

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**PERİFERAL TETRA SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE KOBALT FTALOSİYANİNLERİN SİKLOHEGZEN
OKSİDASYONU ÜZERİNE KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Kimyager Ece Tuğba SAKA

Mayıs 2012

TRABZON

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**PERİFERAL TETRA SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE KOBALT FTALOSİYANİNLERİN SİKLOHEGZEN
OKSİDASYONU ÜZERİNE KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Kimyager Ece Tuğba SAKA

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“DOKTOR (KİMYA)”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20.04.2012

Tezin Savunma Tarihi : 11.05.2012

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Halit KANTEKİN

Trabzon 2012

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalında

Ece Tuğba SAKA Tarafından Hazırlanan

**PERİFERAL TETRA SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE KOBALT FTALOSİYANİNLERİN SİKLOHEGZEN
OKSİDASYONU ÜZERİNE KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 24/ 04/2012 gün ve 1454 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda**

DOKTORA TEZİ

olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU

Üye : Prof. Dr. Halit KANTEKİN

Üye : Prof. Dr. Nevin KARABÖCEK

Üye : Prof. Dr. Atalay SÖKMEN

Üye : Doç. Dr. İbrahim KANI

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: 2010.111.002.5 (1062) tarafından desteklenmiştir.

Bu tez çalışmasının yapılması esnasında ilgi ve anlayışını eksik etmeyen, bilimsel açıdan iyi yetişmem konusunda çok özverili ve fedakar davranan değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Halit KANTEKİN'e çok teşekkür eder, saygı ve şükranlarımı sunarım.

Sentezlemiş olduğum kobalt ftalosiyanın bileşiklerinin katalitik etkinliklerini inceleme konusunda gerek deneysel gerekse de teoriksel bilgilerini esirgemeyen, her türlü yardımlarını gördüğüm Sayın Doç. Dr. İbrahim KANİ' ye teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın planlanması ve yürütülmesi aşamasında değerli yardımları ve önerileri için Sayın Doç. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU' na teşekkür ederim.

Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin ^1H NMR ve ^{13}C NMR verilerini almakta yardımcı olan Muzaffer ESNAF'a, kütle ve elementel sonuçları için Kimyager Bilgi SOLAK'a ve değerli arkadaşım Yasemin ÇAĞLAR'a teşekkür ederim.

Burada isimlerini saymadığım, ancak tezimi oluşturmam sırasında geçen yıllar içinde yardımlarına başvurduğum diğer Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı çalışma arkadaşlarıma ve bölüm çalışanlarına teşekkür ederim.

Tez izleme jürisi üyelerinden Sayın Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU' na ve Sayın Prof. Dr. Atalay SÖKMEN 'e doktora tez izleme raporlarımın incelenmesi sırasındaki yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmalarım sırasında yanımda olan ve desteğini eksik etmeyen sevgili eşim Kaan SAKA' ya, varlığı ile bana moral kaynağı olan kızım Ela' ya, hayatımın her aşamasında sevgileriyle, emekleriyle, destekleriyle yanımda olan canım aileme yürekten teşekkürlerimi sunarım.

Ece Tuğba SAKA
Trabzon 2012

TEZ BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum ‘‘Periferal Tetra Sübstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Kobalt Ftalosiyeninlerin Siklohegzen Oksidasyonu zerine Katalitik Etkinlerinin İncelenmesi’’ başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Halit KANTEKİN’in sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda 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.
11/05/2012

Ece Tuğba SAKA

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ BEYANNAMESİ	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	IX
SUMMARY	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
TABLolar DİZİNİ.....	XII
KISALTMALAR DİZİNİ	XV
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Ftalosiyeninler.....	2
1.3. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması	5
1.4. Ftalosiyeninlerin Genel Sentez Metotları	6
1.5. Metalsiz Ftalosiyeninlerin (H ₂ Pc) Sentezi	8
1.6. Metalli Ftalosiyeninlerin (MPc) Sentezi	8
1.7. Diğer Ftalosiyenin Türleri ve Sentezleri.....	9
1.7.1. Subftalosiyeninler	9
1.7.2. Süperftalosiyeninler	10
1.7.3. Çözünür Ftalosiyeninler	11
1.7.4. Asimetrik Ftalosiyeninler.....	11
1.7.5. Polimerik Ftalosiyeninler	12
1.7.6. Naftaftalosiyeninler.....	13
1.8. Ftalosiyeninlerin Fiziksel Özellikleri.....	13
1.9. Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri	15
1.10. Mikrodalganın Tanımı ve Özellikleri	15
1.11. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri	17
1.11.1. UV-Vis Spektroskopisi	17

1.11.2.	IR Spektroskopisi.....	20
1.11.3.	NMR Spektroskopisi.....	20
1.11.4.	Kütle Spektroskopisi.....	21
1.12.	Ftalosiyanınların Diğer Özellikleri	21
1.13.	Ftalosiyanınların Genel Saflaştırma Metotları	23
1.14.	Ftalosiyanınların Uygulama Alanları.....	25
1.14.1.	Boya	25
1.14.2.	Katalizör.....	25
1.14.3.	Fotodinamik Terapi.....	26
1.14.4.	Optik Veri Depolama	26
1.14.5.	Kimyasal Sensör Yapımı	26
1.14.6.	Sıvı Kristal	26
1.14.7.	Elektrokromik Görüntüleme	27
1.14.8.	Nükleer Kimya.....	27
1.15.	Ftalosiyanınların ile İlgili Son Gelişmeler	28
1.16.	Kataliz	35
1.16.1.	Homojen Kataliz	38
1.16.2.	Heterojen Kataliz	40
1.17.	Homojen ve Heterojen Katalizör Sistemlerinin Karşılaştırılması.....	40
1.18.	Alternatif Reaksiyon Sistemleri	42
1.18.1.	İki Fazlı Sistemler	42
1.18.1.1.	Sulu İki Fazlı Sistemler.....	43
1.18.1.2.	Florlu İki Fazlı Sistemler	45
1.18.2.	Üç Fazlı Sistemler	46
1.18.3.	İyonik Sıvılar	47
1.18.4.	Süperkritik Akışkanlar	48
1.19.	Oksidasyon.....	52
1.19.1.	Olefinlerin Oksidasyonu	53
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	55
2.1.	Kullanılan Aletler.....	55
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler	55
2.3.	Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	56
2.3.1.	1-(2-Hidroksietil)4-piperidon etilen Ketal (1) Sentezi	56

2.3.2.	Etil 3,3-difenilakrilat Sentezi	56
2.3.3.	3,3-Difenilprop-2-en-1-ol Sentezi.....	56
2.3.4.	3,3-Difenil Propanol (7) Sentezi	57
2.3.5.	4-Nitroftalimid Sentezi	57
2.3.6.	4-Nitroftalamid Sentezi.....	57
2.3.7.	4-Nitroftalonitril Sentezi	58
2.4.	Orijinal Maddelerin Sentezi	58
2.4.1.	4-[2-(1,4-Dioksa-8-azaspiro[4.5]dek-8-il)etoksi]ftalonitril (3) Sentezi	58
2.4.2.	Metalsiz Ftalosiyenin (4) Bileşiminin Sentezi	59
2.4.3.	Çinko (II) Ftalosiyenin (5) Bileşiminin Sentezi.....	61
2.4.4.	Kobalt (II) Ftalosiyenin (6) Bileşiminin Sentezi.....	63
2.4.5.	4-(3,3-Difenilpropoksi)siklohegza-3,5-dien-1,2-dikarbonitril (8) Sentezi	65
2.4.6.	Metalsiz Ftalosiyenin (9) Bileşiminin Sentezi	66
2.4.7.	Çinko (II) Ftalosiyenin (10) Bileşiminin Sentezi.....	68
2.4.8.	Kobalt (II) Ftalosiyenin (11) Bileşiminin Sentezi.....	69
2.5.	Siklohegzenin Oksidasyonu	71
2.5.1.	Kobalt (II) Ftalosiyenin (6) ve (11) Katalizörünün Varlığında Yapılan Oksidasyon Çalışmaları İçin Genel Yöntem.....	71
2.5.2.	Siklohegzen Oksidasyonu Tepkimesinin UV-Vis Spektrofotometresi ile Takip Edilmesi	71
3.	BULGULAR.....	73
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	80
5.	ÖNERİLER.....	96
6.	KAYNAKLAR	98

ÖZGEÇMİŞ

Doktora Tezi

ÖZET

PERİFERAL TETRA SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE KOBALT FTALOSİYANİNLERİN SİKLOHEGZEN
OKSİDASYONU ÜZERİNE KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ece Tuğba SAKA

Karadeniz Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Halit KANTEKİN

2012, 106 Sayfa, 38 Ek Sayfa

Bu çalışmada 1-(2-Hidroksietil)4-piperidon etilen ketal (1), 3,3-difenilpropanol (7) ve 4-nitroftalonitril (2) başlangıç bileşikleri kullanılarak 4-[2-(1,4-Dioksa-8-azaspiro[4.5]dek-8-il)etoksi]ftalonitril (3) ve 4-(3,3-Difenilpropoksi)siklohegza-3,5-dien-1,2-dikarbonitril (8) bileşiği sentezlendi. Elde edilen dinitril bileşiği (3) ve (8) kullanılarak n-pentanol, DBU ile metallsiz ftalosiyanın (4) ve (8) sentezlendi. Mikrodalga fırında dimetilaminoetanol varlığında sırası ile kuru $Zn(CH_3COO)_2$ ve $CoCl_2$ tuzları kullanılarak çinko(II) ftalosiyanınlar (5) ve (9), kobalt(II) ftalosiyanınlar (6) ve (11) dinitril bileşiklerinden sentezlendi. Bunun yanı sıra kobalt(II) ftalosiyanın (6) ve (11) bileşiklerinin siklohegzenin oksidasyon reaksiyonu üzerine katalitik etkinlikleri incelendi. Daha sonra, gaz kromatografi cihazı verilerin değerlendirilmesinde kullanılmıştır. Elde edilen orijinal bileşiklerin yapıları elementel analiz, IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-Vis ve MS spektral verileri ile aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ftalonitril, metallsiz ftalosiyanın, metalli ftalosiyanın, oksidasyon, katalitik etkinlik

PhD. Thesis

SUMMARY

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF TETRA SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES AND CATALYTIC ACTIVITIES OF THEIR COBALT (II) COMPLEXES ON CYCLOHEXENE OXIDATION

Ece Tuğba SAKA

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr. Halit KANTEKİN
2012, 106 Pages, 38 Appendix Pages

In this work, 4-[2-(1,4-dioxo-8-azaspiro[4.5]dec-8-yl)ethoxy]phthalonitrile (3) and 4-(3,3-diphenylpropoxy)cyclohexa-3,5-dien-1,2-dicarbonitrile (8) compounds were synthesized by using 1-(2-hydroxyethyl)4-piperidon ethylene ketal (1) and 3,3-diphenylpropanol (7) and 4-nitrophthalonitrile (2) as starting compounds. The metal-free phthalocyanines (4) and (9) were synthesized by using dinitrile compounds (3) and (8) with n-pentanol, DBU. Zinc(II) phthalocyanines (5) and (10), cobalt(II) phthalocyanines (6) and (11) compounds were synthesized by the reaction of dinitrile compounds in the presence of dimethylaminoethanol by using dry $Zn(CH_3COO)_2$ and $CoCl_2$ salts, respectively in microwave oven. In addition, catalytic activities of cobalt(II) phthalocyanines (6) and (11) were investigated on cyclohexene oxidation. Then, gas chromatography instrument was used for the evaluation of the results. The structures of the synthesized original compounds were identified by using elemental analysis, IR, ^{13}C -NMR, 1H -NMR, UV-Vis and MS spectroscopic data.

Key Words: Phthalonitrile, metal-free phthalocyanine, metallophthalocyanine, oxidation, catalytic activity.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Ftalosiyanimler ve Porfirinler arasındaki ilişki.....	2
Şekil 2. Ftalosiyanimlerin ilk sentez yöntemi	3
Şekil 3. Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanimler.	4
Şekil 4. Yüksek Koordinasyonlu Ftalosiyanimlerin Geometrilere	4
Şekil 5. LuPc ₂ ye ait sentez şeması	5
Şekil 6. Ftalosiyanimlerin adlandırılması.....	5
Şekil 7. Ftalosiyanimleri elde etmek için kullanılan başlangıç bileşiklere	6
Şekil 8. Metalsiz ftalosiyanimlerin elde edilmiş şeması	8
Şekil 9. Metalli ftalosiyanimlerin elde edilmiş şeması.....	9
Şekil 10. Bir subftalosiyanimin örneği.....	10
Şekil 11. Bir süperftalosiyanimin sentez reaksiyonu	10
Şekil 12. Süstitüe ftalosiyanimin örnekleri	11
Şekil 13. Bir asimetrik ftalosiyanimin sentez reaksiyonu	12
Şekil 14. Bir polimerik ftalosiyanimin sentez reaksiyonu	12
Şekil 15. Naftaftalosiyanimin örnekleri	13
Şekil 16. Metallo ftalosiyanimlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi	14
Şekil 17. Mikrodalga ile sentezlenen ftalosiyanimlerin sentez reaksiyonu	17
Şekil 18. Farklı çözücülerde (a) H ₂ Pc; (b) ZnPc and (c) PbPc nin UV-Vis grafikleri.....	19
Şekil 19. Bir ftalosiyanimin kompleksinin farklı çözücü konsantrasyonlarındaki UV-Vis grafiği.....	20
Şekil 20. Son yıllarda mikrodalga ile elde edilmiş ftalosiyanim kompleksleri.....	28
Şekil 21. Elektrokimyasal özelliği incelenmiş ftalosiyanim kompleksleri	29
Şekil 22. Fotofiziksel ve Fotokimyasal özellikleri incelenmiş bir ftalosiyanim kompleksi	30
Şekil 23. Bir polimerik ftalosiyanimin sentezine ait reaksiyon şeması.....	31
Şekil 24. Biyolojik aktivitesi ölçülen bir ftalosiyanim.....	32
Şekil 25. Oktakatonik ftalosiyanimin sentezi	33
Şekil 26. İnce film özelliği çalışılan bir ftalosiyanim kompleksi.....	34

Şekil 27. Binükleer ftalosiyanın kompleksleri	35
Şekil 28. Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi.	36
Şekil 29. Enzim-substrat ilişkisi.....	37
Şekil 30. Pd-katalizli scCO ₂ ortamdaki sinamil alkolün moleküler oksijen ile sinamilaldehite oksidasyon reaksiyonu.....	40
Şekil 31. Sulu iki fazlı sistem.....	43
Şekil 32. Sulu iki fazlı sistemlerde çözünebilen ligandlar	44
Şekil 33. Florlu iki fazlı sistem	45
Şekil 34. Üç fazlı reaksiyon sistemi.....	47
Şekil 35. İyonik sıvıların katyonik parçaları	47
Şekil 36. Süperkritik akışkanların faz diyagram	48
Şekil 37. İki fazlı sistemden homojen tek fazlı (süperkritik) sisteme geçiş.....	49
Şekil 38. Siklohegzenin oksidasyon reaksiyonu üzerine etkinliği incelenen porfirin bileşiği	54
Şekil 39. Siklohegzenin oksidasyonu sonucu oluşan ana ürünler	54
Şekil 40. (3) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	59
Şekil 41. (4) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	60
Şekil 42. (5) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	62
Şekil 43. (6) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	64
Şekil 44. (8) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	65
Şekil 45. (9) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	67
Şekil 46. (10) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	69
Şekil 47. (11) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	70
Şekil 48. Siklohegzenin oksidasyon tepkimesinde zamana bağlı ürün dönüşümleri	85
Şekil 49. Siklohegzenin oksidasyon tepkimesinde zamana bağlı ürün dönüşümleri	85
Şekil 50. Siklohegzen oksidasyonuna sıcaklık değişiminin etkisi (6).....	86
Şekil 51. Siklohegzen oksidasyonuna sıcaklık değişiminin etkisi (11).....	87
Şekil 52. Siklohegzenin oksidasyonuna oksidant miktarının etkisi (6).....	88
Şekil 53. Siklohegzenin oksidasyonuna oksidant miktarının etkisi (11).....	88
Şekil 54. Siklohegzenin oksidasyonunda kompleks (6) nın yükseltgenmesinin gözlemlendiği UV-Vis grafiği (TBHP).	90
Şekil 55. Siklohegzenin oksidasyonunda kompleks (6) nın yükseltgenmesinin gözlemlendiği UV-Vis grafiği.(m-CPBA).....	90

Şekil 56. Siklohegzenin oksidasyonunda kompleks (6) nın yükseltgenmesinin gözlemlendiği UV-Vis grafiği (H ₂ O ₂).	91
Şekil 57. Siklohegzenin oksidasyonunda kompleks (11) nın yükseltgenmesinin gözlemlendiği UV-Vis grafiği (TBHP).	91
Şekil 58. Siklohegzenin oksidasyonunda kompleks (11) nın yükseltgenmesinin gözlemlendiği UV-Vis grafiği (m-CPBA).....	92
Şekil 59. Siklohegzenin oksidasyonunda kompleks (11) nın yükseltgenmesinin gözlemlendiği UV-Vis grafiği (H ₂ O ₂).	92
Şekil 60. Siklohegzenin oksidasyon reaksiyonu boyunca kobalt ftalosiyanın katalizörülüğünde siklohegzenon ve siklohegzenol ürünlerine dönüşüm mekanizması	93
Şekil 61. Siklohegzenin oksidasyon reaksiyonu boyunca kobalt ftalosiyanın katalizörü eşliğinde siklohegzanoksit ürününe dönüşüm mekanizması	93

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Ftalosiyanın Genel Sentez Metodları	6
Tablo 2. Homojen kataliz örnekleri	39
Tablo 3. Homojen ve heterojen katalizin kıyaslanması	41
Tablo 4. Florokarbon ve hidrokarbon çözücülerin dağılım katsayıları	46
Tablo 5. Gaz, Sıvı ve süper kritik akışkanların fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması.....	49
Tablo 6. Bazı süperkritik akışkanların fiziksel özellikleri	50
Tablo 7. Süperkritik karbondioksitin avantajları	51
Tablo 8. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri (KBr, tablet, ν/cm^{-1})	74
Tablo 9. Sentezlenen orijinal bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri.....	74
Tablo 10. Sentezlenen orijinal bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektral değerleri.....	74
Tablo 11. Sentezlenen orijinal bileşiklerin $^{13}\text{C-NMR}$ spektral değerleri.....	75
Tablo 12. Sentezlenen bileşiklerin verim ve kütle spektrum değerleri (m/z).....	75
Tablo 13. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz değerleri.....	75
Tablo 14. Siklohegzen oksidasyonuna substrat miktarının etkisine ait veriler (Kat: kompleks 6)	76
Tablo 15. Siklohegzenin oksidasyonuna sıcaklık etkisine ait veriler (Kat: kompleks 6)	76
Tablo 16. Siklohegzen oksidasyonuna oksidant konsantrasyonunun etkisine ait veriler (Kat: kompleks 6).....	77
Tablo 17. Siklohegzenin oksidasyonuna oksidant türünün etkisine ait veriler (Kat: kompleks 6)	77
Tablo 18. Siklohegzen oksidasyonuna substrat miktarının etkisine ait veriler (Kat: kompleks 11).	78
Tablo 19. Siklohegzenin oksidasyonuna sıcaklık etkisine ait veriler (Kat: kompleks 11)	78
Tablo 20. Siklohegzen oksidasyonuna oksidant konsantrasyonunun etkisine ait veriler (Kat: kompleks 11)	79
Tablo 21. Siklohegzenin oksidasyonuna oksidant türünün etkisine ait veriler.....	79

KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Absorbans
Al ₂ O ₃	: Alüminyum Oksit
Atm	: Atmosfer
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	: Kompakt Disk
CDCl ₃	: Dötero Kloroform
CHCl ₃	: Kloroform
CoCl ₂	: Kobalt(II) Klorür
CuCN	: Bakır (I) Siyanür
CuPc	: Bakır Ftalosiyenin
DBN	: 1,8-Diazabisiklo[4.3.0]non-5-en
DBU	: 1,8-Diaza-bisiklo[5.4.0]undek-7-en
DibAl-H	: Diizobütilalüminyum Hidrür
d _k	: Kritik Yoğunluk
DMAE	: 2-(dimetilamino)etanol
DMF	: N,N-dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
e.n	: Erime Noktası
g	: Gram
H ₂ O ₂	: Hidrojen Peroksit
H ₂ Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
H ₂ SO ₄	: Sülfürik Asit
HCl	: Hidrojen Klorür
HNO ₃	: Nitrik Asit
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
IR	: Infrared Spektroskopisi

K_2CO_3	: Potasyum Karbonat
KBr	: Potasyum Bromür
Li_2Pc	: Lityum Ftalosiyenin
m-CPBA	: m-Kloroperoksibenzoik Asit
MeOH	: Metanol
MeONa	: Sodyum Metoksit
$MgSO_4$: Magnezyum Sülfat
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
MPc	: Metalli Ftalosiyenin
MS	: Kütle Spektroskopisi
MW	: Mikrodalga
N_2	: Azot
Na_2SO_4	: Sodyum Sülfat
$NaHCO_3$: Sodyum Bikarbonat
NcM	: Naftaftalosiyenin
NH_3	: Amonyak
nm	: Nanometre
$P(CH_2OH)_3$: Tris(hidroksimetil)fosfin
PbPc	: Kurşun Ftalosiyenin
Pc	: Ftalosiyenin
Pd/C	: Palladyum Aktif Karbon
P_k	: Kritik Basınç
PTA	: 1,3,5-Triaza-7-fosfaadamantan
SFE	: Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu
SiO_2	: Silisyum Dioksit
$skCO_2$: Süperkritik Karbondioksit
TBHP	: Tersiyer Bütilhidroperoksit
THF	: Tetrahidrofuran
T_k	: Kritik Sıcaklık
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
TMS	: Tetrametilsilan
TOF	: Döngü Frekansı

TON	: Döngü Sayısı
TPPMS	: Trifenilfosfin Monosülfonat
TPPTS	: Trifenilfosfin Trisülfonat
UO ₂ Cl ₂	: Uranyum Klorür
UV-Vis	: Ultraviyole-görünür Bölge Spektroskopisi
V ₂ O ₅	: Vanadyum (V) Oksit
W	: Watt
Zn(CH ₃ COO) ₂	: Çinko Asetat
ZnO	: Çinko Oksit
ZnPc	: Çinko Ftalosiyenin
cm ⁻¹	: Dalga sayısı
°C	: Santigrad derece
δ _{ppm}	: Kimyasal Kayma Değeri
¹³ C-NMR	: Karbon-13- Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
[M] ⁺	: Moleküler İyon Piki
(H ₂ N) ₂ CO	: Üre
(NO) _x	: Azotoksit

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Koordinasyon Kimyası, koordinasyon bileşikleri veya kompleksler diye adlandırılan bileşiklerle ilgilenmektedir. Bir merkezi atomun, ligant adı verilen değişik sayıda atom veya atom gruplarının koordine edilmesi ile oluşan bileşiğe "kompleks" veya "koordinasyon bileşiği", merkezi atomun iki veya daha fazla donör atoma sahip ligantlar ile reaksiyonu sonucunda oluşan bir veya birden çok halkalı yapıya sahip bileşiklere ise "Metal Şelat" denir. Bu bileşiklerin kimyasını inceleyen bilim dalına da "koordinasyon kimyası" denir [1].

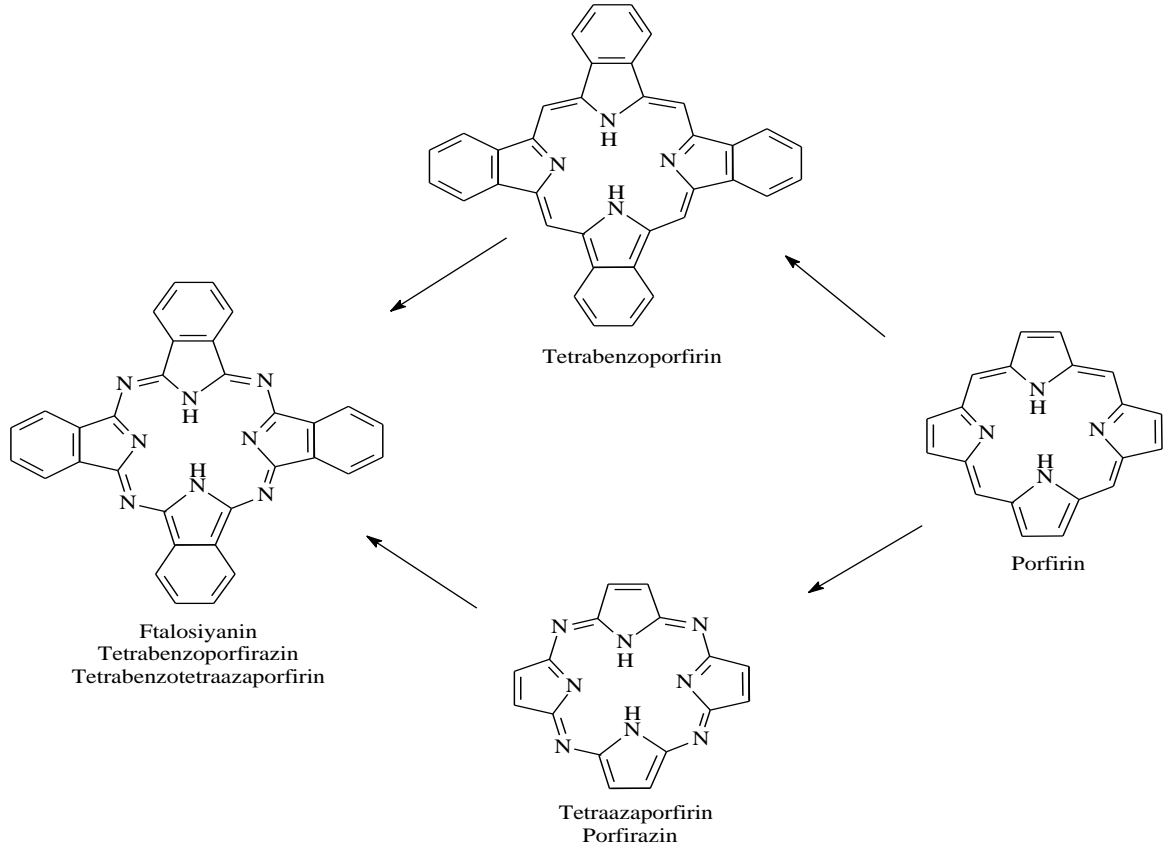
Koordinasyon bileşiğinde katyon veya merkez atomuna bağlanan donör atomların sayısına o bileşiğin "koordinasyon sayısı" denir. Koordinasyon sayısı 2 ile 12 arasında değişir; fakat en çok rastlananlar 4 ile 6'dır. Koordinasyon sayısı, Werner'in kendi teorisinde açıkladığı gibi yardımcı valans ile belirlenir. Yardımcı valansla katyona bağlanmış olan gruplar yüklü veya nötral olabilirler [2].

Koordinasyon kimyası alanındaki ilk başarılı yaklaşım bilim adamı Alfred Werner'den gelmiştir. Werner 1893 de adıyla anılan bir teori ortaya atmıştır. O dönemki bilim adamları 20 yıla yakın bir süre bu teoriyle ilgilenmediler. Ancak Werner 1911 de teorisini bir kısmının gereği olan bazı koordinasyon bileşiklerinin optik izomerlerinin varlığını da gösterince bilim adamları bu alana ilgi duymaya başladılar. Wernerin teorisine göre koordinasyon bileşiklerinde esas valans ve yardımcı valans olmak üzere 2 tür valans vardır. Esas valans koordinasyon bileşiğindeki merkez atomun oksidasyon sayısı, yardımcı valans ise merkez atomun koordinasyon sayısıdır. Ayrıca Werner bu teorisıyla koordinasyon bileşiklerinin stereo kimyasını ile de ilgilenmiştir. Zaman içerisinde koordinasyon bileşiklerinin yapılarını ve bağ özelliklerini açıklamada birçok teori ortaya sürülmüştür. Ortaya çıkan her teori zaman içerisinde yetersizliğinden dolayı bir yenisinin ortaya çıkmasına sebep olmuştur [2]. Metalin s, p ve d orbitallerinden meydana gelen hibrit orbitaller yardımıyla koordinasyon bileşiklerinin geometrilerini ve manyetik özelliklerini açıklayan Valens Bağ Teorisinden sonra sırasıyla, merkez atomuna bağlı olan ligandları nokta halinde eksi yük veya nokta halinde dipol olarak açıklayan, merkez atom ile ligandlar arasındaki bağı iyonik olarak kabul eden Kristal Alan Teori, bütün bileşiklerin

moleküler yapıda olduğu ve merkez atom ile ligandlar arasındaki bağların orbital bindirmesi sonucu oluştuğu kabulünü yapan Moleküler Orbital Teori ve son olarakta Ligand Alan Teoridir [3]. Bu bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında Moleküler Orbital Teori ve Ligand Alan Teori sıklıkla kullanılmaktadır.

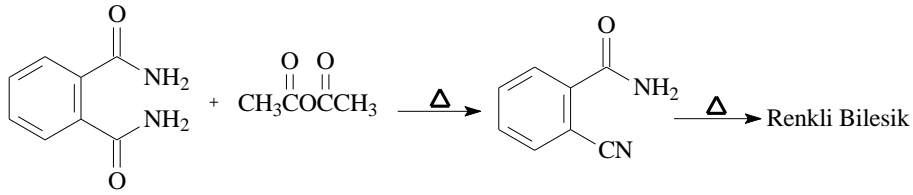
1.2. Ftalosiyaninler

Ftalosiyanin kelimesi yunanca nafta (kaya yağı) ve siyanin (koyu mavi) terimlerinden türetilmiştir. Ftalosiyaninler dört tane pirol türevinin azo-metin bağlarıyla birbirine bağlanmasıyla oluşan $18-\pi$ elektron sistemine sahip makrosiklik bileşiklerdir. Renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değişebilen ftalosiyaninler (Pc), yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen porfirinler gibi doğal olarak bulunmazlar (Şekil 1) [4].



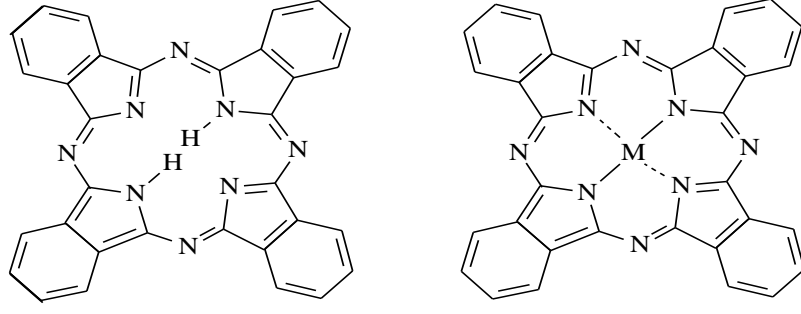
Şekil 1. Ftalosiyaninler ve Porfirinler arasındaki ilişki

Ftalosiyanimler, ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından South Metropolitan Gaz Company (Londra) 'da, yüksek sıcaklıkta ftalimid ve asetik anhidritten o-siyanobenzenamid reaksiyonu sonucu yan ürün olarak tesadüfen koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün elde edilmiştir (Şekil 2). Benzer şekilde de Diesbach ve Von der Weid 1927'de Fribourg üniversitesinde o-dibromobenzen'in bakır siyanür ile piridin içerisinde 200 °C'de ısıtılması ile mavi renkli bir ürün olan ftalosiyanim bileşiğini %23 verimle elde etmişler fakat yapısını aydınlatamamışlardır [5].



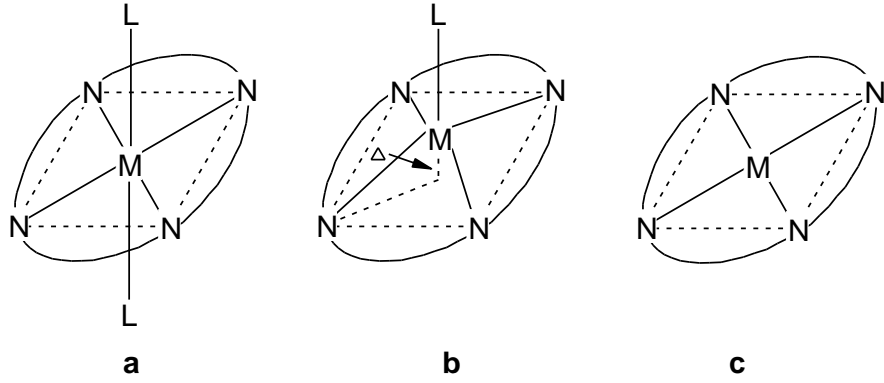
Şekil 2. Ftalosiyanimlerin ilk sentez yöntemi

1929 dan 1933 e kadar Londra üniversitesinde Linstead ve çalışma arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmalar sonucu bu bileşiklerin yapıları aydınlatılmıştır. Linstead metallsiz ftalosiyanim yapısını elementel analiz, kütle ve oksidatif bozunma sonuçlarını değerlendirerek aydınlatmıştır. Ayrıca Linstead yaptığı araştırmalar ile ftalosiyanimlerin dört izoiminoindolin biriminden oluşan simetrik bir makro halka olduğunu ve kavitesine değişik metal iyonlarını alabildiğini göstermiştir. Önerdiği bu yapının doğruluğunu ise X-ışını kırınım tekniğini kullanarak kanıtlamıştır. 1930 ile 1940 yılları arasında ise çok sayıda metalli ftalosiyanimler sentezlenmiştir. Günümüzde ise hem ülkemizde hem de dünyada ftalosiyanimlerin sentezi, yapısal karakterizasyonu ve kullanım alanları önemli bir çalışma alanı oluşturmuştur [6]. Aynı zamanda Linstead ftalosiyanimlerin doğal olarak bulunan porfirin halka sistemi ile oldukça yakından ilişkili olduğunu ve aralarındaki farkın dört benzo sübstitüentten ve dört mezo pozisyonun her birindeki azot atomlarından ileri geldiğini göstermiştir. Gerçekten de bazı kaynaklarda ftalosiyanimler tanımlanırken çok sık olmamasına karşın tetrabenzotetraazaporfirin şeklinde tanımlanmıştır. Ftalosiyanimler düzlemsel makro moleküller olmakla beraber, konjuge π elektronlarının yapıda simetrik olarak dağılmasından dolayı aromatik özellik gösteriyor kabul edilirler [7].



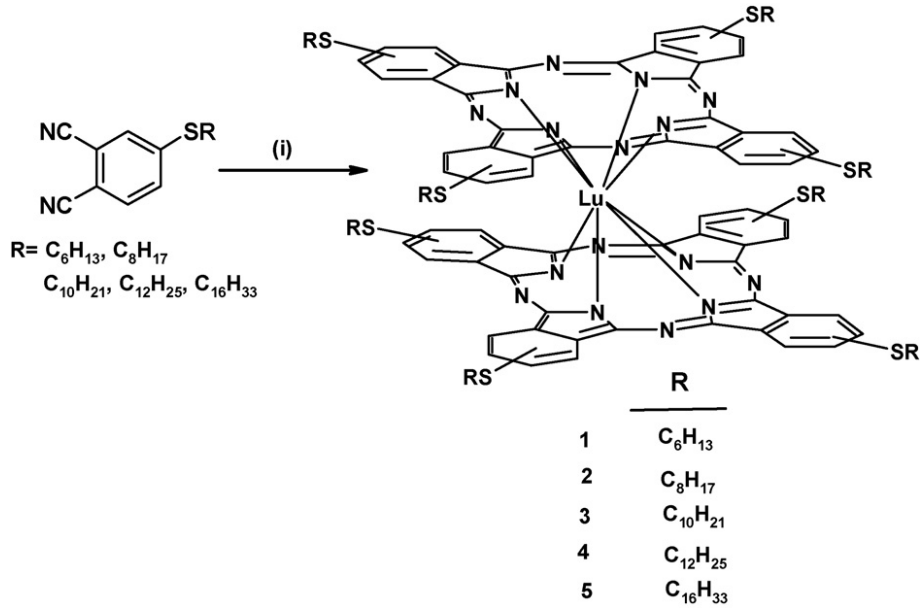
Şekil 3. Metalli ve Metallsiz Ftalosiyanimler

Ftalosiyanimler (Pc), 18 π -elektron sistemli düzlemsel makro halkalardır ve dört iminoizindolin biriminin kondenzasyonundan meydana gelirler (Şekil 3). Ftalosiyanim ligandı metallerin hemen hepsiyle koordine edilebilir. Kare düzlem ftalosiyanim halkasının koordinasyon sayısı dördür. Ftalosiyanimlerin daha yüksek bir koordinasyon sayısını tercih eden metallerle birleşmesi kare piramit, tetrahedral ya da oktahedral yapılarla sonuçlanır (Şekil 4).



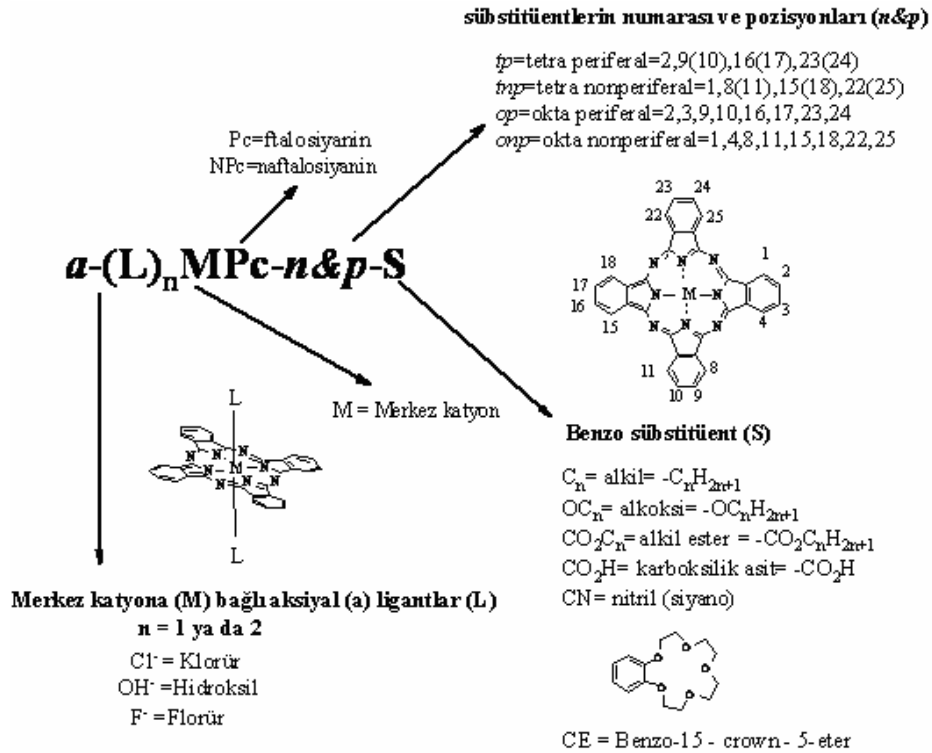
Şekil 4. Yüksek Koordinasyonlu Ftalosiyanimlerin Geometrileri

Ftalosiyanimler lantanit ve aktinitler ile sandviç yapı kompleksi oluştururlar. Bu yapıda iki ftalosiyanim halkasının sekiz azot atomu ile koordine edilmiş bir merkez metal atomu bulunur (Şekil 5) [8].

Şekil 5. LuPc₂ ye ait sentez şeması

1.3. Ftalosiyeninler Adlandırılması

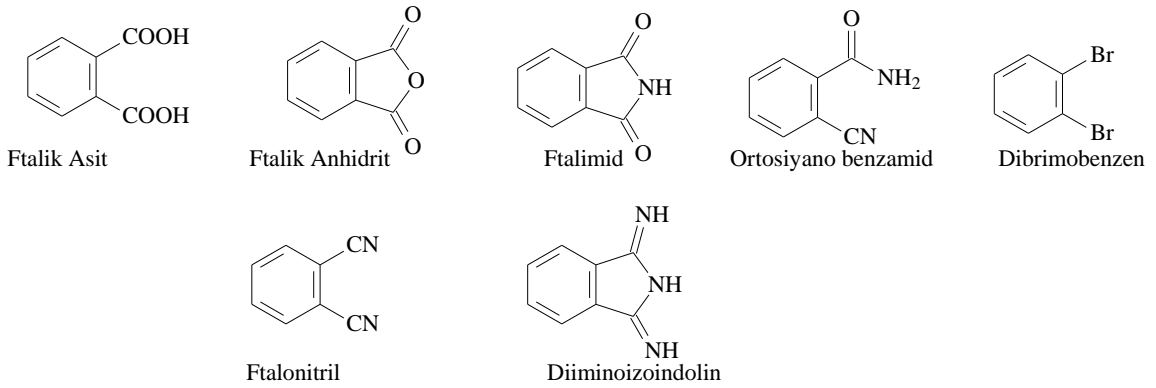
Ftalosiyeninlerin adlandırılması aşağıdaki Şekil 6 da verilmiştir.



Şekil 6. Ftalosiyeninlerin adlandırılması

1.4. Ftalosiyanın Genel Sentez Metotları

Ftalosiyanınlar aromatik *o*-dikarbosiklik asit türevleri, ftalik asitler, ftalonitriller, ftalik anhidritler, ftalimidler, diiminoizoindolinler ve *o*-siyanobenzamidlerde yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içinde veya doğrudan ısıtılmasıyla elde edilirler (Şekil 7). Ftalosiyanınların periyodik tablodaki hemen her metalle kompleksleri sentezlenebilir [11]. Örneğin bir metal tuzu varlığında ve genellikle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde kullanılan metalin ftalosiyanının türevi elde edilir [9-12].



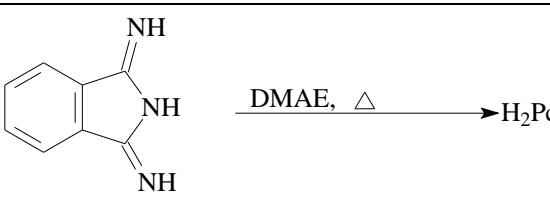
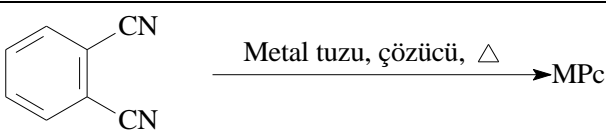
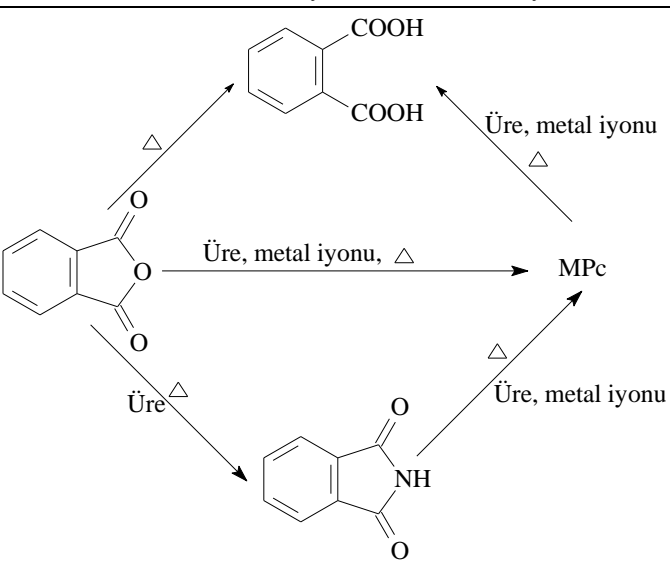
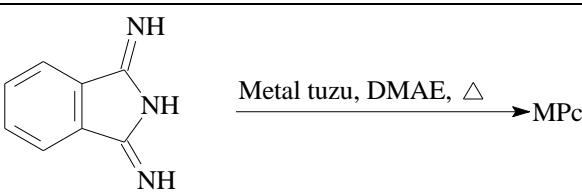
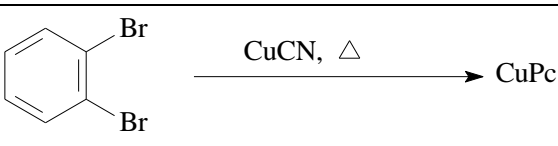
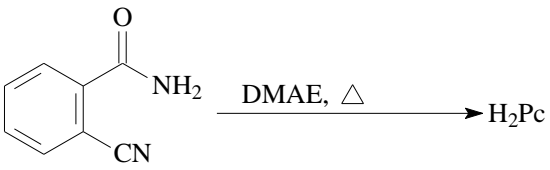
Şekil 7. Ftalosiyanınları elde etmek için kullanılan başlangıç bileşikleri

Tablo 1' de Ftalosiyanın bileşiklerinin genel sentez metodları verilmiştir.

Tablo 1. Ftalosiyanınların Genel Sentez Metodları

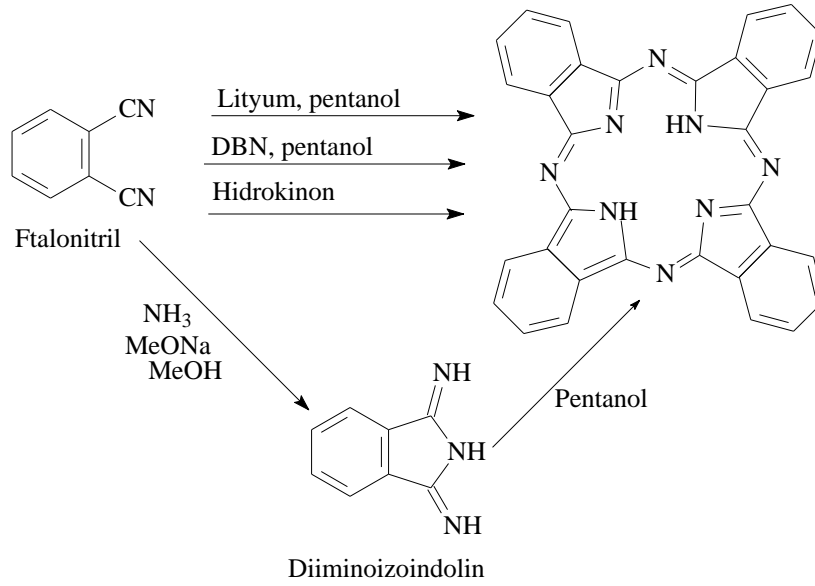
Metod 1	
Metod 2	
Metod 3	
Metod 4	

Tablo 1'in devamı

Metod 5	
Metod 6	
Metod 7	Daha önce sentezlenen ftalosiyanimlerin modifikasyonu ile ftalosiyanimlerin sentezi
Metod 8	
Metod 9	
Metod 10	
Metod 11	
Metod 12	$H_2Pc \xrightarrow{\text{Metal yada Metal tuzu, } \Delta} MPc$
Metod 13	$M_1Pc \xrightarrow{\text{Metal yada Metal tuzu, } \Delta} M_2Pc$

1.5. Metalsiz Ftalosiyenin (H_2Pc) Sentezi

Metalsiz ftalosiyenin sentezinde, genelde ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılır. Ftalonitrilden metalsiz ftalosiyenin oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon metotları vardır (Şekil 2.5) [13]. Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile elde edilen diiminoizoindolin, H_2Pc ' yi oluşturur [14]. İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon icinde eritilmiş ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile de H_2Pc hazırlanabilir ancak ortamda çok az miktarda metal iyonu varlığında bile MPc safsızlığı oluşur [15]. 1,8-Diazabisiklo[4.3.0]non-5-en (DBN) gibi nükleofilik engelleyici olmayan bir baz da ftalonitrilin siklotetramerizasyonu için etkili bir maddedir [16]. Diğer bir yöntemde, Li_2Pc 'nin sulu asit çözeltisi ile demetalizasyonu sonucu H_2Pc hazırlanmasıdır (Şekil 8), [17].

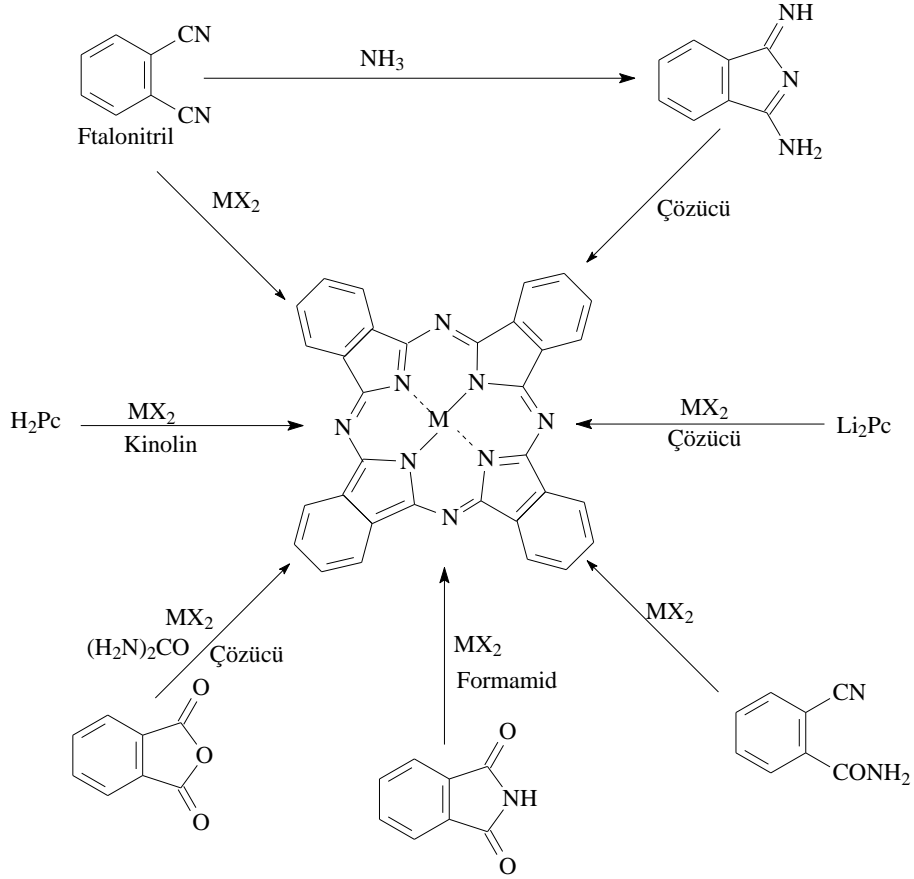


Şekil 8. Metalsiz ftalosiyenin elde edilmiş şeması

1.6. Metalli Ftalosiyenin (MPc) Sentezi

Metalli ftalosiyenin, en basit şekilde ftalonitrilden ya da diiminoisoindolinden siklotetramerizasyon için template etki gösteren metal iyonu kullanılarak sentezlenebilir. 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, H_2Pc ya da Li_2Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon da MPc oluşturur. Ancak bu yol, H_2Pc 'nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi nedeniyle kloronaftelen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir (Şekil 9).

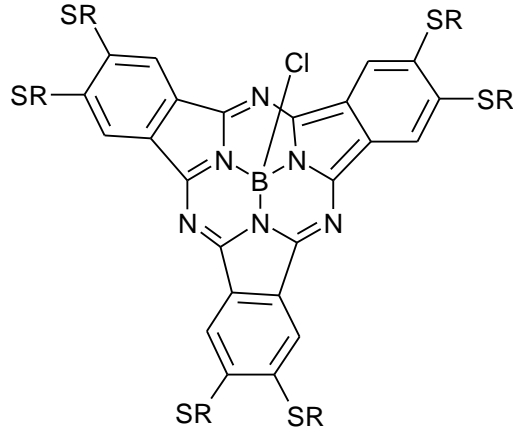


Şekil 9. Metalli ftalosiyanın elde edilme şeması

1.7. Diğer Ftalosiyanin Türleri ve Sentezleri

1.7.1. Subftalosiyaninler

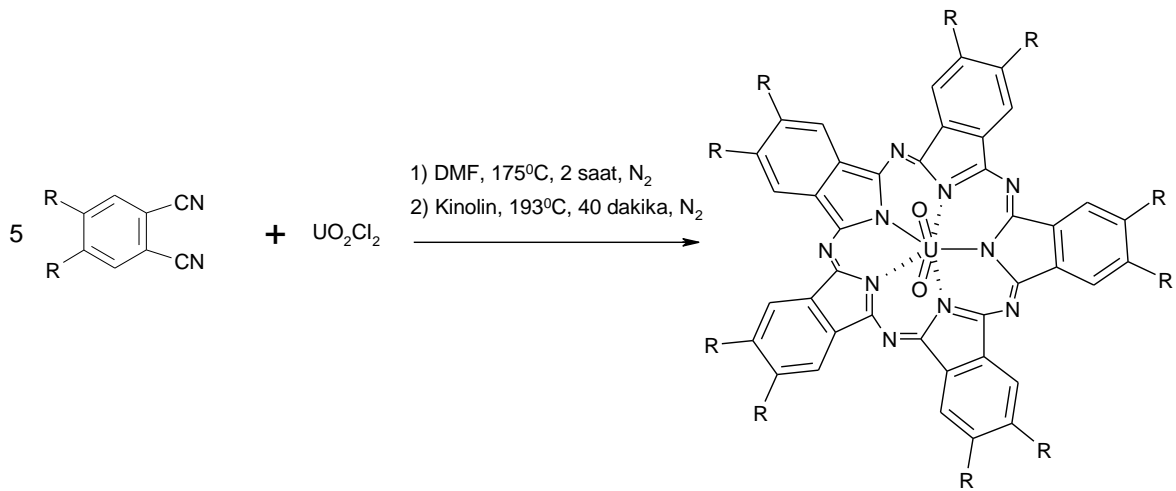
Merkel ve Ossko tarafından ilk kez 1972 yılında ftalonitril ile bor halojenürlerinin reaksiyonundan elde edilmiştir [18]. Subftalosiyaninler yapılarında üç diiminoizindolinin azot atomları ile bor atomuna bağlanan düzlemsel olmayan kase biçimli aromatik makrosikliklerdir (Şekil 10), [19].



Şekil 10. Bir subftalosiyenin örneği

1.7.2. Süperftalosiyaninler

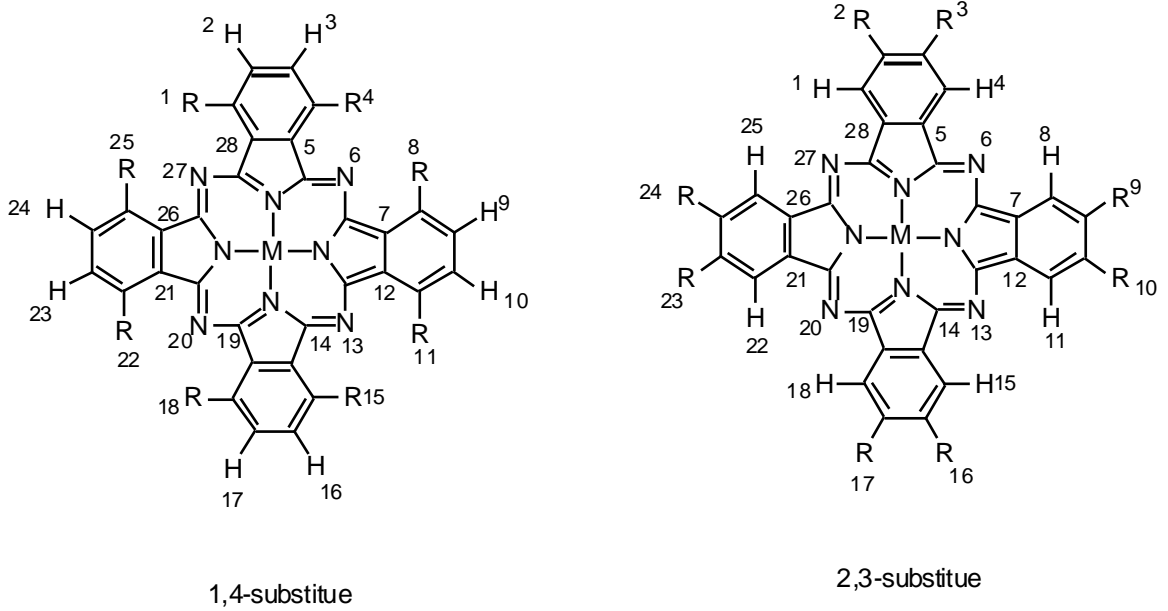
Susuz uranyum klorürün o-disiyanobenzen ile olan reaksiyonu siklik yapıda dört alt birimli normal ftalosiyanın kompleksi oluşumu ile sonuçlanmaz. Bunun yerine beş tane siklik alt birim ihtiva eden bir pentakis(diiminoizoidol) kompleksi yani süperftalosiyanın (SüperPc) elde edilir. Süperftalosiyaninler 22π -elektronuna $(4n+2)\pi$ sahip konjuge makrosikliklerdir. Bu tarz ftalosiyaninler uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hegzagonal bipiramidal geometride ftalosiyanın çekirdeğindeki azot atomları ile koordine olmasıyla oluşur (Şekil 11).



Şekil 11. Bir süperftalosiyanınin sentez reaksiyonu

1.7.3. Çözünür Ftalosiyaninler

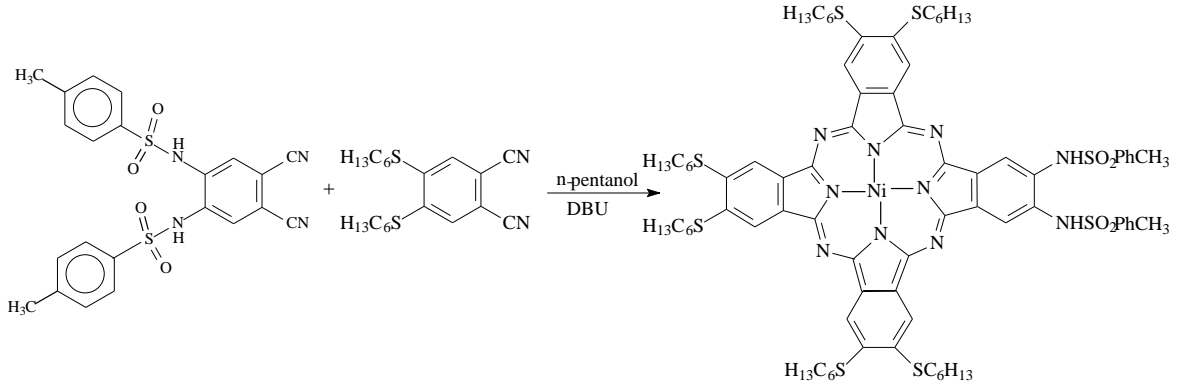
Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü genel olarak ftalosiyanin çekirdeği etrafındaki periferal substituentlerin uzun zincirli olması ile ya da büyük hacimli gruplar ihtiva etmesi ile ve metaloftalosiyaninlerde merkezi metal atomunun aksiyal ligandlar ile uygun bir biçimde etkileşimine izin verilmesi durumunda artırılabilir. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24- veya 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25- pozisyonlarındaki her bir substituentin lokalizasyonu nedeniyle tetra ve oksasubstitue ftalosiyaninler, 1, 4- ve 2, 3-substitue yapılar olarak isimlendirilirler (Şekil 12), [20].



Şekil 12. Sübstitüe ftalosiyanin örnekleri

1.7.4. Asimetrik Ftalosiyaninler

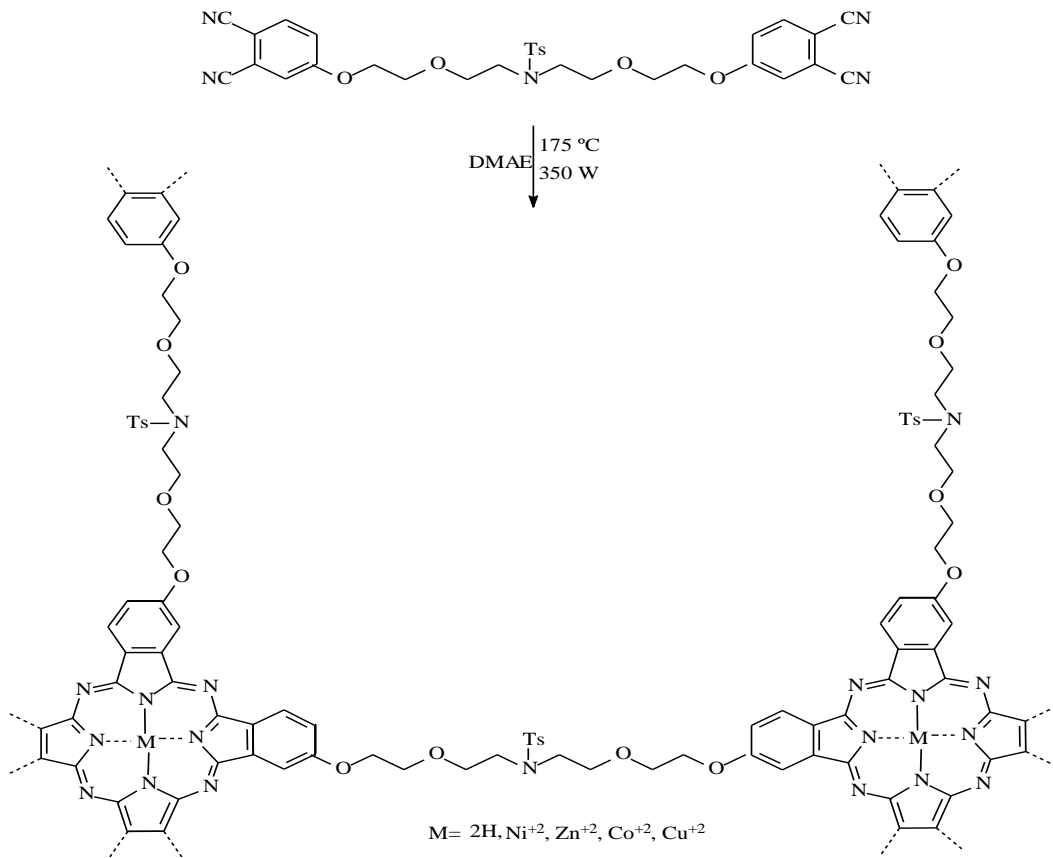
Asimetrik ftalosiyaninler, asimetrik substitue bir ftalonitril ile (3-, 4-, 3, 4-, 3, 5-, 3, 4, 5-, 3, 4, 6-substitue hali) ya da iki farklı ftalonitril kullanılarak sentezlenebilir. Şekil 13 de görülen, iki farklı ftalonitril kullanıldığında AAAB türünde tek bir ürünün sentezi, Fatma Yüksel ve çalışma arkadaşlarınca yapılmıştır [21].



Şekil 13. Bir asimetrik ftalosiyanın sentez reaksiyonu

1.7.5. Polimerik Ftalosiyaninler

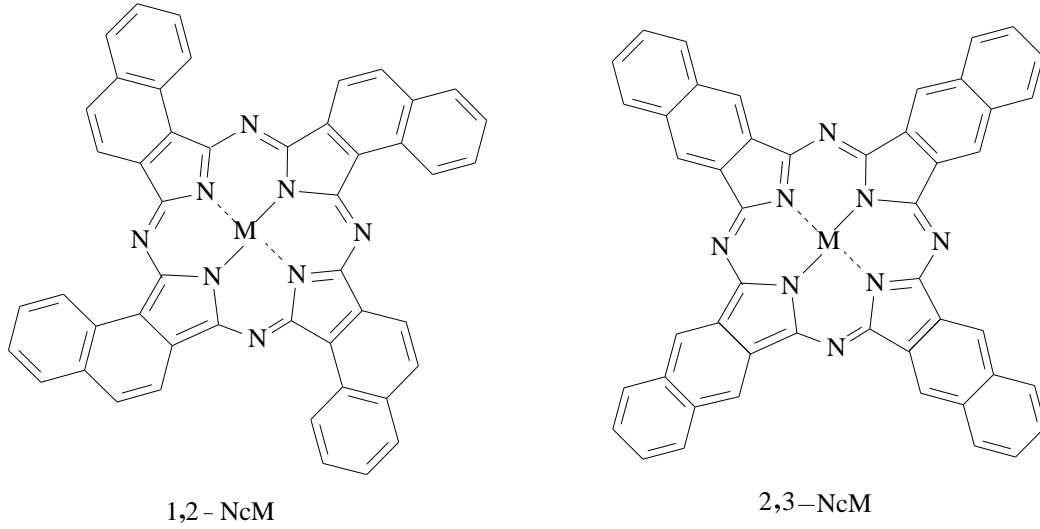
Polimer tarzındaki ftalosiyaninlerin molekül ağırlıkları diğer ftalosiyanin türlerine kıyasla oldukça büyüktür ve polimerik tarzdaki ftalosiyaninlerin sentezi ve özellikleriyle ilgili yayınların sayısı da diğer ftalosiyanin türlerine oranla oldukça azdır (Şekil 14), [22].



Şekil 14. Bir polimerik ftalosiyanın sentez reaksiyonu

1.7.6. Naftaftalosiyaninler

Ftalosiyaninlerin diğ er bir türevi de naftaftalosiyaninlerdir. Naftaftalosiyaninler her bir izoindol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar ve ışık spektrumunda yaklaşık 740-780 nm'de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piki verirler. Naftaftalosiyaninler genellikle koyu yeşil renkte kristal bileşiklerdir ve şimdiye kadar 1,2 ve 2,3 süstitüe naftaftalosiyaninlerin yapısı aydınlatılabilmıştır (Şekil 15).



Şekil 15. Naftaftalosiyanin örnekleri

1.8. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

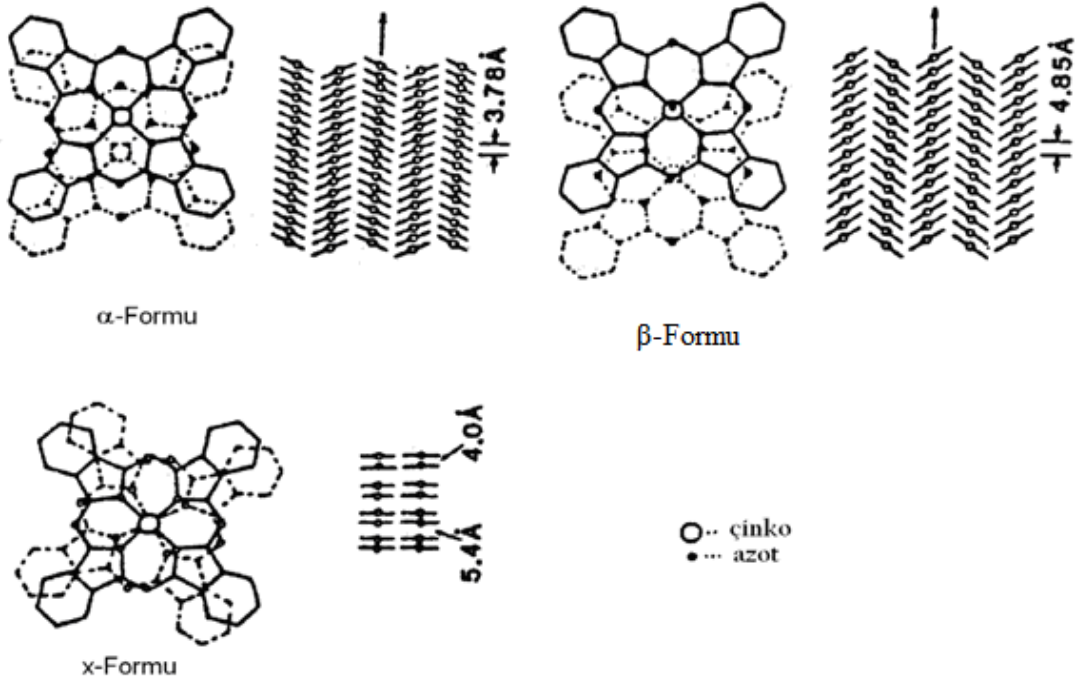
Dört izoiminoindolin çekirdeğinden oluşan ftalosiyanin molekülü oldukça gergin bir yapıdadır. Metalli ftalosiyaninlerin elde edilmesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bundan dolayı metallsiz ftalosiyaninlerin elde edilmesinde ürün verimi metal içeren ftalosiyaninlere göre daha düşüktür. Ftalosiyanin molekülünün merkezini oluşturan, izoiminoindolin hidrojen atomları metal iyonuyla kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyanin oluşumunu destekler. Ftalosiyaninin kimyasal özellikleri merkez atomuna ve süstitüentlerine bağlıdır [23].

Ftalosiyaninlerin en önemli iki özelliğ i yüksek termal kimyasal kararlılığ a ve keskin renge sahip olmalarıdır. Ftalosiyaninlerin çoğunun rengi bağılı olan grubun özelliğ ine,

materyalin kimyasal ve kristal yapısına bağılı olarak koyu maviden bronz yeşile kadar çok çeşitlilik göstermektedir. İlk sentezlenen bakır ftalosiyanın mavi renkli olmasına karşın merkez halkaya süstitüe olmuş klor atomlarının sayısının artması ile oluşan ftalosiyanın rengi yeşile doğru değışebilmektedir.

Ftalosiyanınlerin çoğunun erime noktası yoktur. Ftalosiyanınler 500 °C'nin üstünde ve yüksek vakum altında buharlaşır ve süblimleşir. Fakat bazı ftalosiyanınler vakum altında 900 °C' de dahi kararlıdırlar.

Ftalosiyanınlerin üretim şekline göre birçok kristal yapısı gözlenmiştir [23]. En önemli kristal yapıları α -formu ve termodinamik olarak daha kararlı olan β -formudur. β -formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapıya sahiptir. α -Formu ise daha sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyanın moleküllerinden oluşmaktadır. 200 °C' nin üzerinde ısıtma ile α -formu, daha kararlı olan β -formuna dönüşür. Metalsiz ve düzlemsel metaloftalosiyanınlerde görülen diğere bir kristal yapısı da x-formudur. α -formunun öğütülmesiyle elde edilen H₂Pc' nin x-formu, optoelektronik uygulamaların fotoduyarlılığını arttırmasından ve infrared bölgesinde kuvvetli absorpsiyonu olmasından dolayı ilginç bulunmuştur [24]. Şekil 16'da bu üç kristal şekli görülmektedir.



Şekil 16. Metalli ftalosiyanınlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi

1.9. Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri genellikle merkez atoma bağlı olarak değişir. Metal ftalosiyeninlerin bazı özellikleri ile birbirinden ayrılan iki çeşidi vardır. Birinci çeşit ftalosiyeninler alkali ve toprak alkali metalleri içerip organik çözücülerde çözünmezler, vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olmazlar, asitlerle kolayca metalsiz ftalosiyeninlere dönüşebilirler. İkinci çeşit ftalosiyeninler ise kloronaftalin, kinolin gibi çözücülerde kısmi olarak çözünürler. Bu ftalosiyeninler vakumda asitlere karşı oldukça dayanıklıdır.

Ftalosiyeninlerin kararlılığı merkez kavitenin çapı ile metal atomunun atomik çapının uygun olmasına bağlıdır. Ftalosiyeninlerin merkez kavitesinin çapı 1.35 \AA 'dur. Metallerin atomik çapları bu değerden önemli düzeyde büyük veya küçük olduğu zaman metal atomları ftalosiyenininden kolaylıkla ayrılabilir [25].

1.10. Mikrodalganın Tanımı ve Özellikleri

Reaksiyon ortamına ısıtmayla enerji verilmesi mikrodalga ışınlarla da sağlanabilmektedir. Mikrodalga ısıtmalar gaz fazlarından ziyade katı ve sıvı fazlar için daha uygun olmaktadır [26]. Mikrodalga ışınlarıyla kimyasal reaksiyonların hızlarını en yüksek seviyeye çıkartmak mümkündür. Reaksiyon hızının artmasına, madde ışın etkileşmesi sonucu ısı transferinin anlık gerçekleşmesi neden olabilir (termal etki). Aynı zamanda reaksiyon hızının artmasına reaktif maddelerin moleküler düzeyde aktiflenmeleri de yol açabilir (termal olmayan etki ya da spesifik mikrodalga etkisi). Ancak genelde reaksiyon hız artışı termal etkiye dayandırılmaktadır. Kimyasal reaksiyonlar mikrodalga etkisiyle klasik yöntemlere göre daha kısa sürede gerçekleşmektedirler.

Klasik ısıtma yöntemleriyle (yağ banyosu, ısıtıcı) gerçekleştirilen reaksiyonlar mikrodalga ışınlarıyla da gerçekleştirilebilir. Bunun için reaksiyon türüne göre farklı metotlar uygulanabilir. Çözücü ortamında gerçekleştirilen reaksiyonlarla katı hal reaksiyonlarını bunlara örnek gösterebiliriz. Mikrodalgayı doğrudan absorplayabilen polar çözücülerin reaksiyonları daha kısa sürelidir. Polar çözücülerin düşük mol kütleleri ve yüksek dielektrik sabitleri sebebiyle kısa sürede yüksek sıcaklıklara ulaşabilirler. Apolar çözücüler mikrodalga ışınları absorplayamadıklarından ancak mikrodalga ile etkileşebilen materyallerle ısıtma sağlanabilir. Mikrodalga işlemlerinde kullanılan tipik çözücüler arasında su, aseton, metanol ve DMF gibi çözücüler vardır. Çözücü ortamındaki

reaksiyonlar geri soğutucu altında yüksek sıcaklıklarda ya da basınç altında kapalı sistemlerde gerçekleştirilebilir [27].

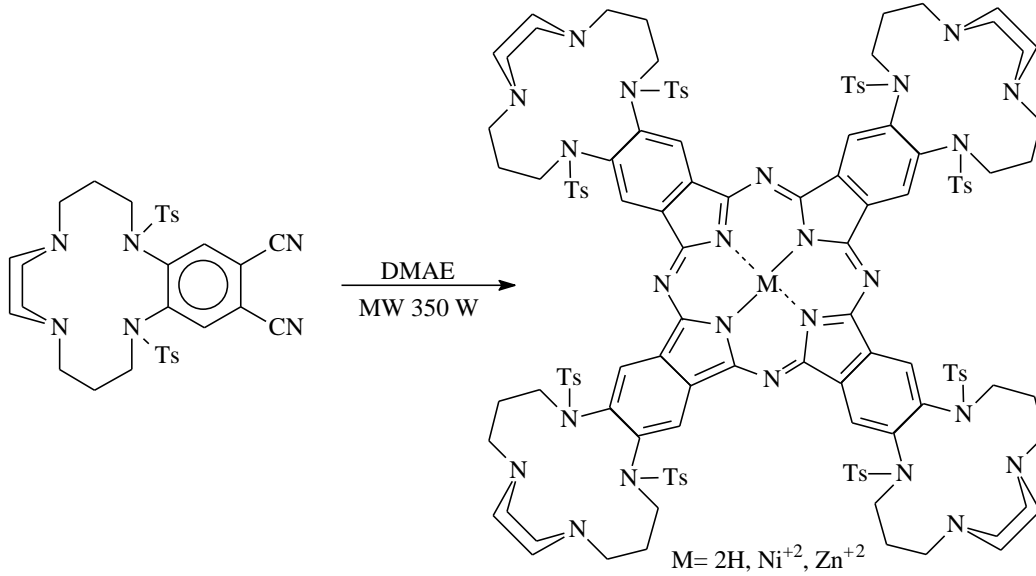
Çözücüsüz ortamlarda katı hal reaksiyonları mikrodalga ile de farklı koşullarda gerçekleştirilebilmektedir [28]. Reaksiyonun çözücüsüz ortamda gerçekleşebilmesi için reaktiflerin çok saf olması gerekmektedir. Mikrodalga ile yürütülecek çözücüsüz ortam reaksiyonlarında reaktif maddelerden biri polar olmalıdır. Reaksiyonların çözücüsüz ortamda mikrodalga ile güvenle uygulandığı birçok literatür örneği bulunmaktadır.

Mikrodalga ışınlarının kullanılmasıyla sağlanan kolaylıklar; çok hızlı reaksiyon vermeleri, oluşan ürünlerin yüksek saflıkta olması, ürün veriminin yüksek olması ve klasik sentez metodlarını da kolaylaştırıp geliştirmesi gösterilebilir [29].

Tüm bunların yanı sıra bu reaksiyonlar genel olarak çözücüsüz ortamda gerçekleştiğinden daha temiz şartlar altında oluşmakta ve oluşan ürünler daha kolay saflaştırılabilmektedir. Bundan dolayı bu tarz reaksiyonlar temiz kimya (Green Chemistry) sınıfına girerler [30].

K. Ohta ve çalışma arkadaşları 2003 yılında mikrodalga enerjisi kullanarak süstitüe ftalonitril başlangıç maddelerinden ftalosiyanın türevlerini sentezlemişlerdir. Bu çalışmada sıvı kristal uzun alkiltiyo zincirleri ile süstitüe edilmiş Cu(II) ftalosiyanın kompleksleri çözücü olarak çeşitli α -dioller kullanılarak hem klasik hemde mikrodalga enerjisi ile elde edilmiştir. $(C_{12}S)_8PcCu$ bileşiği bilinen klasik yöntemle n-hekzanol içerisinde 24 saat geri soğutucu altında kaynatılarak sentezlenirken mikrodalga enerjisi ile 10 dakikada sentezlenmiştir [31].

Çalışma grubumuz tarafından 2007 yılında mikrodalga enerjisi kullanılarak ilk ftalosiyanın sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada 14-üyeli tetraaza makrosiklik grup içeren metallsiz ftalosiyanın ve Ni(II), Zn(II) metalli ftalosiyanın türevleri mikrodalga enerjisi ile 350W ve 175 °C de 8 dakikada sentezlenmiştir (Şekil 17), [32].



Şekil 17. Mikrodalga ile sentezlenen ftalosiyanın sentez reaksiyonu

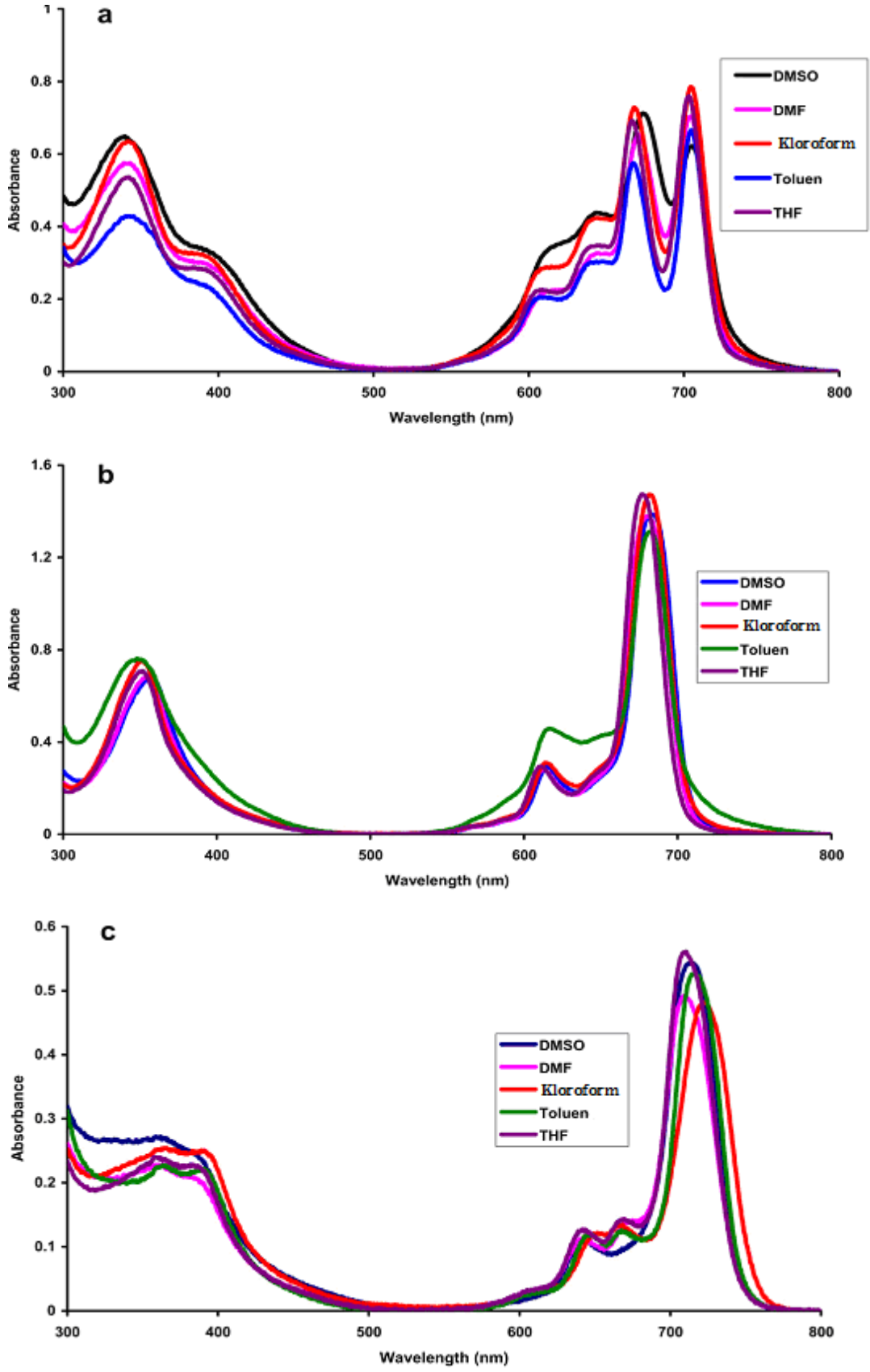
Daha sonra yine çalışma grubumuz tarafından mikrodalga enerjisi kullanılarak piridin [33], 13-üyelı ditiyadiaaza makrosiklik [34], 15-üyelı tetraoksamonoaza makrosiklik [35], 16-üyelı tetratiya makrosiklik [36], 19-üyelı ditiyadiazadioksa makrosiklik [37] ve tetrazin [38] grupları içeren metallsız ve metalli ftalosiyanınler sentezlenmiştir.

1.11. Ftalosiyanınlerin Spektrel Özellikleri

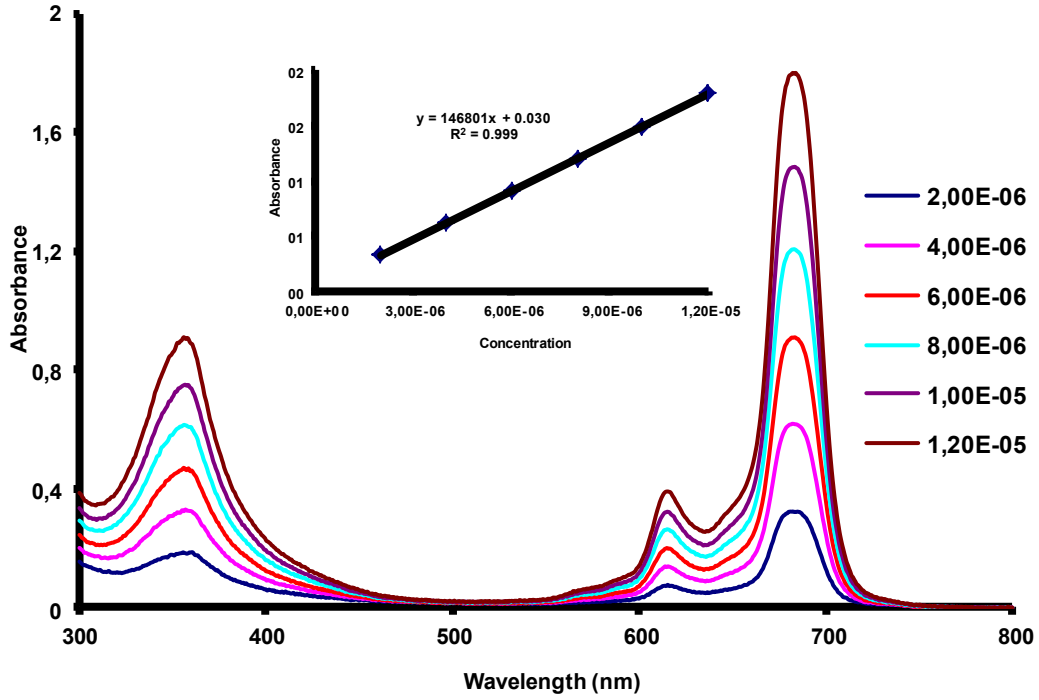
1.11.1. UV-Vis Spektroskopisi

Ftalosiyanın bileşikleri, görünür ışığı absorpladıklarından renkli maddeler olup çoğunlukla mavi ve yeşil renklere görünürler ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon bandları verirler. Organik çözücülerde 10^{-4} - 10^{-5} M derişimlerde yapılan hesaplamalar neticesindeki ölçümlerde, 600-700 nm aralığında Q bandı olarak bilinen şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin olduğu görülmektedir. Bu bölge, metalli ve metallsız ftalosiyanınlerin de ayırt edilmesinde kullanılan karakteristik bir bölgedir. Metalli ftalosiyanınler 600-700 nm aralığında tek bir band oluştururken, metallsız ftalosiyanınler bu bölgede iki eşit band oluştururlar. Q bandındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin şiddeti metal iyonuna göre de farklılık gösterebilir. 600 nm civarında gözlenen bandlar Q bandının titreşim tonlarıyla meydana gelir. Metalli ftalosiyanınlerin kloroform, DMSO gibi çözücüler içinde

alınan spektrumları genellikle 675-710 nm aralığında kuvvetli bir bant, yaklaşık 610 nm'de zayıf bir bant ve yaklaşık 640 nm'de omuz şeklinde kendini gösterir. 320-400 nm aralığında gözlenen $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri, ftalosiyanın bileşiklerinin karakteristik renklerinden kaynaklanan banttır ve B (Soret) bandı olarak isimlendirilir. Spektroskopik sonuçlar, kullanılan çözücünün polaritesi ve derişimine göre de farklılıklar gösterebilir (Şekil 18). Çözücü derişiminin 10^{-5} M ve daha düşük olduğu durumlarda 675-710 nm civarında gözlenen bandın şiddeti azalırken, derişimin artması agregasyona neden olacağından 600 nm civarında gözlenen bandın şiddeti artar. Çözücü polaritesinin artışı 680 nm civarında gözlenen Q bandının şiddetini azaltırken, meydana gelen agregasyonla 640 nm civarında gözlenen omuz şeklindeki bandın şiddetini artırmaktadır (Şekil 19), [39].



Şekil 18. Farklı çözücülerde (a) H₂Pc; (b) ZnPc and (c) PbPc nin UV-Vis grafikleri



Şekil 19. Bir ftalosiyenin kompleksinin farklı çözücü konsantrasyonlarındaki UV-Vis grafiği

1.11.2. IR Spektroskopisi

Ftalosiyenin bileşiklerinin IR spektrumları, gözlenen titreşim bantlarının fazlalığı ve makrosiklik yapının büyüklüğünden dolayı yorumlanmalarını zorlaştırır. Metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin IR spektrumları çok benzer olmasına karşın, metallsiz ftalosiyeninlerde 3280 cm^{-1} 'de zayıf bir (-NH) titreşim bandının gözlenmesi önemli bir fark olarak gösterilebilir. Farklı metalli ftalosiyenin bileşiklerinin IR spektrumlarında gözlenen fark, aynı metalli ftalosiyenin bileşiklerinin α - ve β - yapıları arasında gözlenen farktan çok değildir.

1.11.3. NMR Spektroskopisi

Makrosiklik π -elektron sistemleri sebebiyle, diğer büyük diyamanyetik halkalı yapılarda olduğu gibi ftalosiyeninlerde, $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında halka akım kaymalarını gösterirler [40]. Ftalosiyenin çekirdeğinde bulunan (-NH) protonlarının TMS'de daha

yüksek alana kayması, düzlemsel yapıdaki 18 π -elektron sisteminden kaynaklanmaktadır. Ayrıca aksiyal konumlara bağlanmış ligandların protonları daha yüksek alana doğru kayma değeri göstermektedirler. Makrosiklik yapıdaki protonların konumu ve mesafesi, yüksek alana kaymayı etkileyen faktörlerdir. Düzlemsel yapıdaki ftalosiyaninlerin, değişik sıcaklık ve derişimlerde aromatik ve merkezi halka protonlarının agregasyon etkisiyle, $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarının büyük kayma değeri gösterdiği belirlenmiştir [41]. İlave aksiyal ligandlarla veya 1,4 pozisyonlarına uzun zincirli alifatik yan grupların bağlanmasıyla agregasyon engellenerek bu etki azaltılabilir.

1.11.4. Kütle Spektroskopisi

Ftalosiyanin bileşikleri kütle spektroskopisi ile de tayin edilebilmekte ve moleküler iyonların kararlılığı, moleküler parçalanma hakkında bilgiler vermektedir. Metalli ftalosiyaninler $[\text{M}(\text{Pc})]^+$ ve $[\text{M}(\text{Pc})]^{2+}$ moleküler iyonlarını kütle spektrumlarında gösterirler. $\text{M} = \text{Pt}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II}), \text{Fe}(\text{II}), \text{La}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II}),$ ve $\text{Ni}(\text{II})$ olduğu durumlarda ftalosiyanin halkasının parçalanma ve metalin ayrılma durumu ilk beklenen durum değildir. $[\text{M}(\text{Pc})]^+$ ve $[\text{M}(\text{Pc})]^{2+}$ ftalosiyanin komplekslerinin yanında bir kısım trivalent metal kompleksleri ($[\text{M}(\text{Pc})\text{Cl}]$ gibi) kütle spektrumunda $[\text{M} = \text{In}(\text{III}), \text{Al}(\text{III}), \text{Mn}(\text{III})]$, $[\text{M}(\text{Pc})\text{Cl}]^+$ ve $[\text{M}(\text{Pc})\text{Cl}]^{2+}$ kararlı molekül iyonları görülür. Yüksek değerlikli komplekslerin kararlılıklarının önemli ölçüde metale bağlı olduğu tespit edilmiştir.

1.12. Ftalosiyaninlerin Diğer Özellikleri

- Yüksek termik ve kimyasal kararlılıklarından dolayı havada 400-500 °C' ler de bile bozunmaya uğramazlar. Metal komplekslerinin önemli bir çoğunluğu 900 °C' den önce bozunmaz. Asitlere ve bazlara karşı son derece dayanıklılık gösterirler. Kuvvetli oksidantlar (dikromat ve seryum tuzları) etkisiyle bozunmaya uğrayabilirler.
- Dört iminoizoidolin çekirdeğinden oluşan ftalosiyaninler oldukça gergin yapıdadırlar. Metalli ftalosiyaninlerin eldesi sırasında metal iyonunun şablon

etkisiyle ürün verimi arttığından, metallsiz ftalosiyanınların ürün verimi daha düşük olmaktadır.

- Ftalosiyanınlar 18 π -elektron sistemine sahip olduklarından UV' de 600-700 nm' de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan Q bandını ve 300-350 nm' de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan B bandını gösterirler [42].
- Aromatik yapılı o-dikarboksilli asitlerden ya da bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden hazırlanabilirler. Ftalosiyanın sentezinin mümkün olabilmesi için, karboksil gruplarının doğrudan doymamış aromatik yapıya bağlı olmaları gerekir. Bununla birlikte siyano ya da karboksil gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çifte bağ bulunmalıdır.
- Yetmişten fazla farklı metal atomlarıyla metalli ftalosiyanınlar elde edilebilmektedir. Ftalosiyanın bileşiklerinin çözünürlükleri, uygulanabilirlikleri yönünden çok önemlidir. Genellikle suda çözünmezler ve organik çözücülerdeki çözünürlüklerinin azlığı da önemli bir eksikliklerdir. Ftalosiyanın iskeletine uzun zincirli ve hacimli gurupların eklenmesi genellikle çözünürlüğü artırır. Ayrıca simetrik yapılı okta ve tetrasüstitue ftalosiyanınların 4,5-pozisyonlarına sülfonil guruplarının eklenmesiyle de çözünürlükleri artar.
- Hemen hemen bütün ftalosiyanın bileşikleri kuvvetli yükseltgeyicilerle (nitrik asit, potasyum permanganat gibi) reaksiyona girdiğinde ftalimide dönüşürler. Bakır ftalosiyanın bileşiğinin seryum sülfatla yükseltgenme reaksiyonu kantitatif analizlerde kullanılır.
- Ftalosiyanın bileşikleri kolayca sülfolanabilirken, nitrik asitle bozduklarından nitrolanamazlar. Nitro türevlerinin eldesi için nitroftalonitril veya nitroftalimidin uygun, çözücüde metal tuzu ile ısıtılması en uygun yöntemdir. Nitroftalosiyanın bileşiği asitli ortamda kalay(II) klorür, sodyum sülfür veya sodyum hidrojen sülfür ile indirgenmesi sonucunda aminoftalosiyanın sentezlenir.
- Ftalosiyanınlar mavi-yeşil renk tonlarında bulunur. Yapıdaki bağlı metaller ve süstitue guruplar ftalosiyanınların renkliliğinde belirleyicidir. Örneğin; bakır ftalosiyanın mavi renkli iken, sülfolanmış ve klorlanmış bakır ftalosiyanın ise yeşil tonlarda sentezlenir.
- Metalli ftalosiyanınlar yükseltgenme reaksiyonlarında katalizör olarak davranırlar. Örnek olarak benzaldehitin hava ile benzoik asite yükseltgenmesi

demir ftalosiyeninle sağlanabilir. Kobalt ve vanadyum ftalosiyeninler benzindeki kükürdün yükseltgenerek uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır.

- Üç veya daha yüksek değerlikli metal iyonlarının ftalosiyenin bileşikleri de sentezlenebilmektedir. (-2) değerlikli ftalosiyenin bileşiği ile metal atomu iki bağ yapar ve geriye kalan bağlar ortamdaki uygun anyonlarca doyurulur. Buna demir(III) klorür ile ftalonitril reaksiyonundan klorodemir(III) ftalosiyenin eldesi örnek verilebilir.
- Ftalosiyenin bileşiğinin merkezini meydana getiren iminoizoindolinin hidrojen atomları, metal iyonuyla rahatlıkla yer değiştirerek metalli ftalosiyeninleri oluştururlar. Ftalosiyeninlerin kimyasal özelliği önemli ölçüde merkez atomuna bağlıdır.
- Ftalosiyeninler, yapısal olarak yeşil yapraklı bitkilere renk veren klorofil ile kana renk veren hemin ile benzerlik gösterirler.

1.13. Ftalosiyeninlerin Genel Saflaştırma Metodları

Metalli ve metallsiz ftalosiyeninler, soğuk ve derişik H_2SO_4 içinde çözünmelerinin ardından buzlu suda tekrar çöktürülerek, ya da süblimasyon yöntemiyle saflaştırılabilirler.

Ftalosiyenin bileşikleri $550\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar yüksek sıcaklıklara ve asitlere karşı kararlılık gösterdiklerinden, bu klasik yöntemler saflaştırma için uygun olmaktadır [43]. Sübstitue ftalosiyeninler için, sübstitue gruplar arasındaki muhtemel dipol etkileşmelerden dolayı süblimasyon yöntemi uygunluk göstermez [44]. Diğer yandan bazı ftalosiyeninler (örneğin tetra-t-butilftalosiyenin ve 2,3- naftalosiyenin) derişik H_2SO_4 içinde bozunurken, bazıftalosiyeninlerin benzen halkaları sülfolanmakta veya çözünmektedirler. Bundan dolayı sübstitue ftalosiyeninlerin derişik H_2SO_4 içinde çözünp tekrardan çöktürülmesi işlemleri arzulanan sonuçları vermemektedirler [45]. Çözünme problemine sahip ftalosiyeninlerin kristallendirme ve kromatografi yöntemleriyle saflaştırılma olanakları yoktur. Çözünebilen ftalosiyeninlere ise kristallendirme ve ekstraksiyon yöntemleriyle saflaştırma işlemleri uygulamak mümkündür.

Çözünürlüğü artırıcı yan grupların eklenmesiyle ftalosiyenin bileşiklerine aşağıda belirtildiği gibi çeşitli saflaştırma metotları uygulanabilmektedir. Bu metotlar;

- Derişik sülfürik asitte çözüp, buzlu suda çöktürerek,

- Amino gruplu ftalosiyeninler için derişik HCl’de çözüp seyreltik bazla çöktürerek,
- Alümina kolondan geçirip çözücü uzaklaştırılması veya yeniden kristallendirerek,
- Silikajel doldurulan kolondan normal, flaş ya da vakum yöntemlerinden birinin uygulanmasıyla,
- Jel geçirgenlik yöntemi ile
- Çözünmeyen ftalosiyeninleri çeşitli çözücülerle yıkayıp safsızlıklarının uzaklaştırılması yöntemi ile
- Çözünür ftalosiyenin bileşiklerini çözünmeyen safsızlıklardan ayırmak için ekstraksiyon işlemini uygulayıp çözücünün buharlaştırılmasıya da ekstrakte edilmiş ftalosiyenin yeniden kristallendirilmesi ile
- Süblimasyon işlemleri ile
- Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ve ince tabaka kromatografisi (TLC) gibi diğer tekniklerle saflaştırılabilirler.

Amino sübtitue ftalosiyeninler, HCl asit içerisinde çözüldükten sonra seyreltik baz ile tekrar çöktürülmesi süresince, istenmeyen amino safsızlıkları hem çözünür hale gelebilir hem de ftalosiyeninle tekrardan çökebilir. Çözünür ftalosiyenin bileşikleri kromatografik yöntemlerle saflaştırılabilir. Ftalosiyeninlerin kuvvetli agregasyon özelliklerinden dolayı kolon kromatografisi ile ayrılan band saf sübtitue ftalosiyenin yanında sübtitue olmayan diğer ftalosiyeninleri de ihtiva edebilir. Sonuçta kolon kromatografisinden ya da TLC’den elde edilen tek bir leke saflık yönünden yeterli kabul edilmemektedir. Diğer spektroskopik yöntemlerle saflık derecesi belirlenmelidir. Jel geçirgenlik kromatografisi, molekülleri büyüklüklerine göre ayırabilmektedir. Bu yöntemle ayrılan moleküller, jel geçirgenlik kolonunun yapısında bulunan çapraz bağlı divinilbenzen-stiren jeli ile beraber ayrılabilirler. Bu sebeple oluşan çok az safsızlıkları da uzaklaştırmak için silika ya da alümina kolondan tekrardan saflaştırılmaları gerekir [46].

Çözünmeyen sübtitue ftalosiyeninler, değişik çözücülerle muamele edilerek saflaştırılabilir. Ancak bu yöntemle çözünmeyen diğer safsızlıklar madde ile birlikte bulunur. Çözünür sübtitue ftalosiyeninlerde uygun çözücülerle muamele edilerek veya ekstrakte edilerek saflaştırılabilirler. Bu işlem sürecinde safsızlıkların da ftalosiyenin bileşiği ile beraber çözünme ihtimali bulunmaktadır. Preparatif TLC yöntemiyle saflaştırmada maddenin geri kazanımının zorluğu yanında, çok az miktarlarla uygulama yapma ve verimin düşüklüğü dezavantaj olarak kabul edilmektedir.

1.14. Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları

İlk olarak ftalosiyeninler sadece boyar madde olarak kullanılmalarına karşın, son zamanlarda endüstrinin farklı alanlarında ve tıbbi alanda çok geniş kullanım alanları bulmuştur. Ftalosiyeninlerin kullanımında kaliteli ürün olmaları üç faktöre dayanmaktadır.

- Parlak mavi, yeşil renklere sahip olmaları,
- Olağanüstü kimyasal kararlılıkları,
- Işığa karşı oldukça dayanıklı olmalarıdır.

Ftalosiyeninlerin uygulama alanlarını şu şekilde sıralayabiliriz.

1.14.1. Boya

Ftalosiyeninlerin sentezlendiği ilk yıllarda boyar madde özelliği gösterdiği çabuk fark edilmiştir. İlk bakır ftalosiyenin 1935 yılında manastır mavisi ticari ismiyle ticari alanda üretilmeye başlanmıştır. Mükemmel mavi ve yeşil boyar madde olarak bilinen ftalosiyeninler tekstil endüstrisinin yanı sıra inkjet dolma kalem mürekkeplerinde, plastiklerde ve metal yüzeylerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Günümüzde endüstrinin giderek artan isteklerini karşılamak üzere yılda binlerce ton mavi ve yeşil boyar madde olarak ftalosiyenin sentezlenmektedir [47,48].

1.14.2. Katalizör

Redoks-aktif merkez metal iyonlarına sahip ftalosiyeninler önemli kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılır. Örnek olarak kobalt ftalosiyeninler sülfat atıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunda katalizör olarak kullanılır. Demir, kobalt ve vanadyum ftalosiyeninler, benzinin kükürdünü giderme işleminde sülfürü oksitleyerek kolayca uzaklaştırabilir. Benzaldehit ftalosiyenin varlığında hava ile oksitlenerek benzoik aside dönüşebilir. Yine ftalosiyeninler birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin giderilmesinde demir veya kobalt ftalosiyeninler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Üzerinde yoğun çalışılan katalitik sistemlerden bir tanesi de maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacı ile oksijenin indirgenmesidir. Lever

ve çalışma arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrodları yerine metali ftalosiyanin ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır [47,48].

1.14.3. Fotodinamik Terapi

Fotodinamik terapi, tümörlü hücrenin kontrol edilmesi ve iyileştirilmesinde çalışılan yeni bir yöntemdir. Ftalosiyanin kompleksleri bu yöntemde fotoalgılayıcı olarak kullanılırlar. Burada tümörlü doku üzerine fotoalgılayıcı maddenin yerleşmesi ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder. Oksijen spinleri temel halde iken aynı yönde iki elektron taşımaktadır. Fakat bu elektronlar uyarıldığında oluşan singlet oksijen ise farklı yönde iki elektron bulundurulur. Bu elektronlar temel haldekinden daha yüksek enerjili ve daha kısa ömürlü olurlar. [47,48].

1.14.4. Optik Veri Depolama

Son yıllarda bilgisayar ve müzik endüstrilerinde çok kullanılan CD'ler üzerine yüksek yoğunlukta veri depolanması önemli bir alan oluşturmuştur. Bu amaçla ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmak üzere uygun IR absorblayan boyalar geliştirilmeye çalışılmıştır [49]. Çok yüksek kimyasal kararlılıklar ve yarı iletken diod lazerleri için uygunluk gösteren ftalosiyaninler, bir kez yazılıp çok kez okunabilen diskler üzerine optik veri depolanmasında çok ilgi çekici malzemeler olmuşlardır.

1.15.5. Kimyasal Sensör Yapımı

Ftalosiyaninler azotoksidler (NO_x) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algıladıklarından tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanılırlar [50].

1.14.6. Sıvı Kristal

Sıvı kristaller yaklaşık olarak yüzyıldır bilinmesine rağmen son yirmi beş yılda oldukça ilgi çeken bir alan olmuştur. Bunun nedeni sıvı kristaller display endüstrisinde

yeni bir devir açmış olması ve bu yüzden temel bilimcilerde büyük ilgi uyandırmasındandır. Ayrıca insan vücudu gibi canlı sistemlerde bulunması ve hücre yapısı içindeki biyolojik olayları kontrol işlevleri nedeni ile biyofizik alanındaki araştırmalara yeni bir kapı açmasıdır.

Metal ftalosiyanimler, diskotik metallomesogenler arasında en çok çalışılan konulardan biridir. 1979 yılında 4, 4, 4, 4-tetrakarboksilik asid ftalosiyanimin sodyum tuzunun liyotropik mesomorfizmi [51] çalışılmasına rağmen ilk termotropik bileşigi 1982 yılında Simon tarafından sentezlenmiştir [52]. Metal ftalosiyanimlerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyellerinden dolayı sıvı kristal ftalosiyanimlere olan ilgi giderek artmıştır.

1.14.7. Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Ftalosiyanim bileşiklerinin redoks özellikleri çok ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu bileşikler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar. Lutesyum bis(ftalosiyanim) ince filminin elektrokromik özellik göstermesinin bulunmasından sonra, metal ftalosiyanimlerin elektrokromik özellikleri incelenmeye başlamıştır. Lutesyum bis(ftalosiyanim) bileşiminin uygulanan potansiyellere bağlı olarak görünür bölgede beş farklı renk verebilmesi, bu bileşimin birçok prototip elektrokromik cihazda test edilmeye başlanmasına neden olmuştur. Elektrokromik özellik gösteren ftalosiyanimler ticari olarak araba aynalarında ışık yansımalarını engellemede, pil ömrü göstergelerinde, elektrokromik güneş gözlüklerinde, kamuflaj malzeme üretiminde kullanılırlar [53].

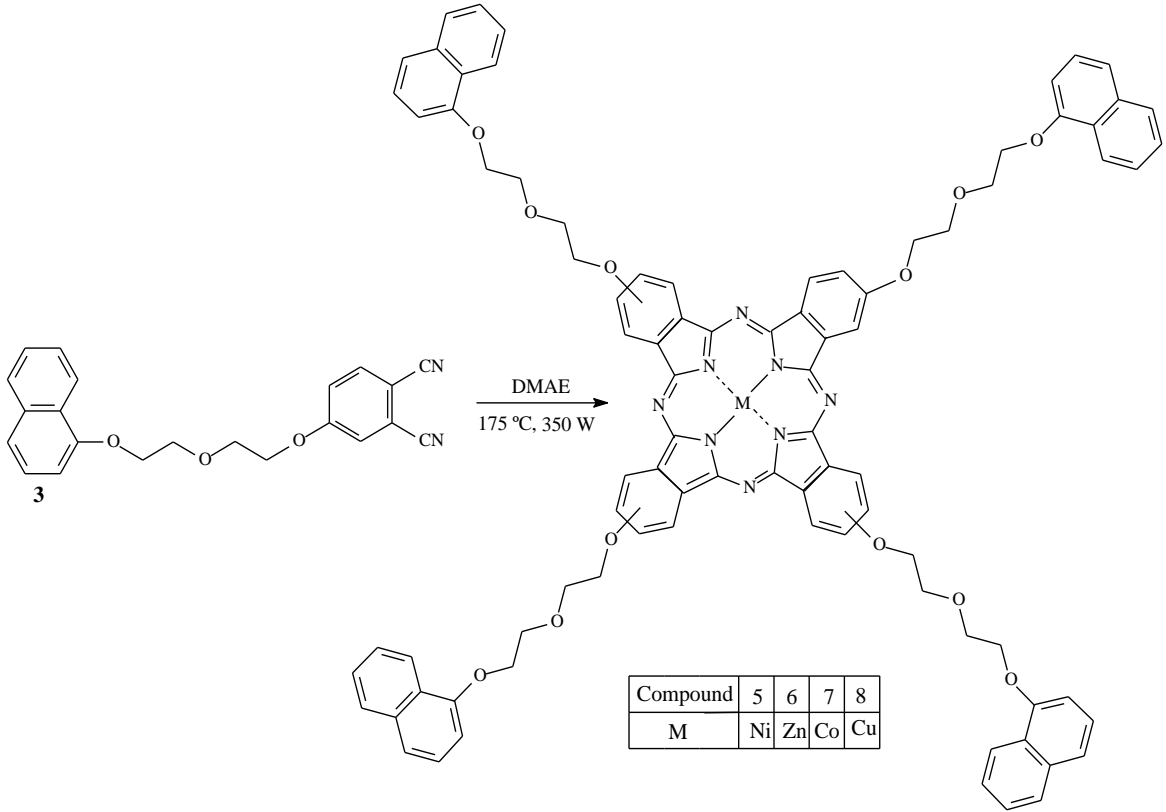
1.14.8. Nükleer Kimya

İyonlaştırıcı radyasyona karşı çok kararlı olan ftalosiyanimlerin nükleer kimyada birçok kullanımı vardır. Metal ftalosiyanimlerin nötronlarla ışınlanması sonucu merkez metal atomundan zenginleşmiş radyonükleoidler (^{64}Cu , ^{60}Co , ^{90}Mo gibi) üretilir. Oluşan nükleoidler ftalosiyanimle şelatlaşmaz ve karışım sülfirik asitte çözülüp suda çöktürme sonrası süzülerek geride kalan metal ftalosiyaniminden ayrılır [54].

1.15. Ftalosiyanimlerle İlgili Son Gelişmeler

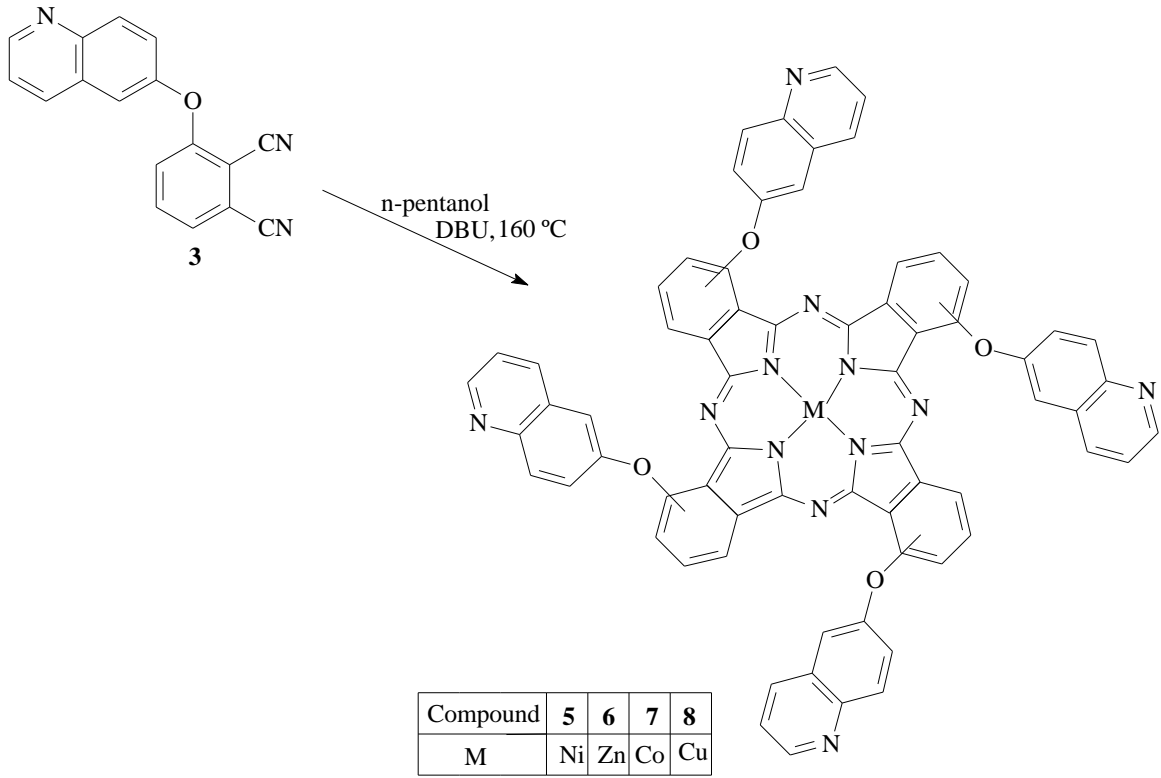
Makrosiklik halka içeren ilk ftalosiyanimlerin sentezi Özer Bekaroğlu ve çalışma arkadaşları tarafından 1986 yılında sentezlenmiştir [55]. Bu tarihten günümüze ftalosiyanim bileşikleri bilim insanlarının oldukça ilgisini çekmiş ve çokça çalışılmıştır.

Çalışma grubumuz tarafından da hem farklı süstitüent grup içeren ftalosiyanimlerin sentezi hemde ftalosiyanimlerin kullanım alanlarına yönelik birçok araştırma yapılmaktadır. Tüm dünyada yaygın bir ekol olan Green Chemistry anlayışından yola çıkarak mikrodalga destekli birçok ftalosiyanim bileşikleri sentezlenmiş ve yapısı aydınlatılmıştır (Şekil 20) [38,56].



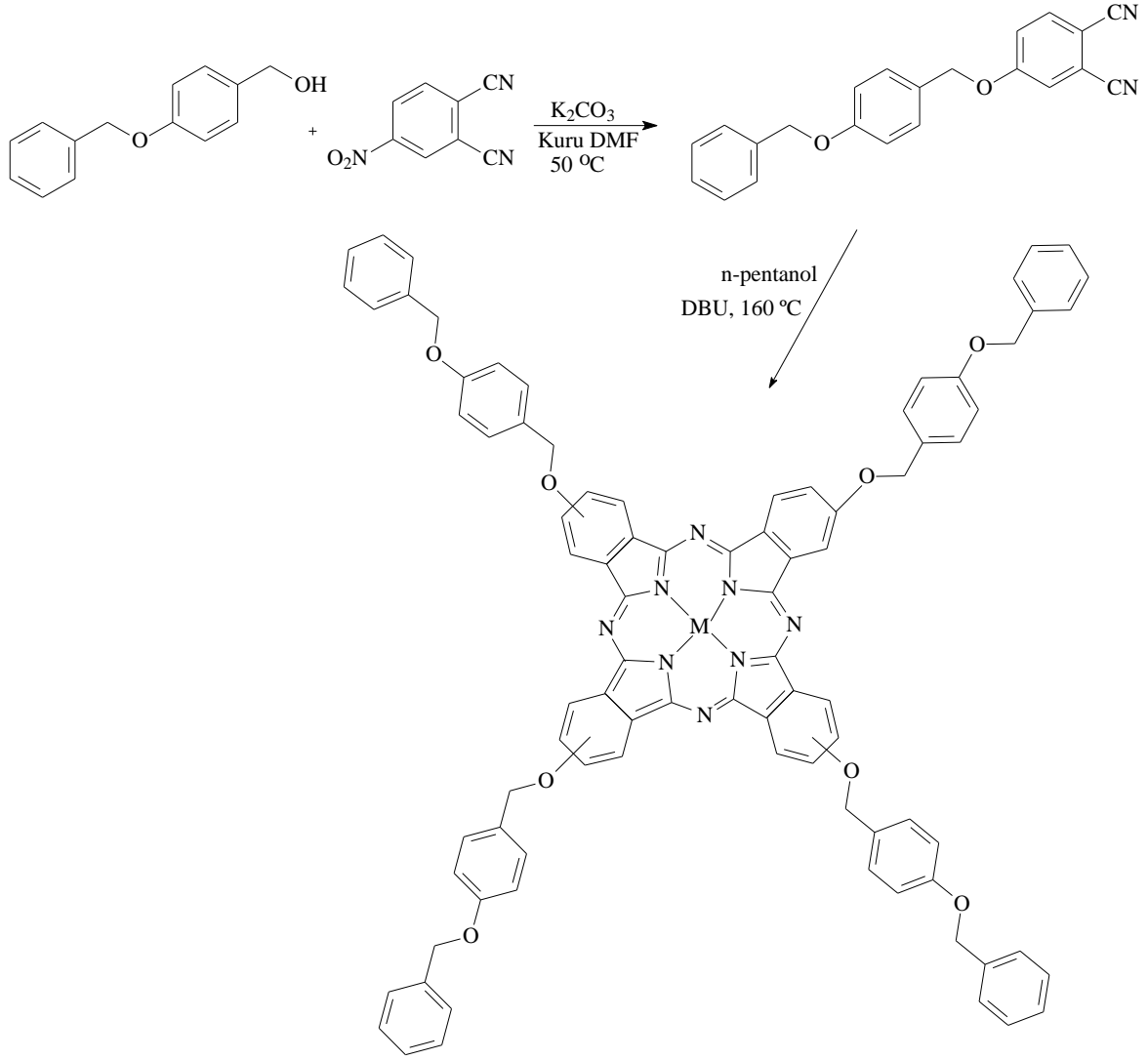
Şekil 20. Son yıllarda mikrodalga ile elde edilmiş ftalosiyanim kompleksleri

Son yıllarda ftalosiyanim bileşiklerinin çeşitli geçiş metalleri ihtiva eden kompleksleri sentezlenip, sentezlenen bu bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir (Şekil 21), [57].



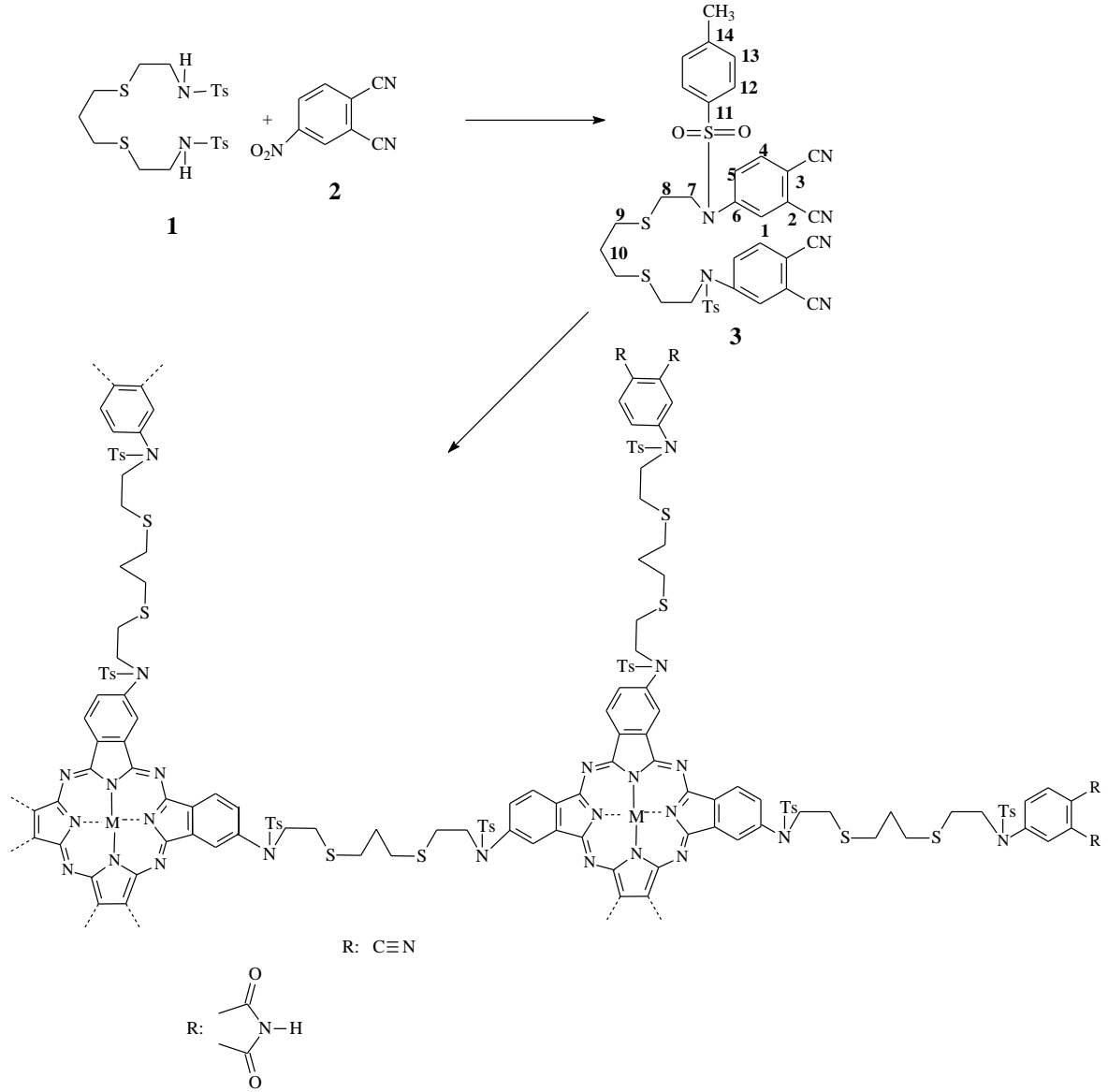
Şekil 21. Elektrokimyasal özelliği incelenmiş ftalosiyanın kompleksleri

Ayrıca özellikle farklı pozisyonlarda substitüent içeren Zn(II) ftalosiyanınlar sentezlenip, fotokimyasal ve fotofiziksel ölçümleri alınarak fotodinamik tedavide de etkinlikleri incelenmiştir (Şekil 22), [39].



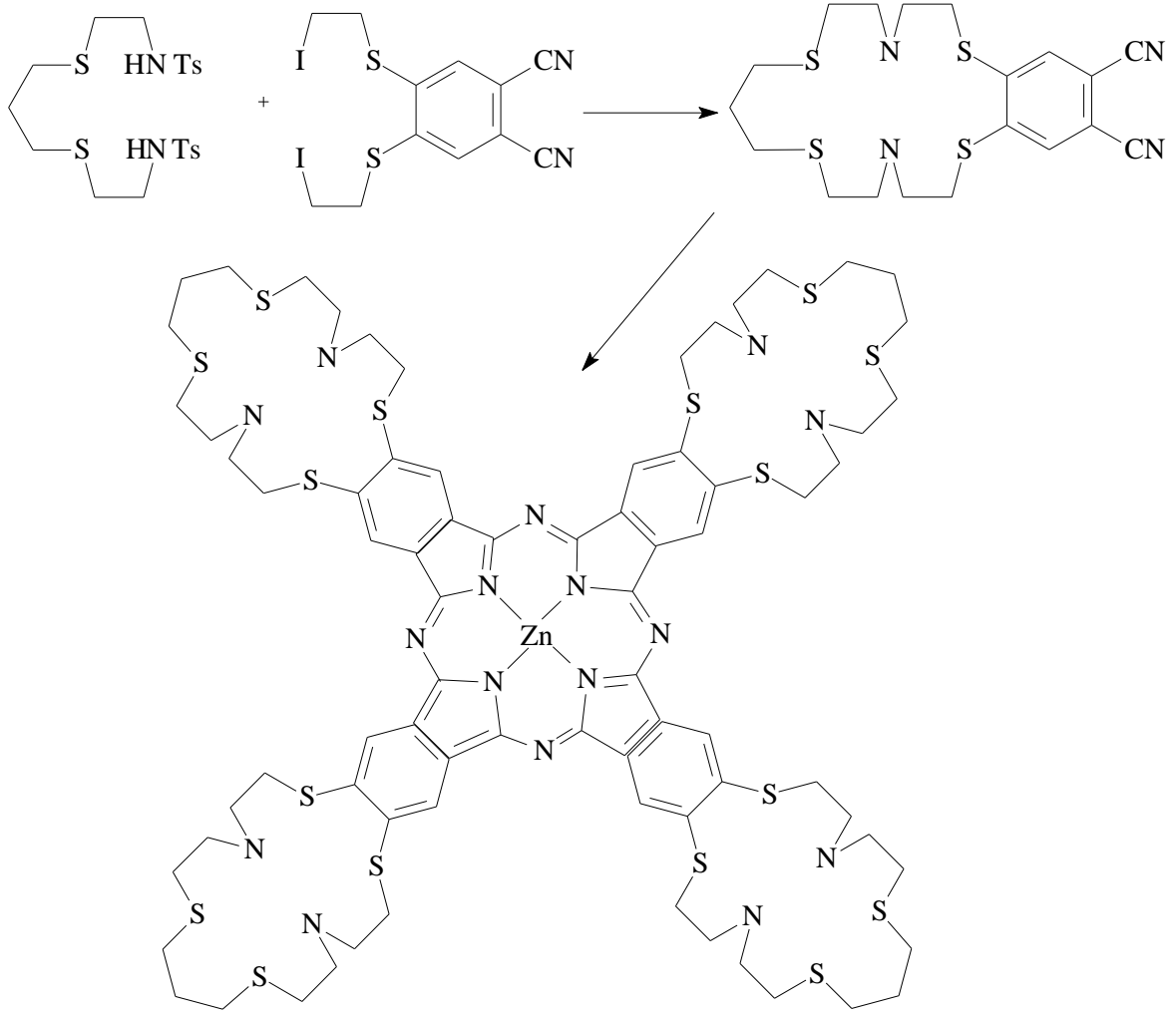
Şekil 22. Fotofiziksel ve Fotokimyasal özellikleri incelenmiş bir ftalosiyenin kompleksi

1950 yılındaki keşiflerinden bu yana polimerik ftalosiyanimler, hala gizemlerini korumakta ve araştırmacıları bu alanda daha çok inceleme yapmaya yönlendirmektedir (Şekil 23), [58].



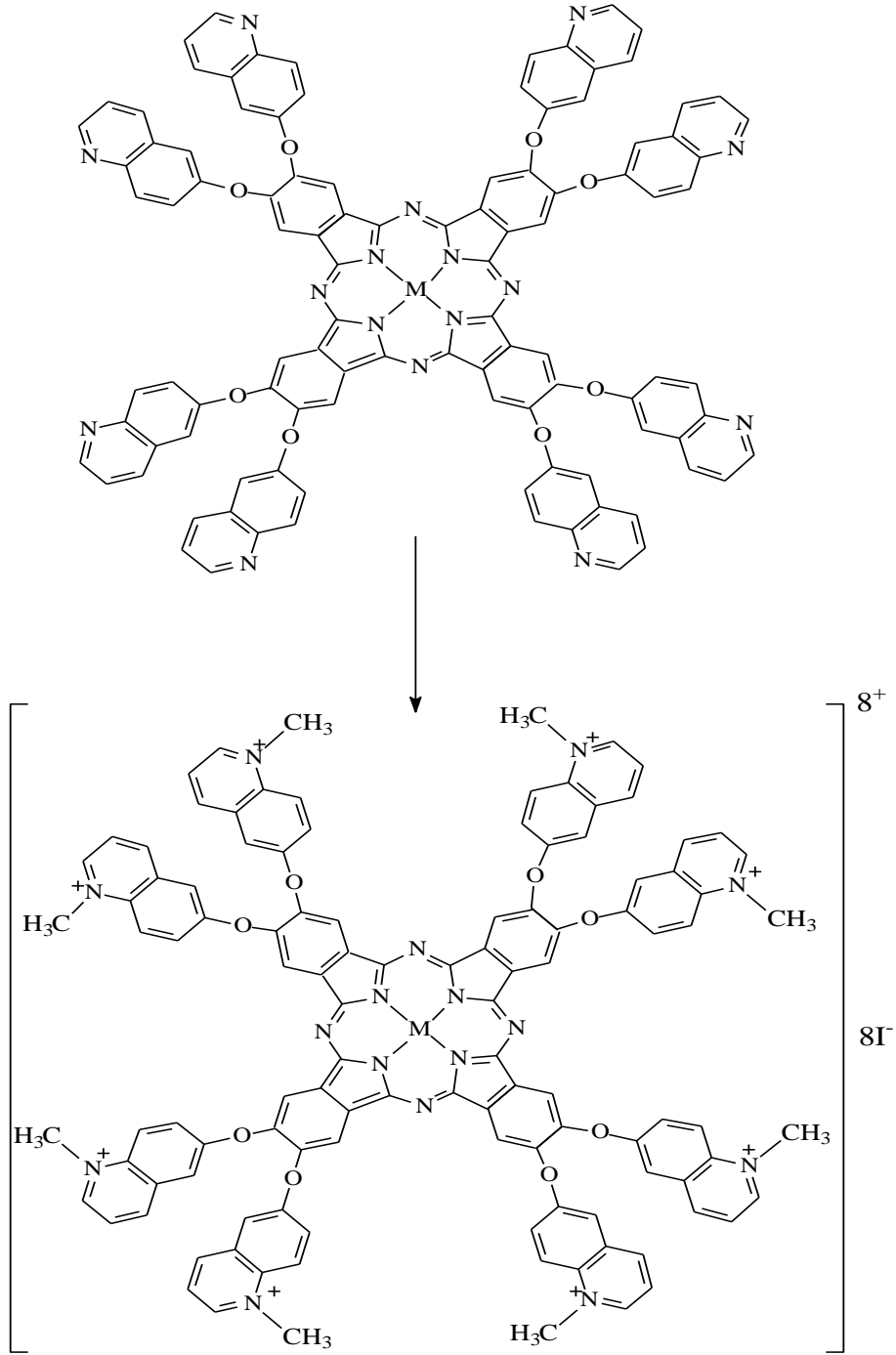
Şekil 23. Bir polimerik ftalosiyenin sentezine ait reaksiyon şeması

Bazı çalışmalarda biyolojik etkinlikleri de ölçülmüştür (Şekil 24) [59].



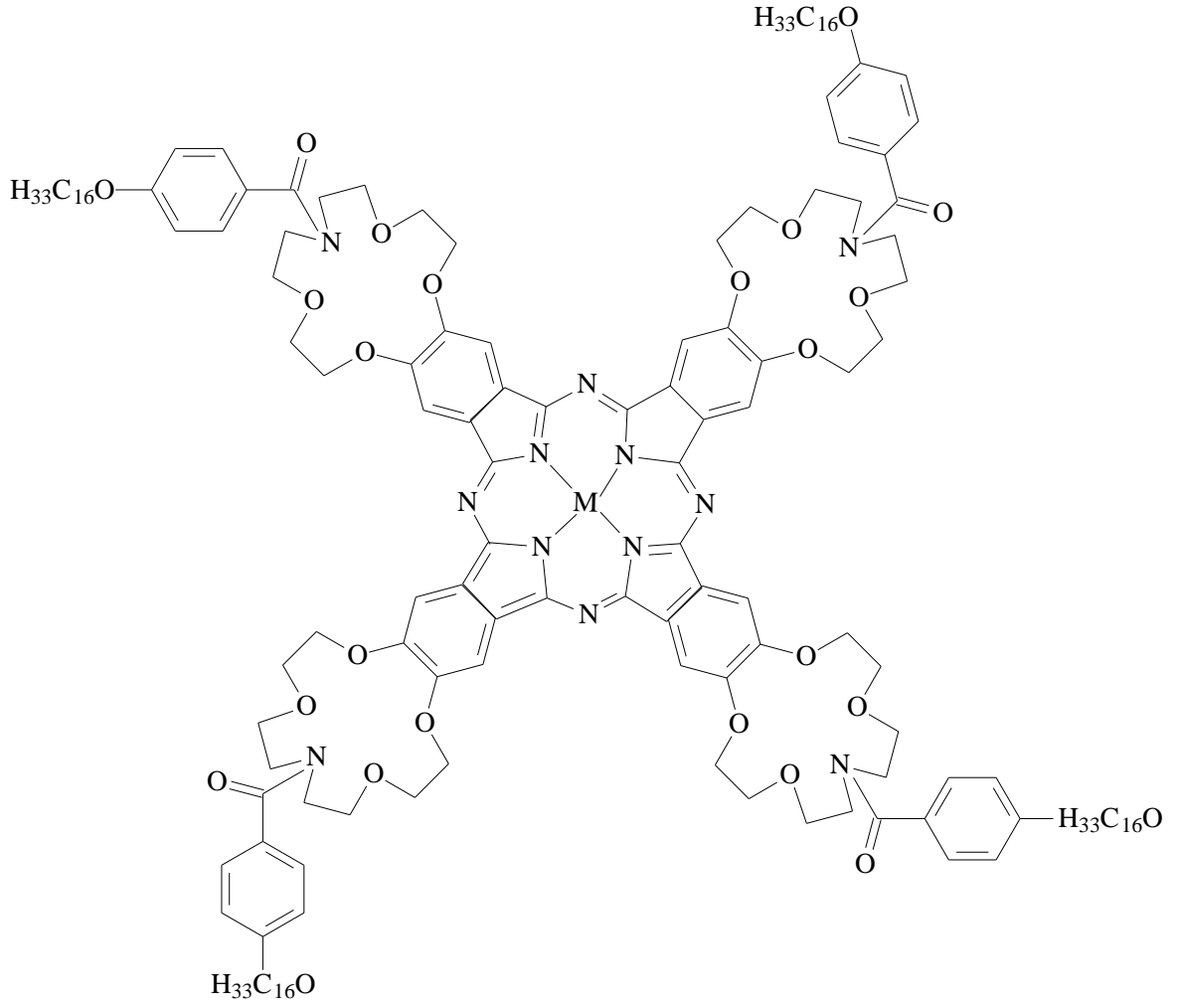
Şekil 24. Biyolojik aktivitesi ölçülen bir ftalosiyanın

Ftalosiyanın bileşiklerinin düşük çözünürlükleri gerek sentez, gerek saflaştırma ve gerekse de etkinliklerinin incelenmesi aşamalarında araştırmacılara güçlük çıkarmaktadır. Bu yüzden son yıllarda çözünür ftalosiyanınların hazırlanması üzerine de çalışmalar yapılmaktadır (Şekil 25), [60].



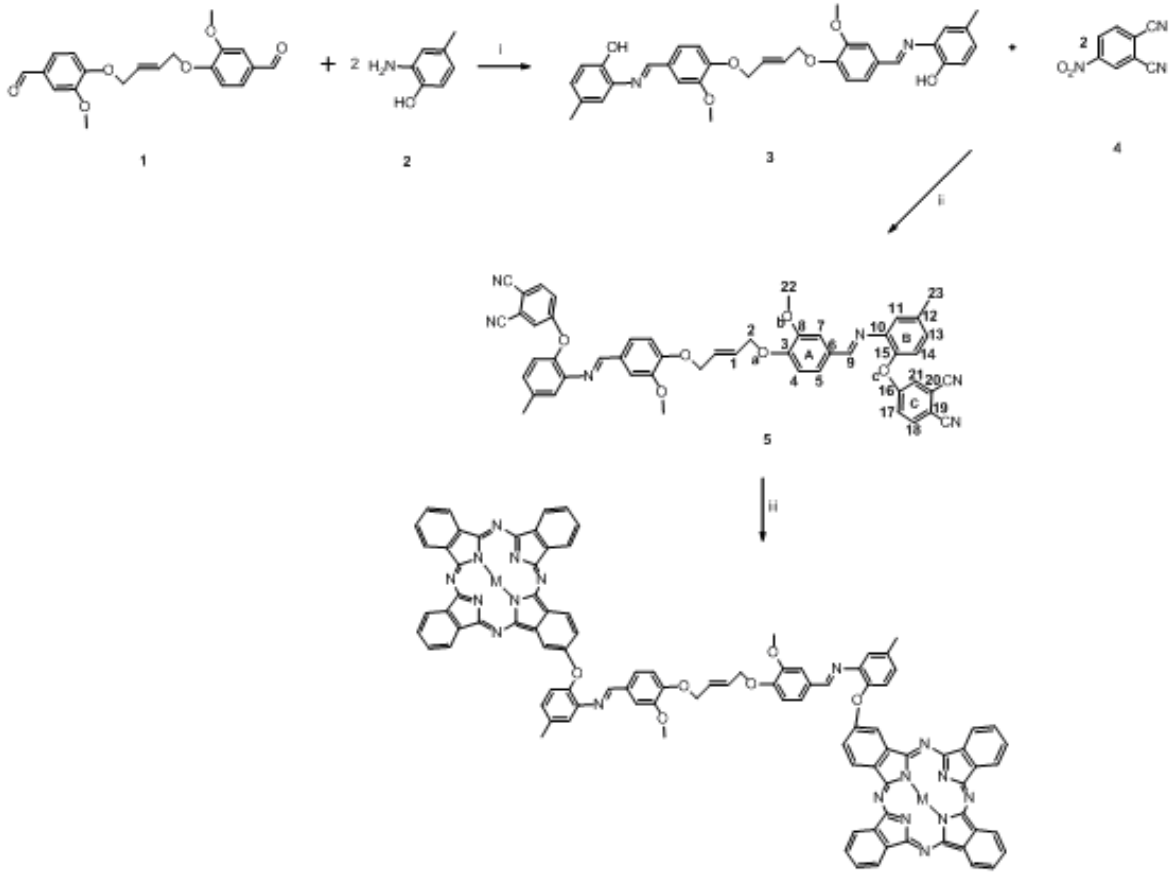
Şekil 25. Oktakatyonik ftalosiyanın sentezi

İstenilen amaca yönelik ftalosiyanın kompleksleri sentezlenerek günlük hayattaki kullanımları ile ilgili çalışmalarda yapılmıştır. Şekil 26' da görülen kompleks bileşik sentezlenip, ince film yapılmış ve suda bulunabilecek pentaklorofenol bileşiklerinin optiksel tayininde kullanılmıştır (Şekil 26), [61].



Şekil 26. İnce film özelliği çalışılan bir ftalosiyanın kompleksi

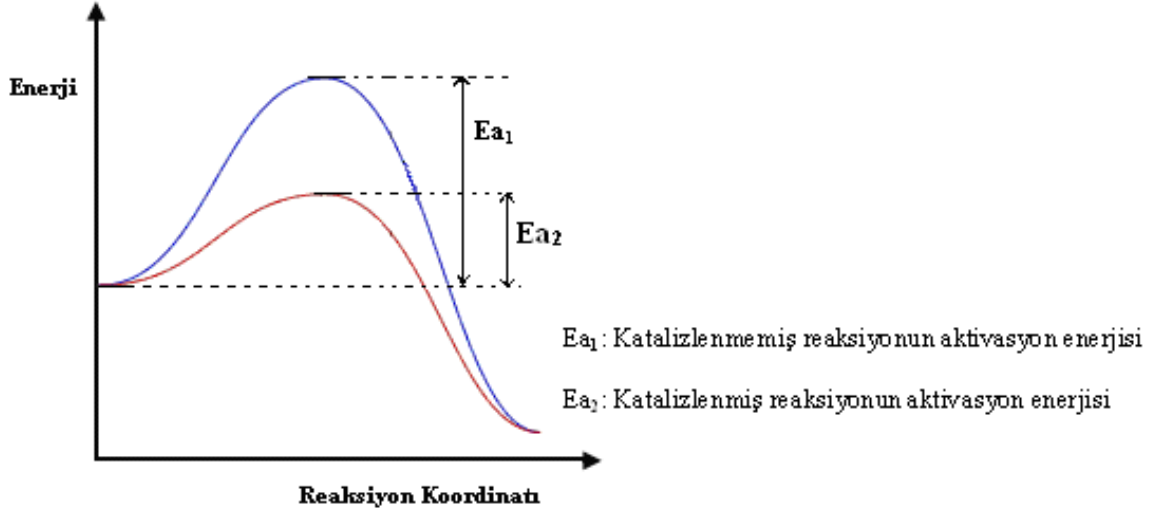
Binükleer ftalosiyanınların sentezlenmesi ve yapısal özelliklerinin incelenmesi de ilgi çekici çalışmalar arasındadır (Şekil 27) [62].



Şekil 27. Binükleer ftalosiyanın kompleksleri

1.16. Kataliz

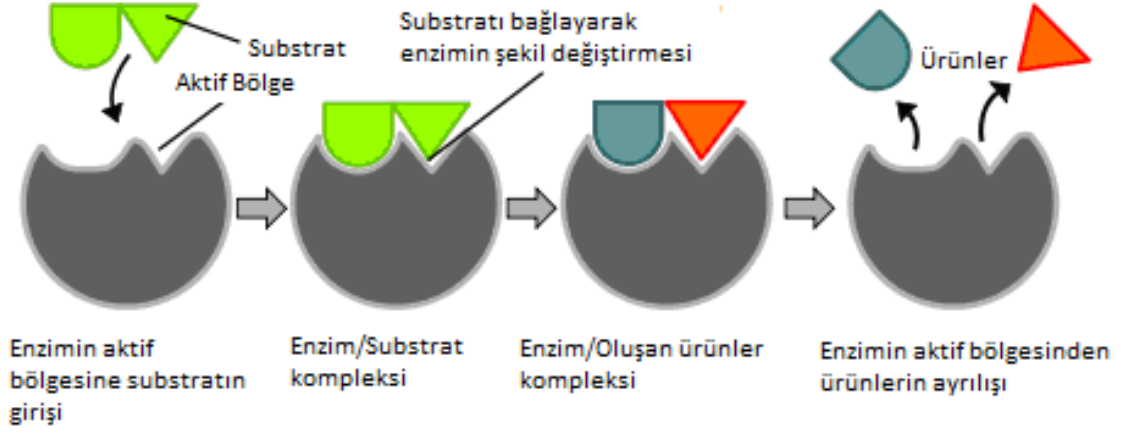
Termodinamik olarak istemli olan bir kimyasal tepkimenin hızlandırılması işlemine kataliz denir. Katalizörler reaksiyon tarafından harcanmayan, etkinleşme enerjisini düşürerek reaksiyonun bir başka mekanizma üzerinden yürütmesine yol açan, reaksiyonun daha kısa sürede dengeye ulaşmasını sağlayan ve reaksiyonda dengenin konumunu değiştirmeyen maddeler olarak ifade edilebilir (Şekil 28).



Şekil 28. Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi.

1835 Yılında Thiluck Bob bazı kimyasalların reaksiyonların hızlarını arttırdığını ileri sürmüştür. İlk olarak katalizör kavramı yine aynı yıl İsveçli kimyacı Jöns Jakob Berzelius tarafından kullanılmıştır. Katalizörler ilk zamanlar, katıldıkları reaksiyon sırasında değişikliğe uğramadıkları düşünülürdü. Daha sonraki yıllarda katalizörlerin reaksiyona katılarak değişikliğe uğradığı ve reaksiyon sonunda ilk hallerine döndükleri tespit edildi. 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 [63].

Katalizörler endüstriyel kimyasal proseslerin yanı sıra canlı organizmada meydana gelen çoğu kimyasal dönüşüm için de gereklidir. Enzimler canlı organizmaların katalizörleridir ve hücre içinde gerçekleşen binlerce reaksiyonda son derece etkin ve seçicidirler. 1958'de Daniel Koshland anahtar ve kilit modelinin bir modifikasyonunu öne sürdü: enzimler esnek yapılar olduklarına göre, substrat enzimle etkileşirken aktif merkezin şekli sürekli olarak substrat tarafından değiştirilmektedir (Şekil 29). Bunun sonucu olarak, substrat sadece hareketsiz bir aktif merkeze bağlanmıyor, aktif merkezi oluşturan amino asit yan zincirleri biçim alarak enzimin katalitik işlevini yerine getirmesini sağlıyorlar [64]. Endüstriyel süreçlerde kullanılan katalizörler enzimlerden daha basit, çok daha az etkin ve seçicidirler.



Şekil 29. Enzim-substrat ilişkisi

Bir katalizör kendi miktarının binlerce kat fazla ağırlığındaki maddelerin reaksiyonlarında oldukça yüksek katalitik etki gösterebilir. Tersinir bir reaksiyonda katalizör dengeye etki etmez, ancak reaksiyonun kısa zamanda dengeye gelmesini sağlar. Bir başka deyişle tepkimenin başlaması için gerekli olan aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyonun daha kısa zamanda gerçekleşmesini sağlar. Katalizör dengeye gelmiş bir tepkimede, tepkimeye giren maddelerin bağıl konsantrasyonlarını değiştirmez. Katalizörlü veya katalizörsüz bir reaksiyonun serbest enerji değişimi sabittir.

Her katalizör her tepkimeyi katalizleyemez. 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, bir tepkimeyi hızlandırma ölçüsüne ise katalizör aktifliği denir. 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 [65].

Katalizörlerin çalışma mekanizması günümüzde de tam olarak bilinmemekle beraber katalizörlerin çalışması genel ve basit olarak şu basamaklardan yürüdüğü ileri sürülmektedir:

- Reaktiflerin katalizörün yüzeyindeki aktif bölgelere tutunması,
- Katalizör yüzeyi ile reaktif moleküllerin arasında birçok küçük etkileşimler meydana gelerek reaktiflerin daha aktif hale gelmesi
- Reaksiyonun gerçekleşmesi
- Ürün moleküllerinin yüzeyden ayrılması

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 [66].

Reaksiyon ortamlarında katalizörler homojen ve heterojen olarak kullanılabilirler.

1.16.1. Homojen Kataliz

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 (Tablo 2). Bu amaçla literatüre birçok yeni madde kazandırılmıştır [67].

Tablo 2. Homojen kataliz örnekleri

<p>Alkenlerin Hidroformillenmesi (Okso süreci)</p> $\text{RCH}=\text{CH}_2 + \text{CO} + \text{H}_2 \xrightarrow[\text{veya Pt(II)}]{\text{Co(I), Rh(I)}} \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{COH} + \text{RCHCOH}$ <p style="text-align: center; margin-left: 150px;"> Me</p>
<p>Alkenlerin Oksitlenmesi (Wacker süreci)</p> $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{Cu(II) veya Pd(II)}} \text{H}_3\text{C}-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$
<p>Metanolün asetik aside karbonillenmesi (Monsanto süreci)</p> $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \xrightarrow{[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-} \text{H}_3\text{C}-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$
<p>Bütadienin adiponitrile hidrosiyanürlenmesi</p> $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2 + \text{HCN} \xrightarrow{\text{Ni(P(OR)}_3)_4} \text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$
<p>Etenin Oligomerleşmesi</p> $n\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_{n-2}\text{CH}_2\text{CH}_3$
<p>Olefin Metatezi (Alken Dismutasyonu)</p> $2\text{CH}_2=\text{CHCH}_3 \xrightarrow{\text{WOCl}_4/\text{AlCl}_2\text{Et}} \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$
<p>Prokiral alkenlerin asimetric hidrojenlenmesi</p> $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} \begin{array}{c} \text{COOR} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{NHCOR} \end{array} + \text{H}_2 \xrightarrow{[\text{Rh}(\text{DiPAMP})_2]^+} \begin{array}{c} \text{COOR} \\ \diagdown \\ \text{RCH}_2\text{C}^* \\ \diagup \\ \text{NHCOR} \end{array} \text{H}$

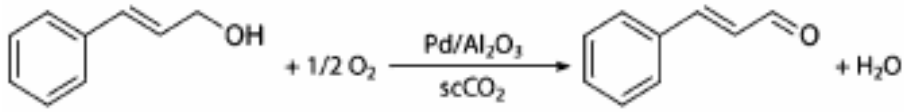
Homojen kataliz reaksiyonlarında, reaktant ve katalizörün her ikisinde aynı fazda bulunur. Homojen katalizleme, daha uygun reaksiyon ortamlarında gerçekleşmesi ve seçiciliği yüksek olması gibi avantajlarının yanında, pahalı katalizörlerin geri kazanım zorlukları vardır.

Homojen katalizlemede katalizör aktivitesinin ve seçiciliğin yüksek olması nedeniyle atık problemi azalmakta ve ürünlerin saflaşması kısmen daha kolay olmaktadır [68].

1.16.2. Heterojen Kataliz

Heterojen katalizleme, reaktör konfigürasyonundaki ve katalizörün geri kazanımındaki kolaylıktan dolayı sanayide kimyasal madde sentezlenmesinde kullanılan ve tercih edilen yöntemlerden bir tanesidir. Heterojen kataliz sisteminde, reaktant veya substratlar katalizörün yüzeyine geçici olarak adsorbe olmaktadır. Heterojen katalizlemede katalizör reaktantlardan farklı bir fazda bulunur ve bu sayede reaksiyon sonunda kolaylıkla ayrılabilir. Ancak reaksiyon koşullarının oldukça zor olması (yüksek sıcaklık ve basınç gibi) ve katalizörün seçiciliğinin düşük olması önemli dezavantajlardandır.

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 (Şekil 30).



Şekil 30. Pd-katalizli scCO₂ ortamdaki sinamil alkolün moleküler oksijen ile sinamilaldehite oksidasyon reaksiyonu

Sanayide kullanılan heterojen katalitik tepkimelere örnek olarak; Haber prosesi, sülfürik asit üretimi sırasında kükürt dioksitin kükürt trioksite yükseltgenmesi (Pt yada V₂O₅), molar kütlesi oldukça yüksek olan hidrokarbonların karking adı verilen işlem ile benzine dönüşümü (SiO₂/Al₂O₃), karbonmonoksit ile hidrojenden metanol oluşumu (ZnO) verilebilir [66].

1.17. Homojen ve Heterojen Katalizör Sistemlerinin Karşılaştırılması

Endüstrideki kullanımına göre ana hatlarıyla katalizörler, homojen ve heterojen olmak üzere ikiye ayrılır. Heterojen katalizör olayında, katalizör reaksiyon ortamı içinde ayrı bir faz olarak görünür, yani tepkimeye giren sıvı veya gaz tepkenlerin yanında katı bir faz olarak bulunur. Heterojen katalizörlerin aktif bölgeleri, moleküler yapısının kesikli ya

da parçalı olmamasından dolayı da çözümlenmesi kolay değildir ve reaksiyon mekanizmasının belirlenmesi çok zordur [69].

Heterojen katalizlenmiş birçok tepkime, uygun bir katı yüzeyinde gerçekleştirilerek katalizlenebilir. Bu tür tepkimelerde ara ürünler katalizör yüzeyinde oluşurlar ve katalizör, tepken ve ürünlerden farklı bir fazdadır. Heterojen katalizin mekanizması tam olarak bilinmemekle birlikte, katıda ki yüzey atomlarının d orbitalleri ve d elektronlarının önemli işlevlerinin olduğu sanılmaktadır. Heterojen katalizin en önemli yanı gaz yada çözelti fazında bulunan tepkenlerin katalizör yüzeyine tutunmalarıdır. Ancak yüzeydeki atomların hepsi katalizör görevi göremezler. Bu görevi yapan bölgelere etkin bölgeler denir. Temelde heterojen kataliz; tepkenlerin adsorplanıp yüzeye yayılması, etkin bölgede tepkime ve adsorplanmış ürünlerin oluşarak katalizör yüzeyinden uzaklaşması basamaklarından oluşur [70].

Homojen katalizörlerde ise, girenlerle birlikte reaksiyon boyunca çözünebilir katalizörlerdir. Bu katalizörler, tepkimede tepkenler ve ürünler ile beraber çözücü içinde homojen olarak çözünürler. Geçiş metal kompleksi olan homojen katalizörlerin önemi, heterojen katalizörlerin baskın bir şekilde kullanıldığı kimya endüstrisinde hızla artmıştır [69,71]. Sanayide yüksek seçiciliği olan homojen katalizörlerin geliştirilmesine ilgi duyulması sürpriz değildir. Amaca uygun olarak yapılandırılmış katalizör molekülleri, tepkimelere yüksek bir seçicilik kazandırabilir. Bu nedenle homojen katalizör sistemleri, heterojen katalizörlere göre kullanılmaları ve çalışılmaları daha kolaydır (Tablo 3) [72].

Tablo 3. Homojen ve heterojen katalizin kıyaslanması

Özellik	Homojen Kataliz	Heterojen Kataliz
Aktivite	Yüksek	Değişken
Seçicilik	Yüksek	Değişken
Reaksiyon koşulları	Yumuşak	Zor
Katalizörün ömrü	Değişken, kolayca zehirlenir	Uzun
Kararlılık	Kararsız olabilir	Çok kararlı
Katalizörün geri kazanım	Güç ve pahalı	Kolay
Kullanılan atomlar	Bütün atomlar	Sadece yüzey atomları
Hazırlanması	Zor	Kolay
Çözücü sınırlaması	Yok	Var

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 nispeten standart teknikler kullanarak da belirlenebilir. Homojen katalizörler, heterojen katalizörlere göre çok fazla seçici ve düşük ısı kararlılığının yanında substratla değişimi çok kolay olması, bilinen avantajlarıdır ve üründen ayrılmasının zor olması ve genelde toksik etkiye sahip organik çözücülerin kullanılması ise bu sistemin dezavantajıdır [69,71].

1.18. 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 kontaminasyonu 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 [66].

Bu reaksiyon sistemleri; iki veya daha çok fazlı sistemler, iyonik sıvılar ve süperkritik akışkanlardır.

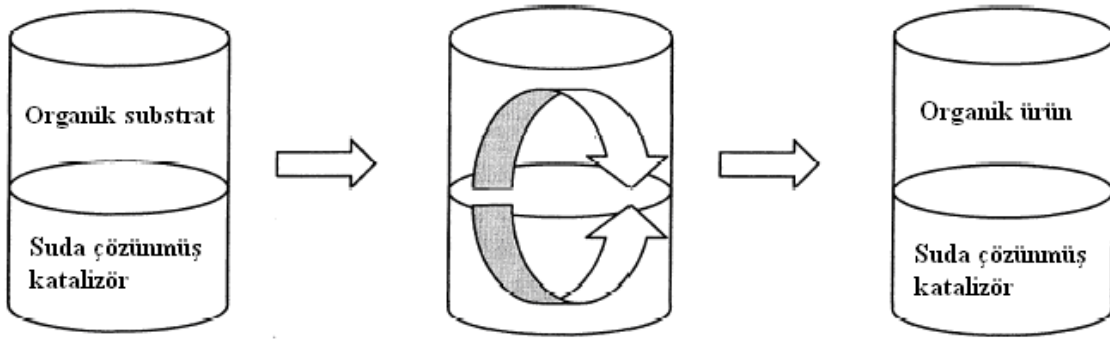
1.19.1. İki Fazlı Sistemler

Bu sistemlerde katalizör çözücü fazında reaktantlar ise diğer fazda çözünmektedir, 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 incelenebilir.

1.18.1.1. Sulu İki Fazlı Sistemler

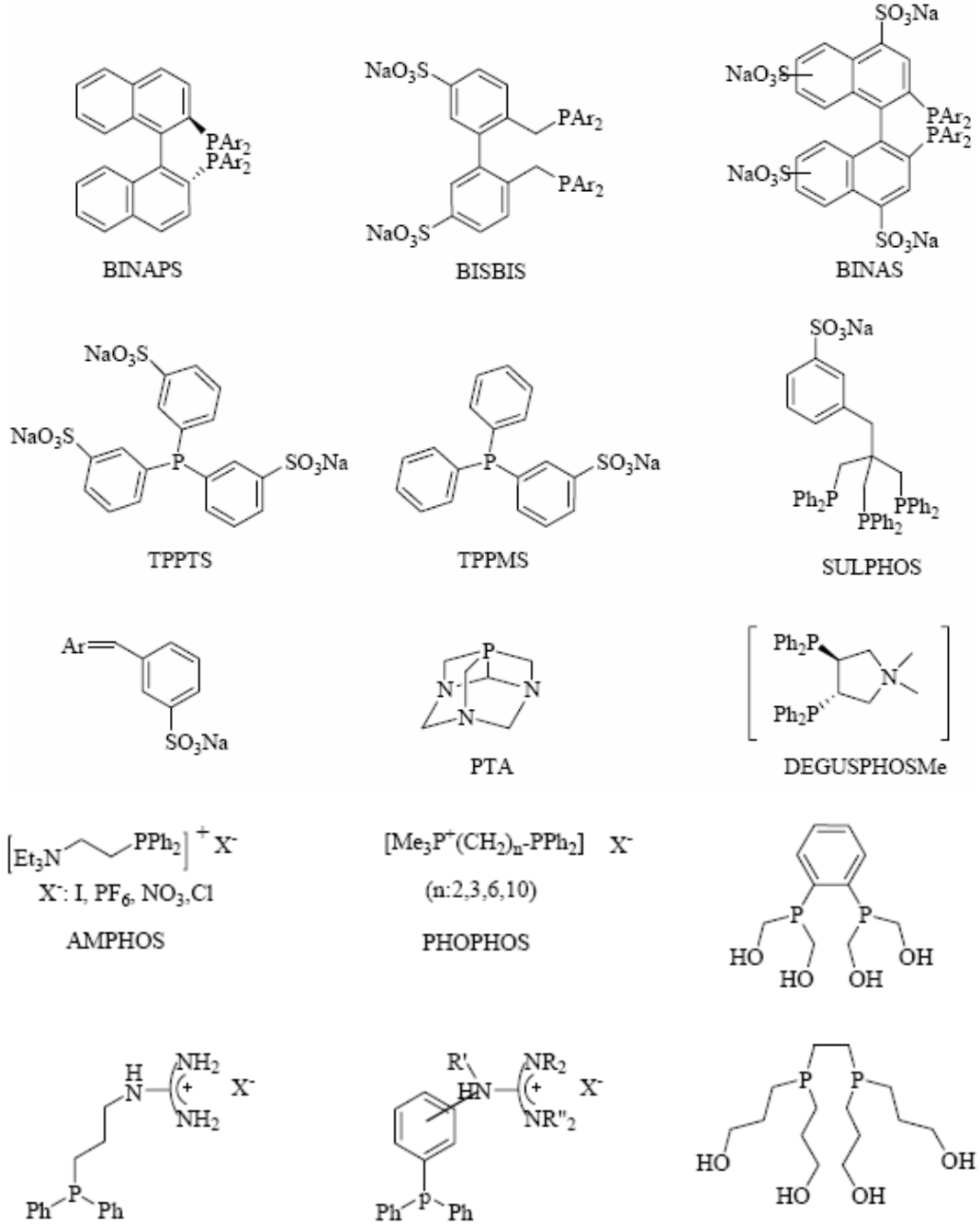
Bu sistemlerde suda çözünen katalizörün bulunduğu sulu faz ile reaktantların bulunduğu organik faz etkileşim halindedir. Reaksiyon su fazında veya su-organik ara yüzeyinde meydana gelir (Şekil 31). Reaksiyon bitiminde ürünlerin bulunduğu organik faz su fazından kolaylıkla ayrılır.



Şekil 31. 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, quaterner amonyum gibi iyonik veya polar süstitüentlerin modifiye edilmesiyle 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) [73], trifenilfosfin trisülfonat (TPPTS) [74] ve sülfolanmış iki dişli tersiyer fosfinlerdir (2,2'-bis(diarilfosfino)-1,1'-dinaftalin (BINAPS) [75], 2,2-bis((difenilfosfino)metil)-1,1-difenil

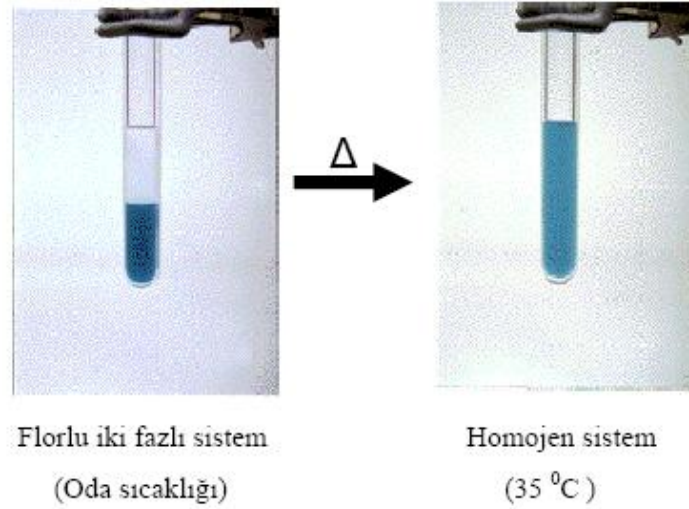
sülfonat (BISBIS) [76], 2,2'-bis(diarilfosfino)-1,1'-dinaftalin sülfonat (BINAS) [77]. Şekil 32'de sulu iki fazlı sistemde kullanılan ligandlara örnekler verilmiştir.



Şekil 32. Sulu iki fazlı sistemlerde çözünebilen ligandlar

1.18.1.2. Florlu İki Fazlı Sistemler

Florlu iki fazlı sistemler ilk olarak 1994'de Horvath ve Rabai öncülüğünde geliştirilmiştir [78]. 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 33) [79].



Şekil 33. Florlu iki fazlı sistem

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. Florlu iki fazlı sistemlerde kullanılan bazı florlu çözücüler ve bunların flor içermeyen benzerlerinin polariteleri Tablo 4'de verilmiştir [79].

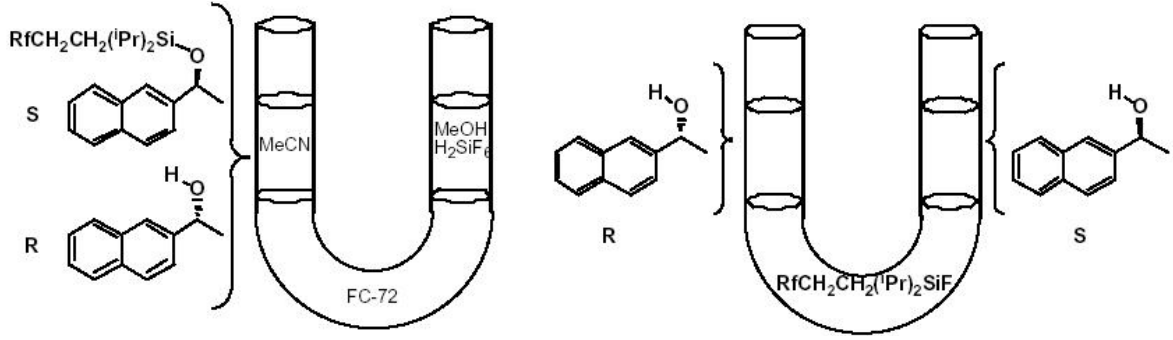
Tablo 4. Florokarbon ve hidrokarbon çözücülerin dağılma katsayıları

Çözücü	P _s	Çözücü	P _s
CF ₃ C ₆ H ₁₁	0.46	CH ₃ C ₆ H ₁₁	3.34
C ₈ F ₁₆	0.58	C ₈ H ₁₆	3.31
C ₆ F ₁₄	0.00	C ₆ H ₁₄	2.56
C ₈ F ₁₈	0.55	C ₈ H ₁₈	2.86
C ₁₀ F ₁₈	0.99	C ₁₀ H ₁₈	4.07
(C ₄ F ₉) ₃ N	0.68	(C ₄ H ₉) ₃ N	3.93
C ₆ F ₆	4.53	C ₆ H ₆	6.95
CF ₃ C ₆ H ₅	7.03	CH ₃ C ₆ H ₅	6.58
CF ₃ CO ₂ CH ₂ CF ₃	7.74	CH ₃ CO ₂ CH ₂ CH ₃	6.96
CF ₃ (CF ₂) ₂ CH ₂ OH	9.76	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH	7.62
(CF ₃) ₂ CHOH	11.08	(CH ₃) ₂ CHOH	7.85

Ps: Dağılma katsayısı

1.18.2. Üç Fazlı Sistemler

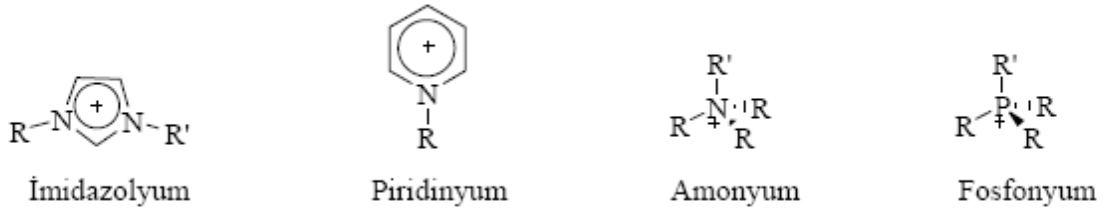
Florlu bir faz ile birbirinden ayrılmış iki organik fazdan oluşan sistemler üç fazlı sistemler olarak adlandırılırlar. Florlu faz iki organik çözücü arasında bir bariyer görevi görür. İki faz arasındaki madde transferi sadece florlu fazdan geçebilen moleküller için mümkündür. Florlu üç fazlı reaksiyonlar 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 34). Substrat organik fazlardan birine eklenir. Ürün ise diğer organik fazda oluşur. Şekil 34'de görüldüğü gibi enantiyomer bir molekül florlu faz vasıtasıyla soldaki organik fazdan sağdaki organik faza göç etmektedir. Florlu fazdan geçen molekül, yapısındaki flor zincirlerini bu fazda bırakarak diğer faza göç etmektedir [80].



Şekil 34. Üç fazlı reaksiyon sistemi

1.18.3. İyonik Sıvılar

İyonik sıvılar, oda sıcaklığı veya reaksiyon sıcaklığında sıvı halde bulunan tuzlardır. 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 [PF₆]⁻, [BF₄]⁻, [NO₃]⁻, [(CF₃SO₂)₂N]⁻, [AlCl₄]⁻, [CF₃SO₃]⁻, [Cl]⁻ ve [Br]⁻ anyonlarıdır. Şekil 35'de iyonik sıvıların yaygın olan katyonları gösterilmiştir.

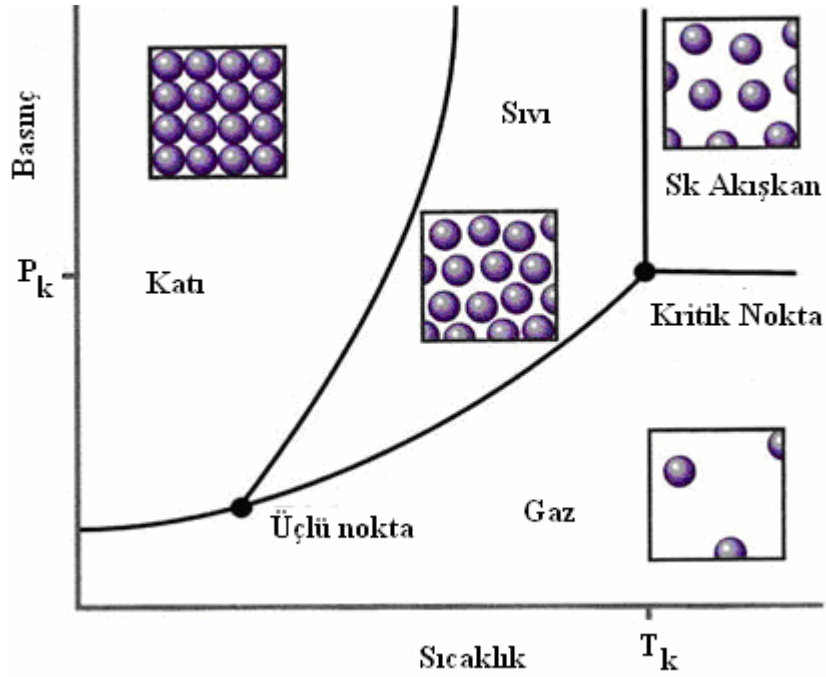


Şekil 35. İyonik sıvıların katyonik parçaları

[EtNH₃][NO₃] (12°C'de sıvı halde bulunur) 1914'de ilk kez rapor edilmiştir [81]. 1940'da Hurley ve Weir kloroalüminat anyonu içeren iyonik sıvıyı elektrokimya çalışmalarında kullanmışlardır. 1970 yıllarında Wilkens ve çalışma arkadaşları elektrokimyasal uygulamalarda kullanılmak üzere 1,3-dialkilimidazolyum tuzlarını geliştirmişlerdir [82]. Fakat iyonik sıvıların sentetik kimyada kullanımı son bir kaç yıldır yaygın hale gelmiştir.

1.18.4. Süperkritik Akışkanlar

17. yüzyılda keşfedilen süperkritik akışkanların geleneksel çözücülere alternatif olarak kullanılması son 10 yılda yaygınlaşmıştır. Bir süperkritik akışkan sıvı buhar eğrisinin sonunda yer almaktadır ve gazın kritik sıcaklık ve basınç değerlerine sahip olduğu noktada gözlenmektedir (Şekil 36). Kritik nokta çözücü özelliklerinde en etkili değişimlerin gözlemlendiği noktadır. Bir süperkritik akışkan kritik basınçtan öteye sıkıştırılmış ve kritik sıcaklığın üstüne kadar ısıtılmış bir madde olarak da tanımlanmaktadır. Ayrıca saf bir maddenin kritik noktası, gaz/sıvı ayırım çizgisinin bittiği, ilgili kritik yoğunluk (d_k), kritik sıcaklık (T_k) ve kritik basınç (P_k) ile belirtildiği nokta olarak tanımlanmaktadır [83].



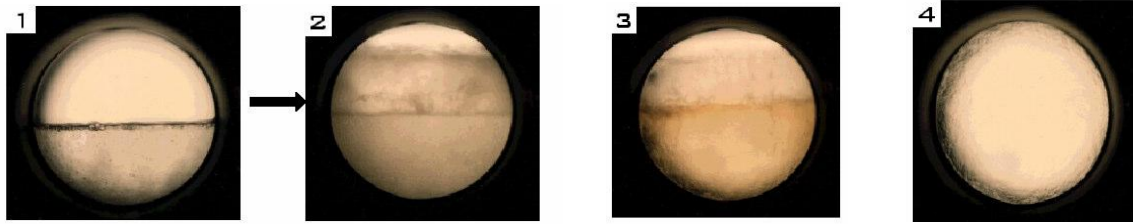
Şekil 36. Süperkritik akışkanların faz diyagramı

Süperkritik akışkan fiziksel olarak ne tam olarak sıvı ne de gaz özelliklerine sahiptir, iki fazın karışımı gibidir. Gaz, sıvı ve süperkritik akışkanların fiziksel özelliklerinin kıyaslaması Tablo 5'de verilmektedir [84].

Tablo 5. Gaz, Sıvı ve süper kritik akışkanların fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması

Özellikler	Gaz	Süperkritik Akışkan	Sıvı
Yoğunluk (g/ml)	10^{-3}	0.3	1
Viskozite (Pas)	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}
Difüzyon (cm^2/s)	0.1	10^{-3}	5×10^{-6}

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 (Şekil 37).



Şekil 37. İki fazlı sistemden homojen tek fazlı (süperkritik) sisteme geçiş

Reaksiyon ortamı olarak kullanıldıklarında süperkritik akışkanlar önemli avantajlara sahip olmaktadır. Yoğunluk, dielektrik sabiti, viskozite ve geçirgenlik gibi fiziko-kimyasal özellikleri sıcaklık ve basıncın değişimi ile ayarlanabilmektedir. Kütle transferi oldukça hızlı gerçekleşmektedir. Gaz reaktantlarla oldukça iyi karışabilmekte ve ürünlerden kolaylıkla uzaklaştırılabilmektedirler. Bazı süperkritik akışkanların fiziksel özellikleri Tablo 6'de verilmektedir [84].

Tablo 6. Bazı süperkritik akışkanların fiziksel özellikleri

Bileşik	Kritik Sıcaklık (K)	Kritik Basınç (atm)	Kritik Yoğunluk (mol/ml)
Aseton	508.1	47.0	0.00478
Etan	305.4	48.8	0.0101
Karbondioksit	304.2	72.9	0.0164
n-pentan	469.6	33.7	0.00329
Propilen	365.0	46.2	0.00552
Su	647.3	220.5	0.01786

Süperkritik akışkanlar reaksiyon ortamı olarak kullanıldıklarında çözücü özelliklerinde yapılan ayarlamalarla seçicilik ve reaksiyon veriminin artırılması sağlanabilmektedir. Birçok bileşiğin çözünürlüğü süperkritik koşullarda değişmektedir. Örneğin, naftalinin çözünürlüğü, basıncın 12.0 MPa 'dan 25.0 MPa 'a arttırıldığında 10 kat artmaktadır. Süperkritik suda, tuzlar dielektrik sabitlerinin düşmesi sonucu daha az çözünürken, organik bileşikler sıvı fazdan daha çok çözünmektedirler. Hidrojen, azot, oksijen gibi gazlar sıvı organik çözücülerde iyi çözünmemelerine rağmen süperkritik akışkanlarda daha yüksek konsantrasyonlarda çözünmektedirler [85].

Süperkritik akışkanlarla çalışmanın bazı zorlukları da bulunmaktadır. Bunların hepsi sıkıştırılmış gazlardır ve çok miktarda enerji gerektirmektedirler. Bu nedenle herhangi bir ekipman hatası, çalışılan çevreye, kişilere aniden bunların salınması çok büyük potansiyel hasar riski taşımaktadır. Daha da ötesi bunlar analistlere zarar verebilmektedirler ve risk oluşturmaktadırlar. Birçok diğer maddeler asetilen, eten, perfloroetilen, hekzan gibi yüksek sıcaklıklarda patlamaya sebep olabilmektedir. Oksijenin veya daha az etkili bir oksitleme ajanının (nitrik oksit) gibi süperkritik koşullarda organik bileşiğin belirli miktarda karışması patlamaya sebep olmaktadır [85].

1879'da süperkritik akışkanların katı ve sıvı materyalleri çözebildiği keşfedilmiştir ancak endüstriyel proseslerde süperkritik akışkan ekstraksiyonu (SFE) için çözücü olarak süperkritik karbondioksit (skCO₂) kullanımının geliştirilmesinden önce bir yüzyıl daha geçmiştir [83].

Tablo 7. Süperkritik karbondioksitin avantajları

Çevresel	Sağlık-Güvenlik	Proses	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	Verimi artırır

Süperkritik karbondioksitin kritik basınç değeri (P_k) 73,8 atm olup, kritik sıcaklık değeri (T_k) ise 31,3 °C ' dir. Bu sıcaklık ve basınç değerleri kritik noktaya (KP) aittir. Bu noktadan itibaren karbondioksit ne sıvıdır ne de gazdır. Karbondioksitin üçlü noktada (TP) katı, sıvı ve gaz karışımı denge halinde bulunur. Üçlü nokta ile kritik nokta arasında kalan bölgede madde sıvı, buhar basıncı hattının altında kalan kısımda gaz, süblimleşme ve yoğunlaşma hattının üzerinde kalan kısımda ise katıdır [86,87]. Süperkritik akışkan olarak karbondioksitin gerek kolay ve ucuz temin edilmesi bakımından gerekse uygulamadaki kritik koşullara uygunluğu ve pratikliği bakımından bu alanda yapılan çalışmaların birçoğunun karbondioksit gazı üzerinde yoğunlaşmasını sağlamıştır (Tablo 7). Tablo 6 incelendiğinde, bileşikler içinde kritik sıcaklık ve kritik basınç değerleri en düşük olan bileşiğin CO_2 olduğu görülmektedir. $SkCO_2$ 'in kritik şartlarının düşük olmasının yanında (31,3°C; 72,9 atm), sıvılar gibi çözme, gazlar gibi difüzyon özelliğine sahip olması; yanıcı-patlayıcı toksik olmaması, sıcaklık ve basınçta yapılan küçük değişikliklerde çözme gücünde büyük değişiklikler göstermesi gibi olağanüstü özellikleri nedeniyle, ileride oldukça fazla kullanım alanı bulacak çözücü olarak görülmektedir.

$SkCO_2$ 'in, ekstraksiyon işlemlerinde kullanımı çok eskiye dayanmasına rağmen (1970'den beri kafeinsiz kahve ve çay üretimi gibi), kimyasal madde sentezinde reaksiyon ortamı olarak kullanımı son 10 yılda araştırma konusu olmuştur. Endüstrideki çeşitli, büyük çaplı uygulamalarına örnek olarak 1997'de Ford Motor Şirketi oto tamponu kaplama işleminde çözücü olarak CH_2Cl_2 yerine $skCO_2$ kullanmaya başlamıştır. Polimer sentezi teknolojisinde DuPont 275 milyon dolar harcayarak $skCO_2$ ortamında teflon ve diğer florlu polimerlerin üretimine başlamıştır.

İdeal bir homojen katalizlemede reaksiyon hızı yüksek olmalıdır. Gaz fazında gerçekleşen tepkimelerde kütle transferi ve reaktiflerin çözünme problemi olmadığından,

sıvı faz tepkimelerine göre çok daha hızlı gerçekleşmektedirler. Reaktiflerin gaz olduğu organik ortamlardaki homojen katalizlemede, hidrokarbon çözücülerde çözünürlüğün ve difüzyonun çok düşük olması büyük eksikliklerdir ve reaksiyon hızını olumsuz etkilemektedir. Süperkritik akışkanlar yoğunluk bakımından sıvı, geçirgenlik bakımından da gaz özelliği gösterdiklerinden homojen katalizlemede önemli bir sorun teşkil eden difüzyon problemini ortadan kaldırmakta ve bu sayede reaksiyon hızının ve veriminin artmasında da önemli bir rol oynamaktadırlar. Reaksiyon bir reaktörde gerçekleştirilmekte ve skCO₂ çözücü olarak kullanılmaktadır. Ayrıca reaksiyon sonunda kontrollü uzaklaştırma ve uygun filtrasyon sistemleri kullanılarak ürün saf halde elde edilebilmektedir [88].

SkCO₂'in homojen katalizleme reaksiyonlarında yoğun olarak kullanımı 1995 yılından itibaren başlamıştır. Sıvı veya skCO₂ ortamında homojen katalizleme ile farklı metal katalizörler kullanılarak çok sayıda reaksiyon yapılabilmektedir. Polimerleşme [89], hidrojenasyon (indirgenme) [90], yükseltgenme (oksidasyon) [91], karbonilleme [92], hidroformilasyon [93], C-C eşleşme tepkimeleri [94,95], skCO₂'nin reaksiyon ortamı olarak kullanıldığı reaksiyon türlerinden bazılarıdır. Bu tepkimeler homojen ve heterojen olarak çalışılmıştır.

1.19. Oksidasyon

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.

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 [88].

1.19.1. Olefinlerin Oksidasyonu

Hidrokarbonların (alkanlar, aromatik bileşikler, olefinler..gibi) oksidasyonu endüstriyel anlamda büyük önem taşır. Stokrom P-450 nin yapısına benzer olarak metal porfirin ve ftalosiyanın kompleksleri oldukça geniş olarak çalışılmaktadır. Özellikle Co(II), Fe(III), Ni(II), Pd(II) gibi metallere sahip ftalosiyanınler, oksidasyon çalışmaları boyunca büyük ilgi görmüştür [96].

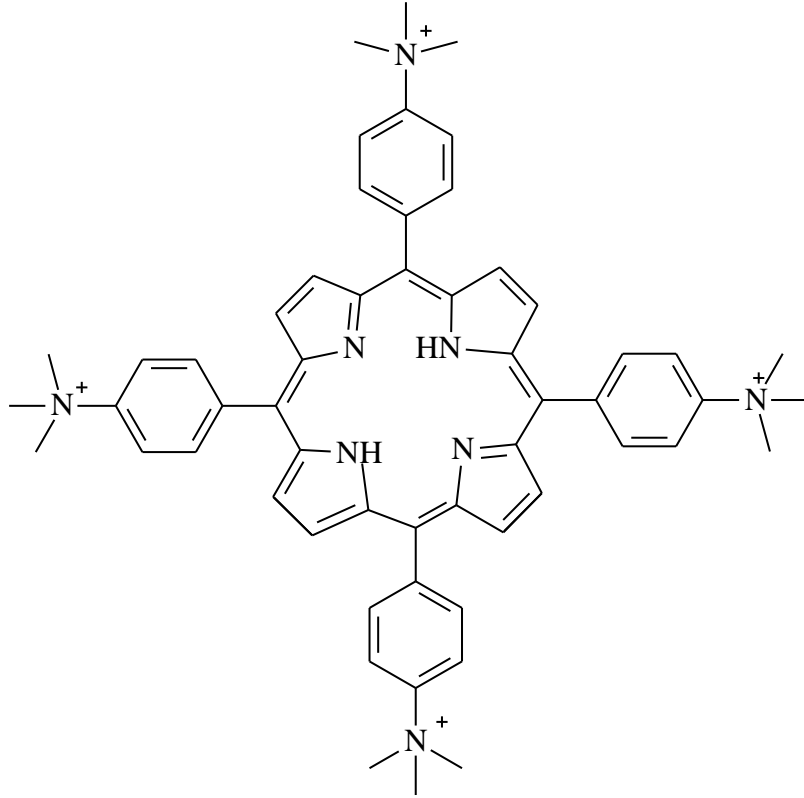
Oksidasyon prosesinde metal ftalosiyanınlerin kolay elde edilebilir ve ucuz olmaları önemli bir avantajdır. 2010 yılında, A.B. Sorokin ve E.V. Kudrik tarafından yapılan çalışmada ftalosiyanınlerin olefinlerin oksidasyonu üzerine olan katalitik etkinlikleri gözler önüne serilmektedir. Bu çalışmada Fe^{+2} , Co^{+2} , Mn^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+1} , Ru^{+2} gibi metaller kullanılarak sentezlenen metaloftalosiyanınlerin siklookten, siklohegzen, stiren gibi birçok farklı olefinleri oksidasyon sürecince yüksek dönüşümlerle katalizlediği gözlenmiştir [97].

Nthapo Sethlotho ve Tebello Nyokong un 2004 yılında yaptığı çalışma, özellikle homojen fazlı sistemler kullanılarak yapılan kataliz çalışmalarında Co(II) ftalosiyanın kompleksinin tert-butilhidroperoksitin oksidant olarak bulunduğu oksidasyon denemelerinde oldukça aktif olduğu gözlenmiştir [98].

Natasha Grootboom ve Tebello Nyokong un 2002 yılında yaptığı bir başka çalışmada ise polikloroFe(II) ftalosiyanın ve tetrasülfoFe(II) ftalosiyanın komplekslerinin siklohegzenin oksidasyonu üzerine aktivitesini araştırmışlardır. Oda sıcaklığında iki fazlı reaksiyon sistemi kurulan reaksiyonlara oksidant olarak tert-bütildidroperoksit, m-kloroperoksibenzoik asit ve hidrojen peroksit ilave edilerek siklohegzenin oksidasyonuna oksidant etkisinde incelenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda tert-bütildidroperoksitin sözkonusu ftalosiyanın kompleksleri için en iyi oksidant olduğu bulunmuştur [99].

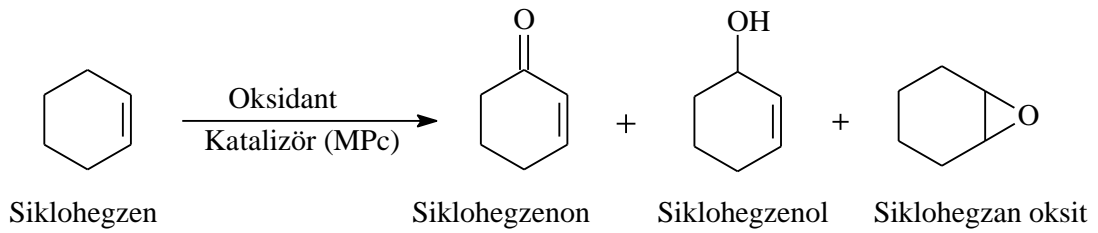
Weber ve çalışma arkadaşlarının binükleer demir(III)tert-bütildftalosiyanın bileşiği ile ilgili çalışmaları da ilgi çekicidir. Sentezledikleri bu kompleks siklohegzenin oksidasyonu için katalizör olarak kullanılmış ve ana ürünlerde (2-siklohegzen-1-on %39, 2-siklohexen-1-ol %48 ve siklohegzen oksit %12) oluşum gözlenmiştir [100].

Eva W. Serwicka ve çalışma arkadaşları Co(II) porfirin kompleksini silicaya tutturarak heterojen kataliz yapmış ve oksidant olarak da iyodosilbenzen kullanmıştır. [101], (Şekil38)



Şekil 38. Siklohegzenin oksidasyon reaksiyonu üzerine etkinliği incelenen porfirin bileşiği

Siklohegzenin oksidasyon tepkimesi sonucu 3 ana ürün oluşmaktadır. Bunlar 2-siklohegzen-1-on, 2-siklohegzen-1-ol ve siklohegzan oksittir (Şekil 39).



Şekil 39. Siklohegzenin oksidasyonu sonucu oluşan ana ürünler

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Aletler

- İnfrared Spektrofotometresi : Perkin Elmer One FT-IR Spektrofotometre
(K.T.Ü. Kimya Bölümü)
- NMR Spektrofotometresi : Varian Mercury 200 MHz NMR Spektrofotometre
(K.T.Ü. Kimya Bölümü)
- Bruker 500 MHz NMR Spektrofotometre
(G.Y.T.E. Kimya Bölümü)
- UV-Vis Spektrofotometresi : Unicam-UV2-100 UV-Vis Spektrofotometre
(K.T.Ü. Kimya Bölümü)
- Kütle Spektrometresi : Micromass Quattro LC-MS / MS Spektrometre
(K.T.Ü. Kimya Bölümü)
- Elementel Analiz : Costech ECS 4010 Spektrometre (C, H, N, S)
(K.T.Ü. Kimya Bölümü)
- Gaz Kromatografi Cihazı : Agilent Technologies 7820
Kolon özellikleri: DB Wax 30m x 0.32mm ID
x0.50µm (K.T.Ü. Kimya Bölümü)

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

1,4-Dioksa-8-azaspiro[4.5] dekan, 2-bromoetanol, asetonitril, kuru DMF, kuru toluen, NaH, trietilfosfonasetat, benzofenon, sodyum sülfat, Dibal-H, Pd/C, sodyum tartarat, 4-nitroftalonitril, potasyum karbonat, sülfürik asit, nitrik asit, ftalimid, %30'luk NH₃, THF, DMF, asetonitril, tiyonil klorür, sodyum bikarbonat, kuru magnezyum sülfat, kloroform, n-pentanol, 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU), metanol, 2-(dimetilamino)etanol, kuru Zn(CH₃COO)₂, kuru CoCl₂, difosfor pentaoksit, mavi bant, siyah bant, etil alkol, dietil eter, petrol eteri, etil asetat, hegzan, alüminyum oksit, siklohegzan, siklohegzanol, siklohegzanon, siklohegzan oksit, diklorometan, tert-bütillidroperoksit (TBHP), hidrojen peroksit, m-kloroperoksibenzoik asit.

2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

2.3.1. 1-(2-Hidroksietil)4-piperidon etilen ketal (1) Sentezi

300 mL'lik üç boyunlu bir balona 1,4-dioksa-8-azaspiro[4.5] dekan (5 g, 35.0 mmol) 100 ml kuru asetonitrilde 50 °C de çözüldü. Üzerine kuru K₂CO₃ (14.5 g, 105.0 mmol) ilave edilerek yarım saat karıştırıldı. 50 °C deki bu karışıma 30 ml kuru asetonitrilde çözülmüş (4.38g, 35.0 mmol) 2-bromoetanol 3 saatte damla damla ilave edildi. Damlatma tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı 90 °C de azot atmosferinde geri soğutucu altında 5 gün kaynatıldı. İnce tabaka kromatografisi ile reaksiyon başından sonuna kadar kontrol edilerek sonlandırıldı. Reaksiyon içeriği mavi bant süzgeç kağıdı ile süzülerek oluşan tuz ortamdan uzaklaştırıldı. Karışımda bulunan çözücü (asetonitril) düşük basınç altında evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Yağimsı kalıntıya 50 ml etanol ilave edildi ve oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. Çöken katı kısım por:5 krozeden süzüldü ve vakum etüvünde 110 °C de kurutuldu. Verim: 8.14 g (%74), [102].

2.3.2. Etil 3,3-difenilakrilat Sentezi

500 ml'lik iki boyunlu balonun içine 200 ml kuru toluen konuldu ve üzerine NaH (5 g, 0.208 mol) ilave edildi. 4 °C de N_{2(g)} atmosferinde karışan karışıma damlatma hunisi yardımıyla trietilfosfonasetate (45 ml, 50 g, 0.208 mol) yarım saatte damla damla ilave edildi. 30 dakika sonra benzofenon (24.55 g, 0.135 mol) reaksiyon karışımına doğrudan olarak ilave edildi. Reaksiyon 5 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu süre sonunda karışım mavi banttan süzüldü ve elde edilen çözelti Na₂SO₄ eşliğinde 12 saat kurutuldu. Çözelti mavi bant süzgeç kağıdı ile süzülüp, çözücüsü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen yağimsı madde silikajel yüklü kolonda çözücü sistemi petrol eteri:etil asetat (9.80:0.20) kullanılarak saflaştırıldı. Verim: 25.37 g, (%74), [103].

2.3.3. 3,3-Difenilprop-2-en-1-ol Sentezi

500 ml'lik iki boyunlu balonun içine 165 ml kuru toluen konuldu ve etil 3,3-difenilakrilat (24 g, 0.094 mol) ilave edildi ve çözelti -5 °C ye kadar soğutuldu. Daha sonra bu çözeltiye 1.5 M Dibal-H (100 ml, 0.235 mol) in toluendeki çözeltisi ortama ilave edilir.

Karışım 1 saat boyunca karıştırıldı. Bu süre sonunda bir damlatma hunisi yardımıyla sodyum tartarat (50 ml) 1 saat boyunca reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. 1 gün oda sıcaklığında karışan karışıma 150 ml dietil eter ilave edildi ve organik faz ayrımı gözlemlendi. Alınan organik faz su ile 3 kez ekstrakte edildikten sonra, Na₂SO₄ ilave edilerek kurutuldu. Ardından çözelti kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen yağimsı katı silikajel kolonda çözücü sistemi petrol eteri: etil asetat (0.63:7.3) kullanılarak saflaştırıldı. Verim: 18.75 g, % 95. E. n: 55-56 °C [103].

2.3.4. 3,3 Difenil Propanol (7) Sentezi

250 ml'lik iki boyunlu balona 100 ml etanol konuldu ve 3,3-difenilprop-2-en-1-ol (16 g, 0.076 mol) ilave edildi. Bu çözeltiye %10 luk Pd/C (0.131 g, 1.43 mmol) eklendi ve karışım oda sıcaklığında 2.5 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda karışım kroze yardımıyla süzüldü ve birkaç kez etanol ile yıkanarak ortamdan Pd/C uzaklaştırıldı. Daha sonra çözelti evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Sarı renkli sıvı madde elde edildi. Verim: %99 K. n: 130 °C [103].

2.3.5. 4-Nitroftalimid Sentezi

250 ml'lik bir beher içine 25 ml H₂SO₄ kondu ve üzerine 6.5 ml % 65'lik HNO₃ yavaş yavaş ilave edildi. Bu karışım 15 °C'ye soğutulduktan sonra ftalimid (5 g, 0.034 mol) küçük kısımlar halinde ilave edildi. Karışım 35 °C'de 1 saat karıştırıldıktan sonra 0 °C'ye soğutuldu. Daha sonra karışım 150 g buza yavaş yavaş döküldü. Oluşan çökelti krozedden süzüldü ve saf suyla yıkandı. Elde edilen katı madde 200 ml etanolde ısıtılarak çözüldü ve kristallendirildi, daha sonra da vakum desikatöründe kurutuldu. Verim: 5.87 g (%45), E. n: 197-199 °C [104].

2.3.6. 4-Nitroftalamid Sentezi

500 ml'lik tek boyunlu bir balona 4-nitroftalimid (5.7 g, 29.6 mmol) ve 35 ml %30'luk NH₃ kondu ve oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı krozedden süzüldü ve katı madde saf suyla yıkandı. Katı maddeye 150 ml THF

ilave edildi ve karıştırıldı. Beyaz katı madde krozedden süzöldü ve vakum etöväünde 110 °C de kurutuldu. Verim: 5.2 g (%84), E. n: 198 °C [104].

2.3.7. 4-Nitroftalonitril (2) Sentezi

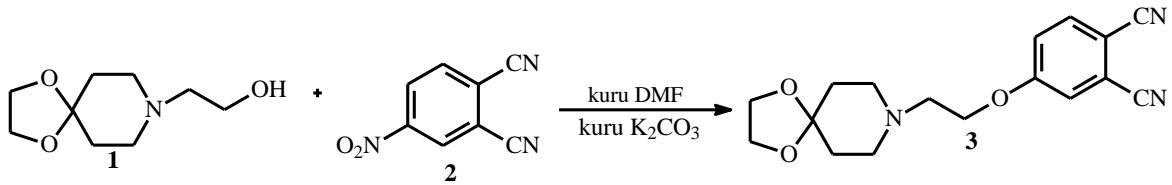
250 ml'lik üç boyunlu bir balona 50 ml kuru DMF konuğ ve reaksiyon ortamının sıcaklığı buz banyosu ile 0 °C ye ayarlandı. Reaksiyon karışımı üzerine 5 ml tisonil klorür sıcaklık 5 °C yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi. İlaveden sonra karışım oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldı. Bu karışıma 4-nitroftalamid (5 g, 23.9 mmol) yavaş yavaş sıcaklık 5 °C yi geçmeyecek şekilde ilave edildi. İlaveden sonra reaksiyon karışımı 3 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı ve 150 g buza dököldü. Oluşan katı madde krozedden süzöldü. Elde edilen katı madde önce % 5'lik NaHCO₃ çözeltisiyle daha sonra fazla miktarda soğuk saf su ile yıkandı. Elde edilen açık sarı renkli katı madde vakum etöväünde 65 °C de kurutuldu. Verim: 3.35 g (%81), E. n: 193 °C [104].

2.4. Orijinal Maddelerin Sentezi

2.4.1. 4-[2-(1,4-Dioksa-8-azaspiro[4.5]dek-8-il)etoksi]ftalonitril (3) Sentezi

300 ml'lik üç boyunlu bir balona azot atmosferinde 1-(2-Hidroksietil)4-piperidon etilen ketal (**1**) (2 g, 10.69 mmol), 40 ml kuru DMF ve 4-nitroftalonitril (**2**) (2.13 g, 10.69 mmol) konuğ. Karışım 50 °C de 10 dakika karıştırıldıktan sonra kuru K₂CO₃ (4.64 g, 32.07) 2 saatte küçük kısımlar halinde ilave edildi. Daha sonra reaksiyon ortamının çözönmüş oksijeni giderildi. Reaksiyon içeriği azot atmosferinde 50 °C de 72 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutuldu ve 100 g buza dökölerek 1 gün karıştırıldı. Sulu faz kloroform (3x50 ml) ile ekstrakte edilerek organik faz kuru MgSO₄ üzerinden kurutularak kloroform düşük basınç altında evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen ham ürün etanolden kristallendirildi. Katı madde vakum desikatöründe kurutuldu ve açık krem rengi madde elde edildi. Elde edilen bileşimin CH₃OH, C₂H₅OH, CH₂Cl₂, CHCl₃, DMF, THF, DMSO çözöcülerinde çözöner olduğu belirlenmiştir. Verim: 2.67 g (80%), E. n: 85-86 °C

Elementel Analiz	: C ₁₇ H ₁₉ N ₃ O ₃
Hesaplanan(%)	: C: 65.14; H: 6.06; N: 13.40
Bulunan(%)	: C: 65.42; H: 6.35; N: 13.20
IR (KBr Tablet), v/cm ⁻¹	: 3082 (Ar-H), 2956-2888 (Alifatik. C-H), 2231 (C≡N), 1598, 1561, 1493, 1470, 1424, 1366, 1311, 1255, 1212, 1147 (C-O-C), 1097, 1039, 964, 946, 912, 839, 762.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 7.72 (d, 1H, ArH), 7.28 (s, 1H, ArH), 7.22 (d, 1H, ArH), 4.16 (t, 2H, CH ₂ -O), 3.95 (t, 4H, CH ₂ -O), 2.86 (t, 2H, CH ₂ -N), 2.65 (t, 4H, CH ₂ -N), 1.75 (t, 4H, CH ₂ -N).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 162.12, 135.47, 119.99, 119.67, 117.59, 115.95, 115.51, 107.00, 67.58, 64.51, 56.44, 52.11, 34.96.
MS (ES ⁺), (m/z)	: 314 [M+H] ⁺ .

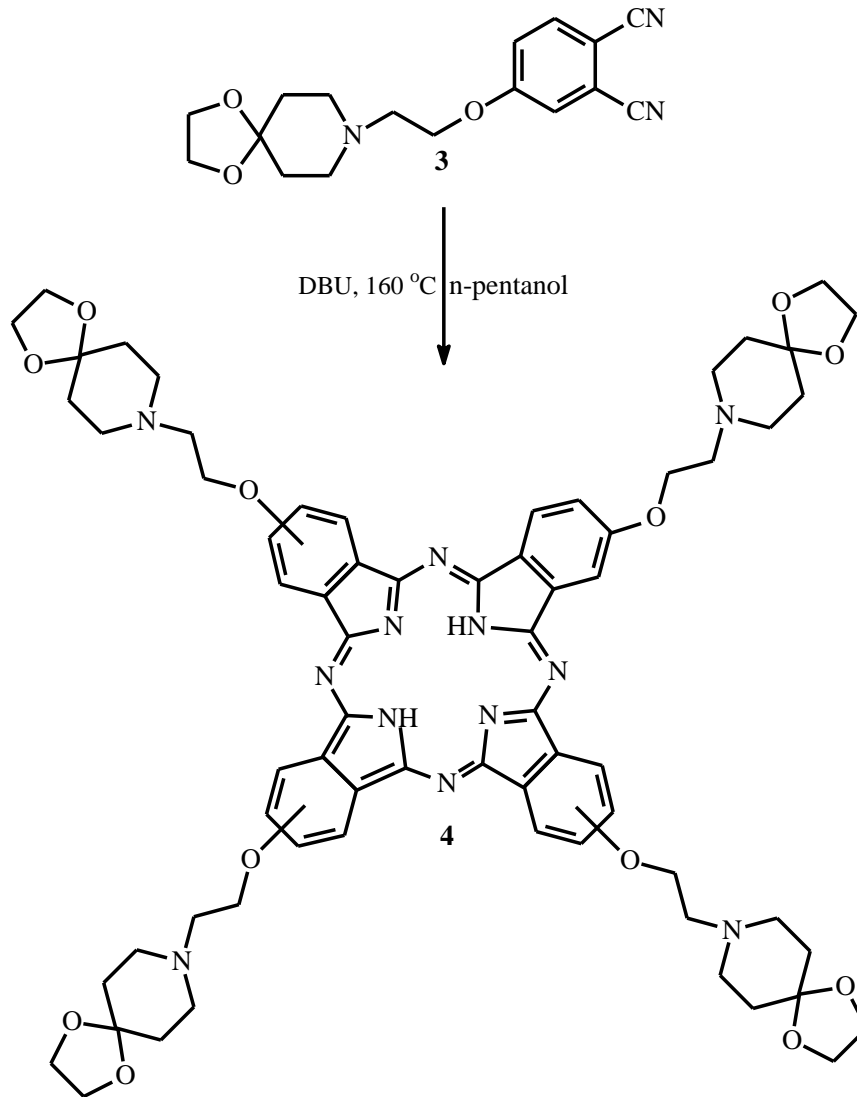


Şekil 40. (3) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.2. Metalsiz Ftalosiyanın (4) Bileşiğinin Sentezi

Bir Schlenk tüpüne, 4-[2-(1,4-dioksa-8-azaspiro[4.5]dek-8-il)etoksi]ftalonitril (3) (0.3 g, 0.96 mmol), üzerine 3 ml n-pentanol ve 6 damla 1.8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) konularak sistemin azot gazı atmosferinde birkaç kez çözülmüş oksijeni giderildi. Reaksiyon karışımı azot gazı atmosferinde 160 °C' de 1 gün karıştırıldı. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 60 ml hegzan ilave edildi. Çöken ham ürün süzüldü ve vakumda kurutuldu. Ham ürün alüminyum oksit yüklü kolonda CHCl₃:CH₃OH (9:1) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. İnce tabaka kromatografisi kullanılarak uygun fraksiyonlar birleştirildi. Birleştirilen fraksiyonlar evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen yeşil renkli ürüne dietileter ilave edilerek 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve süzüldü. Ürün vakum etüvünde kurutuldu. Elde edilen bileşiğin C₂H₅OH, CH₂Cl₂, CHCl₃, DMF, THF, DMSO çözücülerinde çözünür olduğu belirlenmiştir. Verim: 0.12 g (40%), e.n.> 300 °C.

Elementel Analiz	: C ₆₈ H ₇₈ N ₁₂ O ₁₂
Hesaplanan(%)	: C: 65.07; H: 6.21; N: 13.39
Bulunan(%)	: C: 65.40; H: 6.39; N: 13.18
IR (KBr Tablet), v/cm ⁻¹	: 3290 (N-H), 3065 (Ar-H), 2926-2875 (Aliph. C-H), 1611, 1468, 1425, 1389, 1365, 1341, 1310, 1240, 1146 (C-O-C), 1096, 1010, 962, 944, 911, 822, 745, 716.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 7.90-7.71 (m, 4H, ArH), 7.09-6.98 (m, 4H, ArH), 6.79 (m, 4H, ArH), 4.10 (m, 24H, CH ₂ -O), 3.06 (bs, 8H, CH ₂ -N), 2.91 (bs, 16H, CH ₂ -N), 1.99 (bs, 16H, CH ₂ -N), -5.34 (s, 2H, NH).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 160.04, 136.99, 129.04, 128.18, 122.89, 118.28, 107.47, 104.54, 66.51, 64.61, 57.41, 52.41, 35.25.
UV-Vis (CHCl ₃), λ _{maks} (logε)nm	: 290 (4.86), 341 (5.02), 392 (4.72), 608 (4.61), 644 (4.82), 671 (5.16), 707 (5.22).
MS (ES ⁺), (m/z)	: 1255 [M] ⁺

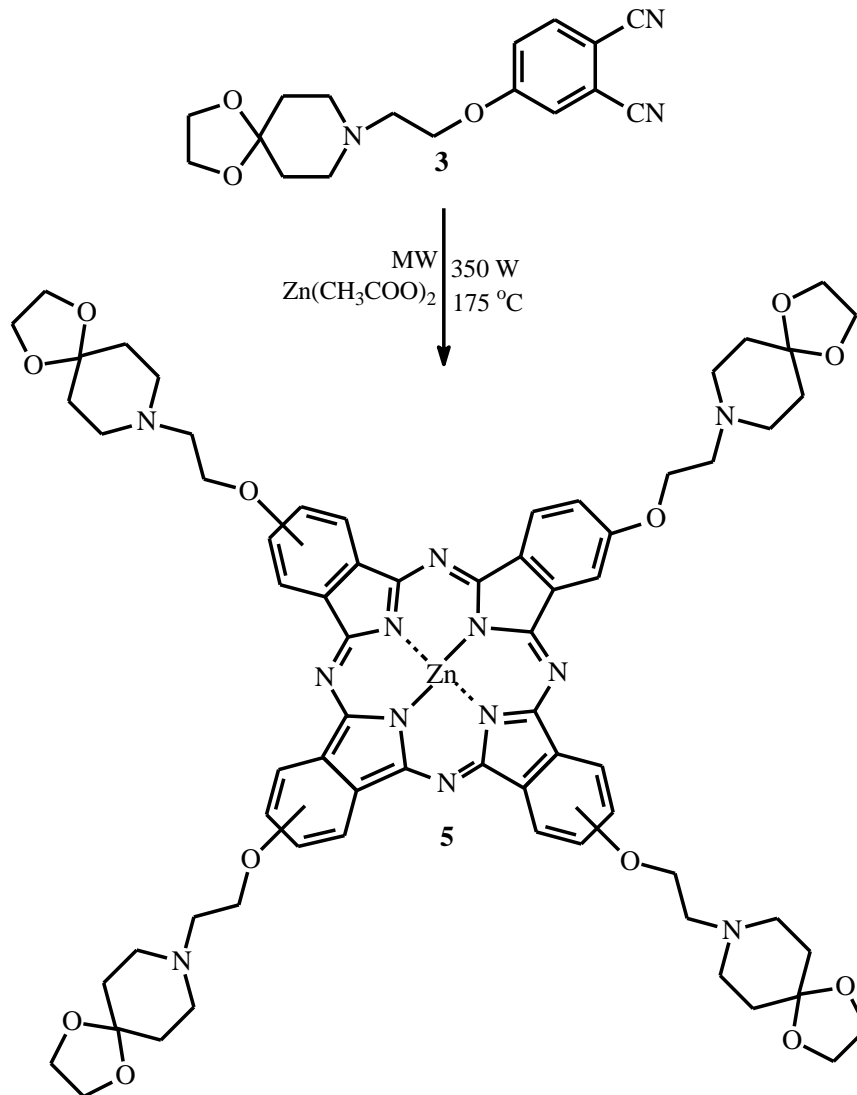


Şekil 41. (4) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.3. Çinko (II) Ftalosiyanın (5) Bileşiğinin Sentezi

Mikrodalga fırında tek boyunlu 50 ml'lik bir balona, 4-[2-(1,4-dioksa-8-azaspiro[4.5]dek-8-il)etoksi]ftalonitril (**3**) (0.6 g, 1.91 mol), $Zn(CH_3COO)_2$ (0.086g, 0.47 mmol) ve 6 ml 2-(dimetilamino)etanol kondu. Balon içeriği mikrodalga fırında 175 °C, 350 W'da 12 dakika bekletildi ve bu süre sonunda yeşil renkli madde oluşumu gözlemlendi. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 25 ml etanol ilave edildi. Çöken ham ürün süzüldü ve 40 ml etanol ilave edilerek geri soğutucu altında kaynatıldı. Yeşil katı madde alüminyum oksit yüklü kolonda $CHCl_3:CH_3OH$ (9:1) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. İnce tabaka kromatografisi kullanılarak uygun fraksiyonlar birleştirildi. Birleştirilen fraksiyonlar evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen koyu yeşil renkli ürüne dietileter ilave edilerek 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve süzüldü. Ürün vakum etüvünde kurutuldu. Elde edilen bileşiğin C_2H_5OH , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, DMF, THF, DMSO çözücülerinde çözünür olduğu belirlenmiştir. Ele geçen yeşil renkli ürün vakum etüvünde kurutuldu. Verim: 0.264 g (42%), e.n.> 300 °C.

Elementel Analiz	: $C_{68}H_{76}N_{12}O_{12}Zn$
Hesaplanan(%)	: C: 61.90; H: 5.77; N: 12.75
Bulunan(%)	: C: 62.14; H: 6.09; N: 12.88
IR (KBr Tablet), ν/cm^{-1}	: 3060 (Ar-H), 2950-2884 (Aliph. C-H), 1717, 1606, 1489, 1390, 1365, 1337, 1282, 1237, 1096, 1054, 963, 946, 913, 855, 827, 748, 665.
1H -NMR ($CDCl_3$), (δ :ppm)	: 8.87 (bs, 4H, ArH), 8.42 (bs, 4H, ArH), 7.44 (bs, 4H, ArH), 4.49 (bs, 8H, CH_2-O), 3.98 (bs, 16H, CH_2-O), 3.09 (bs, 8H, CH_2-N), 2.83 (m, 16H, CH_2-N), 1.88 (m, 16H, CH_2-N)
^{13}C -NMR ($CDCl_3$), (δ :ppm)	: 160.80, 141.07, 132.09, 125.46, 124.21, 120.98, 108.86, 106.18, 67.35, 64.47, 56.58, 52.05, 34.95.
UV-Vis ($CHCl_3$), $\lambda_{maks}(\log\epsilon)nm$: 284 (4.90), 353 (5.16), 617 (4.79), 683 (5.42)
MS (ES^+), (m/z)	: 1318 $[M]^+$

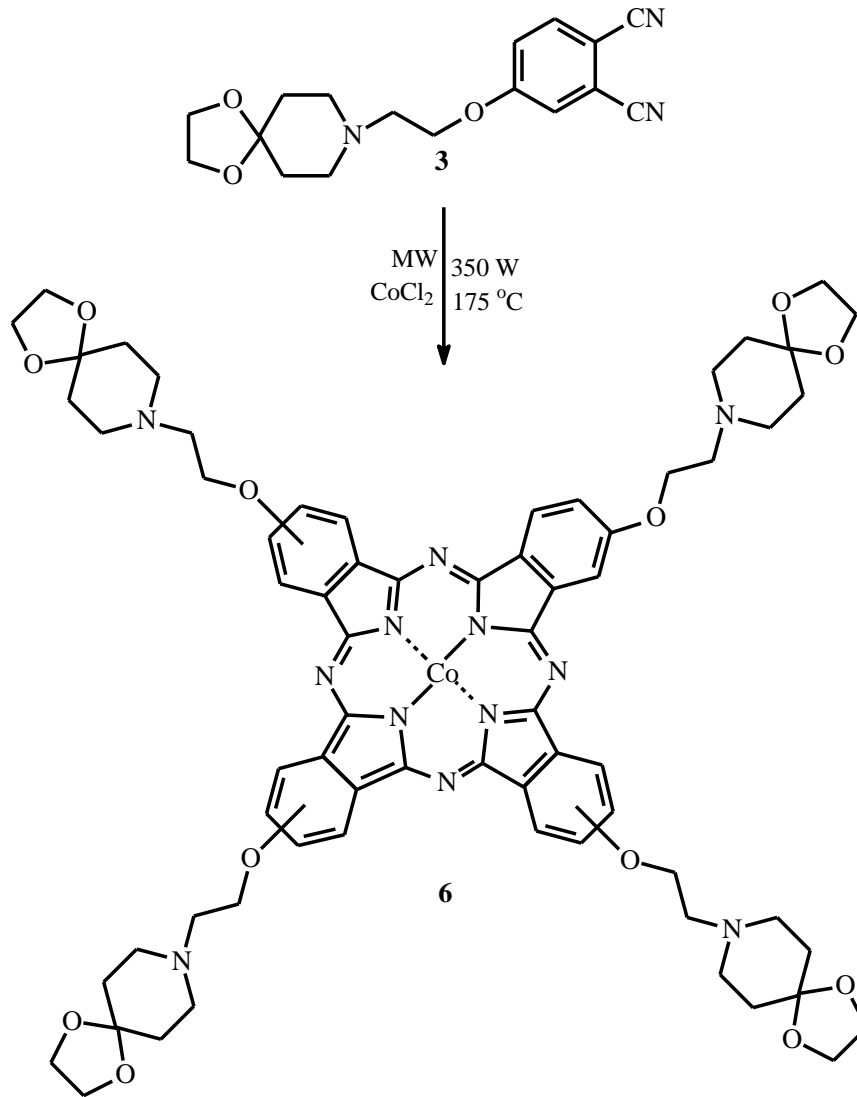


Şekil 42. (5) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.4. Kobalt (II) Ftalosiyenin (6) Bileşiminin Sentezi

Mikrodalga fırında tek boyunlu 50 ml'lik bir balona, 4-[2-(1,4-dioksa-8-azaspiro[4.5]dek-8-il)etoksi]ftalonitril (**3**) (0.6 g, 1.91 mol), kuru CoCl_2 (62 mg, 0.47 mmol) ve 6.0 ml 2-(dimetilamino)etanol kondu. Balon içeriği mikrodalga fırında 175 °C, 350 W'da 7 dakika bekletildi ve bu süre sonunda mavi renk oluştu. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup 20 ml etanol ilave edildi. Çöken ham ürün süzüldü. 40 ml etanol ilave edilerek geri soğutucu altında kaynatıldı. Mavi katı madde alüminyum oksit yüklü kolonda $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH}$ (9:1) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. İnce tabaka kromatografisi kullanılarak uygun fraksiyonlar birleştirildi. Birleştirilen fraksiyonlar evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen koyu mavi renkli ürüne dietileter ilave edilerek 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve süzüldü. Ürün vakum etüvünde kurutuldu. Elde edilen bileşimin $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , DMF, THF, DMSO çözücülerinde çözünür olduğu belirlenmiştir. Ele geçen mavi renkli ürün vakum etüvünde kurutuldu. Verim: 0.27 g (45%), e.n.> 300 °C

Elementel Analiz	: $C_{68}H_{76}N_{12}O_{12}Co$
Hesaplanan(%)	: C: 62.24; H: 5.64; N: 12.81
Bulunan(%)	: C: 61.77; H: 5.39; N: 11.83
IR (KBr Tablet), v/cm^{-1}	: 3044 (Ar-H), 2926-2878 (Alif. C-H), 1607, 1522, 1466, 1408, 1339, 1310, 1281, 1233, 1142, 1125, 1090, 963, 911, 820, 750, 666.
UV-Vis ($CHCl_3$), $\lambda_{maks}(log\epsilon)nm$: 289 (5.02), 327 (4.92), 619 (4.61), 677 (4.94).
MS (ES^+), (m/z)	: 1312 $[M]^+$

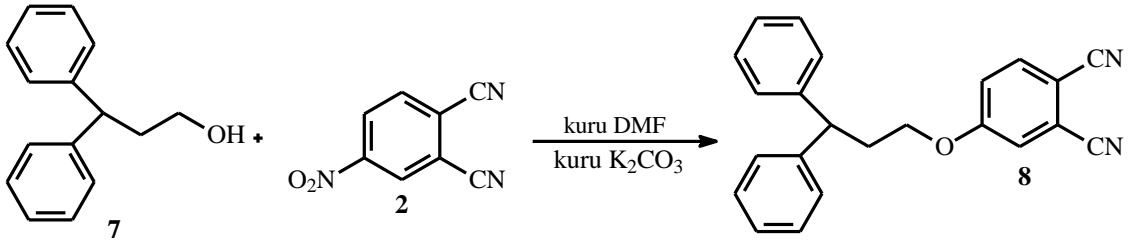


Şekil 43. (6) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.5. 4-(3,3-Difenilpropoksi)siklohegza-3,5-dien-1,2-dikarbonitril (8) Sentezi

300 ml'lik üç boyunlu bir balona azot atmosferinde 3,3-difenilpropanol (7) (1 g, 1.91 ml, 4.71 mmol), 40 ml kuru DMF ve 4-nitroftalonitril (2) (816 mg, 4.71 mmol) ilave edildi. Reaksiyon içeriği 50 °C de 10 dakika karıştırıldıktan sonra kuru K₂CO₃ (1.94 g, 12.00 mmol) 2 saatte küçük kısımlar halinde ilave edildi. Daha sonra reaksiyon ortamının çözünmüş oksijeni giderildi. Reaksiyon içeriği azot atmosferinde 50 °C de devam ederken ince tabak kromatografisi ile kontrol edilerek 72 saat karıştırıldıktan sonra sonlandırıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan reaksiyon içeriği 100 g buza dökülerek 1 gün karıştırıldı. Oluşan katı süzüldü, vakum desikatöründe kurutuldu ve etanolden saflaştırıldı. Vakum desikatöründe kurutuldu ve krem renkli kristal madde elde edildi. Elde edilen bileşiğin C₂H₅OH, CH₂Cl₂, CHCl₃, DMF, THF, DMSO çözücülerinde çözünür olduğu belirlenmiştir. Verim: 1.20 g (75%), e.n: 134-135 °C.

Elementel Analiz	: C ₂₃ H ₁₈ N ₂ O
Hesaplanan(%)	: C: 81.63; H: 5.36; N: 8.28
Bulunan(%)	: C: 82.01; H: 5.61; N: 8.91
IR (KBr Tablet), v/cm ⁻¹	: 3056 (Ar-H), 2943-2870 (Aliph. C-H), 2227 (C≡N), 1598, 1503, 1473, 1453, 1395, 1320, 1256, 1206, 1168, 1088, 1018, 942, 852, 829, 754, 696, 572, 524.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 7.70 (d, 1H, Ar-H), 7.30-7.10 (m, 12H, Ar-H), 4.23 (t, 1H, CH-CH ₂), 4.00 (t, 2H, CH ₂ -O), 2.62 (m, 2H, CH ₂ -CH ₂).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 162.18, 143.77, 135.45, 129.01, 128.00, 126.96, 119.78, 119.59, 117.62, 116.01, 115.54, 107.40, 67.52, 47.36, 34.59.
MS (ES ⁺), (m/z)	: 380 [M+Na+H ₂ O+H] ⁺ .

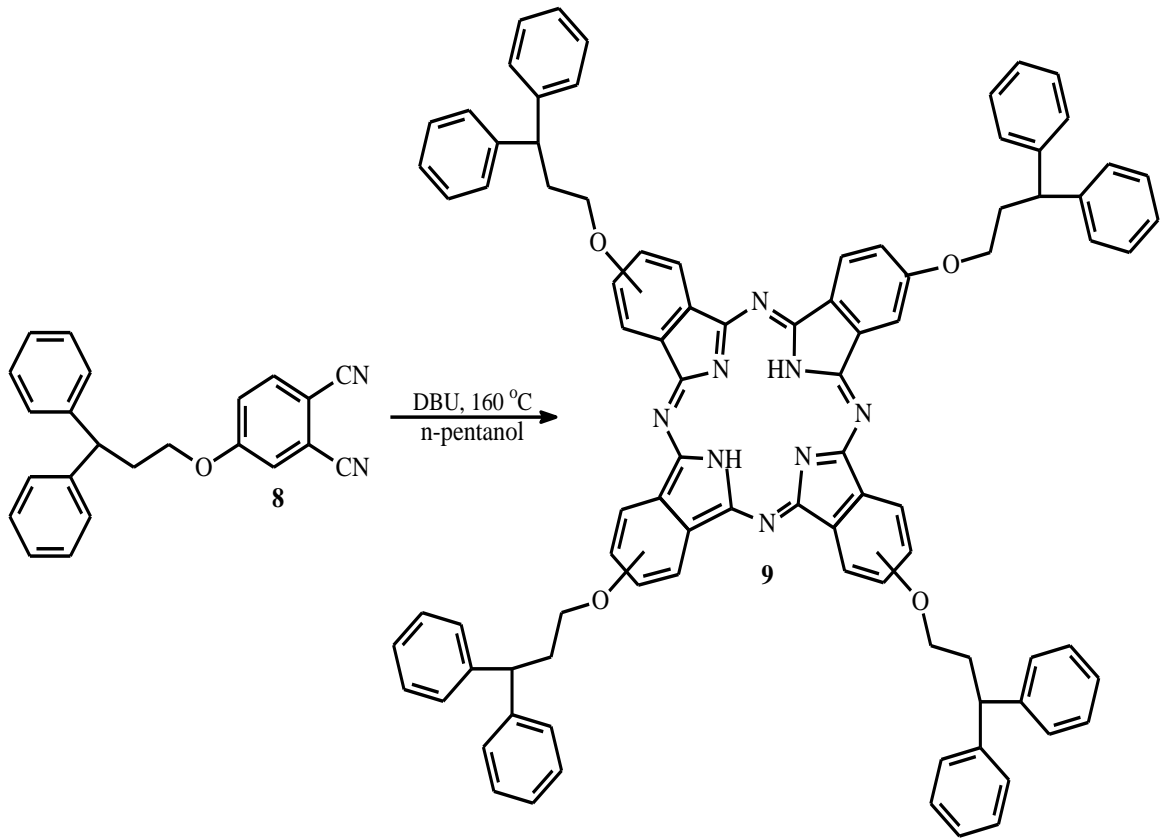


Şekil 44. (8) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.6. Metalsiz Ftalosiyanin (9) Bileşiminin Sentezi

Bir Schlenk tüpüne, 4-(3,3-difenilpropoksi)sikloheksa-3,5-dien-1,2-dikarbonitril (**8**) (0.3 g, 0.86 mmol), üzerine 3 ml n-pentanol ve 6 damla 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) konularak sistemin azot gazı atmosferinde birkaç kez çözünmüş oksijeni giderildi. Reaksiyon karışımı azot gazı atmosferinde 160 °C' de 1 gün karıştırıldı. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 60 ml etil alkol ilave edildi. Çöken ham ürün süzüldü ve vakumda kurutuldu. Ham ürün alüminyum oksit yüklü kolonda sadece kloroform kullanılarak saflaştırıldı. İnce tabaka kromatografisi kullanılarak uygun fraksiyonlar birleştirildi. Birleştirilen fraksiyonlar evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen koyu yeşil renkli ürüne etil alkol ilave edilerek 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve süzüldü. Katı ürün vakum etüvünde kurutuldu. Elde edilen bileşimin CH_2Cl_2 , CHCl_3 , DMF, THF, DMSO çözücülerinde çözünür olduğu belirlenmiştir. Verim: 0.127 g (43%), e.n.> 300 °C.

Elementel Analiz	: C ₉₂ H ₇₄ N ₈ O ₄
Hesaplanan(%)	: C: 81.51; H: 5.50; N: 8.27
Bulunan(%)	: C: 80.48; H: 5.60; N: 8.58
IR (KBr Tablet), v/cm ⁻¹	: 3291 (N-H), 3023 (Ar-H), 2923-2851 (Aliph. C-H), 1601, 1520, 1491, 1463, 1427, 1383, 1321, 1277, 1237, 1096, 1012, 945, 824, 748, 699.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 7.61 (m, 4H, Ar-H), 7.28-7.05 (m, 44H, Ar-H), 6.59 (m, 4H, Ar-H), 4.33 (m, 4H, CH-CH ₂), 3.77 (m, 8H, CH ₂ -O), 2.54 (m, 8H, CH ₂ -CH ₂), -5.01 (bs, 2H, N-H).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 159.95, 144.85, 131.24, 129.10, 128.73, 128.45, 128.23, 128.09, 126.87, 122.63, 117.60, 104.38, 66.25, 47.63, 35.56.
UV-Vis (CHCl ₃), λ _{maks} (logε)nm	: 291 (5.01), 343 (5.13), 391 (4.83), 611 (4.69), 649 (4.89), 673 (5.24), 709 (5.30).
MS (ES ⁺), (m/z)	: 1376 [M+Na-2H] ⁺ .

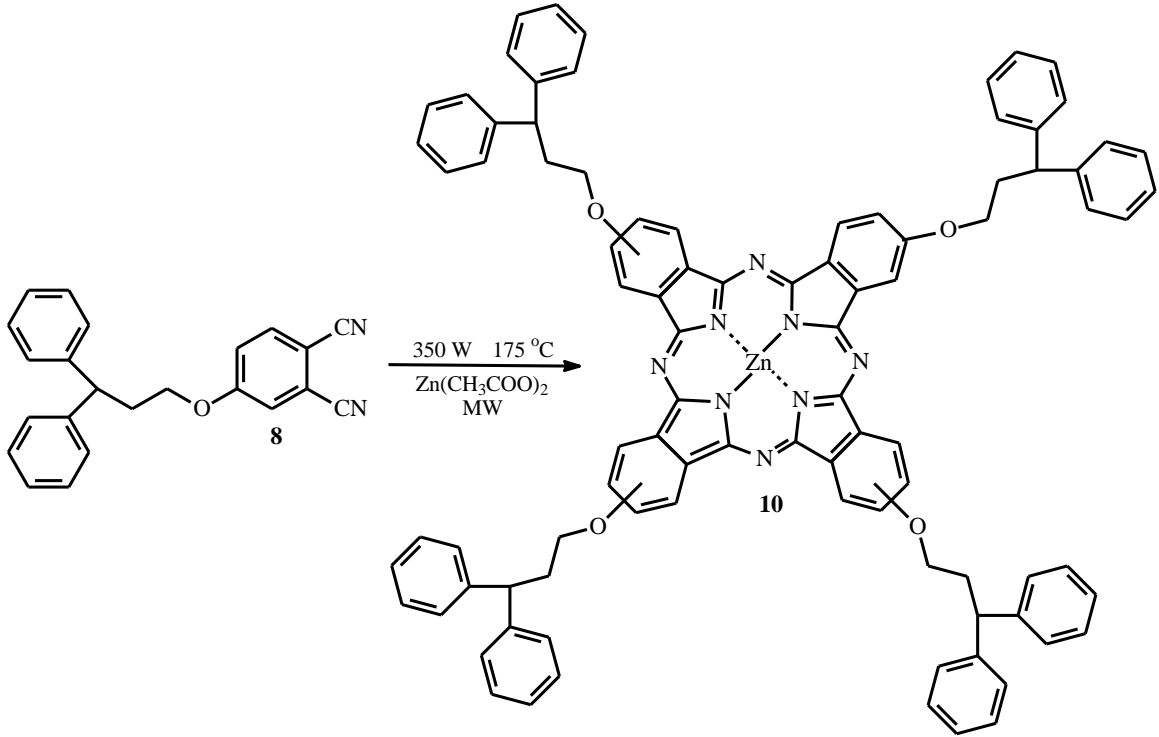


Şekil 45. (9) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.7. Çinko (II) Ftalosiyanın (10) Bileşiminin Sentezi

Mikrodalga fırında tek boyunlu 50 ml'lik bir balona, 4-(3,3-difenilpropoksi)sikloheksa-3,5-dien-1,2-dikarbonitril (**8**) (0.3 g, 0.886 mmol), $Zn(CH_3COO)_2$ (0.061g, 0.443 mmol) ve 6 ml 2-(dimetilamino)etanol kondu. Balon içeriği mikrodalga fırında 175 °C, 350 W'da 15 dakika bekletildi ve bu süre sonunda yeşil renk oluştu. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 30 ml etanol ilave edildi. Çöken ham ürün süzüldü ve 40 ml etanol ilave edilerek geri soğutucu altında kaynatıldı. Yeşil renkli katı madde alüminyum oksit yüklü kolonda $CHCl_3:CH_3OH$ (8:2) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. İnce tabaka kromatografisi kullanılarak uygun fraksiyonlar birleştirildi. Fraksiyon evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen koyu yeşil renkli ürüne etil alkol ilave edilerek 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve süzüldü. Katı ürün vakum etüvünde kurutuldu. Elde edilen bileşimin CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, DMF, THF, DMSO çözücülerinde çözünür olduğu belirlenmiştir. Verim: 0.151 g (47%), e.n.> 300 °C.

Elementel Analiz	: C ₉₂ H ₇₂ N ₈ O ₄ Zn
Hesaplanan(%)	: C: 77.87; H: 5.11; N: 7.90
Bulunan(%)	: C: 76.80; H: 5.81; N: 7.51
IR (KBr Tablet), v/cm ⁻¹	: 3024 (Ar-H), 2922-2851 (Aliph. C-H), 1606, 1490, 1464, 1452, 1385, 1338, 1281, 1229, 1120, 1093, 1048, 953, 745, 700.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 7.43-7.34 (m, 52H, Ar-H), 4.47 (m, 4H, CH-CH ₂), 3.97 (m, 8H, CH ₂ -O), 2.63 (m, 8H, CH ₂ -CH ₂).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 144.84, 143.81, 131.28, 129.05, 128.45, 128.07, 127.05, 126.83 119.62, 117.72, 114.44, 66.50, 47.54, 35.46.
UV-Vis (CHCl ₃), λ _{maks} (logε)nm	: 289 (4.64), 345 (4.84), 621 (4.46), 687 (5.08).
MS (ES ⁺), (m/z)	: 1455 [M+2H ₂ O] ⁺



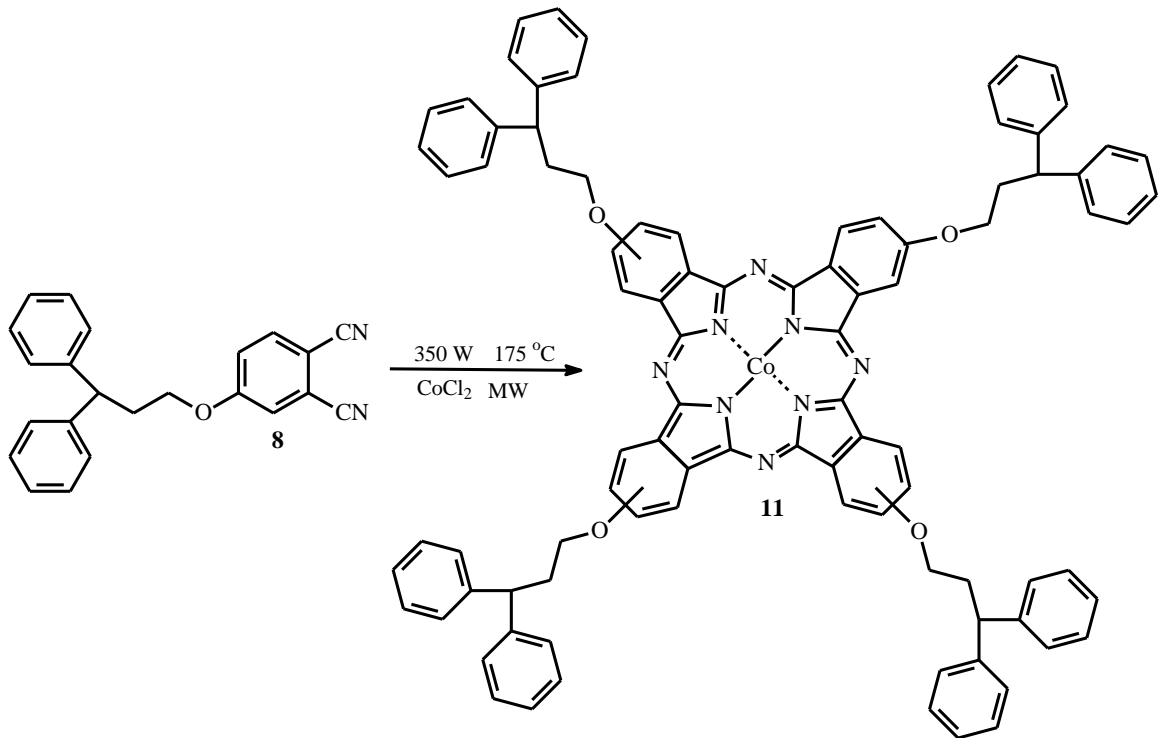
Şekil 46. (10) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.8. Kobalt (II) Ftalosiyenin (11) Bileşiğinin Sentezi

Mikrodalga fırında tek boyunlu 50 ml'lik bir balona, 4-(3,3-difenilpropoksi)sikloheksa-3,5-dien-1,2-dikarbonitril (**8**) (0.3 g, 0.88 mol), kuru CoCl₂ (20 mg, 0.90 mmol) ve 6.0 ml 2-(dimetilamino)etanol kondu. Balon içeriği mikrodalga fırında 175 °C, 350 W'da 10 dakika bekletildi ve bu süre sonunda mavi renk oluştu. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup mavi renkli içeriğe 30 ml etanol ilave edildi. Çöken ham

ürün süzöldü. ve 40 ml etanol ilave edilerek geri soğutucu altında kaynatıldı. Mavi katı madde alüminyum oksit öüklü kolonda $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH}$ (8:2) öözöcö sistemi kullanılarak saflaştırıldı. İnce tabaka kromatografisi kullanılarak uygun fraksiyonlar birleştirildi. Birleştirilen fraksiyonlar evaporatörde düşöek basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geöen koyu mavi renkli öürene etil alkol ilave edilerek 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve süzöldü. Katı öüren vakum etöüvünde kurutuldu. Elde edilen bileşiğin CH_2Cl_2 , CHCl_3 , DMF, THF, DMSO öözöcölerinde öözünür olduğu belirlenmiştir. Verim: 0.16 g (48%), e.n.> 300 °C.

Elementel Analiz	: $\text{C}_{92}\text{H}_{72}\text{N}_8\text{O}_4\text{Co}$
Hesaplanan(%)	: C: 78.23; H: 5.14; N: 7.93
Bulunan(%)	: C: 77.90; H: 5.49; N: 8.17
IR (KBr Tablet), v/cm^{-1}	: 3058 (Ar-H), 2924-2850 (Alif. C-H), 1606, 1523, 1489, 1463, 1410, 1342, 1279, 1229, 1185, 1059, 1020, 958, 844, 821.
UV-Vis (CHCl_3), $\lambda_{\text{maks}}(\log\epsilon)\text{nm}$: 291 (4.94), 327 (4.85), 623 (4.57), 679 (4.96).
MS (ES^+), (m/z)	: 1518 $[\text{M}+\text{K}+3\text{Na}]^+$



şekil 47. (11) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.5. Siklohegzenin Oksidasyonu

2.5.1. Kobalt (II) Ftalosiyanın (6) ve (11) Katalizörünün Varlığında Yapılan Oksidasyon Çalışmaları İçin Genel Yöntem

Organik çözücüde yapılan oksidasyon çalışması için öncelikle Schlenk kabına belirlenen miktarda substrat (siklohegzen), hesaplanan miktarda katalizör (6) ve (11) no lu bileşikler, 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 edilmiş ve ürünün zamana bağlı dağılım profili çıkarıldı.

Siklohegzenin oksidasyon analizleri için kullanılan sıcaklık programı:

Enjeksiyon ünitesi sıcaklığı: 200 °C

Dedektör ünitesi sıcaklığı: 250 °C

Sıcaklık programı:

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

2.5.2. Siklohegzen Oksidasyonu Tepkimesinin UV-Vis Spektrofotometresi ile Takip Edilmesi

50 ml 'lik bir balona 3.81×10^{-6} mmol kobalt(II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin 10 ml DMF deki çözeltisi, 0.76×10^{-3} mmol siklohegzen (77 µl) konulup bu karışımın 1 ml si DMF ile seyreltilip, UV-Vis spektrumu alınmıştır. Daha sonra geriye kalan karışıma 1.90×10^{-3} mmol TBHP (263 µl) eklenmiş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında, azot atmosferi altında manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bu karışımdan belli zamanlarda

(45 dk, 90 dk, 135 dk, 180 dk) alınan 1 ml 'lik örnekler DMF de seyreltilip UV-Vis spektrumları alınmıştır.

Aynı işlemler 3.53×10^{-6} mmol kobalt(II) ftalosiyenin (11) bileşiği, 0.70×10^{-3} mmol siklohegzen (76 μ l), 1.76×10^{-3} mmol TBHP (243 μ l) kullanılarak tekrar edilmiş ve UV-Vis spektrumları alınmıştır.

3. BULGULAR

Bu çalışmada 1-(2-hidroksietil)4-piperidon etilen ketal (**1**), 2-(2-benzotiazoltio)etanol (**7**) ve 4-nitroftalonitril (**2**) başlangıç bileşikleri kullanılarak 4-[2-(1,4-Dioksa-8-azaspiro[4.5]dec-8-il)etoksi]ftalonitril (**3**) ve 2-(2-Benzotiazoltio)etanol ftalonitril (**8**) türevi sentezlenmiştir. Elde edilen dinitril türevleri (**3**) ve (**8**) kullanılarak n-pentanol, DBU ile metalsiz ftalosiyenin (**4**) ve (**9**), mikrodalga fırında dimetilaminoetanol varlığında sırası ile kuru $Zn(CH_3COO)_2$ ve $CoCl_2$ tuzları kullanılarak çinko(II) ftalosiyenin (**5**) ve (**10**), kobalt(II) ftalosiyenin (**6**) ve (**11**) sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında, deneysel kısımda verilen IR, UV-Vis, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, kütle ve elementel analiz verileri kullanılmıştır. Çalışmada sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları KBr tabletleri hazırlanarak alınmış ve bu spektrumlarda ortaya çıkan karakteristik titreşimler değerlendirilmiştir. UV-Vis spektrumları alınırken çözücü olarak kloroform kullanılmış, spektrumda ortaya çıkan λ_{max} değerleri saptanmış ve bu değerlere karşılık gelen log ϵ değerleri hesaplanmıştır. 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları alınırken dötero çözücü olarak $CDCl_3$ kullanılmıştır. Ayrıca yeni bileşiklerin elementel analizleri ve LC-MS/MS tekniğine göre alınan kütle spektrumları ile desteklenmiştir.

Sentezi gerçekleştirilen yeni bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan elementel analiz, IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, kütle ve UV-Vis spektral verileri aşağıda tablolar halinde verilmiştir. (Tablo1- Tablo6)

Ayrıca bu çalışmada, Co(II) ftalosiyeninler (**6**) ve (**11**) bileşiklerinin siklohegzenin oksidasyon tepkimesi üzerine katalitik etkinliği incelenmiştir. Oksidasyon çalışmaları sırasında reaksiyon ortamından alınan numuneler Agilent Technologies 7280 A Gaz Kromatografi cihazında DB-wax 30 m×0.32mm ID×0.50 μm özelliklere sahip kolon kullanılarak analiz edilmiş ve elde edilen veriler aşağıda tablolar halinde verilmiştir. (Tablo7-14)

Tablo 8. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri (KBr, tablet, ν/cm^{-1})

Bileşik	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{Ar-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{N-H, eğilme})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C-O-C})$
(3)	-	3082	2956-2888	2231	-	1598	1147
(4)	3290	3065	2926-2875	-	1611	1468	1240-1010
(5)	-	3060	2950-2884	-	-	1606	1237-1096
(6)	-	3044	2926-2878	-	-	1607	1233-1090
(8)	-	3056	2943-2870	2227	-	1598	1168
(9)	3291	3023	2923-2851	-	1601	1520	1237-1096
(10)	-	3024	2922-2851	-	-	1606	1229-1093
(11)	-	3058	2924-2850	-	-	1606	1229-1093

Tablo 9. Sentezlenen orijinal bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri

Bileşik	$\lambda_{\text{maks}}(\log\epsilon)$						
(4)	290 (4.86)	341(5.02)	392 (4.72)	608(4.61)	644 (4.82)	671 (5.16)	707(5.22).
(5)	284 (4.90)	353 (5.16)	-	617 (4.79)	-	683 (5.42)	-
(6)	289 (5.02)	327 (4.92)	-	619 (4.61)	-	677 (4.94)	-
(9)	291 (5.01)	343 (5.13)	391 (4.83)	611 (4.69)	649 (4.89)	673 (5.24)	709 (5.30)
(10)	289 (4.64)	345 (4.84)	-	621 (4.46)	-	687 (5.08)	-
(11)	291 (4.94)	327 (4.85)	-	623 (4.57)	-	679 (4.96)	-

Tablo 10. Sentezlenen orijinal bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektral değerleri

Bileşik	H- Aromatik	O-CH ₂	N-CH ₂	CH-CH ₂	CH ₂ -CH ₂	N-H
(3)	7.72 (1H) 7.28 (1H) 7.22 (1H)	4.16(2H) 3.95(4H)	2.86 (2H) 2.65(4H) 1.75 (4H)	-	-	-
(4)	7.90-7.71 (4H) 7.09- 6.98 (4H) 6.79 (4H)	4.10(24H)	3.06 (8H) 2.91 (16H) 1.99 (16H)	-	-	-5.34 (2H)
(5)	8.87 (4H) 8.42 (4H) 7.44 (4H)	4.49(8H) 3.98(16H)	3.09 (8H) 2.83(16H) 1.88 (16H)	-	-	-
(8)	7.70 (1H) 7.30-7.10 (12H)	4.06-3.67 (68H)	-	4.23 (1H)	2.62(2H)	-
(9)	7.61 (4H) 7.28-7.05 (44H) 6.59 (4H)	3.77 (8H)	-	4.33 (4H)	2.54 (8H)	-5.01 (2H)
(10)	7.43-7.34 (52H)	3.97 (8H)	-	4.47 (4H)	2.63 (8H)	-

Tablo 11. Sentezlenen orijinal bileşiklerin ^{13}C -NMR spektral değerleri

Bileşik	Ar-C	Ar-C \equiv N	O-CH $_2$
(3)	162.12, 135.47, 119.99, 119.67, 117.59, 107.00	115.95, 115.51	67.58, 64.51, 56.44, 52.11, 34.96
(4)	160.04, 136.99, 129.04, 128.18, 122.89, 118.28, 107.47, 104.54,	-	66.51, 64.61, 57.41, 52.41, 35.25
(5)	160.80, 141.07, 132.09, 125.46, 124.21, 120.98, 108.86, 106.18	-	67.35, 64.47, 56.58, 52.05, 34.95
(8)	162.18, 143.77, 135.45, 129.01, 128.00, 126.96, 119.78, 119.59, 117.62, 116.01, 115.54, 107.40	-	67.52, 47.36, 34.59
(9)	159.95, 144.85, 131.24, 129.10, 128.73, 128.45, 128.23, 128.09, 126.87, 122.63, 117.60, 104.38	-	66.25, 47.63, 35.56
(10)	144.84, 143.81, 131.28, 129.05, 128.45, 128.07, 127.05, 126.83 119.62, 117.72, 114.44,	-	66.50, 47.54, 35.46

Tablo 12. Sentezlenen bileşiklerin verim ve kütle spektrum değerleri (m/z)

Bileşik	Molekül Kütlesi (g/mol)	Spektrum Değerleri	Reaksiyon Verimi
(3)	313	314 [M+H] $^+$	% 80
(4)	1255	1255 [M] $^+$	% 40
(5)	1318	1318 [M] $^+$	% 42
(6)	1312	1312 [M] $^+$	% 45
(8)	338	380[M+Na+H $_2$ O+H] $^+$	% 75
(9)	1355	1376 [M+Na-2H] $^+$	% 43
(10)	1419	1455 [M+2H $_2$ O] $^+$	% 47
(11)	1410	1518 [M+K+3Na]	% 48

Tablo 13. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz değerleri

Bileşik	Hesaplanan (Bulunan) Elementel Analiz Sonuçları (%)		
	C	H	N
(3)	65.14(65.42)	6.06 (6.35)	13.40 (13.20)
(4)	65.07 (65.40)	6.21 (6.39)	13.39 (13.18)
(5)	61.90 (62.14)	5.77 (6.09)	12.75 (12.85)
(6)	62.24 (61.77)	5.64 (5.39)	12.81 (11.83)
(8)	81.63 (82.01)	5.36 (5.61)	8.28 (8.91)
(9)	81.51 (80.48)	5.50 (5.60)	8.27 (8.58)
(10)	77.87 (76.80)	5.11 (5.81)	7.90 (7.51)
(11)	78.23 (77.90)	5.14 (5.49)	7.93 (8.17)

Tablo 14. Siklohegzen oksidasyonuna substrat miktarının etkisine ait veriler (Kat: kompleks 6)

Deney No	Siklohegzen (mol)	Subsrat/Kat	Siklohegzenol (%)	Siklohegzenon (%)	Siklohegzanoksit (%)	Siklohegzenol Seçiciliği (%)	Toplam Dönüşüm (%)	TON	TOF (sa ⁻¹)
1	0.76×10^{-3}	200/1	55	26	11	59	92	179	71
2	1.14×10^{-3}	300/1	53	24	11	60	88	257	102
3	1.52×10^{-3}	400/1	48	22	11	59	81	315	126
4	1.90×10^{-3}	500/1	46	20	11	59	77	374	149
5	2.28×10^{-3}	600/1	39	17	9	60	65	388	129
6	3.04×10^{-3}	800/1	28	12	7	59	47	375	125

(Reaksiyon koşulları: Reaksiyon süresi= 180 dk, T=90 °C, kat= 3.81×10^{-6} mol, TBHP= 1.90×10^{-3} mol, kat/oks=1/500)

Tablo 15. Siklohegzen oksidasyonuna sıcaklık etkisine ait veriler (Kat: kompleks 6)

Deney No	Sıcaklık (°C)	Siklohegzen (%)	Siklohegzenol (%)	Siklohegzenon (%)	Siklohegzanoksit (%)	Siklohegzenol Seçiciliği (%)	Toplam Dönüşüm (%)	TON	TOF (sa ⁻¹)
1	25	17	29	19	3	56	51	89	35
2	50	14	52	25	9	60	86	149	59
3	70	10	53	26	11	58	90	159	63
4	90	8	55	26	11	59	92	181	72

(Reaksiyon koşulları: Reaksiyon süresi= 180 dk, kat/sub/oks oranı=1/200/500, kat= 3.81×10^{-6} mol, siklohegzen= 0.76×10^{-3} mol, TBHP= 1.90×10^{-3} mol)

Tablo 16. Siklohegzen oksidasyonuna oksidant konsantrasyonunun etkisine ait veriler (Kat: kompleks 6)

Deney No	Oksidant (mol)	Oksidant/katalizör	Siklohegzen (%)	Siklohegzenol (%)	Siklohegzenon (%)	Siklohegzanoksit (%)	Siklohegzenol Seçiciliği (%)	Toplam Dönüşüm (%)	TON	TOF (sa ⁻¹)
1	1.14×10 ⁻³	300/1	13	43	16	8	64	67	200	66
2	1.52×10 ⁻³	400/1	28	46	18	9	63	72	215	71
3	1.90×10 ⁻³	500/1	12	53	24	11	60	88	263	87
4	2.28×10 ⁻³	600/1	21	45	22	12	56	79	236	78
5	3.42×10 ⁻³	900/1	42	29	19	10	50	58	173	28

(Reaksiyon koşulları: Reaksiyon süresi= 180 dk, sıcaklık= 90 °C, kat/sub oranı=1/300, kat=3.81x10⁻⁶ mol, siklohegzen= 1.14×10⁻³ mol)

Tablo 17. Siklohegzenin oksidasyonuna oksidant türünün etkisine ait veriler (Kat: kompleks 6)

Oksidant	Siklohegzen (%)	Siklohegzenol (%)	Siklohegzenon (%)	Siklohegzan Oksit (%)	Siklohegzenol Seçiciliği (%)	Toplam Dönüşüm (%)	TON	TOF (sa ⁻¹)
TBHP	18	53	24	11	60	88	263	87
H ₂ O ₂	20	46	15	7	67	68	203	67
m-CPBA	32	49	19	12	61	80	239	79
Oksidantsız	100	-	-	-	-	-	-	-

(Reaksiyon koşulları: Reaksiyon süresi= 180 dk, sıcaklık= 90 °C, kat/sub/oks oranı=1/300/500, kat=3.81x10⁻⁶ mol, siklohegzen= 1.14×10⁻³ mol, oksidant= 1.90×10⁻³ mol)

Tablo 18. Siklohegzen oksidasyonuna substrat miktarının etkisine ait veriler (Kat: kompleks 11)

Deney No	Siklohegzen (mol)	Substrat/katalizör	Siklohegzenol (%)	Siklohegzenon (%)	Siklohegzanoksit (%)	Siklohegzenol Seçiciliği (%)	Toplam Dönüşüm (%)	TON	TOF (sa ⁻¹)
1	0.70×10^{-3}	200/1	67	16	15	68	98	184	73
2	1.06×10^{-3}	300/1	60	15	14	66	90	255	102
3	1.41×10^{-3}	400/1	56	15	14	65	85	319	127
4	1.76×10^{-3}	500/1	52	14	15	64	81	378	151
5	2.11×10^{-3}	600/1	38	12	13	60	63	376	125
6	2.81×10^{-3}	800/1	24	10	11	53	45	358	119

(Reaksiyon koşulları: Reaksiyon süresi= 180 dk, sıcaklık= 90 °C, kat/oks oranı=1/500, kat= 3.53×10^{-6} mol, oksidant= 1.76×10^{-3} mol)

Tablo 19. Siklohegzenin oksidasyonuna sıcaklık etkisine ait veriler (Kat: kompleks 11)

Reaksiyon No	Sıcaklık (°C)	Siklohegzen (%)	Siklohegzenol (%)	Siklohegzenon (%)	Siklohegzanoksit (%)	Siklohegzen Seçiciliği (%)	Toplam Dönüşüm (%)	TON	TOF (sa ⁻¹)
1	25	51	27	13	9	55	49	97	32
2	50	8	53	13	12	67	78	154	51
3	70	5	64	16	15	67	95	188	63
4	90	2	67	16	15	68	98	194	64

(Reaksiyon koşulları: Reaksiyon süresi= 180 dk, kat/subs/oks oranı=1/200/500, kat= 3.53×10^{-6} mol, siklohegzen= 0.70×10^{-3} mol, oksidant= 1.76×10^{-3} mol)

Tablo 20. Siklohegzen oksidasyonuna oksidant konsantrasyonunun etkisine ait veriler (Kat:kompleks 11)

Deney No	Oksidant (mol)	oksidant/katalizör	Siklohegzen (%)	Siklohegzenol (%)	Siklohegzenon (%)	Siklohegzanoksit (%)	Siklohegzenol Seçiciliği (%)	Toplam Dönüşüm (%)	TON	TOF (sa ⁻¹)
1	1.06×10^{-3}	300/1	23	51	15	12	65	78	231	92
2	1.41×10^{-3}	400/1	18	53	16	13	64	82	243	81
3	1.76×10^{-3}	500/1	10	60	15	14	66	90	264	88
4	2.11×10^{-3}	600/1	20	50	20	10	62	80	234	78
5	3.16×10^{-3}	900/1	35	39	17	9	60	65		

(Reaksiyon koşulları: Reaksiyon süresi= 180 dk, sıcaklık= 90 °C, kat/subs oranı=1/300, kat= 3.53×10^{-6} mol, siklohegzen= 1.06×10^{-3} mol)

Tablo 21. Siklohegzenin oksidasyonuna oksidant türünün etkisine ait veriler (kat:subs=1/200, sıcaklık: 363K, kompleks:11)

Oksidant	Siklohegzen (%)	Siklohegzenol (%)	Siklohegzenon (%)	Siklohegzanoksit (%)	Siklohegzenol Seçiciliği (%)	Toplam Dönüşüm (%)	TON	TOF (sa ⁻¹)
TBHP	2	67	16	15	68	90	270	90
H ₂ O ₂	27	39	20	14	53	73	219	73
m-CPBA	55	18	16	11	40	45	135	45
Oksidantsız	100	-	-	-	-	-	-	-

(Reaksiyon koşulları: Reaksiyon süresi= 180 dk, sıcaklık= 90 °C, kat/subs/oks oranı=1/300/500, kat= 3.53×10^{-6} mol, siklohegzen= 1.06×10^{-3} mol, oksidant= 1.76×10^{-3} mol)

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

1-(2-Hidroksietil)4-piperidon etilen ketal (**1**) [102], 3,3 difenil Propanol (**7**) [103] ve 4-nitroftalonitril (**2**) [104] literatürlerinde belirtildiği şekilde sentezlenmiş olan başlangıç maddeleri kuru DMF ortamında kuru K₂CO₃ ile N₂ atmosferinde (1:1) oranında reaksiyona sokulmuştur. Saflaştırma işlemlerinden sonra 4-[2-(1,4-dioksa-8-azaspiro[4.5]dek-8-yl)etoksi]ftalonitril (**3**) bileşiği % 80 verimle (e.n = 85-86 °C) ve 4-(3,3-difenilpropoksi)siklohegza-3,5-dien-1,2-dikarbonitril (**8**) bileşiği ise %75 verimle (e.n = 134-135 °C) sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin yapısı IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, kütle ve elementel analiz spektral verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. (**3**) bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 1) başlangıç bileşiği olan 1-(2-hidroksietil)4-piperidon etilen ketal (**1**) ve 4-(3,3-difenilpropoksi)siklohegza-3,5-dien-1,2-dikarbonitril (**8**) bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 18) başlangıç bileşiği olan 3,3 difenil propanol (**7**) yapılarındaki 3445 ve 3448 cm⁻¹'deki alifatik OH gerilim titreşimlerinin kaybolması, yeni bileşiklere ait C≡N gerilim titreşim frekanslarının sırasıyla 2231 ve 2227 cm⁻¹'de ortaya çıkması amaçlanan (**3**) ve (**8**) bileşiklerinin yapısını IR yönünden desteklemektedir. (**3**) ve (**8**) Bileşiklerinin ¹H-NMR spektrumlarında (Ek Şekil 2), (Ek Şekil 19) ve başlangıç maddesi 1-(2-Hidroksietil)4-piperidon etilen ketal (**1**) ile 3,3 difenil propanol (**7**) bileşiklerinin δ = 2.90 ve δ = 2.51'de görülen OH protonuna ait yayvan singlet pikin kaybolması, alifatik ve aromatik protonlara ait piklerin beklenen yerlerde görülmüş olmaları yapıların oluşumunu desteklemektedir. (**3**) ve (**8**) bileşiklerinin ¹³C-NMR spektrumlarında (Ek Şekil 3) ve (Ek Şekil 20) δ = 115.95 ve δ = 115.54 ppm'de ortaya çıkan karbon rezonansı nitril grubunun varlığını göstermektedir. Bunlara ilave olarak (**3**) ve (**8**) bileşiklerinin LC-MS/MS tekniği kullanılarak alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 4) ve (Ek Şekil 21) karakteristik iyon pikleri m/z = 314 [M+H]⁺ ve m/z = 380 [M+Na+H₂O+H]⁺ olarak tespit edilmiştir. Bulunan elementel analiz sonuçları hesaplanan değerlerle uyum içinde olması (**3**) ve (**8**) bileşiklerinin düşünülen yapılarını doğrulamaktadır.

4-[2-(1,4-Dioksa-8-azaspiro[4.5]dek-8-il)etoksi]ftalonitril (**3**) ve 4-(3,3-difenilpropoksi)siklohegza-3,5-dien-1,2-dikarbonitril (**8**), bir Schlenk tüpünde n-pentanol DBU varlığında azot gazı atmosferinde 24 saat 160 °C'de karıştırılarak ısıtılması ile metallsiz ftalosiyenin (**4**) ve (**9**) bileşikleri elde edildi. Ele geçen yeşil renkli ham ürün (**4**)

alüminyum yüklü kolondan $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH}$ (9:1) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Uygun fraksiyonlar TLC kontrolü ile birleştirilerek çözücü düşük basınç altında evaporatörde buharlaştırıldı. %40 verimle **(4)** nolu bileşik sentezlendi. **(9)** nolu bileşik ise sadece kloroform kullanılarak saflaştırılmasıyla %43 verimle elde edildi. Başlangıç bileşiklerinin **(3)** ve **(8)** 2231 ve 2227 cm^{-1} 'de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ gruplarına karşılık gelen şiddetli gerilim titreşim bandının metalsiz ftalosiyanın bileşikleri **(4)** ve **(9)** için alınan IR spektrumlarında (Ek Şekil 5) ve (Ek Şekil 22) gözlenmemesi, buna karşın ftalosiyanın halkasında 3290 ve 3291 cm^{-1} 'de N-H gerilme titreşimlerinin görülmesi siklotetramerizasyon sonucu ilgili bileşiklerin oluştuğunu göstermektedir. Metalsiz ftalosiyanın bileşiklerinin **(4)** ve **(9)** $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ile ftalonitril başlangıç bileşiklerinin **(3)** ve **(8)** $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında fazla fark olmamakla birlikte değerler şöyle sıralanabilir. **(4)** Nolu bileşik için aromatik protonlar; 7.90-7.71 (m, 4H, ArH), 7.09-6.98 (m, 4H, ArH), 6.79 (m, 4H, ArH), 4.10 (m, 24H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 3.06 (bs, 8H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 2.91 (bs, 16H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 1.99 (bs, 16H, $\text{CH}_2\text{-N}$), -5.34 (s, 2H, NH). **(9)** nolu bileşik için aromatik protonlar; 7.61 (m, 4H, Ar-H), 7.28-7.05 (m, 44H, Ar-H), 6.59 (m, 4H, Ar-H), 4.33 (m, 4H, CH-CH_2), 3.77 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 2.54 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), -5.01 (bs, 2H, N-H). Metalsiz ftalosiyanın bileşiklerinin **(4)** ve **(9)** $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında (Ek Şekil 6) ve (Ek Şekil 23) metalsiz ftalosiyanın için karakteristik olan ftalosiyanın çekirdeğindeki –NH protonlarının gözlenmesi yapıyı desteklemektedir [105]. Metalsiz ftalosiyanın bileşiklerinin **(4)** ve **(9)** $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarında (Ek Şekil 7) ve (Ek Şekil 24) başlangıç bileşiği **(3)** $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait $\delta = 115.95$ ppm'deki karbon atomuna ait rezonansın kaybolması ve diğer karbon atomlarına ait rezonansların $\delta = 160.04, 136.99, 129.04, 128.18, 122.89, 118.28, 107.47, 104.54, 66.51, 64.61, 57.41, 52.41, 35.25$ ppm'de ortaya çıkması, **(9)** bileşiği için $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait $\delta = 115.54$ ppm'deki karbon atomuna ait rezonansın kaybolması ve diğer karbon atomlarına ait rezonansların $\delta = 159.95, 144.85, 131.24, 129.10, 128.73, 128.45, 128.23, 128.09, 126.87, 122.63, 117.60, 104.38, 66.25, 47.63, 35.56$ ppm'de ortaya çıkması önerilen **(4)** ve **(9)** yapılarını desteklemektedir. Metalsiz ftalosiyanın **(4)** ve **(9)** bileşiklerinin oda sıcaklığında kloroformda alınan UV-Vis spektrumlarında (Ek Şekil 9) ve (Ek Şekil 26), $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişlerine ait Q bantları **(4)** için λ_{max} ($\log\epsilon$) = 608 (4.61), 644 (4.82), 671 (5.16), 707 (5.22) nm'de **(9)** için ise λ_{max} ($\log\epsilon$) = 611 (4.69), 649 (4.89), 673 (5.24), 709 (5.30) nm'de gözlenmiştir. **(4)** Nolu bileşiğin Soret bandına ait absorpsiyon ise 290 (4.86) nm'de ortaya çıkmışken **(9)** nolu bileşiğe ait Soret bandı absorpsiyonu 291 (5.01) nm'de gözlenmiştir. D_{2h} simetrisine sahip monomerik

metalsiz ftalosiyeninlerin 700 nm civarında şiddetli ve yarılmış Q bantları vermeleri karakteristik özelliklerindedir [106,107]. **(4)** ve **(9)** bileşiklerinin kaydedilen UV-Vis spektrumlarında şiddetli ve yarılmış Q bantlarının belirlenmesi bileşiklerin simetrisinin D_{2h} olduğunu göstermektedir. **(4)** ve **(9)** nolu bileşiklerinin LC-MS/MS tekniği ile alınan kütle spektrumlarında (Ek Şekil 8) ve (Ek Şekil 25) iyon piklerinin **(4)** nolu bileşik için $m/z = 1255 [M]^+$ da, **(9)** nolu bileşik için $m/z = 1376 [M+Na-2H]^+$ da gözlenmiş olması ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen **(4)** ve **(9)** nolu bileşiklerin yapısını desteklemektedir.

Çinko(II) ftalosiyenin bileşikleri **(5)** ve **(10)**, bir balonun içerisine sırasıyla **(3)** ve **(8)** bileşikleri, susuz $Zn(CH_3COO)_2$ ve 2-(N,N-dimetilamino)etanol varlığında mikrodalga fırında $175\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 350 W'da 12 ve 15 dakika ısıtılmasıyla elde edildi. Ele geçen yeşil renkli ham ürün **(5)** sırası ile su ve hegzan ile yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Ham ürün alüminyum oksit yüklü kolondan, çözücü olarak $CHCl_3:CH_3OH$ (9:1) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırılıp % 42 verimle **(5)** bileşiği elde edildi. **(10)** Nolu bileşik ise $CHCl_3:CH_3OH$ (8:2) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırılıp % 47 verimle elde edildi. Çinko (II) ftalosiyenin bileşiklerinin IR spektrumlarında (Ek Şekil 10) ve (Ek Şekil 27)'de **(3)** ve **(8)** nolu başlangıç dinitril bileşiklerinin $C\equiv N$ fonksiyonel gruplarına ait 2231 ve 2227 cm^{-1} 'deki gerilim titreşimlerinin kaybolması, siklotetramerizasyon reaksiyon sonucu istenilen bileşiklerin elde edildiğini doğrulamaktadır. Çinko(II) ftalosiyenin bileşiklerinden **(5)** nolu bileşiğin 1H -NMR spektrumuna ait (Ek Şekil 11) aromatik gruptaki protonlara ait sinyaller $\delta = 8.87$ (bs, 4H, ArH), 8.42 (bs, 4H, ArH), 7.44 (bs, 4H, ArH) alifatik grup protonlarına ait sinyaller 4.49 (bs, 8H, CH_2-O), 3.98 (bs, 16H, CH_2-O), 3.09 (bs, 8H, ArH), 2.83 (m, 16H, CH_2-N), 1.88 (m, 16H, CH_2-N) ve **(10)** nolu bileşiğin 1H -NMR spektrumuna ait (Ek Şekil 28) aromatik gruptaki protonlara ait sinyaller $\delta = 7.43-7.34$ (m, 52H, Ar-H) alifatik grup protonlarına ait sinyaller 4.47 (m, 4H, $CH-CH_2$), 3.97 (m, 8H, CH_2-O), 2.63 (m, 8H, CH_2-CH_2) ppm'de ortaya çıkmıştır. Çinko(II) ftalosiyenin **(5)** ve **(10)** bileşiklerinin ^{13}C -NMR spektrumlarındaki karbon atomlarına ait rezonanslar (Ek Şekil 12) (Ek Şekil 29) sırasıyla şöyledir. **(5)** nolu bileşik için $\delta = 160.80, 141.07, 132.09, 125.46, 124.21, 120.98, 108.86, 106.18, 67.35, 64.47, 56.58, 52.05, 34.95$ ppm'de, **(10)** nolu bileşik için $\delta = 144.84, 143.81, 131.28, 129.05, 128.45, 128.07, 127.05, 126.83, 119.62, 117.72, 114.44, 66.50, 47.54, 35.46$ ppm'de gözlenmiştir. Çinko(II) ftalosiyenin **(5)** ve **(10)** bileşiklerinin oda sıcaklığında kloroform içinde alınan UV-Vis spektrumlarında (Ek Şekil 14) ve (Ek Şekil 31) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı **(5)** nolu bileşik için λ_{max}

($\log \epsilon$) = 683 (5.42) nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve 617 (4.79) nm'de zayıf bir omuz şeklinde, **(10)** nolu bileşik için ise λ_{\max} ($\log \epsilon$) = 687 (5.08) nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve 621 (4.46) nm'de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandları gözlenmiştir. Singlet Q bandının gözlenmesi metalli ftalosiyanın karakteristik özelliklerindedir [108]. Bu bileşikler için gözlenen singlet Q bandı bileşiklerin simetrisinin D_{4h} olduğunu göstermektedir. Çinko(II) ftalosiyanın **(5)** bileşiğinin Soret bandlarına ait absorpsiyon, λ_{\max} ($\log \epsilon$) = 353 (5.16), 284 (4.90) nm'de, **(10)** nolu bileşiğin ise λ_{\max} ($\log \epsilon$) = 345 (4.84), 289 (4.64) nm'de gözlenmiştir. **(5)** ve **(10)** bileşiklerinin UV-Vis spektrumu metalli ftalosiyanın için elde edilen UV-Vis spektrumu ile uyum içindedir [109]. Çinko(II) ftalosiyanın bileşiklerinin **(5)** ve **(10)** alınan kütle spektrumlarında (Ek Şekil 13) ve (Ek Şekil 30) **(5)** nolu bileşik için $m/z = 1318 [M]^+$ ve **(10)** nolu bileşik için $m/z = 1455 [M+2H_2O]^+$ moleküler iyon piklerinin gözlenmesi ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen **(5)** ve **(10)** nolu bileşiklerin yapılarını desteklemektedir.

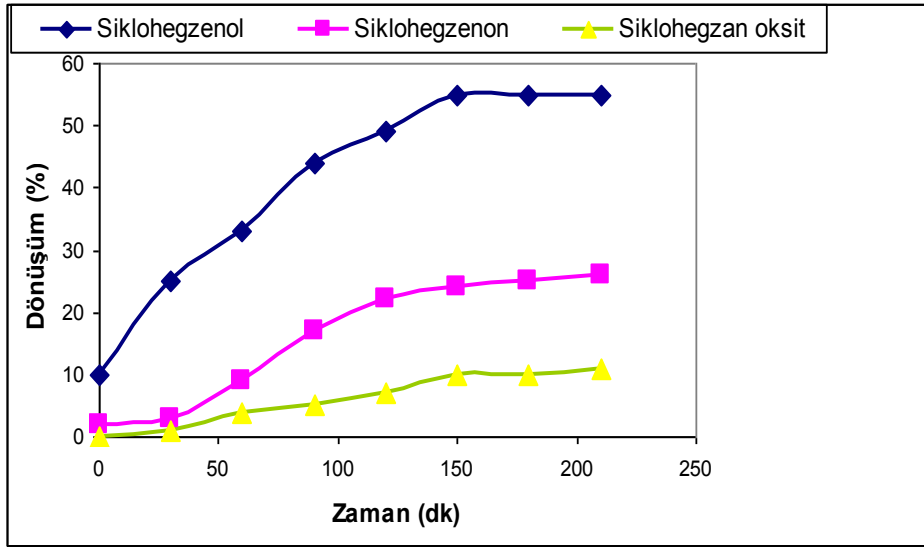
Kobalt(II) ftalosiyanın bileşikleri **(6)** ve **(11)**, bir balonun içerisine sırasıyla **(3)** ve **(8)** bileşikleri, susuz $CoCl_2$ ve 2-(N,N-dimetilamino)etanol varlığında konarak mikrodalga fırında 175 °C'de 350W'da 7 ve 10 dakika ısıtılmasıyla sentezlendi. Ele geçen yeşil renkli ham ürün **(5)** sırası ile su ve hegzanda yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Ham ürün alüminyum oksit yüklü kolonda $CHCl_3:CH_3OH$ (9:2) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırılıp %45 verimle **(6)** nolu bileşik elde edildi. **(11)** nolu bileşik ise alüminyum oksit yüklü kolonda $CHCl_3:CH_3OH$ (8:2) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırılıp % 48 verimle elde edildi. Co(II) ftalosiyanın bileşiklerinin **(6)** ve **(11)** IR spektrumlarında (Ek Şekil 15) ve (Ek Şekil 32) başlangıç dinitril bileşiklerinin **(3)** ve **(8)** $C \equiv N$ fonksiyonel gruplarına ait 2231 ve 2227 cm^{-1} 'deki gerilim titreşimlerinin kaybolması, siklotetramerizasyon reaksiyon sonucu beklenen bileşiklerin elde edildiğini göstermektedir. Kobalt(II) ftalosiyanın **(6)** ve **(11)** bileşikleri paramanyetik merkez metal iyonuna sahip oldukları için 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları alınamamaktadır [110]. Kobalt(II) ftalosiyanın bileşiklerinin **(6)** ve **(11)** oda sıcaklığında kloroform içinde alınan UV-Vis spektrumlarında (Ek Şekil 17) ve (Ek Şekil 34) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı **(6)** nolu bileşik için λ_{\max} ($\log \epsilon$) = 677 (4.94) nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve 619 (4.61) nm'de zayıf bir omuz, **(11)** nolu bileşik için ise λ_{\max} ($\log \epsilon$) = 679 (4.96) nm'de şiddetli bir absorpsiyon 623 (4.57) nm'de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Singlet Q bandının gözlenmesi metalli ftalosiyanın için karakteristik bir

özelliğidir. Bu bileşik için gözlenen singlet Q bandı bileşiklerin simetrisinin D_{4h} olduğunu göstermektedir. Kobalt(II) ftalosiyanın (**6**) bileşiğinin Soret bandlarına ait absorpsiyon, $\lambda_{max} (\log \epsilon) = 327 (4.92), 289 (5.02) \text{ nm}'de$, (**11**) nolu bileşiğin ise $\lambda_{max} (\log \epsilon) = 327 (4.85), 291 (4.94) \text{ nm}'de$ gözlenmiştir. Kobalt(II) ftalosiyanın (**6**) ve (**11**) bileşiklerinin kütle spektrumunda (Ek Şekil 16) ve (Ek Şekil 33) moleküler iyon piklerinin (**6**) için $m/z = 1312 [M]^+$ de (**11**) için $m/z = 1518 [M+K+3Na]^+$ da gözlenmesi ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen (**6**) ve (**11**) bileşiklerinin yapılarını desteklemektedir.

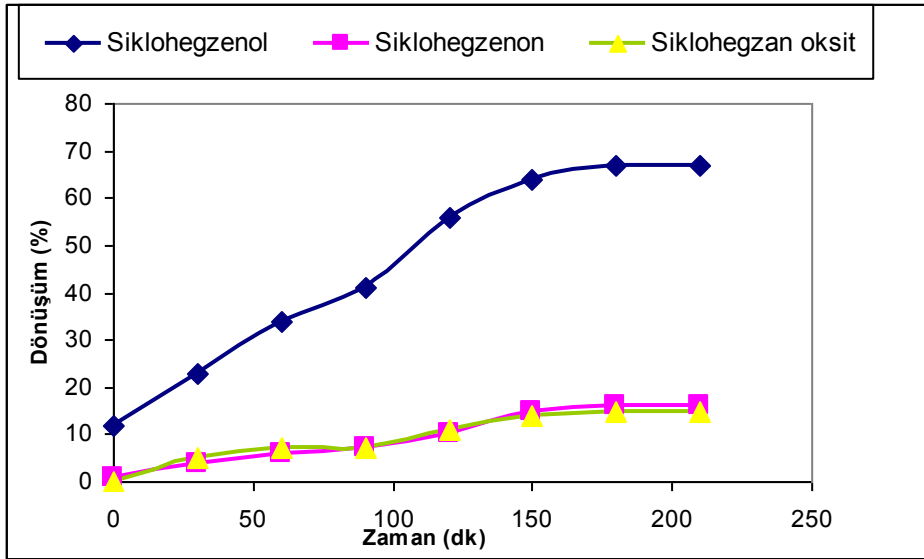
Sentezi gerçekleştirilen kompleks (**6**) ve (**11**) nolu bileşiklerin siklohegzenin oksidasyon reaksiyonu üzerine katalitik etkinlikleri araştırılmıştır. Substrat ve oksidant derişiminin, sıcaklığın ve oksidant türünün reaksiyon üzerine etkileri incelenmiştir.

Substrat/katalizör oranının siklohegzen oksidasyon tepkimesine etkisi:

Yapılan deneysel çalışmalarda siklohegzen derişiminin etkisini incelemek için $90 \text{ }^\circ\text{C}'$ de katalizör kompleks (**6**) ($3.81 \times 10^{-6} \text{ mol}$), dimetilformamid (DMF) (10 ml), TBHP ($1.90 \times 10^{-3} \text{ mol}$) derişimleri sabit tutularak, $0.76 \times 10^{-3} - 1.90 \times 10^{-3} \text{ mol}$ arasında siklohegzen derişiminde çalışılmıştır. Sıcaklık, DMF, TBHP ve katalizör derişimleri sabit tutulduğunda, katalizör:substrat:oksidant mol oranları (1:200:500) olan reaksiyon için Şekil 48' de ürünlerin zamana göre derişimi verilmiştir. Söz konusu olan aynı şartlar kompleks (**11**) ($3.53 \times 10^{-6} \text{ mol}$) için de çalışılmıştır. Katalizör:substrat:oksidant mol oranları 1:200:500 olan reaksiyon için Şekil 49' de ürünlerin zamana göre derişimi verilmiştir.



Şekil 48. Siklohegzenin oksidasyon tepkimesinde zamana bağlı ürün dönüşümleri [Reaksiyon koşulları: Sıcaklık= 90 °C, siklohegzen (0.76×10^{-3} mol), TBHP (1.90×10^{-3} mol), kompleks (6) (3.81×10^{-6} mol), subs/kat:200]



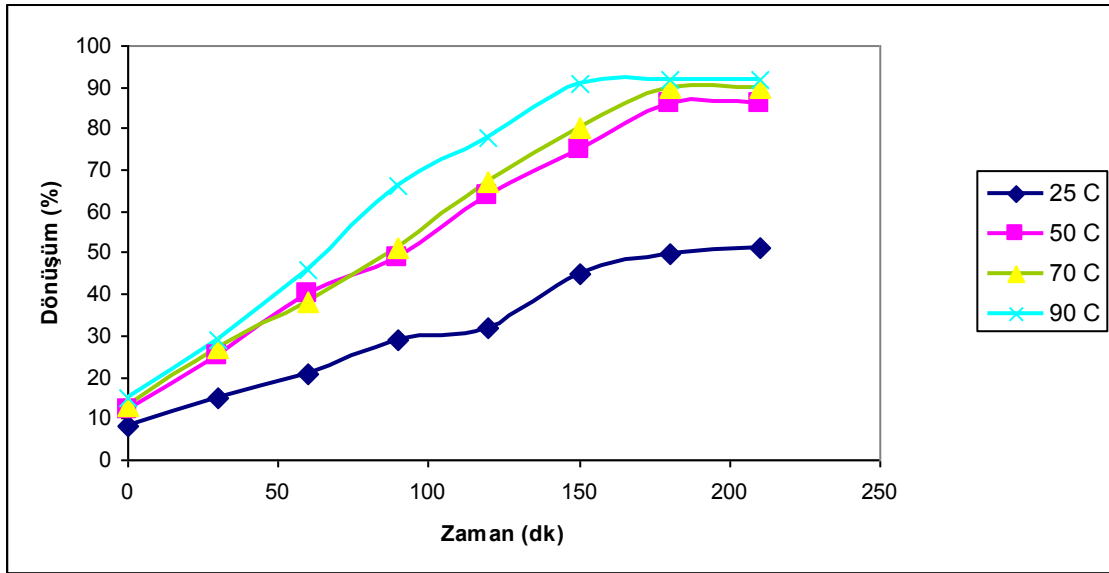
Şekil 49. Siklohegzenin oksidasyon tepkimesinde zamana bağlı ürün dönüşümleri [Reaksiyon koşulları: Sıcaklık= 90 °C, siklohegzen (0.70×10^{-3} mol), TBHP (1.76×10^{-3} mol), kompleks (11) (3.53×10^{-6} mol), subs/kat:200]

Elde edilen deneysel verilerden en yüksek dönüşümün kompleks (6) ve (11) için 0.76×10^{-3} mol siklohegzen kullanıldığında olduğu görülmüştür. 0.76×10^{-3} mol siklohegzen kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda 180. dakikada toplam ürün dönüşümü kompleks (6) için % 92, kompleks (11) içinse % 98 iken 1.90×10^{-3} mol

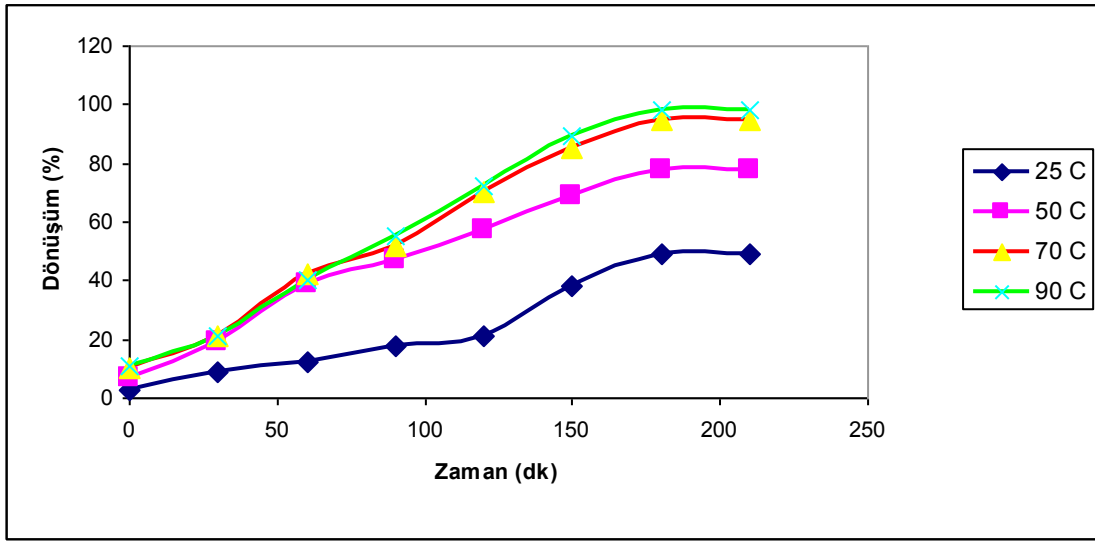
siklohegzen kullanıldığında 180. dakika sonunda kompleks (6) için toplam dönüşüm % 77, kompleks (11) içinse % 81 dir. Siklohegzen miktarının artması reaksiyon sonunda siklohegzenolün seçici olarak oluşmasında değişiklik meydana getirmemiştir. Sonuç olarak siklohegzenolün miktarı arttıkça reaksiyondaki toplam dönüşüm azalmaktadır. Substrat/katalizör oranında katalizör miktarının

Sıcaklık etkisinin siklohegzen oksidasyon tepkimesine etkisi:

Kompleks (6) ve kompleks (11) katalizör olarak kullanıldığı siklohegzenin oksidasyonu reaksiyonunda sıcaklık etkisini incelemek için 25-90 °C sıcaklık aralığında, atmosferik basınç altında ve substrat, DMF, TBHP ve katalizörün miktarı sabit tutularak çalışılmıştır. Substrat/katalizör miktarı 200 olan bu reaksiyonlara ait zamana bağlı ürün değişimini gösteren grafikler Şekil 50-51' de verilmiştir.



Şekil 50. Siklohegzen oksidasyonuna sıcaklık değişiminin etkisi [s/k: 200, TBHP (1.90×10^{-3} mol), siklohegzen (0.76×10^{-3} mol), kat:kompleks (6)]

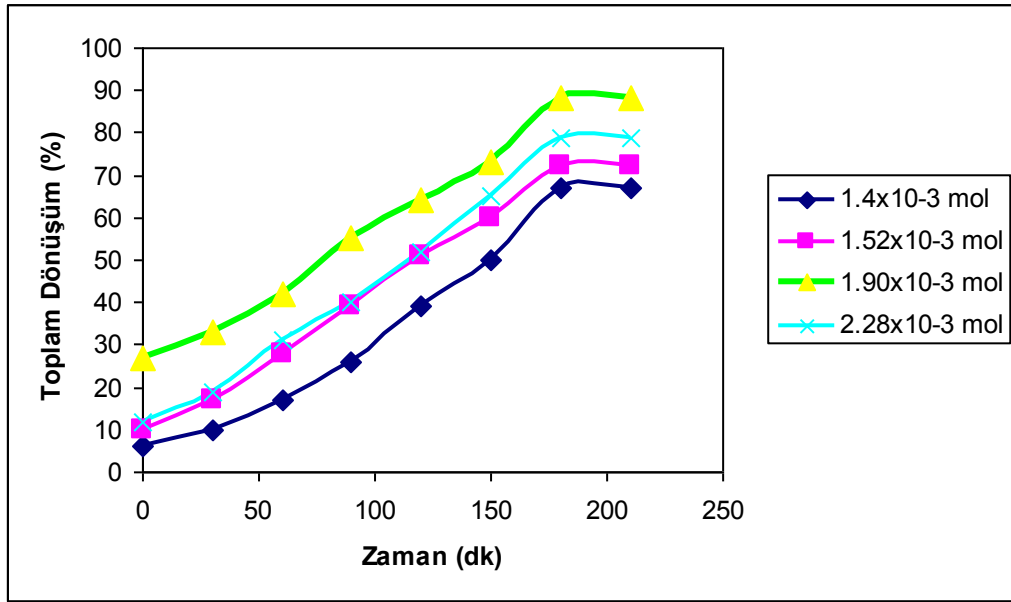


Şekil 51. Siklohegzen oksidasyonuna sıcaklık değişiminin etkisi [s/k: 200, TBHP= 1.76×10^{-3} mol, siklohegzen (0.70×10^{-3} mol), kat:kompleks (11)]

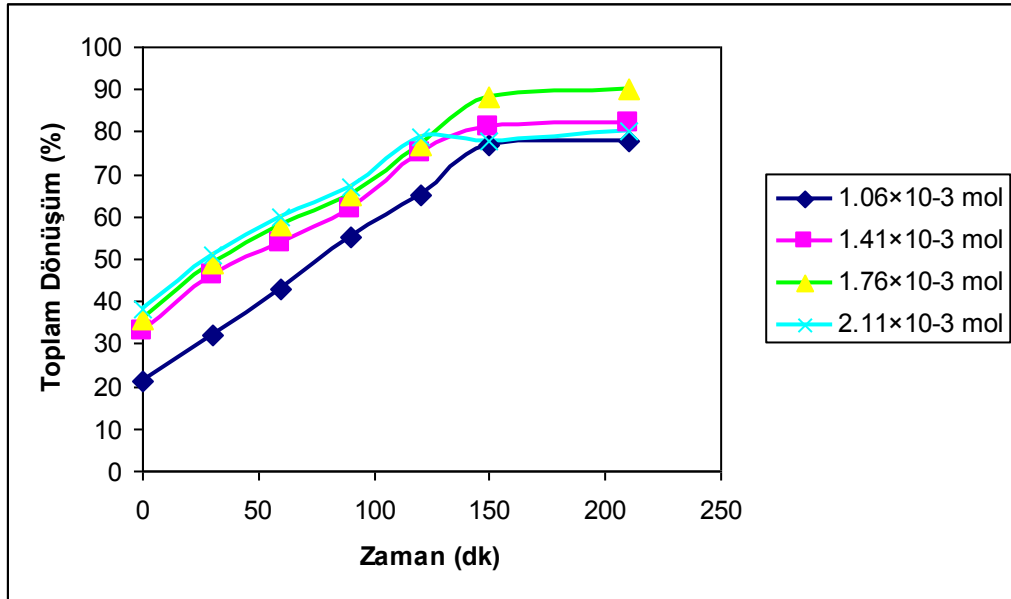
Elde edilen deneysel verilerden kompleks (6) ve kompleks (11) için 90 °C' deki toplam ürün dönüşümleri sırasıyla % 92 ve % 98, 25 °C' deki toplam ürün dönüşümleri ise % 49 ve % 45 olduğu görülmüştür. Sonuç olarak sıcaklığın azalması ile siklohegzenin oksidasyonu da azalmıştır.

Oksidant derişiminin siklohegzen oksidasyon tepkimesine etkisi:

Siklohegzenin oksidasyonuna oksidant derişiminin etkisinin incelemek için 1.14×10^{-3} , 1.52×10^{-3} , 1.90×10^{-3} , 2.28×10^{-3} mol TBHP kullanılmıştır. Reaksiyon sonrası elde edilen sonuçlara ait grafikler kompleks (6) için Şekil 52' de, kompleks (11) için Şekil 53' de verilmiştir.



Şekil 52. Siklohegzenin oksidasyonuna oksidant miktarının etkisi. [Reaksiyon koşulları: T=90 °C, siklohegzen (1.14×10^{-3} mol), kompleks (6) (3.81×10^{-6} mol), s/k:300]



Şekil 53. Siklohegzenin oksidasyonuna oksidant miktarının etkisi. [Reaksiyon koşulları: T=90 °C, siklohegzen (1.76×10^{-3} mol), kompleks (11) (3.53×10^{-6} mol), s/k:300]

Yapılan bütün reaksiyonlar için en fazla dönüşümün 1.90×10^{-3} mol TBHP kullanıldığında olduğu gözlenmiştir. 1.90×10^{-3} mol TBHP kullanıldığında dönüşüm kompleks (6) için % 88, kompleks (11) için % 90 olarak bulunmuştur. Kompleks (6) ve

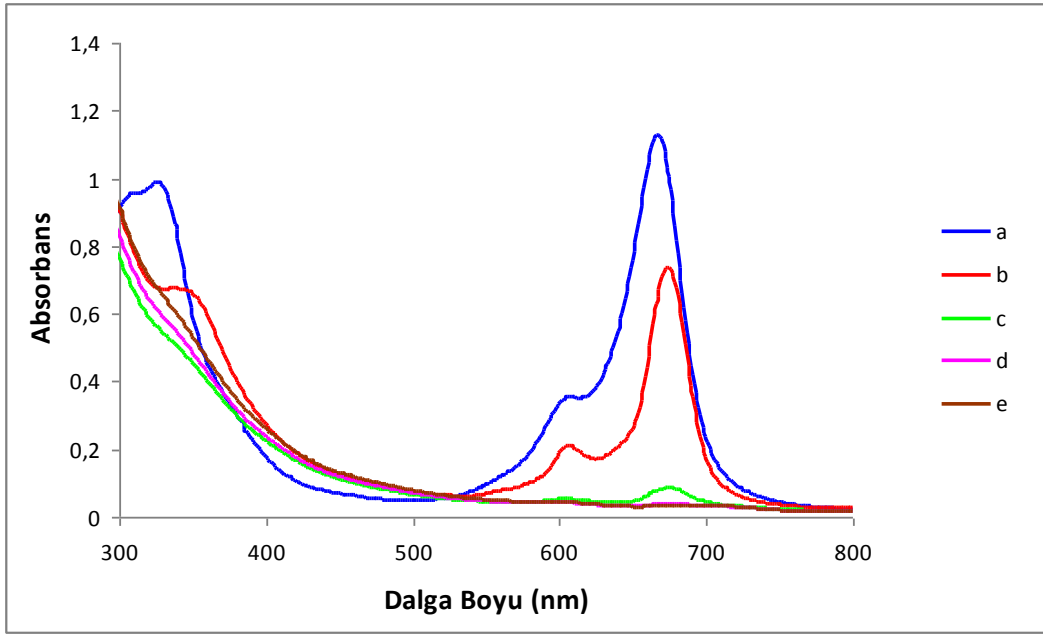
(11) için elde edilen en yüksek TON değerleri de yine bu reaksiyonlarda görülmüştür (sırasıyla 263 ve 264). Fakat oksidant miktarı arttıkça ürünlerin dönüşümü de artmıştır, fakat oksidant miktarı 2.28×10^{-3} mol olduğunda dönüşüm azalmıştır. Oksidant miktarı reaksiyonu belli bir noktaya kadar olumlu yönde etkilemiştir.

Farklı oksidant kaynaklarının siklohegzen oksidasyon tepkimesine etkisi:

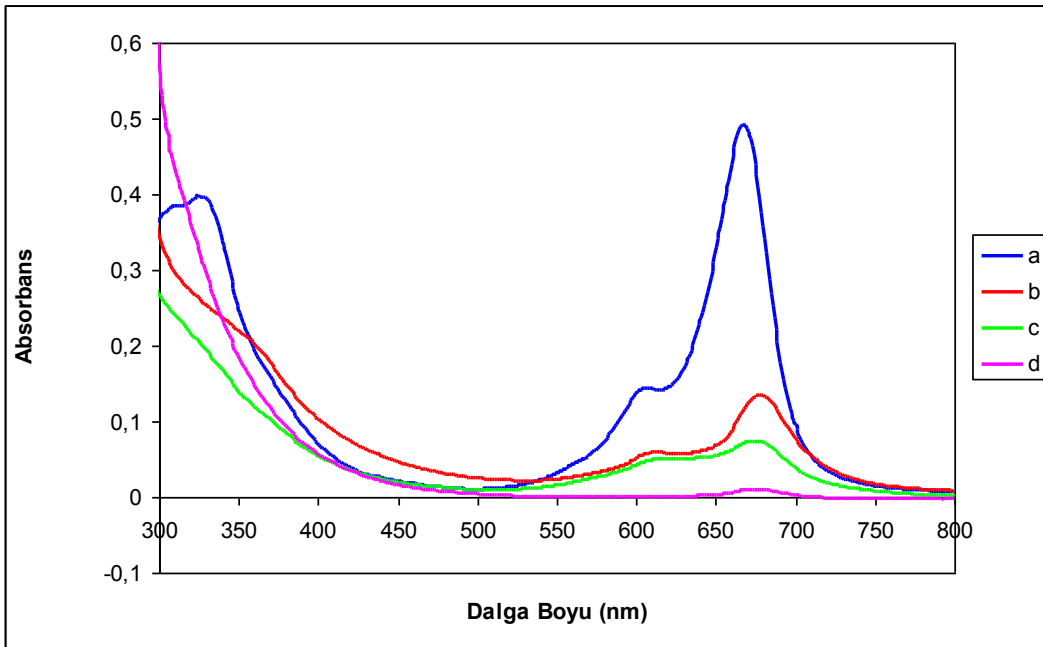
Oksidant türünün siklohegzenin oksidasyonu üzerine etkisini incelemek için $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de 1.14×10^{-3} mol siklohegzen, 3.81×10^{-6} mol kompleks (6) ve kat/subs/oks: 1/200/500 sabit tutularak 1.90×10^{-3} mol TBHP, m-CPBA ve H_2O_2 kullanılmıştır. Aynı reaksiyon koşulları 3.53×10^{-6} mol kompleks (11) için de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre her iki kompleks içinde en iyi oksidant olarak TBHP görev yapmıştır. Ayrıca oksidant ilave edilmeden her iki kompleks için aynı reaksiyon koşulları atmosferik basınç altında tekrarlanmış fakat hiçbir ürün dönüşümü gözlenmemiştir. Ürün dönüşümünün olmaması, reaksiyon ortamındaki oksijenin düşük derişiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sonuç siklohegzenin oksidasyonunda oksidantın gerekliliğini kanıtlamaktadır.

Yapılan reaksiyonlarda, kobalt ftalosiyanimlere özgü oldukça karakteristik mavi rengi olan kompleks (6) ve (11) bileşiklerinin, oksidant ilavesinden sonra renklerinin değişime uğradığı nitel olarak gözlemlenmiştir. Bu sonuç söz konusu oksidantların varlığında kararlı ftalosiyanim 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 gözlemlenmiştir. Fakat m-CPBA ve H_2O_2 nin oksidant olarak ortama ilave edildiği reaksiyonlarda, reaksiyon karışımının rengi koyu maviden sarıya dönmekte ve ardından renksizleşmektedir.

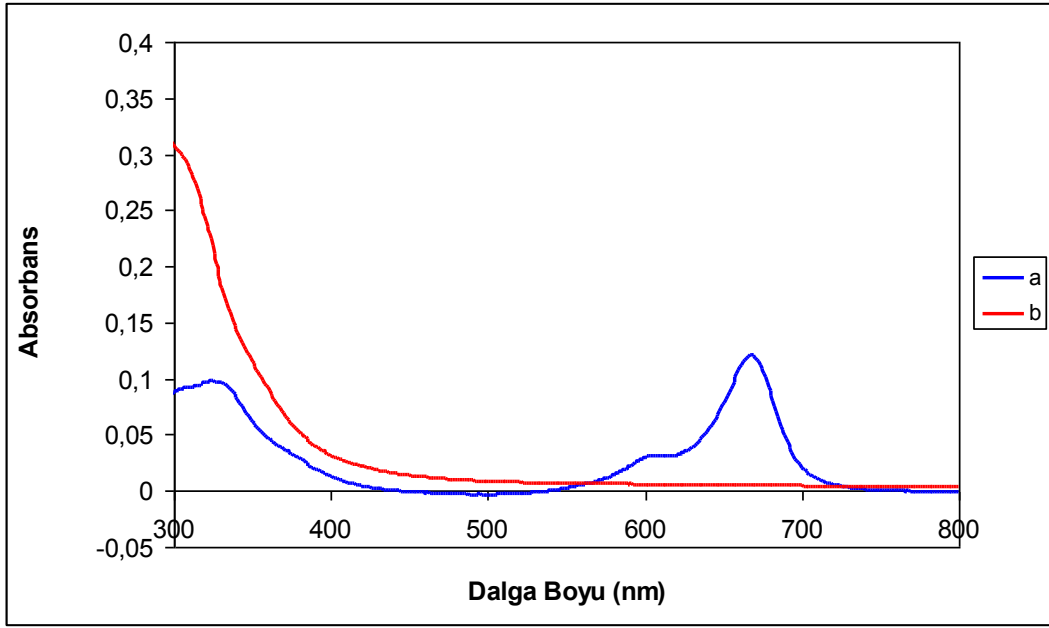
Oksidasyon reaksiyonlarında katalizörün ortamda bozunmadan kalması çok önemlidir. Yapılan UV-Vis spektrofotometrik tayinlerde TBHP ile gerçekleştirilen oksidasyon reaksiyonlarında ftalosiyanim komplekslerinin ortamda bozunmadan kaldığı ve etkili bir şekilde katalizör görevini yerine getirdiği kanıtlanmıştır. Şekil 54-59'da kompleks (6) ve (11) bileşikleri için TBHP, m-CPBA ve H_2O_2 nin oksidant olarak bulunduğu reaksiyon koşullarında değişikliğe uğramasının UV-Vis spektrofotometresi ile takibi verilmiştir.



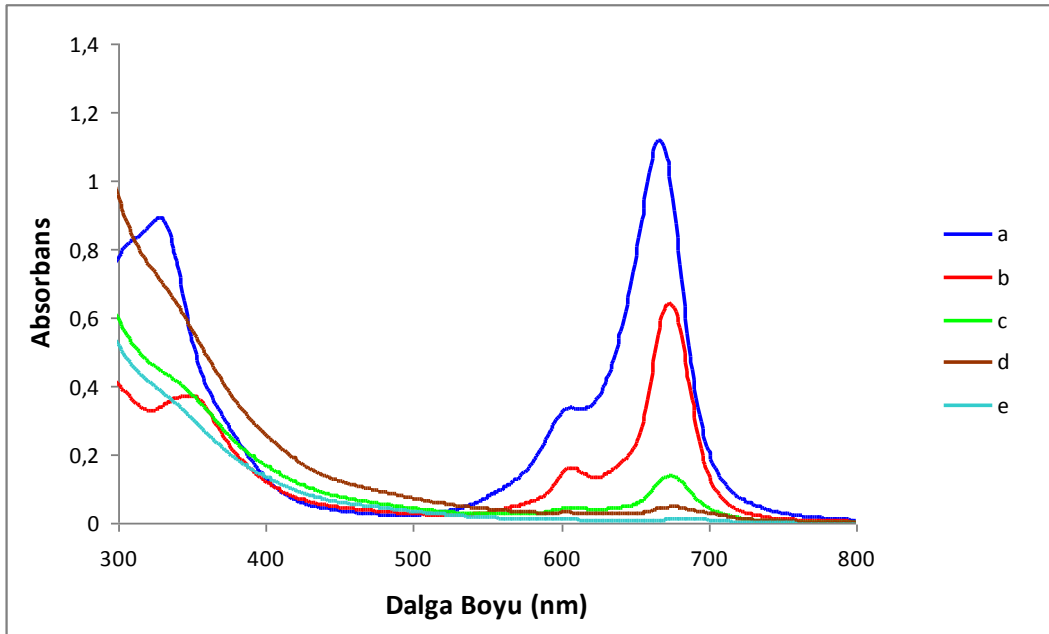
Şekil 54. Siklohegzenin oksidasyonunda kompleks (6) nın yükseltgenmesinin gözlemlendiği UV-Vis grafiği. [Reaksiyon şartları: Siklohegzen (0.76×10^{-3} mol), TBHP (1.90×10^{-3} mol), kompleks (6) (3.81×10^{-6} mol)] (a) Reaksiyonun başlangıç anı (TBHP ilave edilmeden), (b) 45 dk , (c) 90 dk, (d) 135 dk, (e) 180 dk sonra reaksiyon karışımının UV-Vis grafiği



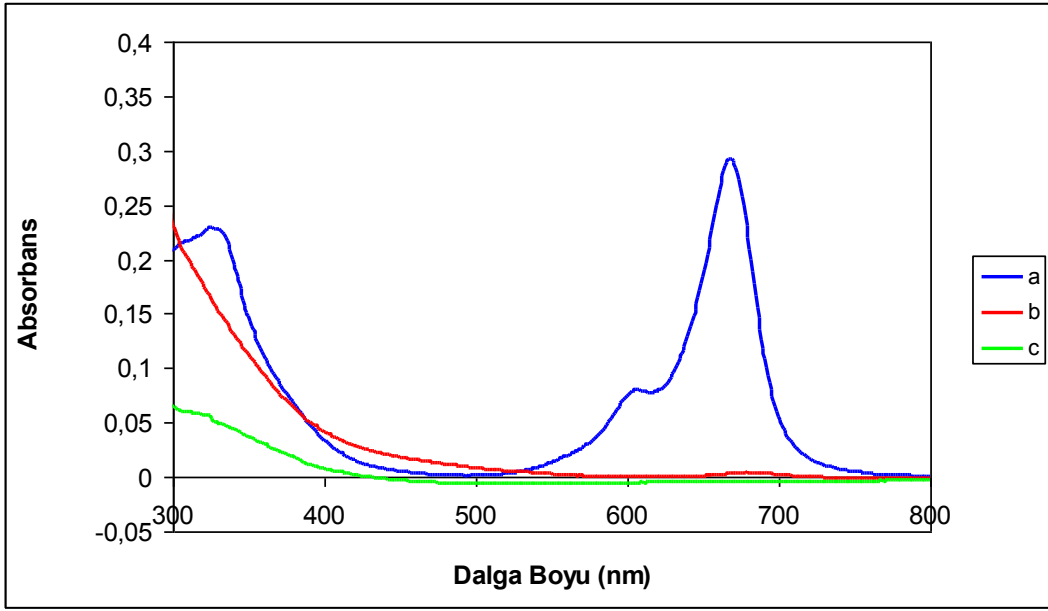
Şekil 55. Siklohegzenin oksidasyonunda kompleks (6) nın yükseltgenmesinin gözlemlendiği UV-Vis grafiği. [Reaksiyon şartları: Siklohegzen (0.76×10^{-3} mol), m-CBPA (1.90×10^{-3} mol), kompleks (11) (3.81×10^{-6} mol)] (a) Reaksiyonun başlangıç anı (m-CBPA ilave edilmeden), (b) 45 dk , (c) 90 dk, (d) 135 dk sonra reaksiyon karışımının UV-Vis grafiği



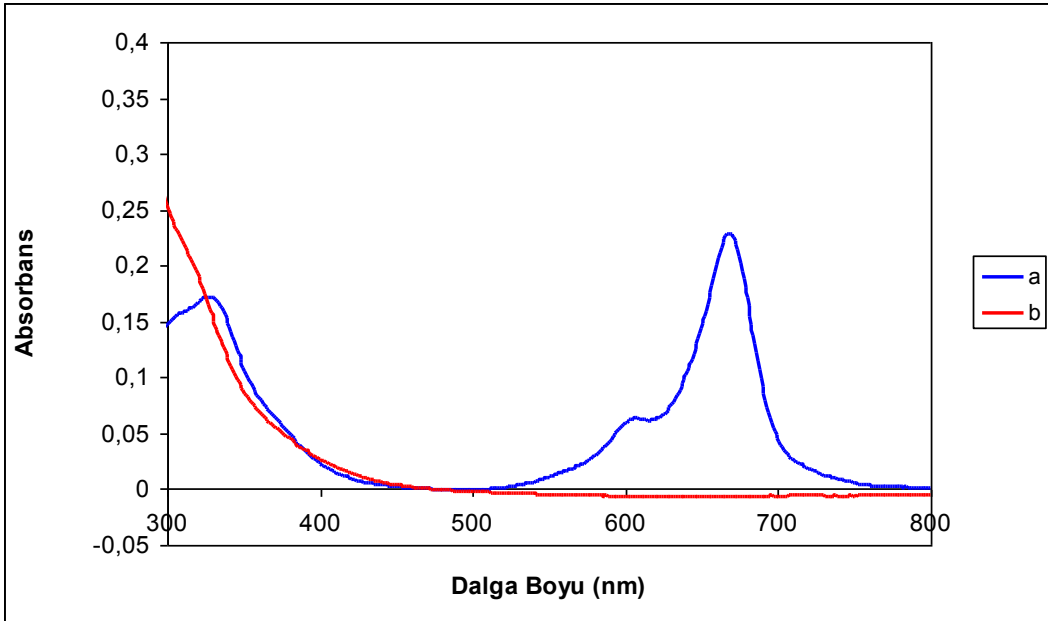
Şekil 56. Siklohegzenin oksidasyonunda kompleks (6) nın yükseltgenmesinin gözlemlendiği UV-Vis grafiği. [Reaksiyon şartları: Siklohegzen ($0,76 \times 10^{-3}$ mol), H_2O_2 ($1,90 \times 10^{-3}$ mol), kompleks (11) ($3,81 \times 10^{-6}$ mol)] (a) Reaksiyonun başlangıç anı (H_2O_2 ilave edilmeden), (b) 45 dk sonra reaksiyon karışımının UV-Vis grafiği



Şekil 57. Siklohegzenin oksidasyonunda kompleks (11) nın yükseltgenmesinin gözlemlendiği UV-Vis grafiği. [Reaksiyon şartları: Siklohegzen ($0,70 \times 10^{-3}$ mol), TBHP ($1,76 \times 10^{-3}$ mol), kompleks (11) ($3,53 \times 10^{-6}$ mol)] (a) Reaksiyonun başlangıç anı (TBHP ilave edilmeden), (b) 45 dk, (c) 90 dk, (d) 135 dk, (e) 180 dk sonra reaksiyon karışımının UV-Vis grafiği

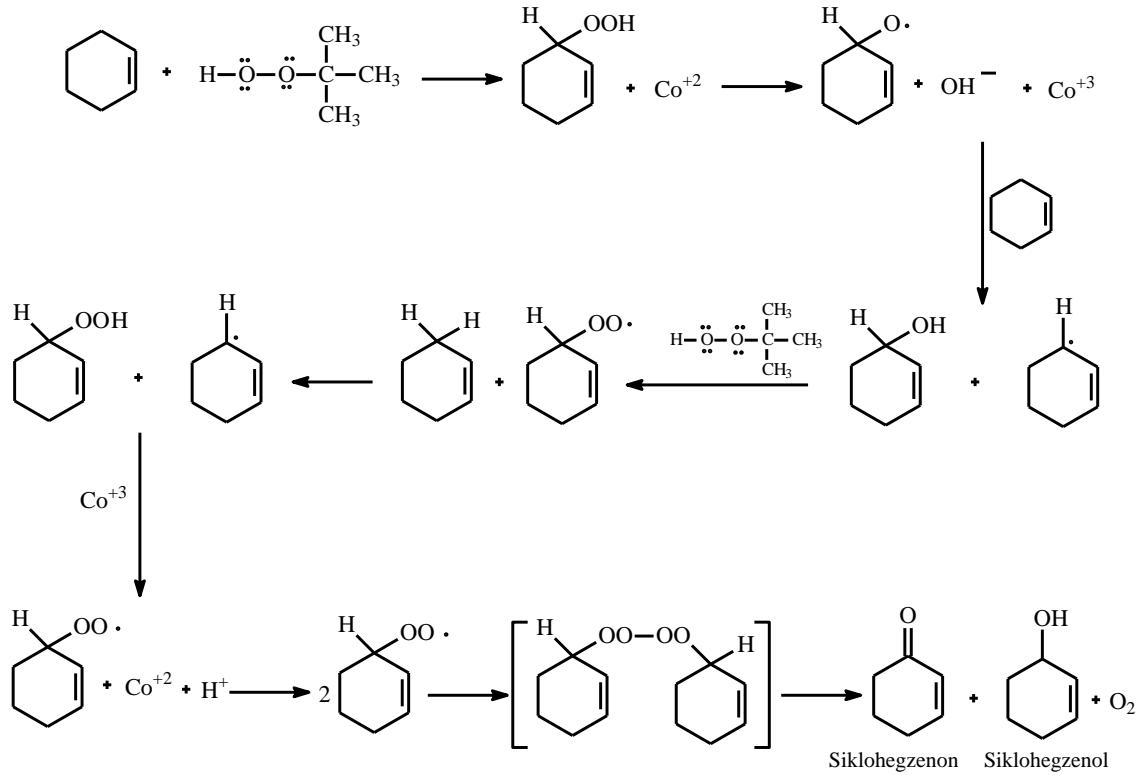


Şekil 58. Siklohegzenin oksidasyonunda kompleks (11) nın yükseltgenmesinin gözlemlendiği UV-Vis grafiği. [Reaksiyon şartları: Siklohegzen (0.70×10^{-3} mol), m-CBPA (1.76×10^{-3} mol), kompleks (11) (3.53×10^{-6} mol)] (a) Reaksiyonun başlangıç anı (m-CBPA ilave edilmeden), (b) 45 dk , (c) 90 dk sonra reaksiyon karışımının UV-Vis grafiği.

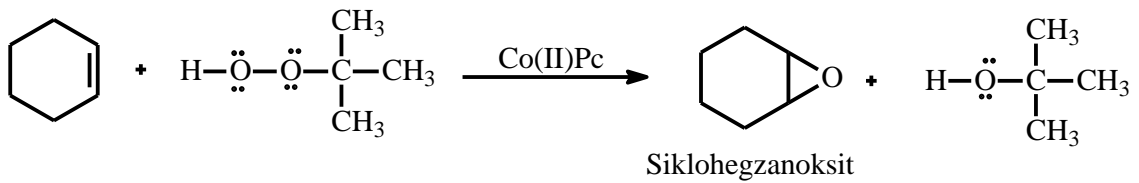


Şekil 59. Siklohegzenin oksidasyonunda kompleks (11) nın yükseltgenmesinin gözlemlendiği UV-Vis grafiği. [Reaksiyon şartları: Siklohegzen (0.70×10^{-3} mol), H_2O_2 (1.76×10^{-3} mol), kompleks (11) (3.53×10^{-6} mol)] (a) Reaksiyonun başlangıç anı (H_2O_2 ilave edilmeden), (b) 45 dk sonra reaksiyon karışımının UV-Vis grafiği.

Şekil 54 ve 57’de (a) reaksiyon ortamına oksidant ilave edilmeden hemen önceki anın grafiğidir. (b), (c), (d) ve (e) grafikleri ise sırasıyla 45, 90, 135, 180’ inci dakikalarda reaksiyon karışımının UV-vis grafiğidir. 180’nci dakikadan sonra ise katalizör tamamen bozunduğu için absorbans gözlemlenememiştir. Şekil 54’de başlangıç durumunda kompleks (6) nın Q band bölgesinde verdiği maximum absorbans değeri 664 nm iken oksidant ilavesinde sonra bu değer 672 nm ye kaymıştır. Benzer durum kompleks (11) için de 664 nm den 671 nm ye kayma şeklinde sözkonusudur (Şekil 57). Dalga boyundaki bu artış (kırmızıya kayma), bize TBHP oksidantının Co(II) yi Co(III) e yükselttiğinin önemli bir kanıtıdır [98, 111].



Şekil 60. Siklohegzenin oksidasyon reaksiyonu boyunca kobalt ftalosiyanın katalizörü eşliğinde siklohegzenon ve siklohegzenol ürünlerine dönüşüm mekanizması



Şekil 61. Siklohegzenin oksidasyon reaksiyonu boyunca kobalt ftalosiyanın katalizörü eşliğinde siklohegzanoksit ürününe dönüşüm mekanizması

Siklohegzenin oksidasyonuna yönelik literatüre kayıtlı çalışmalara bakıldığında, E. Serwicka ve çalışma grubunun kobalt porfirin bileşiklerinin siklohegzenin oksidasyonun üzerine katalitik etkinliklerini incelemesi oldukça ilgi çekicidir. Oda sıcaklığında yapılan bu çalışmalarda kobalt porfirin kompleksi kullanıldığında hiçbir dönüşüm gözlenememiştir. Bu tez çalışmasında oda sıcaklığında yapılan oksidasyon reaksiyonlarında ftalosiyanın bileşiklerinin katalitik etkinlikleri, literatürdeki bu çalışmaya kıyasla başarılıdır (% 51 ve % 49) [101]. 2008 yılında A. A. Costa ve çalışma grubu demir, mangan ve kobalt porfirin komplekslerinin siklohegzenin oksidasyonu üzerine etkilerini çalışmıştır. Bu çalışmada demir, mangan ve kobalt porfirin kompleksleri MCM-41 adındaki bir desteğe tutturularak heterojen katalizör olarak söz konusu porfirin kompleksleri çalışılmıştır. Kobalt kompleksin siklohegzenole olan en yüksek ürün seçiciliği % 39 olarak hesaplanmıştır. Demir ve mangan porfirin komplekslerinin MCM-41 desteğe tutturulmuş halinin siklohegzenole olan ürün seçiciliği ise her ikisi için %46 dır [112]. Yaptığımız bu tez çalışmasında, kobalt ftalosiyanın (6) ve (11) komplekslerinin siklohegzenole karşı yüksek ürün seçiciliği göstermiştir (% 60 ve % 68).

Porfirin bileşiklerinin, siklohegzenin oksidasyonunda katalizör olarak kullanıldığı bir diğer çalışma ise 2012 yılında yayınlanan X. D. Li ve çalışma arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada crown eter substitüe Fe(III) porfirin bileşiği sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve katalitik etkinliği araştırılmıştır. Oksidant olarak moleküler oksijenin kullanıldığı bu çalışmada en yüksek dönüşüm %94 dür. Benzer şekilde farklı bir kobalt porfirin bileşinin siklohegzenin epoksidasyonu üzerine katalitik etkisi incelenmiştir [113]. 2010 yılında X. Zhou ve H. Ji tarafından yapılan çalışmada 4 saat süren oksidasyon tepkimesi sonucunda % 90 ürün dönüşümü elde edilmiştir [114]. Bu tez çalışmasında ise kobalt ftalosiyanın kompleksleri (6) ve (11) ile en yüksek dönüşüm % 98 olarak elde edilmiştir.

Ftalosiyanın bileşiklerinin oksidasyon tepkimelerine uyarlanmasında önemli çalışmalardan biri 2004 yılında N. Sehlotho ve N. Nyokong tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada demir ve kobalt ftalosiyanın bileşiklerinin siklohegzenin oksidasyonu üzerine katalitik etkinlikleri karşılaştırılmıştır. Sonuçlara bakıldığında, 10 saat süren reaksiyonlar sonunda sırasıyla % 98 ve % 100 dönüşüm elde edilmiştir. Yazarlar elde ettikleri bu yüksek dönüşümleri substitüe olmuş gruplara, merkez atoma (Fe ve Co), ftalosiyanınlerin çözünürlüklerine (su, alkol vb.) ve oksidantın cinsine (TBHP gibi) bağlamaktadırlar [98]. Tez çalışması kapsamında yaptığımız çalışmalarda kullandığımız kobalt ftalosiyanınlerin

Çözünürlüğü organik çözücülerle sınırlı kalmıştır. Buna rağmen substitüe gruplar, sıcaklık, merkez atom ve oksidant etkisi sayesinde yüksek dönüşümler elde edilmiştir (% 92 ve % 98).

5. ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında literatüre kayıtlı olmayan 8 yeni bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bunlardan dinitril türevi (3) ve (8) bileşikleri, 4-nitroftalonitril ile kuru DMF kullanılarak kuru K_2CO_3 'lu ortamda 50 °C' de azot atmosferinde sentezlenmiştir. (4) nolu metallsiz ftalosiyanın, (3) nolu bileşiğin ve (9) nolu metallsiz ftalosiyanın (8) nolu bileşiğin bir Schlenk tüpü içerisinde n-pentanol ve DBU ile birlikte argon atmosferi altında 1 gün 160 °C' de karıştırılarak ısıtılması sonucu elde edilmiştir. Çinko(II) ftalosiyanın (5) ve (10), kobalt(II) ftalosiyanın (6) ve (11), (3) ve (8) nolu bileşiklerin ve sırasıyla susuz $Zn(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$ tuzlarının mikrodalga fırında 2-(dimetilamino)etanol kullanılarak 175 °C, 350 W'da sırası ile 12, 15 ve 7,10 dakika bekletilmesi sonucu elde edilmişlerdir. Sentezlenen kobalt(II) ftalosiyanın kompleksleri (6) ve (11) in siklohegzenin oksidasyon tepkimesi üzerine katalitik etkinlikleri incelenmiştir. Gaz kromatografisi cihazından elde edilen veriler kobalt(II) ftalosiyanın (6) ve (11) bileşiklerinin etkinliklerinin yorumlanmasında kullanılmıştır .

Ftalosiyanınlar çok çeşitli özellikleri sayesinde ileri teknoloji malzemesi olarak geniş uygulama alanları bulduklarından dolayı yoğun bir şekilde araştırma konusu olmaktadır. Ftalosiyanınların boya, optik ve elektriksel malzemeler olarak ticari kullanım alanlarının yanında yakıt pilleri, kimyasal sensörler, güneş pilleri, fotodinamik terapi gibi yüksek teknolojik kullanım alanlarına uygulanmaları her geçen gün artmaktadır. Bu yüzden amaca uygun süstitüe grupların ftalosiyanın halkasına bağlanması ile ftalosiyanınların termal kararlılık, elektriksel iletkenlik ve redoks potansiyelleri gibi uygulama alanlarının geliştirilmesi sağlanabilir. Metallsiz ve metalli ftalosiyanınların kullanım alanlarını kısıtlayan en önemli etkenlerden biri organik çözücülerdeki sınırlı çözünlükleridir. Bu durum bu sınıf bileşiklerin geniş uygulama alanlarını da sınırlamaktadır. Sentezlemiş olduğumuz metallsiz ve metalli ftalosiyanınların içerdikleri süstitüe grupları sebebiyle organik çözücülerdeki çözünlüklerini oldukça artırmıştır.

Ftalosiyanınlar düzlemsel π -elektron sistemlerinden dolayı enzimlere, B_{12} vitaminine ve stokrom P450' ye benzemektedirler. Bu sebeple hem katalitik hem de fotokatalitik özelliklere sahiptir. İlave aksiyal ligandları bağlama yeteneğine sahip geçiş metal ve metal kompleksleri, oksijen yakalayıcılar olarak, epoksitlenmelerin oksidasyon katalizörleri olarak, alkenlerin ketonlara oksidasyonlarında, aldehitlerin asitlere ya da peroksi asitlere

oksidasyonunda, fenollerin ve tiollerin otooksidasyonunda, hidroperoksitlerin ayrışma katalizörleri olarak ve halojenlendirme için katalizör olarak kullanılmaktadırlar.

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

Katalizörler bugün endüstride çok geniş kullanım alanlarına sahiptirler (oto sanayiinde, polimer teknolojisinde, gıda sanayinde, ilaç ve kozmetik kimyasında, kafeinsiz çay ve kahve üretiminde v.b.). 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 küçük bir kısmı ftalosiyanın katalitik etkinlikleri ile ilgilidir. Özer Bekaroğlu ve çalışma arkadaşlarının yapmış olduğu Co(II) ve Pd(II) ftalosiyanın 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 olması, yeşil teknolojiye yönelmeye neden olarak katalizörlerin önemini arttırmıştır. Kimya endüstrisinin son yıllarda ulaştığı ekonomik başarıda katalizörler çok önemli rol oynamıştır. Bu amaçla etkin, yeni, seçimli, çevre dostu katalizörlere ve katalitik sistemlere ihtiyaç duyulmaktadır.

Ftalosiyanın belirtilen uygulama alanları ve özellikle katalitik etkinliklerinin önemi bu tez çalışmasını daha da önemli kılmaktadır. Bu tez çalışması kapsamında sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilen yeni bileşikler, katalitik etkinlikleri çalışılan yeni bileşikler ile elde edilen sonuçlar ilgili alanda literatüre önemli bir eksikliği giderecek ve bu alanda yapılacak çalışmalara katkı sağlayacaktır.

6. KAYNAKLAR

1. Ölmez, H. ve Yılmaz, V. T., Anorganik Kimya, O.M.Ü. Yayını, Samsun, 2004.
2. Tunalı, N. K. ve Özkar, S., Anorganik Kimya, Gazi Kitabevi Yayını, Ankara, 1999.
3. Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, Gazi Kitabevi Yayını, Ankara, 1998.
4. Moser, F.H. ve Thomas, A.L., The Phthalocyanines, Manufacture and Applications, CRC, Boca Raton, Florida, II., 1983.
5. 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.
6. Braun, A. ve Tcherniac, J., Uber die Produkte der Eirwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 40 (1907) 2709-2714.
7. Mc Keown, N.B., Phthalocyanine Materials Sythesis, Structure and Function, Cambridge, 1998.
8. Atilla, D., Kılınç, N., Yüksel, F., Gürek, A. G., Öztürk, Z.Z. ve Ahsen, V., Synthesis, Characterization, Mesomorphic and Electrical Properties of Tetrakis(alkylthio)-substituted Lutetium (III) bispthalocyanines, Synthetic Metals, 159 (2009) 13-21.
9. Lever, A.B.P., Advance Inorganic Radiochemistry, Newyork, 7, 1965.
10. Leznoff, C.C. ve Lever A.B.P., New York, 1989.
11. Leznoff, C.C. ve Lever A.B.P., New York, 1993.
12. Leznoff, C.C. ve Lever A.B.P., New York, 1993.
13. Leznoff, C.C. ve Lever A.B.P., New York, 1996.
14. Leznoff, C. C. ve Hall T. W., The Synthesis of A Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on A Polymer Support, Tetrahedron Lett., 23 (1982) 3023-3025.
15. 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) Intrinsic Conductivities in The Molecular Conductors H₂(PC)I AND NI(PC)I, Inorg. Chem., 32 (1993) 3546-3548.
16. Wohrle, D., Eskes, M., Shigehara, K. ve Yamada, A., A Simple Synthesis of 4,5-Disubstituted 1,2-Dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-Octasubstituted Phthalocyanines, Synthesis, 14 (1993) 194-196.
17. McKeown, N.B., Chambrier, I. ve Cook, M.J., Synthesis and Characterization of Some 1,4,8,11,15,18,22,25-octa alkyl and 1,4,8,11,15,18-hexa alkyl-22,25-

- bis(carboxypropyl) Phthalocyanine, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 (1990) 1169-1172.
18. Claessens, C. G., Gonzalez-Rodriguez, D. ve Torres , T., Subphthalocyanines: Singular Nonlinear Aromatic Compounds-Synthesis, Reactivity, and Physical Properties, Chem. Rev., 102 (2002) 835-853.
 19. Rauschnabel, J. ve Hanack, M., New Derivatives and Homologues of Subphthalocyanine, Tetrahedron Lett., 36 (1995) 1629.
 20. Kennedy, B. J., Murray, K. S., Zwack, P. R., Homborg, H. ve Kalz, W., Spin States in Iron (III) Phthalocyanines Studied by Mössbauer, Magnetic Susceptibility and ESR Measurements, Inorg. Chem., 25 (1986) 2539-2545.
 21. Yüksel, F., Atilla, D. ve Ahsen, V., Synthesis, Characterization of Liquid Crystalline Unsymmetrically Substituted Phthalocyanines, Polyhedron, 26 (2007) 4551-4556.
 22. Bıyıklıoğlu, Z. ve Kantekin, H., New Long Chain Substituted Polymeric Metal-free and Metallophthalocyanines by Microwave Irradiation: Synthesis and Characterization, Polyhedron, 27 (2008) 1650-1654.
 23. Sharp, J.H. ve Lardon, M., Spectroscopic characterization of a new polymorph of metal-free phthalocyanine, J. Phys. Chem., 72 (1968) 3230-3233.
 24. Langa, F. ve Barra, E., Microwave irradiation: more than just a method for accelerating reactions, Contemp. Org. Synth., 12 (1997) 373-386.
 25. Hamuryudan, E., Diaza-Dioksa Süstitüe Ftalosiyenin, Oksim ve Kompleksleri, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1994.
 26. Coquerel, Y. ve Rodriguez, J., Microwave-assisted olefin metathesis, J., Eur. J. Org. Chem., 18 (2008) 1125-1132.
 27. Batonow, G.M., Berezhetskaya, N.K., Kossy, I.A. ve Magunov, A.N., Solid-State Chemical Reactions Initiated by Optical and Microwave Reactions, Technical Physics Letters, 33 (2007) 530-533.
 28. Loupy, A., Hamelin. J. ve Mathe, D., New solvent free organic synthesis using focused microwaves, Synthesis, 10 (1998) 1213-1234.
 29. Atalay, E., Yapısında Süstitüe Salisilik Hirazon-L,3-Tiazol Halkaları İçeren Yeni Metal-Free ve Metallo Ftalosiyeninlerin Mikrodalga Işık Ortamında Sentezi ve Kompleks Oluşumlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2009.
 30. Constantinos, G. N, Tryfon, Z.T, Constantinos, A.T., Julia, S., Christos, A.K., Dimitra, J.H. ve Theodora, C., One-pot microwave assisted synthesis under green chemistry conditions, antioxidant screening, and cytotoxicity assessments of benzimidazole Schiff bases and pyrimido[1,2-a]benzimidazol-3(4H)-ones, European Journal of Chemistry, 46 (2011) 297-306.

31. Maeda, F., Uno, K., Sugibayashi, M., Nakamura, N., Matsuse, T. ve Kimura, M., Unique Molecular Structure and Properties of Novel Purple Intermediates of Phthalocyanine Derivative, J. Porp. Phthalocyan., 7 (2003) 58-69.
32. Bıyıklıoğlu, Z, Kantekin, H. ve Özil, M., Microwave-Assisted Synthesis and Characterization of Novel Metal-Free and Metallophthalocyanines Containing four 4-Membered Tetraaza Macrocycles, J. Organomet. Chem., 692 (2007) 2436-2440.
33. Bıyıklıoğlu, Z. ve Kantekin, H., Microwave-Assisted Synthesis and Characterization of Novel Metal-Free and Metallophthalocyanines Containing Four Pyridyl Groups, Transition. Met. Chem., 32 (2007) 851-856.
34. Kantekin, H. ve Bıyıklıoğlu, Z., Microwave-Assisted Synthesis and Characterization of Novel Metal-Free and Metallophthalocyanines Containing Four 13-Membered Dithiadiazia Macrocycles, Dyes and Pigments, 77 (2008) 98-102.
35. Kantekin, H., Bıyıklıoğlu, Z. ve Çelenk, E., Synthesis and Characterization of New Metal-Free and Metallophthalocyanines Peripherally Fused to Four 15-Membered Tetraoxamonoazamacrocycles by Microwave Irradiation, Inorg. Chem. Commun., 11 (2008) 633-635.
36. Bıyıklıoğlu, Z., Acar, İ. ve Kantekin, H., Microwave-Assisted Synthesis and Characterization of New Soluble Metal-Free and Metallophthalocyanines Substituted With Four Tetrathiamacrocycles Through Oxy Bridges, Inorg. Chem. Commun., 11 (2008) 630-632.
37. Bıyıklıoğlu, Z. ve Kantekin, H., A Novel Metal-Free and Metallophthalocyanines Containing Four 19-Membered Dithiadiazadioxa Macrocycles by Microwave Irradiation: Synthesis and Characterization, J. Organomet. Chem., 693 (2008) 505-509.
38. Saka, E.T., Yıldırım, N. ve Kantekin, H., New Type of Tetrazine-Substituted Metallophthalocyanines by Microwave Irradiation: Synthesis and Characterization, Heteroatom Chemistry, 21 (2010) 456-461.
39. Saka, E.T., Durmuş, M. ve Kantekin, H., Solvent and Central Metal Effects on the Photophysical and Photochemical Properties of 4-benzyloxybenzoxy Substituted Phthalocyanines, Journal of Organometallic Chemistry, 4 (2011) 913-924.
40. Maskasky, J.E., Mooney, J.R. ve Kenney, M.E., Iron(II) Phthalocyanines as NuclearMagnetic Resonance Shift Reagents for Amines, J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 2132-2133.
41. Terekhov, D.S., Nolan, K.J.M., McArthur, C.R. ve Leznoff, C.C., Synthesis of 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octaalkynylphthalocyanines and The Effects of Concentration and Temperature on Their 1H-NMR Spectra, J. Org. Chem., 61 (1996) 3034-3040.
42. Gouterman, M., Optical Spectra and Electronic Structure of Porphyrins and Related

Macrocycles, Academic Press, New York, 1977.

43. Barrett, P.A., Dent, C.E. ve Linstead, R.P., Phthalocyanine as a Co-ordinating Group. A General Investigation of the Metallic Derivatives, J. Chem. Soc., 1 (1936) 1719-1723.
44. Pawlowski, G. ve Hanack, M., A Convenient Synthesis of Octasubstituted Phthalocyanines, Synthesis, 9 (1980) 282-290.
45. Elvidge, J.A. ve Golden, J.H., Conjugated Macrocycles. Part XXVIII. Adducts from Diiminozoinoline and Arylene-m-diamines, and a New Type Cross-conjugated Macrocycle with Three-quarters of the Chromophore of Phthalocyanine, J. Chem. Soc., (1957) 700-709.
46. Nevin, W.A., Liu, W., Hempstead, M.R., Marcuccio, S.M., Melnik, M. Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., Synthesis, Aggregation, Electrocatalytic Activity, and Redox Properties of A Tetranuclear Cobalt Phthalocyanine, Inorg. Chem. 26 (1987) 891-895.
47. Thomas, A. L., Phthalocyanine Research and Applications, Boca Raton, Florida, 1990.
48. Durmuş, M., Yeni Tip Periferel ve Non-Periferel Alkoksü Süstitüe Ftalosiyanın Türevlerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2004.
49. Emmelius, M., Pawlowski, G. ve Vollmann, H. W., Materials for Optical Data Storage, Angew. Chem. Int. Ed., 28 (1989) 1445-1470.
50. Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z. ve Bekaroğlu, Ö., Review: Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemicals Sensors, Appl. Organomet. Chem., 10 (1990) 557-577.
51. Serrano. J. L., Metallomesogen, VCH, Weinheim, 1996.
52. Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, A., Guillon, D. ve Weber, P., Annelides 7. Discotic Mesophases Obtained from Substituted Metallophthalocyanines. Toward Liquid Crystalline One-Dimensional Conductors, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 5245-5247.
53. Mortimer, R. J., Dyer, A. L. ve Reynolds, J. R. Electrochromoc Organic and Polymeric Materials for Display Applications, Displays, 27 (2006) 2-18.
54. Bağdır, B., Yeni Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006.
55. 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.

56. Acar İ., Bıyıklıoğlu Z., Koca A. ve Kantekin H., Synthesis, Electrochemical, In situ Spectrochemical and In situ Electrocolorimetric Characterization of New Metal Free and Metallophthalocyanines Substituted with 4-{2-[2-(1-naphthylloxy)ethoxy]ethoxy} Groups, Polyhedron, 29 (2010) 1475-1484.
57. Bıyıklıoğlu Z., akır V., Koca A. ve Kantekin H., Synthesis, Electrochemical, In situ Spectrochemical and In situ Electrocolorimetric Characterization of non-peripheral tetrasubstituted Metal free and Metallophthalocyanines, Dyes and Pigments, 89 (2011) 49-55.
58. Kaya, 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.
59. Nas, A., Kaya, E.., Kantekin, H., Sökmen, A. ve akır, V., Microwave assisted Synthesis and Characterization of Novel Symmetrical Substituted 19-Membered Tetrathiadiaza Metal-free and Metallophthalocyanines and Investigation of their Biological Activities, Journal of Organometallic Chemistry, 696 (2010) 1659-1663.
60. Bıyıklıoğlu, Z. ve Kantekin, H., Synthesis and spectroscopic properties of a series of octacationic water-soluble phthalocyanines, Synthetic Metals, 161, (2011) 943-948.
61. Basova, T., Latteyer, F., Atilla, D., Gürek, A.G., Hassan, A., Ahsen, V., Peisert, H. ve Chasse, T., Effects on Interactions with the Surface on the Orientation of the Mesogenic Monoazacrown Substituted Phthalocyanines films, Thin Solid Films, 518 (2010) 5445-5452.
62. Değirmencioğlu, İ., Bayrak, R., Er, M. ve Serbest, K., New Olefinic Centred Binuclear Clamshell Type Phthalocyanines: Design, Synthesis, Structural Characterisation, The Stability and The Change in the Electron Cloud at Olefine-Based Symmetrical Diphtalonitrile Fragment by the Combined Application of UV-Vis Electronic Structure and Theoretical Methods, Polyhedron, 30 (2011) 1628-1636.
63. Leuween, P.V., Homogeneous Catalysis, Kluwer Academic Publishers, Netherlands 2004.
64. Koshland, D.E., Application of a Theory of Enzyme Specificity to Protein Synthesis, Proc. Natl. Acad. Sci. 44, 2 (1958) 98-104.
65. Wilson, K. ve Walker, J., Principles and Techniques of Biochemistry and Molecular Biology, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
66. Şişman, F.Y, Süperkritik CO₂ Ortamında özünebilen Katalizör Sentezi ve Kimyasal Tepkimelere Uygulanması, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2007.

67. Shriver, D.F. ve Atkins, P.W., Anorganik Kimya (Çeviri Editörü: Özkar, S.), Bilim Yayıncılık, Ankara, 1999.
68. 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.
69. Spessard, G.O. ve Miessler, G.L., Organometallic Chemistry, Prentice-Hall, New Jersey, 1997.
70. Petrucci, R.H. ve Harwood, W.S., Genel Kimya 2 (T. UYAR editör) 6.Baskı, Palme Yayıncılık, Ankara, 1995.
71. Crabtree, R.H., The Organometallic Chemistry of The Transition Metals, New York, 1990.
72. Miessler, G.L. ve Tarr, D.A., Inorganic Chemistry, (N. Karacan Ve P.Gürkan, editör). Inorganik Kimya, 2.baskı, Palme Yayıncılık, Ankara, 2002.
73. Ahrlund, 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.
74. Kuntz, E.G., Homogeneous Catalysis in Water, Chemtech., 17 (1987) 570-575.
75. Wan, K.T. ve Davis, M.E., Asymmetric Synthesis of Naproxen by Supported Aqueous Phase Catalysis, J. Cataly., 148 (1994) 1-8.
76. 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.
77. 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.
78. Horvath, I.T. ve Rabai, J., Facile Catalyst Separation Without Water: Fluorous Biphasic Hydroformylation of Olefins, Science 266 (1994) 72-75.
79. 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.
80. 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.

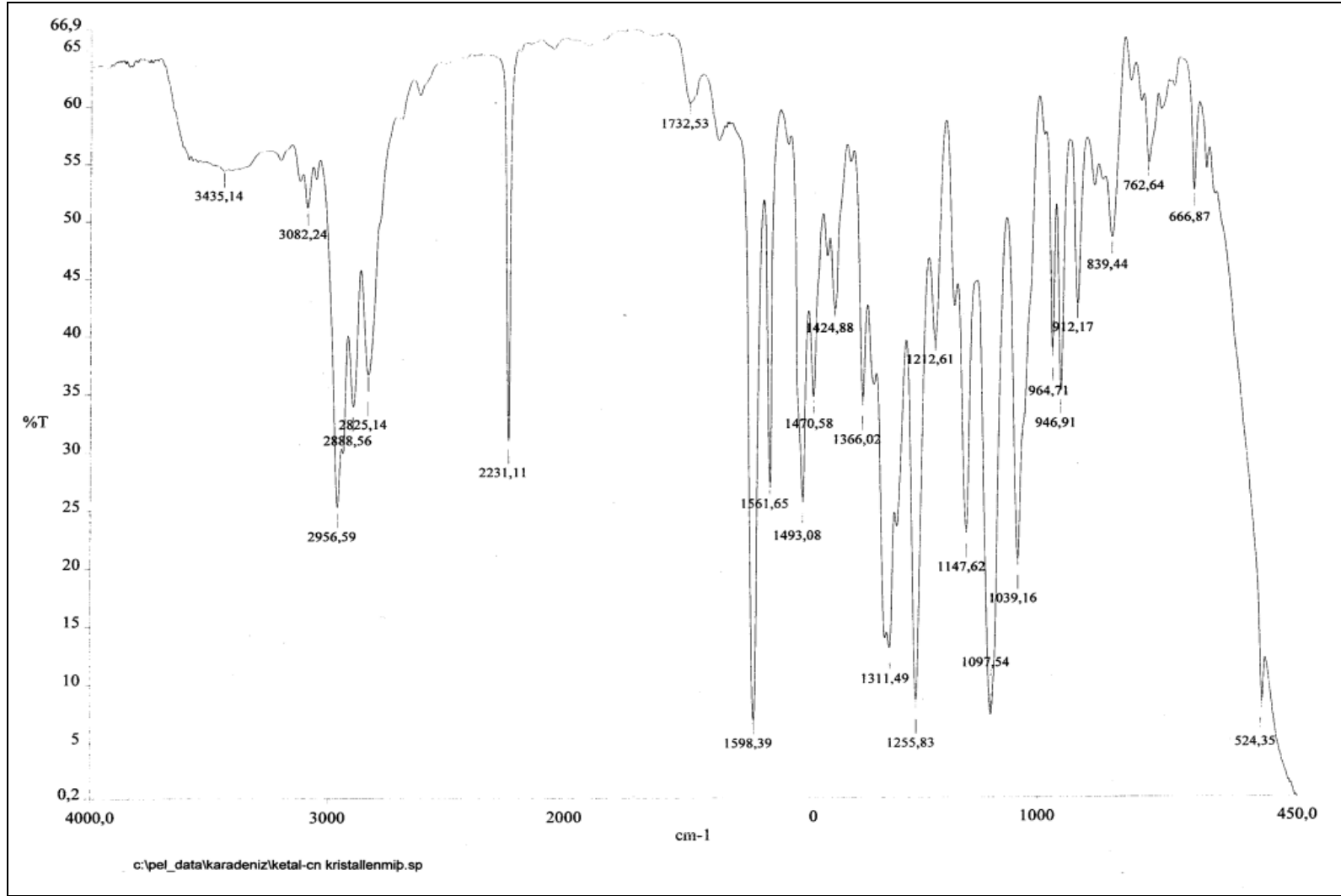
81. Walden, P., Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts, *Bull. Russian Acad. Sci.*, 405–422. 1914.
82. Wilkens, J.S., Levisky, J.A., Wilson, R.A. ve Hussey, C.L., Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts: A New Class of Roomtemperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy and Synthesis, *Inog. Chem.*, 21 (1982) 1263-1264.
83. Leitner, W., Homogeneous Catalysts for Application in Supercritical Carbon Dioxide as a ‘Green’ Solvent, *Chemistry*, 3 (2000) 595-600.
84. Reaves, J.T., Chemical Reactivity in Subcritical and Supercritical Fluid Solvents, Degree of Doctor of Philosophy, Auburn, Alabama, 1999.
85. Compestrini, S. ve Tonellato, U., Selective Catalytic Oxidations in Supercritical Carbondioxide, *Current Organic Chemistry*, 9 (2005) 31-47.
86. Sears, F.W., Zemansky, M.W. ve Young, H.D., College Physics. Addison-Wesley Publishing Company, 7 th Edition, U.S.A. 1991.
87. Saus, W., Knittel, D. ve Schollmeyer, E., Dyeing of Textiles in Supercritical Carbon Dioxide, *Textile Research Journal*, 63, 3 (1993) 135-142.
88. Sağlam, S., Florlu Piridin Türevli Paladyum Kompleksinin Sentezi ve Oksidasyon Tepkimelerine Katalitik Etkisinin Araştırılması, Doktora Tezi, 2007, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
89. Mang, S.A., Dokolas, P. ve Holmes, A.B., Controlled Polymerization of Methyl Methacrylate with Porphinatocobalt(II) Catalysts in Supercritical Carbon Dioxide, *Org. Lett.*, 1 (1999) 125-127.
90. Xiao, J., Nefkens, S.C.A., Jessop, P.G., Ikariya, T. ve Noyori, R., Asymmetric hydrogenation of alpha, beta-unsaturated carboxylic acids in supercritical carbon dioxide, *Tetrahedron Letters*, 37 (1996) 2813-2816.
91. Birnbaum, E.R., Le Lacheur, R.M., Horton, A.C. ve Tumas, W., Metalloporphyrin-Catalyzed Homogeneous Oxidation in Supercritical Carbondioxide, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemicals*, 139 (1999) 11-24.
92. Kreher, U., Schebesta, S. ve Walther, D., Organometallics of Transition Metals in Supercritical Carbon Dioxide: Solubilities, Reactions, Catalysis, *Z.Anorg.Allg.Chem.*, 624 (1998) 602-612.
93. Vieville, C., Mouloungui, Z. ve Gaset, A., Esterification of Oleic Acid by Methanol Catalyzed by p-toluenesulfonic Acid and Reins in scCO₂, *Ind.Eng.Chem.Res.*, 32 (1993) 2065-2068.
94. Carroll, M.A. ve Holmes, A.B., Palladium-catalyzed Carbon-Carbon Bond Formation in Supercritical Carbon Dioxide, *Chem.Commun.* 15 (1998) 1395-1396.

95. Saffarzadeh-Matin, S., Chuck, C.J., Kerton, F.M. ve Rayner, C.M., Poly(dimethylsiloxane)Derived Phosphine and Phosphinite Ligands: Synthesis, Characterization, Solubility in Supercritical Carbon Dioxide and Sequestration on Silica, Organometallics, 23 (2004) 5176-5181.
96. İşci, Ü., Novel N-Bridged Diiron Phthalocyanine Complexes: Synthesis, Characterization and Application in Oxidation, Doktora Tezi, Mühendislik ve Temel Bilimler Enstitüsü, Kimya Bölümü, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 2010.
97. Sorokin, A. B. ve Kudrik, E. V., Phthalocyanine Metal Complexes: Versatile Catalyst for Selective Oxidation and Bleaching, Catalysis Today, 159 (2011) 37-46.
98. Sehlotho, N. ve Nyokong, T., Catalytic Activity of Iron and Cobalt Phthalocyanine Complexes Towards the Oxidation of Cyclohexene Using Tert-buthylhydroperoxide and Chloroperoxybenzoic Acid, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 209 (2004) 51-57.
99. Grootboom, N. ve Nyokong, T., Iron Perchlorophthalocyanine and Tetrasulfophthalocyanine Catalyzed Oxidation of Cyclohexene Using Hydrogen Peroxide, Chloroperoxybenzoic Acid and Tert-buthylhydroperoxide as Oxidants, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 179 (2002) 113-123.
100. Weber, M., Grosche, H., Hennig, G. ve Haufe, G., Influence of The Reaction Parameters on The Pd—HCl Catalysed Synthesis of Phenylacetic Acid Derivatives Via Reduction of Mandelic Acid Derivatives with Carbon Monoxide, Journal of Molecular Catalysis A: Chemicals, 78 (1998) 9-12.
101. Serwickaa, E. M., Połtowicza, J., Bahranowskib, K., Olejniczak, Z. ve Jones W., Cyclohexene Oxidation by Fe-, Co-, and Mn-Metalloporphyrins Supported on Aluminated Mesoporous Silica, Applied Catalysis A: General, 275 (2004) 9–14.
102. Blizzard, T.A., DiNinno, F., Morgan, J.D., Wu, J.Y., Chen, H.Y., Kim, S., Chan, W., Birzin, E.T., Yang, Y.T., Pai, L.Y., Zhang, Z., Hayes, E.C., DaSilva, C.A., Tang, W., Rohrer, S.P., Schaeffer, J.M. ve Hammond, M.L., Estrogen Receptor Ligands. Part 8: Dihydrobenzoxathiin SERAMs with heteroatom-Substituted Side Chains, Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 14 (2004) 3865–3868.
103. Pinna, G.A., Cignarella, G., Loriga, G., Murineddu, G., Mussinu, J.M., Ruiu, S., Faddad, P. ve Frattad, W., N-3(9)-Arylpropenyl-N-9(3)-propionyl-3,9-diazabicyclo[3.3.1]nonanes as Opioid Receptor Agonists. Effects on Affinity of Arylalkenyl Chain Modifications, Bioorganic & Medicinal Chemistry, 10 (2002) 1929–1937.
104. Young, G.J. ve Onyebuagu, W., Synthesis and Characterization of Di-Disubstituted Phthalocyanines, J. Org. Chem, 55 (1990) 2155-2159.

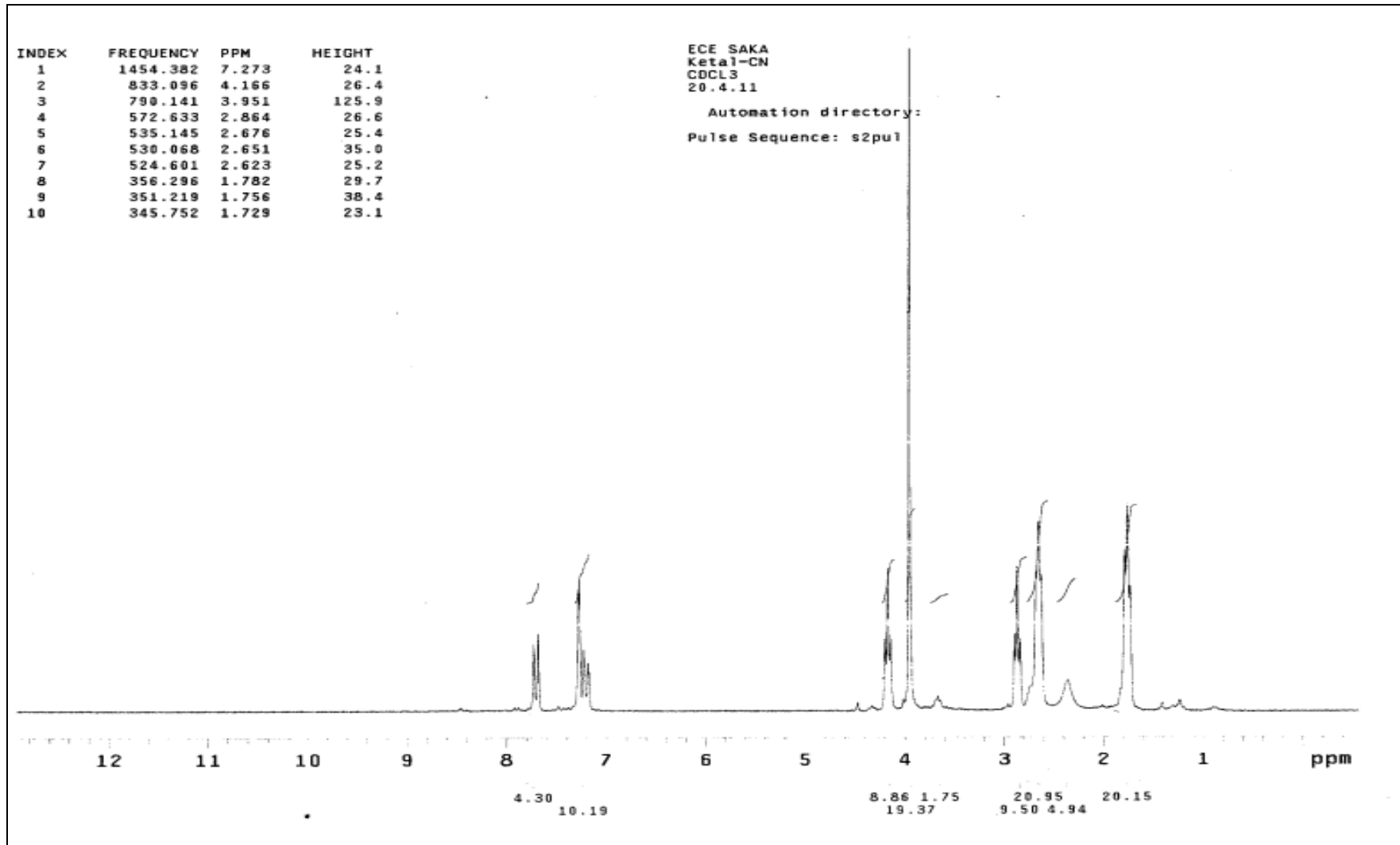
105. Bıyıklıoğlu, Z., Novel Water-soluble Metal-free and Metallophthalocyanines: Synthesis, Spectroscopic Characterization and Aggregation Properties, Synthetic Metals, 161 (2011) 508-515.
106. Whalley, J.M., Conjugated Macrocycles. Part XXXII. Absorption Spectra of Tetrazaporphins and Phthalocyanines. Formation of Pyridine Salts, J. Chem. Soc., 5 (1961) 866-870.
107. Choi, M.T.M., Li, P.P.S. ve Ng, D.K.P., A Direct Comparison of the Aggregation Behavior of Phthalocyanines and 2,3-Naphthalocyanines, Tetrahedron, 56 (2000) 3881-3889.
108. Takahashi, K., Kawashima, M., Tomita, Y. ve Itoh, M., Synthesis and Spectral and Electrochemical Properties of 2,3,9,10,16,17,23,24-octabutylthiophthalocyaninato Zinc(II), Inorg. Chim. Acta., 232 (1995) 69-72.
109. Ozoemena, K.I. ve Nyokong, T., Synthesis, Spectroscopy and Photochemistry of Octasubstituted Thiol-Derivatized Phthalocyaninatozinc(II) Complexes, Inorg. Chem. Comm., 6 (2003) 1192–1195.
110. Karadeniz, H., Acar, İ., Bıyıklıoğlu, Z., Ağın, F. ve Kantekin, H., Synthesis and Characterization of Novel Octakis(4,5-bis{2-[2-(1-naphthyloxy)ethoxy]ethoxy})-Substituted Metal-free and Metallophthalocyanines, Journal of Coordination Chemistry, 63 (2010) 1411-1417.
111. Stillman, M.J. ve Nyokong, N., in: Leznoff, C.C, Lever, A.B.P., (Eds.), Phthalocyanines: Properties and Applications, 1, VCH, New York, 1989.
112. Costa, A.A., Ghesti, G.F., Macedo, J.L., Braga, V. S., Santos, M.M, Dias, J.A. ve Dias, S.C.L., Immobilization of Fe, Mn and Co Tetraphenylporphyrin Complexes in MCM-41 and Their Catalytic Activity in Cyclohexene Oxidation Reaction by Hydrogen Peroxide, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 282 (2008) 149-157.
113. Li, X.D., Zhou, Y.C. ve Yang, L.J., Crown Ether-Appended Fe (III) Porphyrin: Synthesis, Characterization and Catalytic Oxidation of Cyclohexene with Molecular Oxygen, Chinese Chemical Letters, 23 (2012) 375-378.
114. Zhou, X. ve Ji, H., Biomimetic Kinetics and Mechanism of Cyclohexene Oxidation Catalyzed by Metalloporphyrins, Chemical Engineering Journal, 156 (2010) 411-417.

7. EKLER

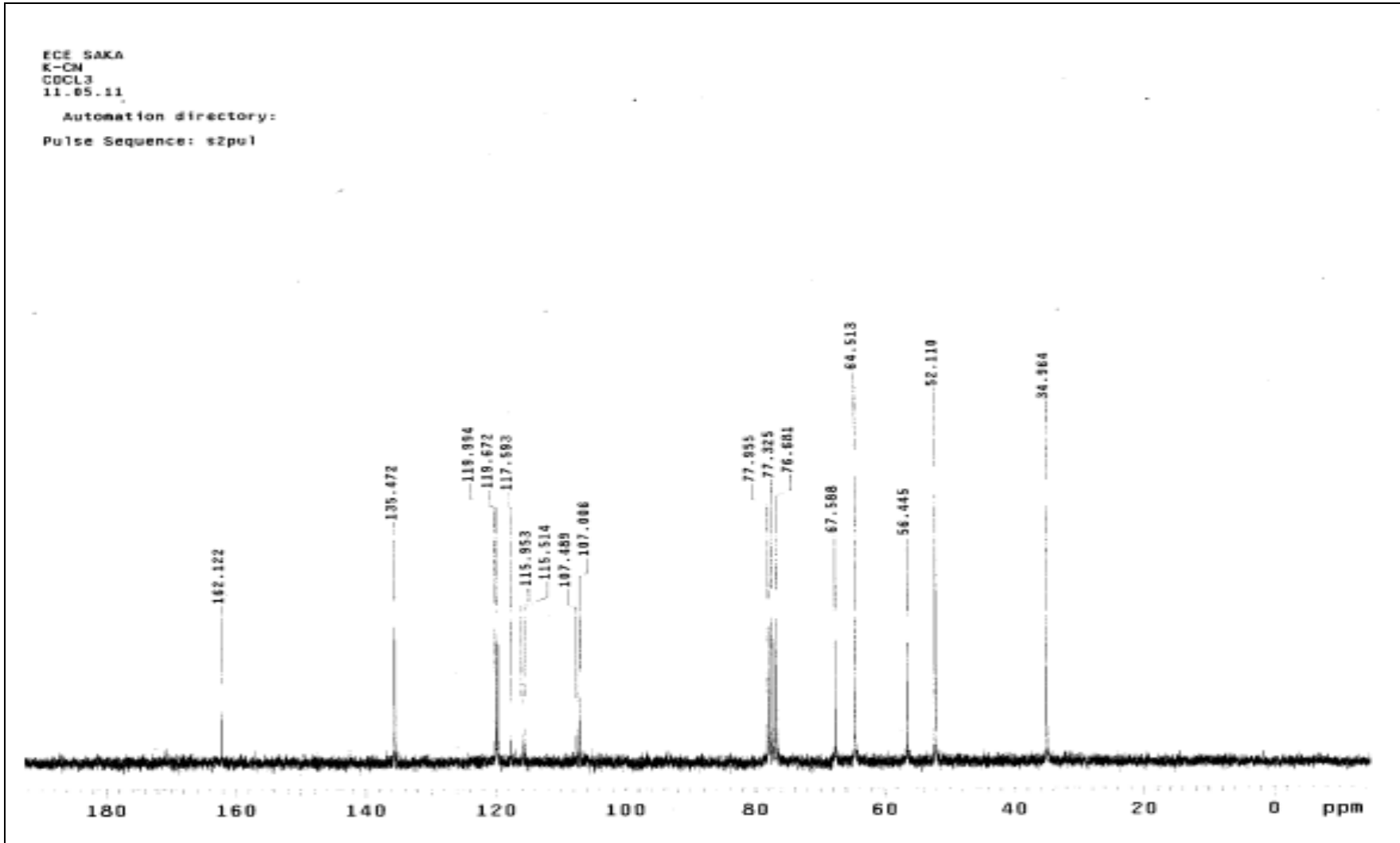
EK 1.



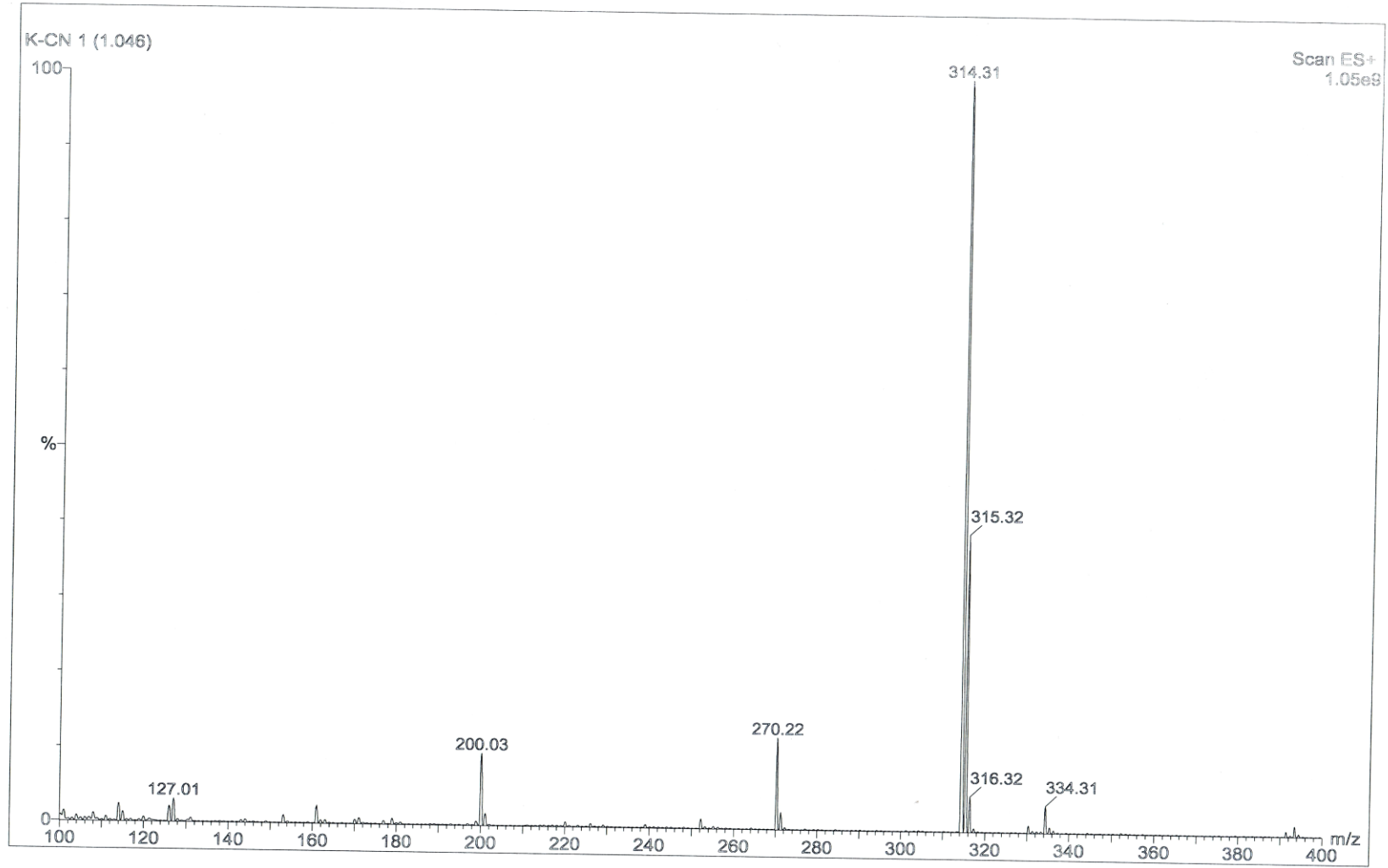
Ek Şekil 1. (3) Bileşğinin IR spektrumu



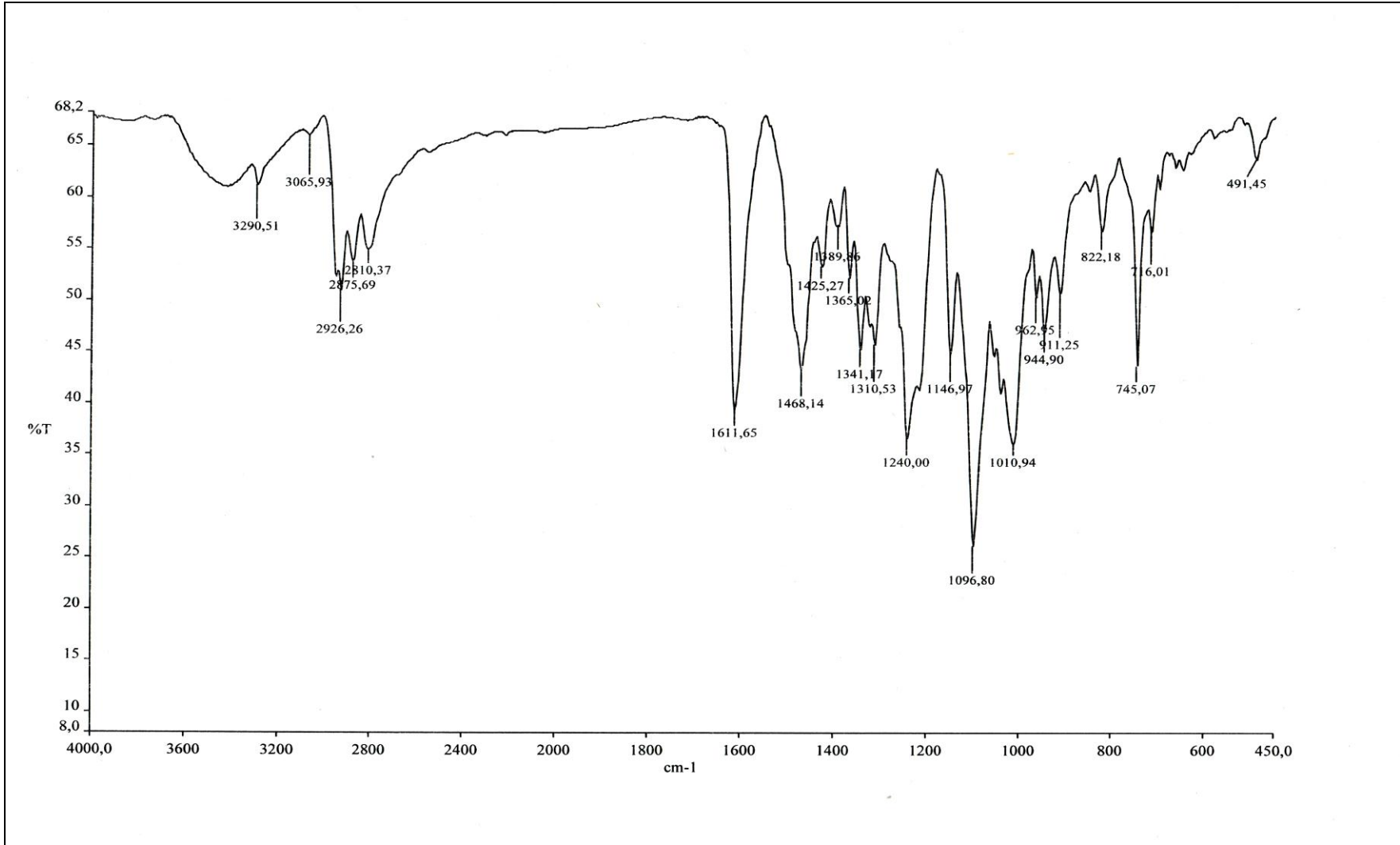
Ek Şekil 2. (3) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



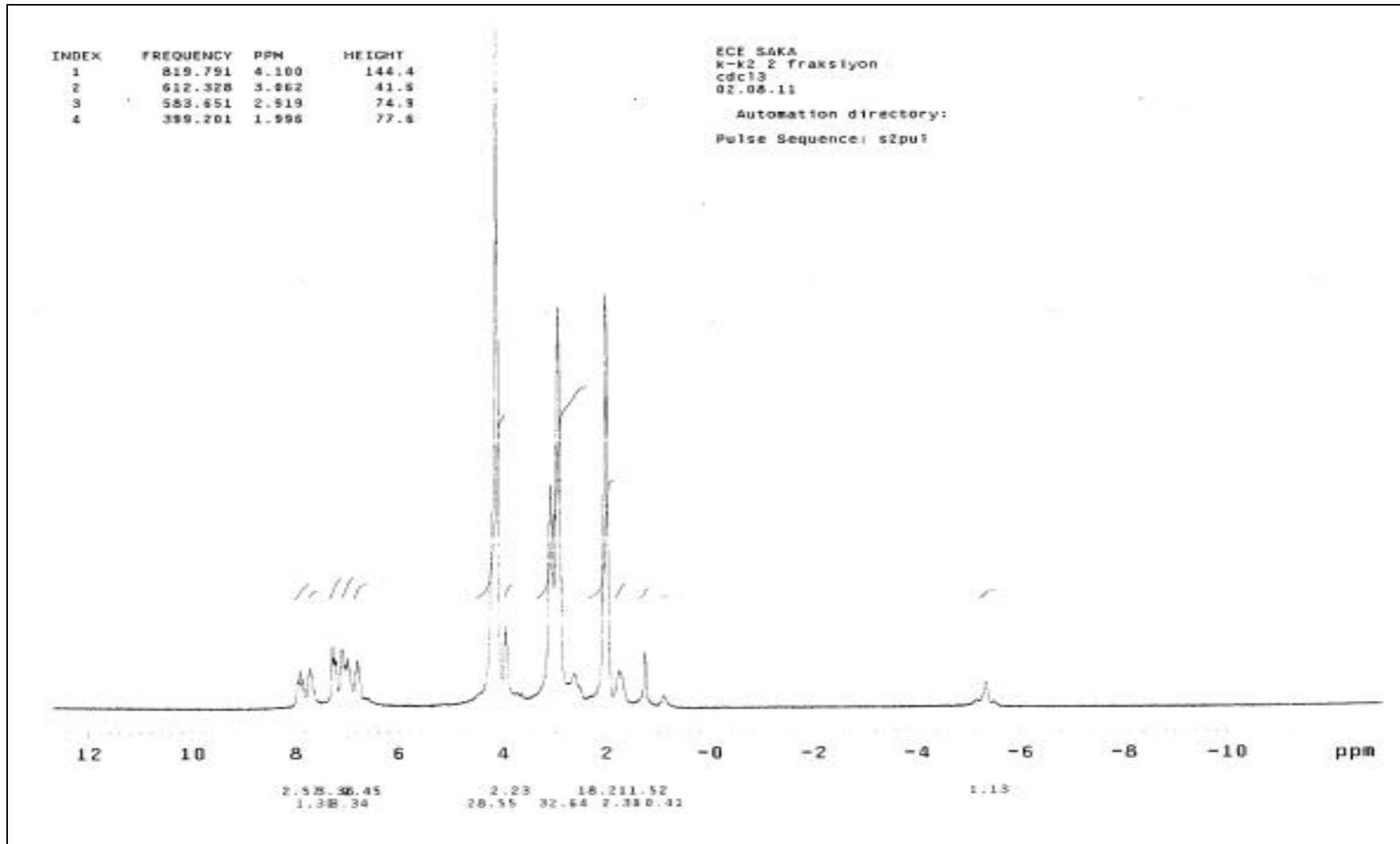
Ek Şekil 3. (3) Bileşğinin ¹³C-NMR spektrumu



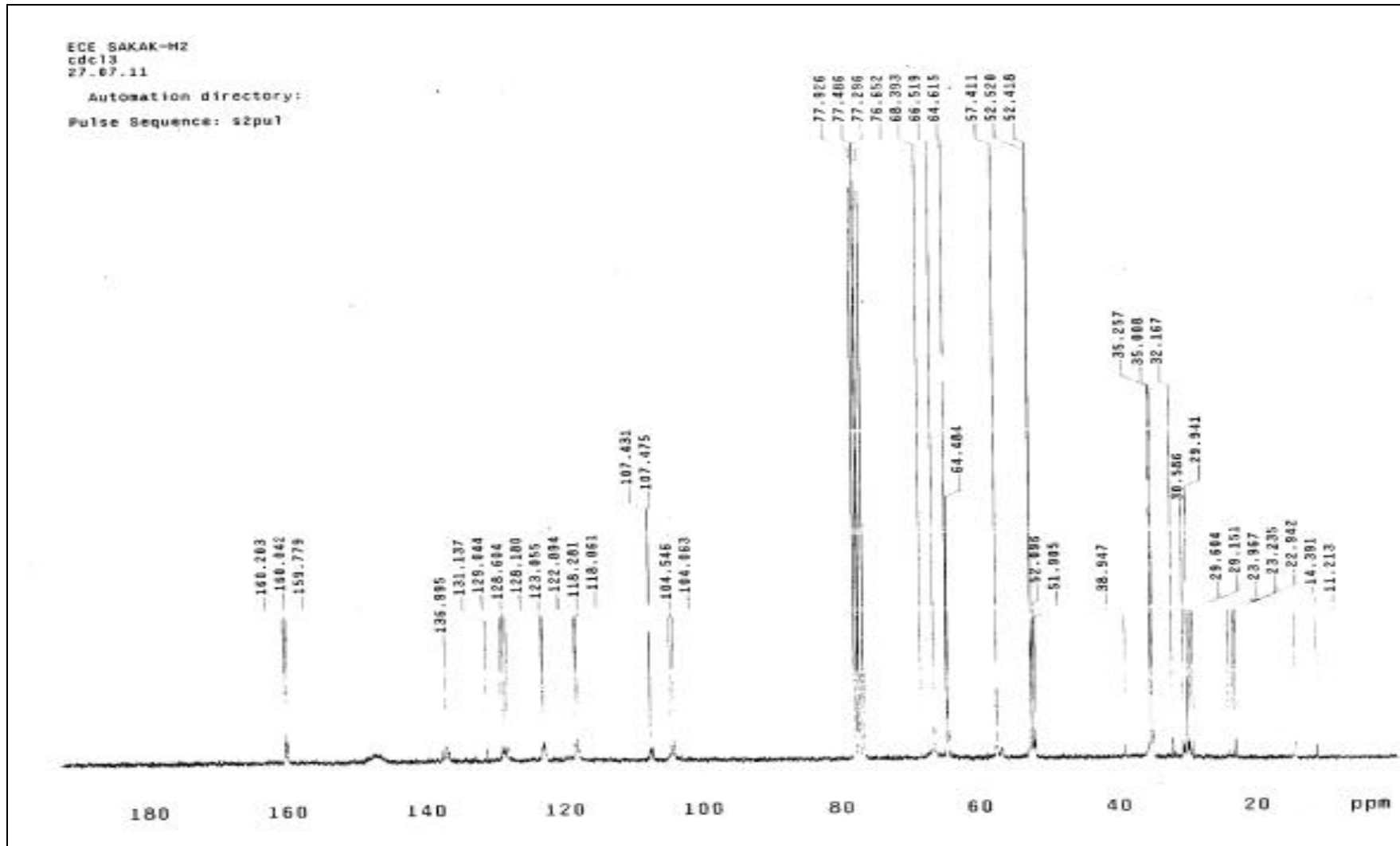
Ek Şekil 4. (3) Bileşğinin kütle spektrumu



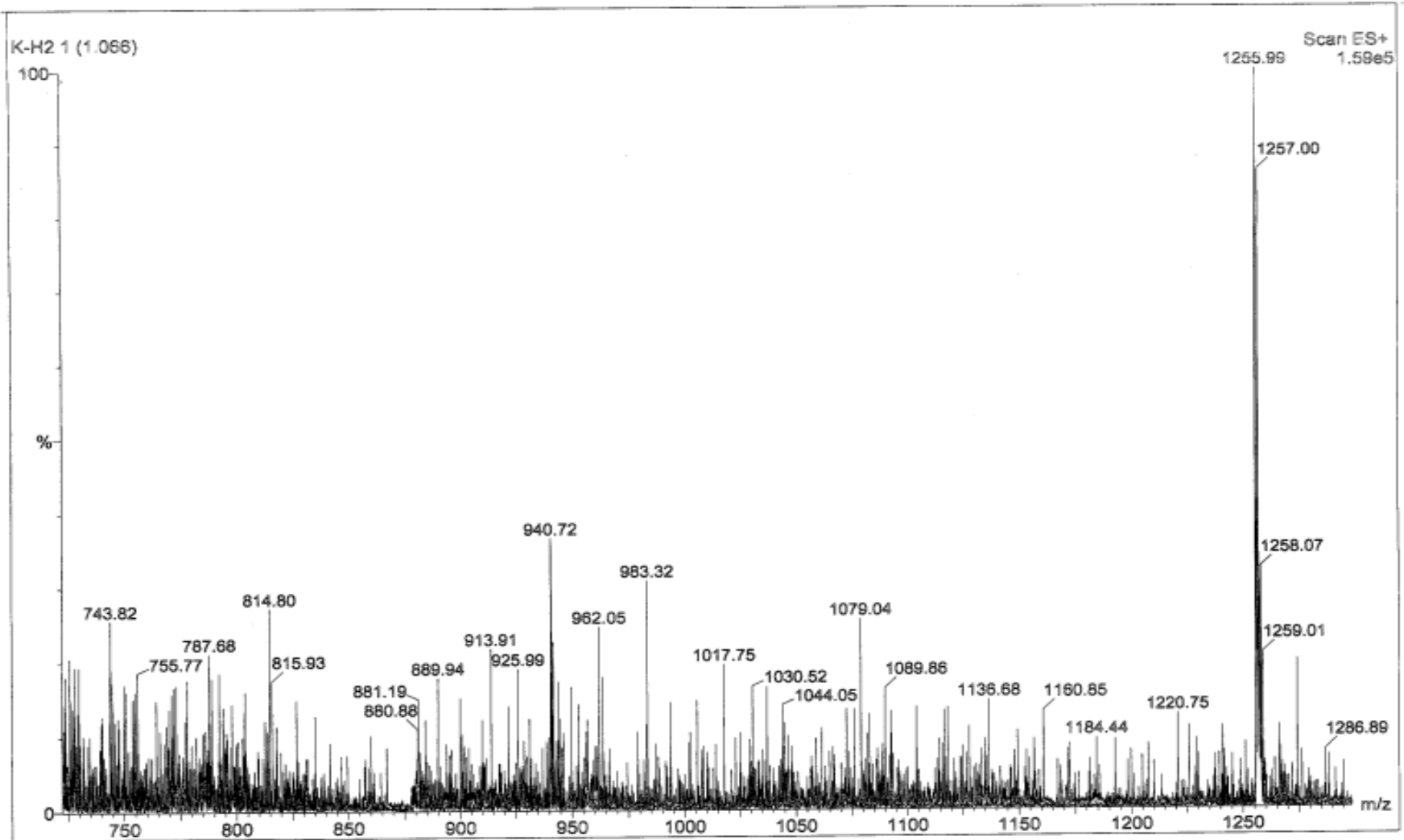
Ek Şekil 5. (4) Bileşiminin IR spektrumu



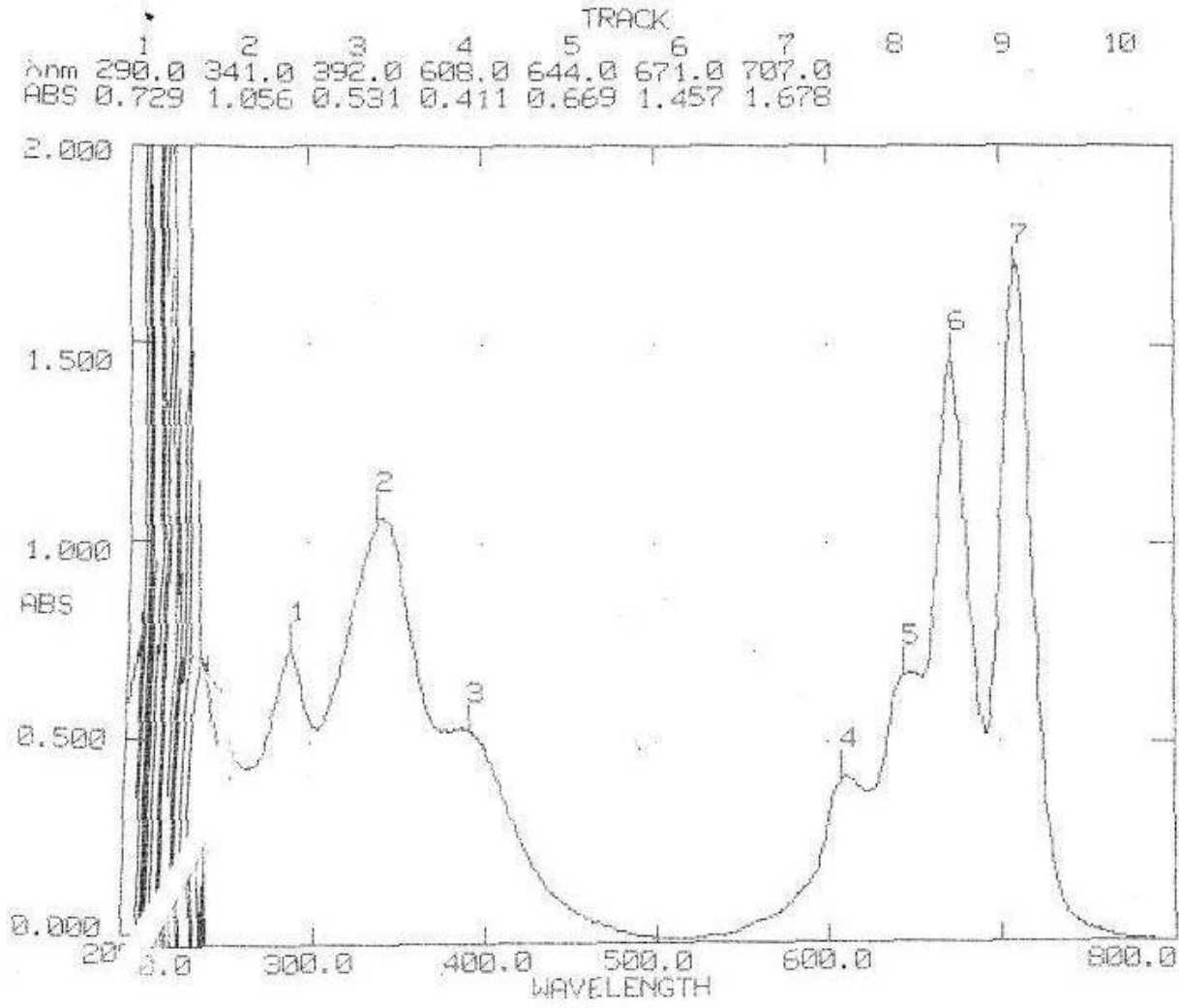
Ek Şekil 6. (4) Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



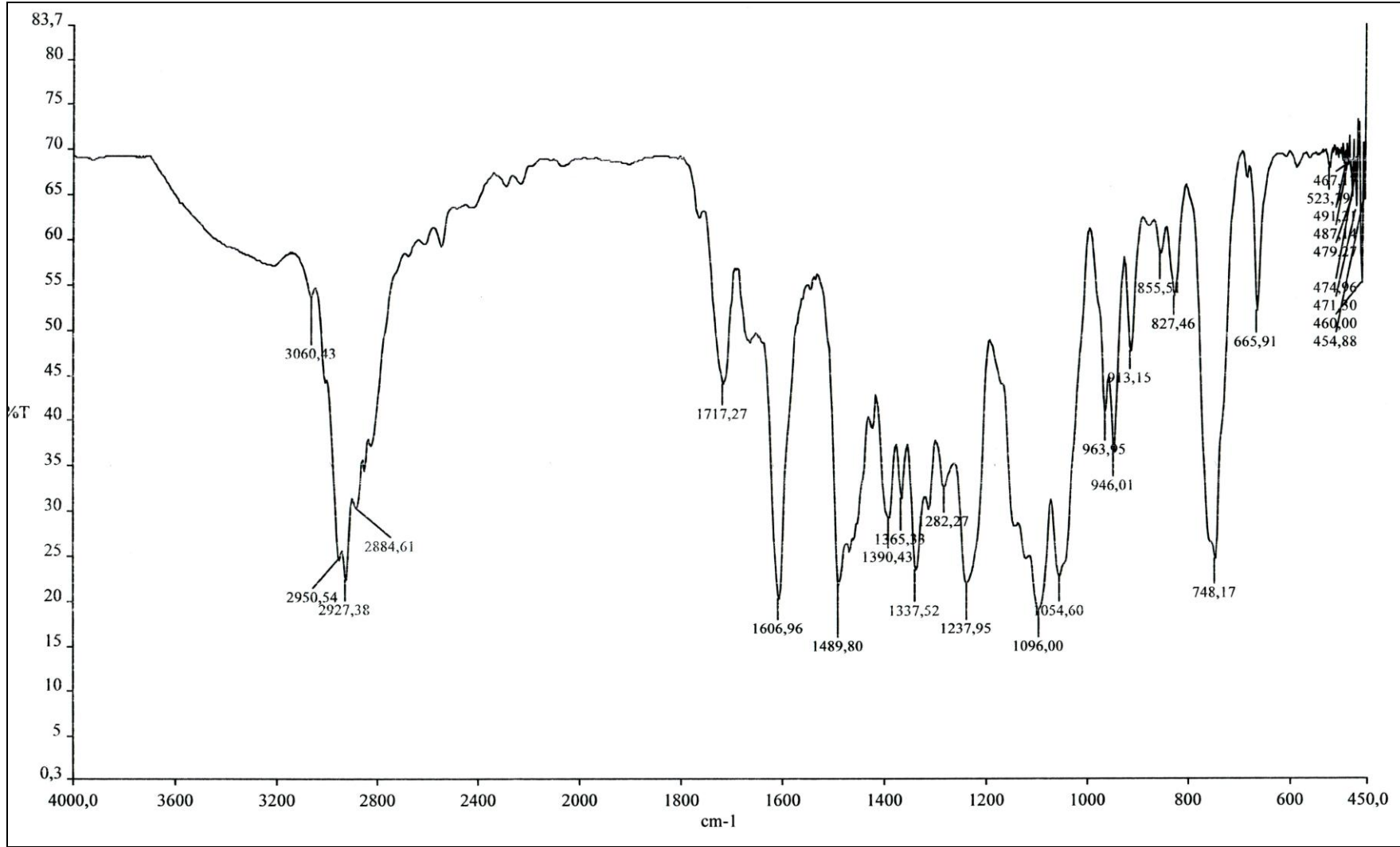
Ek Şekil 7. (4) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



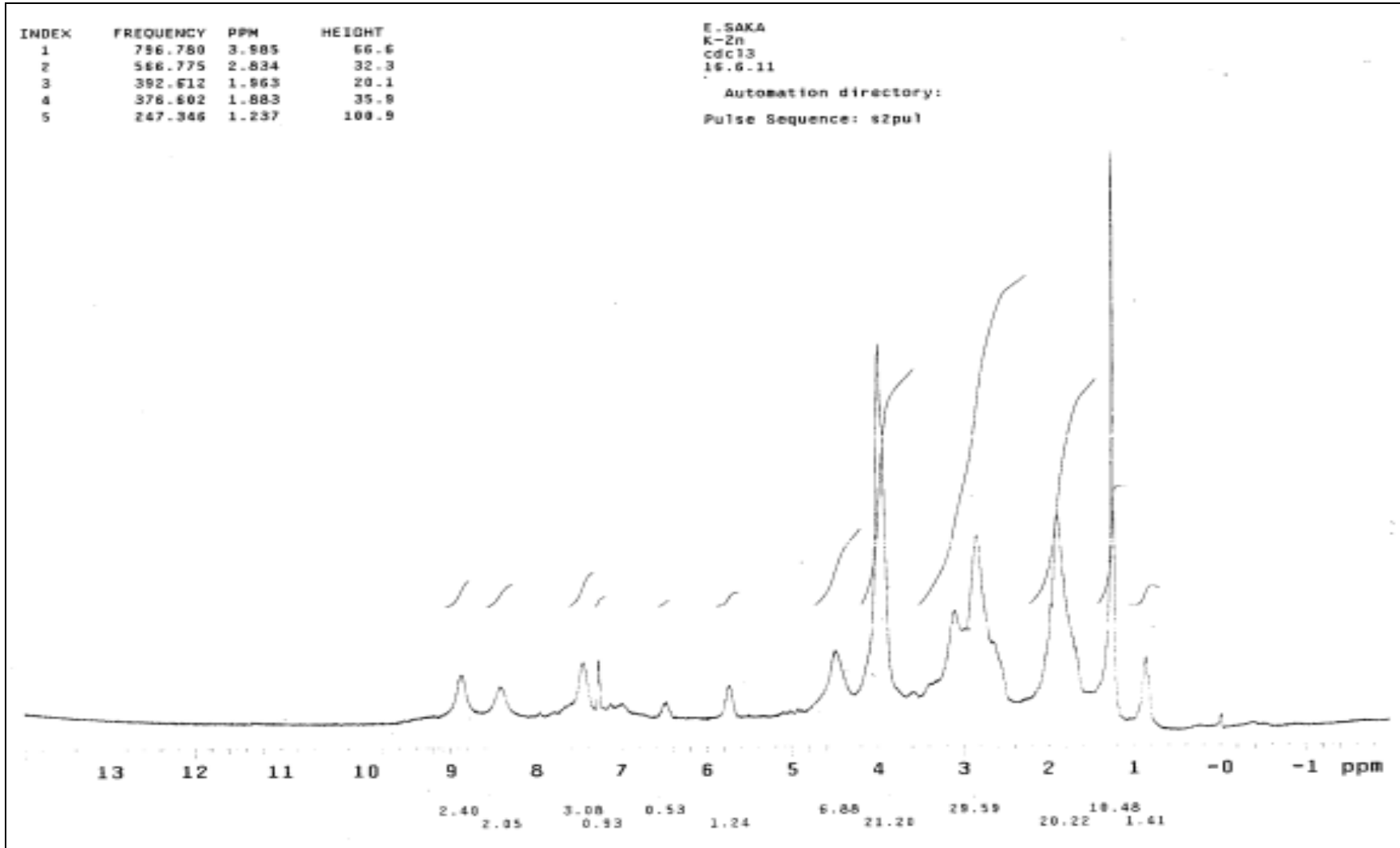
Ek Şekil 8. (4) Bileşinin kütle spektrumu



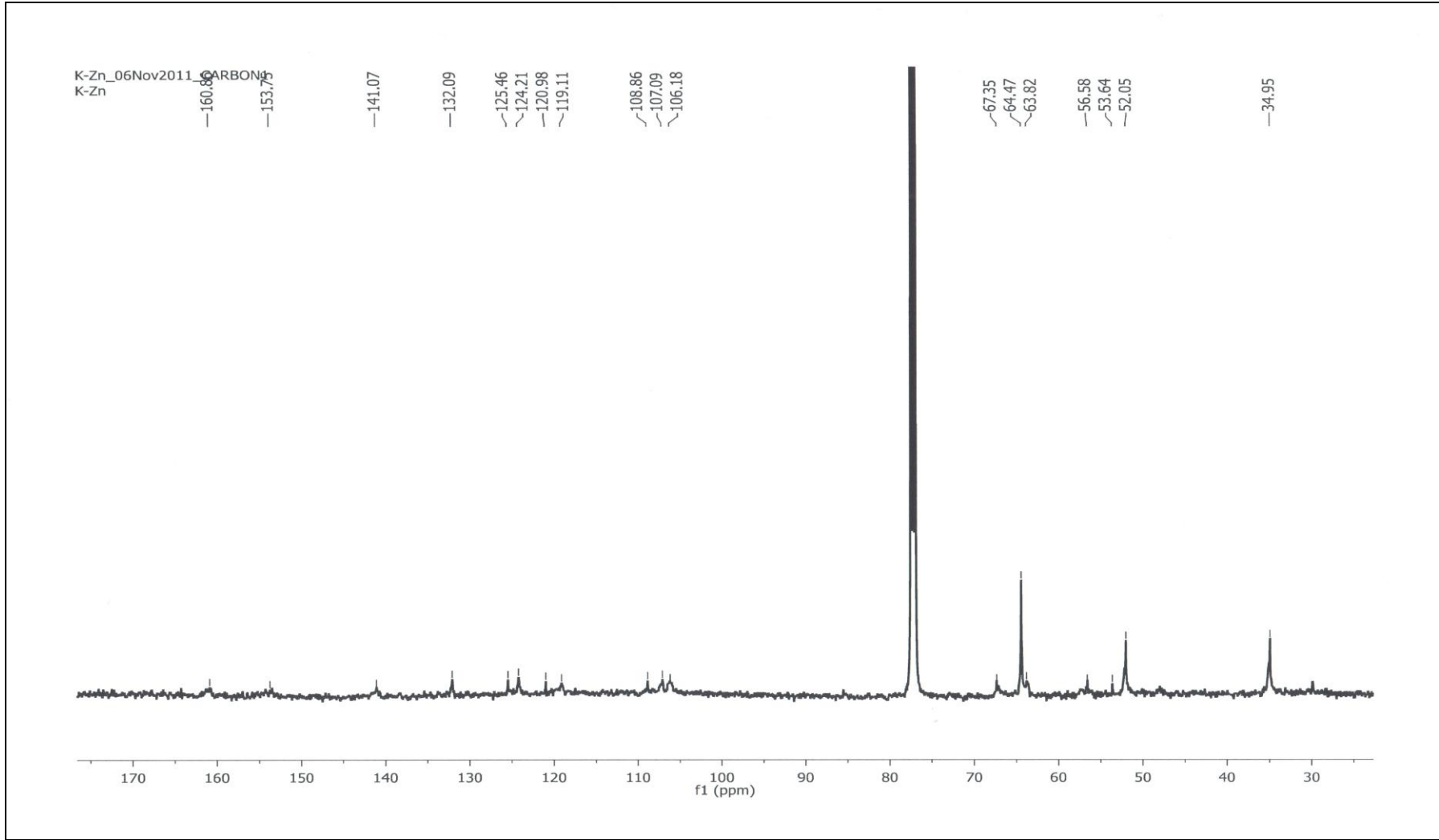
Ek Şekil 9. (4) Bileşğinin UV-Vis spektrumu



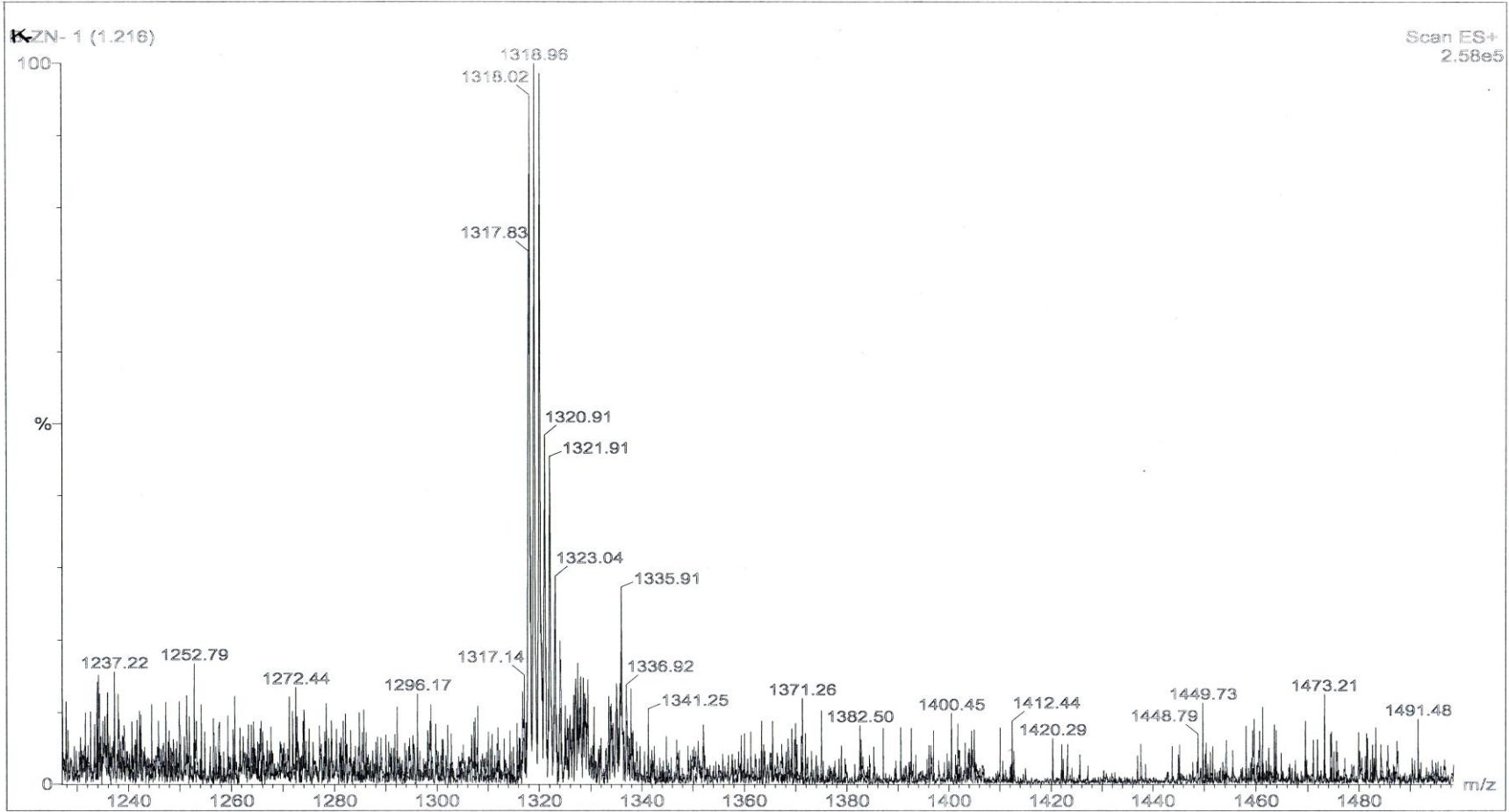
Ek Şekil 10. (5) Bileşiminin IR spektrumu



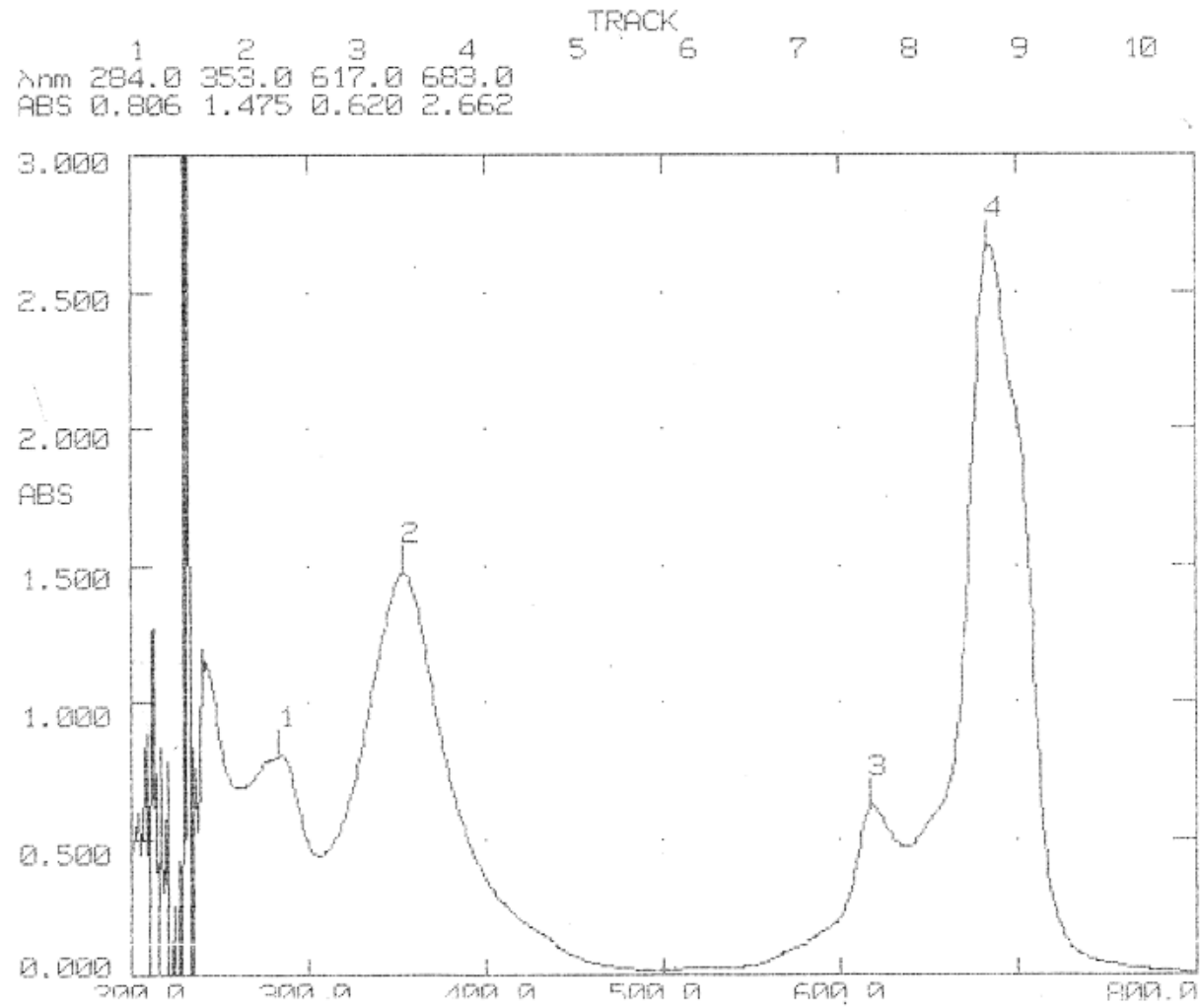
Ek Şekil 11. (5) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



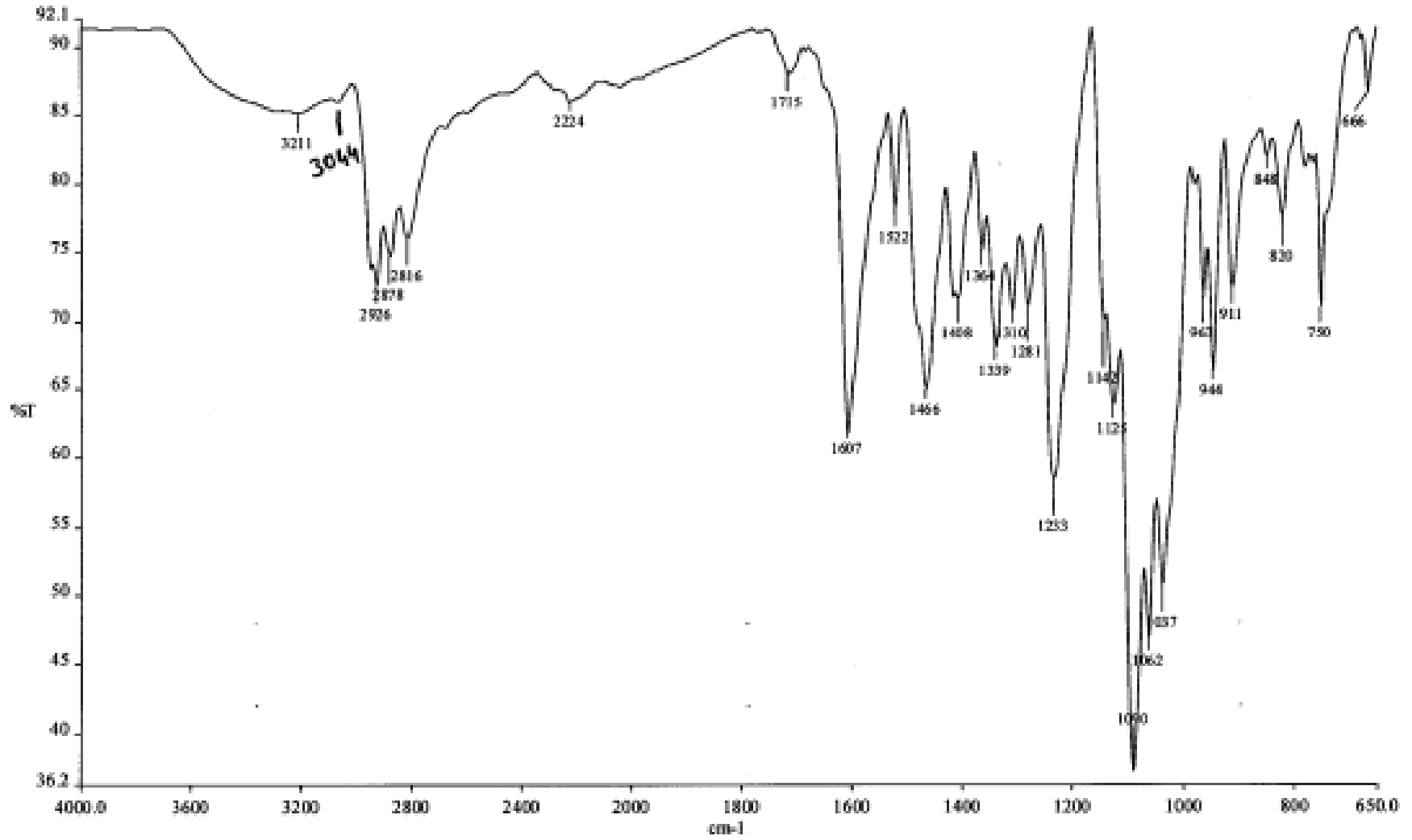
Ek Şekil 12. (5) Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



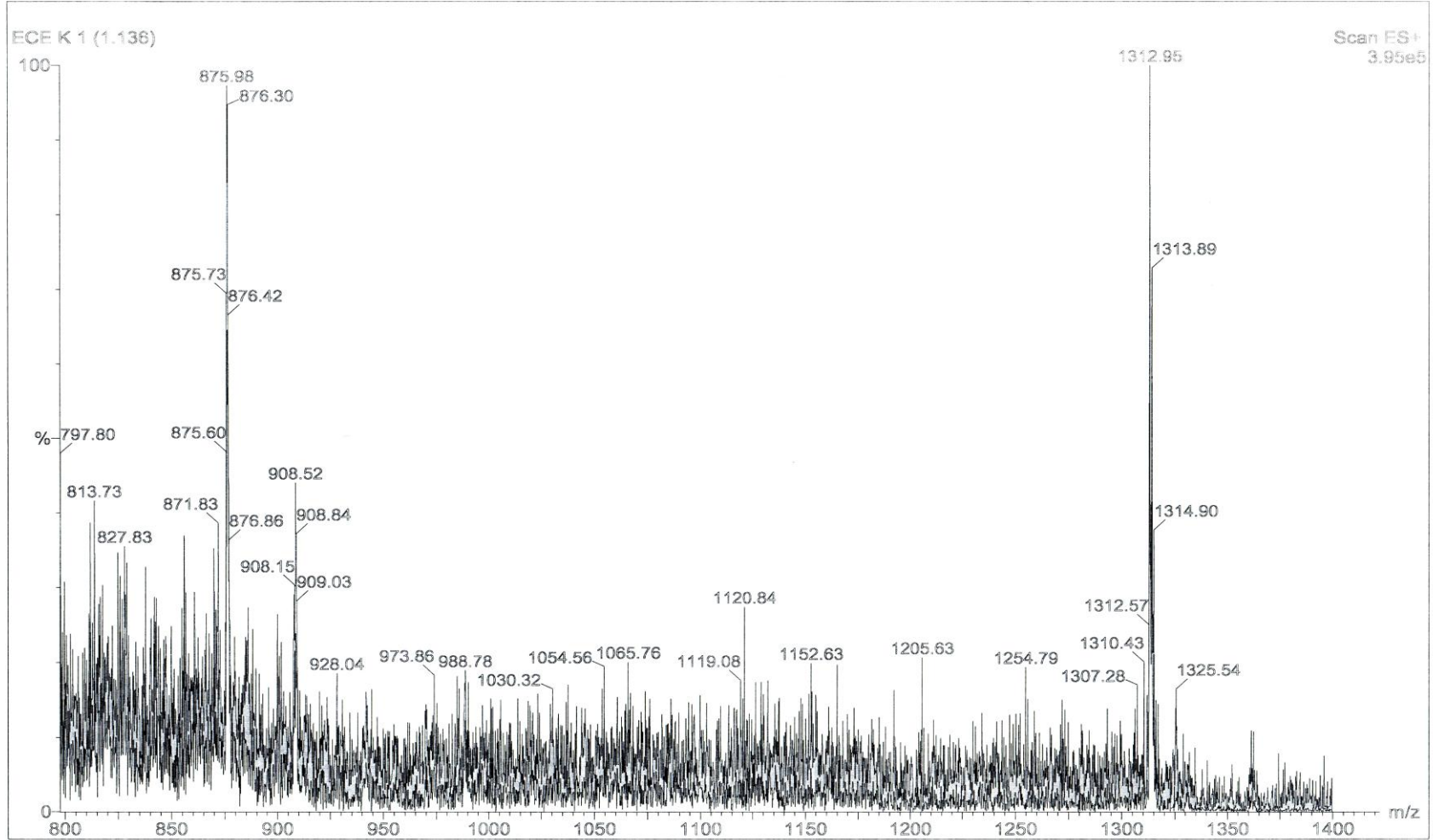
Ek Şekil 13. (5) Bileşinin kütle spektrumu



Ek Şekil 14. (5) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 15. (6) Bileşiminin IR spektrumu

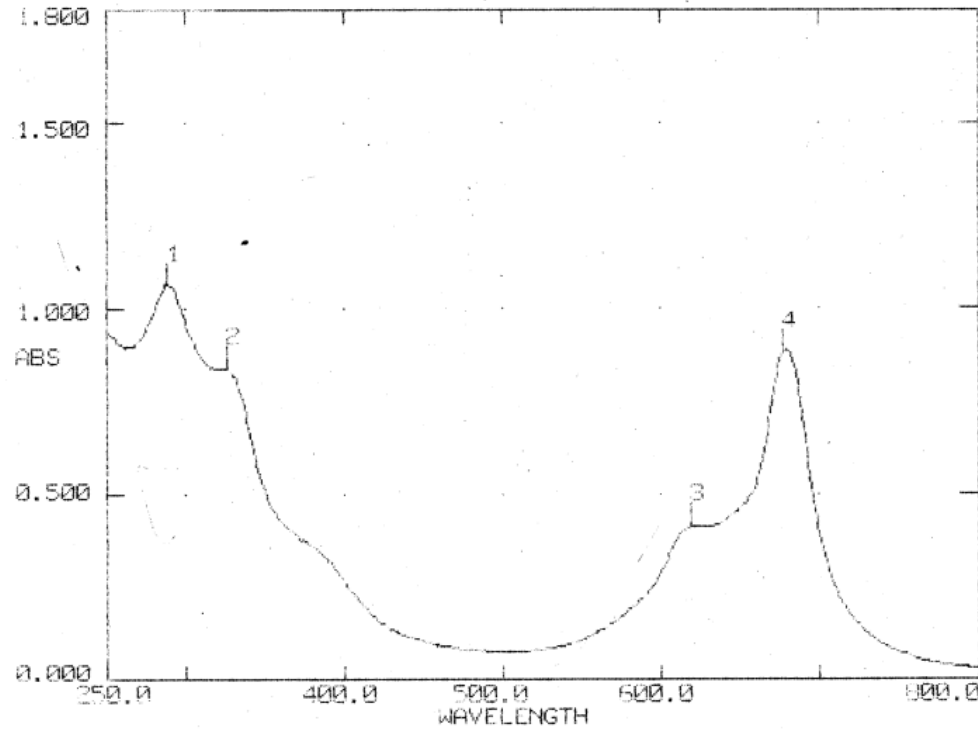


Ek Şekil 16. (6) Bileşinin kütle spektrumu

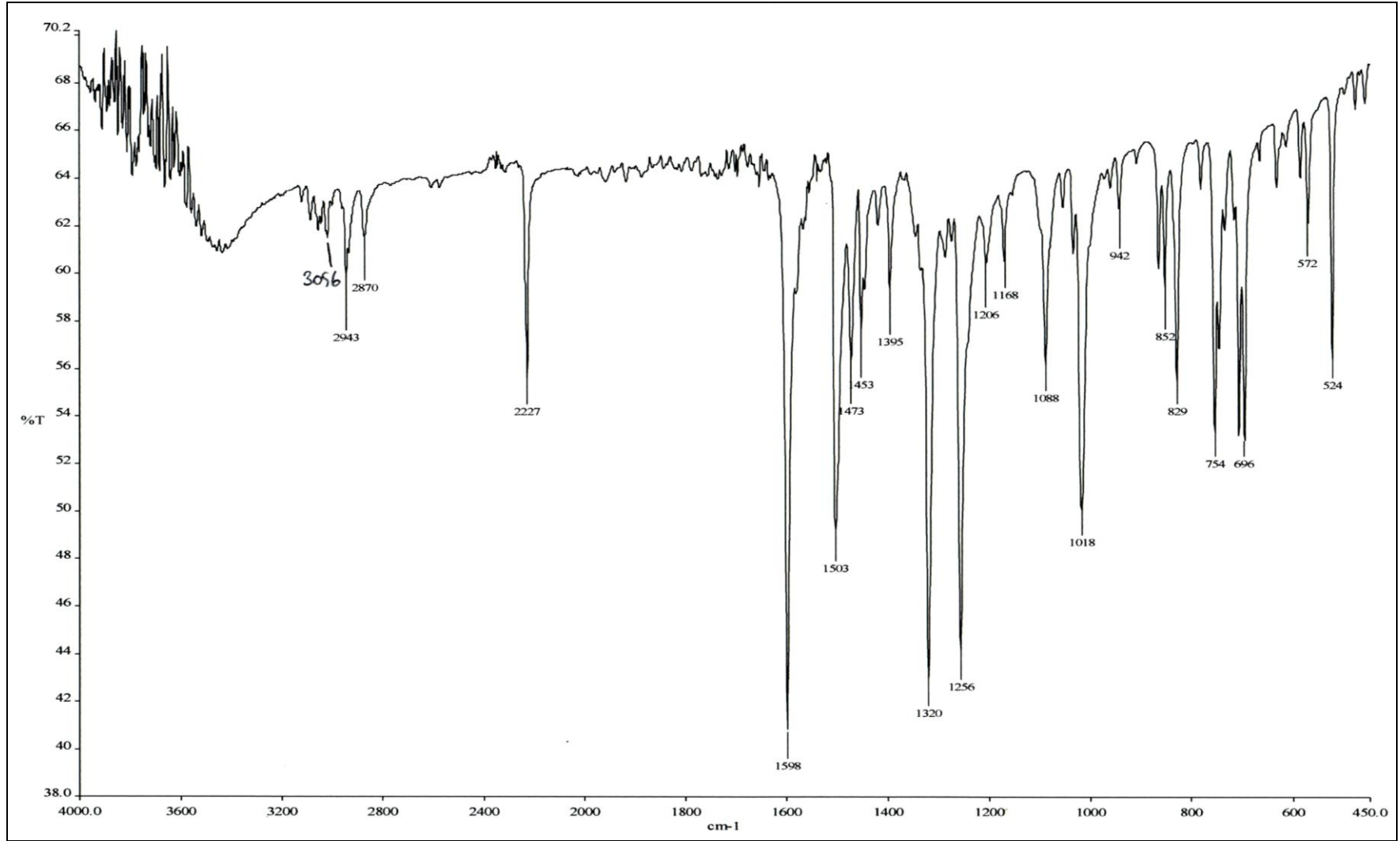
DATE: 27/02/12 TIME : 12:38:44 SERIAL No: 023403
ID: OPERATOR:

SCAN TYPE: INTELLISCAN SPEED: NORMAL DATA INT: 1.0nm
BASELINE: USER BANDWIDTH: 2.0nm LAMP CHANGE: 325 nm

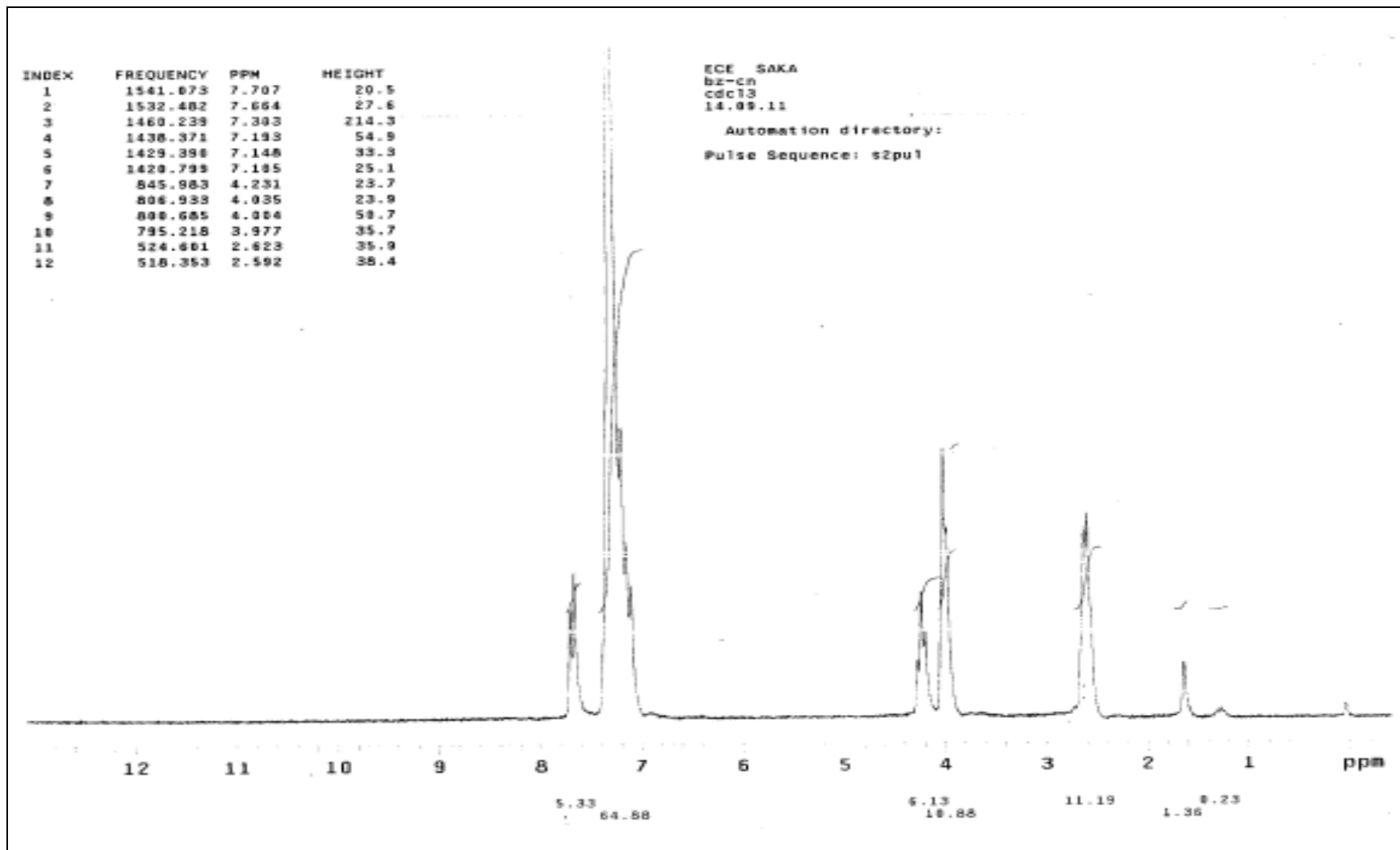
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Wnm	289.0	327.0	619.0	677.0						
ABS	1.064	0.840	0.414	0.881						



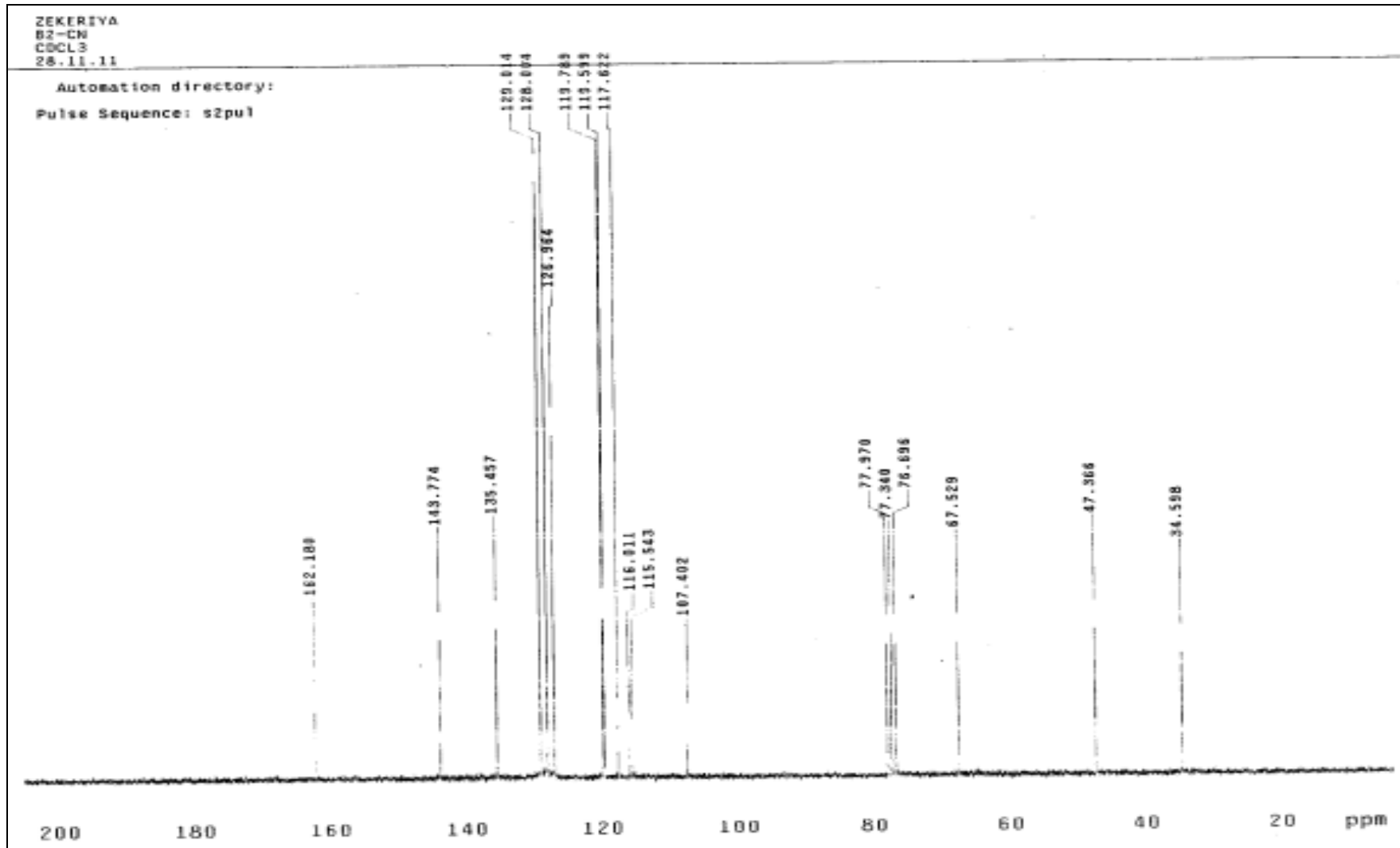
Ek Şekil 17. (6) Bileşinin UV-Vis spektrumu



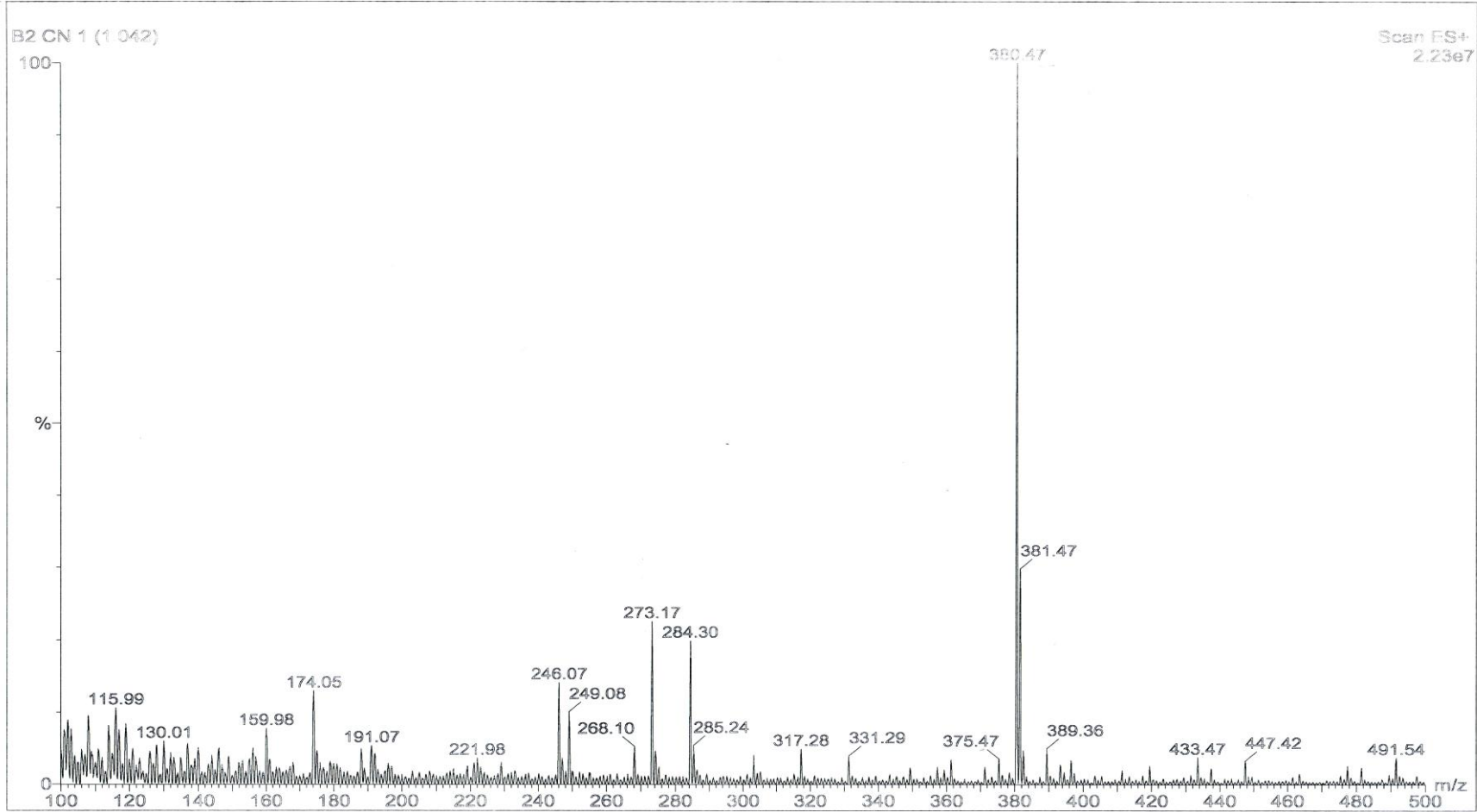
Ek Şekil 18. (8) Bileşiğinin IR spektrumu



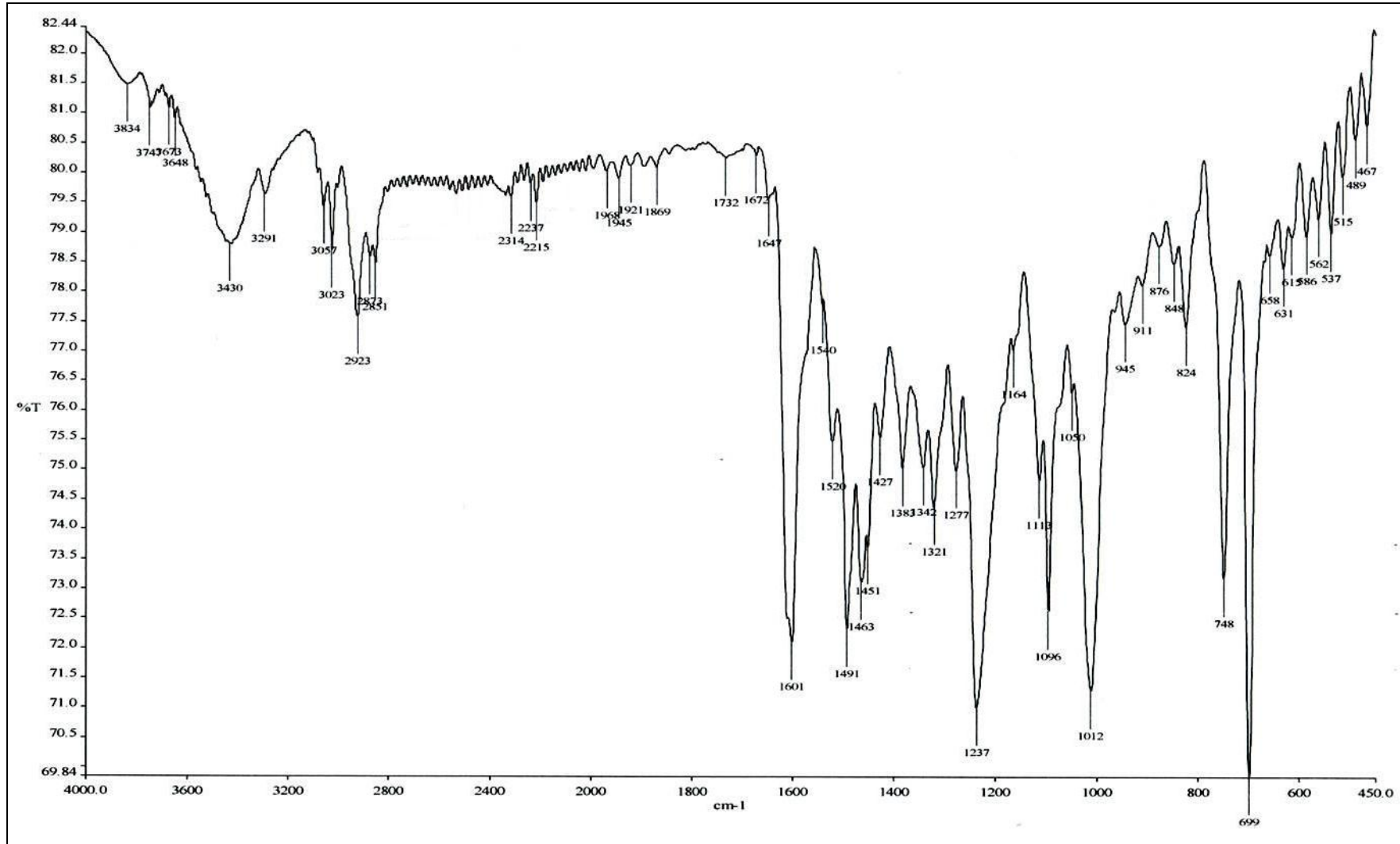
Ek Şekil 19. (8) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



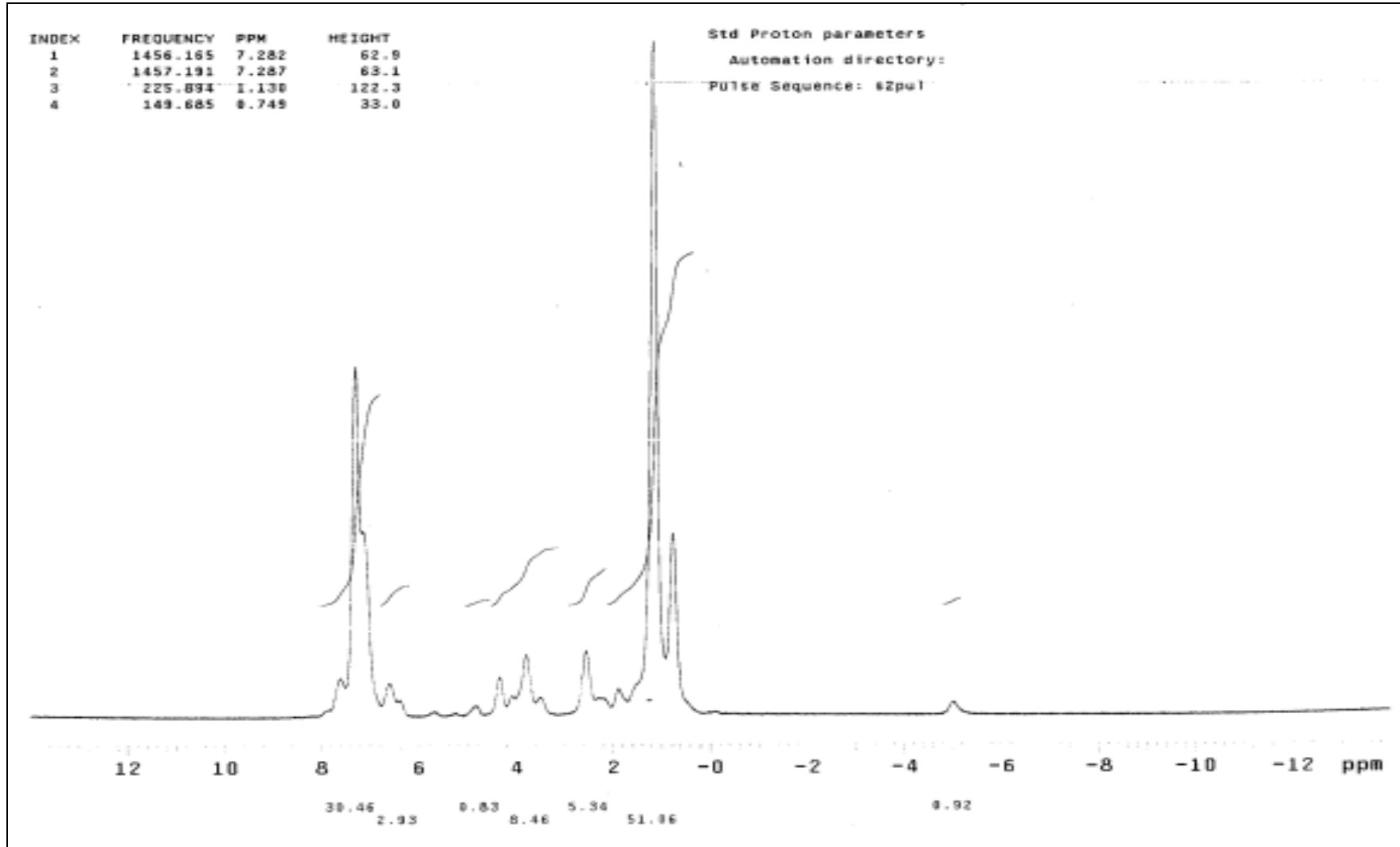
Ek Şekil 20. (8) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



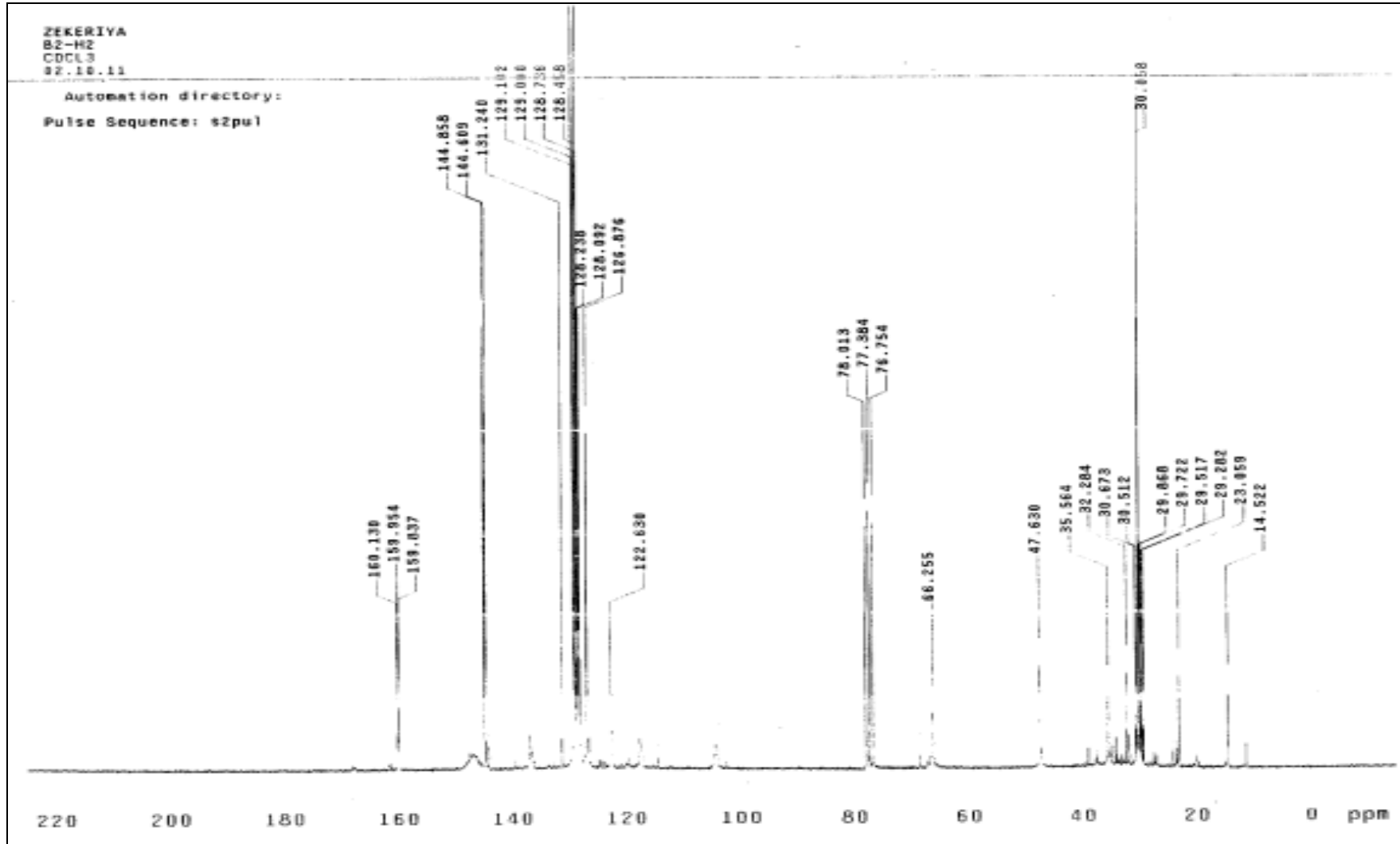
Ek Şekil 21. (8) Bileşğinin kütle spektrumu



Ek Şekil 22. (9) Bileşiminin IR spektrumu



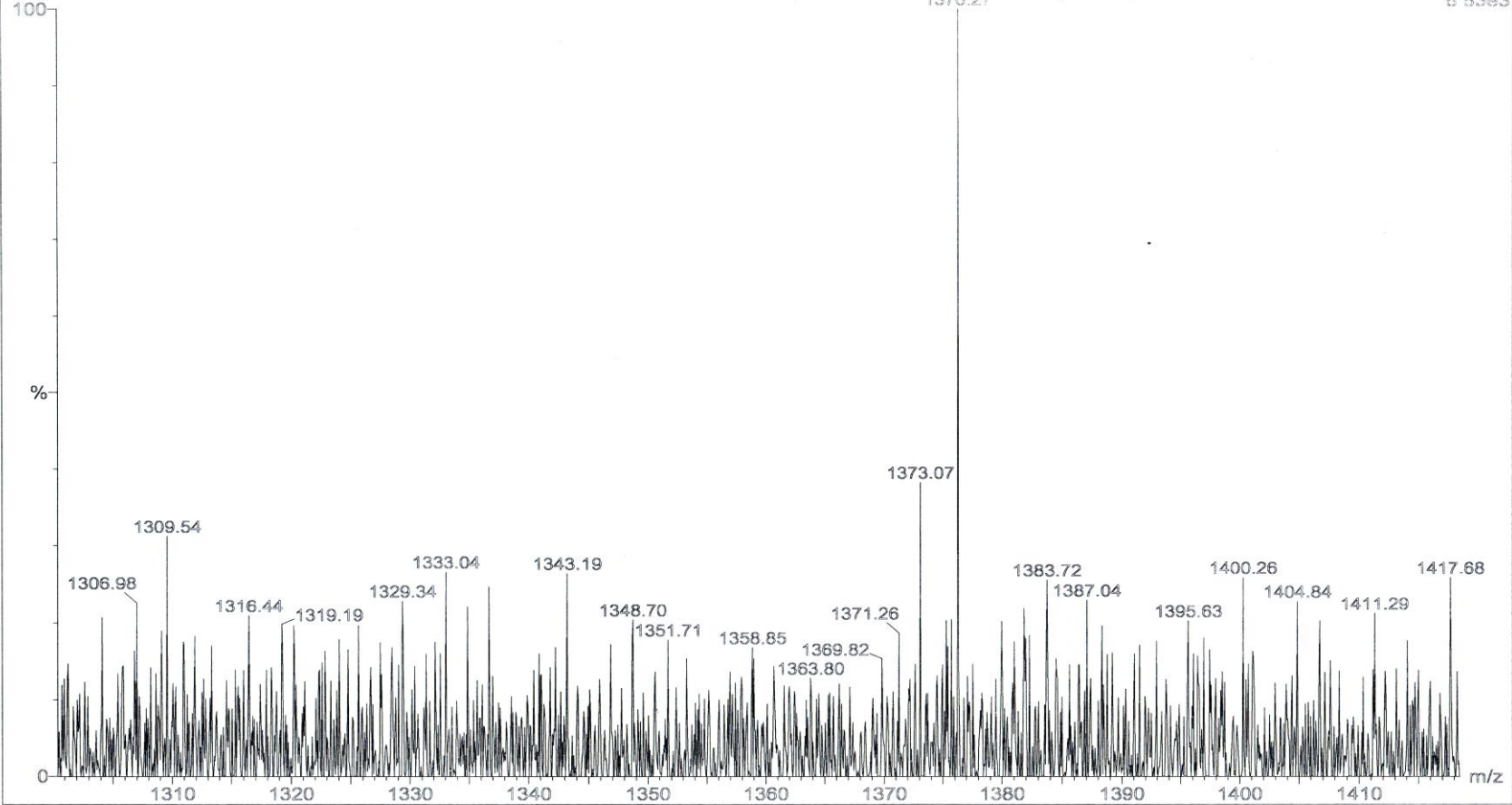
Ek Şekil 23. (9) Bileşiminin ^1H -NMR spektrumu



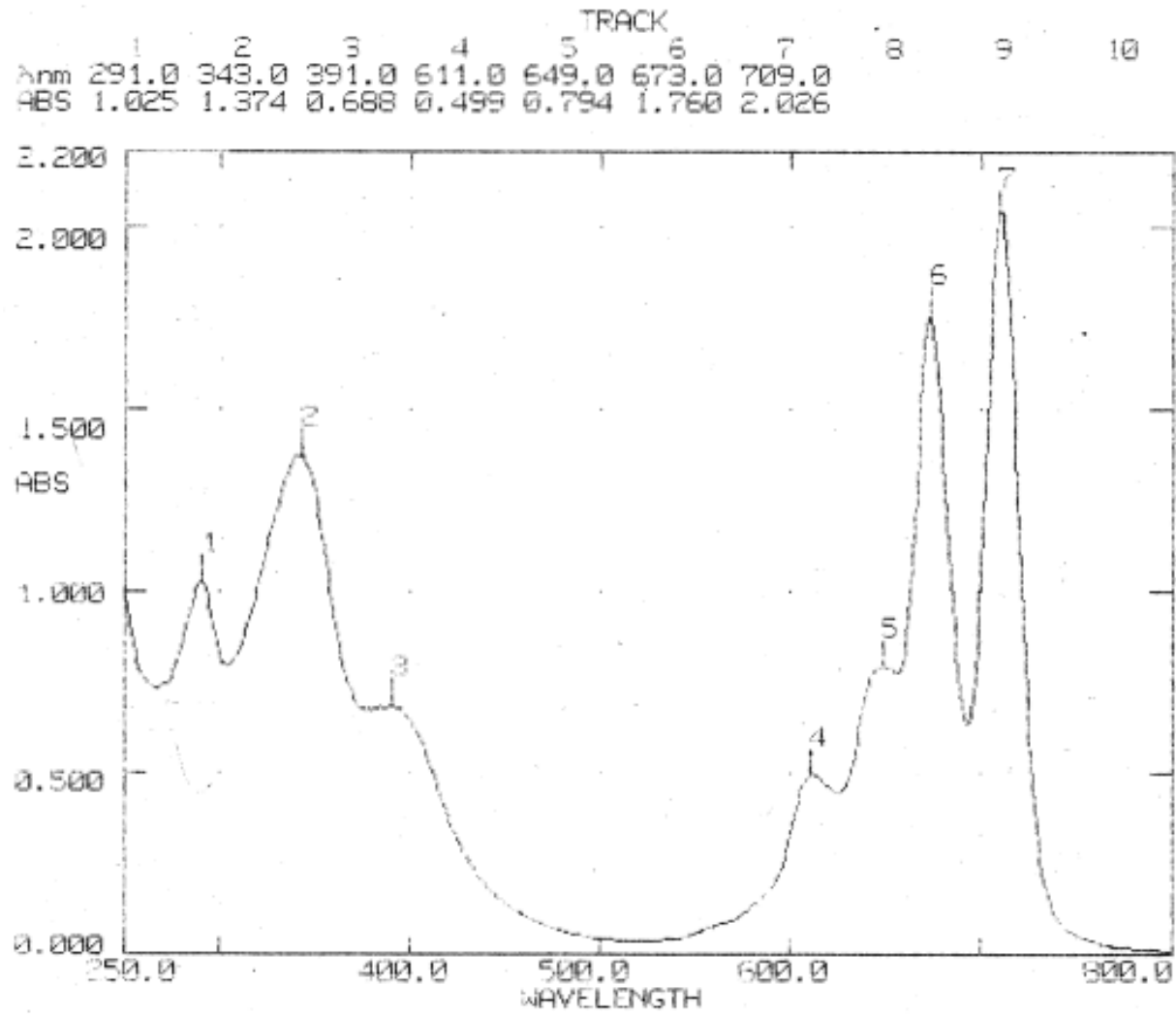
Ek Şekil 24. (9) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

ECE B2H2- 1 (1.130)

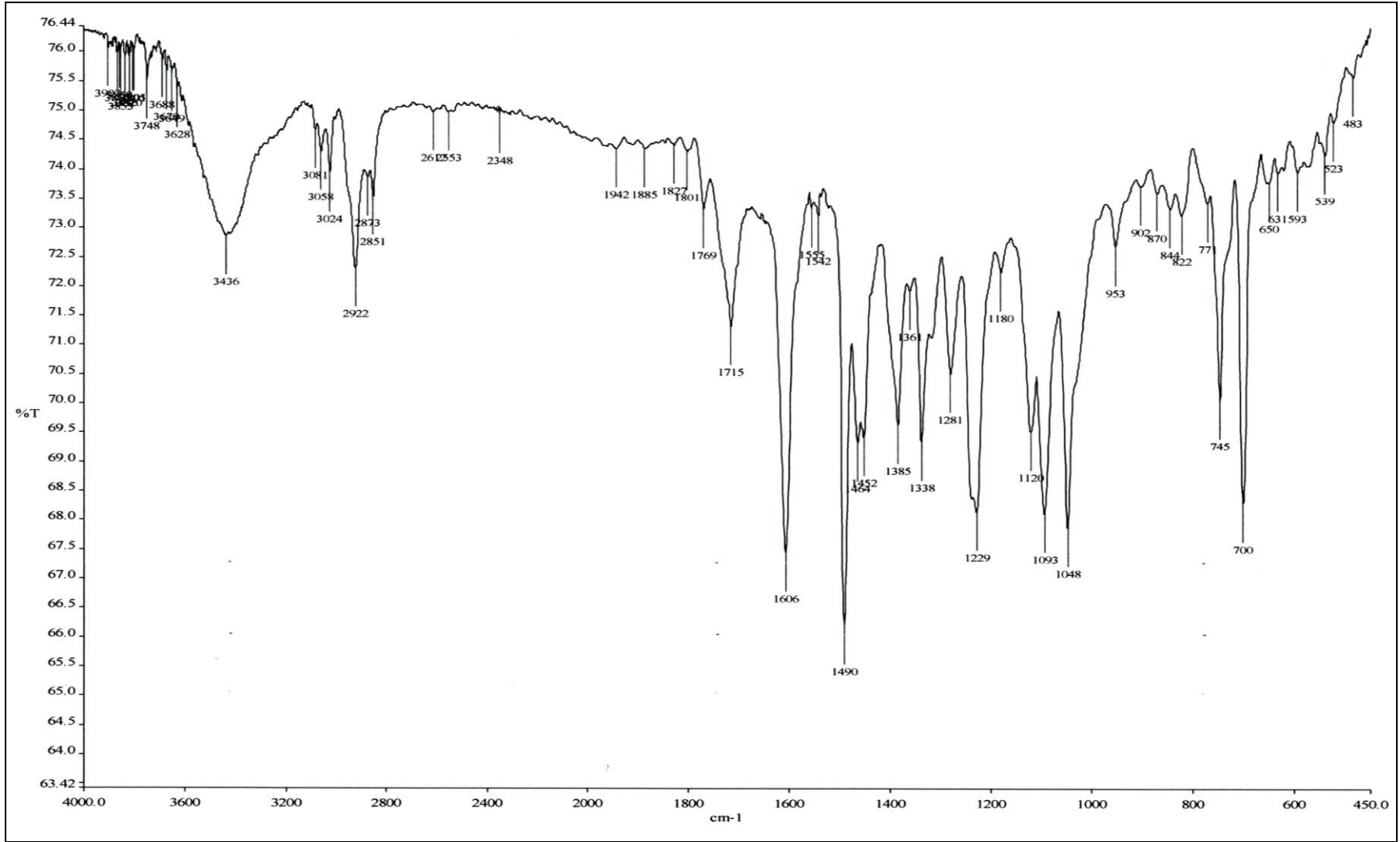
Scan ES+
8.83e3



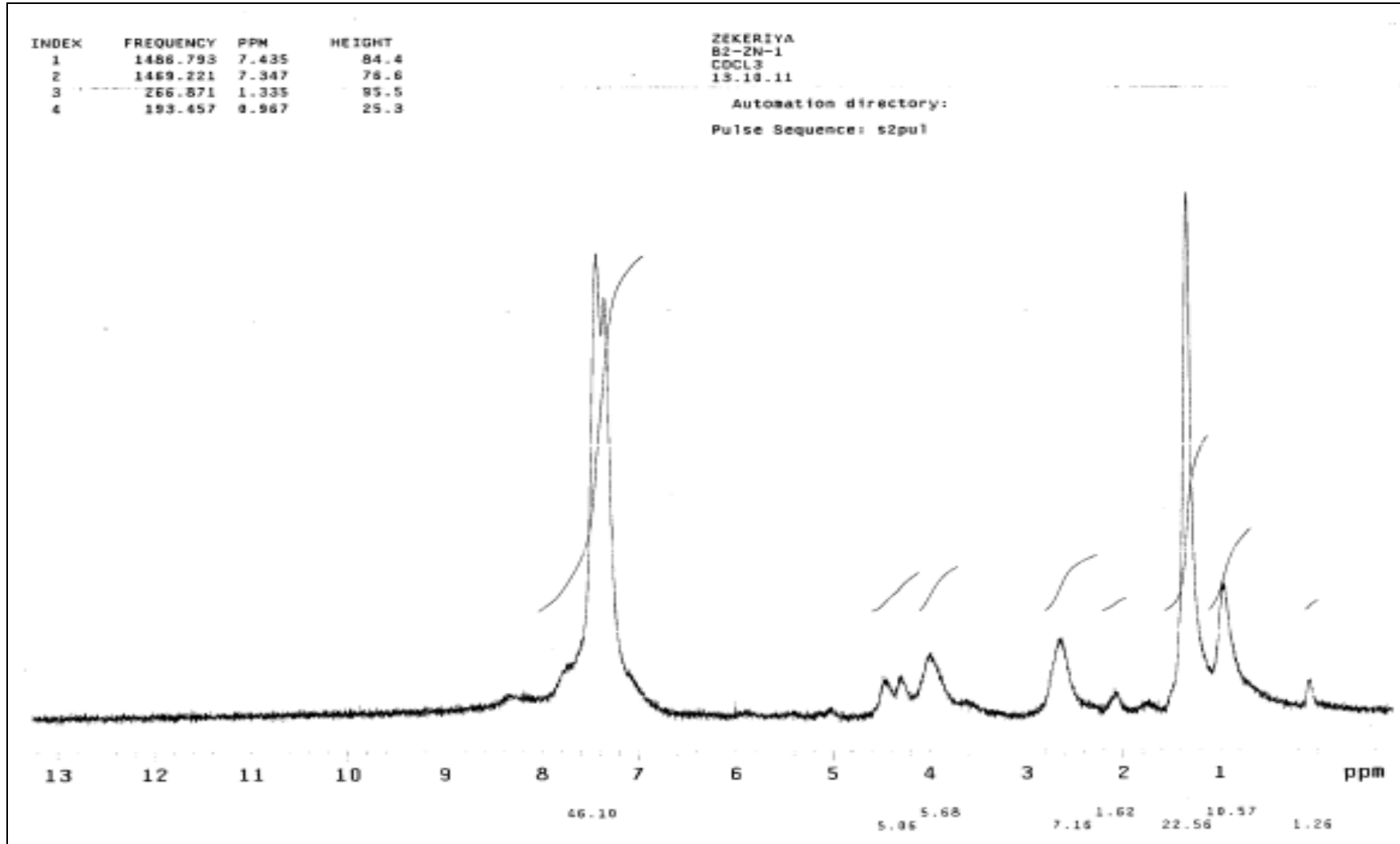
Ek Şekil 25. (9) Bileşiminin kütle spektrumu



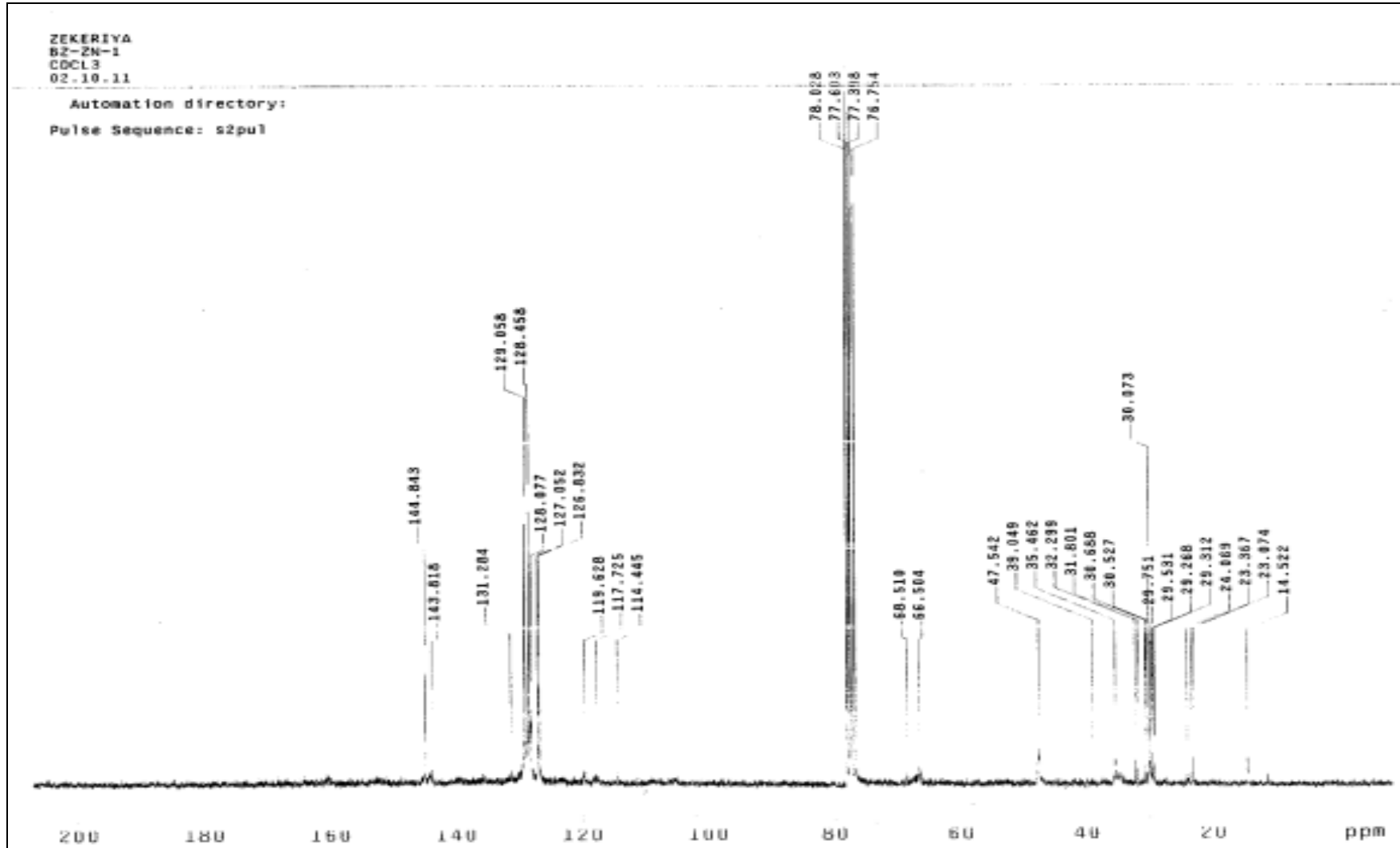
Ek Şekil 26. (9) Bileşğinin UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 27. (10) Bileşiminin IR spektrumu



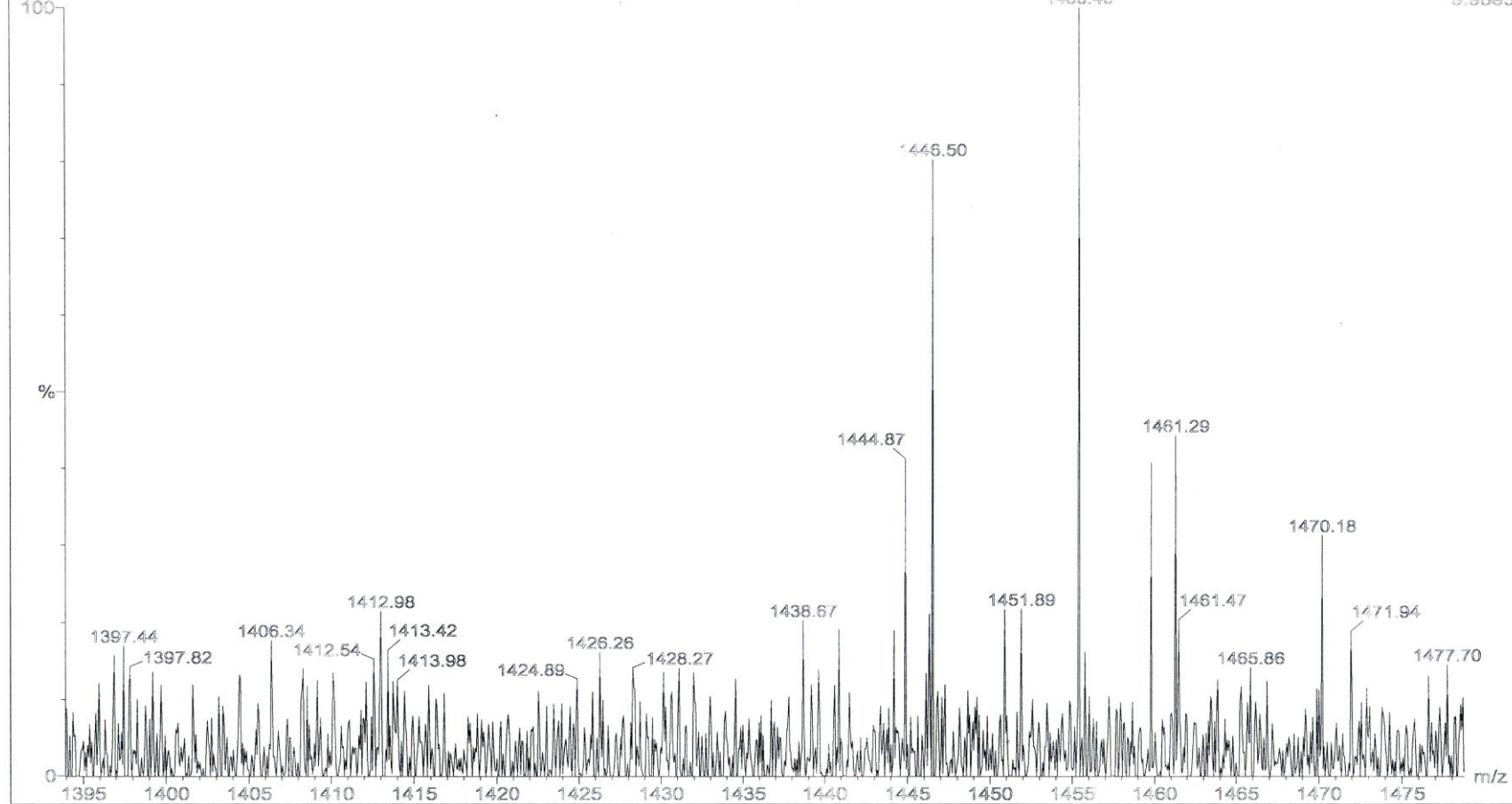
Ek Şekil 28. (10) Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



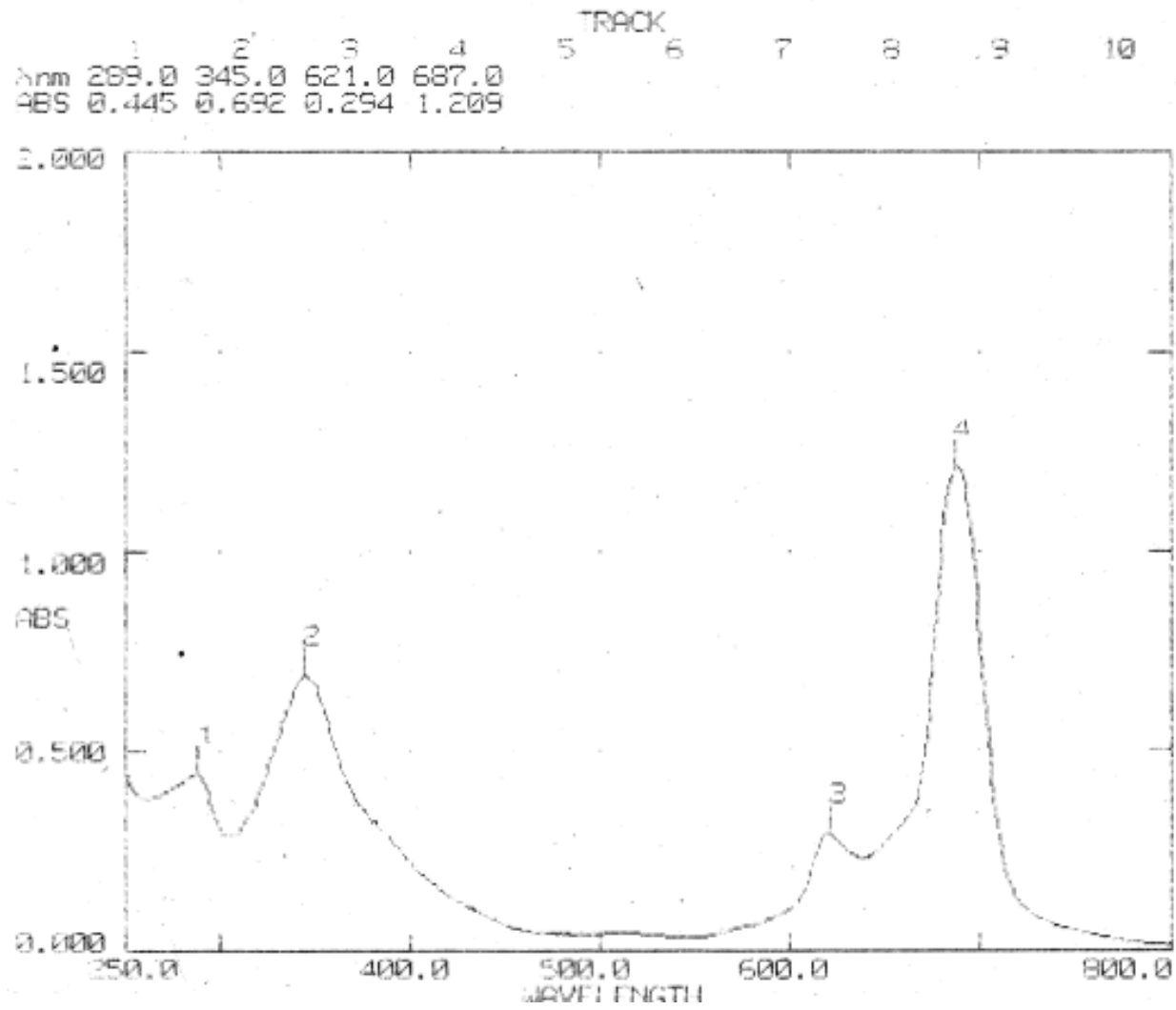
Ek Şekil 29. (10) Bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu

ECE B2 ZN 1 (1.130)

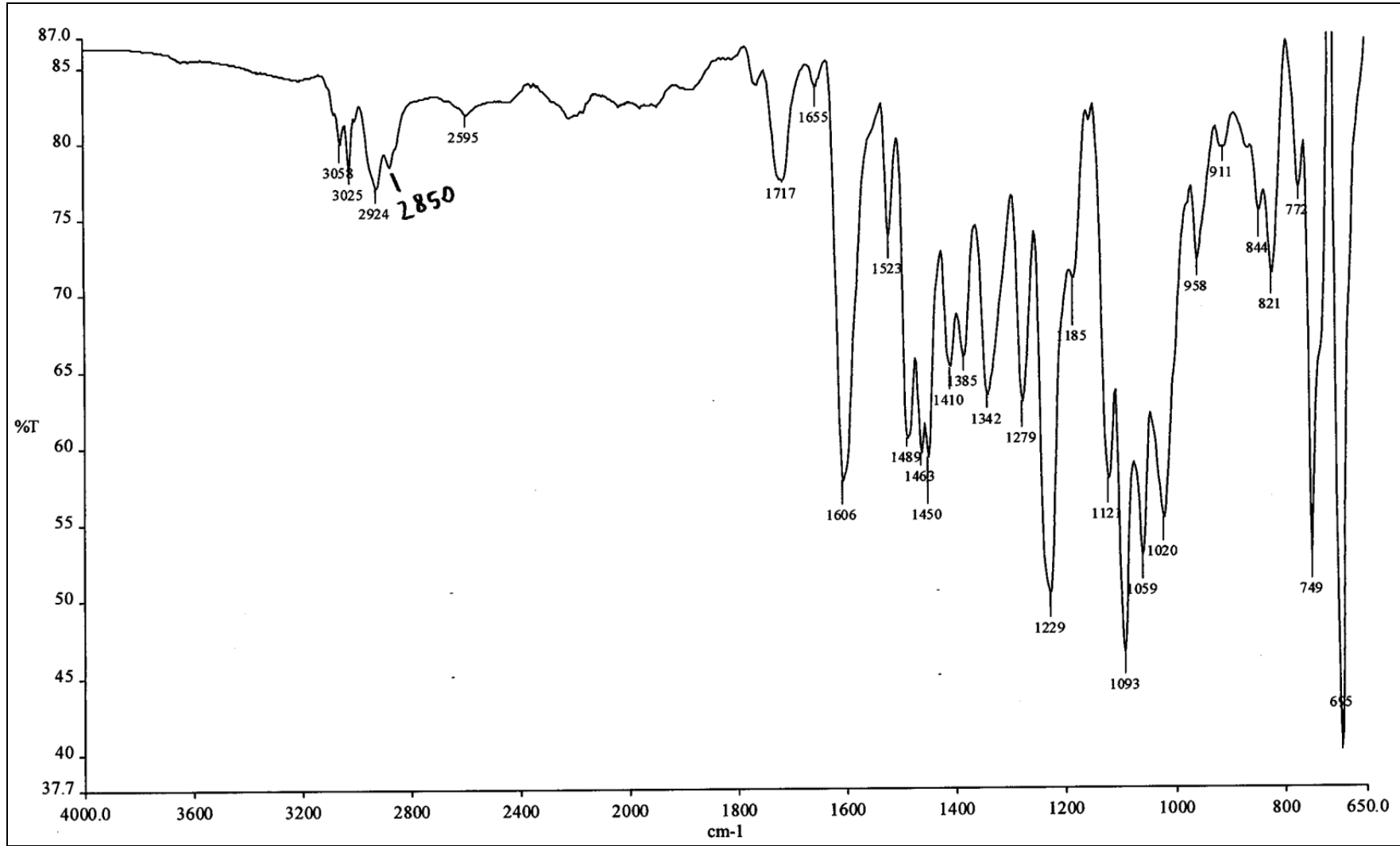
Scan ES+
9.98e3



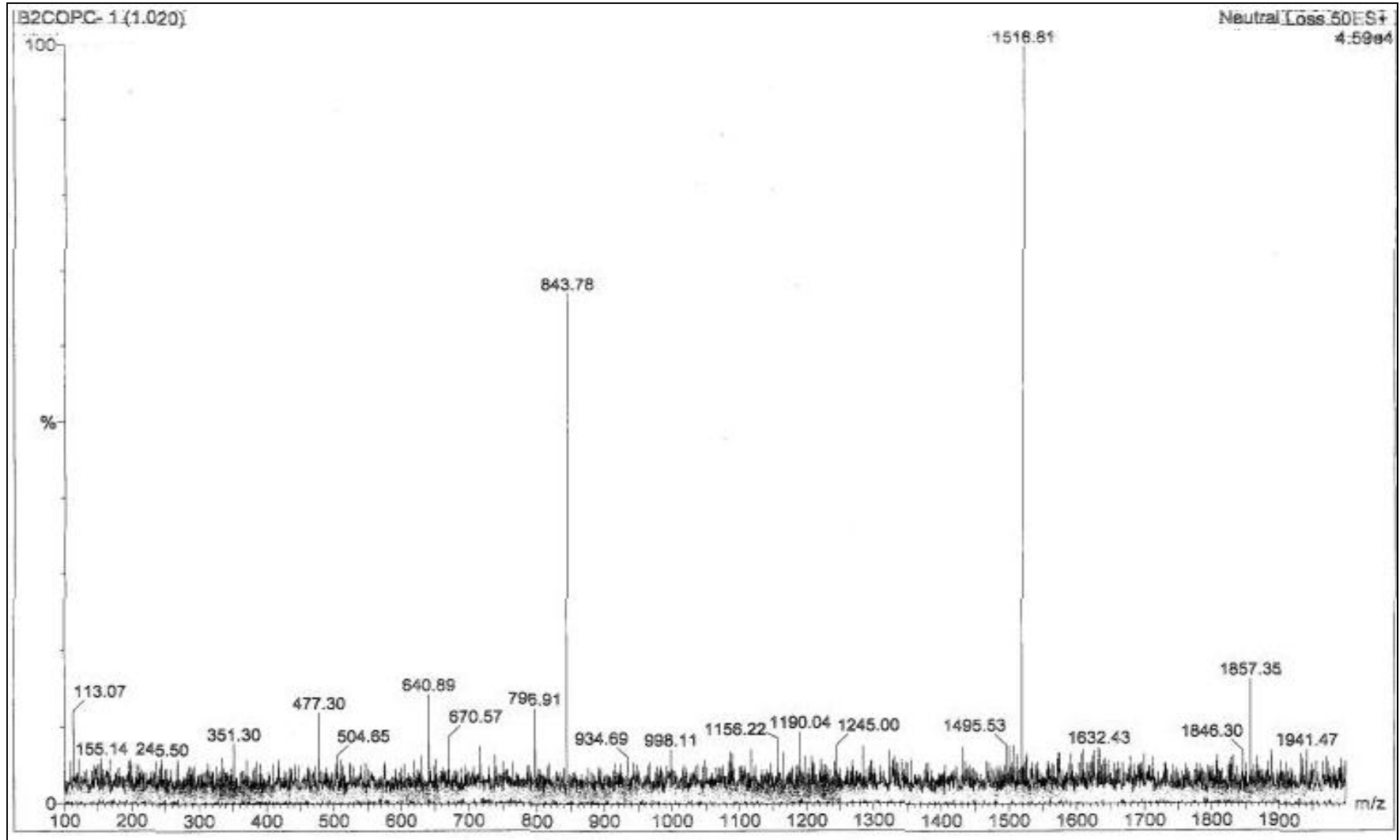
Ek Şekil 30. (10) Bileşiminin kütle spektrumu



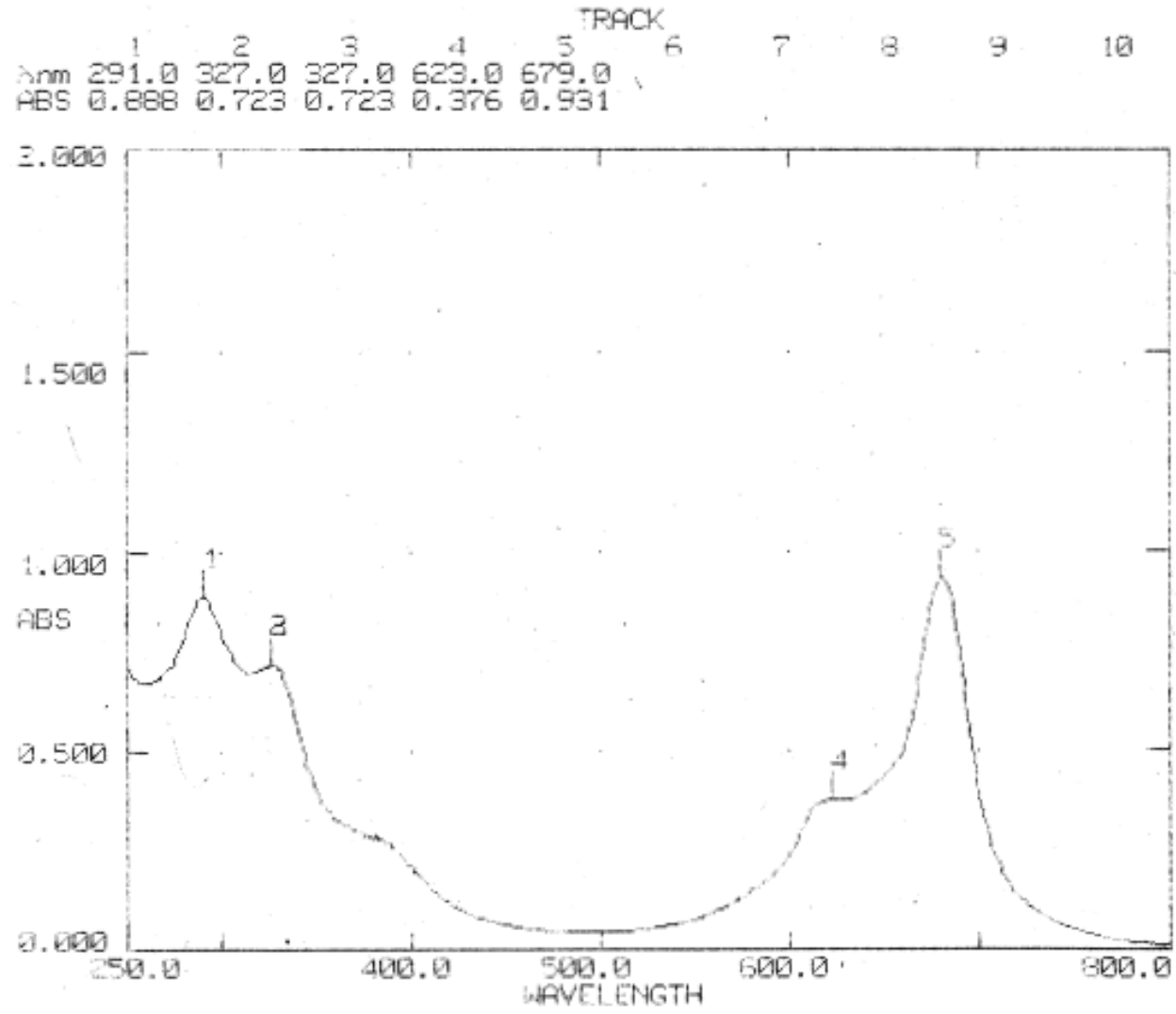
Ek Şekil 31. (10) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 32. (11) Bileşiğinin IR spektrumu



Ek Şekil 33. (11) Bileşiminin kütle spektrumu



Ek Şekil 34. (11) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu

ta File G:\DATA2011\BENZOIK ASIT 2012-02-24 23-42-56\201B0101.D
 mple Name: Deneme9

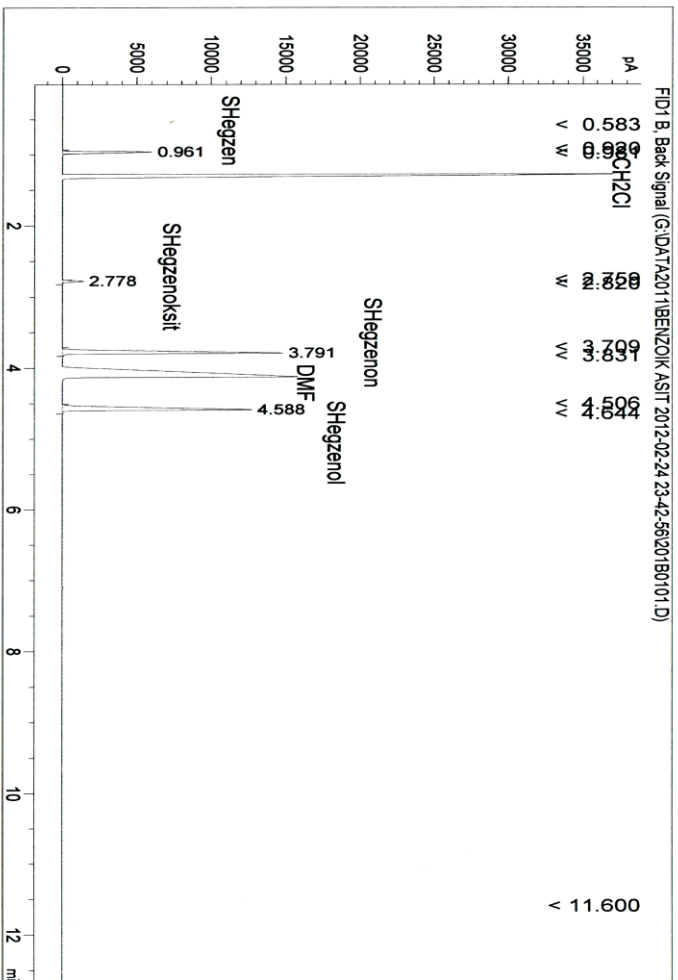
```

=====
Acq. Operator   : ECE                      Seq. Line : 1
Acq. Instrument : Instrument 1             Location  : Vial 201
Injection Date  : 2/24/2012 11:44:21 PM   Inj       : 1
                                           Inj Volume: 1 µl
Acq. Method    : G:\DATA2011\BENZOIK ASIT 2012-02-24 23-42-56\STYRENE METHOD-2.M
Last changed   : 2/24/2012 11:35:14 PM by ECE
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\STYRENE METHOD-2.M
Last changed   : 2/25/2012 12:00:04 AM by ECE
                (modified after loading)
Method Info    : 11/08/2011
=====
  
```

=====
 Column (s)
 =====

```

Column Description : DB-WAX
Inventory#         : autoID-1
Model#            : 123-7033             Manufacturer: J&W
Diameter          : 320.00 µm           Length      : 30.0 m
Film thickness    : 0.50 µm            Void time   : 0.584 min
# Injections      : 0
Maximum Temperature: 240.0 °C
Comment          :
  
```



=====
 Area Percent Report with Performance and Noise
 =====

```

Calib. Data Modified : 8/11/2011 3:23:45 AM
Multiplier          : 1.0000
Dilution            : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
  
```

Ek Şekil 35. Siklohegzenin Kompleks (6) katalizörü ve m-CPBA oksidantı varlığındaki oksidasyonuna ait GC kromatogramı

Data File G:\DATA2011\BENZOIK ASIT 2012-02-25 01-17-04\201B0101.D
 Sample Name : Deneme11

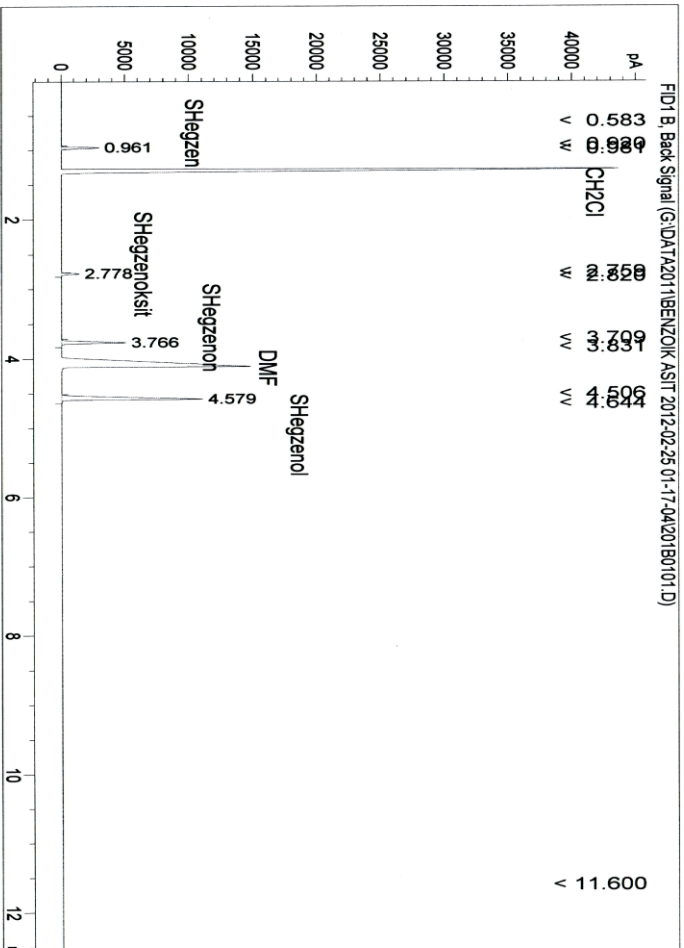
```

=====
Acq. Operator   : ECE                      Seq. Line : 1
Acq. Instrument : Instrument 1             Location  : Vial 201
Injection Date  : 2/25/2012 1:18:30 AM     Inj       : 1
                                           Inj Volume: 1 µl
Acq. Method     : G:\DATA2011\BENZOIK ASIT 2012-02-25 01-17-04\STYRENE METHOD-2.M
Last changed    : 2/24/2012 11:35:14 PM by ECE
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\STYRENE METHOD-2.M
Last changed    : 2/25/2012 12:00:04 AM by ECE
                                           (modified after loading)
Method Info     : 11/08/2011
=====
  
```

Column (s)

```

Column Description : DB-WAX
Inventory#         : autoID-1
Model#            : 123-7033             Manufacturer: J&W
Diameter          : 320.00 µm           Length      : 30.0 m
Film thickness    : 0.50 µm            Void time   : 0.584 min
# Injections      : 0
Maximum Temperature: 240.0 °C
Comment          :
  
```



Area Percent Report with Performance and Noise

```

=====
Calib. Data Modified : 8/11/2011 3:23:45 AM
Multiplier          : 1.0000
Dilution            : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
  
```

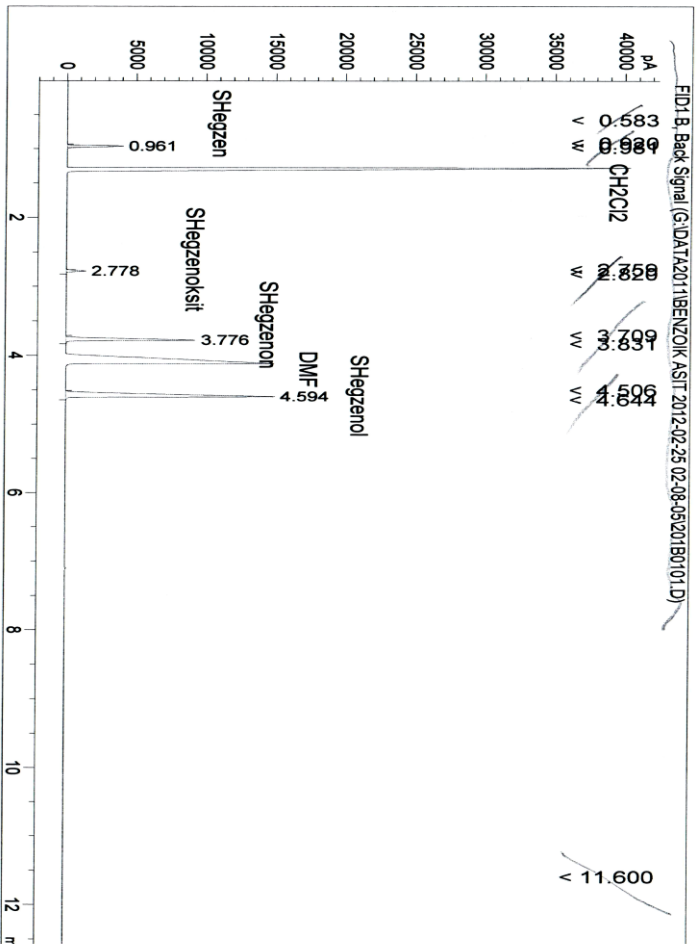
Ek Şekil 36. Siklohegzenin Kompleks (11) katalizörü ve TBHP oksidantı varlığındaki oksidasyonuna ait GC kromatogramı

Data File G:\DATA2011\BENZOLK ASIT 2012-02-25 02-08-05\201B0101.D
Sample Name: Deneme56

```
=====
Acq. Operator   : ECE                      Seq. Line : 1
Acq. Instrument : Instrument 1             Location  : Vial 201
Injection Date  : 2/25/2012 2:09:29 AM     Inj       : 1
                                                Inj Volume: 1 µl
Acq. Method     : G:\DATA2011\BENZOLK ASIT 2012-02-25 02-08-05\STYRENE METHOD-2.M
Last changed    : 2/24/2012 11:35:14 PM by ECE
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\STYRENE METHOD-2.M
Last changed    : 2/25/2012 12:00:04 AM by ECE
                                                (modified after loading)
Method Info     : 11/08/2011
=====
```

Column (s)

```
=====
Column Description : DB-MAX
Inventory#         : autoID-1
Model#            : 123-7033              Manufacturer: J&W
Diameter          : 320.00 µm            Length      : 30.0 m
Film thickness    : 0.50 µm              Void time   : 0.584 min
# Injections      : 0
Maximum Temperature: 240.0 °C
Comment          :
=====
```



Area Percent Report with Performance and Noise

```
=====
Calib. Data Modified : 8/11/2011 3:23:45 AM
Multiplier:         : 1.0000
Dilution:           : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
=====
```

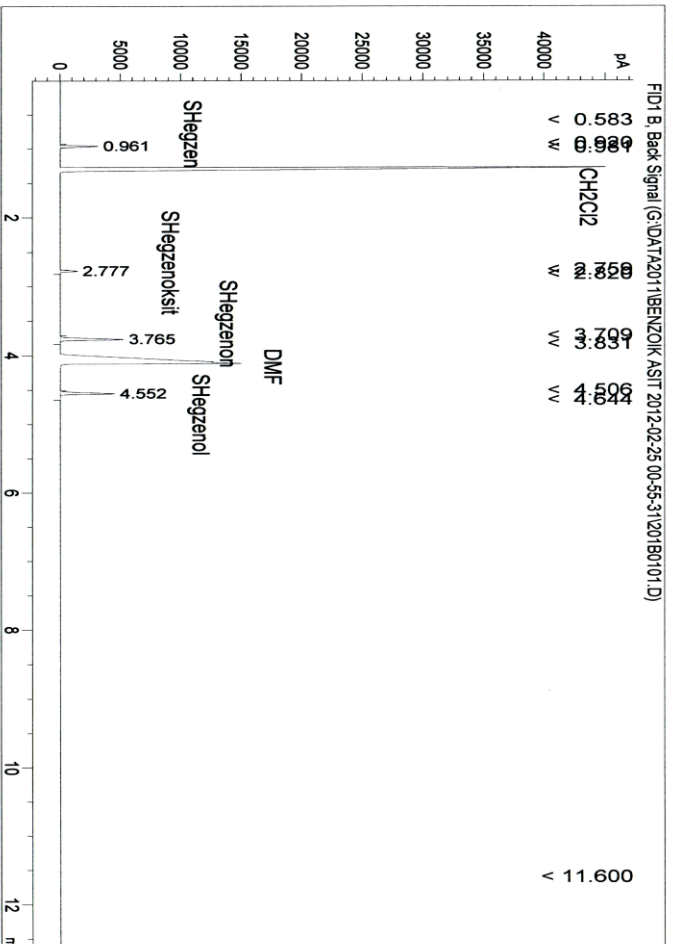
Ek Şekil 37. Siklohegzenin Kompleks (6) katalizörü ve TBHP oksidantı varlığındaki oksidasyonuna ait GC kromatogramı

Data File G:\DATA2011\BENZOIK ASIT 2012-02-25 00-55-31\201B0101.D
 Sample Name: Dereme10

```
=====
Acq. Operator   : ECE                               Seq. Line : 1
Acq. Instrument : Instrument 1                       Location  : Vial 201
Injection Date  : 2/25/2012 12:56:56 AM             Inj       : 1
                                                    Inj Volume: 1 µl
Acq. Method     : G:\DATA2011\BENZOIK ASIT 2012-02-25 00-55-31\STYRENE METHOD-2.M
Last changed    : 2/24/2012 11:35:14 PM by ECE
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\STYRENE METHOD-2.M
Last changed    : 2/25/2012 12:00:04 AM by ECE
                (modified after loading)
Method Info     : 11/08/2011
=====
```

Column(s)

```
=====
Column Description : DB-WAX
Inventory#         : autoID-1
Model#            : 123-7033                       Manufacturer: J&W
Diameter          : 320.00 µm                      Length      : 30.0 m
Film thickness    : 0.50 µm                        Void time   : 0.584 min
# Injections      : 0
Maximum Temperature: 240.0 °C
Comment          :
=====
```



Area Percent Report with Performance and Noise

```
=====
Calib. Data Modified : 8/11/2011 3:23:45 AM
Multiplier:         : 1.0000
Dilution:           : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
=====
```

Ek Şekil 38. Siklohegzenin Kompleks (11) katalizörü ve H₂O₂ oksidantı varlığındaki oksidasyonuna ait GC kromatogramı

ÖZGEÇMİŞ

24.05.1983 tarihinde Trabzon’ da doğdu. İlk, orta ve lise tahsilini Trabzon’da tamamladı. 2000 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nü kazandı. Haziran 2005’de mezun oldu. 2007-2008 Eğitim-Öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans’a başladı. 2007 Ocak’ ta Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne Araştırma Görevlisi olarak atandı. Ağustos 2008’de “Yeni Tip Çözünür Ftalosiyanın Sentezi, Karakterizasyonu Ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışmasını hazırlayarak Yüksek Lisans eğitimini tamamladı. Yine 2008 yılı Ekim 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. İyi derece İngilizce bilmekte olup, evli ve bir çocuk annesidir.