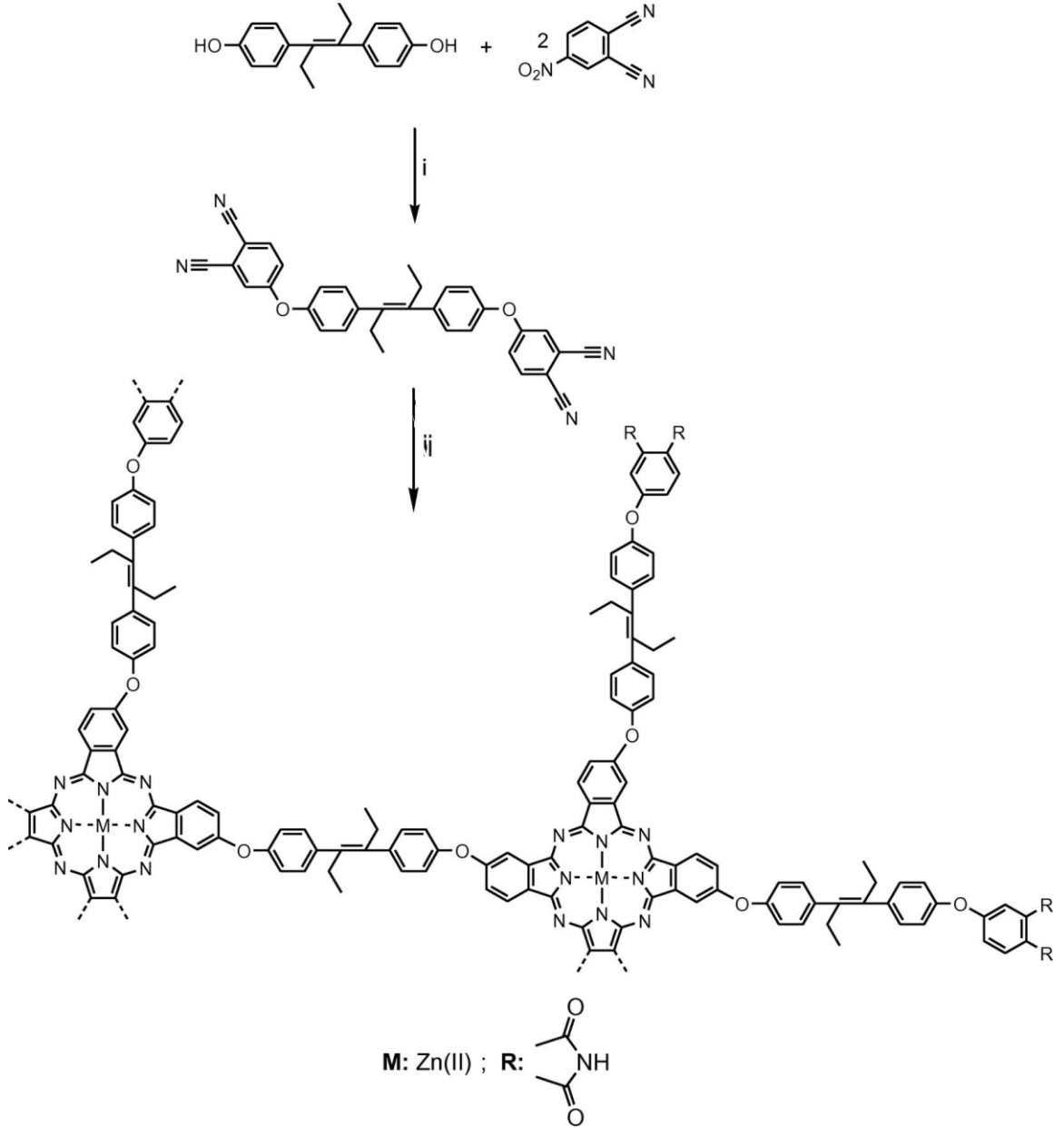
Şekil 35. Kuarternize ftalosiyanın sentezi

Ftalosiyanın bazı çalışmalarda biyolojik etkinlikleri de ölçülmüştür. Örnek olarak Şekil 36'deki çalışma verilmiştir [80].



Şekil 36. Biyolojik aktivitesi ölçülen bir ftalosiyanın örneği

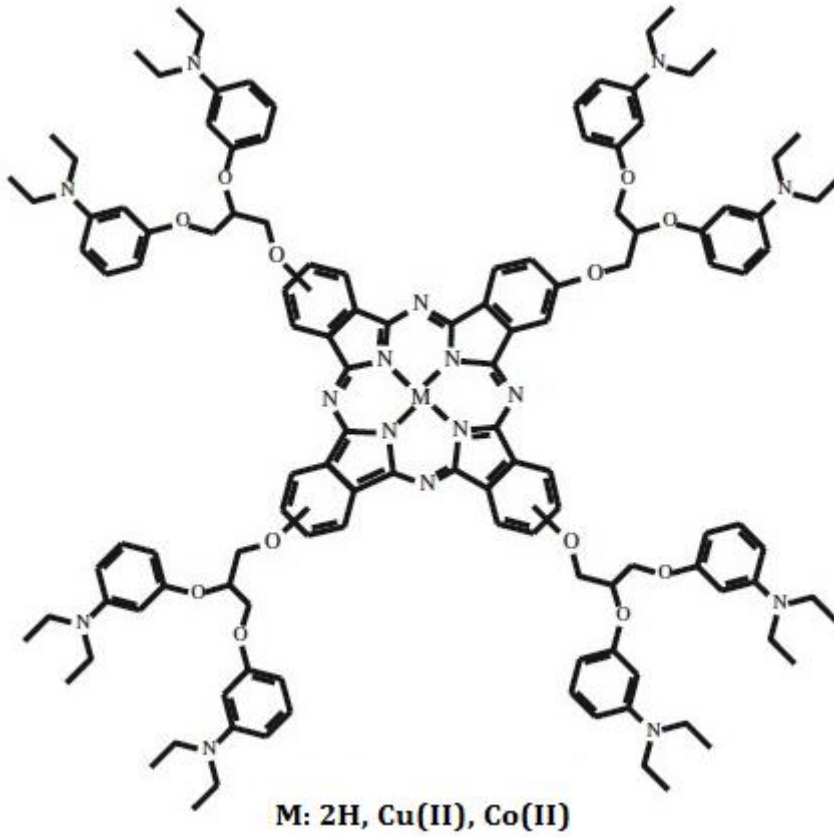
1950 Yılındaki keşiflerinden bu yana polimerik ftalosiyanimler, hala gizemlerini korumakta ve araştırmacıları bu alanda daha çok inceleme yapmaya yönlendirmektedir (Şekil 37) [81].



Şekil 37. Bir polimerik ftalosiyanimin sentezine ait reaksiyon şeması

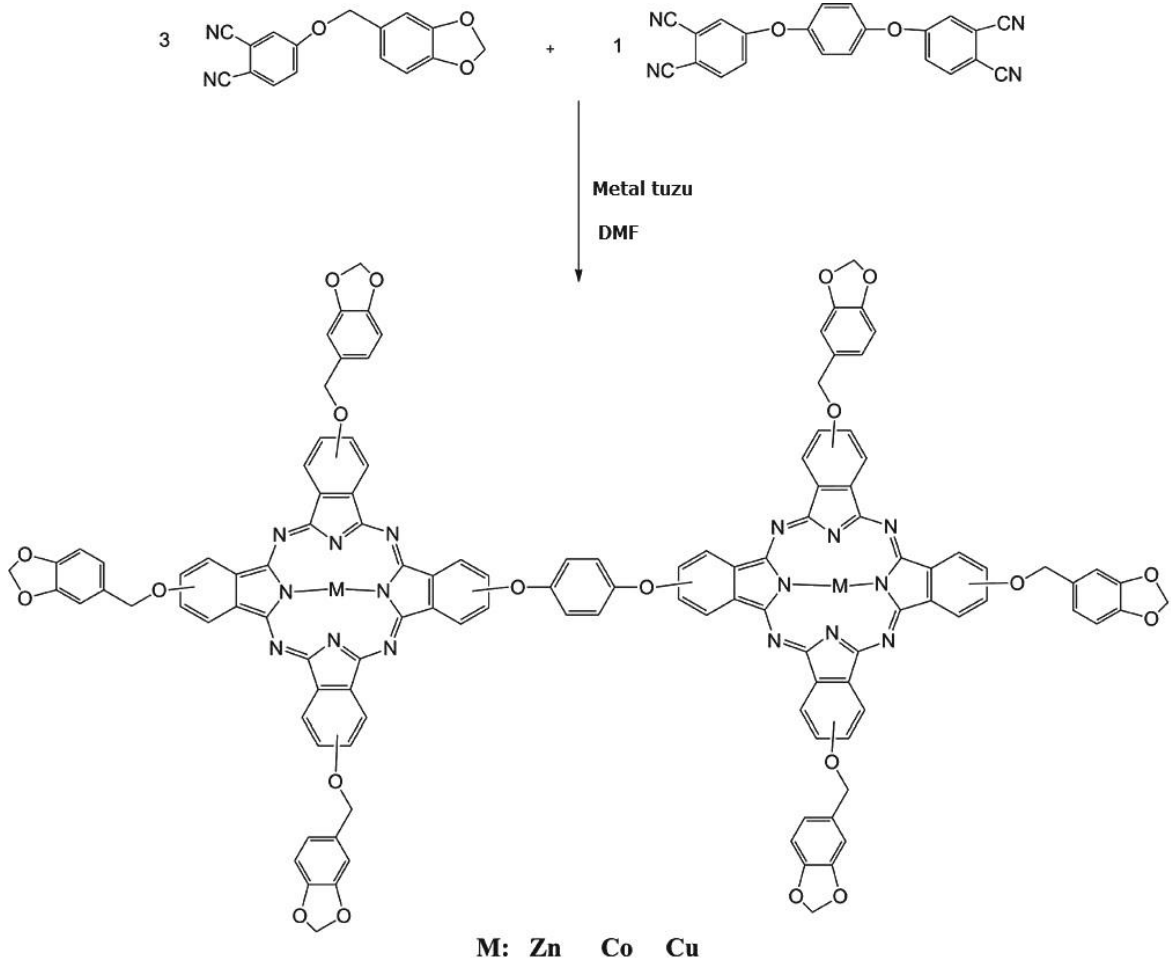
Elektropolimerize olabilen ftalosiyanimlerin tersinir ve çok elektronlu metal merkezli elektron transfer özellikleri, elektrokatalizör, fotokatalizör, sensör ve benzeri uygulama alanlarında kullanılabileceklerini göstermektedir. Ayrıca modifikasyon teknikleri

içerisinde elektropolimerizasyon ile elektrot modifikasyonu da çok tercih edilen bir tekniktir [82]. Ftalosiyanın elektropolimerizasyonu ile ilgili literatürde oldukça az sayıda çalışma bulunmasına rağmen yukarıda belirtilen önemli özelliklerinden dolayı bu alanda yapılan çalışmaların sayısı gün geçtikçe artmaktadır. 2014 Yılında Zekeriya Bıyıklıoğlu ve Dilek Çakır tarafından sentezlenen ve elektropolimerizasyonu çalışılan metalli ftalosiyanın, elektropolimerizasyon alanında son zamanlarda yapılan çalışmalara verilebilecek bir örnektir (Şekil 38) [83].



Şekil 38. Elektropolimerizasyon özelliği çalışılan periferel metalli ftalosiyanın örneği

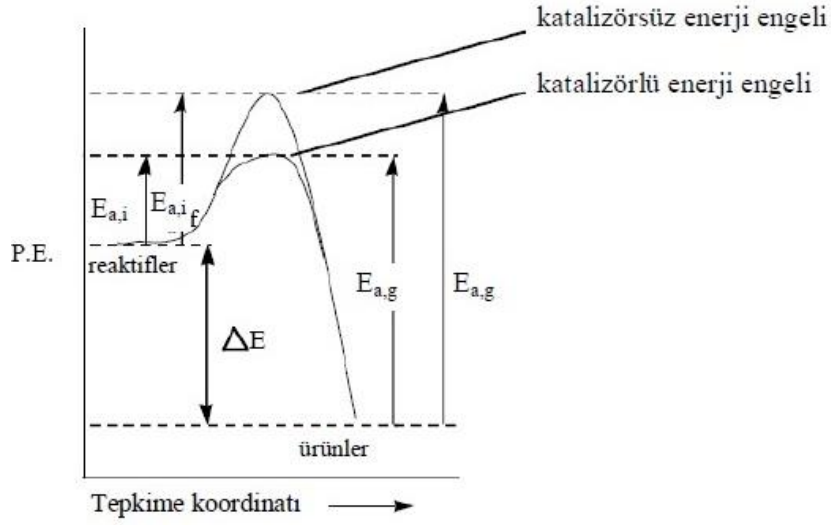
Binükleer ftalosiyanın sentezlenmesi ve yapısal özelliklerinin incelenmesi de ilgi çekici çalışmalar arasındadır (Şekil 39) [84].



Şekil 39. Binükleer ftalosiyanın kompleksi örneği

1.5. Kataliz

1863 Yılında İsveçli kimyager Jöns Jacob Berzelius tarafından tanımlanan kataliz terimi Yunancada “kata” ve “lyein” kelimelerinden türetilmiştir. Kataliz, termodinamik olarak istemli olan bir kimyasal tepkimenin hızlandırılması işlemine denir. Bu işlemde kullanılan maddelere de katalizör denir. Katalizörler reaksiyon tarafından harcanmayan, etkinleşme enerjisini düşürerek reaksiyonun daha kısa sürede dengeye ulaşmasını sağlayan ve reaksiyonda dengenin konumunu değiştirmeyen maddelere denir. Katalizörlerin yaptıkları etkiye ise katalitik etki adı verilmektedir [Şekil 40) [85].



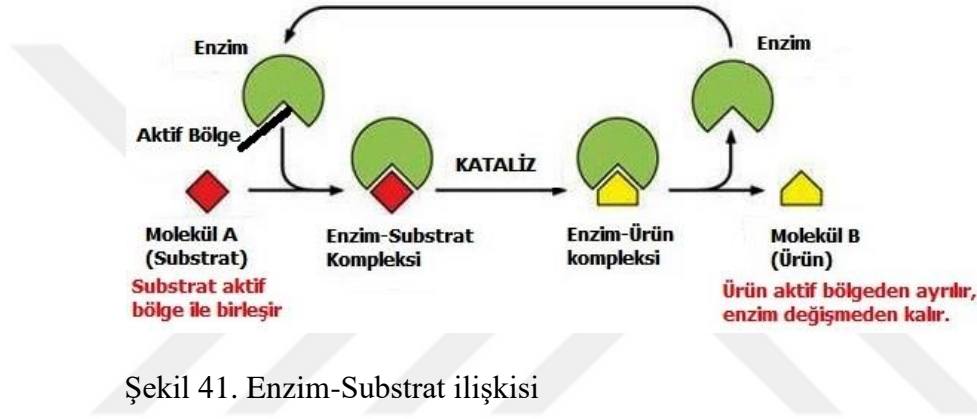
Şekil 40. Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi

Her kimyasal tepkimenin kendine özgü bir aktivasyon enerjisi vardır. Bir tepkimenin aktivasyon enerjisinin yüksek olması, o tepkimenin daha zor başlayacağı anlamına gelir. Oda sıcaklığında kendiliğinden gerçekleşmeyen bir tepkime, tepkimeye girenler ısıtılarak (böylece aktivasyon enerjisine ulaşarak) gerçekleştirilebilir. Katalizör yardımıyla bir tepkimenin aktivasyon enerjisi düşürülebilir. Katalizör genel olarak, hem ileri hem de geri tepkimelerde, aktivasyon enerjisini düşürerek etki eder ve aktifleşmiş kompleksi veya geçiş halini kararlı hale getirirler. Katalizör dengeye gelmiş bir tepkimede, tepkimeye giren maddelerin bağıl konsantrasyonlarını değiştirmez. Katalizörlü veya katalizörsüz bir reaksiyonun serbest enerji değişimi sabittir. Kataliz, aktivasyon enerjisini değiştiren tek yöntemdir (Şekil 40) [86].

Katalizörler, reaktantlar ile karşılaştırıldıklarında genelde az miktarlarda kullanılmakta olup birçok kimyasal dönüşümün hızlı gerçekleşmesinde gerekli olduğu için endüstriyel üretimde verim ve maliyeti önemli derecede etkilerler [86].

Katalizörler endüstriyel kimyasal proseslerin yanı sıra canlı organizmada meydana gelen çoğu kimyasal dönüşüm için de gereklidir. İnsan vücudunda bulunan enzimler de çok iyi katalizörlerdir ve hücre içinde gerçekleşen binlerce reaksiyonda son derece etkin ve seçicidirler [87]. Enzimler biyokimyasal tepkimeye girecek molekülleri aktifleştirerek tepkimenin düşük enerji düzeyinde gerçekleşmesini sağlarlar. 1894 Yılında Emil Fischer tarafından enzim ve substratların kendilerine özgü bağlarına örnek olması amacıyla bir kuram tanımlanmıştır. Bu kuramda enzim ve substratının birbirine tam uyan tamamlayıcı

geometrik şekilleri olması belirtilmiştir. Bu model enzim özgülüğünü açıklasa da geçiş halinin enzim tarafından kararlılığını açıklamaz. Bu nedenle 1958'de Daniel Koshland anahtar ve kilit modelinin bir değişikliğini öne sürdü. Buna göre, enzimler esnek yapılar olduklarına göre, substrat enzimle etkileşirken aktif merkezin şekli sürekli olarak substrat tarafından değiştirilmektedir (Şekil 41). Bunun sonucu olarak, substrat sadece hareketsiz bir aktif merkeze bağlanmıyor, aktif merkezi oluşturan amino asit yan zincirleri biçim alarak enzimin katalitik işlevini yerine getirmesini sağlamaktadır [88]. Endüstriyel süreçlerde kullanılan katalizörler enzimlerden daha basit, çok daha az etkin ve seçicidirler.



Her katalizör her tepkimeyi katalizleyemez bundan dolayı bir tepkime için en uygun katalizör ancak deneysel yoldan bulunur. Katalizörler, aynı maddeden yola çıkıldığında, termodinamik olarak yürümesi olası olan iki tepkimeden yalnızca birini katalizleyebilmektedir. Katalizörlerin olası tepkimelerden yalnızca birini katalizlemesi olgusuna katalizör seçiciliği denir. Yani seçicilik birden fazla reaksiyon olduğu zaman reaksiyona giren maddenin ne kadarının istenen ürüne dönüştüğünü göstermektedir. Seçicilik genellikle basınç, sıcaklık, tepkimeye giren maddenin bileşimi ve dönüşüm değişkenleri ile kullanılmaktadır. Katalizörün yapısı da en az bu değişkenler kadar önemlidir [87]. Herhangi bir kimyasal tepkimede amaçlanan ürünün elde edilebilmesi için kullanılması en uygun katalizör seçilmelidir. Organik kimyada sentez reaksiyonlarında hedef ürünün yanında istenilmeyen birçok yan ürün de birlikte elde edildiğinden hedef ürünün reaksiyon ortamından izole edilme ve saflaştırma sorunları ortaya çıkmaktadır.

Bir tepkimeyi hızlandırma ölçüsüne ise katalizör aktifliği denir. Genel olarak sıcaklığın artması ile aktivitede artmaktadır. Katalizörlerin katalitik aktiviteleri genellikle "T_{1/2} sıcaklığı" ile ifade edilmektedir. T_{1/2} sıcaklığı, katalizörün %50 dönüşüm verme

sıcaklığıdır. En düşük $T_{1/2}$ sıcaklığına sahip katalizör en aktif katalizör olarak ifade edilmektedir. Sonuç olarak bir katalizörün aktifliği ve seçiciliği deneysel yoldan belirlenmektedir. Moleküler düzeyde bakıldığında katalitik çevrim süresince katalizörler çeşitli ara formlarda bulunabilirler. Bu çevrim aşamalarını aktif bir katalizör defalarca geçebilmektedir. Bir katalizörün verimliliğini anlatabilmek için genellikle çevrim sayısı (TON) ve çevrim frekansı (TOF) tanımları kullanılır. TON kullanılan katalizörün her bir molünün oluşturduğu ürün veya ürünlerin mol sayısıdır. TOF ise birim zamanda katalizörün her bir molünün oluşturduğu ürün veya ürünlerin mol sayısıdır [87].

İyi bir katalizörün, reaktifleri kendi yüzeyine reaksiyonun gerçekleşebileceği kadar kuvvetli, ancak ürünlerin yüzeyden ayrılabilmesi kadar zayıf bağlayabilmesi gereklidir. Örneğin gümüş yüzeyinde reaktif molekülleri yeterince kuvvetli tutamaz. Tungsten ise bu durumun tam tersi şeklinde davranarak reaktif molekülleri aşırı kuvvetli bir şekilde yüzeyinde tutar ve ürün moleküllerin yüzeyden ayrılması güçleşir. Bu iki durum nedeniyle bu iki metal iyi birer katalizör değildir. Platin ve Nikel metalleri ise reaktifleri yüzeylerinde reaksiyonun gerçekleşebileceği kadar kuvvetli, ürünleri de yüzeyden ayrılabilmesi kadar zayıf tutarlar [85].

Reaksiyon ortamlarında katalizörler homojen ve heterojen olmak üzere ikiye ayrılırlar.

1.5.1. Homojen Kataliz

Homojen kataliz reaksiyonlarında, reaktant ve katalizörün her ikisinde aynı fazda bulunur. Burada kullanılan katalizörler *homojen katalizör* olarak adlandırılmaktadır. Homojen kataliz sisteminde kullanılan katalizörler moleküler yapıdadırlar. Reaktantlar katalizöre koordine olup çeşitli basamaklardan geçerek katalizörden ayrılır ve ürüne dönüşürler. Homojen katalizlemede katalizöre bağlanan ligandların modifikasyonu ile seçicilik özellikleri artırılabilir veya istenilen farklı özellikler kazandırılabilir [89].

Homojen katalizörlerin aktif bölgeleri, parçalı moleküllerden yani metal ve buna bağlı ligandlardan oluşmuş olması yapılarının aydınlatılmasında ve reaksiyon kinetiğinin takibinde spektroskopik olarak çözümlenmesi için kolaylık sağlar. Ayrıca reaksiyon mekanizması standart teknikler kullanılarak da belirlenebilir.

Homojen katalizin, daha uygun reaksiyon ortamlarında gerçekleşmesi ve seçiciliği yüksek olması gibi avantajlarının yanında, en büyük dezavantajı ürünün katalizörden

ayrılmasının zor olması ve yüksek maliyet getirmesidir. Homojen katalizlemede katalizör aktivitesinin ve seçiciliğin yüksek olması nedeniyle atık problemi azalmakta ve ürünlerin saflaşması kısmen daha kolay olmaktadır [90].

Homojen kataliz reaksiyonları endüstriyel uygulamaların % 10-15'i civarını oluşturmaktadır. Dolayısıyla endüstride kullanım alanları daha sınırlıdır. Reaksiyonlar gaz fazı veya sıvı fazda gerçekleşebilir. Bazı durumlarda, homojen katalizörler katı yüzeylerine adsorbe edilerek (tutuklanarak) heterojen katalizör olarak da uygulanabilirler. Böylelikle bu sistemleri heterojen sistemler gibi analiz etmek mümkün olur.

Tablo 1'de homojen katalitik tepkimelere örnekler verilmiştir.

Tablo 1. Homojen kataliz örnekleri

Homojen Kataliz Örnekleri			
Tepkime Fazı	Tepkime	Katalizör	Tepkimenin Adı
Gaz	ozon → oksijen	Klor atomu	Ozon tabakasının incilmesi
Sıvı	alkol + asit → ester	Sülfirik asit	Fischer esterleşmesi
Sıvı	aren + asit klorür → keton	Aluminyum klorür	Friedel-Crafts açilemesi
Sıvı	metanol+ CO → asetik asit	Rodyum(+1) tuzları	Monsanto prosesi

1.5.2. Heterojen Kataliz

Heterojen katalizde, katalizör reaktantlardan farklı bir fazda bulunur. Bu katalizörlere *heterojen katalizörler* denir. Heterojen katalizör çoğunlukla katı halde olup gaz ve sıvı reaktanlarla temas etmektedir. Heterojen kataliz sisteminde, reaktant veya substratlar katalizörün yüzeyinde adsorblanır ve tepkime yüzeyde gerçekleşir. Ancak yüzeydeki atomların hepsi katalizör görevi göremezler. Bu görevi yapan bölgelere *etkin bölgeler* denir. Kimyasal adsorbsiyonda moleküller yüzeyde kuvvetli bağlar ile tutulmaktadır. Heterojen kataliz, çoğunlukla kimyasal adsorbsiyon ile gerçekleşmektedir. Yüzeyde bu tür bağlar oluştuğu zaman kimyasal olarak adsorblanmış moleküllerin elektronlarının düzenlenmesinde değişiklikler olmakta, moleküllerin bazı bağları gerilmekte ya da zayıflamakta ve bazı durumlarda ise koparılmaktadır [90].

Heterojen katalizlemede katalizör reaktantlardan farklı bir fazda bulunduğu için hem reaksiyon sonunda kolaylıkla ayrılabilirler hem de bu katalizörlerin ticari olarak kullanılması uygundur. Ancak reaksiyon koşullarının oldukça zor olması (yüksek

sıcaklık ve basınç gibi) ve katalizörün seçiciliğinin düşük olması önemli dezavantajlardandır [90].

Yaygın olarak kullanılan heterojen katalitik tepkimelere örnek Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Heterojen kataliz örnekleri

Heterojen Kataliz Örnekleri			
Tepkime Fazı	Tepkime	Katalizör	Tepkimenin Adı
Gaz-Katı	$3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$	Demir	Haber Prosesi
Gaz-Sıvı-Katı	alken + $\text{H}_2 \rightarrow$ alkan	Pt, Pd, Ni	Katalitik hidrojeleme
Gaz-Katı	ham petrol \rightarrow akaryakıt	Zeolit	Katalitik cracking
Sıvı-Katı	Atık su + $\text{H}_2\text{O}_2(\text{O}_2) \rightarrow$ temiz su	Titanyum dioksit	Fotokataliz

Heterojen katalizörlerin çoğu metal bulundurmaktadır. Metal katalizör olarak Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cr, Mn, W, Ag ve Cu metalleri kullanılmaktadır. Metalik katalizörlerin çoğunun d orbitalleri kısmen boş olduğundan tepkimeye giren maddeleri kolaylıkla adsorblayabilmektedirler [90].

Katalizör seçiminde, diğer bir deyişle homojen veya heterojen katalizör seçiminde reaktanlar, reaksiyon şartları, verim ve ürün kalitesi ve prosesin maliyeti gibi faktörleri dikkate almak gereklidir.

Homojen ve heterojen kataliz sistemlerinin farkları özet olarak Tablo’3de gösterilmiştir.

Tablo 3. Homojen ve heterojen kataliz karşılaştırılması

Özellik	Homojen Kataliz	Heterojen Kataliz
Hazırlanması	Karmaşık	Kolay
Kararlılık	Kararsız olabilir	Çok kararlı
Aktivite	Yüksek	Değişken
Seçicilik	Yüksek	Değişken
Çözücü Sınırlaması	Yok	Var
Aktif merkez	Bütün atomlar	Sadece yüzey atomları
Reaksiyon koşulları	Yumuşak (50-200 °C)	Zor (≥ 250 °C)
Katalizörün geri kazanım	Zor ve pahalı	Kolay
Katalizör ömrü	Değişken, kolayca zehirlenir	Uzun
Katalizör karakterizasyonu	Kolay(NMR, IR)	Zor
Katalizör konsantrasyonu	Düşük	Fazla

1.6. Alternatif Reaksiyon Sistemleri

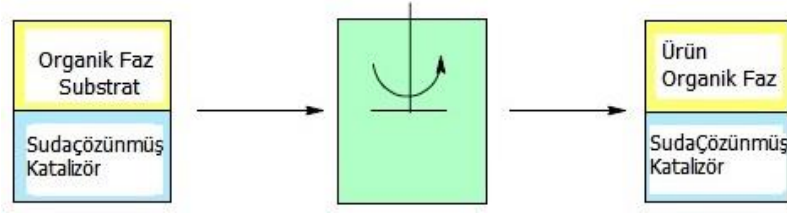
Son yıllarda çevreye ve insan sağlığına zarar vermeyen çözücülerin kullanımı ve geliştirilmesi modern kimyanın önemli çalışma alanlarından biri haline gelmiştir. Reaksiyonlarda kullanılan çözücüler genellikle toksik etkiye sahiptir ve çevre-insan sağlığı açısından kullanımı belirli kurallara tabidir. Bunun yanında hassas kimyasalların sentezinde (özellikle ilaç ve kozmetik kimyasında) bu toksik çözücülerin reaksiyon ürünlerinden tamamen ayrılması oldukça zahmetli işlemler gerektirir ve bu bazen imkansız hale gelmektedir. Diğer yandan katalizör olarak kullanılan toksik etkiye sahip ağır metallerin (Rh, Ru, Pd, Pt, Co v.b.) ürünlerdeki kirlenme önemli ve çözülmesi gereken problemlerdendir. Bu nedenle endüstride kullanılan toksik organik çözücülerin yerini alabilecek çevre dostu, zararsız çözücülerin kullanımı ve pahalı katalizörlerin geri kazanım problemlerini çözmek için alternatif reaksiyon sistemleri üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır [85]. Bu reaksiyon sistemleri; iki veya daha çok fazlı sistemler, iyonik sıvılar ve süperkritik akışkanlardır.

1.6.1. İki Fazlı Sistemler

Bu sistemlerde katalizör çözücü fazında reaktantlar ise diğer fazda çözünmektedir ve iki faz birbiri ile karışmamaktadır. Bu sistemler katalizörün geri kazanımı ve yeniden kullanımı için oldukça uygundur. Fakat reaksiyon hızı, reaktantların fazlar içinde ve arasındaki kütle transferi ile sınırlanmaktadır. İki fazlı reaksiyon sistemleri sulu iki fazlı ve florlu iki fazlı sistemler olarak iki grupta incelenebilirler [90].

1.6.1.1. Sulu İki Fazlı Sistemler

Bu sistemlerde suda çözünen katalizörün bulunduğu sulu faz ile reaktantların bulunduğu organik faz etkileşim halindedir. Reaksiyon su fazında veya su-organik ara yüzeyinde meydana gelir (Şekil 42). Reaksiyon bitiminde ürünlerin bulunduğu organik faz su fazından kolaylıkla ayrılır.



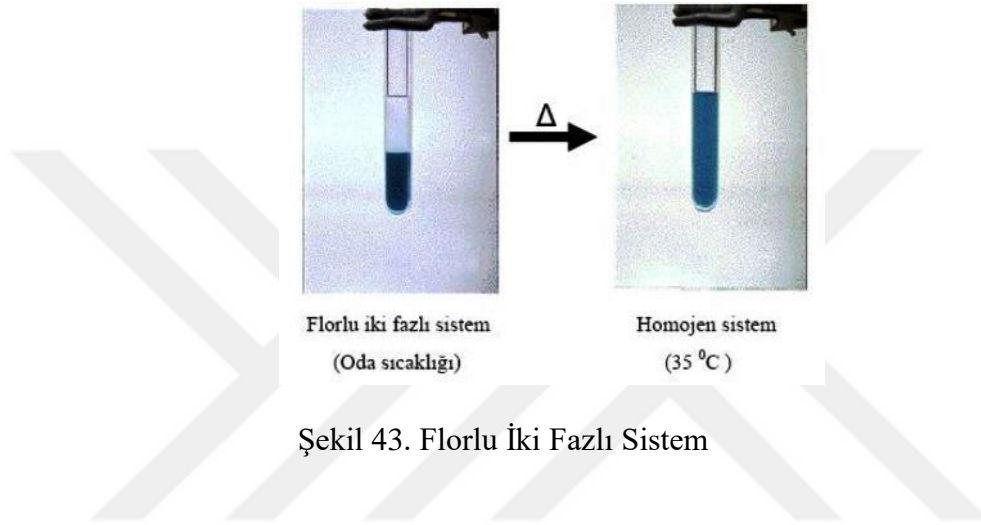
Şekil 42. Sulu iki fazlı sistem

Sulu iki fazlı sistemler suda çözünebilir bir katalizör kullanmayı gerektirir. Katalizörün sudaki çözünürlüğü, çözünmeyi sağlayacak uygun ligandların metale bağlanması ile gerçekleştirilir. Sulu ortamda organometalik katalizde fosfin türevi ligandlar önemli rol oynar. Bazı nötral fosfinler su molekülleriyle hidrojen bağı oluşturarak suda çözünebilmektedir. Bu ligandlar genellikle yapılarında N ve O atomları içerirler. 1,3,5-Triaza-7-fosfaadamantan (PTA), tris(hidroksimetil)fosfin, $P(CH_2OH)_3$ ve polieter zincirleri içeren bazı fosfinler bunlara örnek verilebilir. Fakat çoğunlukla suda çözünmeyen tersiyer fosfinler yapılarına sülfonat, sülfat, fosfanat, karboksilat, fenolat, kuaterner amonyum gibi iyonik veya polar süstitüentlerin değiştirilmesiyle sulu iki fazlı sistemde çözünür ligand olarak kullanılmaktadırlar. Sülfolanmış fosfinler apolar organik çözücülerin çoğunda çözünmezler. Endüstriyel ve akademik çalışmalarda sulu katalizde kullanılan en önemli ligandlar sülfolanmış tek dişli fosfinler (trifenilfosfin monosülfonat (TPPMS) [92], trifenilfosfin trisülfonat (TPPTS) [93], sülfolanmış iki dişli tersiyer fosfinler (2,2'-bis(diarilfosfino)-1,1'-dinaftalin (BINAPS) [94], 2,2-bis((difenilfosfino)metil)-1,1-difenil sülfonat (BISBIS) [104], 2,2'-bis(diarilfosfino)-1,1'-dinaftalin sülfonat (BINAS) [95].

1.6.1.2. Florlu İki Fazlı Sistemler

1994 Yılında Horvath ve Rabai öncülüğünde ilk kez Florlu iki fazlı sistemler geliştirilmiştir [96]. Bu sistemlerde kullanılan yüksek yoğunluğa sahip florlu karbon çözücülerinin hidrokarbon çözücülerine karışabilirliği çok düşüktür. Yapılarında perflorlu (uzun flor zinciri) alkil grupları içeren katalizörler florokarbon çözücülerinde yüksek çözünürlüğe sahiptir. Florlu iki fazlı sistemlerde katalizör florlu çözücüde, reaktantlar hidrokarbon fazında çözünmektedirler. Florlu iki fazlı sistemlerin bir avantajı, bazı kombinasyonlarda sıcaklığın artırılması ile sistem tek fazlı duruma geçilebilmekte ve soğutulunca tekrar iki fazlı hale dönebilmektedir (Şekil 43) [97].

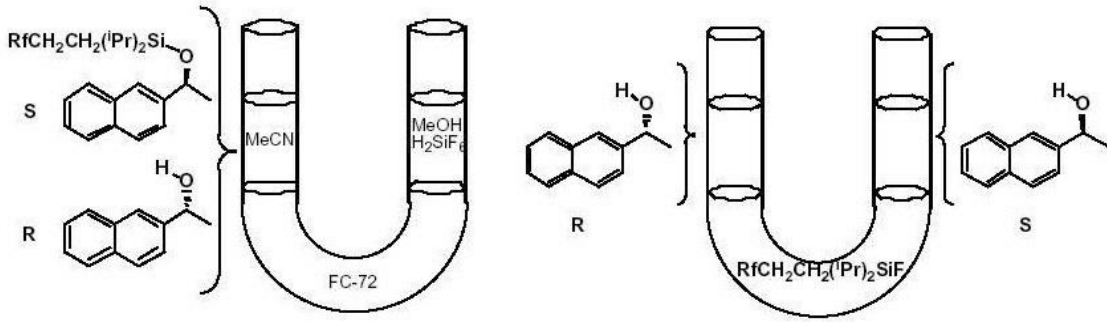
Reaksiyon iki faz arasında kütle transferi (termodinamik faz dengesi) ile kontrol edilebilmektedir. Reaksiyon sonunda fazlar birbirinden ayrılmakta ve katalizör bir fazda, ürünler diğer fazda toplanmaktadır. İki fazlı sistemlerde de toksik organik çözücüler kullanılmakta ve organik çözücünün diğer fazdaki dağılım fonksiyonu asla sıfır olmamaktadır. Bu yöntemle katalizörün geri kazanımı problemi çözülmesine rağmen, ürünlerin organik çözücünden uzaklaştırılması problemi hala devam etmektedir.



Şekil 43. Florlu İki Fazlı Sistem

1.6.2. Üç Fazlı Sistemler

Florlu bir faz ile birbirinden ayrılmış iki organik fazdan oluşan sistemlere üç fazlı sistemler denir. Florlu faz iki organik çözücü arasında bir bariyer görevi görür. İki faz arasındaki madde transferi sadece florlu fazdan geçebilen moleküller için mümkündür. Florlu üç fazlı reaksiyonlar özellikle florlu zincirlerin reaktanttan uzaklaştırılması için kullanışlıdır. Florlu iki fazlı sistemlerde olduğu gibi kullanılan florlu çözücülerin miktarı azdır. Üç fazlı sistemler, genellikle florlu zincirleri molekülün yapısından uzaklaştırmak için kullanılır. Çünkü bazı reaksiyonlar zincirlenmiş ürünleri zincirlenmemiş safsızlıklardan ayırma ile meydana gelmektedir. Bu tip reaksiyonlar bir U-tüpte gerçekleştirilir (Şekil 44). Substrat organik fazlardan birine eklenir. Ürün ise diğer organik fazda oluşur. Şekil 44'de görüldüğü gibi enantiyomer bir molekül florlu faz vasıtasıyla soldaki organik fazdan sağdaki organik faza geçmektedir. Florlu fazdan geçen molekül, yapısındaki flor zincirlerini bu fazda bırakarak diğer faza geçmektedir [98].

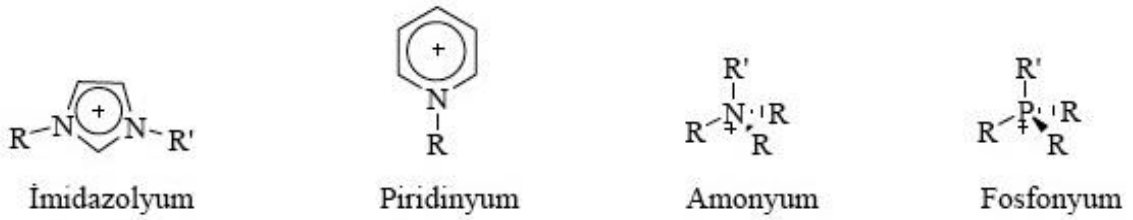


Şekil 44. Üç Fazlı Reaksiyon sistemi

1.6.3. İyonik Sıvılar

İyonik sıvılar, oda sıcaklığı veya reaksiyon sıcaklığında sıvı halde bulunan tuzlardır. İngilizce olarak molten salts (sıvı tuzlar) ifadesi 300 ile 600 °C aralığında sıvı olarak bulunabilen inorganik tuzlar için kullanılırken iyonik sıvılar -96 °C kadar düşük sıcaklıklar da bile sıvı halde örnekleri bulunabilen sıvılardır. İyonik sıvılar da sofr tuzu NaCl gibi bir anyon ve bir kation çiftinden oluşmuştur ancak anyon ve kasyonlar NaCl deki gibi atomik iyonlar değil, bunun yerine asimetrik yapıli moleküler iyonlardır. Bu nedenle, iyonlar kolayca bir araya gelip kristal paketlenmesi yapamazlar, dolayısıyla erime noktaları daha düşük sıcaklıklara kayar. Oldukça düşük buhar basıncına sahiptirler ve 200 °C'nin üzerinde termal olarak kararlıdır. Bunlar iyonik katalizörleri çözme gücüne sahiptirler. İyonik sıvıların yaygın olan anyonik parçaları $[PF_6]^-$, $[BF_4]^-$, $[NO_3]^-$, $[(CF_3SO_2)_2N]^-$, $[AlCl_4]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, $[Cl]^-$ ve $[Br]^-$ anyonlarıdır. Şekil 45'de iyonik sıvıların yaygın olan kasyonları gösterilmiştir [71].

İlk iyonik sıvı etilamonyum nitrat ($[EtNH_3][NO_3]$) (e.n= 13-14 °C) 1914'de Paul Walden tarafından rapor edilmiştir [89]. 1940'da Hurley ve Weir kloroalüminat anyonu içeren iyonik sıvıları elektrokimya çalışmalarında kullanmışlardır. 1970 yıllarında Wilkens ve çalışma arkadaşları elektrokimyasal uygulamalarda kullanılmak üzere 1,3-dialkilimidazolyum tuzlarını geliştirmişlerdir [92]. Fakat iyonik sıvıların sentetik kimyada kullanımı son bir kaç yıldır yaygın hale gelmiştir.



Şekil 45. İyonik Sıvıların Katyonik Parçaları

1.6.4. Süperkritik Akışkanlar

Günümüzde modern organik ve inorganik kimyada önemli gelişmeler kaydedilmiş ve bu gelişmeler tıbbi ve zirai ilaç endüstrileri gibi birçok sektörde etkisini olumlu şekilde göstermiştir. Bu endüstrilerde kullanılan kimyasalların büyük bir bölümünün sentezi organik çözücüler içerisinde gerçekleştirilmektedir. Kullanılan bu çözücülerin sentez ürünlerinden uzaklaştırılmasında büyük güçlüklerle karşılaşılması bir yana, daha da önemlisi bu çözücülerin neden olduğu toksinler ve bunlara bağlı artan çevresel kirlilikler insan sağlığında oldukça önemli tehditler oluşturmaya başlamıştır. Bu sebeple organik çözücülerin kullanımına karşı çevresel baskılar artmış ve birçok endüstri kuruluşunu yüksek tazminatlar ödemek zorunda bırakmıştır. Bütün bunlar araştırmacıları, alternatif sentez ve çözücü kullanımı yönünde araştırma çalışmalarını yapmaya itmiş ve *süperkritik akışkanlar* alanının ortaya çıkmasına neden olmuştur [90].

Sıvı ve gaz birbirinden ayrı iki fazdır, yoğunluk ve yayılabilirlik gibi özellikleri farklılık gösterir. Ancak sıcaklık ve basınç belli bir değerin üzerine çıktığında sıvı ve gazın özelliklerini tanımlamak güçleşir. Bu noktaya *kritik nokta* denir. Bu noktanın üzerinde oluşan akışkanlar sıvı ve gazın birleşimidir ve bu akışkana *süperkritik akışkan* denir [102].

Süperkritik akışkanlar yoğunluk bakımından sıvı gibi davranmaktadırlar. Fakat gaz benzeri geçiş özelliklerine sahiptirler. Bu ara özellikler, gerçekte süperkritik akışkanların çözücü güçlerinin sıcaklık ve basınçtaki ufak değişimlerle ayarlanabilir olduğunu göstermektedir. Bu durum süperkritik akışkanların ekstraksiyon ve reaksiyon ortamı olarak kullanımlarında önemli avantaj sağlamaktadır. Oda sıcaklığında sıvı halde buharı ile dengede bulunan bir sistem kritik basınç ve sıcaklığına getirildiğinde iki fazlı sistemden homojen tek fazlı sisteme geçmektedirler [103]. Süperkritik akışkanlar (SKA) düşük viskoziteye sahiptirler ve gazlar gibi sıkıştırılabilirler, nispeten yoğundurlar ve sıvılar gibi katı bileşikler çözebilirler. SKA, ayarlanabilir yoğunlukları, çözünürlük özellikleri ve

artan yayılabilme özellikleri ile reaksiyon ortamı olarak kullanılabilirler. Kütle transferi oldukça hızlı gerçekleşmektedir. Gaz reaktantlarla oldukça iyi karışabilmekte ve ürünlerden kolaylıkla uzaklaştırılabilmektedirler [104].

Tablo 4. Süper Kritik Karbondioksitin Avantajları

Çevresel	Sağlık-Güvenlik	Oluşum	Kimyasal
Toksik değildir	Kanserojenik değildir	Ayarlanabilir Fiziksel Parametreler	Faz Eliminasyonlarını önler
Ozon tabakasına zarar vermez	Alev almaz	Düşük Viskozite	Seçiciliği artırır
	Zehirlemez	Düşük T_k ve P_k değerleri	Reaksiyon hızını artırır
		Düşük Fiyat	Verimliliği artırır

1.7. Metalli Ftalosiyanın Katalizör Olarak Tercih Edilmesi

MPC'lerin türevlerinin katalizör olarak kullanılmasını sağlayan çeşitli özellikler vardır. Bunlar;

- Konjuge düzlemsel yapıya ve iki aksiyel kordinasyon bölgesine sahip olmaları
- Aromatik halkası hem elektron çekici hem de elektron salıcı olarak davranmaları
- Tetraazaporfirin halkası aromatik π -elektronlarının varlığından dolayı çeşitli metal iyonlarını bağlayabilmeleri
- Termal olarak oldukça kararlı olmalarıdır.

Metal iyon kompleksleri için çok sayıda ligand sentezlenmiş olup bunların çeşitli geçiş metalleri ile kompleksleri hazırlanmıştır [105,106]. Bu metal komplekslerinden oksidasyon katalizörü olarak sıklıkla kullanılanlar metalli ftalosiyaninler, metalli porfirinler ve metal schiff bazlarıdır. Katalitik aktivite genelde merkez metal iyonuna bağlıdır [10]. Oksidasyon ajanı olarak başta oksijen olmak üzere hidrojen peroksit, çeşitli alkil peroksitler, ozon, permanganat gibi maddeler sıklıkla kullanılmaktadır [107].

MPC kompleksleri, hem homojen hem de heterojen katalizör olarak NO (azot monoksit) molekülünün indirgenmesi ve yükseltgenmesi için potansiyeli düşürerek reaksiyonu hızlandırır. MPC kompleksleri ve metalli porfirin (MPC) kompleksleri benzer yapıya sahiptir ve katalizör olarak kullanılmaktadırlar. MPC'ler bozunmalara karşı daha dayanıklı oldukları için katalizör olarak metalli porfirinlerden daha çok tercih edilir. MPC'lerin katalitik işlemi kimyasal, fiziksel özellikleri ve kimyasal yapıları gibi belirli

parametreler açısından tanımlanabilmektedir. Pc'ler için reaktif merkezi değiştirilebilir. MPc komplekslerinin elektrokatalitik aktivitesi içinde yükseltgenme veya indirgenme bölgesi önemli bir faktördür. MPc'lerde metal tabanlı yükseltgenme, halka tabanlılara göre daha iyi elektrokatalitik aktivite gösterirler [108].

1.8. Oksidasyon

Oksidasyon prosesi kimyasal organik sentezlerde ve endüstride büyük önem taşımaktadır. 19. yüzyılın ortalarından bu yana yapılan araştırmalarda metallerin ve organik bileşiklerin oksidasyonu üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar arasında özellikle alkollerin ve olefinlerin oksidasyonu endüstriyel öneme sahiptir [109].

Oksidasyon en genel ifade ile bir atom veya molekülün bir veya daha fazla elektron kaybetmesi olarak tanımlanmaktadır. Başka bir ifadeyle, bir organik molekülün oksijen miktarının artması (yükseltgenme) olarak tanımlanmaktadır. Oksidasyon tepkimelerinde kendisi yükseltgenen madde indirgen, indirgenen madde ise yükseltgen olarak adlandırılmaktadır.

1.8.1. Benzil Alkol Oksidasyonu

Organik maddelerin oksidasyonunun hem sentetik önemi hemde çevre kirletici olduklarından çevre açısından önemi vardır. Oksidasyon prosesinde metal ftalosiyanınların kolay elde edilebilir ve ucuz olmaları önemli bir avantajdır.

Alkollerin seçimli oksidasyonu aldehit ve keton ürünleri ile sonuçlanmaktadır. Benzil alkolün oksidasyon ürünü benzaldehittir. Benzaldehit yaygın kullanımdan dolayı değerli bir kimyasal olarak kabul edilir. Boya endüstrisinde temel başlangıç maddesi olarak, çeşitli organik sentezlerde çözücü olarak, kozmetik, parfümeri, besin, farmösitik endüstride kullanılmaktadır. Ayrıca benzaldehit kanserle savaşıma yeteneğine sahiptir. Acı bademin yapay yağıdır. Benzaldehit yaygın kullanımı olmasına rağmen yüksek konsantrasyonlarda kullanımı narkotik etkiye sahiptir ve deriyle teması durumunda dermatite neden olur.

2007 Yılında yapılan çalışmada Ji, H.B ve çalışma grubu alkolün karbonil bileşiklerine seçici oksidasyonu üzerinde çalışmışlardır. Rutenyum(III) mezo-

tetrafenilporfirin klorid (Ru(TPP)Cl) in ılımlı koşullarda seçici ve yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir [110].

2010 Yılında Ren, Q.G., Chen, S.Y. ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada kontrol edilebilir alkol oksidasyonu için uyumlu bir mekanizma amaçlanmış ve bunun için katalizör olarak suda çözünebilir mangan porfirin kullanarak alkol ve aldehit oksidasyon çalışması yapılmıştır. Mangan porfirinin ılımlı koşullarda yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir [111].

Rezaeifard, A., Jafarpour, M. ve Naeimi, A. tarafından 2011 yılında yapılan çalışmada, katalizör olarak Fe(III), Mn(III) tetrafenilporfirin bileşiklerini, oksidant olarak tetrabutil amonyum perokso monosülfat kullanılarak bazı alkollerin aldehit ve ketonlara dönüşümünü incelenmiştir [112].

2011 Yılında Rahimi, R., Gholamrezapor, E., Reza Naimi-jamal, M.'ın yapmış olduğu çalışmada bakır(II) mezo-tetra fenil porfirinin benzil alkol üzerine katalitik aktivitesi incelenmiş ve kompleksin oksidasyon üzerine yüksek aktivite ve seçicilik gösterdiği belirlenmiştir [113].

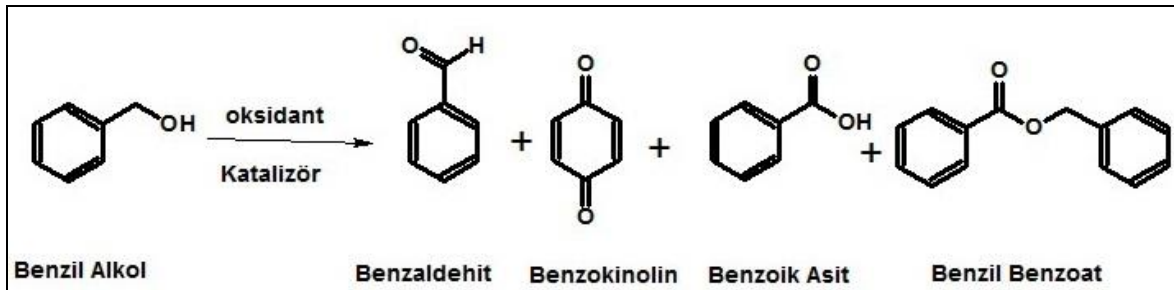
2014 Yılında Çakır, V. ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise farklı grupların süstitüe olduğu Fe(II) ve Co(II) ftalosiyanın komplekslerinin benzil alkolün oksidasyon reaksiyonları üzerine katalitik etkinlikleri incelenmiştir ve Co(II) ftalosiyanın bileşiminin, Fe(II) ftalosiyanın bileşiminden katalitik olarak daha aktif olduğu belirlenmiştir [114]. Benzil alkol homojen oksidasyonu üzerine katalitik aktivite çalışmaları Tablo 5' de özetlenmiştir.

Tablo 5. Literatürdeki homojen kataliz ile gerçekleştirilen benzil alkolün oksidasyon reaksiyonlarındaki katalitik aktivite çalışmaları

Katalizör	Reaksiyon Süresi (h)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Oksidant	Dönüşüm (%)	Ref
Ru(TPP)Cl ^a Co(TPP)Cl ^a Mn(TPP)Cl ^a Fe(TPP)Cl ^a	30 dak.	60	O ₂	43 42 45 32	[110]
MnTEPyP ^b	4	60	TBHP NaIO ₃ NaIO ₄	47 16 84	[111]
CuPc ^c	30 dak	70	TBAOX	25	[112]
CuTPP ^d	nr ^f	60	O ₂	40 (toluende) 35 (benzende) Belirti(asetonirilde)	[113]
CoPc ^e FePc ^e	3	70	TBHP	94 89	[114]

^a(TPP)Cl=mezo-tetrafenilporfirinklorid
^bTEPyP= suda çözünebilir metalliporfirinler
^cPc=Un-substitue ftalosiyenin
^dTPP=Bakır meso-tetrafenilporfirin
^ePc=(2-{2-[3-(dimetilamino)fenoksi]etoksi}etoksi) substitue ftalosiyenin
^fnr=reaksiyon süresi belirtilmemiş

Benzil alkolün oksidasyon tepkimesi sonucu 4 ürün oluşmaktadır (Şekil 46).



Şekil 46. Benzil alkolün oksidasyonu sonucu oluşan ürünler

Literatürdeki kobalt ftalosiyeninlerin katalitik etkinliklerinin incelenmesi ile ilgili çalışmalara ait birkaç örnek aşağıda özetlenmiştir.

Sehlotho ve Nyokong'un 2004 yılında yaptığı çalışma, özellikle homojen fazlı sistemler kullanılarak siklohegzenin oksidasyonu üzerine yapılan kataliz çalışmalarında Co(II) ftalosiyenin kompleksinin tert-butilhidroperoksitin (TBHP) oksidant olarak bulunduğu oksidasyon denemelerinde oldukça aktif olduğu gözlenmiştir [115].

Oksidasyon prosesinde metalli ftalosiyeninlerin kolay elde edilebilir ve ucuz olmaları önemli bir avantajdır. 2010 yılında, A.B. Sorokin ve E.V. Kudrik tarafından yapılan

çalışmada ftalosiyanın olefinlerin oksidasyonu üzerine olan katalitik etkinlikleri gözler önüne serilmektedir. Bu çalışmada Fe, Co, Mn, Ni, Cu, Ru gibi metaller kullanılarak sentezlenen metalli ftalosiyanın siklookten, siklohegzen, stiren gibi birçok farklı olefini oksidasyon sürecinde yüksek dönüşümlerle katalizlediği gözlenmiştir [116].

2013 Yılında E. T. Saka ve arkadaşlarının periferel tetra-sübstitüe Co(II) ftalosiyanın kompleksinin, tersiyer bütildidroperoksit (TBHP), m-kloroperoksibenzoik asit (m-CPBA), hidrojen peroksit (H_2O_2) gibi farklı oksidantlar kullanarak siklohegzenin oksidasyonu üzerine aktivitesini araştırmışlardır [117].

1.9. Flor Grubu İçeren Ftalosiyanın Katalizör Olarak Kullanımı ve Literatürdeki Yerleri

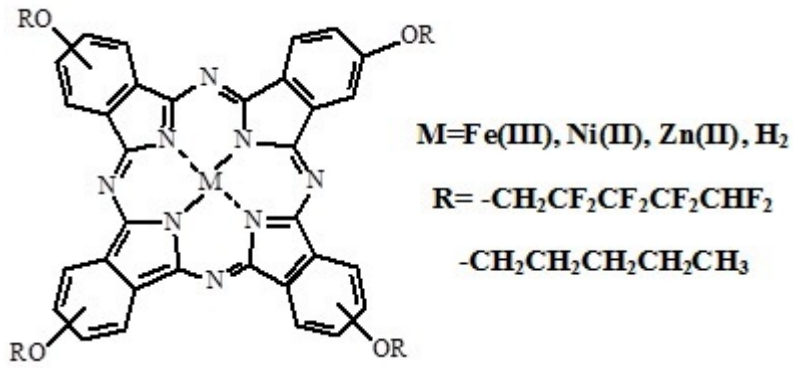
Periyodik cetvelde en elektronegatif element olan flor, Scheele tarafından 1771'de keşfedilmiştir. İnsan vücudunda diş ve kemik yapısında bulunduğu ve yapıdaki dayanıklılığı arttırıcı bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Ancak flor grubu içeren organik bileşikler hakkında araştırmalar 19.yy'ın sonlarından itibaren görülmektedir. 1927 Yılında Balz ve Schiemann tarafından aromatik bir halka içindeki florun tanınması için ilk pratik yöntem geliştirilmiştir [118]. Florokarbonlar, hidrokarbonlara göre yüksek termal, kimyasal kararlılık ve düşük moleküller arası çekim kuvvetlerine sahip olduklarından dikkat çekmektedir [119].

Flor süstitüsü ile birlikte ftalosiyanın ve porfirinlerin elektronik yapısı, reaktivitesi, fiziksel ve kimyasal özellikleri değişiklikler göstererek uygulama alanları üzerinde de önemli sonuçlar doğurmaktadır. Bu şekilde uygulama alanlarının geliştirilmesi ve genişletilmesi sağlanabilir [120].

Flor içeren ilaçlar ve pestisitler dikkate değer fiziksel özelliklere sahiptirler. Flor içermeyen benzer moleküllerden çok daha aktif oldukları söylenebilir. Daha iyi sistematik etkiye ve dayanıklılığa sahip olduklarından ve daha düşük dozajda kullanıldıklarından dolayı en çok tercih edilen farmasotikler arasında yer alırlar [120]. Halojenlerle süstitüe edilen porfirin ve ftalosiyanın kompleksleri, oksidasyon katalizörü olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Halojen süstitüsyonunun ftalosiyanın elektronik yapısı, reaktivitesi ve uygulamaları üzerine etkisi vardır. Floroalkil süstitüe bileşikler polar ve aprotik çözücülerdeki yüksek çözünürlükleri ile bilinirler. Flor atomunun diğer elementlere göre elektronegativitesinin yüksek olması artan çözünürlüğün nedeni olarak gösterilebilir.

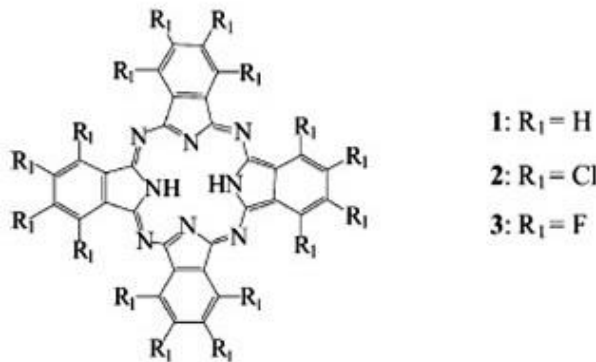
Ayrıca sübstitüe gruplardaki flor atomlarının elektron çekici etkisi katalitik etkinlikleri de etkilemektedir.

Sugimori ve arkadaşlarının 1998 yılında yaptığı çalışmada sübstitüent gruplardaki flor atomlarının elektron çekici etkisinin yapının elektrokimyasal özellikleri üzerindeki önemi değerlendirilmiştir. Ayrıca bu çalışmada yer alan floroalkilsübstitüe bileşiklerin polar solventlerdeki çözünürlüğünün yüksek oluşu, flor atomunun diğer elementlere göre elektronegatifliğinin yüksek oluşu ve hidroksi grubundaki oksijen atomu ile beraber izoelektronik yapıya sahip oluşu ile açıklanmıştır [121].



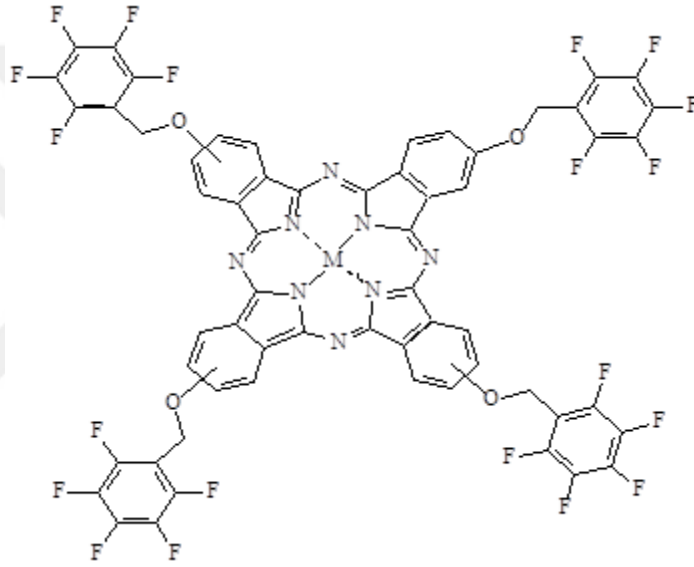
Şekil 47. Floroalkil sübstitüe ftalosiyanın

2006 Yılında Hui-Hua ve çalışma arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise klor ile flor atomlarını içeren Pc'lerin farklı metaller ile birlikte pek çok kompleksinin sentezlenerek kataliz reaksiyonlarında gösterdikleri verim karşılaştırılmıştır (Şekil 48) [122].



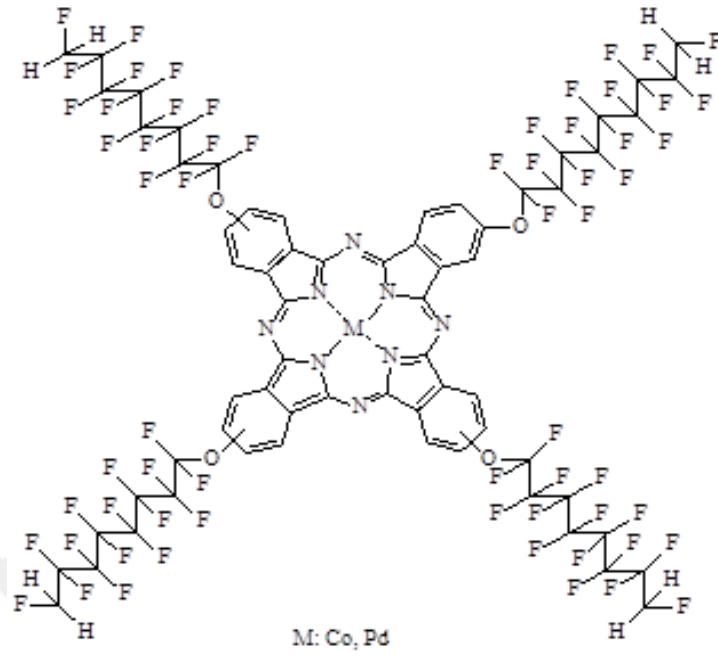
Şekil 48. Halojenli Ftalosiyanın Türevleri

2007 Yılında M. Selçukoğlu ve E. Hamuryudan tarafından yapılan çalışmada, pentaflorobenziloksi gruplar içeren metallsiz, nikel, kobalt ve çinko ftalosiyanimler ftalonitril türevinden siklotetramerizasyon sonucu sentezlenip karakterize edilmiştir. Periferal konumlarda tetra- pentaflorobenziloksi substitue metalli ftalosiyanimlerin spektral ve elektrokimyasal özellikleri üzerine çalışmalar yapılmış ve komplekslerin redoks prosesleri incelenmiştir. Elektron çekici tetra-pentaflorobenziloksi substitüentleri, fenoksi türevlerine sahip ftalosiyanimlere göre indirgenme prosesinin pozitif kaymasına sebep olduğu görülmüştür [123] (Şekil 49).



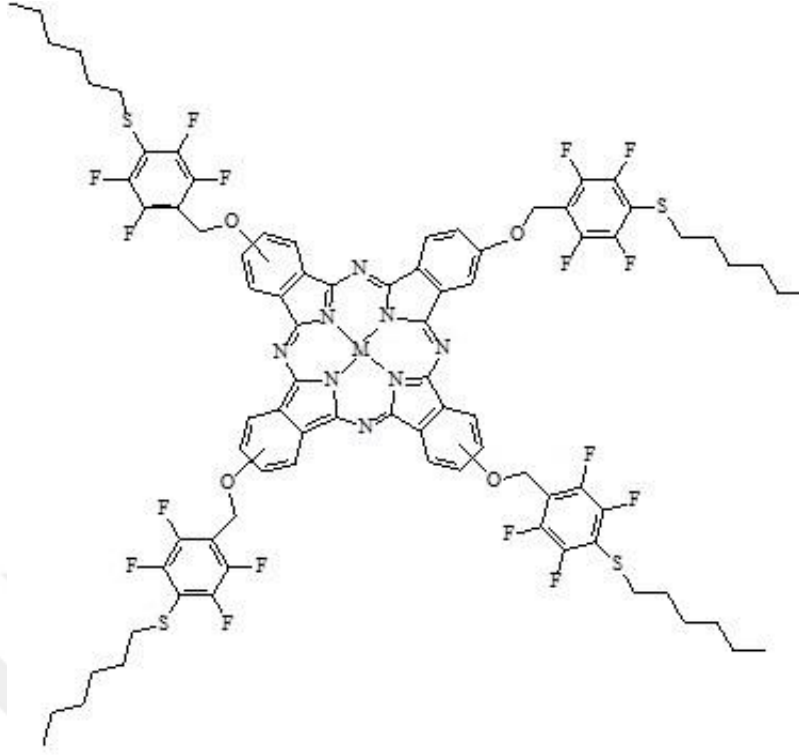
Şekil 49. Pentaflorobenziloksi gruplar içeren ftalosiyanim kompleksleri

M. Özer ve çalışma arkadaşlarının 2008 yılında yaptığı çalışmada önce perfloroalkil grubu içeren paladyum ve kobalt ftalosiyanim komplekslerinin florlu iki fazlı sistem kullanılarak benzil alkol oksidasyonu üzerine katalitik etkinlikleri incelendi [124] (Şekil 50).



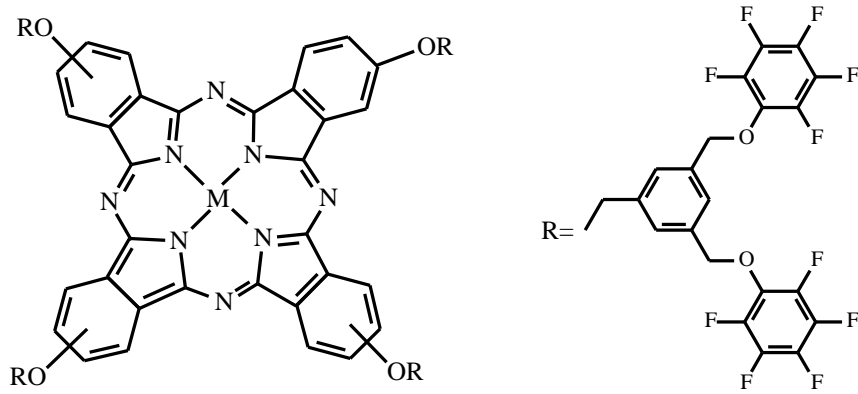
Şekil 50. Perfloroalkil süstitüe kobalt(II) ve paladyum(II) ftalosiyenin kompleksleri

2008 Yılında M. Özçeşmeci ve E. Hamuryudan tarafından organik çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahip olan, 4-(2',3',5',6'-tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi) gruplar içeren nikel, çinko ve kobalt ftalosiyaninler sentezlenerek karakterize edilmiştir [125] (Şekil 51).



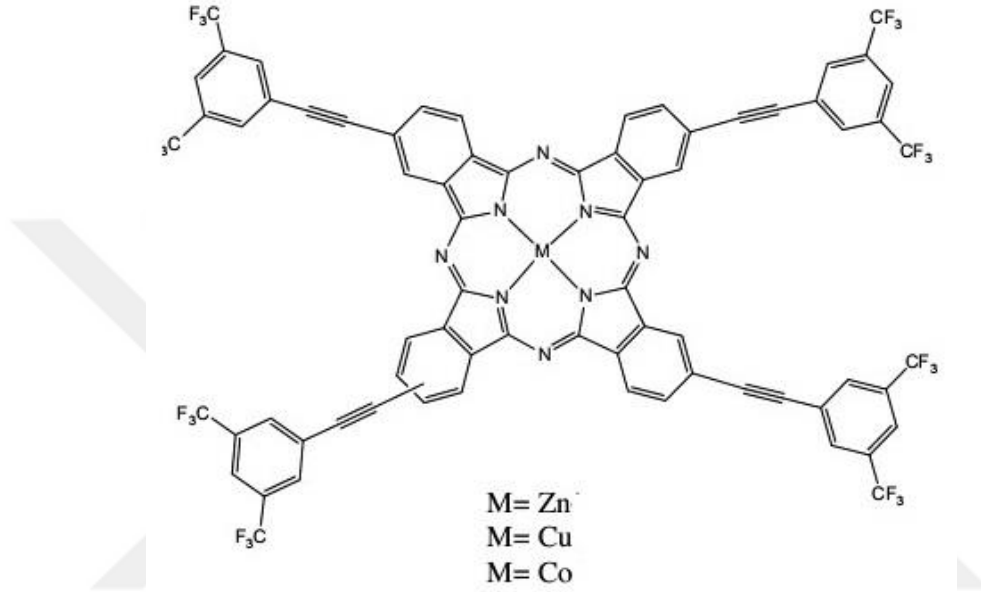
Şekil 51. Tetrafloro-4'-hekziltiyo-benziloksi gruplar içeren ftalosiyenin kompleksleri

2010 Yılında E. Hamuryudan ve ekibi tarafından dendrimerik tarzda, 3,5-bis(2',3',4',5',6' pentaflorobenziloksi)benziloksi gruplar içeren nikel, çinko ve kobalt ftalosiyeninler sentezlenmiş ve bu komplekslerin spektroskopik, floresans, enerji transfer özellikleri ile farklı çözücülerdeki ve kloroformdaki farklı konsantrasyonlardaki agregasyon davranışları incelenmiştir [126] (Şekil 52).



Şekil 52. Dendrimerik tip flor fonksiyonel gruplar içeren ftalosiyenin kompleksleri

2013 Yılında Bayır ve grubu triflorometilfeniletinil grupları içeren yeni ftalosiyanınların sentezi ve karakterizasyonunu yapmış ve fotofiziksel özelliklerini incelemiştir. Periferal pozisyondaki flor atomları, bir çok organik çözücüdeki çözünürlüğü artırmıştır. Sentezlenen yeni moleküllerin özellikleri çeşitli spektral verilerle karakterize edilmiştir [60] (Şekil 53).



Şekil 53. Triflorometilfeniletinil grupları içeren ftalosiyanınlar

1.10. Çalışmanın Amacı

Tesadüf eseri keşfedilen heteroatomik sistemler olan ftalosiyanınlar sahip oldukları yüksek simetri, düzlemsellik, tam aromatiklik (aromatik özelliği) ve elektron delokalizasyonu nedeniyle pek çok bilim kolunun ilgi odağı olmuştur. Pc'ler iki boyutlu konjuge π -elektron sistemine sahiptir ve Pc makro halkasının içine 70'den fazla farklı metal atomu bağlanarak amaca uygun Pc'ler tasarlanabilmektedir. Ayrıca ftalosiyanınlardaki periferal veya periferal olmayan (non-periferal) konumlarda süstitüsyon yapılarak çözünürlük özellikleri de büyük ölçüde değiştirilebilmektedir [18].

Ftalosiyanınların çözünürlükleri, kimyasal ve fiziksel özelliklerini incelemek için oldukça önemlidir. Bu maddelerin çözünürlükleri, ftalosiyanın halkasının periferal ve aksenal pozisyonlara çözünürlüğü artırıcı farklı süstitüentlerin takılmasıyla önemli ölçüde geliştirilebilir. Aynı zamanda, ftalosiyanın halkasına elektron donör ve elektron

akseptör grupların takılması, molekülün elektriksel özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Flor-süstitüe ftalosiyanın molekülleri yapılarında bulunan flor atomlarının ilginç elektron transfer karakterleri sayesinde hem polar çözücülerdeki çözünürlükleri arttırılırken hem de elektriksel özelliklerinde önemli farklılıklar meydana getirirler. Süstitüe olmayan ftalosiyanınlar genellikle p-tipi yarı iletken eğiliminde olmalarına rağmen flor-süstitüe Pc molekülleri diğer moleküllerden elektron aldığı için elektron fazlalığına sahip olduklarından n-tipi yarı iletken eğilimindedirler. Ayrıca periferel yapıya elektron çekici flor atomları içeren substitüentlerin bağlı olması durumunda, ftalosiyanınlar polar aprotik çözücülerde bile çözünebilmekte ve kimyasal sensör amaçlı kullanımda iyi bir elektron-akseptör haline gelmektedirler [67].

Ftalosiyanınlar düzlemsel π -elektron sistemlerinden dolayı enzimlere, B₁₂ vitaminine ve sitokrom P450'ye benzemektedirler. Bu sebeple hem katalitik hem de fotokatalitik özelliklere sahiptirler. İlave aksiyal ligandları bağlama yeteneğine sahip geçiş metal ve metal kompleksleri, oksijen yakalayıcılar olarak, alkenlerin ketonlara oksidasyonlarında, aldehytlerin asitlere ya da peroksi asitlere oksidasyonunda, fenollerin ve tiollerin otooksidasyonunda, hidroperoksitlerin ayrışma katalizörleri olarak ve halojenlendirme için katalizör olarak kullanılırlar [127].

Bu güne kadar birçok farklı metal atomu içeren metalli ftalosiyanınlar sentezlenmiştir. Ancak literatür bilgileri incelendiğinde bu komplekslerin çok azının katalitik etkinliklerinin incelendiği görülmektedir. Bir başka deyişle flor fonksiyonel grup içeren metalli ftalosiyanınların sentezi, katalitik aktiviteleri de göz önünde bulundurulduğunda son derece ilgi çekici hale gelmiştir. Tez kapsamında farklı sayılarda flor-fonksiyonel gruplar içeren kobalt ftalosiyanınların sentezi, karakterizasyonu ve benzil alkol oksidasyon tepkimesi üzerine katalitik etkinliklerinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu doğrultuda çalışmanın ilk bölümünde tetra-süstitüe flor grubu içeren ftalosiyanın sentezi amaçlanmış ve merkez metal iyonu olarak komplekse katalizör özellik kazandırması amacıyla metal olarak Co(II) seçilmiştir. Bu sayede bazı oksidasyon tepkimelerini etkin bir şekilde katalizleyen metalli ftalosiyanın komplekslerinin sentezi hedeflenmiştir.

Tez çalışmasında, yapılan sentez planına göre önce ftalosiyanın halkasına süstitüe olacak dört farklı ligandın sentezi daha sonra ise bu ligandları periferel pozisyonlarında bulunduran dört farklı kobalt ftalosiyanın kompleksinin sentezi, karakterizasyonu ve katalitik etkinliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Cihazlar ve Maddeler

2.1.1. Cihazlar

İnfrared Spektrometresi	: Perkin-Elmer 1600 FT-IR Spektrofotometresi (KTÜ Kimya Bölümü – Trabzon)
UV-Vis Spektrofotometresi	: Perkin Elmer - Lambda 25 (KTÜ Kimya Bölümü – Trabzon)
Kütle Spektrometresi	: Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS Spekr. (GTÜ – Gebze)
Gaz Kromatografi Cihazı	: Agilent Technologies 7820 Kolon özellikleri: DB Wax 30m x 0.32mm IDx0.50µm (KTÜ Kimya Bölümü-Trabzon)

2.1.2. Kimyasal Madde ve Malzemeler

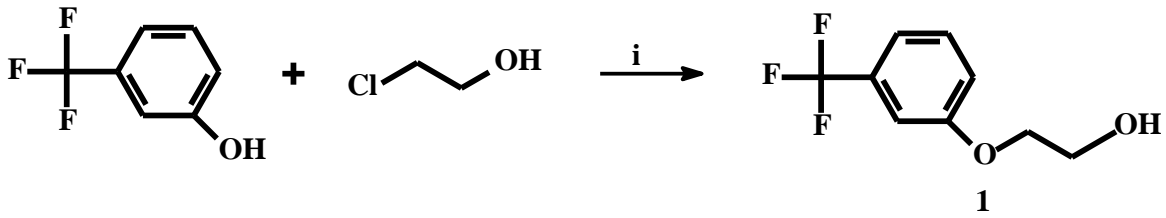
Etanol, metanol, dietileter, diklorometan, kloroform, tetrahidrofuran (THF), dötero kloroform, saf su, kuru n-pentanol, kuru DMF, 3-(triflorometil)fenol, 2,3,5,6-tetraflorofenol, 2-kloroetanol, 2-kloroetoksietanol, 4-nitroftalonitril, NaOH, susuz MgSO₄, kuru K₂CO₃, susuz CoCl₂, 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU), bazik alümina, nötür silika, benzilalkol, tert-bütilhidroperoksit (TBHP), hidrojen peroksit, m-kloroperoksibenzoik asit.

2.2. Deneysel Kısım

2.2.1. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

2.2.1.1. 2-[3-(Triflorometil)fenoksi]etanol (1) Sentezi

İki boyunlu 500 mL'lik bir balonda (4,00 g, 3.05 mL, 24.7 mmol) 3-(triflorometil)fenol bileşiği 30 mL etanol içerisinde 50 °C' de yarım saat karıştırılarak çözüldü. Çözeltiye (1.23 g, 30.87 mmol) NaOH ilave edildi ve aynı sıcaklıkta 1,5 saat karıştırıldı. Süre sonunda karışıma 2.1 mL, (30.87 mmol) 2-kloroetanol' ün 4 mL alkoldeki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla yarım saatte damla damla ilave edildi. Daha sonra karışım azot atmosferi altında 20 saat 90 °C de kaynatıldı. Süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan karışım siyah banttı süzülerek çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Ele geçen kısım 70 mL kloroformda çözüldü ve üzerine 4.7 mL % 10 luk NaOH çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Daha sonra karışıma 35 ml saf su ilave edilerek ekstraksiyon yapıldı. Organik faz 3 kez 20 mL saf su ile yıkandıktan sonra, kuru MgSO₄ üzerinden kurutularak kloroform düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Ele geçen yağimsı madde nötür silika kullanılarak kolon kromatografisi ile [(kloroform:metanol) (1:1)] saflaştırıldı. Hafif yeşilimsi sıvı saf ürün (1) elde edildi. Verim: 2.96 g [40]. Bu reaksiyona ait sentez şeması Şekil 54'de gösterilmiştir.

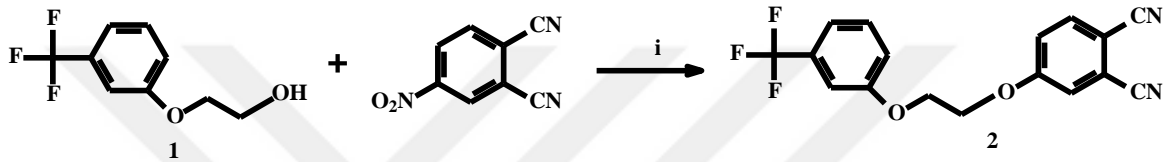


Şekil 54. 2-[3-(triflorometil)fenoksi]etanol (1) bileşiğinin sentez reaksiyonu. (i) Etanol, NaOH, 90 °C, N₂.

2.2.1.2. 4-{2-[3(Triflorometil)fenoksi]etoksi}ftalonitril (2) Sentezi

Üç boyunlu 200 mL' lik bir balona azot atmosferinde (2 g, 9.89 mmol) 2-[3-(triflorometil)fenoksi]etanol (1), (1.14 g, 6.59 mmol) 4-nitro ftalonitril ve 30 mL susuz

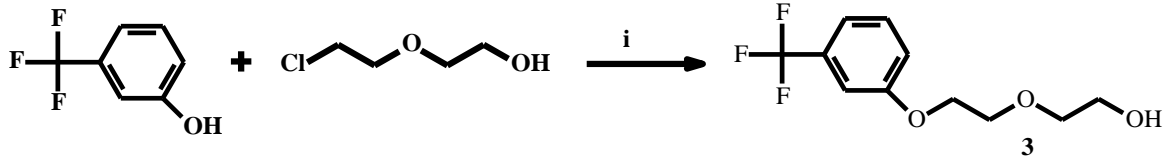
DMF konularak 60 °C'de 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra ortama (4.09 g, 29.67 mmol) susuz K₂CO₃ 2 saatte 8 eşit kısım halinde ilave edildi. Reaksiyon ortamı azot gazı atmosferinde 60 °C'de 4 gün karıştırıldı. Süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve su-buz karışımı üzerine döküldü. Buz tamamen eriyene kadar oda sıcaklığında yaklaşık 2 saat karıştırıldı, krozeden süzülerek desikatörde kurutuldu ve ham ürün elde edildi. Ham ürün etilalkolden kristallendirilerek saflaştırıldı. Sarımsı pamuksu saf ürün (2) elde edildi. Verim: 1.33 g (%56) [128]. Bu reaksiyona ait sentez şeması Şekil 55'de gösterilmiştir.



Şekil 55. 4-{2-[3(triflorometil)fenoksi]etoksi}ftalonitril (2) bileşiğinin sentez reaksiyonu.
(i) Kuru DMF, susuz K₂CO₃, 60 °C, N₂.

2.2.1.3. 2-{2-[3-(Triflorometil)fenoksi]etoksi}etanol (3) Sentezi

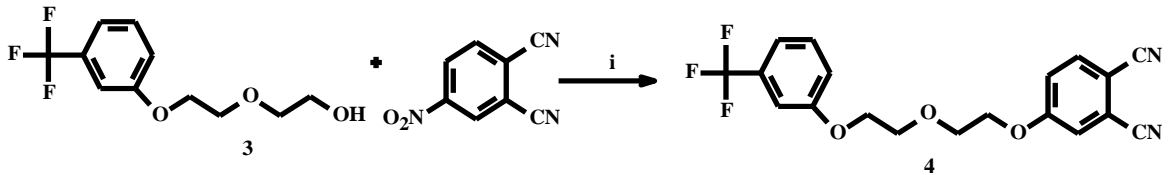
İki boyunlu 500 mL'lik bir balonda (6.00 g, 6.6 mL, 37 mmol) 3-(triflorometil)fenol bileşiği 50 mL etanol içerisinde 50 °C'de yarım saat karıştırılarak çözüldü. Çözeltiye (1.9 g, 46.24 mmol) NaOH ilave edildi ve aynı sıcaklıkta 1,5 saat daha karıştırıldı. Süre sonunda karışıma 4.9 mL, (46.24 mmol) 2-(2-kloroetoksi)etanol'ün 6 mL alkoldeki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla yarım saatte damla damla ilave edildi. Daha sonra karışım azot atmosferi altında 20 saat 90 °C'de kaynatıldı. Süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan karışım siyah banttı süzülerek süzüntü düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Ele geçen kısım 100 mL kloroformda çözüldü ve üzerine 7 mL % 10' luk NaOH çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Daha sonra karışıma 50 mL saf su ilave edilerek ekstraksiyon yapıldı. Organik faz 3 kez 40 mL saf su ile yıkandıktan sonra, kuru MgSO₄ üzerinden kurutuldu ve kloroform düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Ele geçen yağimsı madde nötr silika kullanılarak kolon kromatografisi ile [(kloroform:metanol) (100:3)] saflaştırıldı. Renksiz sıvı saf ürün (3) elde edildi. Verim: 3.14 g (%34) [129]. Bu reaksiyona ait sentez şeması Şekil 56'de gösterilmiştir.



Şekil 56. 2-{2-[3-(triflorometil)fenoksi]etoksi}etanol (**3**) bileşiğinin sentez reaksiyonu. (i) Etanol, NaOH, 90 °C, N₂.

2.2.1.4. 4-(2-{2-[3-Triflorometil]fenoksi}etoksi)ftalonitril (**4**) Sentezi

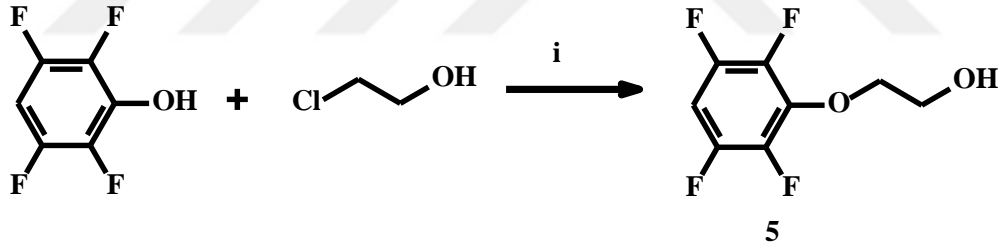
Üç boyunlu 200 mL' lik bir balona azot atmosferinde (2.5 g, 10 mmol) 2-{2-[3-(triflorometil)fenoksi]etoksi}etanol (**3**), (1.15 g, 6.65 mmol) 4-nitro ftalonitril ve 30 mL susuz DMF konularak 60 °C'de 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra ortama (4.14 g, 30 mmol) susuz K₂CO₃ 2 saatte 8 eşit kısım halinde ilave edildi. Reaksiyon ortamı azot gazı atmosferinde 60 °C'de 4 gün karıştırıldı. Süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve su-buz karışımı üzerine döküldü. Buz tamamen eriyene kadar oda sıcaklığında yaklaşık 2 saat karıştırıldı ve ham ürün elde edildi. Ürünü su fazından ayırmak için sulu çözelti 100 mL kloroform ile ekstrakte edildi. Kloroform fazı bir ayırma hunisi vasıtasıyla ayrıldı ve kuru MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün sabit faz olarak silikajel hareketli faz olarak kloroform:metanol (10:1) kullanılan kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. Turuncu renkli yağimsı saf ürün (**4**) elde edildi. Verim: 1.61 g (%62) [128]. Bu reaksiyona ait sentez şeması Şekil 57'de gösterilmiştir.



Şekil 57. 4-(2-{2-[3-(Dietilamino)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril (**4**) bileşiğinin sentez reaksiyonu. (i) kuru DMF, susuz K₂CO₃, 60 °C, N₂.

2.2.1.5. 2-(2,3,5,6-Tetraflorofenoksi)etanol (5) Sentezi

İki boyunlu 500 mL' lik bir balonda (6.00 g, 6.6 ml, 36 mmol) 2,3,5,6-tetraflorofenol bileşiği 45 mL etanol içerisinde 50 °C'de 10 dakika karıştırılarak çözüldü. Çözeltiye (1.8 g, 44 mmol) NaOH ilave edildi ve aynı sıcaklıkta 1,5 saat daha karıştırıldı. Süre sonunda karışıma 3.1 mL (3.62g, 44 mmol) 2-kloroetanol' ün 6 mL alkoldeki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla yarım saatte damla damla ilave edildi. Daha sonra karışım azot atmosferi altında 20 saat 90 °C'de kaynatıldı. Süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan karışım siyah banttı süzülerek süzüntü düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Ele geçen kısım 100 mL kloroformda çözüldü ve üzerine 2 mL % 10'luk NaOH çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Daha sonra karışıma 50 mL saf su ilave edilerek ekstraksiyon yapıldı. Organik faz 3 kez 30 ml saf su ile yıkandıktan sonra, kuru MgSO₄ üzerinden kurutularak kloroform düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Ele geçen yağimsı madde nötr silika kullanılarak kolon kromatografisi ile kloroform çözücüsünde saflaştırıldı. Sarımsı saf sıvı ürün (5) elde edildi. Verim: 2.4 g (%32) [129]. Bu reaksiyona ait sentez şeması Şekil 58'de gösterilmiştir.

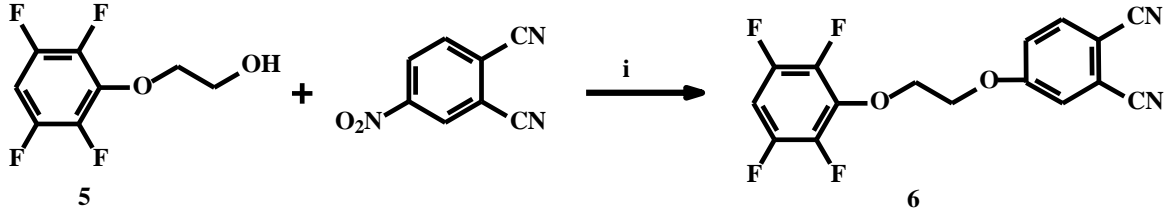


Şekil 58. 2-(2,3,5,6-tetraflorofenoksi)etanol (5) bileşiğinin sentez reaksiyonu. (i) Etanol, NaOH, 90 °C, N₂.

2.2.1.6. 4-[2-(2,3,5,6-Tetraflorofenoksi)etoksi]ftalonitril (6) Sentezi

Üç boyunlu 200 mL' lik bir balona azot atmosferinde (2 g, 9.5 mmol) 2-(2,3,5,6-tetraflorofenoksi)etanol (5), (1.01 g, 6.35 mmol) 4- nitroftalonitril ve 25 mL susuz DMF konularak 60 °C'de 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra ortama (3.94 g, 28.59 mmol) susuz K₂CO₃ 2 saatte 8 eşit kısım halinde ilave edildi. Reaksiyon ortamı azot gazı atmosferinde 60 °C'de 4 gün karıştırıldı. Süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve su-buz karışımı üzerine döküldü. Buz tamamen eriyene kadar oda sıcaklığında yaklaşık 2 saat karıştırıldı, krozeden süzülerek desikatörde kurutuldu ve ham ürün elde edildi. Ham

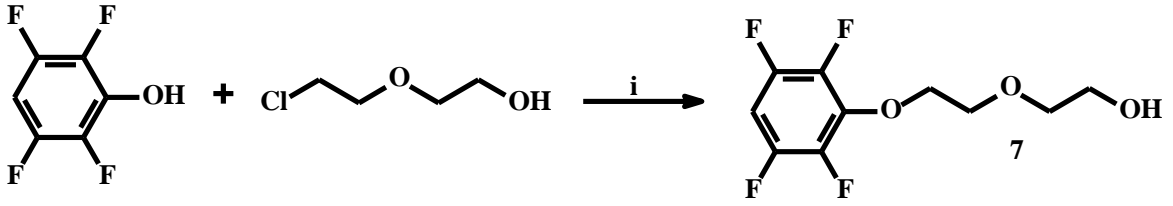
ürün etilalkolden kristallendirilerek saflaştırıldı. Krem renkli pamuksu saf ürün (6) elde edildi. Verim: 0.8g (%41) [128] Bu reaksiyona ait sentez şeması Şekil 59'de gösterilmiştir



Şekil 59. 4-[2-(2,3,5,6-tetraflorofenoksi)etoksi]ftalonitril (6) bileşiğinin sentez reaksiyonu.
(i) Kuru DMF, susuz K₂CO₃, 60 °C, N₂.

2.2.1.7. 2-[2-(2,3,5,6-Tetraflorofenoksi)etoksi]etanol (7) Sentezi

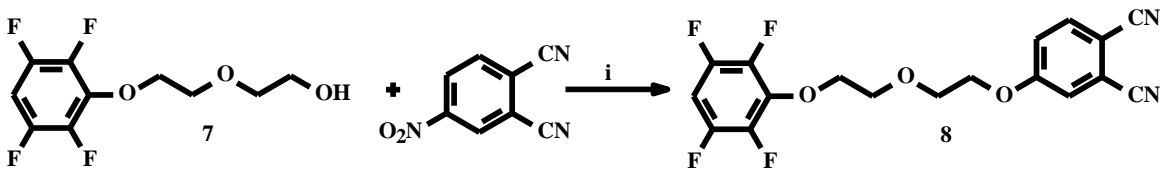
İki boyunlu 500 mL' lik bir balonda (6.00 g, 36 mmol) 2,3,5,6-tetraflorofenol bileşiği 45 ml Letanol içerisinde 50 °C'de yarım saat karıştırılarak çözüldü. Çözeltiye (1.8 g, 44 mmol) NaOH ilave edildi ve aynı sıcaklıkta 1,5 saat daha karıştırıldı. Süre sonunda karışıma 4.6 mL (5.6g, 44 mmol) 2-(2-kloroetoksi)etanol'ün 8 mL alkoldeki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla yarım saatte damla damla ilave edildi. Daha sonra karışım azot atmosferi altında 20 saat 90 °C'de kaynatıldı. Süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan karışım siyah banttan süzülerek süzüntü düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Ele geçen kısım 100 mL kloroformda çözüldü ve üzerine 2 mL % 10'luk NaOH çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Daha sonra karışıma 50 mL saf su ilave edilerek ekstraksiyon yapıldı. Organik faz 3 kez 30 mL saf su ile yıkandıktan sonra, kuru MgSO₄ üzerinden kurutularak kloroform düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Ele geçen yağimsı madde nötr silika kullanılarak kolon kromatografisi ile (kloroform:metanol) (100:2) saflaştırıldı. Sarımsı sıvı saf ürün (7) elde edildi. Verim: 2.14 g (%23) [129]. Bu reaksiyona ait sentez şeması Şekil 60'de gösterilmiştir.



Şekil 60. 2-[2-(2,3,5,6-tetraflorofenoksi)etoksi]etanol (7) bileşiğinin sentez reaksiyonu. (i) Etanol, NaOH, 90 °C, N₂.

2.2.1.8. 4-[2-(2,3,5,6-Tetraflorofenoksi)etoksi]ftalonitril (8) Sentezi

Üç boyunlu 200 mL' lik bir balona azot atmosferinde (2.02 g, 7.96 mmol) 2-[2-(2,3,5,6-tetraflorofenoksi)etoksi]etanol (7), (0.92 g, 5.3 mmol) 4- nitroftalonitril ve 30 mL susuz DMF konularak 60 °C'de 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra ortama (3.29 g, 23.88 mmol) susuz K₂CO₃ 2 saatte 8 eşit kısım halinde ilave edildi. Reaksiyon ortamı azot gazı atmosferinde 60 °C'de 4 gün karıştırıldı. Süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve su-buz karışımı üzerine döküldü. Buz tamamen eriyene kadar oda sıcaklığında yaklaşık 2 saat karıştırıldı ve ham ürün elde edildi. Ürünü su fazından ayırmak için sulu çözelti 100 mL kloroform ile ekstrakte edildi. Kloroform fazı bir ayırma hunisi vasıtasıyla ayrıldı ve susuz MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Sonunda elde edilen ham ürün sabit faz olarak silikajel (SiO₂), hareketli faz olarak kloroform:methanol (10:3) sistemi kullanılan kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. Renksiz yağimsı saf ürün (8) elde edildi. Verim: 1.4g (%69) [128]. Bu reaksiyona ait sentez şeması Şekil 61'de gösterilmiştir.



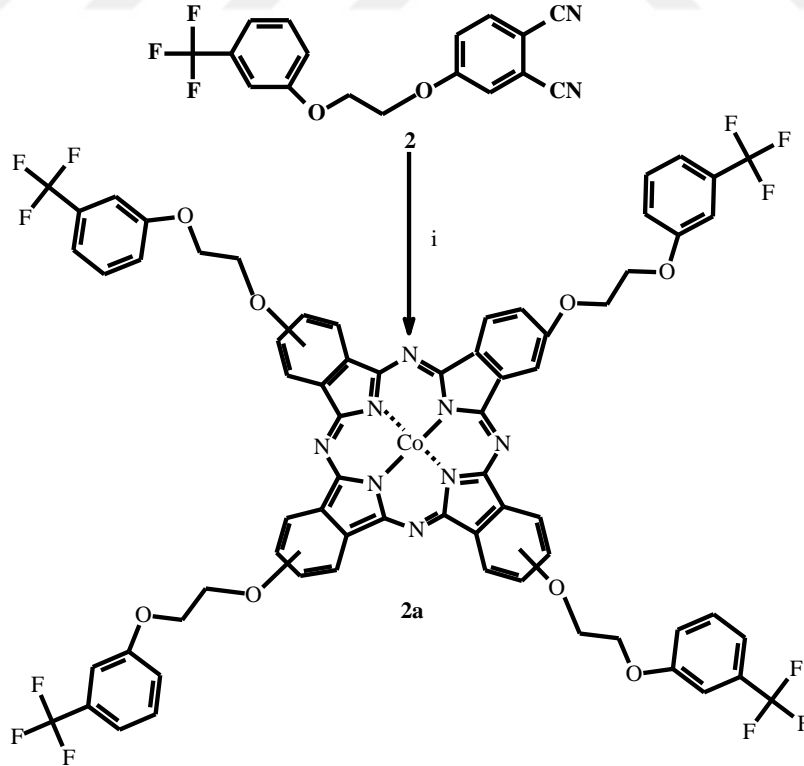
Şekil 61. 4-[2-(2,3,5,6-tetraflorofenoksi)etoksi]ftalonitril (8) bileşiğinin sentez reaksiyonu. (i) Kuru DMF, susuz K₂CO₃, 60 °C, N₂.

2.2.2. Orjinal Maddelerinin Sentezi

2.2.2.1. Kobalt (II) Ftalosiyenin (2a) Sentezi

(2) Nolu bileşik (0.21 g 0.55 mmol), susuz CoCl_2 (36.0 mg, 0.28 mmol), susuz n-pentanol (1,5 mL) ve DBU (5 damla) içerisinde, Schlenk sisteminde $160\text{ }^\circ\text{C}$ 'de azot atmosferinde 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sonunda karışım oda sıcaklığına getirildi ve üzerine 20 mL etanol ilave edildi. Oluşan yeşil renkli çökelek süzülerek ayrıldı ve sıcak etanol, metanol ve dietiler ile yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Ham ürün, (10:1) kloroform:metanol çözücü sistemi kullanılarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. Verim: 90 mg (%43), $\text{en} > 300^\circ\text{C}$. Bu reaksiyona ait sentez şeması Şekil 62'de gösterilmiştir.

IR (KBr Tablet) , ν/cm^{-1}	: 3070 (Ar-H), 2931-2879 (Alifatik C-H), 1608 (C=N), 1524, 1490, 1448 (C=C), 1325 (Ar-C-F), 1281 (Ar-O-C), 1226-1163 (C-O-C), 1117, 1093, 1061, 949, 858, 783, 749, 695.
MALDI-TOF-MS m/z	: Hesaplanan: 1388; Bulunan: 1389 $[\text{M}+\text{H}]^+$.
UV-Vis (THF): λ_{max} , nm (log ϵ)	: 664 (4.96), 602 (4.44), 330 (4.85).

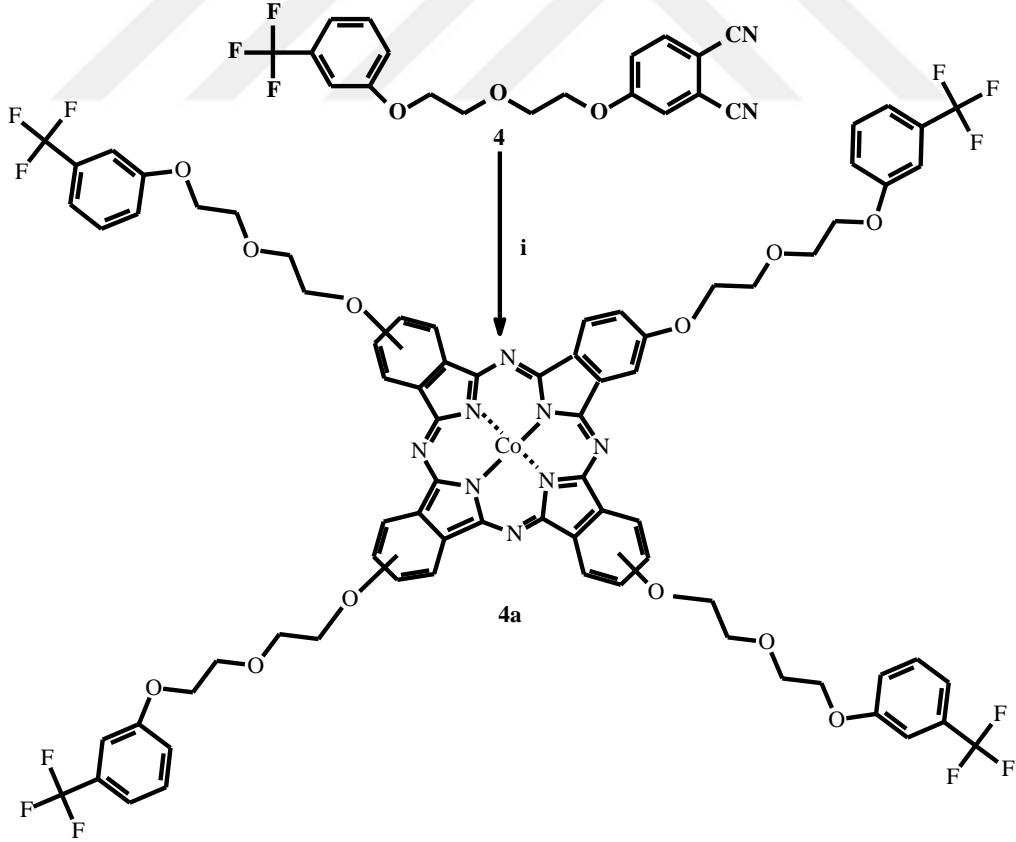


Şekil 62. (2a) Nolu Co(II)Pc bileşiğinin sentez reaksiyonu. (i) n-pentanol, DBU, CoCl_2 $160\text{ }^\circ\text{C}$, N_2 .

2.2.2.2. Kobalt (II) Ftalosiyenin (4a) Sentezi

(4) Nolu bileşik (0.22 g 0.59 mmol), susuz CoCl_2 (38 mg, 0.29 mmol), susuz n-pentanol (2 mL) ve DBU (5 damla) içerisinde, Schlenk sisteminde $160\text{ }^\circ\text{C}$ 'de azot atmosferinde 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sonunda karışımın sıcaklığı oda sıcaklığına getirildi ve üzerine 20 mL etanol ilave edildi. Oluşan yeşil renkli çökelek süzülerek ayrıldı ve sıcak etanol, metanol ve dietiler ile yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Ham ürün, (10: 2) kloroform:metanol çözücü sistemi kullanılarak bazik alümina (Al_2O_3) üzerinden kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. Verim: 73 mg (%32), $\text{en}>300^\circ\text{C}$. Bu reaksiyona ait sentez şeması Şekil 63'da gösterilmiştir.

IR (KBr tablet) $\nu_{\text{max}} / \text{cm}^{-1}$: 3072 (Ar-H), 2930-2875 (Alifatik C-H), 1608 (C=N), 1523, 1490, 1448 (C=C), 1325 (Ar-C-F), 1283 (Ar-O-C), 1236-1163 (C-O-C), 1115, 1092, 1061, 998, 946, 859, 823, 821, 783, 749, 696.
MALDI-TOF-MS m/z : Hesaplanan: 1562.93; Bulunan: 1563.83 $[\text{M}+\text{H}]^+$.
UV-vis (THF): λ_{max} , nm (log ϵ) : 664 (5.04), 604 (4.53), 331 (4.94).

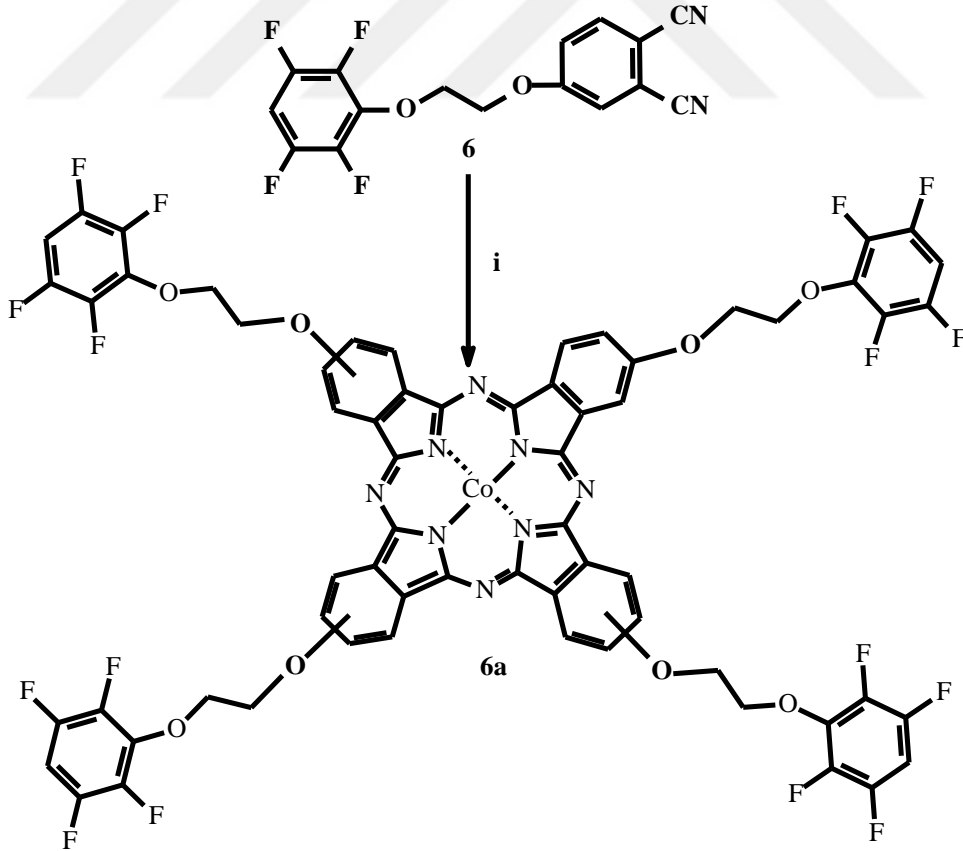


Şekil 63. (4a) nolu Co(II)Pc bileşiğinin sentez reaksiyonu. (i) n-pentanol, DBU, CoCl_2 , $160\text{ }^\circ\text{C}$, N_2 .

2.2.2.3. Kobalt (II) Ftalosiyenin (6a) Sentezi

(6) Nolu bileşik (0.2 g 0.59 mmol), susuz CoCl_2 (38 mg, 0.29 mmol), susuz n-pentanol (1 mL) ve DBU (5 damla) içerisinde, Schlenk sisteminde $160\text{ }^\circ\text{C}$ 'de azot atmosferinde 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sonunda karışımın sıcaklığı oda sıcaklığına getirildi ve üzerine 20 mL etanol ilave edildi. Oluşan yeşil renkli çökelek süzülerek ayrıldı ve sıcak etanol, metanol ve dietiler ile yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Ham ürün, (10:1) kloroform:metanol çözücü sistemi kullanılarak bazik alumina (Al_2O_3) üzerinden kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. Verim: 100 mg (%48), $\text{EN}>300^\circ\text{C}$. Bu reaksiyona ait sentez şeması Şekil 64'da gösterilmiştir.

IR (KBr tablet) $\nu_{\text{max}} / \text{cm}^{-1}$: 3076 (Ar-H), 2926-2874 (Alifatik C-H), 1640, 1608 (C=N), 1512 (C=C), 1486, 1409 (Ar-C-F), 1368, 1236 (Ar-O-C), 1172 (C-O-C), 1086, 1071, 939, 870, 822, 750, 712.
MALDI-TOF-MS m/z : Hesaplanan: 1402.93; Bulunan: 1403.09 $[\text{M}+\text{H}]^+$.
UV-vis (THF): λ_{max} , nm (log ϵ) : 662 (5.03), 601 (4.52), 329 (4.98).

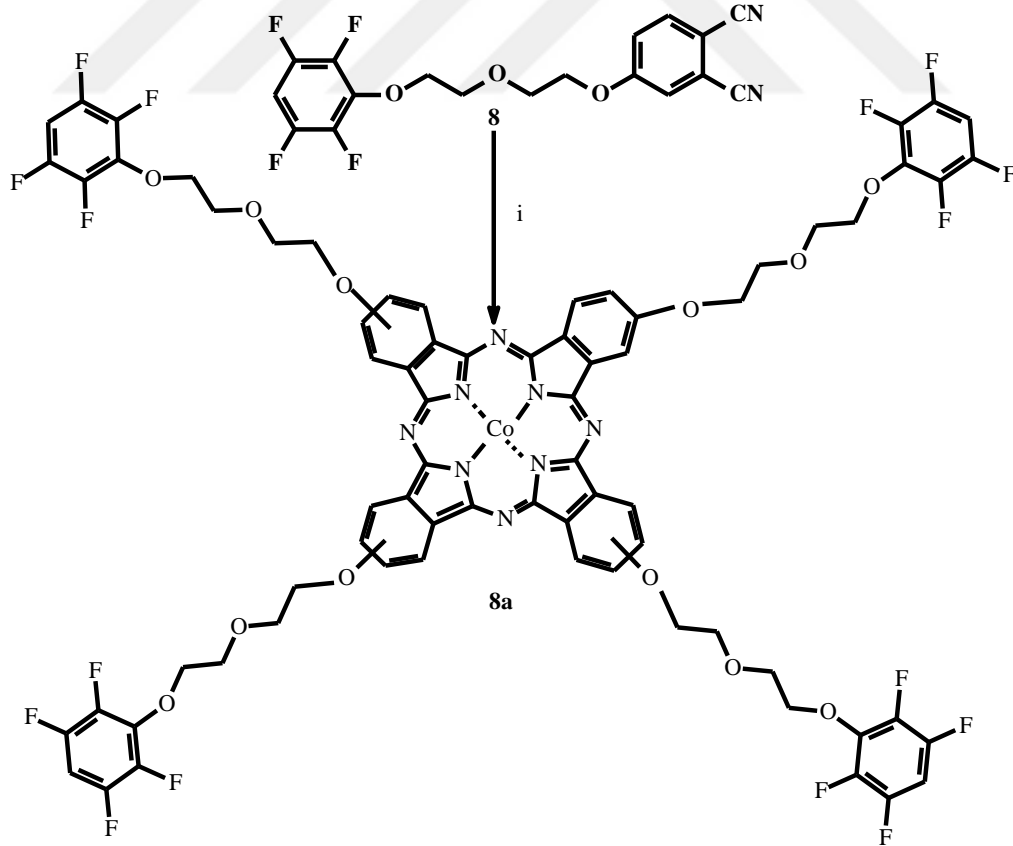


Şekil 64. (6a) Nolu Co(II)Pc bileşiminin sentez reaksiyonu. (i) n-pentanol, DBU, $160\text{ }^\circ\text{C}$, CoCl_2 , N_2 .

2.2.2.4. Kobalt(II) Ftalosiyenin (8a) Sentezi

(8) Nolu bileşik (0.4 g 1.06 mmol), susuz CoCl_2 (68 mg, 0.52 mmol), susuz n-pentanol (4 mL) ve DBU (5 damla) içerisinde, Schlenk sisteminde $160\text{ }^\circ\text{C}$ 'de azot atmosferinde 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sonunda karışımın sıcaklığı oda sıcaklığına getirildi ve üzerine 20 mL etanol ilave edildi. Oluşan yeşil renkli çökelek süzülerek ayrıldı ve sıcak etanol, metanol ve dietiler ile yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Ham ürün, (10:2) kloroform:metanol çözücü sistemi kullanılarak bazik alumina (Al_2O_3) üzerinden kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. Verim: 120 mg (%12), $\text{EN}>300^\circ\text{C}$. Bu reaksiyona ait sentez şeması Şekil 65'da gösterilmiştir.

IR (KBr tablet) $\nu_{\text{max}} / \text{cm}^{-1}$: 3066 (Ar-H), 2924-2871 (Alifatik C-H), 1640, 1609 (C=N), 1514 (C=C), 1488, 1408 (Ar-C-F), 1342, 1278, 1240 (Ar-O-C), 1173-1123 (C-O-C), 1091, 940, 821, 750, 712.
MALDI-TOF-MS m/z	: Hesaplanan: 1578,93; Bulunan: 1579,82 $[\text{M}+\text{H}]^+$.
UV-vis (CHCl_3): λ_{max} , nm (log ϵ)	: 664 (4.94), 625 (4.55), 327 (4.92).



Şekil 65. (8a) Nolu Co(II)Pc bileşiğinin sentez reaksiyonu. (i) n-pentanol, DBU, $160\text{ }^\circ\text{C}$, CoCl_2 , N_2 .

2.3. Benzilalkolün Oksidasyonu

2.3.1. Kobalt (II) Ftalosiyenin (2a), (4a), (6a) ve (8a) Katalizörünün Varlığında Yapılan Oksidasyon Çalışmaları İçin Genel Yöntem

Organik çözücüde yapılan oksidasyon çalışması için öncelikle şilifli tek boyunlu bir balona belirlenen miktarda substrat (benzil alkol), sırasıyla hesaplanan miktardaki katalizör (2a), (4a), (6a) ve (8a) no lu bileşikleri, çözücü olarak 10 ml DMF konuldu. Reaksiyon istenilen sıcaklığa kadar kontakt termometre yardımıyla ısıtıldı. Sistem dengeye geldikten sonra oksidant olarak gerekli miktarda TBHP, H₂O₂ ya da m-CPBA konuldu. Reaksiyon sıcaklığına ulaştığında içerisine çözücü olarak diklorometan konulmuş cam tüpe pipetle bir miktar numune alınarak bu nokta reaksiyonun başlangıç zamanı olarak kabul edildi. Reaksiyon ilerlerken reaksiyon ortamında çeşitli zaman aralıklarında alınan numuneler gaz kromatografisi cihazında analiz edilerek ürünün zamana bağlı dağılım profili çıkarıldı.

Benzil alkolün oksidasyon analizleri için kullanılan sıcaklık programı:

Enjeksiyon ünitesi sıcaklığı: 200 °C

Dedektör ünitesi sıcaklığı: 240 °C

Sıcaklık programı:

60°C $\xrightarrow{1 \text{ dk}}$ 60°C $\xrightarrow{20^\circ\text{C}/\text{dk}}$ 120°C $\xrightarrow{1 \text{ dk}}$ 120°C $\xrightarrow{40^\circ\text{C}/\text{dk}}$ 280°C $\xrightarrow{1 \text{ dk}}$ 280°C

Taşıyıcı gaz: Helyum

Taşıyıcı gaz akış hızı: 1.5 ml/dk

Örnek hacmi: 1 µl

Split oranı: 1/20

3. BULGULAR

Bu tez çalışmasında literatürde bulunmayan 4 yeni ftalosiyanın bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen bu yeni bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında IR, UV-Vis, kütle spektral analiz verilerinden faydalanılmıştır. Bileşiklerin UV-Vis spektrumları 1×10^{-5} mol.dm⁻³ konsantrasyonda THF içinde alınmış ve spektrumlarda ortaya çıkan maksimum absorpsiyonun gerçekleştiği dalga boyu tespit edilerek bu dalga boyuna karşılık gelen molar absorpsiyon katsayılarının logaritmaları ($\log \epsilon$) hesaplanmıştır (Tablo 7). Sentezlenen bileşikler kloroformda çözülerek kütle spektrumları alınmıştır (Tablo 8).

Ayrıca bu çalışmada sentezi gerçekleştirilen 4 yeni ftalosiyanın bileşiğinin (2a, 4a, 6a ve 8a nolu kobalt(II) ftalosiyanın bileşiklerinin) benzil alkolün oksidasyon reaksiyonundaki katalitik etkinliği incelenmiştir. Oksidasyon çalışmaları sırasında reaksiyon ortamından alınan numuneler Agilent Technologies 7280 A Gaz Kromatografi cihazında DB-Wax 30 m x 0.32 mm ID x 0.50µm özelliklere sahip kolon kullanılarak analiz edilmiş ve elde edilen veriler aşağıda tablolar halinde verilmiştir (Tablo 9-24).

Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin IR titreşim frekans değerleri

Bileşik	(Ar-H)	(Alif. C-H)	(C-O-C)	Ar-C-F	C=N	C=C	(Ar-O-C)
(2a)	3070	2931-2879	1226-1163	1325	1608	1448	1281
(4a)	3072	2930-2875	1236-1163	1325	1608	1448	1283
(6a)	3076	2926-2874	1172	1409	1608	1512	1236
(8a)	3066	2924-2871	1173-1123	1408	1609	1514	1240

Tablo 7. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin UV-Vis spektral değerleri

Bileşik	λ_{\max} , nm ($\log \epsilon$)		
(2a)	664 (4.96)	602(4.44)	330(4.85)
(4a)	664 (5.04)	604 (4.53)	331 (4.94)
(6a)	662 (5.03)	601 (4.52)	329 (4.98).
(8a)	664 (4.94)	625 (4.55)	327 (4.92)

Tablo 8. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin kütle spektral verileri ve reaksiyon verimleri

Bileşik	Hesaplanan kütle (g/mol) (m/z)	Spektral veri	Reaksiyon verimi
(2a)	1388.00	1389.00 [M+H] ⁺	% 43
(4a)	1562.93	1563.83 [M+H] ⁺	% 32
(6a)	1402.93	1403.09 [M+H] ⁺	% 48
(8a)	1578.93	1579.82 [M+H] ⁺	% 12

Tablo 9. Benzil alkol oksidasyon reaksiyonuna substrat miktarının etkisine ait veriler (Katalizör 2a)

Deney No	Benzil alkol (mol)	Substrat/ Kat	Benzaldehit (%)	Benzokinon (%)	Benzoik Asit (%)	Benzaldehit Seçiciliği (%)	Toplam Dönüşüm (%)	TON	TOF (sa ⁻¹)
1	2.16x10 ⁻³	600/1	78	9	8	82.1	95	570	190
2	2.88x10 ⁻³	800/1	69	9	8	80.2	86	688	229
3	3.60x10 ⁻³	1000/1	54	9	7	77.1	70	700	233
4	4.32x10 ⁻³	1200/1	39	9	7	70.9	55	660	220
5	5.76x10 ⁻³	1600/1	28	5	6	71.8	39	624	208
6	2.16x10 ⁻³	katalizörsüz	-	-	-	-	-	-	-

Reaksiyon koşulları: Reaksiyon süresi=180 dk, t=90 °C, kat=3.60x10⁻⁶ mol, oksidant= 1.80x10⁻³mol, DMF=0.01 L

Tablo 10. Benzil alkol oksidasyon reaksiyonuna sıcaklığın etkisine ait veriler (Katalizör 2a)

Deney No	Sıcaklık (°C)	Benzaldehit (%)	Benzokinon (%)	Benzoik Asit (%)	Benzaldehit Seçiciliği (%)	Toplam Dönüşüm %	TON	TOF (sa ⁻¹)
1	25	12	7	3	54.5	22	65	22
2	50	33	10	5	68.7	48	134	45
3	70	42	12	10	60.8	69	172	57
4	90	78	9	8	82.1	95	570	190

Reaksiyon koşulları: Reaksiyon süresi=180 dk, kat=3.60x10⁻⁶ mol, substrate=2.16x10⁻³ mol, oksidant= 1.80x10⁻³mol, DMF=0.01 L, Bilinmeyen ürün:%5-8

Tablo 11. Benzil alkol oksidasyon reaksiyonuna oksidant konsantrasyonunun etkisine ait veriler (Katalizör 2a)

Deney No	TBHP miktarı (mol)	oksidant/ Kat	Benzaldehit (%)	Benzokinon (%)	Benzoik Asit (%)	Benzaldehit Seçiciliği (%)	Toplam Dönüşüm (%)	TON	TOF (sa ⁻¹)
1	1.80x10 ⁻³	500/1	78	9	8	82.1	95	570	190
2	2.88x10 ⁻³	800/1	49	12	8	71.0	69	414	138
3	4.32x10 ⁻³	1200/1	38	9	7	70.3	54	324	108
4	5.76x10 ⁻³	1600/1	35	7	7	71.4	49	294	98
5	7.20x10 ⁻³	2000/1	12	6	5	52.1	23	138	46
6	oksidantsız	-	-	-	-	-	-	-	-

Reaksiyon koşulları: Reaksiyon süresi=180 dk, t=90 °C, kat=3.60x10⁻⁶ mol, substrat=2.16x10⁻³ mol, DMF=0.01 L

Tablo 12. Benzil alkol oksidasyon reaksiyonuna oksidant türünün etkisine ait veriler (Katalizör 2a)

Deney No	Oksidant	Benzaldehit (%)	Benzokinon (%)	Benzoik Asit (%)	Benzaldehit Seçiciliği (%)	Toplam Dönüşüm %	TON	TOF (sa ⁻¹)
1	TBHP	78	9	8	82.1	95	570	190
2	H ₂ O ₂	35	15	13	55	63	378	126
3	m-CPBA	11	6	5	50	22	132	44
4	Hava oksijeni	-	-	-	-	-	-	-

Reaksiyon koşulları: Reaksiyon süresi=180 dk, kat=3.60x10⁻⁶ mol, substrate=2.16x10⁻³mol oksidant=1.80x10⁻³mol, DMF=0.01 L

Tablo 13. Benzil alkol oksidasyon reaksiyonuna substrat miktarının etkisine ait veriler (Katalizör 4a)

Deney No	Benzil alkol (mol)	Substrat/ Kat	Benzaldehit (%)	Benzokinon (%)	Benzoik Asit (%)	Benzaldehit Seçiciliği (%)	Toplam Dönüşüm (%)	TON	TOF (sa ⁻¹)
1	1.92x10 ⁻³	600/1	86	4.7	6.22	87.7	98	588	196
2	2.56x10 ⁻³	800/1	80.1	2.1	5.8	91.0	88	704	234
3	3.20x10 ⁻³	1000/1	70.1	2.0	4.9	91.0	77	770	256
4	3.84x10 ⁻³	1200/1	66.5	1.8	3.8	92.2	72.1	864	288
5	5.12x10 ⁻³	1600/1	50.3	1.5	3.5	90.9	55.3	880	293
6	1.92x10 ⁻³	katalizörsüz	-	-	-	-	-	-	-

Reaksiyon koşulları: Reaksiyon süresi=180 dk, t=90 °C, kat=3.19x10⁻⁶ mol, oksidant= 1.60x10⁻³ mol, DMF=0.01 L, Bilinmeyen ürün=%1

Tablo 14. Benzil alkol oksidasyon reaksiyonuna sıcaklığın etkisine ait veriler (Katalizör 4a)

Deney No	Sıcaklık (°C)	Benzaldehit (%)	Benzokinon (%)	Benzoik Asit (%)	Benzaldehit Seçiciliği (%)	Toplam Dönüşüm %	TON	TOF (sa ⁻¹)
1	25	40	5	3	83.3	48	288	96
2	50	55	5	7	82.0	67	402	134
3	70	59	7	6	81.9	72	434	144
4	90	86	4	8	87.7	98	588	196

Reaksiyon koşulları: Reaksiyon süresi=180 dk, substrat=1.92x10⁻³ mol, kat=3.19x10⁻⁶ mol, oksidant=1.60x10⁻³ mol, DMF=0.01 L

Tablo 15. Benzil alkol oksidasyon reaksiyonuna oksidant konsantrasyonunun etkisine ait veriler (Katalizör 4a)

Deney No	TBHP miktarı (mol)	oksidant/ Kat	Benzaldehit (%)	Benzokinon (%)	Benzoik Asit (%)	Benzaldehit Seçiciliği (%)	Toplam Dönüşüm (%)	TON	TOF (sa ⁻¹)
1	1.60x10 ⁻³	500/1	86	4.7	6.2	87.7	98	588	196
2	2.56x10 ⁻³	800/1	66	4	6.1	86.9	76.1	456	152
3	3.84x10 ⁻³	1200/1	51	4	5	86.1	60	360	120
4	5.12x10 ⁻³	1600/1	46	4	3	86.6	53	318	106
5	6.40x10 ⁻³	2000/1	41	3	4.1	86.2	48.1	288	96
6	oksidantsız	-	-	-	-	-	-	-	-

Reaksiyon koşulları: Reaksiyon süresi=180 dk, t= 90 °C, substrat=1.92x10⁻³ mol, kat=3.19x10⁻⁶ mol, DMF=0.01 L

Tablo 16. Benzil alkol oksidasyon reaksiyonuna oksidant türünün etkisine ait veriler (Katalizör 4a)

Deney No	Oksidant	Benzaldehit (%)	Benzokinon (%)	Benzoik Asit (%)	Benzaldehit Seçiciliği (%)	Toplam Dönüşüm (%)	TON	TOF (sa ⁻¹)
1	TBHP	86	4.7	6.2	87.7	98	588	196
2	H ₂ O ₂	63.2	4.5	5.3	86.5	73	438	146
3	m-CPBA	47	9.7	4.3	77.0	61	366	122
4	Hava oksijeni	-	-	-	-	-	-	-

Reaksiyon koşulları: Reaksiyon süresi=180 dk, t= 90 °C, substrat=1.92x10⁻³ mol, kat=3.19x10⁻⁶ mol, oksidant= 1.60x10⁻³ mol, DMF=0.01 L

Tablo 17. Benzil alkol oksidasyon reaksiyonuna substrat miktarının etkisine ait veriler (Katalizör 6a)

Deney No	Benzil alkol (mol)	Substrat/ Kat	Benzaldehit (%)	Benzokinon (%)	Benzoik Asit (%)	Benzaldehit Seçiciliği (%)	Toplam Dönüşüm (%)	TON	TOF (sa ⁻¹)
1	2.14x10 ⁻³	600/1	74	5	16	77.8	95	570	190
2	2.85x10 ⁻³	800/1	67	5	13	78.8	85	680	226
3	3.56x10 ⁻³	1000/1	57	4	8	82.6	69	690	230
4	4.28x10 ⁻³	1200/1	48	4	6	82.7	58	696	232
5	5.70x10 ⁻³	1600/1	40	4	5	81.6	49	784	261
6	2.14x10 ⁻³	katalizörsüz	-	-	-	-	-	-	-

Reaksiyon koşulları: Reaksiyon süresi=180 dk, t=50 °C, kat=3.56x10⁻⁶ mol, oksidant= 1.78x10⁻³ mol, DMF=0.01 L

Tablo 18. Benzil alkol oksidasyon reaksiyonuna sıcaklık etkisine ait veriler (Katalizör 6a)

Deney No	Sıcaklık (°C)	Benzaldehit (%)	Benzokinon (%)	Benzoik Asit (%)	Benzaldehit Seçiciliği (%)	Toplam Dönüşüm (%)	TON	TOF (sa ⁻¹)
1	25	39	5	16	61.9	63	378	126
2	50	74	5	16	77.8	95	570	190
3	70	40	3	16	67.7	59	354	118
4	90	26	5	12	55.3	47	282	94

Reaksiyon koşulları: Reaksiyon süresi=180 dk, substrat=2.14x10⁻⁶ mol, kat=3.56x10⁻⁶ mol, oksidant= 1.78x10⁻³ mol, DMF=0.01 L, Bilinmeyen ürün=%3-4

Tablo 19. Benzil alkol oksidasyon reaksiyonuna oksidant konsantrasyonunun etkisine ait veriler (Katalizör 6a)

Deney No	TBHP miktarı (mol)	oksidant/ Kat	Benzaldehit (%)	Benzokinon (%)	Benzoik Asit (%)	Benzaldehit Seçiciliği (%)	Toplam Dönüşüm (%)	TON	TOF (sa ⁻¹)
1	1.78x10 ⁻³	500/1	74	5	16	77.8	95	570	190
2	2.84x10 ⁻³	800/1	63	3	12	77.7	81	486	162
3	3.56x10 ⁻³	1200/1	60	2	10	83.3	72	432	144
4	4.74x10 ⁻³	1600/1	47	2	6	85.4	55	374	124
5	5.93x10 ⁻³	2000/1	36	2	4	85.7	42	252	84
6	oksidantsız	-	-	-	-	-	-	-	-

Reaksiyon koşulları: Reaksiyon süresi=180 dk, t=50 °C, kat=3.56x10⁻⁶ mol, substrat= 2.14x10⁻³ mol, DMF=0.01 L Bilinmeyen ürün=%5

Tablo 20. Benzil alkol oksidasyon reaksiyonuna oksidant türünün etkisine ait veriler (Katalizör 6a)

Deney No	Oksidant	Benzaldehit (%)	Benzokinon (%)	Benzoik Asit (%)	Benzaldehit Seçiciliği (%)	Toplam Dönüşüm (%)	TON	TOF (sa ⁻¹)
1	TBHP	74	5	16	86	95	570	190
2	H ₂ O ₂	34	4	10	55	48	288	96
3	m-CPBA	43	12	-	50	55	330	110
4	Hava oksijeni	-	-	-	-	-	-	-

Reaksiyon koşulları: Reaksiyon süresi=180 dk, t=50 °C, kat=3.56x10⁻⁶ mol, substrate=2.14x10⁻³ mol, oksidant= 1.78x10⁻³ mol, DMF=0.01 L

Tablo 21. Benzil alkol oksidasyon reaksiyonuna substrat miktarının etkisine ait veriler (Katalizör 8a)

Deney No	Benzil alkol (mol)	Substrat/ Kat	Benzaldehit (%)	Benzokinon (%)	Benzoik Asit (%)	Benzaldehit Seçiciliği (%)	Toplam Dönüşüm (%)	TON	TOF (sa ⁻¹)
1	1.89x10 ⁻³	600/1	81	8	8	83.5	97	582	194
2	2.48x10 ⁻³	800/1	65	8	7	81.2	80	640	213
3	3.10x10 ⁻³	1000/1	57	8	6	80.2	71	710	236
4	3.72x10 ⁻³	1200/1	47	6	6	79.6	59	708	236
5	4.96x10 ⁻³	1600/1	34	5	6	75.5	45	720	240
6	1.89x10 ⁻³	katalizörsüz	-	-	-	-	-	-	-

Reaksiyon koşulları: Reaksiyon süresi=180 dk, t=50 °C, kat=3.16x10⁻⁶ mol, oksidant= 1.58x10⁻³ mol, DMF=0.01 L

Tablo 22. Benzil alkol oksidasyon reaksiyonuna sıcaklık etkisine ait veriler (Katalizör 8a)

Deney No	Sıcaklık (°C)	Benzaldehit	Benzokinon	Benzoik Asit	Benzaldehit Seçiciliği (%)	Toplam Dönüşüm (%)	TON	TOF (sa ⁻¹)
1	25	43	8	8	72.8	59	354	118
2	50	81	8	8	83.5	97	582	194
3	70	37	7	7	72.5	51	366	122
4	90	27	7	6	67.5	40	300	100

Reaksiyon koşulları: Reaksiyon süresi=180 dk, substrat= 1.89x10⁻³ mol, kat=3.16x10⁻⁶ mol, oksidant= 1.58x10⁻³ mol, DMF=0.01 L

Tablo 23. Benzil alkol oksidasyon reaksiyonuna oksidant konsantrasyonunun etkisine ait veriler (Katalizör 8a)

Deney No	TBHP miktarı (mol)	Oksidant /Kat	Benzaldehit (%)	Benzokinon (%)	Benzoik Asit (%)	Benzaldehit Seçiciliği (%)	Toplam Dönüşüm (%)	TON	TOF (sa ⁻¹)
1	1.58x10 ⁻³	500/1	81	8	8	83.5	97	582	194
2	2.52x10 ⁻³	800/1	69	7	7	83.1	83	498	166
3	3.79x10 ⁻³	1200/1	60	6	7	80.0	75	474	158
4	5.05x10 ⁻³	1600/1	47	7	7	75.0	63	378	126
5	6.32x10 ⁻³	2000/1	37	6	6	72.5	51	306	102
6	oksidantsız	-	-	-	-	-	-	-	-

Reaksiyon koşulları: Reaksiyon süresi=180 dk, t=50 °C, kat=3.16x10⁻⁶ mol, substrat= 1.89x10⁻³ mol, DMF=0.01 L, Bilinmeyen ürün=%2

Tablo 24. Benzil alkol oksidasyon reaksiyonuna oksidant türünün etkisine ait veriler (Katalizör 8a)

Deney No	Oksidant	Benzaldehit (%)	Benzokinon (%)	Benzoik Asit (%)	Benzaldehit Seçiciliği (%)	Toplam Dönüşüm (%)	TON	TOF (sa ⁻¹)
1	TBHP	81	8	8	81	97	582	194
2	H ₂ O ₂	55	10	-	84.6	65	390	130
3	m-CPBA	33	10	6	67.3	49	294	98
4	Hava oksijeni	-	-	-	-	-	-	-

Reaksiyon koşulları: Reaksiyon süresi=180 dk, t=50 °C, kat=3.16x10⁻⁶ mol, substrat= 1.89x10⁻³ mol, oksidant= 1.58x10⁻³ mol, DMF=0.01 L

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Sentez ve Karakterizasyon

2-[3-(triflorometil)fenoksi]etanol (1) bileşiği [40], 4-{2[3-(triflorometil)fenoksi]etoksi}ftalonitril (2) bileşiği [128], 2-{2-[3-(triflorometil)fenoksi]etoksi}etanol (3) bileşiği [129], 4-(2-{2-[3-(triflorometil)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril (4) bileşiği [128], 2-(2,3,5,6-tetraflorofenoksi)etanol (5) bileşiği [129], 4-[2-(2,3,5,6-tetraflorofenoksi)etoksi]ftalonitril (6) bileşiği [128], 2-[2-(2,3,5,6-tetraflorofenoksi)etoksi]etanol (7) bileşiği [129] ve 4-[2-(2,3,5,6-tetraflorofenoksi)etoksi]ftalonitril (8) bileşiği [128] literatürde mevcut olan yöntemlere göre sentezlenmişlerdir. Bu bileşikler verilen literatürlerdeki yöntemler kullanılarak saflaştırılmış ve karakterize edilmiştir.

(2a) Nolu kobalt ftalosiyanın bileşiği, (2) numaralı süstitüe ftalonitril türevinin çözücü olarak yüksek kaynama noktasına sahip n-pentanol ortamında, susuz CoCl_2 tuzu eklenmesiyle ve katalizör olarak kuvvetli bir organik baz olan DBU varlığında, 160 °C'de 24 saat boyunca azot gazı atmosferinde karıştırılmasıyla sentezlenmiştir. Katı ham ürün, sabit faz olarak silisyum oksit, hareketli faz olarak kloroform:metanol kullanılan kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırılmış ve % 43 verimle yeşil renkli saf kobalt ftalosiyanın (2a) bileşiği elde edilmiştir. Co(II) ftalosiyanın (2a) bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 1), 4-(2-{2-[3-(dimetilamino)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril (2) bileşiğine ait 2235 cm^{-1} 'de görülen $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşiminin kaybolması dinitril bileşiğinin siklotetramerizasyonu sonucu kobalt ftalosiyanın (2a) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca 3070 cm^{-1} 'de Ar-H, 2931-2879 cm^{-1} 'de alifatik C-H, 1608 cm^{-1} 'de $\text{C}=\text{N}$, 1448 cm^{-1} 'de $\text{C}=\text{C}$, 1325 Ar-C-F, 1281 cm^{-1} 'de Ar-O-C ve 1226-1163 cm^{-1} 'de C-O-C gruplarına ait gerilme titreşimlerinin ortaya çıkması, sentezlenen bileşiği IR spektrumu yönünden desteklemektedir. Co(II) ftalosiyanınların (2a), (4a), (6a) ve (8a) paramanyetik Co(II) iyonunu buldurmaları sebebiyle $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları alınamamıştır [130]. Ftalosiyanın sınıfı bileşiklerin kütle spektrumları gerek molekül ağırlıklarının yüksek olması gerekse metanol gibi çözücülerdeki düşük çözünürlükleri sebebiyle küçük molekül ağırlıklı ve çözünürlüğü yüksek organik bileşiklere göre daha zor karakterize edilmektedirler. Yapılarının büyüklüğü sebebiyle parça analizi yapılarak

sonuca gidilmesi de oldukça zordur [19]. MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 2) 1389,89 $[M+H]^+$ 'da görülen moleküler iyon piki metalli ftalosiyanın (2a) bileşiğinin yapısını desteklemektedir. Ftalosiyaninler ultraviyole (morötesi) ve görünür bölgede $\pi-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyaninlerin absorpsiyon spektrumları yaklaşık olarak 650-700 nm civarında keskin bir Q bandı ve yaklaşık olarak 350 nm civarında zayıf bir B (Soret) bandı olmak üzere iki kısma ayrılır. $\pi-\pi^*$ Geçişlerine karşılık gelen Q bandı bölgesi, ftalosiyaninlerin metal içerip içermediklerine dair bilgi edinmemize yardımcı olur. D_{4h} simetrisindeki metalli ftalosiyaninlerde Q bandının keskin bir pik olarak görülmesi [31], ftalosiyanın halkasında bulunan metal ile bağ yapabilen birbiriyle eşdeğer olan dört azot atomundan kaynaklanır. D_{2h} simetrisine sahip metallsiz ftalosiyaninlerde ise simetrisinin düşmesi, Q bandının yarılarak iki eşit pik oluşmasına neden olur [131]. Co(II) ftalosiyanın (2a) bileşiğinin oda sıcaklığında THF içinde alınan UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 3) görünür bölgede sinyal veren $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait Q bandları [λ_{max} : 664 (4.96)] şiddetli bir absorpsiyon ve [602 (4.66) nm'de] zayıf bir omuz bandı şeklinde gözlemlendi. Soret bandına ait absorpsiyon pikleri ise 330 (4.85) nm'de gözlemlendi. Bu ftalosiyanın bileşiğinin UV-Vis spektrumu metalli ftalosiyaninlerin genel UV-Vis spektrumları ile uyum içerisindedir ve bu durum (2a) bileşiğinin önerilen yapısını desteklemektedir.

(4a) Nolu kobalt ftalosiyanın bileşiği, bir Schlenk sistemi içerisinde 4-(2-{2-[3-triflorometil]fenoksi}etoksi)etoksi)ftalonitril (4) nolu bileşiğin ve susuz metal tuzunun ($CoCl_2$) susuz n-pentanoldeki çözeltisine, katalizör olarak kuvvetli bir organik baz olan DBU varlığında, 160 °C'de 24 saat boyunca azot gazı atmosferinde karıştırılmasıyla sentezlenmiştir. Katı ham ürün, kloroform:metanol (10:1) çözücü sistemi kullanılarak bazik alümina üzerinden kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırılmış ve % 32 verimle yeşil renkli saf kobalt ftalosiyanın (4a) bileşiği elde edilmiştir. Sentezlenen Co(II) ftalosiyanın (4a) bileşiğinin IR spektrumu Ek Şekil 4'de görülmektedir. Başlangıç bileşiğinin (4) IR spektrumunda 2233 cm^{-1} 'de gözlenen $C\equiv N$ gerilmesine ait titreşim bandının sentezlenen ftalosiyanınin (4a) IR spektrumunda kaybolması siklotetramerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca 3072 cm^{-1} 'de Ar-H, 2930-2875 cm^{-1} 'de alifatik C-H, 1608 $C=N$, 1448 $C=C$, 1325 Ar-C-F, 1283 Ar-O-C ve 1236-1163 cm^{-1} 'de C-O-C gruplarına ait gerilme titreşimlerinin ortaya çıkması, sentezlenen bileşiği IR spektrumu yönünden desteklemektedir. (4a) Bileşiğinin MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 5) 1563,83 $[M+H]^+$ 'da moleküler

iyon piki belirlenmiştir ve bu değer bileşiğin önerilen yapısını desteklemektedir. Co(II) ftalosiyanın (4a) bileşiğinin oda sıcaklığında THF içinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 6) görünür bölgede sinyal veren π - π^* geçişlerine ait Q bandları 664 (5.04) nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve 604 (4.53) nm'de zayıf bir omuz bandı şeklinde gözlenmiştir. (4a) Bileşiğinin Soret bandına ait absorpsiyon pikleri ise 331 (4.94) nm'dir. Bu ftalosiyanın bileşiğinin UV-Vis spektrumu metalli ftalosiyanınların genel UV-Vis spektrumları ile uyum içerisindedir. Bu durum sentezlenen (4a) bileşiğinin önerilen yapısını desteklemektedir.

(6a) Nolu bileşiğin reaksiyon şartları (2a) ve (4a) gibidir. Farklı olarak, 4-[2-(2,3,5,6-tetraflorofenoksi)etoksi]ftalonitril (6) ftalonitril bileşiğinin siklotetramerizasyonu sonucu oluşmuştur. Reaksiyon sonunda elde edilen katı ham ürün, (10:1) kloroform:metanol çözücü sistemi kullanılarak bazik alümina üzerinden kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırılmıştır ve kobalt(II) ftalosiyanın (6a) bileşiği % 48 verimle elde edilmiştir. Oluşan kobalt(II) ftalosiyanın (6a) bileşiğinin IR spektrumu Ek Şekil 7'da görülmektedir. Başlangıç bileşiğinin (6) IR spektrumunda 2229 cm^{-1} 'de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesine ait titreşim bandının IR spektrumunda kaybolması siklotetramerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca 3076 cm^{-1} 'de Ar-H, 2926-2874 alifatik C-H, , 1608 $\text{C}=\text{N}$, 1512 $\text{C}=\text{C}$, 1409 Ar-C-F, 1236 Ar-O-C ve 1172 cm^{-1} 'de C-O-C gruplarına ait gerilme titreşimlerinin ortaya çıkması, sentezlenen (6a) bileşiğini IR spektrumu yönünden desteklemektedir. (6a) Bileşiğinin MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 8) 1403,09 $[\text{M}]^+$ 'da iyon piki belirlenmiştir ve bu değer bileşiğin önerilen yapısını desteklemektedir. Co(II) ftalosiyanın (6a) bileşiğinin oda sıcaklığında THF içinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 9) Q bandları λ_{max} : 662 (5.03) nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve 601 (4.52) nm'de zayıf bir omuz bandı şeklinde gözlemlendi. (6a) bileşiğinin Soret bandına ait absorpsiyon pikleri ise λ_{max} : 329 (4.98) nm'de ortaya çıkmıştır. Bu durum (6a) bileşiğinin yapısını desteklemektedir.

(8a) nolu kobalt ftalosiyanın bileşiği, (8) numaralı süstitüe ftalonitril türevi üzerinden sentezlenen diğer kobalt ftalosiyanınlar ile aynı reaksiyon şartlarında sentezlenmiştir. Katı ham ürün, kloroform:metanol (10:2) çözücü sisteminde bazik alümina üzerinden saflaştırıldı ve % 12 verimle yeşil renkli saf kobalt ftalosiyanın (8a) bileşiği elde edildi. (8a) bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 10), 4-[2-(2,3,5,6-tetraflorofenoksi)etoksi]ftalonitril (8) bileşiğine ait 2232 cm^{-1} 'de görülen $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimine ait pikin kaybolması dinitril bileşiğinin siklotetramerizasyonu sonucu kobalt

ftalosiyenin (8a) bileşiminin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca 3066 cm^{-1} 'de Ar-H, 2924-2871 Alif. C-H, 1609 C=N, 1514 C=C, 1408 Ar-C-F, 1240 Ar-O-C ve $1173\text{-}1123\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O-C gruplarına ait gerilme titreşimlerinin ortaya çıkması, bileşiği IR spektrumu yönünden desteklemektedir. MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 11) 1579.82 [M+H]^+ 'da moleküler iyon piki belirlenmiştir. (8a) bileşiminin oda sıcaklığında THF içinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 12) görünür bölgede sinyal veren $\pi\text{-}\pi^*$ geçişlerine ait Q bandları $664\text{ (}4.94\text{) nm}$ 'de şiddetli bir absorpsiyon ve $604\text{ (}4.53\text{) nm}$ 'de zayıf bir omuz bandı şeklinde gözlemlenmiştir. Co(II) ftalosiyaninlerin ((2a), (4a), (6a) ve (8a)) UV-Vis spektrumlarında sırasıyla $664, 664, 662$ ve 664 nm 'de gözlenen absorpsiyonlar Q bandına ait iken, $602, 604, 601$ ve 625 nm 'de Q bandı yanında gözlenen omuzlar ftalosiyaninlerin dimerik formlarının agregasyonu nedeniyle ortaya çıkan absorpsiyon bandlarıdır. (8a) bileşiminin Soret bandına ait absorpsiyon bandları ise $327\text{ (}4.92\text{) nm}$ 'de ortaya çıkmıştır. Tüm bu veriler, metalli ftalosyaninlerin D_{4h} simetrisi ile uyum içerisindedir.

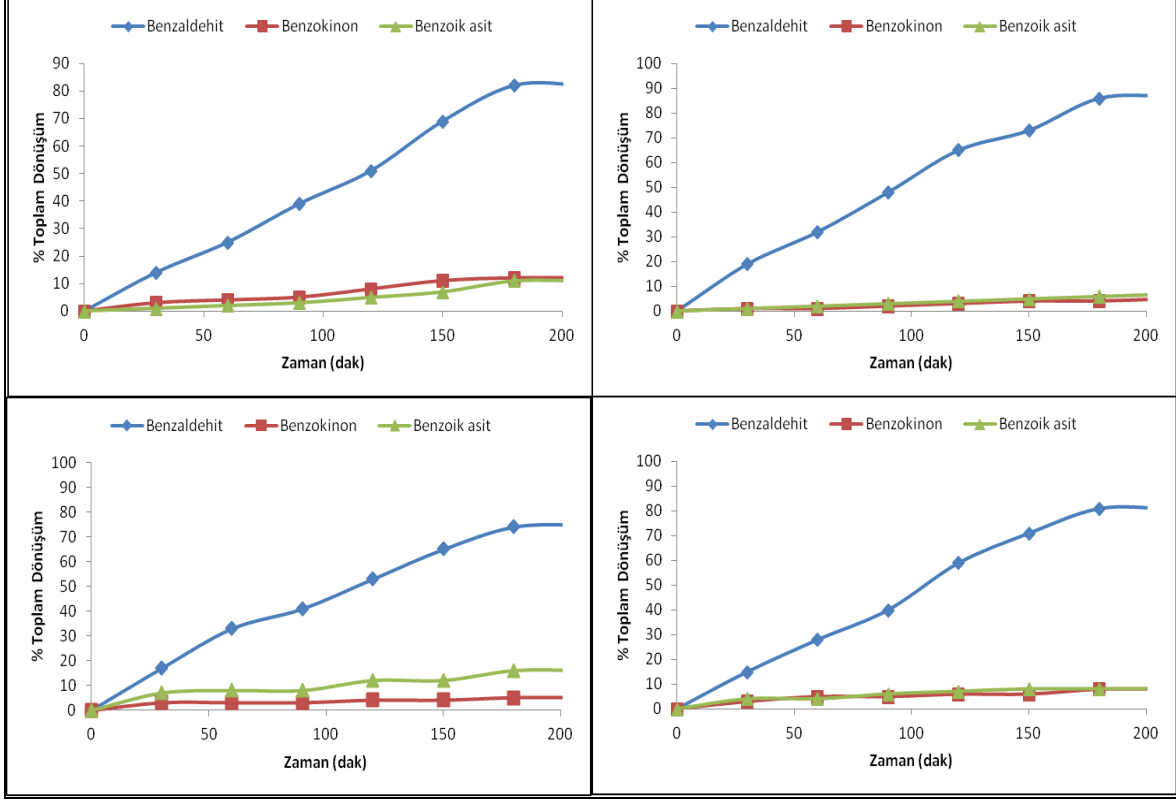
4.2. Katalitik Etki

Sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilen (2a), (4a), (6a) ve (8a) nolu kobalt(II) ftalosiyanin bileşiklerinin benzil alkol oksidasyon reaksiyonu üzerine katalitik etkileri araştırılmıştır. Substrat ve oksidant derişiminin oksidasyon reaksiyonu üzerine etkisinin yanı sıra sıcaklık ve oksidant kaynağının etkileri de incelenmiştir.

• Substrat/Katalizör Oranının Benzil Alkol Oksidasyon Reaksiyonuna Etkisi

Yapılan homojen kataliz deneysel çalışmalarında benzil alkol derişimi etkisini incelemek için belirli bir sıcaklıkta katalizör olarak kullanılan kompleksler (2a: 3.60×10^{-6} mol, 4a: 3.20×10^{-6} mol, 6a: 3.56×10^{-6} mol ve 8a: 3.16×10^{-6} mol), dimetilformamid (DMF) (10 ml), TBHP (1.80×10^{-3} mol, 1.60×10^{-3} mol, 1.78×10^{-3} mol, 1.58×10^{-3} mol) derişimleri sabit tutularak 600/1-1600/1substrat/katalizör oranında değişen benzil alkol derişiminde çalışılmıştır. Sıcaklık, DMF, TBHP ve katalizör derişimleri sabit tutularak aynı reaksiyon şartları altında katalizör kullanılmadan benzil alkolün oksidasyon reaksiyonu incelendiğinde ise ürün dönüşümü gözlenmemiştir. Bu sonuç katalizör (2a), (4a), (6a) ve (8a) nolu kobalt(II) ftalosiyanin bileşiklerinin benzil alkol oksidasyon reaksiyonundaki katalitik etkisini kanıtlamaktadır. Şekil 66'de, diğer parametreler sabit tutularak 1:600:500

katalizör: substrat: oksidant mol oranları kullanılarak gerçekleştirilen benzil alkol oksidasyon reaksiyonları ürünlerin zamana göre değişim grafikleri verilmiştir.



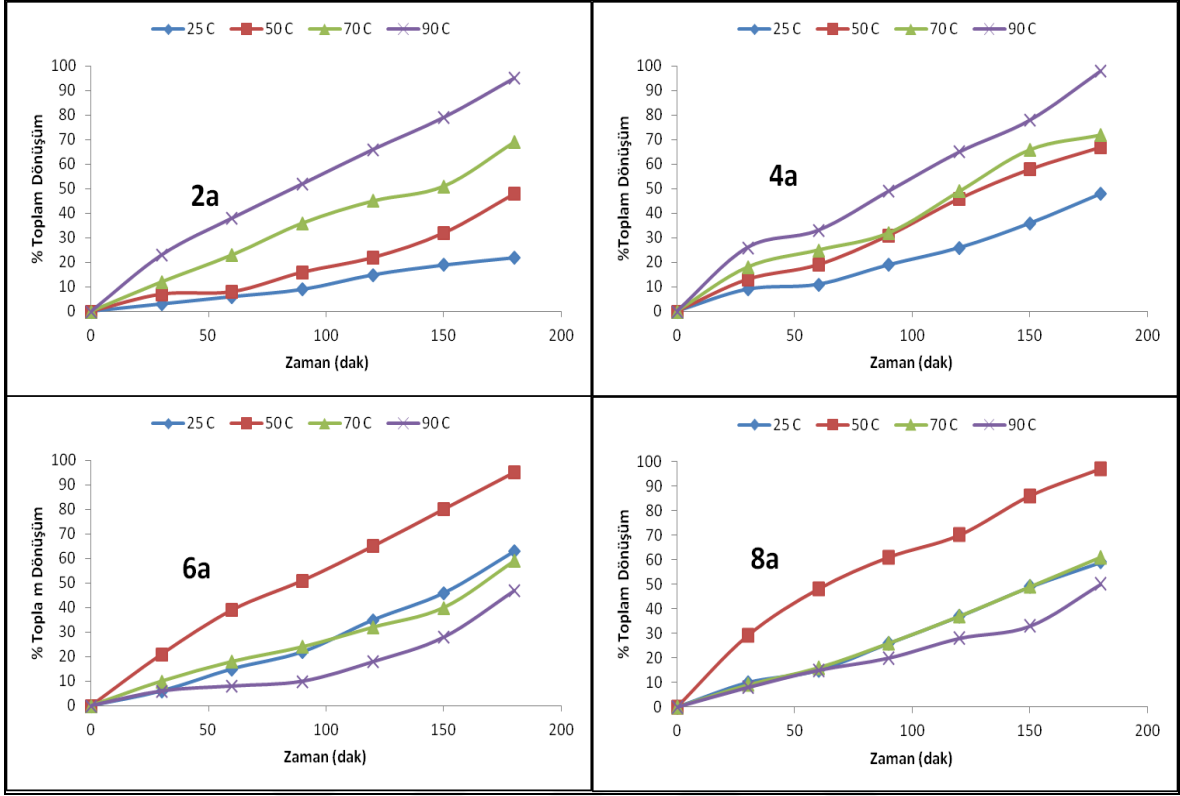
Şekil 66. Benzil alkol oksidasyon tepkimesinde zamana bağlı ürün dönüşümleri [Reaksiyon şartları: Katalizör/substrat/oksidant mol oranı: 1/600/500, çözücü: DMF, reaksiyon süresi: 3 saat, katalizör kompleksler (2a: 3.60×10^{-6} mol, 4a: 3.20×10^{-6} mol, 6a: 3.56×10^{-6} mol ve 8a: 3.16×10^{-6} mol)]

Elde edilen deneysel verilerden, katalizör olarak kullanılan (2a), (4a), (6a) ve (8a) nolu kobalt(II) ftalosiyenin bileşiklerinin benzil alkolün oksidasyonu reaksiyonunda yüksek ürün dönüşümlerine sebep oldukları Şekil 66'de açıkça görülmektedir. 3.60×10^{-6} mol (2a) nolu kobalt(II) ftalosiyenin bileşiği katalizör olarak, 1.80×10^{-3} mol TBHP oksidant olarak, 2.16×10^{-3} mol benzil alkol substrat olarak kullanılarak 90°C 'de 3 saat boyunca gerçekleşen oksidasyon reaksiyonu 180. dakikanın sonunda %95 toplam ürün dönüşümü ile sonuçlanmıştır. Toplam dönüşümün %78'i benzaldehit, %9'u benzokinin ve %8'i benzoik asitten oluşmaktadır. 3.20×10^{-6} mol (4a) nolu kobalt(II) ftalosiyenin bileşiği katalizör olarak, 1.60×10^{-3} mol TBHP oksidant olarak, 1.92×10^{-3} mol benzil alkol substrat olarak kullanılarak 90°C 'de 3 saat boyunca gerçekleşen oksidasyon reaksiyonu 180.

dakikanın sonunda %98 toplam ürün dönüşümü ile sonuçlanmıştır. Toplam dönüşümün %86'sini benzaldehit, %4.7'sini benzokinon ve %6.22'ini de benzoik asit oluşturmaktadır. 3.56×10^{-6} mol (6a) nolu kobalt(II) ftalosiyanın bileşiği katalizör olarak, 1.78×10^{-3} mol TBHP oksidant olarak, 2.13×10^{-3} mol benzil alkol substrat olarak kullanılarak $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 3 saat boyunca gerçekleşen oksidasyon reaksiyonu 180. dakikanın sonunda %95 toplam ürün dönüşümü ile sonuçlanmıştır. Toplam dönüşümün %74'ünü benzaldehit, %5'ini benzokinon ve %16'sını da benzoik asit oluşturmaktadır. 3.16×10^{-6} mol (8a) nolu kobalt(II) ftalosiyanın bileşiği katalizör olarak, 1.58×10^{-3} mol TBHP oksidant olarak, 1.89×10^{-3} mol benzil alkol substrat olarak kullanılarak $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 3 saat boyunca gerçekleşen oksidasyon reaksiyonu 180. dakikanın sonunda %97 toplam ürün dönüşümü ile sonuçlanmıştır. Toplam dönüşümün %81'ini benzaldehit, %8'ini benzokinon ve %8'ini de benzoik asit oluşturmaktadır. Oksidasyon reaksiyonunda kullanılan benzil alkol miktarının artması reaksiyon sonunda benzaldehitin seçici olarak oluşmasında değişiklik meydana getirmemiştir. Sonuç olarak benzil alkolün miktarı arttıkça reaksiyondaki toplam dönüşüm azalmaktadır.

- Sıcaklık Etkisinin Benzil Alkol Oksidasyon Tepkimesine Etkisi

(2a), (4a), (6a) ve (8a) nolu kobalt(II) ftalosiyanın bileşikleri katalizör olarak kullanıldığı benzil alkol oksidasyonu reaksiyonunda sıcaklık etkisini incelemek için $25\text{-}90\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında, atmosferik basınç altında ve substrat (benzil alkol), çözücü (DMF), oksidant (TBHP) ve katalizörün (2a, 4a, 6a ve 8a nolu kobalt(II) ftalosiyanın bileşikleri) miktarı sabit tutularak çalışılmıştır. Katalizör/substrat mol oranı 1/600 olan bu reaksiyonlara ait zamana bağlı ürün değişimini gösteren grafik Şekil 67'de verilmiştir.



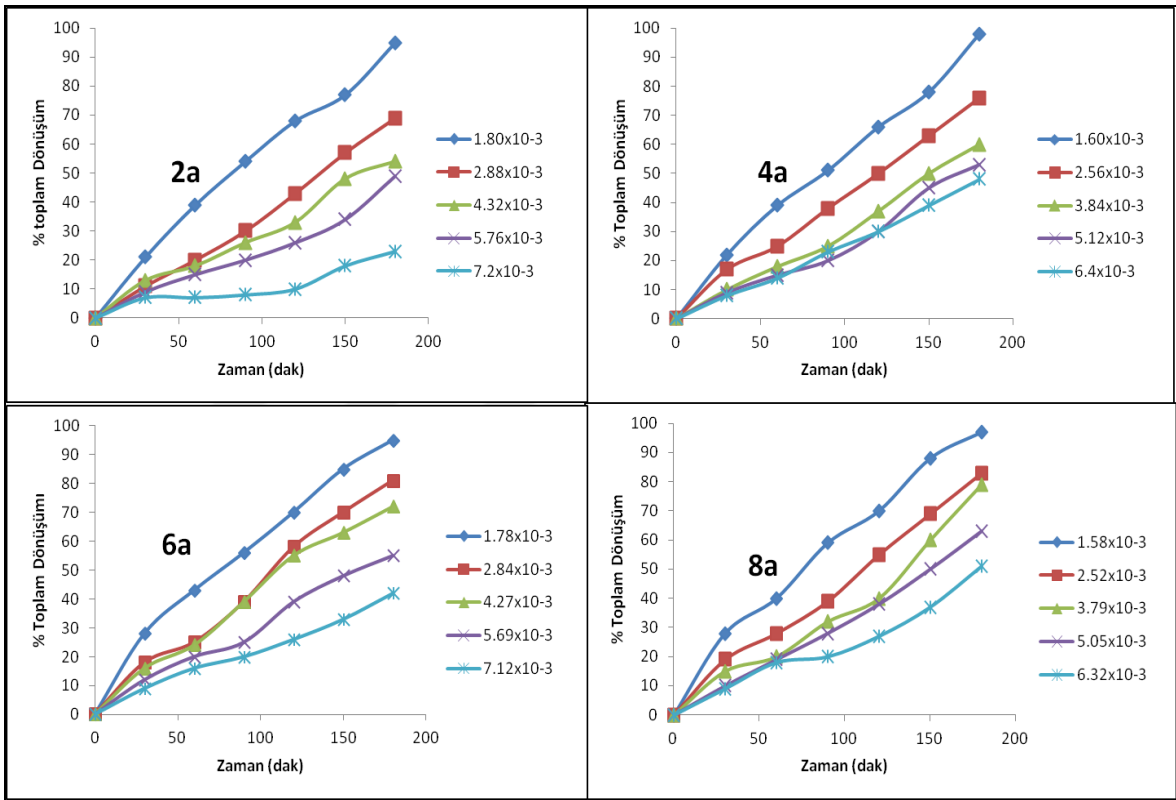
Şekil 67. Benzil alkol oksidasyonuna sıcaklık değişiminin etkisi [Reaksiyon şartları: Katalizör/substrat/oksidant mol oranı: 1/600/500, çözücü: DMF, oksidant: TBHP, substrat: benzil alkol, reaksiyon süresi: 3 saat, katalizör kompleksler (2a: 3.60×10^{-6} mol, 4a: 3.20×10^{-6} mol, 6a: 3.56×10^{-6} mol ve 8a: 3.16×10^{-6} mol)]

Elde edilen deneysel verilerden (2a) ve (4a) nolu kobalt(II) ftalosiyanın bileşiklerinin 90 °C'deki toplam ürün dönüşümleri sırası ile %95 ve %98, 25 °C'deki toplam ürün dönüşümleri ise sırası ile %22 ve % 48'dir. (6a) ve (8a) nolu kobalt(II) ftalosiyanın bileşiklerinin 50 °C'deki toplam ürün dönüşümleri sırası ile %95 ve %97 iken 25 °C'deki %63 ve %59'dur. Bu iki durum sıcaklığın azalması ile benzil alkolün oksidasyon reaksiyonu boyunca toplam ürün dönüşümünün de azalacağı sonucunu ortaya koymaktadır. Fakat (6a) ve (8a) nolu kobalt(II) ftalosiyanın bileşiklerinin katalizör olarak kullanıldığı oksidasyon tepkimelerinde sıcaklığın 70 °C ve 90 °C olması durumunda ise yine oksidasyonun toplam ürün dönüşümünün azaldığı gözlenmiştir, [(6a) nolu kompleks için toplam ürün dönüşümü 70 °C'de %59 ve 90 °C'de %47, (8a) nolu kompleks için toplam ürün dönüşümü 70 °C'de %61 ve 90 °C'de %50 olarak belirlenmiştir]. Yapılan deneyler ve elde edilen sonuçlara göre (2a) ve (4a) nolu kobalt(II) ftalosiyanın bileşiklerinin katalizör olarak kullanıldığı benzil alkol oksidasyon reaksiyonları için en uygun sıcaklık 90 °C, (6a)

ve (8a) nolu kobalt(II) ftalosiyanin bileşiklerinin katalizör olarak kullanıldığı benzil alkol oksidasyon reaksiyonları için en uygun sıcaklık 50 °C olarak tespit edilmiştir.

• Oksidant Derişiminin Benzil Alkol Oksidasyon Reaksiyonuna Etkisi

Benzil alkol oksidasyonuna oksidant derişiminin etkisini incelemek için 1/500, 1/800, 1/1200, 1/1600 ve 1/2000 katalizör/oksidant mol oranları kullanılmıştır. Substrat miktarı sabit tutularak (katalizör/substrat oranı 1/600) gerçekleştirilen oksidasyon reaksiyonları sonrası elde edilen sonuçlara ait grafikler Şekil 68’de verilmiştir.



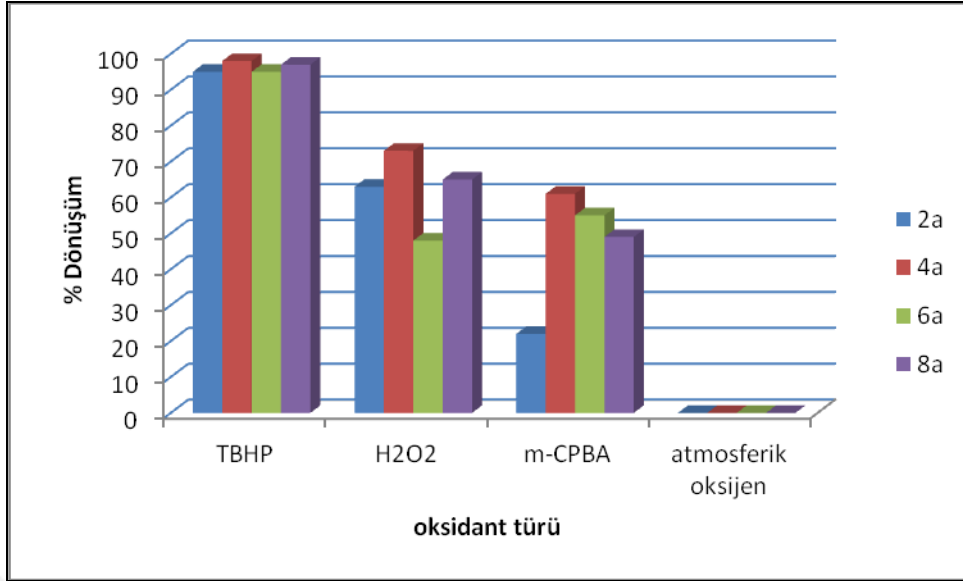
Şekil 68. Benzil alkolün oksidasyonuna oksidant miktarının etkisi [Reaksiyon şartları: Katalizör/substrat mol oranı: 1/600, çözücü: DMF, oksidant: TBHP, substrat: benzil alkol, reaksiyon süresi: 3 saat, katalizör kompleksler (2a: 3.60x10⁻⁶ mol, 4a: 3.20x10⁻⁶ mol, 6a: 3.56x10⁻⁶ mol ve 8a: 3.16x10⁻⁶ mol)]

Farklı oksidant konsantrasyonlarında yapılan tüm reaksiyonlar için en yüksek benzaldehit dönüşümü katalizör/oksidant oranı 1/500 iken gözlemlenmiştir. 1/600 mol oranında katalizör ve substrat varlığında oksidant kullanılmadan gerçekleştirilen benzil alkol oksidasyon reaksiyonları sonucu elde edilen verilere göre herhangi bir ürün dönüşümü gözlenmemiştir. Bu durum, benzil alkol oksidasyon reaksiyonları için oksidant

varlığının önemini bir kez daha vurgulamaktadır. 1/500 mol oranında TBHP kullanıldığında (2a) nolu kobalt(II) ftalosiyanın katalizörü için %82, (4a) nolu kobalt(II) ftalosiyanın katalizörü için %87, (6a) nolu kobalt(II) ftalosiyanın katalizörü için %77, (8a) nolu kobalt(II) ftalosiyanın katalizörü için %83 benzaldehit seçiciliği elde edilmiştir. Fakat oksidant miktarı arttıkça toplam ürün dönüşümleri ve benzaldehit dönüşümü azalmıştır. En düşük toplam ürün dönüşümü ve benzaldehit dönüşümü katalizör/oksidant oranı 1/2000'de elde edilmiştir, [(2a) nolu kobalt(II) ftalosiyanın bileşiği için toplam dönüşüm %23 ve benzaldehit dönüşümü %12, (4a) nolu kobalt(II) ftalosiyanın bileşiği için toplam dönüşüm %48 ve benzaldehit dönüşümü %41, (6a) nolu kobalt(II) ftalosiyanın bileşiği için toplam dönüşüm %42 ve benzaldehit dönüşümü %36, (8a) nolu kobalt(II) ftalosiyanın bileşiği için toplam dönüşüm %51 ve benzaldehit dönüşümü %37 dir].

- Farklı Oksidant Kaynaklarının Benzil Alkol Oksidasyon Reaksiyonuna Etkisi

Oksidant türünün benzil alkol oksidasyon reaksiyonu üzerine etkisini incelemek için belirli bir sıcaklıkta katalizör/substrat/oksidant oranı sabit tutularak (2a), (4a), (6a) ve (8a) nolu kobalt(II) ftalosiyanın bileşikleri katalizör olarak, benzil alkol substrat olarak ve TBHP, m-CPBA ve H₂O₂ oksidant kaynağı olarak kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre her dört kompleks için de en iyi oksidant kaynağı TBHP olarak belirlenmiştir. Ayrıca oksidant ilave edilmeden her dört kompleks için aynı reaksiyon koşulları atmosferik basınç altında tekrarlanmış fakat hiçbir ürün dönüşümü gözlenmemiştir. Ürün dönüşümünün olmaması, reaksiyon ortamındaki düşük oksijen derişiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 69'da farklı oksidant türlerine ait dönüşüm grafiği verilmiştir.



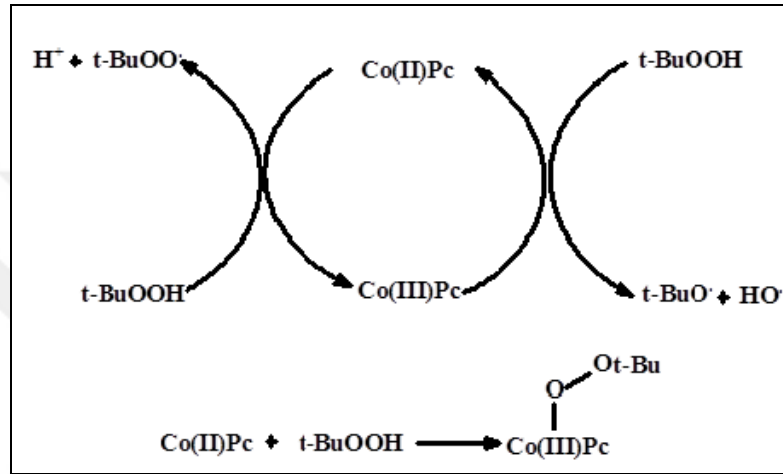
Şekil 69. Farklı oksidant türlerinin benzil alkol oksidasyon reaksiyonu etkisi [Reaksiyon şartları: Katalizör/substrat/oksidant mol oranı: 1/600/500, çözücü: DMF, substrat: benzil alkol, reaksiyon süresi: 3 saat, katalizör kompleksler (2a: 3.60×10^{-6} mol, 4a: 3.20×10^{-6} mol, 6a: 3.56×10^{-6} mol ve 8a: 3.16×10^{-6} mol)]

Şekil 69'a göre en yüksek ürün dönüşümleri her dört katalizör bileşik içinde TBHP kullanıldığı zaman gerçekleşmiştir. Bunun yanı sıra en yüksek TON ve TOF değerleri de TBHP oksidant olarak kullanıldığında elde edilmiştir, [(2a) nolu kobalt(II) ftalosiyanın bileşiği için TON: 570 ve TOF: 190, (4a) nolu kobalt(II) ftalosiyanın bileşiği için TON: 588 ve TOF: 196, (6a) nolu kobalt(II) ftalosiyanın bileşiği için TON: 570 ve TOF: 190, (8a) nolu kobalt(II) ftalosiyanın bileşiği için TON: 582 ve TOF: 194 dür].

Yapılan reaksiyonlarda, kobalt ftalosiyaninlere özgü oldukça karakteristik mavi renkli olan kompleks (2a), (4a), (6a) ve (8a) bileşiklerinin, oksidant ilavesinden sonra renklerinin değişime uğradığı nitel olarak gözlenmiştir. Bu sonuç söz konusu oksidantların varlığında kararlı ftalosiyanın halkasının değişikliğe uğradığını göstermektedir. Oksidant olarak TBHP kullanılan reaksiyonlarda renk değişimi koyu maviden, açık maviye, daha sonra yeşile ve reaksiyon süresinin bitimine gelindiğinde ise kahverengi ve sarı renk şeklinde gözlemlenmektedir. Fakat m-CPBA ve H₂O₂ nin oksidant olarak ortama ilave edildiği reaksiyonlarda, reaksiyon karışımının rengi koyu maviden sarıya dönmekte ve ardından renksizleşmektedir.

Bu çalışmanın sonuçlarına göre kobalt(II) ftalosiyanın ve TBHP'den oluşan aktif türlerin reaksiyon mekanizması önerilmiştir. Pc kompleksleri porfirin kompleksleri ile

karşılaştırıldığında daha düşük metal oksidasyonlarını dengede tutma eğilimindedirler. Aynı oksidasyon durumunda metalli ftalosiyanimler porfirin analoglarına göre daha güçlü oksitleyici maddelerdir. Porfirin serisindeki O-O bağı bölünmesi (homolitik veya heterolitik) porfirin ligandının yapısıyla ilişkilidir. Peroksit ve aksiyal ligand varlığında O-O bağı heterolitik bölünme yapar [132]. t-BuOOH bir oksidant olarak kullanıldığında tahmin edilen yapı $\text{PcM}^{\text{III}}\text{-OOt-Bu}$ şeklindedir (Şekil 70).



Şekil 70. Co(II)Pc ve TBHP den oluşan aktif türlerin önerilen mekanizması

5. ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında literatürde bulunmayan dört yeni kobalt ftalosiyanın (2a, 4a, 6a, 8a) kompleksi sentezlenmiştir. Ftalosiyanın herbiri (**2a, 4a, 6a ve 8a**) klasik ısıtma banyolu ortamda azot atmosferi altında 160 °C’de 24 saatte elde edilmiştir. Saflaştırılan orjinal ftalosiyanın bileşiklerinin (**2a-8a**) yapıları spektroskopik karakterizasyon yöntemleri kullanılarak (IR, MS, UV-Vis) aydınlatılmıştır. Sentezlenen kobalt(II) ftalosiyanın komplekslerinin (**2a-8a**) benzil alkol oksidasyon tepkimesi üzerine katalitik etkinlikleri incelenmiştir. Gaz kromatografisi cihazından elde edilen veriler kobalt(II) ftalosiyanın (**2a-8a**) bileşiklerinin katalitik etkinliklerinin yorumlanmasında kullanılmıştır.

Bu çalışmada sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilen farklı süstitüe gruplar içeren dört yeni Co(II) ftalosiyanın komplekslerinin benzil alkol oksidasyonu üzerindeki katalitik aktiflikleri incelenmiştir. Ayrıca bu katalitik aktiflikler üzerine substrat etkisi, oksidant etkisi, sıcaklık etkisi ve oksidant türü etkisi incelenmiştir. Oksidasyon için en uygun şartlar bulunarak yüksek dönüşümler elde edilmiştir.

Ftalosiyanın en önemli dezavantajlarından biri yaygın organik çözücüler içerisindeki düşük çözünürlükleridir. Bu durum ftalosiyanın uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. Sentezi gerçekleştirilen yeni metalli ftalosiyanınler (**2a-8a**) ise kloroform, THF, diklorometan, dimetilsülfoksit gibi organik çözücüler içerisinde yüksek çözünürlük göstermiştir. Bu sayede saflaştırılmaları ve karakterize edilmeleri mümkün olmuştur ve aynı zamanda katalitik özellikleri de incelenebilmiştir. Literatüre kazandırılan bu yeni ftalosiyanın bileşiklerinin (**2a-8a**) yaygın organik çözücüler içerisinde çözünürlükleri, onların bu tez çalışması kapsamında incelenen özellikleri dışında daha farklı özelliklerinin de incelenebilmesine ve bu sayede farklı uygulama alanlarında kullanım fırsatı bulmalarına olanak vermektedir.

Katalizörler bugün endüstride çok geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Ftalosiyanın kullanım alanlarının çok geniş olması bilim adamlarını da bu alanda daha çok çalışma yapmaya yönlendirmiştir. Ülkemizde de ftalosiyanın sentezi ve uygulama alanları üzerine birçok çalışma yapılmış fakat bu çalışmaların az bir kısmı ftalosiyanın katalitik etkinlikleri üzerine olmuştur. Özer Bekaroğlu ve çalışma arkadaşlarının yapmış

olduğu Co(II) ve Pd(II) ftalosiyeninlerin katalitik etkinliklerinin incelenmesi bu konuya ışık tutar niteliktedir.

Etkin ve seçici bir katalizör; hammadde kaynaklarını, toksin reaktifleri (çözücüleri), yan ve toksin ürünleri minimumda tutarak, işletim masraflarını azaltır. Çevre bilincinin artması ve hammadde kaynaklarının sınırlı oluşu, yeşil teknolojiye yönelmeye sebep olarak katalizörlerin önemini arttırmıştır. Bu amaçla etkin, yeni, seçimli, çevre dostu katalizörlere ve katalitik sistemlere ihtiyaç duyulmaktadır.

Literatüre kazandırılan yeni florlflü ftalosiyenin bileşiklerinin gerek sentezi, karakterizasyonu ve gerekse katalitik özellikleri üzerine yapılan çalışmalar ilgili alanda yapılacak yeni çalışmalara model teşkil edebilir.



6. KAYNAKLAR

1. Tunalı, N. K. ve Özkar, S., Anorganik Kimya, Gazi Kitabevi Yayını, Ankara, 1999.
2. Bayrak, R., Karaoğlu, K., Ünver, Y., Sancak, K. ve Dumludağ, F., J. Organomet. Chem., 712 (2012) 57-66.
3. Braun, A. ve Tcherniac, J., Über Die Producte Der Einwirkung Von Acetanhydrid Auf Phthalamid, Ber. Disch. Chem. Ges., 40 (1907) 2907–2914.
4. De Diesbach, H. ve von der Weid, E., Quelques Sels Complexes o-Dinitriles avec le Cuivre la Pyridine, Helv. Chim. Acta., 10 (1927) 886-887.
5. Dandridge, A. G., Drescher, H. A. ve Thomas, J., Dyes, British Patent., 322 (1927) 169.
6. Robertson, I. M., An X-ray Study of the Structure of the Phthalocyanines, J. Chem. Soc., 615 (1935) 1195.
7. Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P., Phthalocyanines: Properties and Applications, 1, Weinheim. 1989.
8. Sobbi, A. K., Wöhrle, D. ve Schlettwein, D. J., Photochemical Stability of Various Porphyrins in Solution and as Thin Film Electrodes, J. Chem. Soc.- Perkin Trans., 3 (1993) 481–488.
9. Yılmaz, İ., Süstitüe Ftalosiyeninler İçin Yeni Başlangıç Maddelerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1992.
10. McKeown, N.B., Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Press, Cambridge 1998.
11. Turek, P., Petit, P., Andre, J. J., Simon, J., Even, R., Boudjema, B., Guillaud, G. ve Maitrot, M., A New Series of Molecular Semiconductors: Phthalocyanine Radicals, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 5119–5122.
12. Kantar C., Resorsinaren Grupları İçeren Polimerik Ftalosiyeninlerin Mikrodalga Yardımlı Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, Türkiye, 2009.
13. Gurek, A.G., Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyeninler, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 1996.
14. Hamuryudan, E., Diaza-Dioksa Süstitüe Ftalosiyenin, Oksim ve Kompleksleri, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1994.

15. Stillman, M. J. ve Nyokong, T., Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectral Properties of Phthalocyanines. Part I. Complexes of the Dianion, Phthalocyanines Properties and Applications, VCH, 3, (1989) .
16. Çelebi, M., Yeni İşlevsel Fonksiyonlu Ftalosiyanın Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, 2014.
17. Pür, B., Yeni Asimetrik Ftalosiyaninler, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2011.
18. Çakır, V., Tetrasubstitüe Ftalosiyanın Sentezi ve Elektropolimerizasyon Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2014.
19. Bayrak, R., Periferel Çevresinde Farklı Triazol Grupları Taşıyan Yeni Ftalosiyanın Sentezi ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2013.
20. Günsel, A., Kandaz, M., Koca, A. ve Salih, B., Functional Fluoro Substituted Tetrakis-Metallophthalocyanines: Synthesis, Spectroscopy, Electrochemistry and Spectroelectrochemistry, *J. Fluorine Chem.*, 129 (2008) 662–668.
21. Sessler, J. L., Jayawickramarajah, J., Gouloumis, A., Patnos, G. D., Torres, T. ve Guldi, D. M., Guanosine and Fullerene Derived de-Aggregation of a New Phthalocyanine-Linked Cytidine Derivative, *Tetrahedron*, 62 (2006) 2123–2131.
22. Snow A. W., The Porphyrin Handbook, phthalocyanines: Properties and Materials, (Eds. Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R.) 17, 129, Academic press, USA, 2003.
23. Hamuryudan, E., Merey, S. ve Bayır, Z. A., Synthesis of Phthalocyanines with Tridentate Brached Bulky and Alkylthio Groups, *Dyes Pigm.*, 59 (2003) 263-268.
24. Atacı, E., Azo Grubu ve Suda Çözünebilen Bazı Ftalosiyanın Mikrodalga Yardımlı Sentezi, Karakterizasyonu ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize, 2012.
25. Ceylan, T., Substitüe Yeni Ni(II) ve Zn(II) Ftalosiyanın Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1997.
26. Agboola, B. O., Catalytic Activities of Metallophthalocyanines Towards Detection and Transformation of Pollutants, Doctoral Thesis, Rhodes University, Grahamstown, 2007.
27. Acar, İ., Kantekin, H. ve Bıyıklıoğlu, Z., The Synthesis, Using Microwave Irradiation and Characterization of Novel Metal-Free and Metallophthalocyanines, *J. Organomet. Chem.*, 695 (2010) 151–155.

28. Terekhov, D. S., Nolan, K. J. M., Mc Arthur, C. R. ve Leznoff, C. C., Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-octaalkylphthalocyanines and the Effects of Concentration and Temperature on their ¹H-NMR Spectra, J. Organomet. Chem., 61 (1996) 3034–3040.
29. Chidawanyika, W.J.U., Photophysical Studies of d¹⁰ Metallophthalocyanines and Their Interaction with Nanoparticles, Doctoral Thesis, Rhodes University, Grahamstown, 2010.
30. Idowu, M.A., Photophysical and Photochemical Behaviour of Metallo Phthalocyanines: Effect of Nanoparticles and Molecules of Biological Importance, Doctoral Thesis, Rhodes University, Grahamstown, 2009.
31. Modibane, K. D., Synthesis and Photophysical Properties of Antimonyl and Lead Phthalocyanines, Master of Science, Rhodes University, Grahamstown, 2009.
32. Meller, A. ve Ossko, A., Phthalocyaninaitige Bor Komplexe, Monatsh. Chem., 103 (1972) 150–155.
33. Kobayashi, N., Synthesis, Optical Properties, Structures and Molecular Orbital Calculations of Subazaporphyrins, Subphthalocyanines, Subnaphthalocyanines and Related Compounds, J. Porphyr. Phthalocvan., 3 (1999) 453–467.
34. Leznoff, C. C., Svirskaya, P. I., Khouw, B., Cerny, R. L., Seymour, P. ve Lever, A. B. P., Syntheses of Monometalated and Unsymmetrically Substituted Binuclear Phthalocyanines and a Pentanuclear Phthalocyanine by Solution and Polymer Support Methods, J. Org. Chem., 56 (1991) 82–90.
35. Hanack, M., Renz, G., Ströhle, J. ve Schmid, S., Synthesis and Characterization of Substituted (1,2-Naphthalocyaninato) Iron Compound and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes, J. Org. Chem., 56 (1991) 3501–3509.
36. Jasat, A. ve Dolphin, D., Expanded Porphyrins and Their Heterologs, Chem. Rev., 97 (1997) 2267–2340.
37. Sleven, J., Görrler-Walrand, C. ve Binnemans, K., Synthesis, Spectral and Mesomorphic Properties of Octa-Alkoxy Substituted Phthalocyanine Ligands and Lanthanide Complexes, Mat. Sci. Eng. C, 18 (2001) 229–238.
38. Nemykin, V. N. ve Lukyanets, E. A., Synthesis of Substituted Phthalocyanines, Arkivoc, 1 (2010) 136–208.
39. Durmuş, M. ve Nyokong, T., The Synthesis, Fluorescence Behaviour and Singlet Oxygen Studies of New Water-Soluble Cationic Gallium(III) Phthalocyanines, Inorg. Chem. Commun., 10 (2007) 332–338.
40. Lokesh, K. S. ve Adriaens, A., Synthesis and Characterization of Tetra-Substituted Palladium Phthalocyanine Complexes, Dyes Pigm., 96 (2013) 269–277.

41. Ağırtaş, M.S., Çelebi, M., Gümüş, S., Özdemir, S. ve Okumus, V., New water soluble phenoxy phenyl diazenyl benzoic acid substituted phthalocyanine derivatives: Synthesis, antioxidant activities, atypical aggregation behavior and electronic properties, Dyes and Pigments, 99 (2013) 423-431.
42. Chauhan, S. M. S., Srinivas, K. A., Srivastava, P. K. ve Sahoo, B., Solvent-Free Synthesis of Phthalocyanines, J. Porphyr. Phthalocyan., 7 (2003) 548–550.
43. Leznoff, C. C. ve Hall, T. W., The Synthesis of a Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on a Polymer Support, Tetrahedron Lett., 23 (1982) 3023–3026.
44. Lee, C. H. ve Ng, D. K. P., Cerium-Promoted Formation of Metal-Free Phthalocyanines, Tetrahedron Lett., 43 (2002) 4211–4214.
45. Brewis, M., Clarkson, G. J., Humberstone, P., Makhseed, S. ve McKeown, N. B., The Synthesis of Some Phthalocyanines and Naphthalocyanines Derived from Sterically Hindered Phenols, Chem-Eur. J., 4 (1998) 1633–1640.
46. Thompson, J. A., Murata, K., Miller, D. C., Stanton, J. L., Broderick, W. E., Hoffman B. M. ve Ibers, J. A., Synthesis of High-Purity Phthalocyanines (Pc)-High Intrinsic Conductivities in the Molecular Conductor H₂(Pc)I and Ni(Pc)I, Inorg. Chem., 32 (1993) 3546–3553.
47. Alzeer, J., Roth, P. J. C. ve Luedtke, N. W., An Efficient Two-Step Synthesis of Metal-Free Phthalocyanines Using a Zn(II) Template, Chem. Commun., 15 (2009) 1970–1971.
48. Lokesh, K. S. ve Adriaens, A., Synthesis and Characterization of Tetra-Substituted Palladium Phthalocyanine Complexes, Dyes Pigm., 96 (2013) 269–277.
49. Bilgin, A., Ertem, B. ve Gök, Y., The Synthesis and Properties of New Metal-Free and Metallophthalocyanines Containing Four Diloop Macrocyclic Moieties, Supramol. Chem., 18 (2006) 361–369.
50. Fukuda, T., Ishiguro, T. ve Kobayashi, N., Non-planar Phthalocyanines with Q Bands Beyond 800 nm, Tetrahedron Lett., 46 (2005) 2907–2909.
51. Topuz, B. B., Gündüz, G., Maviş, B. ve Çolak, Ü., Synthesis and Characterization of Copper Phthalocyanine and Tetracarboxamide Copper Phthalocyanine Deposited Mica-Titania Pigments, Dyes Pigm., 96 (2013) 31–37.
52. Esenpınar, A. A., Durmuş, M. ve Bulut, M., Tetra-3-[(2-Diethylamino)Ethyl]-7-Oxo-4-Methylcoumarin-Substituted Zinc Phthalocyanines: Synthesis, Characterization and Aggregation Effects on Photophysical/Photochemical Properties, J. Photochem. Photobiol. A, 213 (2010) 171–179.
53. Hannack, M., Schmid, G. ve Sommerauer, M., Chromatographische Trennung der vier Möglichen Strukturisomere eines Tetrasubstituierten Phthalocyanins. Tetrakis(2-ethylhexyloxy)phthalocyaninatonicel(II), Angewandte Chem., 105 (1993) 1540.

54. Aktas, A., Acar, I., Koca, A., Bıyıklıoğlu, Z. ve Kantekin, H., Synthesis, Characterization, Electrochemical And Spectroelectrochemical Properties Of Peripherally Tetra-Substituted Metal-Free And Metallophthalocyanines, Dyes and Pigment, 99 (2013) 613-619.
55. Nas, A., Tetra Sübstitüe Grup İçeren Yeni Ftalosiyanınların Elektrokimyasal, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2013.
56. Acar, İ., Saka, E.T., Topçu, S., Bıyıklıoğlu, Z., Kantekin, H. ve Aktas, A., Synthesis and electrochemistry of new octa-substituted metal-free and metallophthalocyanines, J. Coord. Chem., 68 (2015) 1847-1858.
57. Moser, F. H. ve Thomas, A. L., The Phthalocyanines: Properties, CRC Pres, 1 (1983) 277.
58. Akdağ, Ö., Redoks Aktif Merkezli Ftalosiyanınlar, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2013.
59. Bekaroğlu, Ö., Phthalocyanines Containing Macrocycles, Appl. Organomet. Chem., 10 (1996) 605–622.
60. Sevim, A. M., Yenilmez, H.Y. ve Altuntaş Bayır, Z., Synthesis and photophysical properties of novel (trifluoromethyl)phenylethynyl-substituted metallophthalocyanines, Polyhedron, 62 (2013) 120-125.
61. T. Bilgiçli, A., Günsel, A., Kandaz, M., Altındal, A. ve Cömert, H., Double-decker sensor phthalocyanines functionalized with 1-hydroxyhexane-3-ylthio moieties; synthesis, characterization, electrical properties and H- or J- type aggregation studies, J. Organomet. Chem. 785 (2015) 112-121.
62. Emmelius, M., Pawlowski, G. ve Vollmann, H. W., Materials for Optical data Storage, Angewandte Chem., 28 (1989) 1445–1471.
63. Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J. ve Weiss, R., Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of the Reduced and Reduced Protonated Forms of Lutetium Diphthalocyanine, Inorg. Chem., 27 (1988) 1287–1291.
64. Wöhrle, D., Schnurpfeil, G., Makarov, S.G., Kazarin, A. ve Suvorova, O.N., Practical Applications of Phthalocyanines – from Dyes and Pigments to Materials for Optical, Electronic and Photo-electronic Devices Macroheterocycles 5 (2012) 191-202.
65. Campos-Terán, J., Garza, C., Beltrán, H. I. ve Castillo, R., Thin Film Formation at the Air–Water Interface and on Solid Substrates of Soluble Axial Substituted Cis Bis-Decanoate Tin Phthalocyanine, Thin Sol. Films, 520 (2012) 2211–2219.
66. Tredgold, R.H., Young, M.C.J. Hodge, P. ve Hoofar, A., Gas sensors made from Langmuir-Blodgett films of porphyrins, IEE Proceedings, 132 (1985) 151-156.

67. Özçeşmeci, M., Multiflorosüstitüe Ftalosiyeninler ve Reaksiyonları, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.
68. Mortimer, R. J., Dyer, A. L. ve Reynolds, J. R., Electrochromoc Organic and Polymeric Materials for Display Applications, Displays, 27 (2006) 2–18..
69. Zengin, H., Mikrodalga Yöntemi ile Yeni Ftalosiyeninlerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2013.
70. Thomas, A. L., Phthalocyanine Research and Applications, CRC Press, Florida, 1990.
71. Mueller, A., Kowalewski, T. ve Wooley, K.L., Synthesis, Characterization, and Derivatization of Hyperbranched Polyfluorinated Polymers, Macromolecules, 31 (1998) 776-786.
72. Babudri, F., Farinola, G.M., Naso F. ve Ragni R., Fluorinated Organic Materials for Electronic and Optoelectronic Applications: The Role of The Fluorine Atom, Chem. Commun., (2007) 1003-1022.
73. Koray, A. R., Ahsen, V. ve Bekaroğlu, Ö., Preparation of a Novel, Soluble Copper Phthalocyanine with Crown Ether Moieties, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 14 (1986) 932-933.
74. Çakır, V., Kantekin, H., Bıyıklıoğlu, Z. ve Koca, A., Synthesis, electrochemistry, spectroelectrochemistry and electropolymerization of metal-free and metallophthalocyanines, Polyhedron, 81 (2014) 525–533.
75. Gökçe, S., Metalli ve Metallsiz Ftalosiyeninlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Kobalt (II) Ftalosiyenin Siklohegzen Oksidasyonu Üzerine Katalitik Aktivitesinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2013.
76. Taşkın, G.C., Durmuş, M., Yüksel, F., Mantareva, V., Kussovski, V., Angelov, I. ve Atilla, D., Axially paraben substituted silicon(IV) phthalocyanines towards dental pathogen Streptococcus mutans: Synthesis, photophysical, photochemical and in vitro properties, Journal of photochemistry and Photobiology A-Chemistry, 306 (2015) 31-40.
77. Bıyıklıoğlu, Z. ve Baş H., Synthesis and electrochemistry of non-aggregated axially disubstituted silicon phthalocyanines bearing benzoxazin substituents, Inorganica Chimica Acta, 427 (2015) 293–298.
78. Sarı, S., Durmuş M. ve Bulut M., Microwave assisted synthesis of novel zinc(II) phthalocyanines bearing 1,3-diazido-2-propanoxy functional groups and investigation of their photochemical properties, Tetrahedron Let., 57 (2016) 1124-1128.

79. Bayrak, R., Akçay, H. T., Beriş, F. Ş., Şahin, E., Bayrak, H. ve Demirbaş, Ü., Synthesis, aggregation and spectroscopic studies of novel water soluble metal free, zinc, copper and magnesium phthalocyanines and investigation of their anti bacterial properties, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 133 (2014) 272–280.
80. Çelenk K., E., Karadeniz, H. ve Kantekin H., The synthesis and characterization of metal-free and metallophthalocyanine polymers by microwave irradiation containing diazadithia macrocyclic moieties, Dyes and Pigments, 85 (2010) 177-182.
81. Yurtseven, H., Kaya, M. A., Altındal, A. ve Şener, M. K., Synthesis, thermal, and electrical properties of stilbene-bridged polymeric zinc phthalocyanine, Designed Monomers and Polymers, 17 (2014) 58-68.
82. Yavuz, A., Bezgin, B., Aras, L. ve Önal, A. M., Electropolymerization of a New 4-(2,5-Di-2-Thiophen-2-Yl-Pyrrol-1-Yl) Tetra Substituted Nickel Phthalocyanine Derivative, J. Appl. Poly. Sci., 122 (2011) 1293–1299.
83. Bıyıklıoğlu, Z. ve Çakır, D., New electropolymerizable metal-free and metallophthalocyanines bearing {2,3-bis[3-(diethylamino)phenoxy]propoxy} substituents, Dyes and Pigments, 100 (2014) 150-157.
84. Ağırtaş, M.S., Gümüş, İ., Okumuş, V. ve Dündar A., Design of Novel Binuclear Phthalocyanines formed by Dioxyphenyl Bridges, Z. Anorg. Allg. Chem., 638 (2012) 1868–1872.
85. Şişman, F.Y., Süperkritik CO₂ Ortamında Çözünebilen Katalizör Sentezi ve Kimyasal Tepkimelere Uygulanması, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2007.
86. Van Leeuwen, P., Homogenous Catalysis, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2004.
87. Wilson, K. ve Walker, J., Principles and Techniques of Biochemistry and Molecular Biology, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
88. Koshland, D.E., Application of a Theory of Enzyme Specificity to Protein Synthesis, Proc. Natl. Acad. Sci., 44 (1958) 98-104.
89. Shriver, D.F. ve Atkins, P.W., Anorganik Kimya (Çeviri Editörü: Özkar, S.), Bilim Yayıncılık, Ankara, 1999.
90. Avşar, G., Orijinal Nitelikte Florlanmış Fosfin Ve Rodyum(I) Komplekslerinin Sentezi ve Süperkritik Karbon Dioksit Ortamında Hidrojenasyon Reaksiyonlarında Kullanımı, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2008.
91. Spessard, G.O. ve Miessler, G.L., Organometallic Chemistry, Prentice-Hall, New Jersey, 1997.

92. Ahrland, S., Chatt, J., Davies, N.R. ve Williams, A.A., The Relative Affinities of Coordinating Atoms for Silver Ion. Part II. Nitrogen, Phosphorus, and Arsenic, J. Chem. Soc., 13 (1958) 276-288.
93. Kuntz, E.G., Homogeneous Catalysis in Water, Chemtech., 17 (1987) 570-575.
94. Wan, K.T. ve Davis, M.E., Asymmetric Synthesis of Naproxen by Supported Aqueous Phase Catalysis, J. Cataly., 148 (1994) 1-8.
95. Kohlpaintner, C.W., Herrmann, W.A., Konkol, W. ve Bahrmann, H., Water-soluble Metal Complexes and Catalysts Part 6. A New, Efficient Water-soluble Catalyst for Two-phase Hydroformylation of Olefins, J. Mol. Cat., 73 (1992) 191-201.
96. Herrmann, W.A., Albanese, G.P., Manetsberger, R.B., Lappe, P. ve Bahrmann, H., New Process for The Sulfonation of Phosphane Ligands for Catalysts, Angew. Chem., Chem. Int. Ed., 34 (1995) 811-813.
97. Horvath, I.T. ve Rabai, J., Facile Catalyst Separation Without Water: Fluorous Biphasic Hydroformylation of Olefins, Science 266 (1994) 72-75.
98. Gladysz, J.A., Curran, D.P. ve Horvath, I.T., 'Separations with Fluorous Silica Gel and Related Materials', Handbook of Fluorous Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Germany, 2004.
99. Luo, Z., Swaleh, S.M., Theil, F. ve Curran, D.P., Resolution of 1(2-naphthyl)ethanol by a Combination of An Enzyme-catalyzed Kinetic Resolution with a Fluorous Triphasic Separative Reaction, Org. Lett., 4 (2002) 2585-2587.
100. Walden, P., Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts, Bull. Russian Acad. Sci., 8 (1914) 405-422.
101. Wilkens, J.S., Levisky, J.A., Wilson, R.A. ve Hussey, C.L., Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts: A New Class of Roomtemperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy and Synthesis, Inog. Chem., 21 (1982) 1263-1264.
102. Doğan, A., Sub- ve Süperkritik Alkollerle Endüstriyel Öneme Sahip Bazı Esterlerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2009.
103. Leitner, W., Homogeneous Catalysts for Application in Supercritical Carbon Dioxide as a 'Green' Solvent, Chemistry, 3 (2000) 595-600.
104. Reaves, J.T., Chemical Reactivity in Subcritical and Supercritical Fluid Solvents, Degree of Doctor of Philosophy, Auburn, Alabama, 1999.
105. Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C. A. ve Bochmann, M., Advanced Inorganic Chemistry (6th ed.), Wiley-Intenscience, New York, 1999.

106. Collman, J.M., Hegedus, L.S., Norton, J.R. ve Finke, R.G., Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, University Science Books, Mill Valley, California, A.B.D, 1987.
107. Smith, G.V. ve Notheisz, F., Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry, Academic Press, San Diego, California, 1999.
108. Nyokong, T. ve Vilakazi, S., Phthalocyanines and related complexes as electrocatalysts for the detection of nitric oxide, Talanta, 61 (2003) 27-35.
109. Gouterman, M., Optical Spectra and Electronic Structure of Porphyrins and Related Macrocycles, Academic Press, New York, 1977.
110. Ji, H.B., Yuan, Q.L., Zhou, X.T., Pei, L.X. ve Wang, L.F., Highly efficient selective oxidation of alcohols to carbonyl compounds catalyzed by ruthenium (III) meso-tetraphenylporphyrin chloride in the presence of molecular oxygen, Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters, 17 (2007) 6364-6368.
111. Ren, Q.G., Chen, S.Y., Zhou, X.T. ve Ji, H.B., Highly efficient controllable oxidation of alcohols to aldehydes and acids with sodium periodate catalyzed by water-soluble metalloporphyrins as biomimetic catalyst, Bioorganic and Medicinal Chemistry, 18 (2010) 8144-8149.
112. Rezaeifard, A., Jafarpour, M. ve Naeimi, A., A practical innovative method for highly selective oxidation of alcohols in neat water using water-insoluble iron and manganese porphyrins as reusable heterogeneous catalysts, Catalysis Commun., 16 (2011) 240-244.
113. Rahimi, R., Gholamrezapor, E. ve Naimi-Jamal, M. R., Oxidation of benzyl alcohols to the corresponding carbonyl compounds catalyzed by copper (II) meso-tetra phenyl porphyrin as cytochrome P-450 model reaction. Inorganic Chemistry Communications, 14 (2011) 1561-1568.
114. Çakır, V., Saka, E. T., Bıyıklıoğlu, Z. ve Kantekin, H., Highly selective oxidation of benzyl alcohol catalyzed by new peripherally tetra-substituted Fe(II) and Co(II) phthalocyanines, Synthetic Metals, 197 (2014) 233-239.
115. Sehlotho, N. ve Nyokong, T., Catalytic activity of iron and cobalt phthalocyanine complexes towards the oxidation of cyclohexene using tert-butylhydroperoxide and chloroperoxybenzoic acid, J. Mol. Catal. A: Chem., 209 (2004) 51.
116. Sorokin, A.B. ve Kudrik, E.V., Phthalocyanine metal complexes: Versatile catalysts for selective oxidation and bleaching, Catal. Today, 159 (2011) 37.
117. Sağlam, S., Florlu Piridin Türevli Paladyum Kompleksinin Sentezi ve Oksidasyon Tepkimelerine Katalitik Etkisinin Araştırılması, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2007.
118. Becker, A., Inventory of industrial fluoro-biochemicals, Eyrolles, Paris, 1996.

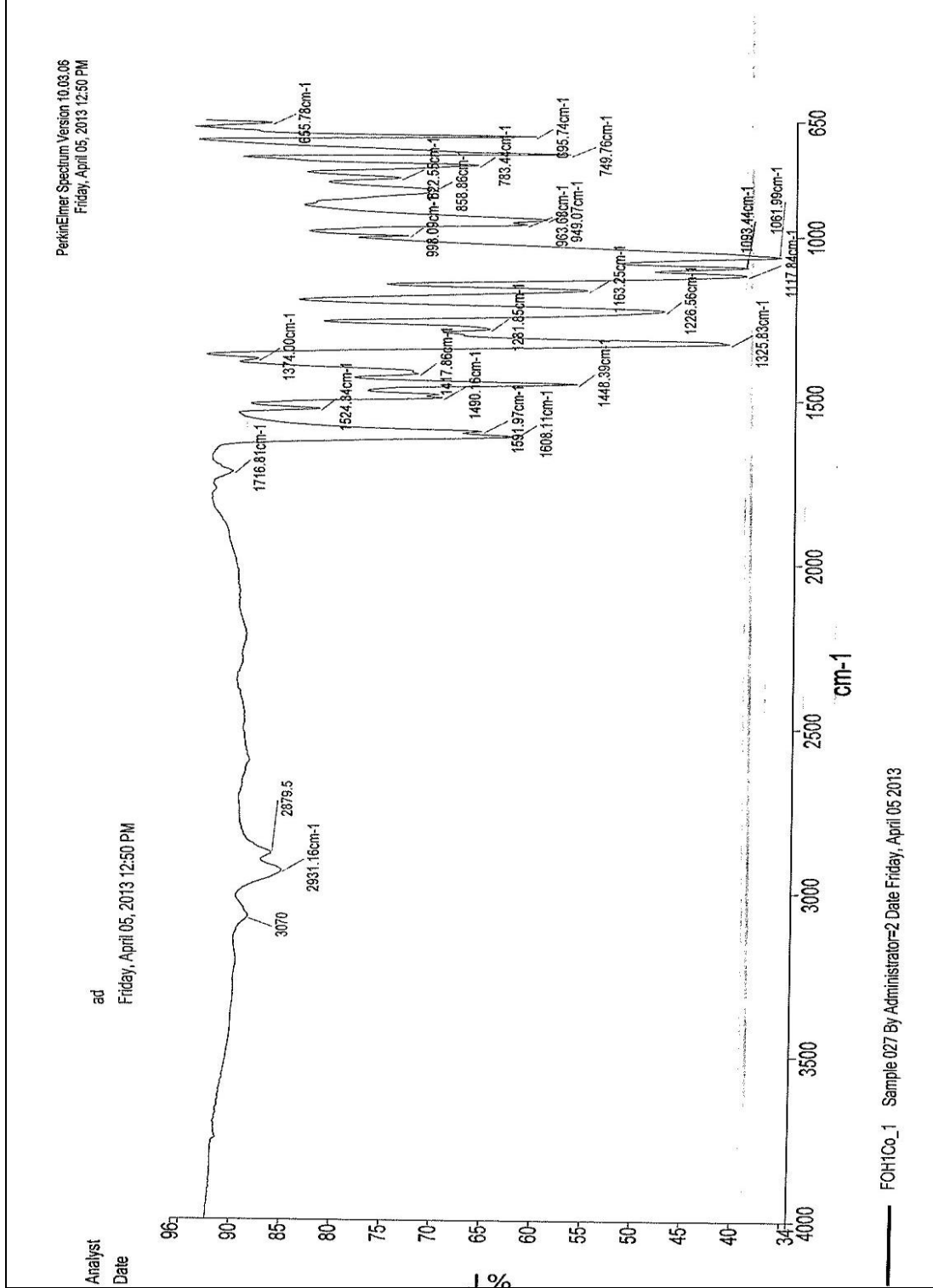
119. Mueller, A., Kowalewski, T. ve Wooley, K.L., Synthesis, Characterization, and Derivatization of Hyperbranched Polyfluorinated Polymers, Macromolecules, 31 (1998) 776-786.
120. Ceylan, J., Perfloroalkoksi Sübstitüe Ftalosiyanin Kompleksleri, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.
121. Sugimori, T., Horike, S.-I., Handa, M. ve Kasuga, K., Preparation and some properties of perfluoroalkoxy-substituted phthalocyanine complexes of iron(III), nickel(II) and zinc(II), Inorg. Chim. Acta, 278 (1998) 253-255.
122. Hui-Hua, L., Yi, W., Yuan-Jie, S., Xiang-Ge, Z., Jiang, W. ve Sheng-Yong, Y., Cyclopropanation of alkenes catalyzed by metallophthalocyanines, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 246 (2006) 49-52.
123. Selçukoğlu, M. ve Hamuryudan, E., Novel phthalocyanines with pentafluorobenzyloxy-substituents, Dyes and Pigments, 74 (2007) 17.
124. Özer, M., Yılmaz, F., Erer, H., Kani, İ. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis, characterization and catalytic activity of novel Co(II) and Pd(II)-perfluoroalkylphthalocyanine in fluoruous biphasic system; benzyl alcohol oxidation, Appl. Organomet. Chem., 23 (2008) 55-61.
125. Özçeşmeci, M. ve Hamuryudan, E., The synthesis and characterization of functionalized polyfluorinated phthalocyanines, Dyes and Pigments, 77(2008) 457.
126. Özçeşmeci, M., Özçeşmeci, İ. ve Hamuryudan, E., Synthesis and characterization of new polyfluorinated dendrimeric phthalocyanines, Polyhedron, 29 (2010) 2710.
127. Hanabusa, K., Shirai, H., Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., in Phthalocyanines Properties and Applications, 2, VCH, New York, (1993).
128. Aktaş, A., Pişkin, M., Durmuş, M. ve Bıyıklıoğlu, Z., Synthesis, photophysical and photochemical properties of zinc phthalocyanines bearing fluoro-functionalized substituents, Journal of Luminescence, 145 (2014) 899–906.
129. Bıyıklıoğlu Z. ve Aktas, A., Preparation of non-aggregating novel silicon phthalocyanines axially disubstituted with fluorinated functions, Coloration Technology, 129 (2013) 425-430.
130. Kulaç, D., Bulut, M., Altındal, A., Özkaya, A. R., Salih, B. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Characterization of Novel 4-Nitro-2-(octyloxy)phenoxy Substituted Symmetrical and Unsymmetrical Zn(II), Co(II) and Lu(III) Phthalocyanines, Polyhedron, 26 (2007) 5432–5440.
131. Makarov, S. G., Suvorova, O. N., Litwinski, C., Ermilov, E. A., Roeder, B., Tsaryova, O., Dülcks, T. ve Woehle, D., Linear and Rectangular Trinuclear Phthalocyanines, Eur. J. Inorg. Chem., 4 (2007) 546–552.

132. Meunier, B., Metalloporphyrins as versatile catalysts for oxidation reactions and oxidative DNA cleavage, Chem. Rev. 92 (1992) 1411-56.

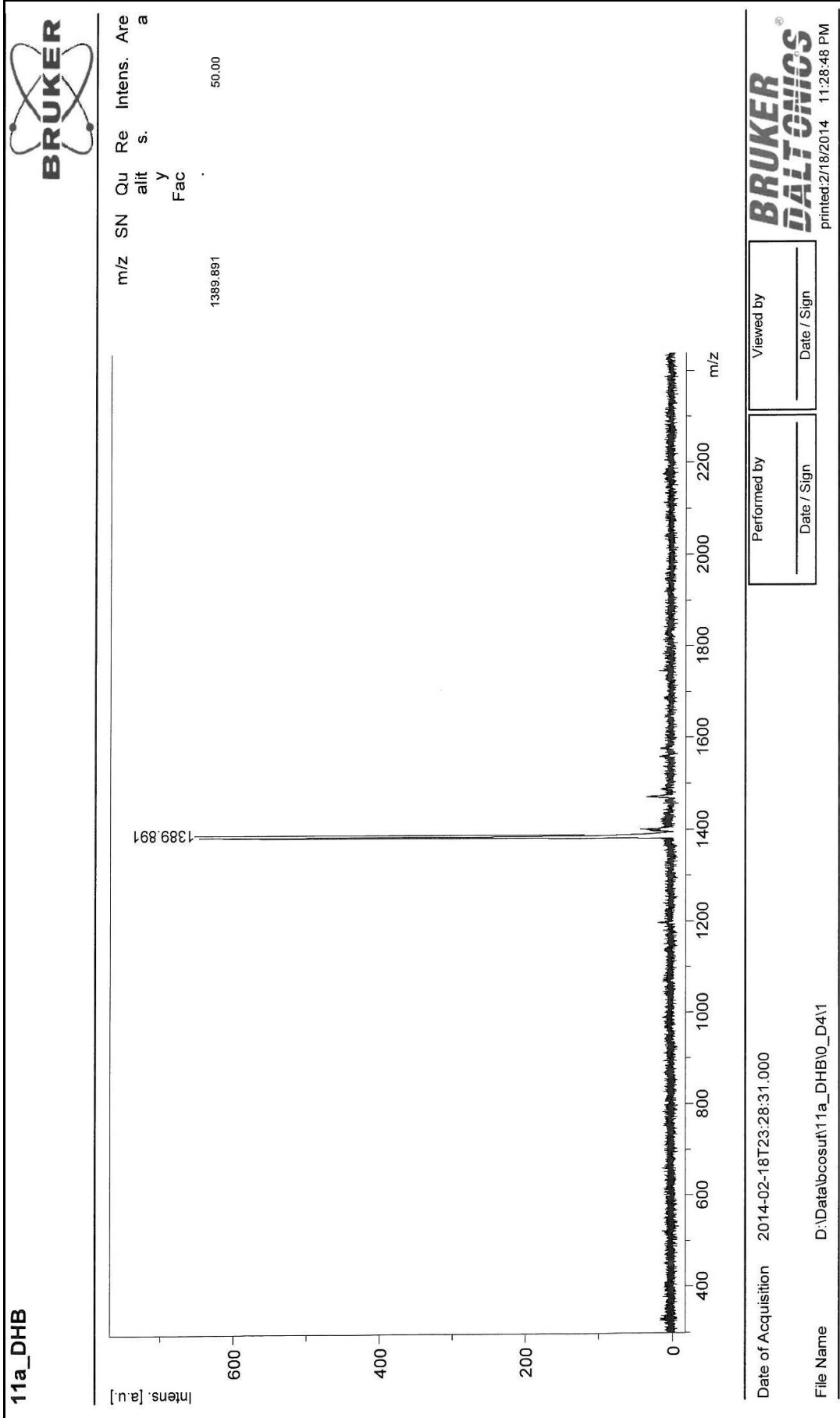


7. EKLER

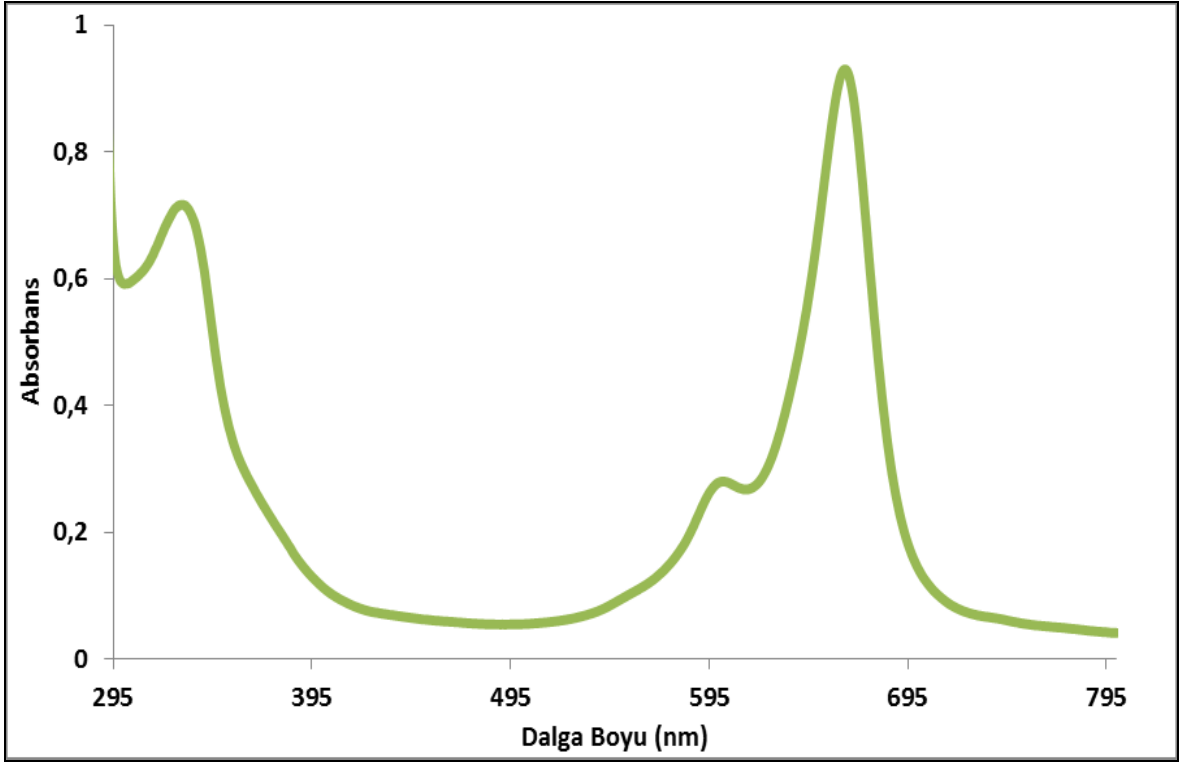
EK 1.



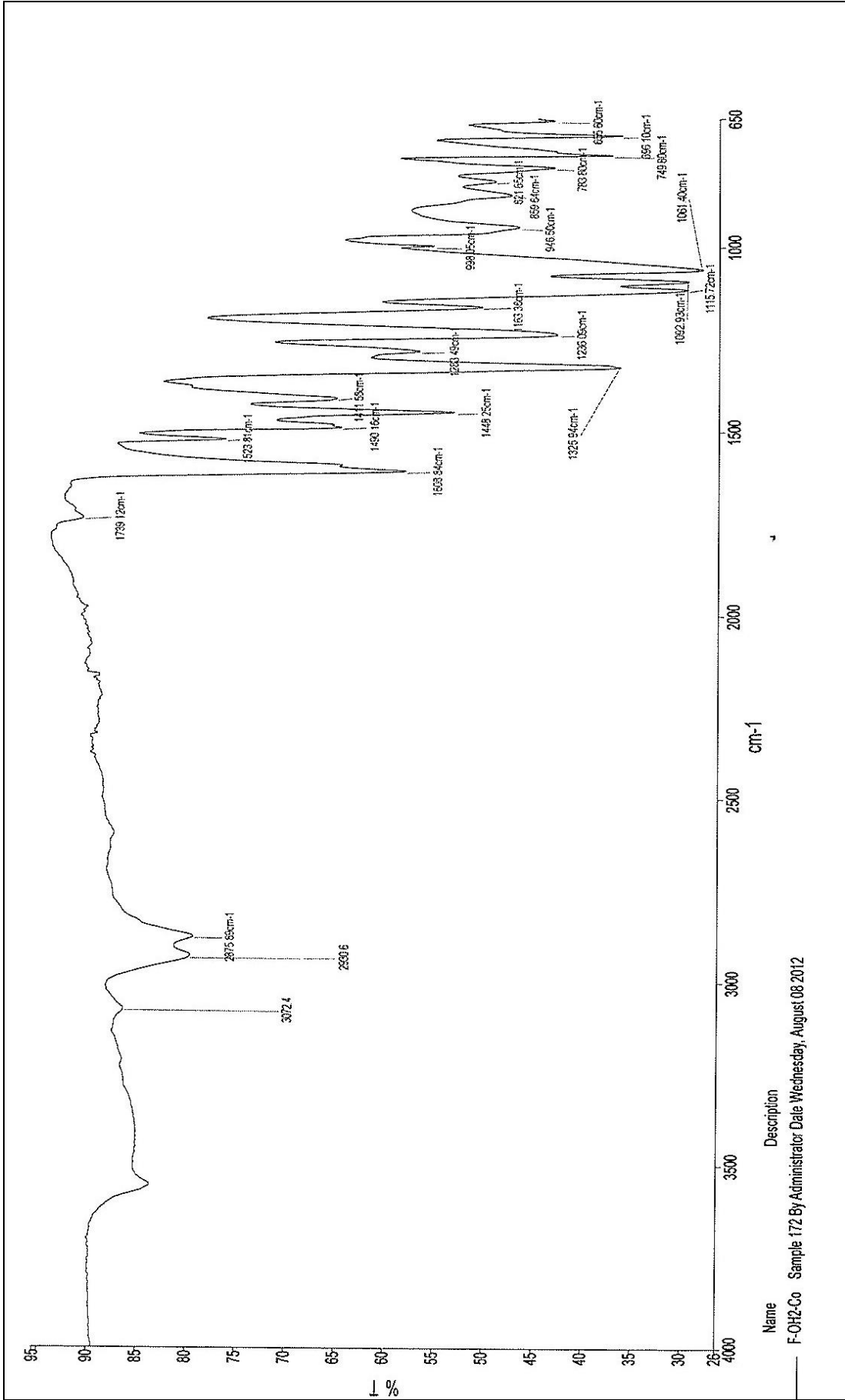
Ek Şekil 1. (2a) bileşiminin IR spektrumu



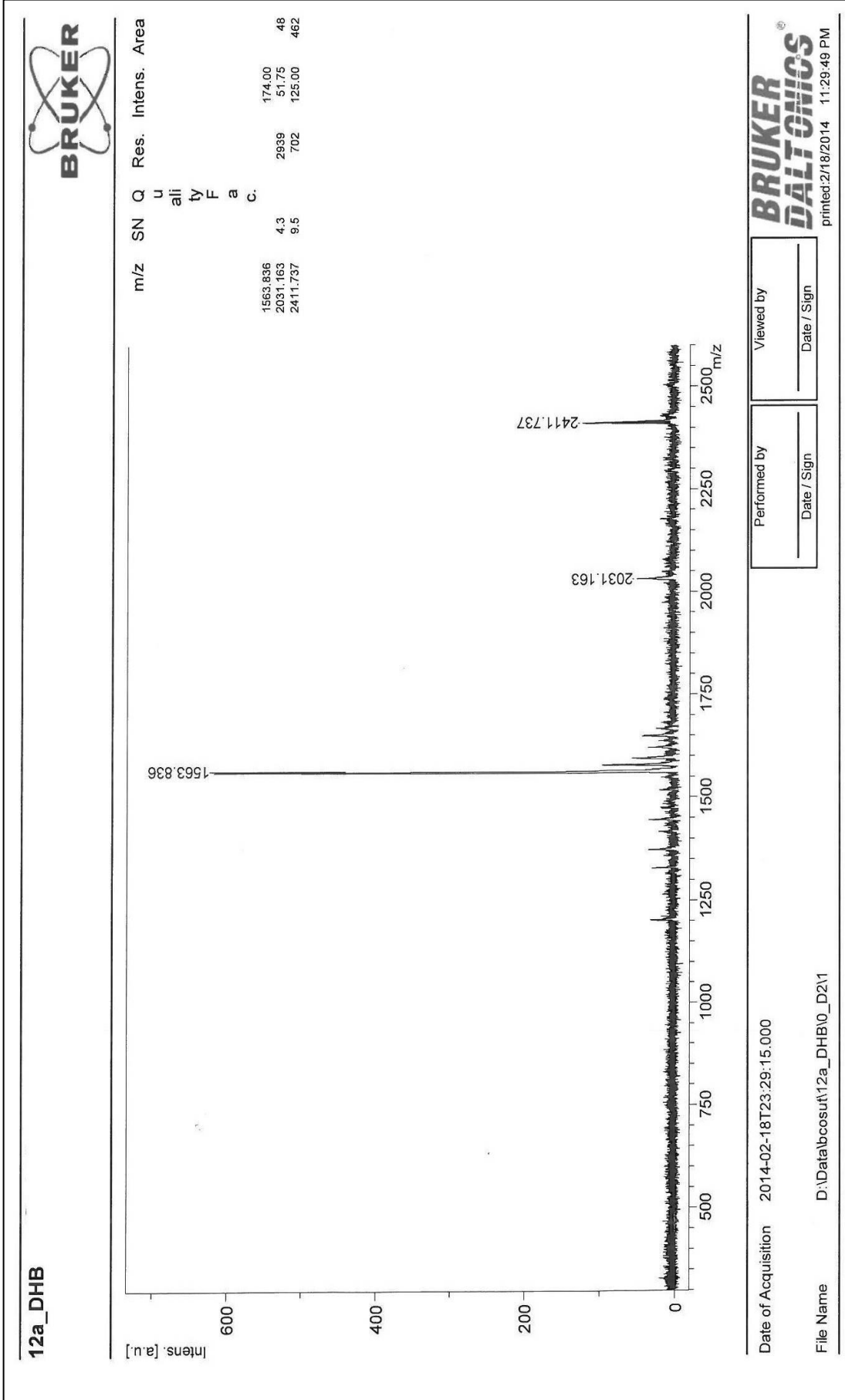
Ek Şekil 2. (2a) bileşiminin MALDI-TOF spektrumu



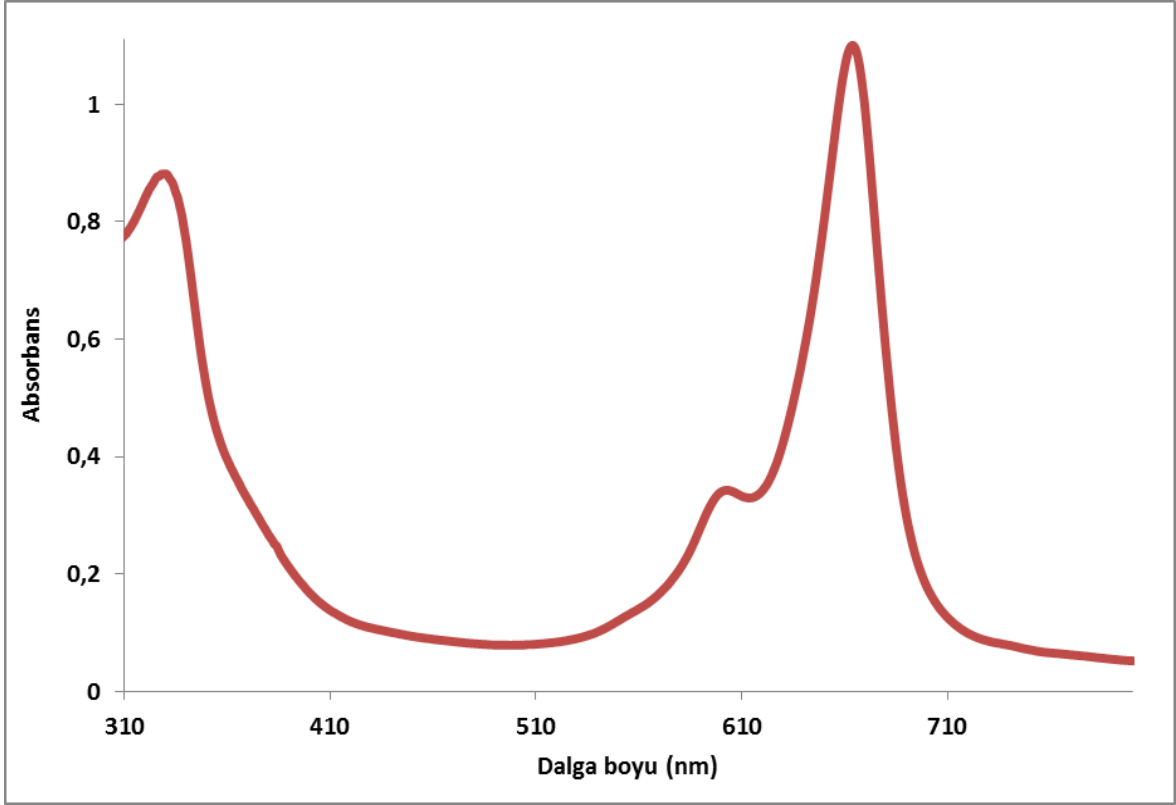
Ek Şekil 3. (2a) bileşiğinin UV-Vis spektrumu



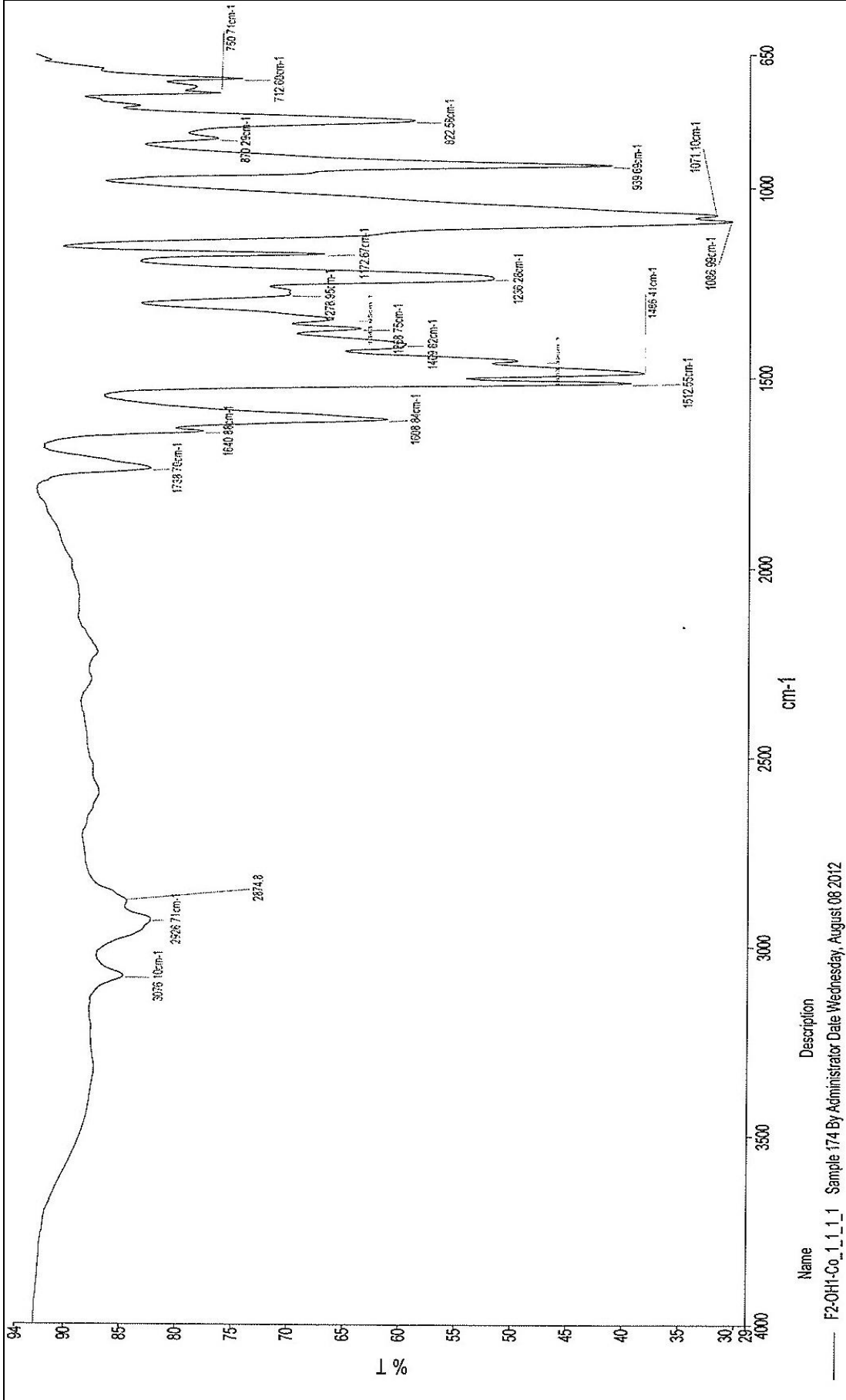
Ek Şekil 4. (4a) bileşiğinin IR spektrumu



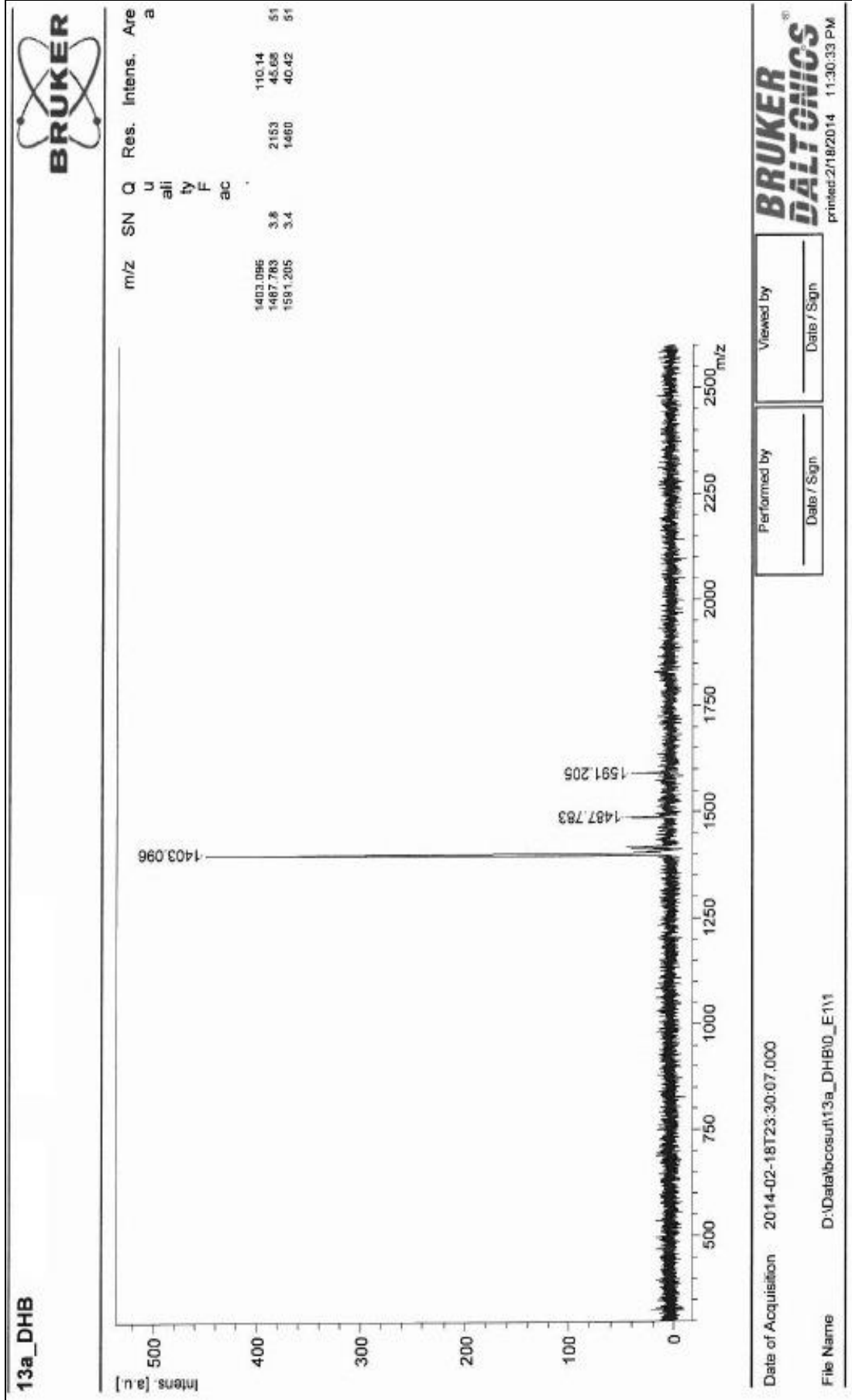
Ek Şekil 5. (4a) bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu



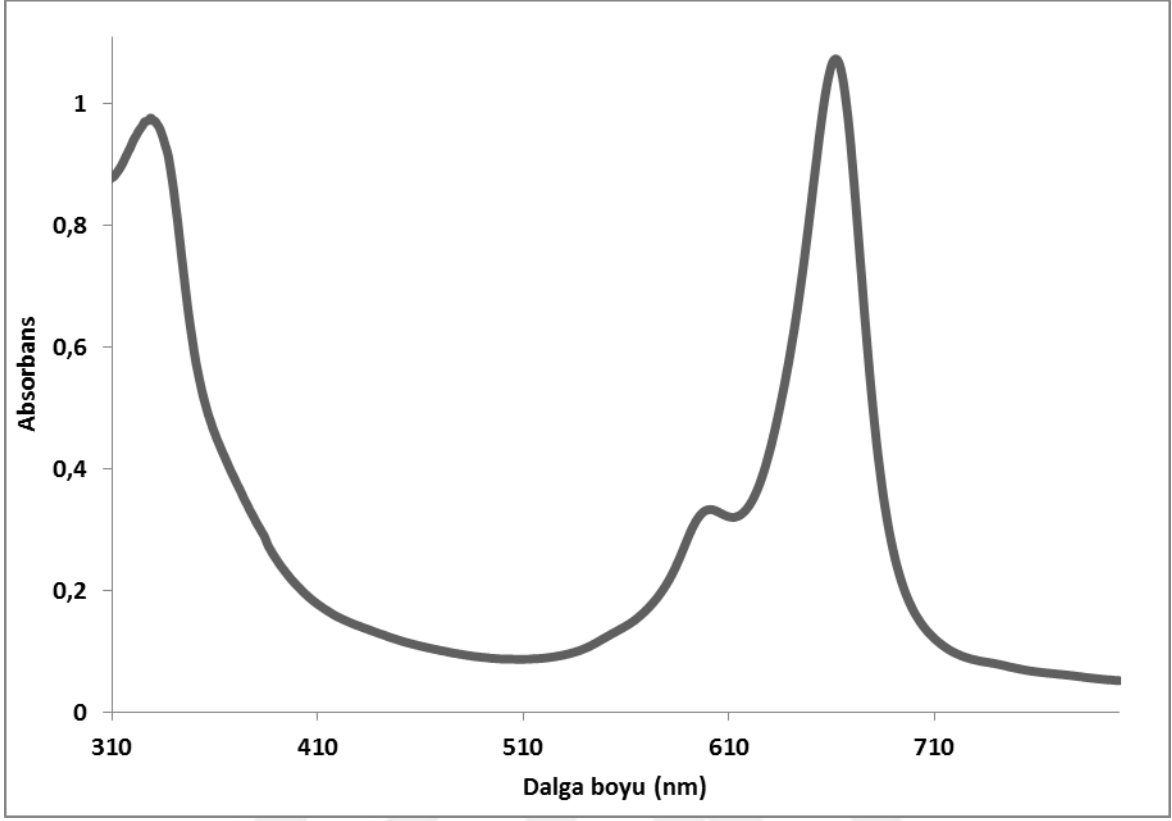
Ek Şekil 6. (4a) bileşiğinin UV-Vis spektrumu



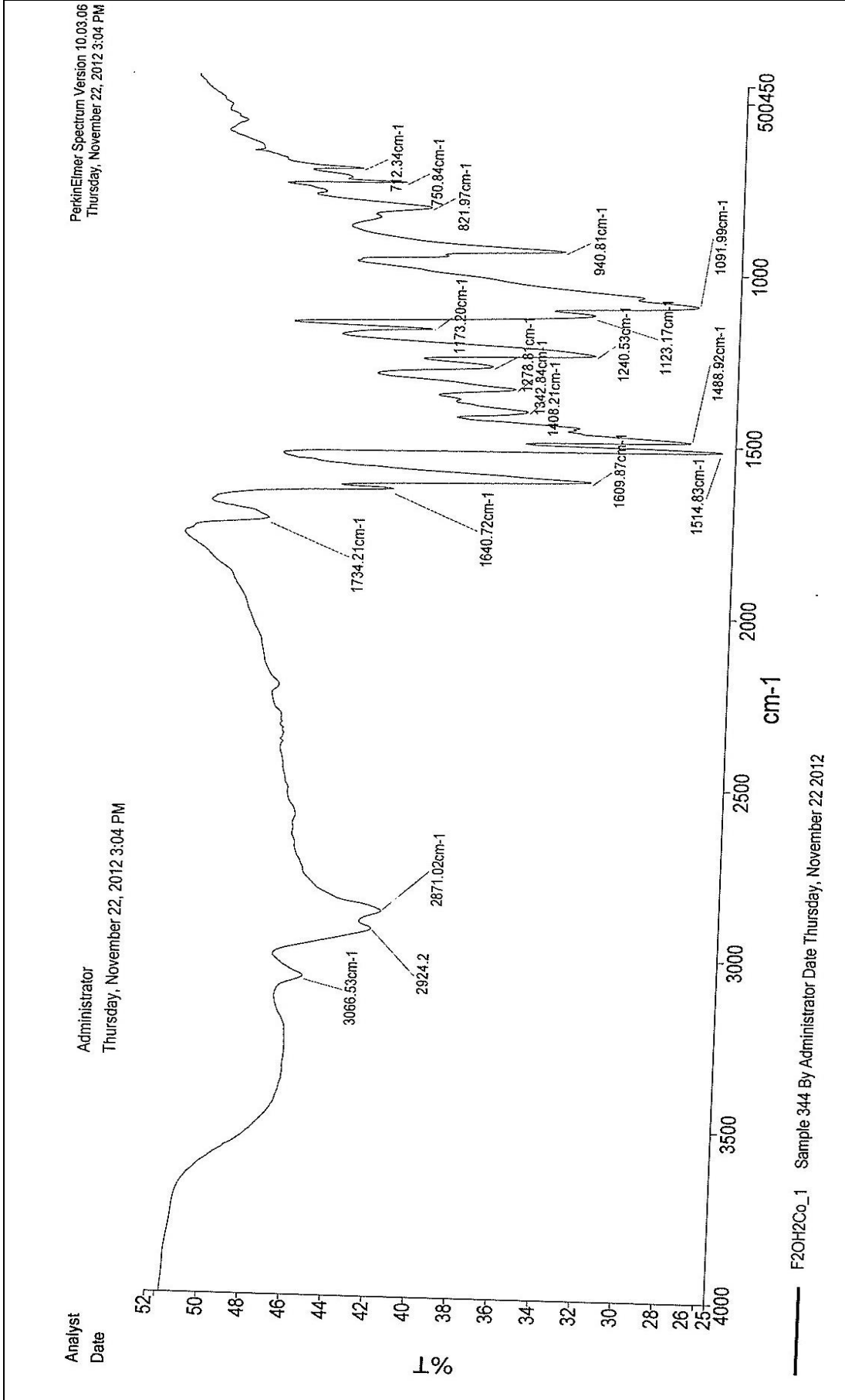
Ek Şekil 7. (6a) bileşiğinin IR spektrumu



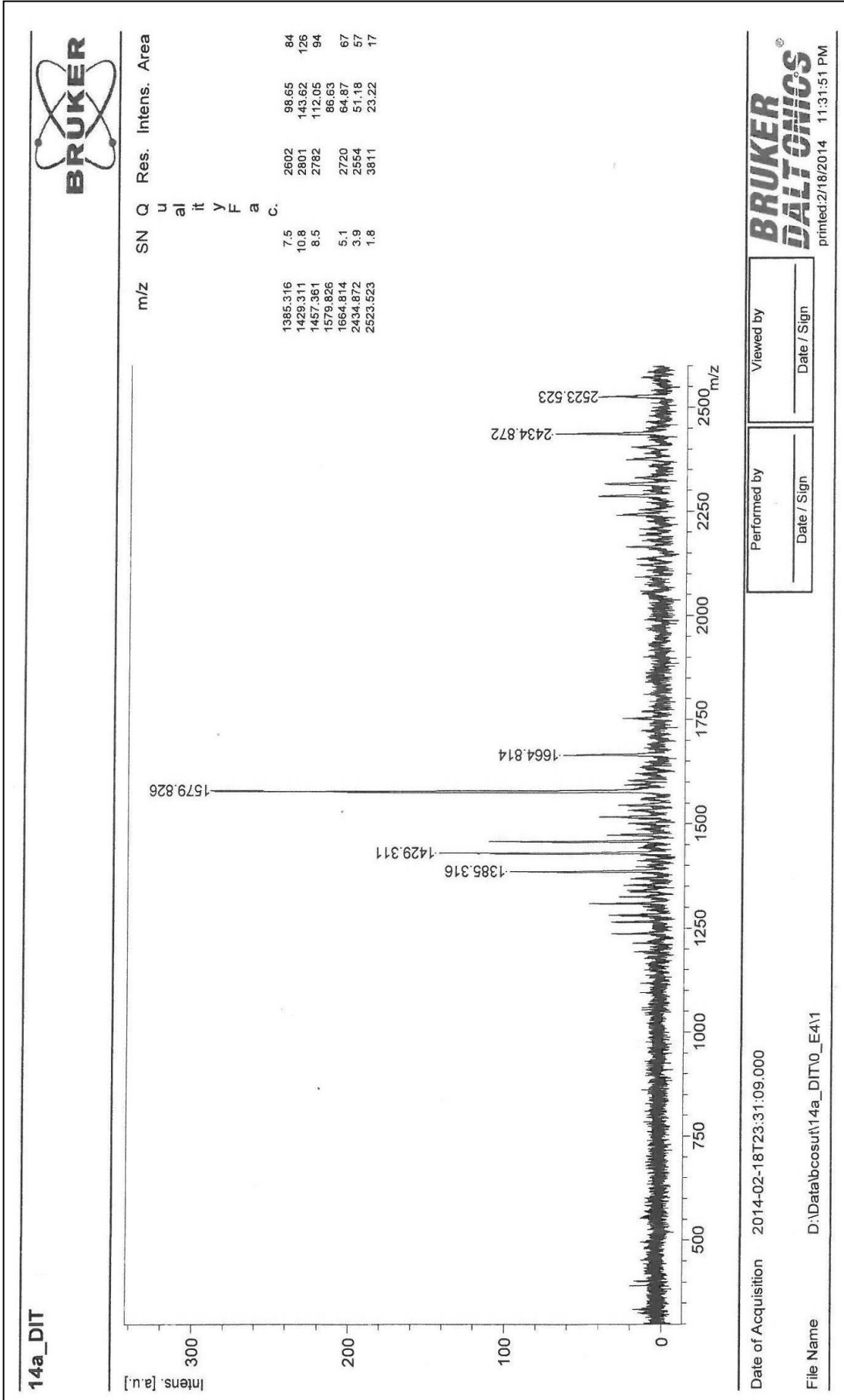
Ek Şekil 8. (6a) bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu



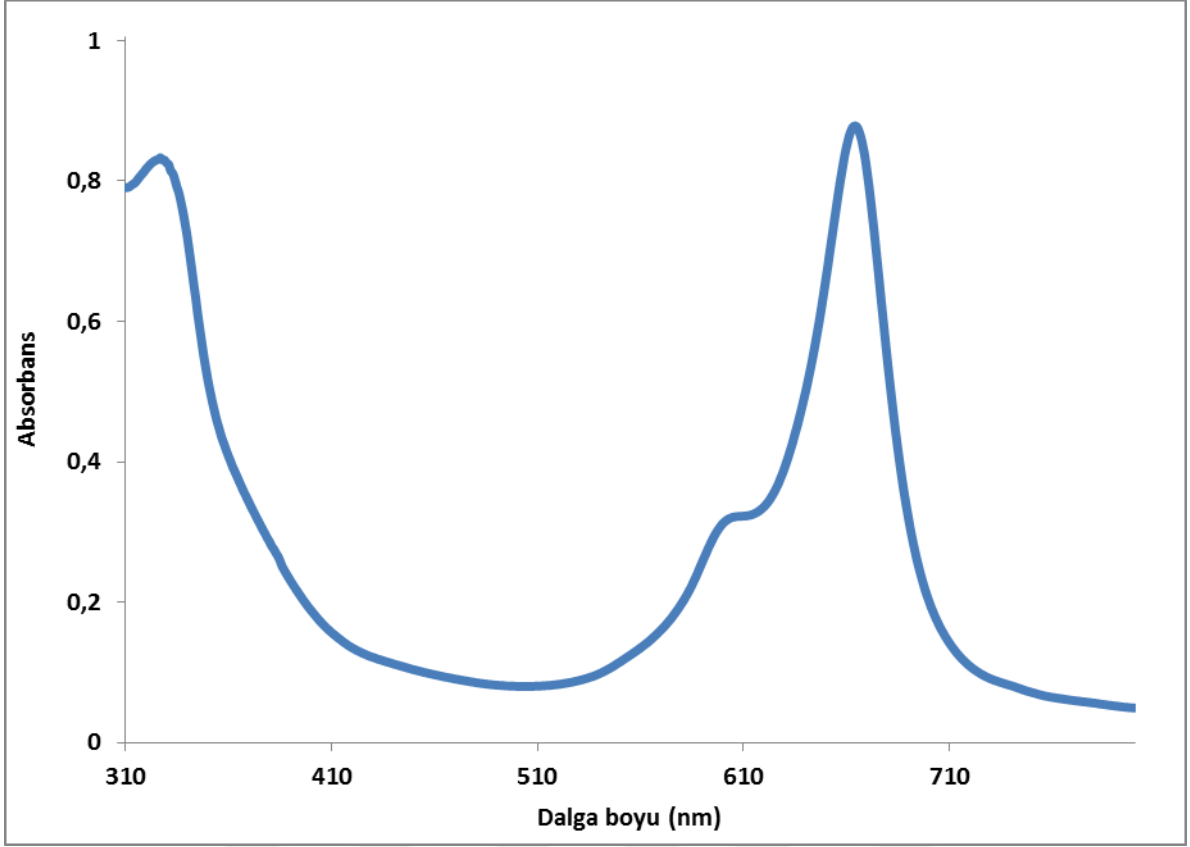
Ek Şekil 9. (6a) bileşiğinin UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 10. (8a) bileşiğinin IR spektrumu



Ek Şekil 11. (8a) bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu



Ek Şekil 12. (8a) bileşiğinin UV-Vis spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

06.06.1984 tarihinde Trabzon'da doğdu. İlk, orta ve lise tahsilini Trabzon'da tamamladı. 2003 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü'nü kazandı. Haziran 2007'de aynı bölümü bitirdi. 2007 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans'a başladı. Haziran 2010'da "Substitue Konumda Benzotiazol Halkaları İçeren Yeni Ftalosiyanınların Mikrodalga Ortamında Sentezi ve Karakterizasyonu" adlı tez çalışmasını hazırlayarak Yüksek Lisans eğitimini tamamladı. 2012 yılı Şubat ayında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı'nda Doktora programına başladı. Yüksek Lisans Tezi ve yapmış olduğu diğer bilimsel çalışmaları yurtdışı bilimsel dergilerde yayınlandı. Orta derecede İngilizce bilmekte olup evlidir.