

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**METALSİZ VE METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE KOBALT (II) FTALOSİYANİNİN BENZİL ALKOL
OKSİDASYONU ÜZERİNE KATALİTİK ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Gülbınar SARKI

**ARALIK 2014
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**METALSİZ VE METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE KOBALT (II) FTALOSİYANİNİN BENZİL ALKOL
OKSİDASYONU ÜZERİNE KATALİTİK ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Kimyager Gülbınar SARKI

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

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 05.12.2014
Tezin Savunma Tarihi : 30.12.2014**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Halit KANTEKİN

Trabzon 2014

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalında

Gülbınar SARKI tarafından hazırlanan

**METALSİZ VE METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE KOBALT (II) FTALOSİYANİNİN BENZİL ALKOL
OKSİDASYONU ÜZERİNE KATALİTİK ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 05/12/2014 gün ve 1554 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Halit KANTEKİN

Üye : Doç. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU

Üye : Doç. Dr. Erhan CENGİZ

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

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

Yüksek Lisans çalışmalarım süresince her türlü konuda desteğini ve teşviğini esirgemeyen, uygulama ve değerlendirme aşamasında değerli bilgi ve tecrübeleriyle bana yardımcı olan, öğrencisi olmaktan onur duyduğum değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Halit KANTEKİN' ne en içten teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

Labaratuvar çalışmalarım süresince beni değerli bilgi ve tecrübeleriyle yönlendiren, tez yazım süresince yardımını ve desteğini esirgemeyen, ahlaki kişiliğini örnek aldığım sevgili hocam Sayın Araş. Gör. Dr. Ece Tuğba SAKA' ya teşekkür ederim.

Hiçbir konuda yardımını esirgemeyen yüksek lisans öğrenimim boyunca bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Sayın Doç. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU'na teşekkür ederim.

Bu tez çalışması süresince bana yol gösteren, yardımlarını esirgemeyen bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Doktora Öğrencisi Ayşe AKTAŞ' a teşekkür ederim.

Hayatımın her anında beni daima destekleyen, bugünlere gelmemde çok büyük emekleri olan, haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim en kıymetlilerim MELAHAT SARKI' ya, MEHMET ALİ SARKI' ya ve değerli kardeşlerime teşekkür ederim.

Gülbnar SARKI

Trabzon 2014

TEZ BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Metalsiz ve Metalli Ftalosiyanınların Sentezi, Karakterizasyonu ve Kobalt (II) Ftalosiyanınin Benzil Alkol Oksidasyonu Üzerine Katalitik Etkilerinin 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.

05/12/2014

Gülbınar SARKI

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ BEYANNAMESİ	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ.....	XII
KISALTMALAR LİSTESİ.....	XIII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Makrosiklik Bileşikler	2
1.3. Ftalosiyanimler.....	3
1.4. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması.....	6
1.5. Ftalosiyanimlerin Kimyasal Özellikleri.....	7
1.6. Ftalosiyanimlerin Fiziksel Özellikleri	8
1.7. Ftalosiyanimlerin Çözünürlük Özellikleri	10
1.8. Ftalosiyanimlerin Agregasyon Özellikleri.....	10
1.9. Ftalosiyanimlerin Spektroskopik Özellikleri	12
1.9.1. UV/Vis Spektroskopisi	12
1.9.2. IR Spektroskopisi	14
1.9.3. NMR Spektroskopisi	14
1.10. Ftalosiyanimleri Saflaştırma Yöntemleri.....	14
1.11. Ftalosiyanim Türleri	15
1.11.1. Metallsiz Ftalosiyanimler	15
1.11.2. Metalli Ftalosiyanimler.....	16
1.12. Ftalosiyanimlerin Sentez Yöntemleri.....	16

1.12.1.	Metalsiz Ftalosiyenin (H ₂ Pc) Sentezi.....	17
1.12.2.	Metalli Ftalosiyenin (MPc) Sentezi.....	18
1.13.	Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları.....	19
1.13.1.	Katalizör	20
1.14.	Kataliz.....	21
1.14.1.	Heterojen Kataliz	23
1.14.2.	Homojen Kataliz	23
1.15.	Oksidasyon.....	24
1.15.1.	Benzil Alkol Oksidasyonu	24
1.16.	Metalli Ftalosiyeninlerin Katalizör Olarak Tercih Edilmesi	25
1.17.	Ftalosiyeninlerin Oksidasyon Çalışmasının Literatürdeki Yeri.....	26
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	28
2.1.	Kullanılan Aletler.....	28
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler	28
2.3.	Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	29
2.3.1.	4-Nitroftalimid Sentezi.....	29
2.3.2.	4-Nitroftalamid Sentezi	29
2.3.3.	4-Nitroftalonitril Sentezi.....	29
2.4.	Orjinal Maddelerin Sentezi.....	30
2.4.1.	2-(2-(4-Allil-2-metoksifenoksi)etoksi)etanol (2) Sentezi.....	30
2.4.2.	4-[2-(2-(4-Allil-2-metoksifenoksi)etoksi)etoksi]ftalonitril (3) Sentezi.....	31
2.4.3.	Metalsiz Ftalosiyenin Bileşiğinin (4) Sentezi.....	32
2.4.4.	Çinko (II) Ftalosiyenin Bileşiğinin (5) Sentezi.....	34
2.4.5.	Bakır (II) Ftalosiyenin Bileşiğinin (6) Sentezi.....	36
2.5.6.	Kobalt (II) Ftalosiyenin Bileşiğinin (7) Sentezi.....	37
2.5.	Benzil Alkol Oksidasyonu	38
2.5.1.	Kobalt (II) Ftalosiyenin (7) Katalizörünün varlığında Yapılan Oksidasyon Çalışması İçin Genel Yöntem.....	38
3.	BULGULAR.....	40
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	47

4.1.	Sentez ve Karakterizasyon.....	47
4.2.	Katalitik Aktivite Çalışmaları.....	50
5.	ÖNERİLER.....	56
6.	KAYNAKLAR	58
7.	EKLER	64
ÖZGEÇMİŞ		

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

METALSİZ VE METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE KOBALT (II) FTALOSİYANİNİN BENZİL ALKOL
OKSİDASYONU ÜZERİNE KATALİTİK ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Gülbnar SARKI

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Halit KANTEKİN
2014, 64 Sayfa, 21 Sayfa Ek

Bu çalışmada 2-[2-(4-allil-2-metoksi)etoksi grubu içeren yeni ftalonitril türevi (**2**) ve periferel tetra-süstitüe metalsiz, metalli ftalosiyeninler sentezlenmiştir. Çalışmanın ilk kısmında 4-allil-2-metoksi fenol [58] (**1**) ile 2-(2-kloroetoksi)etanol kuru etanol içerisinde azot atmosferi altında, NaOH varlığında gerçekleşen reaksiyon sonucunda 4-[2-(2-(4-allil-2-metoksifenoksi)etoksi)ftalonitril (**3**) dinitril türevi sentezlenmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında (**3**) nolu bileşiğin metal tuzları ile (kuru $Zn(CH_3COO)_2$ ve $CuCl_2$) $160\text{ }^\circ\text{C}$ 'de, azot atmosferi altında, DBU kullanılarak n-pentanol varlığında siklotetramerizasyon gerçekleştirilmiştir (**5,6**). Mikrodalga fırında, dinitril bileşiği (**3**), kuru $CoCl_2$ tuzu ve dimetil aminoetanol varlığında kobalt (II) ftalosiyenin (**7**) sentezlenmiştir. Elde edilen yeni bileşiklerin yapıları IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, UV-Vis, elementel analiz ve MS spektral verileri ile aydınlatılmıştır. Çalışmanın son kısmında kobalt (II) ftalosiyenin (**7**) bileşiğinin TBHP (tersiyer bütildidroperoksit) ve H_2O_2 (hidrojen peroksit) gibi farklı yükseltgenler varlığında benzil alkol oksidasyon reaksiyonu üzerine katalitik aktivitesi incelendi.

Anahtar Kelimeler: Ftalonitril, Metalsiz Ftalosiyenin, Metallik Ftalosiyenin, Oksidasyon, Katalik Aktivite

Master Thesis

SUMMARY

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF METAL-FREE,
METALLOPHthalOCYANINES AND CATALYTIC EFFECTS OF COBALt (II)
PHthalOCYANINE IN BENZYL ALCOHOL OXIDATION

Gülbınar SARKI

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program

Supervisor: Prof. Dr. Halit KANTEKİN

2014, 64 Pages, 21 Pages Appendix

In this study, the new phthalonitrile derivative (**2**) bearing 2-[2-(4-allyl-2-methoxyphenoxy)ethoxy and peripherally tetra-substituted metal-free, metallophthalocyanines have been synthesized. In the first part of this work have been synthesized 4- [2- (2- (4-allyl-2-methoxyphenoxy) ethoxy ethanol (**2**) from as result of reacting the 4-allyl-2-methoxy phenol [58] (**1**) and 2- (2-chloroethoxy) ethanol in the presence of, NaOH in dry ethanol at 90 °C under nitrogen atmosphere. 4- [2- (2- (4-allyl-2-methoxyphenoxy) ethoxy] phthalonitrile (**3**) have been synthesized from compound (**2**) and 4-pentylphenol. In the second part of this work, peripherally tetrasubstituted metallophthalocyanine derivatives were synthesized by the cyclotetramerization of compound (**3**) in n-hexanol at 160 °C with corresponding metal salts (dry Zn(CH₃COO)₂, dry CuCl₂) and DBU under nitrogen atmosphere resulted with the formation of metallophthalocyanine (**5,6**). Cobalt (II) phthalocyanine (**7**) was synthesized by the reaction of dinitrile compound (**3**) in the presence of dimethylaminoethanol by using dry CoCl₂ salt in microwave oven. The new compounds have been characterized by IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, elemental analysis and MS spectra data. In the final part of this work, the new cobalt(II) phthalocyanine (**7**) has tested as a catalyst for the oxidation of benzyl alcohol with different oxidants, such as *tert*-butylhydroperoxide (TBHP) and hydrogen peroxide (H₂O₂), in organic solvent.

Key Words : Phthalonitrile, Metal-Free Phthalocyanine, Metallophthalocyanine Oxidation, Catalytic Aktivity

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Azot ve oksijen donör atomu içeren bazı makrosiklik bileşikler	3
Şekil 2. Metalli ve metalsiz ftalosiyanın bileşik.....	4
Şekil 3. Metalli ftalosiyanın için ideal geometriler	5
Şekil 4. Ftalosiyanınların porfirin ile ilişkisi.....	6
Şekil 5. Ftalosiyanın halkasında numaralandırma sistemi	7
Şekil 6. Ftalosiyanınların kristal yapılarının şematik gösterimi	9
Şekil 7. Metalli ftalosiyanınlarında kristal yapı	9
Şekil 8. Agregasyona uğramış (a) ve agregasyona uğramamış (b) ftalosiyanın için model	11
Şekil 9. Ftalosiyanınlarında olası agregasyon tipleri	11
Şekil 10. Metal Pc' lerde enerji diyagramı	13
Şekil 11. Metalsiz(yeşil) ve metalli(mavi)ftalosiyanınların genel UV/Vis spektrumları	13
Şekil 12. Ftalosiyanınlarında başlangıç maddeleri	17
Şekil 13. Siklotetramerizasyon reaksiyonu ile ftalosiyanın oluşturamayan temel başlangıç maddeleri.....	17
Şekil 14. Metalsiz Pc sentez aşaması.....	18
Şekil 15. Metalli Pc sentez yöntemleri	19
Şekil 16. Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarda potansiyel enerji değişimi	22
Şekil 17. Enzim- substrat ilişkisi	22
Şekil 18. Benzil alkol oksidasyonu	25
Şekil 19. (2) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	31
Şekil 20. (3) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	32
Şekil 21. (4) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	34

Şekil 22. (5) Bileşiğinin elde edilış reaksiyonu.....	35
Şekil 23. (6) Bileşiğinin elde edilış reaksiyonu.....	37
Şekil 24. (7) Bileşiğinin elde edilış reaksiyonu.....	38
Şekil 25. Benzil alkolün oksidasyon tepkimesinde zamana bağılı ürün dönüşümleri [Reaksiyon koşulları sıcaklık =90 °C, benzil alkol (1.27×10^{-3} mol), TBHP (2.54×10^{-3} mol), kobalt (II) (3.17×10^{-3} mol), subs/kat: 400]	51
Şekil 26. Benzil alkol oksidasyonuna sıcaklık değışiminin etkisi [s/k: 400, TBHP (2.54×10^{-3} mol), benzil alkol (1.27×10^{-3} mol), kat: kobalt (II)	52
Şekil 27. Benzil alkol oksidasyonuna kobalt (II)'nin yükseltgenmesinin gözlemlendiğı UV-Vis grafiğı [Reaksiyon koşulları: benzil alkol (1.27×10^{-3} mol), TBHP (2.54×10^{-3} mol), kobalt (II) (3.17×10^{-3} 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 grafiğı	52
Şekil 28. Benzil alkolün oksidasyon tepkimesinde zamana bağılı ürün dönüşümleri [Reaksiyon koşulları sıcaklık =90 °C, benzil alkol (1.27×10^{-3} mol), TBHP (2.54×10^{-3} mol), kobalt (II) (3.17×10^{-3} mol), subs/kat: 400]	54
Şekil 29. Benzil alkolün katalitik oksidasyonu boyunca kobalt ftalosiyanın katalizörü eşliğinde benzaldehit ve benzoik asit ürünlerine dönüşüm mekanizması	54

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri (KBr, tablet, ν/cm^{-1}).....	41
Tablo 2. Sentezlenen orijinal bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri.....	41
Tablo 3. Sentezlenen orijinal bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektral değerleri.....	42
Tablo 4. Sentezlenen bileşiklerin verim ve kütle spektrum değerleri (m/z).....	42
Tablo 5. Sentezlenen orijinal bileşiklerin $^{13}\text{C-NMR}$ spektral değerleri.....	43
Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz değerleri (m/z).....	44
Tablo 7. Benzil alkol oksidasyonuna substrat miktarının etkisine ait veriler (Kat: kobalt (II) ftalosiyanın).....	45
Tablo 8. Benzil alkol oksidasyonunda sıcaklık etkisine ait veriler (Kat: kobalt (II) ftalosiyanın).....	45
Tablo 9. Benzil alkol oksidasyonuna oksidant konsantrasyonunun etkisine ait veriler (Kat: kobalt (II) ftalosiyanın).....	46
Tablo 10. Benzil alkol oksidasyonuna oksidant türünün etkisine ait veriler (Kat: kobalt (II) ftalosiyanın).....	46

KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Absorbans
Al ₂ O ₃	: Alüminyum Oksit
Atm	: Atmosfer
A °	: Angström
CDCl ₃	: Dötero Kloroform
CHCl ₃	: Kloroform
CH ₃ OH	: Metanol
CoCl ₂	: Kobalt(II) Klorür
CuCl ₂	: Bakır(II) Klorür
DBN	: 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en
DBU	: 1,8-Diaza-bisiklo[5.4.0]undek-7-en
DCM	: Diklorometan
DMAE	: 2-(dimetilamino)etanol
DMF	: N,N-dimetilformamid
e.n	: Erime Noktası
g	: Gram
H ₂ Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
H ₂ SO ₄	: Sülfürik Asit
H ₂ O ₂	: Hidrojen Peroksit
HCl	: Hidrojen Klorür
HNO ₃	: Nitrik Asit
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
IR	: Infrared Spektroskopisi
K ₂ CO ₃	: Potasyum Karbonat
KBr	: Potasyum Bromür
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
m-CPBA	: m-Kloroperoksibenzoik Asit
MPc	: Metalli Ftalosiyenin

MS	: Kütlev Spektroskopisi
MW	: Mikrodalga
N ₂	: Azot
NaHCO ₃	: Sodyum Bikarbonat
Na ₂ SO ₄	: Sodyum Sülfat

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Anorganik kimyanın en hızlı gelişen dalı koordinasyon kimyasıdır. Koordinasyon bileşikleri ile ilgili ilk modern çalışmalar Alfred Werner ve Sophus Meds Jorgensen ile başlar [1].

Koordinasyon bileşikleri, inorganik bileşiklerden ve organik bileşiklerin inorganik bileşiklerle olan reaksiyonlarından oluşurlar. Bu nedenle Koordinasyon Kimyası bu iki bilim alanı arasındaki sınırı ortadan kaldırır. Bu bilim dalı, metal iyon veya atomunun elektron alıcısı (akseptör) olarak, elektron, elektron fazlalığı olan elektron verici (donör) ile etkileşmesi sonucu oluşan yeni bileşikleri ve bunların oluşturdukları komplekslerin mekanizmalarının incelenmesi, koordinasyon kimyası, biyokimya, nükleer kimya, boyar madde ve ilaç kimyası gibi birçok alanlarda giderek artan bir öneme sahiptir.

Koordinasyon bileşiklerinde, bir metal iyonu bir elektron verici (donör) grup ile bağ oluşturmuş durumdadır. Bu şekilde meydana gelen maddeye kompleks ya da koordinasyon bileşiği denir. Metal iyonu ile reaksiyona giren maddede (ligant) iki veya daha fazla donör özelliğe sahip grubun bulunması halinde, reaksiyon sonucunda oluşan kompleks bileşikte bir veya daha fazla halkalı yapı meydana gelir. Meydana gelen bu molekül, şelat bileşiği veya şelat olarak isimlendirilir. Metal ile reaksiyona giren liganda da şelat teşkil edici denir.

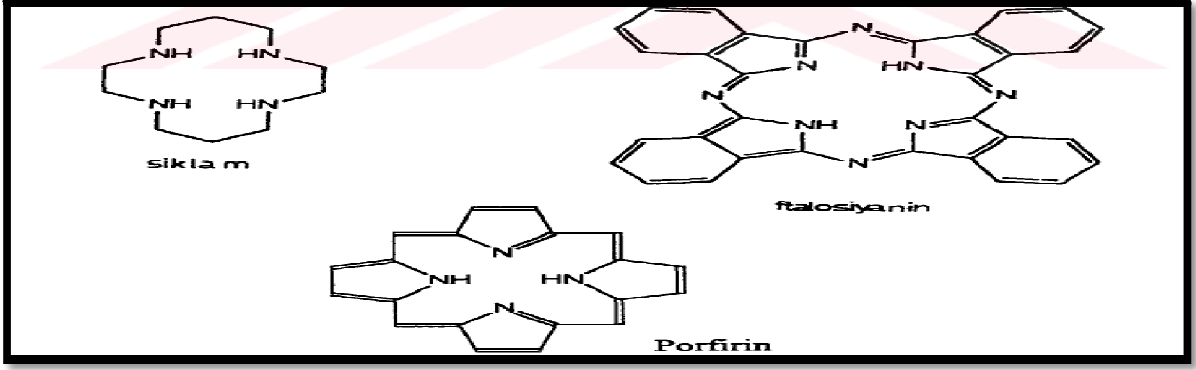
Ligantların donör özelliklerinin bağ oluşumunda önemli olması sebebiyle, oluşacak olan koordinasyon bağı, metal ve ligantların özelliklerine bağlı olarak farklı ölçüde kovalent ve iyonik karaktere sahiptir. Bu nedenle kompleks veya şelat bileşiğinin gösterecek özellikler, reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına ve ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomların delokalizasyonuna bağlıdır. Bu sebepten dolayı koordinasyon bileşikleri, organik ve inorganik karakterlerin bir bileşimi olarak ortaya çıkarlar. Klasik kimya teorileri, bu bağ karakterlerini açıklamada güçlük çeker. Bu tür bileşiklere uygulanabilecek ilk teori Valans bağ teorisi' dir. Bu teori: merkez atomun valans orbitallerinin enerji seviyelerinin birbirine yakın olmasını dikkate alarak, söz konusu orbitaller arasında bir hibritleşmenin varlığı ve buna bağlı olarak oluşan sigma (σ) bağlanma esas alır. Koordinasyon bileşiklerinin

yapılarını aydınlatmak için kullanılan daha gerçekçi bir teori de Kristal Alan Teorisi' dir. Bu teori, metal-ligant bağının “ iyonik “ karakter taşıdığını kabul ederek, 1950' li yıllara kadar Valans Bağ Teorisi ile açıklanamayan bazı özellikleri açıklayabilmiştir. Bunu takip eden yıllarda Molekül Orbital Teori ve Ligant Alan Teori gibi daha gelişmiş teorilerle bu moleküllerin yapılarının aydınlanabilmesi mümkün olmuştur [2].

Kompleks bileşikler, çözücüde kısmi bir dissosiasyonuna uğramasına rağmen bozulmaz. Bu nedenle koordinasyon bileşikler pek çok alanda yer almaktadır. İlaç sanayisinde, metal ekstraksiyonunda, elektrik ve elektronik sanayisinde, suların sertliğinin giderilmesinde, stabilizatör maddelerin sentezinde, tekstil sanayisinde boyar madde, polimerizasyon reaksiyonlarında katalizör, antioksidant ve dezenfektan aracı olarak kullanılmaktadır. Bütün biyolojik yapılarda da koordinasyon bileşiklerinin önemi bilinmektedir. Hayatın devamı için gerekli olan hemin prostatik grubu bunlara örnektir. Bitkilerin fotosentez olayını katalize eden ve hayati öneme sahip olan yeşil pigment klorofil maddesi bir magnezyum pirol şelatıdır. Bu sebepten dolayı bu maddelerin de birer koordinasyon bileşiği olması nedeniyle koordinasyon bileşikler biyokimya ile de ilgilidir. Tetrapirel türevleri olarak gruplandırılabilen porfirinler, ftalosiyaninler, tetrabenzo porfirinler ve porfirazinler, son yıllarda hem temel bilim hem de uygulamalı çalışmalar için üzerinde önemli durulan konulardan birini oluşturmaktadır. Bu gruptan olan porfirinler sadece biyolojik açıdan önem taşımakla kalmayıp, zengin koordinasyon kimyasi, kataliz ve malzeme bilminde ki uygulaması ile de ilgi çekmektedir [3].

1.2. Makrosiklik Bileşikler

En az dokuz üyeli ve en az üç donör atomu olan halkalı bileşiklere, makrosiklik bileşikler denir. Hetero atom olarak aynı cins veya değişik cins atom atamlar (O, N, S gibi) aynı makrosiklik bileşik üzerinde olabilir. Porfirinler ve benzeri yapıdaki ftalosiyanin pigmentleri ilk sentezlenen ve yapısı aydınlatılan makrosiklik bileşiklerdir [4].



Şekil 1. Azot donör atomu içeren bazı makrosiklik bileşikler

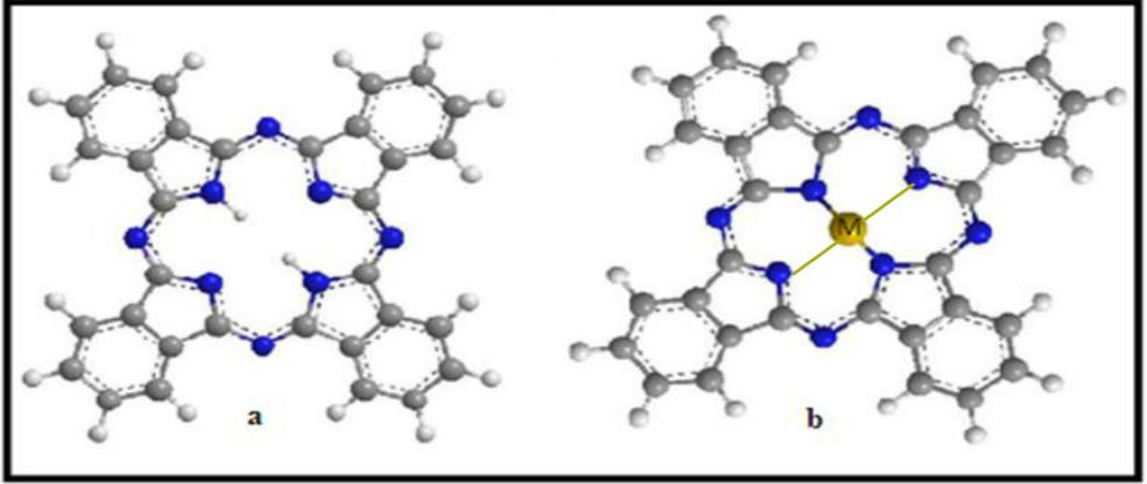
Makrosiklik polieter, poliamin, politiyoeter tipindeki bileşikler çok ilginç ve olağanüstü iyon bağlama özelliği göstermektedirler. Bu tip bileşiklerin iç kısımları elektronegatif atomlardan dolayı meydana gelen hidrofil bir oyuk ve dış kısımları da hidrofobik karakterde esnek bir çevreden oluşmaktadır [6].

Çok değişik anyon ve katyonlarla ve hatta nötral moleküllerle bağ yapmak üzere belirgin bir eğilimleri vardır. Bağ yaparken pek çok defa konformasyonel değişimlere maruz kalırlar. Hidrofobik dış evreleri pek çok iyonik maddeyi organik çözücülerde ve membran ortamlarında çözülmüş halde tutabilir [7]. Bunların içinde özellikle dikkat çeken, polieterlerin bazı alkali ve toprak alkali metal iyonlarına karşı gösterdiği kuvvetli ilgi ve seçiciliktir. Bu durum, bu tür bileşiklerin biyolojik sistemlerde aktif iyon taşımının çalışmalarında model bileşikler olarak kullanılmasını sağlamıştır [8].

1.3. Ftalosiyeninler

Ftalosiyeninler, 18π elektron sistemine sahip 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) düzlemsel makro halkalardan oluşurlar. Bunlar, vücutta oksijenin taşınmasını sağlayan hemoglobin ve fotosentezde temel görevi üstlenen klorofil gibi doğada bulunan porfirinlere yapısal olarak benzeyen dört iminoizoindolin biriminin kondenzasyon ürünleridirler. Doğadaki benzerlerinin özelliklerinin incelenmesinde uygun birer moleküler model olan ftalosiyeninler, zamanla eşsiz özelliklerinin keşfedilmesiyle birlikte birçok uygulamada porfirinlere üstünlük sağlamış bu gün ise üzerinde en çok çalışılan koordinasyon ve makrosiklik bileşikler olmuşlardır. Ftalosiyenin adını Yunanca'da mineral yağı anlamına gelen naphta ve koyu mavi anlamındaki cyanine kelimelerinden alır. Tetraazatetrabenzoporphirinler olarak da adlandırılan ftalosiyeninler (Pc), maviden

kahverengiye kadar değişebilen koyu renklere sahiptirler. Metalli ftalosiyanın oluşumu molekülde merkezde bulunan izoindolün hidrojen atomlarının metal katyonu ile yer değiştirmesi ile olur.



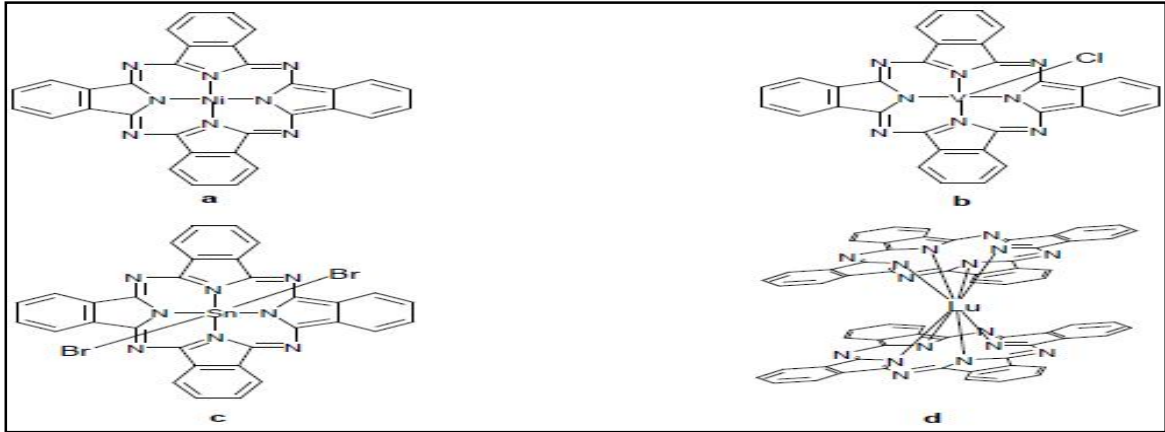
Şekil 2. Metalli ve metallsiz ftalosiyanın bileşikleri

İlk metal free ftalosiyanın bileşigi 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından asetik asit ve ftalimit'den o-siyanobenzamid sentezi sırasında bilinmeyen koyu mavi renkli yan ürün olarak elde edilmiştir [9]. 20 Yıl sonra ilk metalli ftalosiyanın bileşigi Diesbach ve Van Der Weid tarafından o-dibromobenzenin bakır siyanürle piridin içerisinde 200 °C' de ısıtılması ile mavi renkli ve çözünmeyen ürün olarak bakır ftalosiyanın elde edilmiş ancak yapısını aydınlatamamışlardır [10]. 1928 Yılında Scottish Dyes Ltd. şirketinde endüstriyel olarak ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid üretilirken reaksiyon ortamında mavi-yeşil renkli bir safsızlık görülmüştür. Yapılan incelemelerde bu safsızlığın reaktörün cam astarındaki bir çatlaktan dış demir gövdeye sızan ftalimidin demirle yaptığı bir ürün olduğu ve çok kararlı, çözünmeyen pigment özelliği taşıdığı görülmüştür ve bu ürün daha sonra demir ftalosiyanın (FePc) olarak belirlenmiştir [11]. Ftalosiyanın yapısı 1929'dan 1933'e kadar Linstead ve grubunun yapmış olduğu çalışmalar neticesinde aydınlatılmıştır. Linstead ftalosiyanın üzerine yaptığı çeşitli fizikokimyasal ölçümlerle yapılarını doğrulamış, X-ışını veya elektron mikroskobu gibi metotlarla da ftalosiyanın düzlemselliği tespit edilmiştir [12].

Ftalosiyanimler metal tuzları ile şelat kompleksleri vermek üzere reaksiyona girerler. Bu, ftalosiyanimlerin ligand olarak en önemli özelliklerinden biridir. Kararlı yapılar olan tetrapirrol türevi makrosiklik bileşikler konjuge π -elektron sistemlerine, yüksek simetriye, düzlemselliğe ve elektron delokalizasyonuna sahip olduklarından elektrofotografi, optik veri toplaması, gaz sensörü, sıvı kristal, lazer teknolojisi için boyar madde olarak kullanımı gibi pek çok uygulama alanına sahiptir. Düzlemsel geometriye sahip bu moleküllerin aromatik makro halkalarının hem verici (donör), hem de alıcı (akseptör) olması çok değişik reaksiyonları katalizleme yeteneğini ortaya çıkarmıştır. Bu yüzden, her yıl 50,000 tondan fazla ftalosiyanim üretilmektedir.

Günümüze kadar yaklaşık 70 farklı element ftalosiyanimlerde merkez atom olarak kullanılmıştır. Kare düzlem geometride olan ftalosiyanimin koordinasyon sayısı dördür. Daha yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metallere, karepiramit, tetrahedral ve oktahedral gibi yapılar oluşur. Ftalosiyanimler, Lantanid ve Aktinidlerle sekiz koordinasyonlu sandviç tarzı kompleks oluştururlar [13].

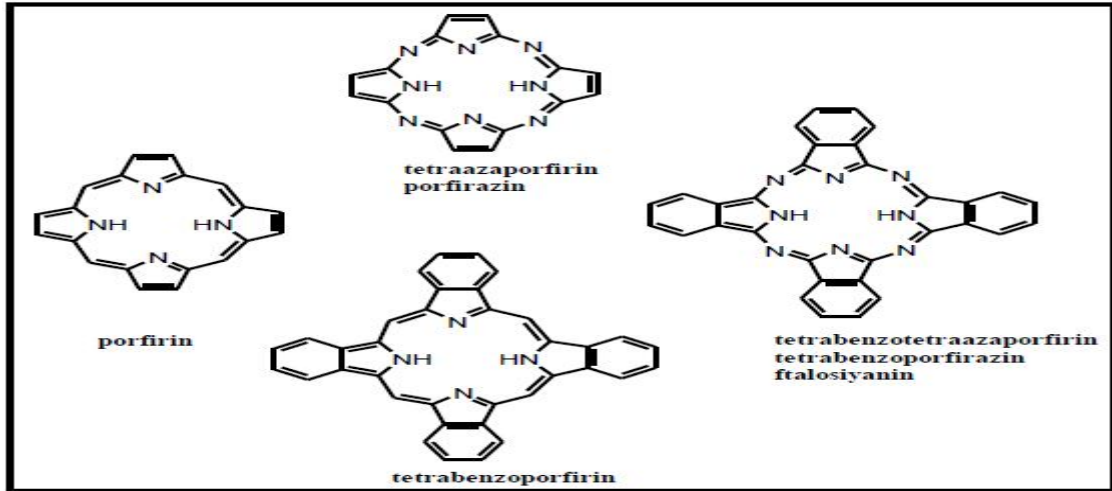
Metalli ftalosiyanim için ideal geometriler Şekil 3’de verilmiştir. a) kare düzlem b) kare piramit c) oktahedral ve d) sandviç şeklindeki yapılarıdır.



Şekil 3. Metalli ftalosiyanim için ideal geometriler

Tetrapirrol bileşiklerde pirol heteroatomları birbirinden karbon ile ayrılırsa porfirin (P), azot ile ayrılırsa porfirazin (Pz), azot ile ayrılan pirol heteroatomu benzen grubu içerirse ftalosiyanim (Pc) olarak adlandırılır. Porfirinler belli dalga boylarında radyasyon enerjisi absorpladıklarından ışığa duyarlı maddeler veya ışığa karşı koruyucu maddeler olarak kullanılabilirler. Porfirin metal kompleksleri biyokimya ve koordinasyon kimyası

açısından çok önemli yere sahiptirler. Bu bileşikler kana kırmızı rengini veren hemoglobin ve yapraklara yeşil renk veren klorofilin ve B12 vitaminin yapısında bulunurlar. Porfirin ve ftalosiyanimler, temelde birbirinden farklıdır, porfirinler porfin molekülünden oluşurlar. Porfirin yapısı, dört pirol biriminin metil karbonlarının π -konjugasyonu ile oluşmuştur. Ftalosiyanim molekülü ise yapısındaki dört izoindolin grubunun azo azotları ile bir arada tutunması ile oluşur. Ftalosiyanim de porfirin halkası gibi 18 π -elektron sistemi ile Hückel kuralına göre aromatik özellik gösterir. Ftalosiyanim yapısında halkayı oluşturan bağlar porfirinden daha kısadır. Porfirinlerdeki pirol halkalarını birbirine bağlayan metilen köprülerinin yerine eğer imino köprüsü olursa elde edilecek bileşikler tetraazaporfirinler yani porfirazinlerdir. Amfoter özellik gösteren porfirazinler 18 π -elektronuna sahiptirler. Porfirinlerle ftalosiyanimler arasında özelliklere sahip olan porfirazinler genellikle boya olarak kullanılırlar. Lazer teknolojisi ve elektrooptik gibi ileri teknoloji uygulamaları da mevcuttur [14].

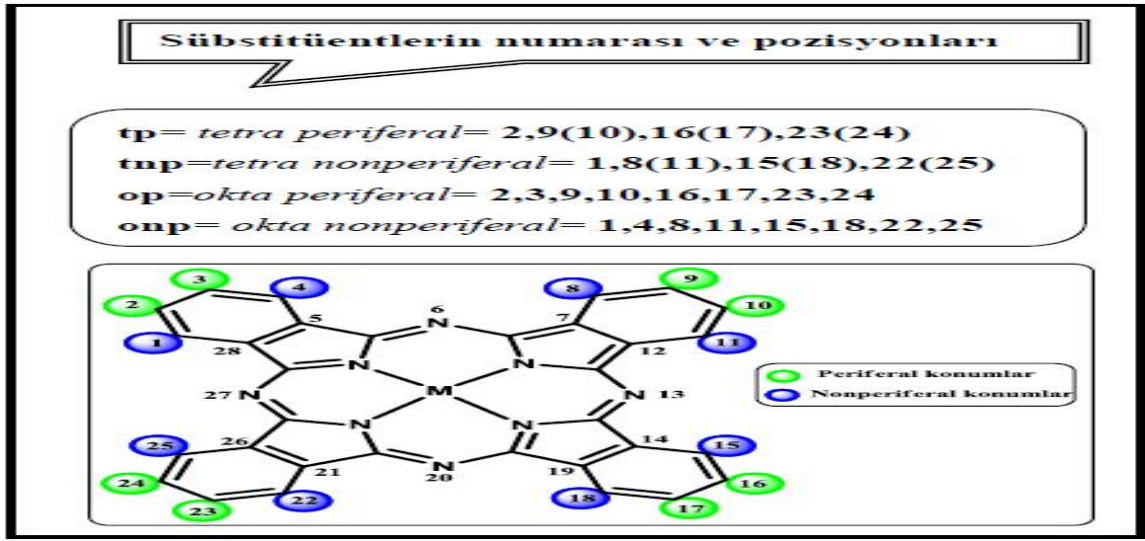


Şekil 4. Ftalosiyanimlerin porfirin ile ilişkisi

1.4. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması

Metalsiz ftalosiyanimler “dihidrojen ftalosiyanim” (H_2Pc) , “serbest baz ftalosiyanim” ya da yalnız ftalosiyanim (Pc) olarak isimlendirilirken, Metal içeren ftalosiyanimlerde (MPc) kation ftalosiyaniminden önce yazılarak kısaltma yapılır (örneğin $PbPc$).

Makrosiklik bir halkaya sahip olan ftalosiyanin bileşiminde süstitüsyon yapılabilecek 16 uygun pozisyon bulunur. Bu pozisyonlardan 8'i periferal (2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24), diğer 8'i nonperiferal (1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25) olarak adlandırılır. Nonperiferal konumlarda ilgili çeşitli çalışmalar mevcutsa da en önemli sorun burada grupların birbirlerine sterik engelleme oluşturmalarıdır. Periferal konumlar bu açıdan daha rahat oldukları görülmüştür [15].



Şekil 5. Ftalosiyanin halkasında numaralandırma sistemi

1.5. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyanin molekülünün merkezini oluşturan izoindolinin hidrojen atomları metal iyonu ile kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyaninlerin oluşumunu sağlar.

Metal içeren ftalosiyaninlerin çoğu, siklotetramerizasyon için template etki gösteren metal iyonu kullanılarak ftalonitril veya diimino izoindolinden elde edilir. Genel olarak iki bölümde toplanabilir; elektrokovalent ve kovalent. Elektrokovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve çözücülerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Lityum ftalosiyanin diğerlerinden farklı olarak alkol içinde oda sıcaklığında çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu lityum ile yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanin oluşur. Kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrokovalent olanlara kıyasla daha karardır. Bazı türleri inert ortamda 400-500 °C sıcaklıkta

bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışındaki diğer organik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi; metal ile ftalosiyanın arasındaki bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün pseudo (yalancı) aromatik karakter taşımasıdır.

Ftalosiyanınlar genel olarak suda çözünmezler. Elektro kovalent ftalosiyanınların organik çözücülerde çözünürlüklerinin olmamasına karşılık kovalent türde olanlar 1-klornaftalen gibi bazı çözücülerde çözünürler. Buna karşılık ftalosiyanınların çözünürlükleri artırılabilir. Bütün ftalosiyanınlar nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli reaktiflerle muamele edildiğinde yükseltgenme ürünü olarak ftalimide dönüşürler. Bakır ftalosiyanının seryum sülfatlı ortamda kolaylıkla yükseltgenir. Bu özellik bakır ftalosiyanınların kantitatif analizlerinde kullanılır.

Metal ftalosiyanınların özellikle demir ftalosiyanın ilginç bir özelliği oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yapmasıdır. Böylece ftalosiyanın varlığında benzaldehit hava oksijeni ile benzoik aside oksitlenebilir.

Ftalosiyanınların kararlılığı merkez kavitenin çapı ile metal atomunun atomik çapının uygun olmasına bağlıdır. Ftalosiyanınların merkez kavitesinin çapı 1.35 \AA 'dur. Metallerin atomik çapları bu değerden önemli düzeyde büyük veya küçük olduğu zaman metal atomları ftalosiyanınından kolaylıkla ayrılabilir. Ftalosiyanın bileşiği oldukça gergin bir yapıya sahiptir.

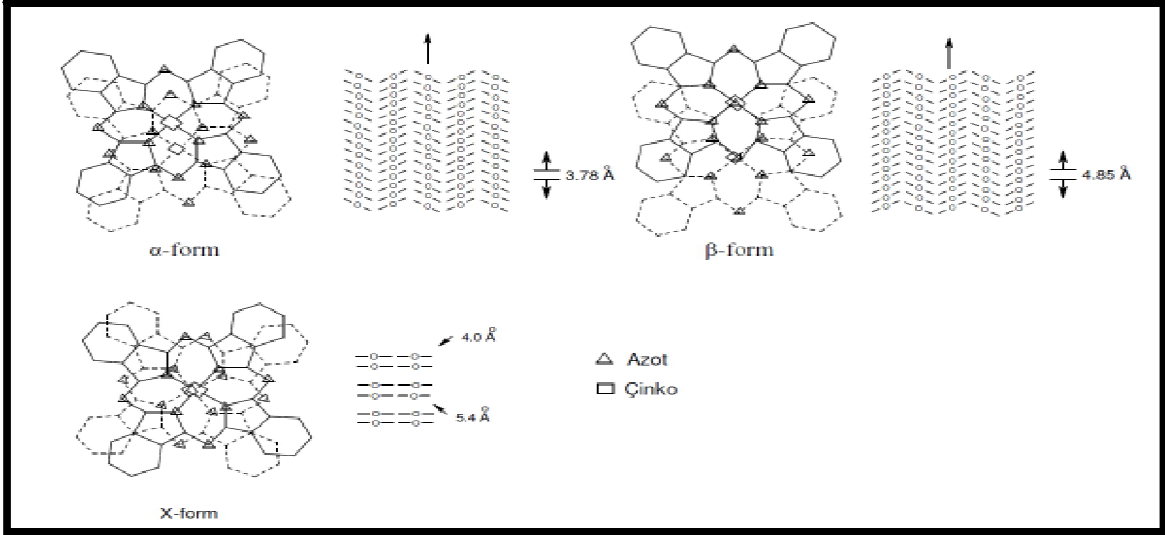
1.6. Ftalosiyanınların Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyanınlar, 16 atom ve $18-\pi$ elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatik bir yapıdadır ($4n+2 = 18$ ve $n = 4$). Ftalosiyanınlar yüksek kristal yapıda, kırmızımsı maviden, mavimsi yeşile değişen renklindedir ve son derece yüksek termal kimyasal kararlılığa sahiptirler. Makrohalkaya iki proton ya da iki değerlikli bir metal iyonu bağlanmasıyla nötrallik sağlanmaktadır. Ftalosiyanınlar heteroaromatik π -konjuge sistemi nedeniyle şiddetli $\pi-\pi^*$ geçişleri gösterirler.

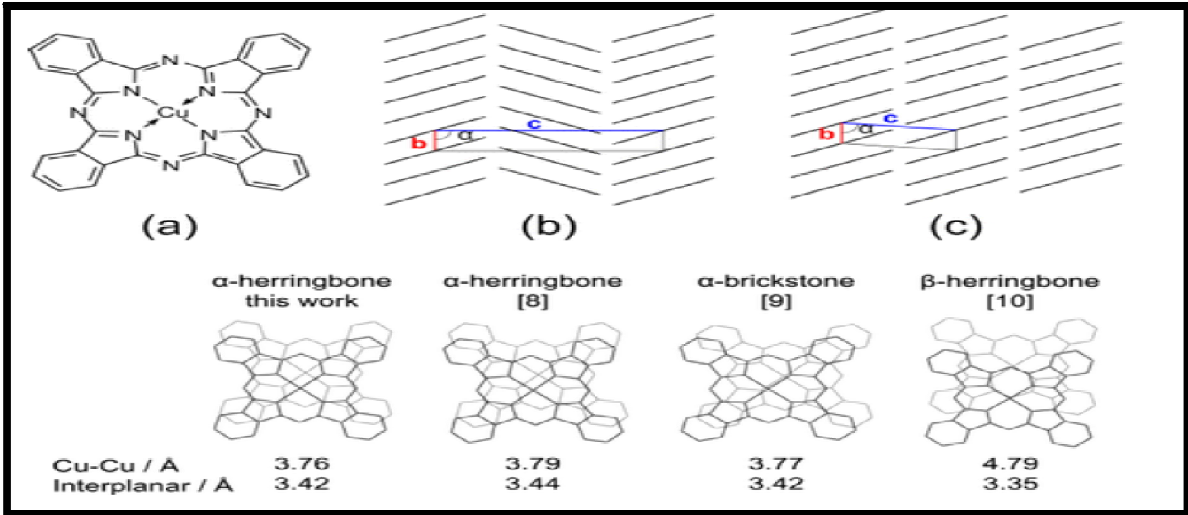
Metalli ftalosiyanınlar, örneğin Cu, Ni, Pt ve benzeri düzlemsel yapıda ve D_{4h} nokta grubuna sahiptir. Düzlemsellikten sapma $0,3 \text{ \AA}$ Angströmdür.

Süstitüe olmamış ftalosiyanınların ticari yönden önemli olan iki tip kristal yapısı vardır. Bunlardan biri α -diğeri de β - yapısıdır. Bu iki yapı arasında çözünürlük, renk,

termodinamik kararlılık açısından farklar vardır. β yapısı, α yapısına göre daha karardır, yapılar X-ışını saçılması yöntemiyle birbirinden ayrılabilirler.



Şekil 6. Ftalosiyanın kristal yapılarının şematik gösterimi



Şekil 7. Metalli ftalosiyaninlerde kristal yapı

α -Yapısı, sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilir. Derişik sülfat asidi içinde çözülmüş ftalosiyanınin hızla seyreltilmesi ile α -formunun çökmesi bu olaya örnek verilebilir. Daha kararlı olan β -formu ise, sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında oluşur. Ayrıca, α -yapısı 200 °C ve daha yüksek sıcaklıklara ısıtılır veya

aromatik karakterli organik çözücülerle muamele edilirse β -yapısı elde edilir. X-kristal yapısı ise α - formunun öğütülmesi ile elde edilir [16].

1.7. Ftalosiyanın Çözünürlük Özellikleri

Sentezi, saflaştırma süreçleri ve karakteristik özelliklerinin incelenmesi esnasında ve sonrasında herhangi bir uygulamada kullanılması sürecinde ftalosiyanın bileşiklerinin çözünürlükleri ayrı bir önem taşımaktadır. Çözünür olmayan bir ftalosiyanın saflaştırılması zor olacak veya hiç mümkün olmayacaktır, uygulama alanında kullanılması da zorlaşacaktır. Aynı şekilde ister boyarmadde veya katalizör olarak isterse ileri teknoloji ürünü olarak kullanılması mümkün olmayacaktır. Çözünürlük problemini çözmek için iki çözüm önerilmektedir:

- 1) Ftalosiyaninlere periferel veya non-periferel konumlardan süstitüentler eklemek,
- 2) Ftalosiyanın düzlemi üzerinden çözücü ile etkileşime girebilecek bir metal iyonu tercih etmek.

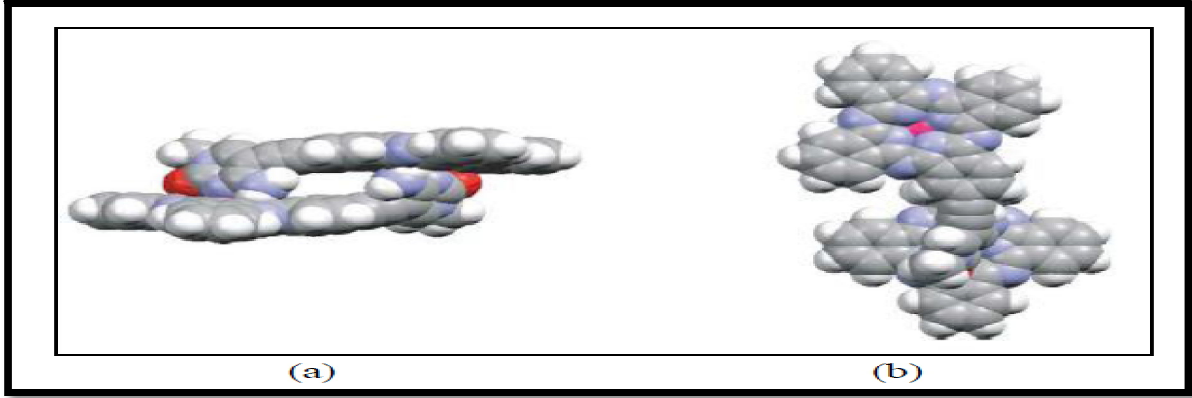
Çözünürleştirmede özellikle periferel konumlardaki süstitüentlerin kullanılması yoluna başvurulur. Süstitüe gruplar olarak alkil, alkoksi, alkilsülfanil gibi uzun zincirli ve hacimli gruplar apolar çözücülerde çözünürlüğü sağlar. Sülfonyum, zincirli ve hacimli gruplar apolar çözücülerde karboksi veya kuaterner amonyum grupları gibi polar yapıların süstitüsüyonu ile su veya polar çözücülerde çözünürlük sağlanır [17].

1.8. Ftalosiyanın Agregasyon Özellikleri

Agregasyon iki veya daha fazla ftalosiyanın halkasının moleküller arası çekim kuvvetleri sayesinde üst üste istiflenmesidir. Ftalosiyanın agregasyona uğramasına bazı faktörler etki eder. Bunlar;

- Çözücü etkisi
- Konsantrasyon etkisi
- Faz hali (katı, sıvı, gaz)
- Merkez iyonun atom ağırlığının artması
- Sıcaklık
- Merkez iyonun aksiyal konumlarına ambidentat ligandların bağlanması

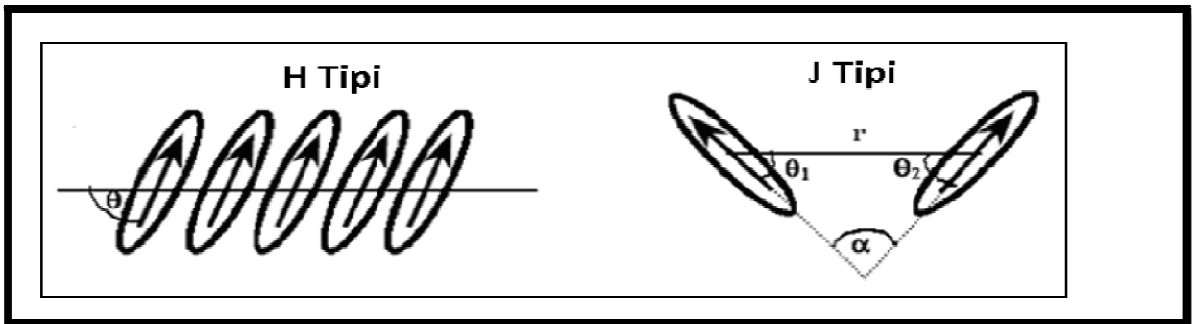
➤ Ftalosiyenin, metallsiz ya da metalli ftalosiyenin oluşu ve makrosiklik birim içeren ftalosiyeninler için çözelti ortamına ilave edilen alkali ya da toprak alkali tuzlarının etkisi [18].



Şekil 8. Agregasyona uğramamış (a) ve uğramış (b) ftalosiyenin için model

Agregasyon eğilimi hem ftalosiyeninlerin sudaki çözünürlüğünü azalmasına hem de floresans ve singlet oksijen kuantum veriminin düşmesine sebep olmaktadır. Agregasyondan dolayı ftalosiyeninlerin UV/Vis spektrumları çözücü konsantrasyonuna bağlı olarak farklılıklar gösterir. Yüksek konsantrasyonda ve polaritesi fazla olan çözeltilerde agregasyon oluşur. Polar çözücülerin kullanılması durumunda agregasyon arttığı için Q bandının solunda bir omuz oluşur ve dolayısıyla Q bandının şiddetinde belirgin bir azalma görülür.

İki veya daha fazla ftalosiyenin halkası moleküler arası çekim kuvvetlerinden dolayı yüz yüze (H tipi) veya yan yana (J tipi) istiflenme agregat oluşturabilirler ve böylece moleküler dimer ya da poligomer formlarının bir karışımı halinde bulunabilirler.



Şekil 9. Ftalosiyeninlerde olası agregasyon tipleri

Kümelenmenin önlenmesi için alınabilecek önlemler şöyle sıralanabilir:

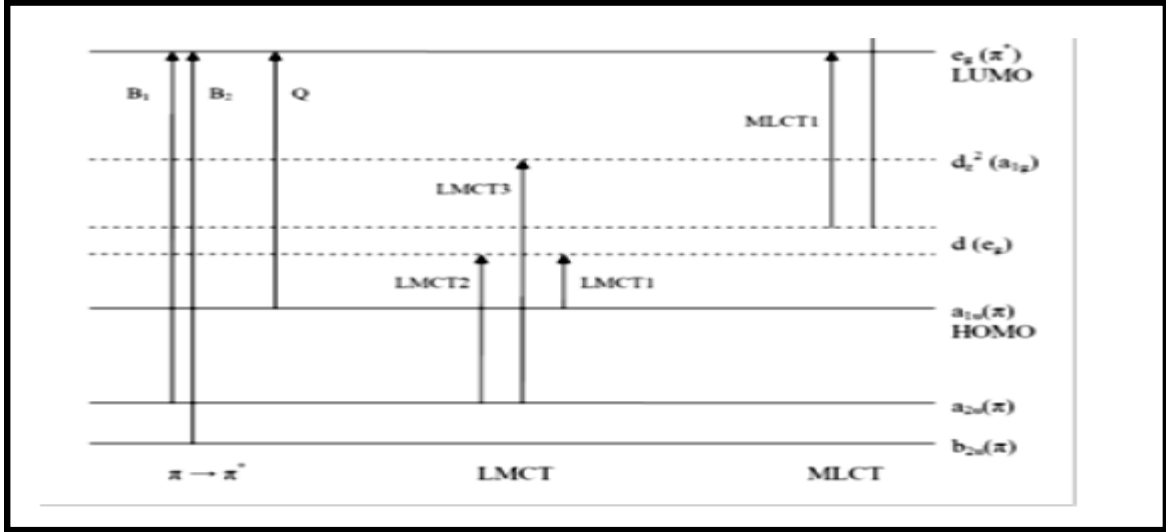
1. Pc halkasının merkezindeki metalin 6 koordinasyon yapmasını sağlamak,
2. α konumunda periferel grup ile süstitüe edilmiş ftalosiyanimlerde Pc halkası düzlemsellikten sapar ve süstitüent dikkatlice seçilirse kümelenme azalır.
3. β konumundaki periferel gruplar ile süstitüedilmiş ftalosiyanimlerde bağlanma noktasının yakınında sterik engelleme oluşturan hacimli grupların, esnek zincire sahip uzun süstitüentlerin, kapatıcı (capping) grupların ve dendrimerlerin tercih edilmesi kümelenmeyi çok azaltır [19].

1.9. Ftalosiyanimlerin Spektroskopik Özellikleri

1.9.1. UV/Vis Spektroskopisi

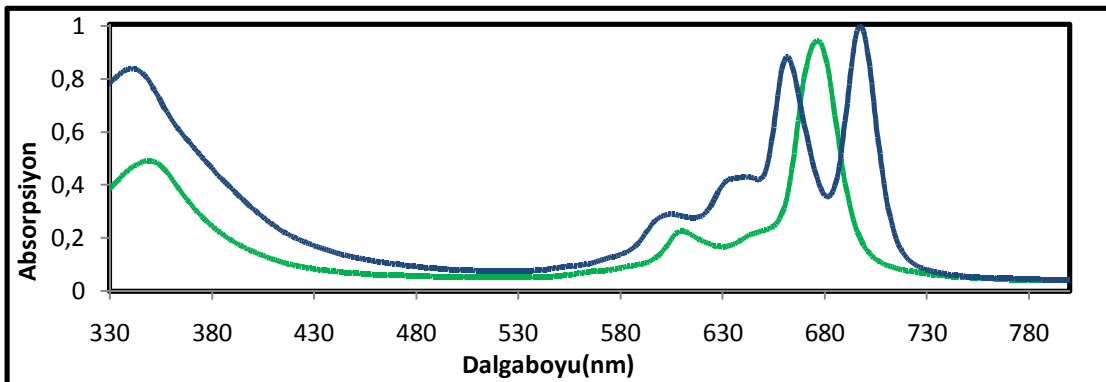
Ftalosiyanim bileşiklerinin UV/Vis spektrumunda iki adet karakteristik pik gözlenir. Metalsiz ftalosiyanimler moleküler simetriden dolayı ikiye yarılmış çift band halinde gözlenir, metalli ftalosiyanimler tek ve daha şiddetli band verir [20]. Bu yüzden metalli ve metalsiz ftalosiyanimler 670-720 nm arasında karakteristik spektrumlarıyla tanınırlar. Birinci pik, 300-400 nm civarında gözlenmekte olup B bandı veya Soret ile 330-230 nm aralığında N ve L bandları şeklindedir [21]. İkinci pik ise 650-700 nm arasında çıkar ve Q bandı olarak bilinir. Q bandının özelliği, molekülün simetrisine göre biçimlenmesidir. Örneğin D_{4h} simetrisindeki molekülde tek bir pik gözlenirken, D_{2h} simetrisinde ikili pik gözlenir. B ve Q bantlarının ftalosiyanim bileşiğinin kompleks özelliğinden ziyade kendisine ait olduğunu belirtmekte fayda vardır, çünkü metal-atom etkileşiminde oluşan d-d geçişlerinin soğurma değerleri en fazla 1000 dolaylarında olmaktadır. Gözlenen bu bantların, çok daha yüksek soğurma değerleri vermeleri nedeniyle $\pi-\pi^*$ geçişlerinden ileri geldiği bilinmektedir. Schaffer tarafından geliştirilmiş Hückel hesapları kullanılarak tipik bir metalli ftalosiyanimin elektronik molekül yörünge yapısı haritalanmıştır. a_{1u} simetrisindeki en yüksek dolu molekül yörüngesinden (HOMO) eg simetrisindeki en düşük dolu olmayan molekül yörüngesine (LUMO) $\pi-\pi^*$ geçişiyle Q-bandı absorpsiyonu oluşur. Şiddetli Q bandı temel hal (HOMO) ve uyarılmış hal (LUMO) enerji seviyeleri arasındaki $\pi-\pi^*$ geçişinden kaynaklanır. B (SORET) bandı ise a_{2u} ya da b_{2u} orbitali ile eg orbitali arasındaki geçişten kaynaklanır (Şekil 10). Düzlemsel metalli ftalosiyanimlerin D_{4h} simetrisine göre daha düşük D_{2h} simetrisiyle metalsiz ftalosiyanimin LUMO yörüngesi Qx

ve Qy durumlarını oluşturur ve Q-bandı ikiye ayrılır. Tetrabütülamonyum hidroksit gibi kuvvetli bir baz kullanılarak metallsiz ftalosiyanın protonları uzaklaştırılıp D_{4h} simetrisinde Pc^{2-} anyonu olduğunda Q-bandının ikiye ayrılması yok olur. Metalli ftalosiyanınların Q-bandının yeri de merkez metal iyonuna bağlı olarak biraz değişebilir.



Şekil 10. MPc'lerin enerji diyagramı.

Genel olarak molekülün simetrisi Q bandının şeklini belirlemede etkilidir ve non-periferel süstitüsyonun Q bandının pozisyonu üzerinde etkisi periferel pozisyona göre daha büyüktür. D_{4h} simetrisindeki metalli Pc'lerde tek bir absorpsiyon piki görünürken, indirgenmiş D_{2h} moleküler simetriye sahip metallsiz Pc'lerde Q bandı x ve y yönünde polarize olduğundan ikiye yarılr [22] (Şekil.11).



Şekil 11. Metallsiz (yeşil) ve metalli (mavi) ftalosiyanınların genel UV-Vis spektrumları

1.9.2. IR Spektroskopisi

Aromatik halkadan kaynaklanan karakteristik bantlardan C-H gerilme bandı 3030 cm^{-1} 'de, C-C gerilme titreşim bandı 1600 cm^{-1} 'de ve 1475 cm^{-1} civarında, düzlem dışı eğilme bantları 750-790 cm^{-1} 'de gözlenir. Metalsiz ftalosiyanimler 3298 cm^{-1} 'de eğilme bantları (yaklaşık 1600 cm^{-1}) 750-790 cm^{-1} 'de gözlenir. Metalsiz ftalosiyanimler, 3298 cm^{-1} 'de görülen N-H gerilme titreşim bandı ile metalli türevlerden ayrılır. Metalli ftalosiyanimlerin kükürtlü türevlerinden baskın olan bant, aril C-S gerilme titreşim bandı olup, 715-670 cm^{-1} arasında görülür.

1.9.3. NMR Spektroskopisi

Makrosiklik π -elektron sistemine sahip olmalarından dolayı ftalosiyanimler diğer büyük diyamanyetik halkalı yapıların $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda gözlenen kaymaları gösterirler. Sübstitüe olmamış metalli ftalosiyanimlerin periferal ve non-periferal konumlardaki H atomlarının sinyalleri eşit şiddette gözlenir. Okta-sübstitüe ftalosiyanimler genellikle düzgün bantlar verirken tetra-sübstitüe ftalosiyanimlerin sinyalleri yayvan olur. Bunun sebebi, okta-sübstitüe ftalosiyanimlerin tek bir yapısal izomerden oluşmasına karşılık tetra-sübstitüe ftalosiyanimlerin 4 adet yapısal izomerin karışımı şeklinde bulunmasıdır. Halkaya eklenen sübstitüentler ve eksenel konumlardaki ligandlar metalli ftalosiyanimlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunu daha da karmaşık yapar. Sübstitüentlerin yapısına ve yerine göre, manyetik alan sinyalleri düşük veya yüksek alana kayabilir. Genelde elektron sunan gruplar sinyalleri düşük alana doğru kaydırırken elektron çekici gruplar ters etkiye bulunur. $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında en ilginç nokta, düzlemsel yapıdaki aromatik 18 π elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyanim çekirdeğindeki (-NH) protonlarının TMS' den daha kuvvetli alana kaymasıdır.

1.10. Ftalosiyanimlerin Saflaştırma Yöntemleri

Sübstitüentsiz ftalosiyanim türleri, derişik sülfirik asitte veya süblimasyon ile hazırlanan çözeltilerinin su veya buz ile yeniden çöktürülmesiyle saflaştırılır. Fakat bu yöntem sübstitüe ftalosiyanimler için kullanılan yöntemlerden değildir. Çünkü bu bileşikler sülfirik asit ve yüksek sıcaklık ortamında bozunmaktadırlar. Diğer yandan bu bileşiklerin çözünme problemlerinin olmasından dolayı kristallendirme ve kromatografi ile

saflaştırmak da mümkün olmamaktadır. Çözünebilen ftalosiyanimlerde ise ekstraksiyon ve kromatografi ile saflaştırmak mümkündür [23]. Çözünürlüğü artırıcı yan grupların olması durumunda ise çeşitli saflaştırma teknikleri kullanılabilir. Bu teknikler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Amino grubu ihtiva eden ftalosiyanimler, derişik HCl de çözülür, daha sonra seyreltik baz çözeltileri ile yeniden çöktürmek mümkün olabilir. Bu yöntemde, bazen safsızlıklarda çözünebilmektedir.
- Alümina kolondan uygun çözücülerle elüe etmek suretiyle yapılabilir.
- Silikajel doldurulmuş kolondan normal, flaş veya vakum yöntemlerinden birinin uygulanmasıyla yapılabilir.
- Jel permutasyon yöntemi uygulanabilir.
- Çeşitli çözücüler ile yıkamak suretiyle yapılabilir.
- Sıcak ekstraksiyonla yapılabilir.
- Süblimasyon tekniğı uygulanabilir.
- Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile yapılabilir [24].

Bu yöntemlerin uygulanmasında bazı zorluklar vardır. Kromatografik yöntemlerle yapılan saflaştırmalarda agregasyon olgusundan dolayı TLC ve kolonlarda bantların birbirine girmesine ve tatbik edilen maddelerin ilerlemesine engel olmaktadır. Bundan dolayı bu yöntemleri zorlaştırmaktadır. En uygun yöntemlerden biri vakumlu sıvı kromatografi yöntemidir, fakat elüsyon zamanı son derece yavaştır ve yorucudur. Jel-permutasyon kromatografisinde ise polimerik ftalosiyanimlerin küçük molekül ağırlıklı safsızlıklarla çapraz bağlanma yaparak kolonları tıkanması muhtemeldir [25].

1.11. Ftalosiyanim Türleri

1.11.1. Metalsiz Ftalosiyanimler (H₂Pc)

Ftalosiyanim sentezi için laboratuarlarda genellikle ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılır. Ftalonitrilden H₂Pc oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon yöntemleri vardır [26]. Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoizoindolin oluşumu başlar. Diiminoizoindolun H₂Pc' yi oluşturur [27]. Diğer bir yöntem de pentanolde çözünen lityum metalinin çözeltilisine yani lityum pentanolat çözeltilisine ftalonitril katılıp kaynatılmasıdır ve böylece Li₂Pc hazırlanabilir. Bu Li₂Pc'nin sulu asit çözeltilisi

kullanılarak demetalizasyonu sonucu H₂Pc hazırlanabilir [28] . Çözücünün kullanılmadığı metalsiz ftalosiyanın elde yöntemleri de vardır. Bunlardan biri ftalonitril ve hidrokinon yaklaşık 200 °C’de ısıtılarak H₂Pc oluşturmaktır [29].

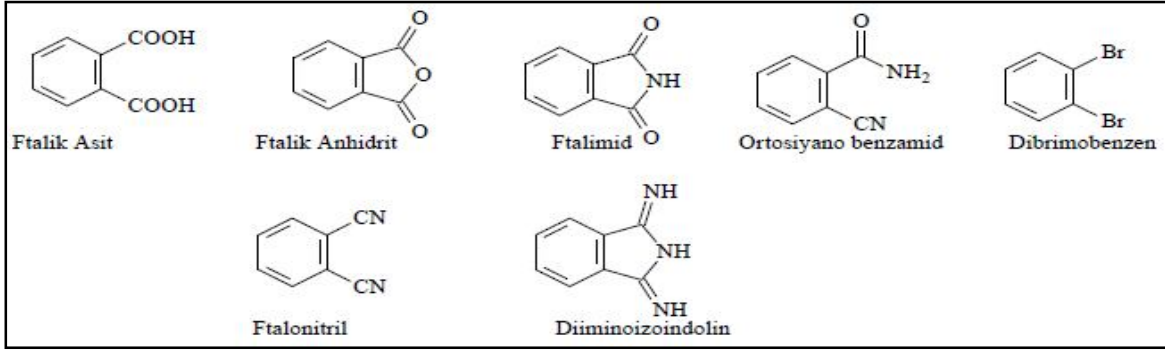
1.11.2. Metalli Ftalosiyaninler (MPc)

Metalli ftalosiyaninler metalsiz ftalosiyaninlere göre daha kolay ve daha yüksek verimde sentezlenir. Bunun sebebi reaksiyon sırasında metalin oluşturduğu template etkidir. Bu sayede reaktantlar uygun pozisyonda birbirlerine bağlanırlar. Metalli ftalosiyaninlerin sentezinde n-pentanol veya benzer alkoller kullanılır. Reaksiyon n-pentanol veya kullanılan benzer alkollerin kaynama sıcaklığında gerçekleştirilir. Bazı katalizör olarak genelde DBU kullanılır. Günümüzde metalli ftalosiyaninlerin sentezi çok çalışılan bir konudur bunun nedeni metalli ftalosiyaninlerin çok iyi iletkenlik göstermeleri ve çok kaliteli ince film oluşturmalarıdır. Ayrıca metalli ftalosiyaninlerin moleküler ve kristal yapıları kolaylıkla değiştirilip çeşitli özellikleri incelenebilir [30].

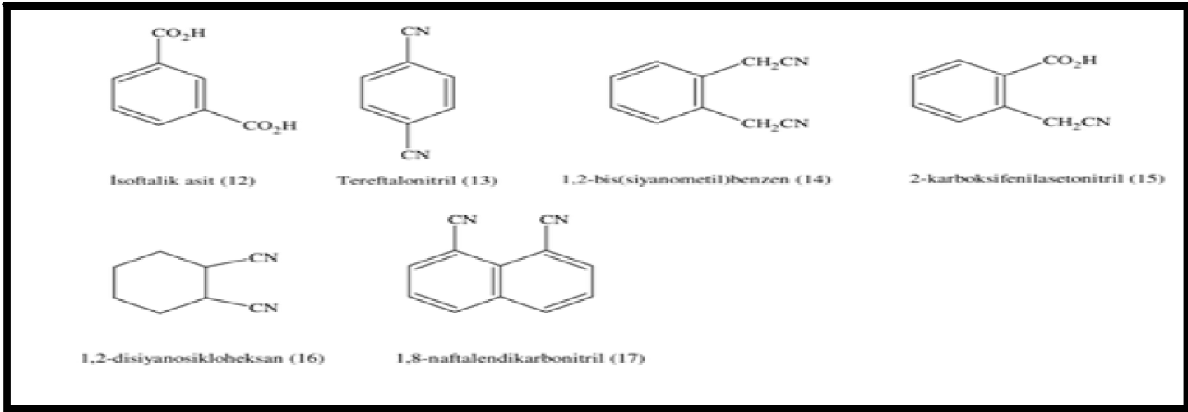
1.12. Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri

Ftalosiyaninlerin sentezi için en çok kullanılan yöntemlerden biri “siklotetramerizasyon” olup yüksek sıcaklıklarda tetramerleşerek ftalosiyanın makrohalkasını oluşturmaktır. Birçok o-disüstitüe benzen türevleri metalsiz ftalosiyanın eldesinde başlangıç maddelerini oluşturur. Fakat birçok laboratuvar sentezlerinde ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılır. Metalsiz ftalosiyaninler ftalonitrilin siklotetramerleşmesiyle çözücü veya çözücüsüz gerçekleştirilir. n-Pentanol veya 2-(dimetilamino)etanol gibi hidrojen verici çözücüler sıklıkla kullanılır.

Ürün verimini arttırmak için kullanılan DBU/DBN (1,8-diazobisiklo[5.4.0]undek-7-en veya 1,5-diazobisiklo[4.3.0]non-5-en) ya da susuz NH₃ gibi bazı katalizörler ftalonitrilin bir eriyik fazda ya da çözücü içinde siklotetramerleşmesinde etkili maddelerdir [31].



Şekil 12. Ftalosiyanın başlangıç maddeleri

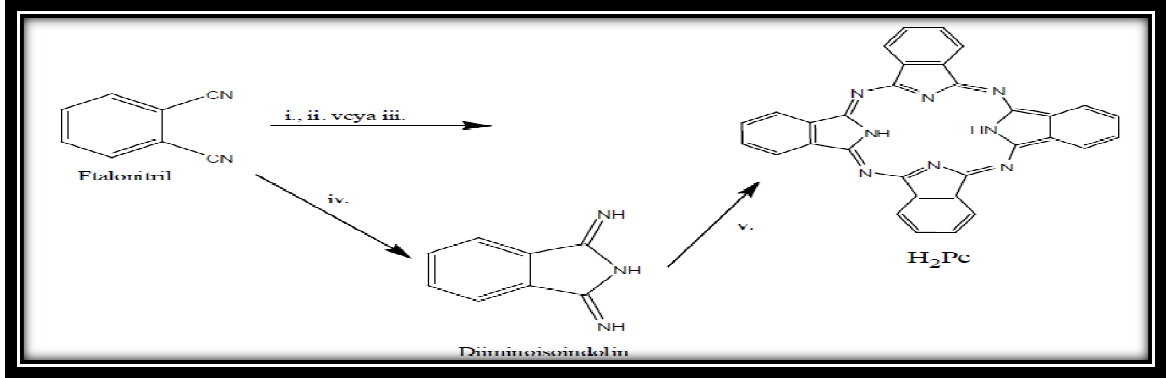


Şekil 13. Siklotetramerizasyon reaksiyonu ile ftalosiyanın oluşturmayan temel başlangıç maddeleri

1.12.1. Metalsiz Ftalosiyanın (H₂Pc) Sentezi

Ftalonitrilden H₂Pc oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon metotları vardır. Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoizoindolin oluşumu başlar. Diizoiminoindolün H₂Pc'yi oluşturur. İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin (ağırlıkça 4:1 oranında) siklotetramerizasyonu ile de H₂Pc hazırlanabilir. Ancak ortamda çok az metal iyonu varlığında bile MPc safsızlığı oluşur. Benzer şekilde 1,8-diazabisiklo [4.3.0] non-5-ene (DBN) ya da 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) gibi nükleofilik engelleyici olmayan bazlar da kullanılabilir ve oldukça yüksek verimle metalsiz Pc elde edilir. Bu baz ftalonitrilin pentanol çözücüsü içerisinde veya eriterek siklotetramerizasyonu için etkili bir maddedir. Bir diğer metotta ise ftalonitrilin 135-140 °C'de n-pentanol veya diğer alkollerde sodyum

veya lityum ile muamelesi disodyum ftalosiyanini verir. Elde edilen metalli ftalosiyaninin derişik H_2SO_4 ile doğrudan muamelesiyle metallsiz ftalosiyanine geçilebilir.



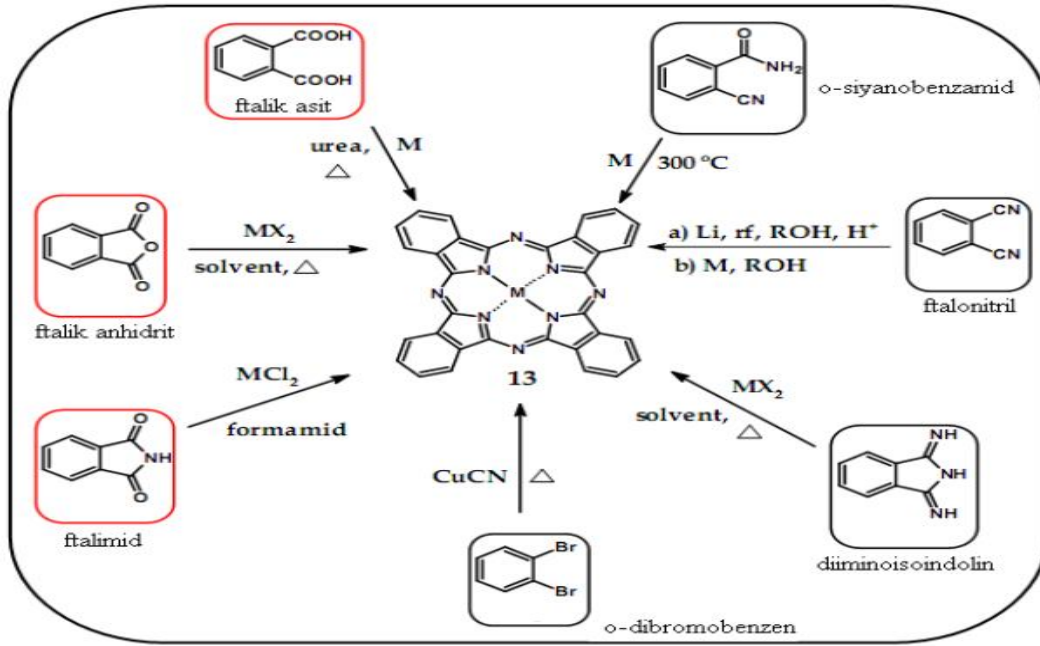
Şekil. 14. Metallsiz Pc sentez şeması

- i. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, sulu hidroliz,
- ii. Hidrokinonla eritme,
- iii. Pentanol çözücüsünde veya eriterek 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en (DBN) ile ısıtma,
- iv. Amonyak (NH_3), sodyum metoksit, metanolde geri soğutucu altında kaynatma,
- v. Yüksek kaynama noktasına sahip bir alkol içerisinde geri soğutucu altında kaynatma [32].

1.12.2. Metalli Ftalosiyanin (MPc) Sentezi

Metalli ftalosiyanin, template etki gösteren metal iyonu kullanılarak ftalonitril ya da diiminoizindolinin siklotetramerizasyonu sonucu kolay bir şekilde sentezlenebilir. Metalli ftalosiyaninlerin sentezinde n-pentanol veya benzer alkoller kullanılır. Reaksiyon n-pentanol veya kullanılan benzer alkollerin kaynama sıcaklığında gerçekleştirilir. Bazik katalizör olarak genelde DBU kullanılır [33]. Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğin demir (II) asetat) ve üre gibi bir azot kaynağı varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, H₂Pc ya da Li₂Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon sonucunda da MPc oluşturulabilir. Çoğu H₂Pc'nin organik çözücülerde çözünmemesi kloranaftalen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik

çözücülerin kullanılmasını gerektirir [34]. Süstitüe veya süstitüe olmayan ftalonitril, diiminoizindolin, metallsiz ftalosiyanın ve Lityum ftalosiyaninden metalli ftalosiyanın elde etme yöntemleri Şekil 12’de verilmiştir [Hanack and Lang, 1994].



Şekil 15. Metalli Pc sentez yöntemleri

1.13. Ftalosiyanınların Kullanım Alanları

Ftalosiyanınlar, mürekkeplerde (özellikle tükenmez kalemlerde), plastik ve metal yüzeylerini renklendirmede, elbise ve kumaş türleri için boya maddeleri olarak kullanılan önemli endüstriyel maddelerdir. Çoğu tür ftalosiyanın boyaları toksik özelliğe sahip değildir.

Örneğin; CuPc türü, Almanya’da gıda boyası olarak kullanılmaktadır. Yine bu türler Amerika’da kontakt lenslerin boyanmasında da kullanılır. Aynı zamanda yiyeceklerin paketlenmesi ve hazırlanmasında kullanılan polimerik kaplama maddeleri için renklendirici olarak da kullanılabilirler [35]. Ftalosiyanınların fotokopi makinalarında fotoiletken madde olarak kullanılmaları bu türler üzerindeki ilginin artmasına neden olmuştur. Ftalosiyanınlar üzerine çalışmaların devam etmesiyle çeşitli alanlarda gelişim ve ilerlemeler kaydedilmiştir.

Ftalosiyeninlerin yaygın olarak kullanım alanları:

1) CuPc, CoPc ve fotodinamik aktiviteye sahip ZnPc gibi türler kimyasal sensörlerde duyarlı, algılayıcı elementler olarak, MgPc ince filmleri yüksek duyarlıklı gaz sensörlerde, özellikle double- ve triple-decker ftalosiyeninler de voltametrik sensörler olarak kullanılmaktadır.

2) Elektrokromik görüntüleme aygıtları olarak,

3) Kanser tedavisi ve diğer tıbbi uygulamalar için fotodinamik maddeler (ışığa karşı duyarlı) olarak,

4) Optik bilgisayar okuma-yazma disklerinin uygulamalarında,

5) Sülfür atıklarının kontrolü için katalizör olarak.

6) Yakıt hücresi (H_2 ve O_2 ile çalışan elektrik akımı veren cihaz) uygulamaları için elektrokatalizde,

7) Enerji üretimi için fotovoltaiik hücre elementleri olarak, bu amaç için fotoelektrokimyasal özelliklere sahip Zn(II)Pc türleri kullanılmaktadır.

8) Sıvı kristalleri ve langmuir filmleri hazırlanmasında,

9) Yarı iletken malzemelerin hazırlanmasında kullanılmaktadır.

Bu uygulamalar için yılda 500.000 tondan fazla monomerik ftalosiyeninler kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda ftalosiyeninlerin üstünlükleri;

- Termal ve kimyasal kararlılıklarına
- Yoğun renklerine
- Redoks özelliklerine
- Katalitik, elektronik ve optik özelliklerine
- Toksik olmamalarına bağlıdır [35].

1.13.1. Katalizör

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyeninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Ftalosiyeninler, Stokrom P450 gibi biyolojik olarak gerekli porfirin içeren metalli enzimlerle çok sık karşılaştırılırlar. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyenin katalizörün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Bununla birlikte, metalli ftalosiyenin katı fazda olduğu heterojen işlemler katalizör kazanımı ve geri dönüşümünü kolaylığı yüzünden oldukça ilginçtir.

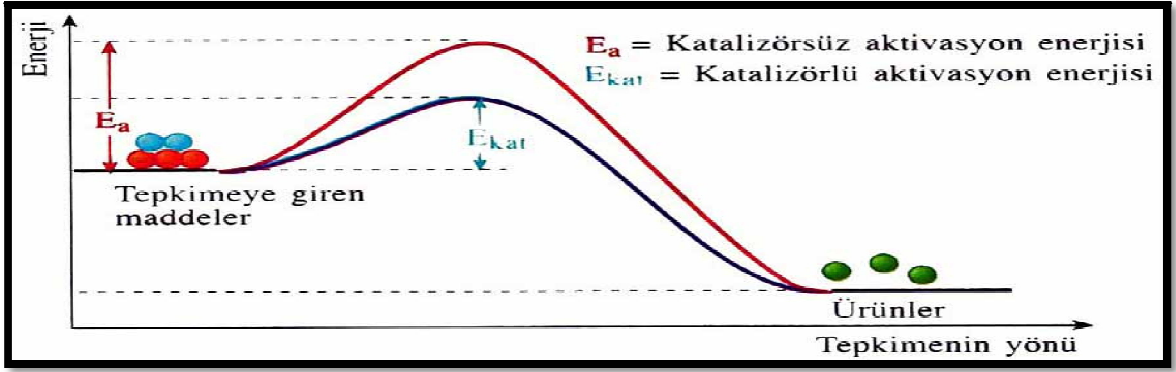
Hem demir, hem de kobalt ftalosiyenin, kuruyan sıvı yağların polimerizasyonunu katalize etmek için kullanılmaktadır. Kısmen hidrojene edilmiş polinükleer aromatik hidrokarbonların peroksitleri, metalli ftalosiyeninlerin varlığında arttırılmış bir verimle daha kolay oluşturulur.

Ftalosiyeninler birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun metalli ftalosiyeninlerle kompleks yapıldığında oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal FePc ya da CoPc'ler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem Merox işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere MPc bağlanır ve silikajelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyeninler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir çünkü metalli ftalosiyenin kendi kendine yükseltgenmesi olmaz [36].

Artan insan nüfusu ve modern toplumun yüksek yaşam standartları toplum malzemelerinin üretimini gerektirmektedir. Üretimin artması yan ürünlerin ve çevre kirliliğinin artışıyla sonuçlanmaktadır. Bu yüzden kimya teknolojileri, minimum toksit etkiye sahip yüksek seçicilik sağlayabilen, enerji tasarruflu ve çevre dostu katalizörlere odaklanıyor. Katalitik özellik gösterdiği bilinen ftalosiyenin bileşikleri oldukça umut vericidir [37].

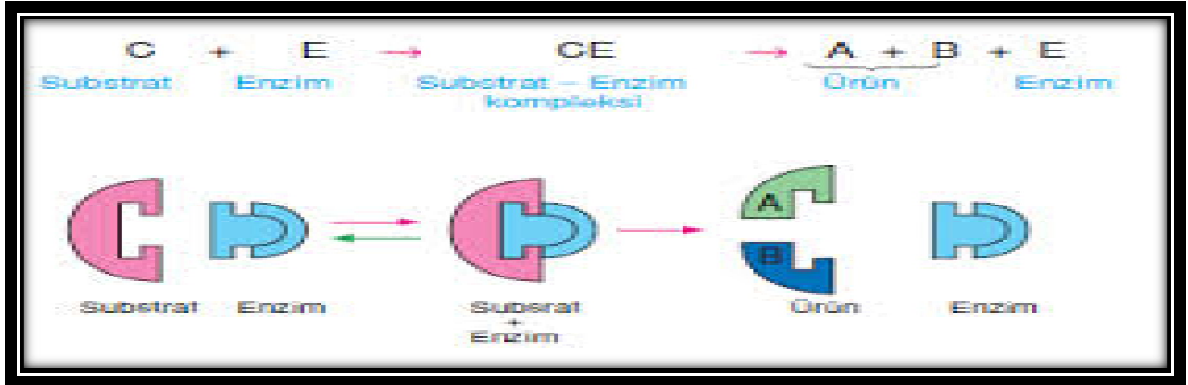
1.14. Kataliz

Yunanca kata ve lyein kelimelerinden türetilen kataliz kelimesi ilk kez 1863 yılında İsveçli kimyager Jöns Jacob Berzelius tarafından tanıtılmıştır. Bugün kataliz, reaksiyonlarda kendilerinin tüketilmediği maddeler ile kimyasal reaksiyonların hızlandırılması işlemi olarak tanımlanır [38]. Kataliz işleminde kullanılan maddelere katalizör adı verilmektedir. Katalizör etkisine katalitik etki denir. Kimyasal bir tepkimenin gerçekleşmesi için aktivasyon enerjisi engelini aşacak enerji kazanılmalıdır. Katalizörler reaksiyonları düşük basınç ve sıcaklıkta gerçekleştirebilir. Bu yüzden katalitik işlemler endüstriyel kimyada talep ve ihtiyaçları karşılamak için oldukça önemlidir [39].



Şekil 16. Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi

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 [40]. 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 [41]. Endüstriyel süreçlerde kullanılan katalizörler enzimlerden daha basit, çok daha az etkin ve seçicidirler.



Şekil 17. Enzim-substrat ilişkisi

Her katalizör her tepkimeyi katalizleyemez. Bir tepkime için en uygun katalizör ancak denel yoldan bulunur. Katalizörler, aynı maddelerden 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 denel

yoldan belirlenmektedir. Moleküler düzeyde bakıldığında katalitik çevrim süresince katalizörler çeşitli ara formlarda bulunabilirler. Bu çevrim aşamalarını aktif bir katalizör defalarca geçebilmektedir. Bu durumda katalizör değişmeden kalabilmektedir. Bir katalizörün verimliliğini anlatabilmek için genellikle çevrim sayısı (TON) ve çevrim frekansı (TOF) tanımları kullanılır. TON bir katalizörün ürün moleküllerine dönüştürdüğü substrat moleküllerinin toplam sayısını, TOF ise birim zamandaki çevrim sayısını ifade eder [42].

Reaksiyon ortamlarında katalizörler homojen veya heterojen olarak kullanılabilirler.

1.14.1. Heterojen Kataliz

Tepkime karışımı ile aynı fazda bulunmayan ikinci bir faz olarak bulunan katalizöre, “heterojen katalizör”; uygulanan işleme ise “heterojen kataliz” denilmektedir. Heterojen kataliz sisteminde, reaktant veya substratlar katalizörün yüzeyine geçici olarak adsorbe olmaktadır [41]. 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 dezavantajlarından [39].

Heterojen katalizörlerin çoğu metaller, metal oksitleri ve asitleridir. Kullanılan metal katalizörlere; Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Ru ve Cu, metal oksitlere Al_2O_3 , Cr_2O_3 , asit katalizörlere ise H_3PO_4 ve H_2SO_4 örnek olarak verilebilmektedir [43].

1.14.2. Homojen Kataliz

Tepkime karışımı ile aynı fazda bulunan katalizöre homojen katalizör ve uygulanan işleme homojen kataliz denilmektedir. Homojen katalizörler genellikle heterojen katalizörlere göre daha yüksek seçicilik ve aktivite göstermektedirler. Homojen katalizlemede katalizör aktivitesinin ve seçiciliğinin yüksek olması nedeniyle atık problemi azalmakta ve ürünlerin saflaştırılması kısmen daha kolay olmaktadır. Homojen kataliz sisteminde kullanılan katalizörler moleküler yapıdadırlar. Reaktantlar katalizöre koordine olup, çeşitli basamaklardan geçerek katalizörden ayrılır ve ürüne dönüşürler. Homojen katalizlemede katalizörlere bağlanan ligandların modifikasyonu ile seçicilik özellikleri artırılabilir veya istenilen farklı özellikler kazandırılabilir [43].

Homojen katalizörlerin çoğu termal olarak hassas maddelerdir. Genellikle $150\text{ }^{\circ}C$ 'nin üzerinde bozunurlar. Ürünleri katalizörden ayırmak için uygulanan indirgenmiş

basınçta destillasyon işlemi pahalı katalizörlerin bozunmasına neden olduğu için ayırma probleminde çözüm olamamaktadır. Kromatografi ve ekstraksiyon gibi ayırma metodları da katalizörün geri kazanımı yerine, kaybına neden olduğu için tercih edilmemektedir. Ürünlerin reaktantlardan ayrılma güçlüğü ve genellikle toksik etkiye sahip organik çözücülerin kullanılması, homojen katalizin diğer dezavantajlarından [39].

1.15. 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.

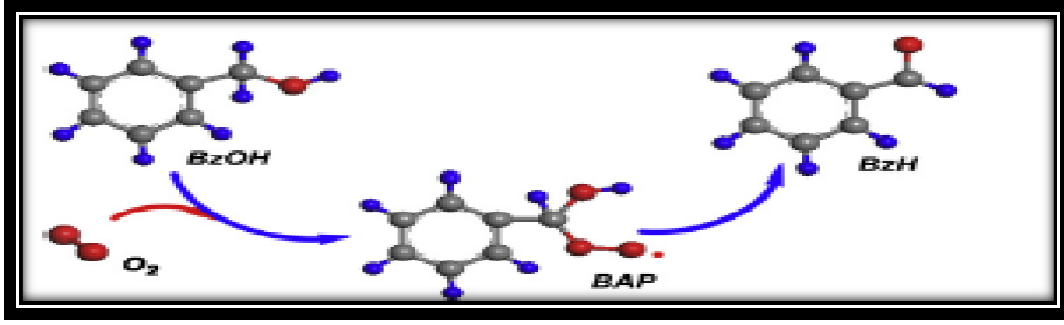
Oksidasyon prosesi kimyasal organik sentezlerde ve endüstride büyük önem taşımaktadır. 19. Yüzyılın ortalarından bu yana yapılan araştırmalarda metallerin ve organik bileşiklerin oksidasyonu üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar arasında özellikle alkollerin ve olefinlerin oksidasyonu endüstriyel öneme sahiptir [42].

1.15.1. Benzil Alkol Oksidasyonu

Alkollerin seçimli oksidasyon aldehit ve keton ürünleri ile sonuçlanmaktadır. Benzil alkolün oksidasyon ürünü benzaldehit'dir. Benzaldehit yaygın kullanımdan dolayı değerli bir kimyasal olarak kabul edilir. Bu kullanım alanlarından bazıları aşağıda sıralanmıştır:

- ❖ Boya endüstrisinde temel başlangıç maddesidir.
- ❖ Çeşitli organik sentezlerde çözücü olarak kullanılır.
- ❖ Benzaldehit kanserle savaşma yeteneğine sahiptir.
- ❖ Kozmetik, parfümeri, besin, farmasötik endüstride yaygın kullanıma sahiptir.
- ❖ Acı bademin yapay yağıdır.

Benzaldehit yaygın kullanımı olmasına rağmen yüksek konsantrasyonlarda kullanımı narkotik etkiye sahiptir ve deriyle teması durumunda dermatite neden olur.



Şekil 18. Benzil alkol oksidasyonu

1.16. Metalli Ftalosiyanınların Katalizör Olarak Tercih Edilmesi

Metalliftalosiyanınlar (MPc), makrosiklik tetraazaporfirinin çok kararlı metal kompleksleridir. MPc'nin metal iyonu özel bir konjuge π -elektron ortamında bulunur ve enzim benzeri özel fonksiyonlara sahiptir. Buna rağmen, MPc'lerin düşük çözünürlük özelliğine sahip olması en önemli problemdir. MPc'lere belirli fonksiyonel gruplar eklenerek çözünürlüğü artırılabilir.

MPc'lerin türevlerinin katalizör olarak kullanılmasını sağlayan çeşitli özellikler şunlardır:

- Tetraazaporfirin halkası aromatik π -elektronlarının varlığından dolayı çeşitli metal iyonlarını bağlayabilmesi,
- Konjuge düzlemsel yapıya ve iki aksiyel koordinasyon bölgesine sahiptir,
- Aromatik halkası hem elektron çekici hem de elektron salıcı olarak davranabilir,
- Termal olarak oldukça kararlıdır.

Metal iyon kompleksleri için çok sayıda ligand sentezlenmiş olup, bunların çeşitli geçiş metalleri ile kompleksleri hazırlanmıştır [44,45]. Bu metal komplekslerinden oksidasyon katalizörü olarak sıklıkla kullanılanlar, metaloftalosiyanınlar, metaloporfirinler ve metal Schiff bazlarıdır. Katalitik aktivite genelde merkez metal iyonuna bağlıdır [46].

Oksidasyon ajanı olarak başta oksijen olmak üzere hidrojen peroksit, çeşitli alkil peroksitler, ozon, permanganat gibi maddeler sıklıkla kullanılmaktadır [47].

MPc kompleksleri, hem homojen hem de heterojen katalizör olarak NO (azot monoksit) molekülünün indirgenmesi ve yükseltgenmesi için potansiyeli düşürür ve reaksiyonu hızlandırır. MPc kompleksleri ve metalli porfirin (MP) kompleksleri benzer yapıya sahiptir ve katalizör olarak kullanılmaktadırlar. MPc'ler bozunmalara karşı daha

dayanıklı oldukları için katalizör olarak MP'lerden daha çok tercih edilir. MPC'lerin katalitik işlemi kimyasal, fiziksel özellikleri ve kimyasal yapıları gibi belirli parametreler açısından tanımlanabilmektedir. MPC komplekslerinin elektrokatalitik aktivitesi içinde yükseltgenme veya indirgenme bölgesi önemli bir faktördür. MPC'lerde metal tabanlı yükseltgenme, halka tabanlılara göre daha iyi elektrokatalitik aktivite gösterirler [48].

1.17. Ftalosiyaninlerin Oksidasyon Çalışmasının Literatürdeki Yeri

Hidrokarbonların (alkanlar, aromatik bileşikler, olefinler gibi) oksidasyonu endüstriyel anlamda büyük önem taşır. Stokrom P-450 nin yapısına benzer olarak metal porfirin ve ftalosiyanin kompleksleri oldukça geniş olarak çalışılmaktadır. Özellikle Co(II), Fe(III), Ni(II), Pd(II) gibi metallere sahip ftalosiyaninler, oksidasyon çalışmaları boyunca büyük ilgi görmüştür [49].

2002 yılında Natasha Grootboom ve Tebello Nyokong 'un yaptığı çalışmada polikloro Fe(II) ftalosiyanin ve tetrasülfo Fe(II) ftalosiyanin 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 ftalosiyanin kompleksleri için en iyi oksidant olduğu bulunmuştur [50].

2004 yılında Nthapo Sethlotho ve Tebello Nyokong 'un yaptığı çalışma, özellikle homojen fazlı sistemler kullanılarak yapılan kataliz çalışmalarında Co(II) ftalosiyanin kompleksinin tert-bütildidroperoksitin oksidant olarak bulunduğu oksidasyon denemelerinde oldukça aktif olduğu gözlenmiştir [51].

2010 yılında, A.B. Sorokin ve E.V. Kudrik tarafından yapılan çalışmada ftalosiyaninlerin 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 metaloftalosiyaninlerin siklookten, siklohegzen, stiren gibi birçok farklı olefinleri oksidasyon sürecince yüksek dönüşümlerle katalizlediği gözlenmiştir [52].

Weber ve çalışma arkadaşlarının binükleer demir(III)tert-bütiftalosiyanin 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 [53].

Eva W. Serwicka ve çalışma arkadaşları Co(II) porfirin kompleksini silikaya tutturarak heterojen kataliz yapmış ve oksidant olarak da iyodosilbenzen kullanmıştır [54].

2013 yılında Ece Tuğba SAKA, Zekeriya BIYIKLIOĞLU, Halit KANTEKİN, İbrahim KANİ; periferal tetra-süstitüe Co(II) ftalosiyanın kompleksinin, tersiyer bütihidroperoksit (TBHP), m-kloroperoksibenzoik asit (m-CPBA), hidrojen peroksit (H_2O_2) gibi farklı oksidantlar kullanarak sikloheksenin oksidasyonu üzerine aktivitesini araştırmışlardır [55].

2011 yılında Abdulreza Rezaeifard, Maasoumeh Jafarpour, Atena Naeimi, Mehri Salimi; Cu(II) ftalosiyanın kompleksinin, TBAOX oksidantı kullanarak sikloheksanol oksidasyonu üzerinde dikloroetan/su, diklorometan/su, n-hekzan/su, aseton/su, etilasetat/su, su gibi organik çözücülerin etkisi araştırıldı [56].

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Aletler

Infrared Spektrofotometresi	: Perkin Elmer 1600 FT-IR Spektrofotometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü-Trabzon)
NMR Spektrofotometresi	: Bruker Avance III 400 MHz (Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi-Rize)
UV-Vis Spektrofotometresi	: Perkin Elmer Lambda 25 UV-Vis Spektrofotometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü-Trabzon)
Kütle Spektrometresi	: Bruker Microflex LT MALDI-TOFMS Spektrometresi (Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü-Gebze/Kocaeli) Micromass Quattro LC-MS / MS Spektrometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
Gaz Kromatografi Cihazı	: Agilent Technologies 7820A
Kolon Özellikleri	: DB-Wax 30m x 0.32mm ID x0.50µm (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
Elementel Analiz	: Costech ECS 4010 Spektrometre (C, H, N) (Giresun Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Giresun)

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

Kuru DMF, 4-nitroftalonitril, potasyum karbonat, DMF, kuru magnezyum sülfat, kloroform, n-pentanol, 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU), DMAE, metanol, 2-(dimetilamino)etanol, kuru $Zn(CH_3COO)_2$, kuru $CoCl_2$, kuru $CuCl_2$, mavi bant, siyah bant, etil alkol, dietil eter, petrol eteri, etil asetat, hegzan, alüminyum oksit, benzil alkol, diklorometan, tert-bütillhidroperoksit (TBHP), hidrojen peroksit, m-kloroperoksibenzoik asit.

2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

2.3.1. 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 [78].

2.3.2. 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 süzüldü ve vakum etüvünde 110 °C'de kurutuldu. Verim: 5.2 g (% 84), E. n: 198 °C [78].

2.3.3. 4-Nitroftalonitril Sentezi

250 ml'lik üç boyunlu bir balona 50 ml kuru DMF kondu ve reaksiyon ortamının sıcaklığı buz banyosu ile 0 °C'ye ayarlandı. Reaksiyon karışımı üzerine 5 ml tiyonil 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 döküldü. Oluşan katı madde krozedden süzüldü. 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 etüvünde 65 °C'de kurutuldu. Verim: 3.35 g (% 81), E. n: 193 °C [78].

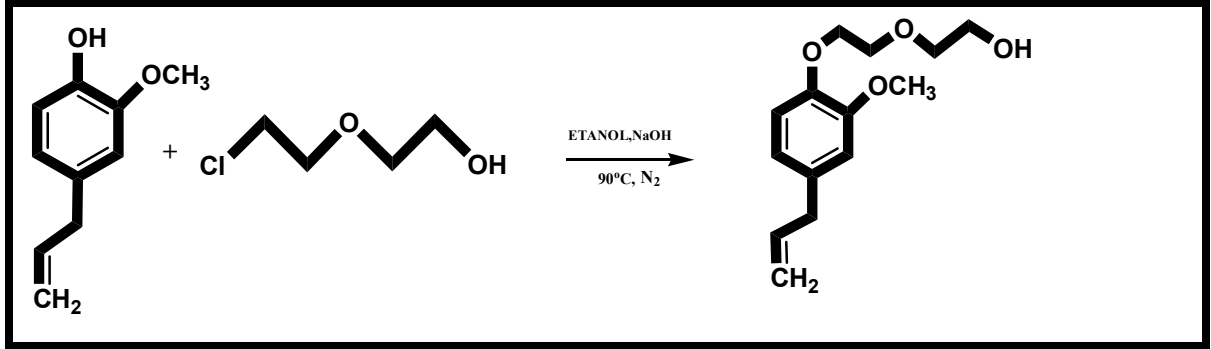
2.4. Orjinal Maddelerin Sentezi

2.4.1. 2-[2-(4-Allil-2-metoksifenoksi)etoksi]etanol (2) Sentezi

Üç boyunlu 100 ml'lik bir balona azot atmosferinde 4-allil-2-metoksifenol [58] (**1**) (5 g, 30 mmol), 50 ml etanol ilave edildi. Reaksiyon içeriği 50 °C de 30 dakika karıştırıldıktan sonra NaOH (1.82 g, 45.6mmol) ilave edildi ve ortamın sıcaklığı 90 °C' ye ayarlandı. İlaveden sonra aynı sıcaklıkta 90 dakika karıştırıldı daha sonra reaksiyon içeriğine damlatma hunisi yardımıyla 2-(2-kloroetoksietanol) (4.86 ml, 45.6mmol) ve etanol (6ml) 120 dakikada damlatıldı. Damlatma işleminden sonra reaksiyon içeriği azot atmosferinde geri soğutucu altında 23 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına kadar soğutulan reaksiyon içeriği siyah banttı süzülde etanol evaporatörde düşük basınçta tiksif edildi. Reaksiyon içeriğine % 10' luk NaOH (10 ml) ilave edildi ve sulu faz kloroform (3x30 ml) ile ekstrakte edildi. Organik faz saf suyla (3x30 ml) yıkandı ve kuru MgSO₄ üzerinden kurutularak kloroform düşük basınç altında evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Oluşan sarı renkli ürün alüminyum oksit yüklü kolonda CHCl₃:CH₃OH (10:1) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. İnce tabaka kromatografisi kullanılarak uygun fraksiyonlar birleştirildi. Birleştirilen fraksiyonlar evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ürün vakum etüvünde kurutuldu. Verim: 5.8 g (% 80).

Elementel Analiz	: C ₁₄ H ₂₀ O ₄
Hesaplanan(%)	: C: 66.65; H: 7.99
Bulunan(%)	: C: 66.31; H: 7.25
IR (KBr Tablet), v/cm ⁻¹	: 3077-3007 (Ar-H), 2933-2849 (Alifatik. C-H), 1638, 1591, 1511, 1452, 1431, 1355, 1336, 1259, 1230, 1124, 1060, 1032, 994, 912, 849, 797, 746.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 6.83 (d, 1H, ArH), 6.81 (s, 1H, ArH), 6.65 (m, 1H, ArH), 5.94 (m, 1H, -CH=), 5.05 (m, 2H, =CH ₂), 4.13 (t, 2H, O-CH ₂), 3.86 (t, 2H, O-CH ₂), 3.83 (s, 3H, -OCH ₃), 3.73 (t, 2H, CH ₂ -O), 3.64 (t, 2H, CH ₂ -OH), 3.32 (d, 2H, CH ₂ -O), 2.75 (s, 1H, OH).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 149.51, 146.61 144.00, 137.84, 131.78, 121.10, 120.49, 114.45, 72.62, 69.72, 68.70. 61.55, 55.77.

MS (ES+), (m/z) : 275 [M+Na]+.



Şekil 19. (2) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.2. 4-[2-(2-(4-Allil-2-metoksifenoksi)etoksi]ftalonitril (3) Sentezi

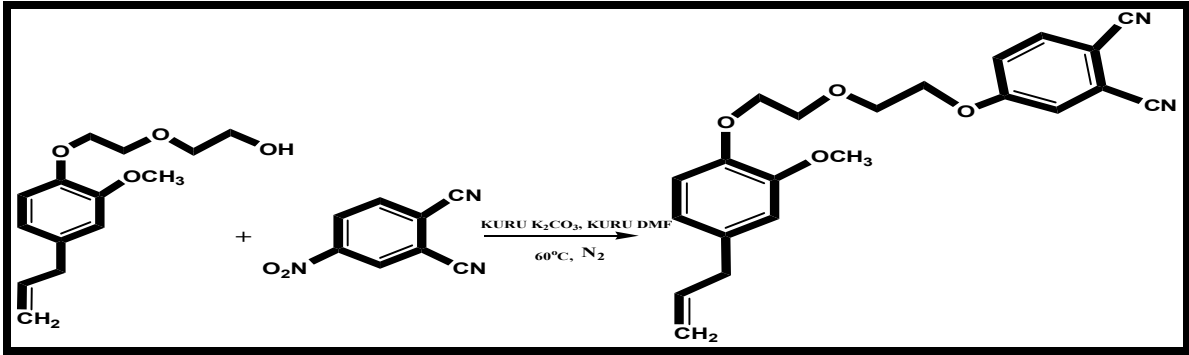
300 ml'lik üç boyunlu bir balona azot atmosferinde 2-[2-(4-allil-2-metoksifenoksi)etoksi]etanol (2) (1.5g, 5.95 mmol), 20 ml kuru DMF ve 4-nitroftalonitril (1.03g, 5.95 mmol) kondu. Karışım 50 °C de 10 dakika karıştırıldıktan sonra kuru K₂CO₃ (2.46g, 17.85) 2 saatte küçük kısımlar halinde ilave edildi. Daha sonra reaksiyon ortamının çözünmüş oksijeni giderildi. Reaksiyon içeriği azot atmosferinde 50°C de 72 saat karıştırıldıktan sonra TLC (CHCl₃:CH₃OH) kontrolü yapılarak reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutuldu ve 100 g buza dökülerek 24 saat karıştırıldı. Sulu faz kloroform (3x50 ml) ile ekstrakte edilerek organik faz kuru MgSO₄ üzerinden kurutulurak kloroform düşük basınç altında evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Elde edilen açık turuncu renkli yağimsı bileşiğin CH₃OH, C₂H₅OH, CH₂Cl₂, CHCl₃, DMF çözücülerinde çözünür olduğu belirlenmiştir. Verim: 1.86 g (82%).

Elementel Analiz	: C ₂₂ H ₂₂ N ₂ O ₄
Hesaplanan(%)	: C: 69.83; H: 5.86; N: 7.40
Bulunan(%)	: C: 70.28; H: 5.22; N: 7.75
IR (KBr Tablet), v/cm ⁻¹	: 3079, (Ar-H), 2998-2830 (Alifatik. C-H), 2230 (C≡N) 1638, 1596, 1563, 1507, 1487, 1452, 1419, 1310, 1284, 1255, 1139, 1124, 1088, 1032, 996, 950, 831, 747, 652, 523.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), (δ :ppm) : 7.66 (d, 1H, ArH), 7.22 (d, 1H, ArH), 7.02 (s, 1H, ArH), 6.99 (s, 1H, ArH), 6.86 (m, 1H, ArH), 6.68 (m, 1H, ArH), 5.95 (m, 1H, -CH=), 5.06 (m, 2H, =CH₂), 4.24 (t, 2H, O-CH₂), 4.15 (t, 2H, O-CH₂), 3.96 (t, 2H, CH₂-O), 3.92 (t, 2H, CH₂-O), 3.83 (d, 2H, -CH₂), 3.75 (s, 3H, -OCH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), (δ :ppm) : 162.00, 149.51, 146.38, 137.52, 135.14, 133.56, 122.32, 120.46, 119.88, 117.28, 116.57, 115.72, 115.69, 114.18, 113.40, 107.28, 70.14, 69.50, 69.39, 68.92, 61.71, 55.84

MALDI-TOF-MS, (m/z) : 381 [M+3H]⁺



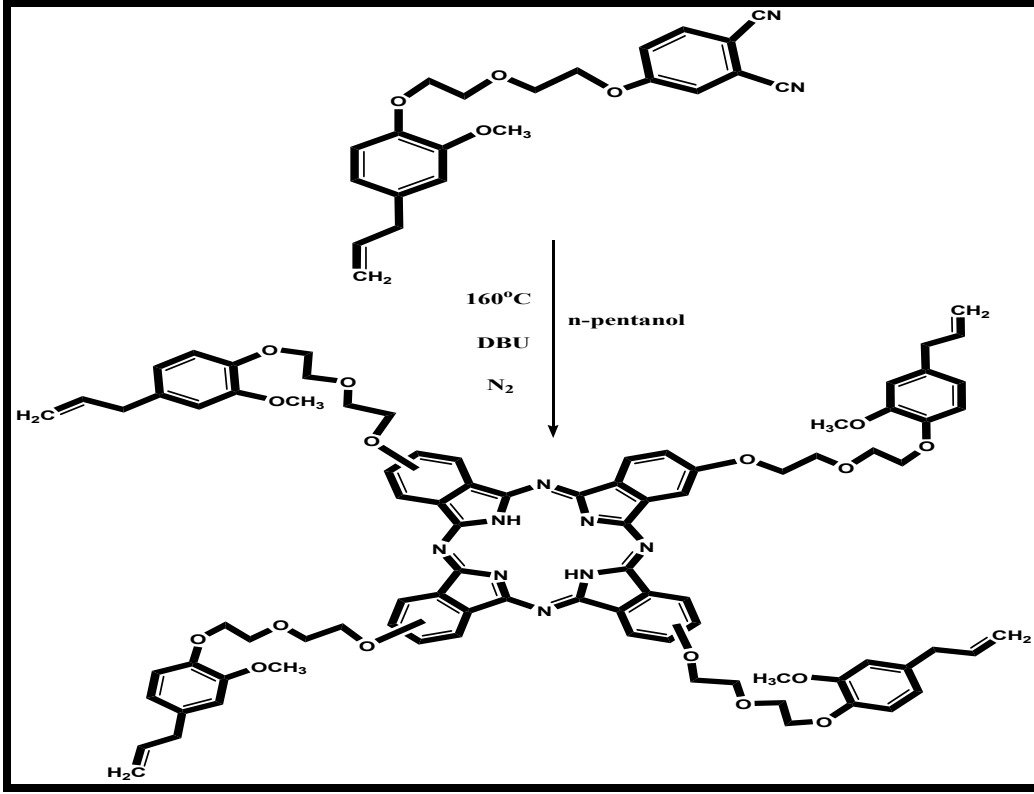
Şekil 20. (3) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.3. Metallsiz Ftalosiyenin (4) Bileşiğinin Sentezi

Bir Schlenk tüpüne, 4-[2-(2-(4-allil-2-metoksifenoksi)etoksi)ftalonitril (**3**) (0.2g, 0.53 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 çözünmüş oksijeni giderildi. Reaksiyon karışımı azot gazı atmosferinde 160 °C' de 22 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 20 ml etanol ilave edildi. Çöken ham ürün süzüldü. 50 ml etanol ilave edilerek geri soğutucu altında 4 saat reflaks edildi. Ham ürün bazik alümina yüklü kolonda CHCl₃:CH₃OH (10:1) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. İnce tabaka kromatografisi kullanılarak uygun fraksiyonlar birleştirildi. Birleştirilen fraksiyonlar evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen koyu renkli ürüne etanol ilave edilerek karıştırıldı ve süzüldü.

Ürün vakum etüvünde kurutuldu. Elde edilen bileşiğin C_2H_5OH , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, DMF çözücülerinde çözünür olduğu belirlenmiştir. Verim: 0.095 g (48%), e.n.> 300 °C

Elementel Analiz	: $C_{88}H_{90}N_8O_{16}$
Hesaplanan(%)	: C: 69.73; H: 5.98; N: 7.39
Bulunan(%)	: C: 69.47; H: 5.84; N: 7.71
Tablet IR (KBr), v/cm^{-1}	: 3291 (N-H), 3074-3007 (Ar-H), 2931-2837 (Aliph. C-H), 1613, 1504, 1417, 1339, 1321, 1264, 1214, 1150, 1120, 1091, 1008, 919, 818, 742.
1H -NMR ($CDCl_3$), (δ :ppm)	: 8.17-8.09 (m, 12H, ArH), 7.50-7.01 (m, 12H, ArH), 5.9 (m, 4H, -CH=), 5.26 (m, 8H, =CH ₂), 4.32 (t, 16H, O-CH ₂), 3.83 (s, 12H, -OCH ₃), 3.29 (d, 8H, -CH ₂), 2.02 (m, 16H, CH ₂ -O), -4.58 (s, 2H, NH).
^{13}C -NMR ($CDCl_3$), (δ :ppm)	: 159.92, 151.67, 149.68, 146.76, 143.36, 137.47, 133.39, 123.32, 122.14, 121.32, 119.50, 120.56, 117.40, 116.19, 113.48, 107.27, 70.10, 69.39, 68.89, 68.50, 68.00, 58.82, 55.76.
UV-vis($CHCl_3$): λ_{max} , nm(log ϵ)	: 342 (4.81), 609 (4.43), 624 (4.38), 644 (4.59), 672 (4.96), 706 (5.00).

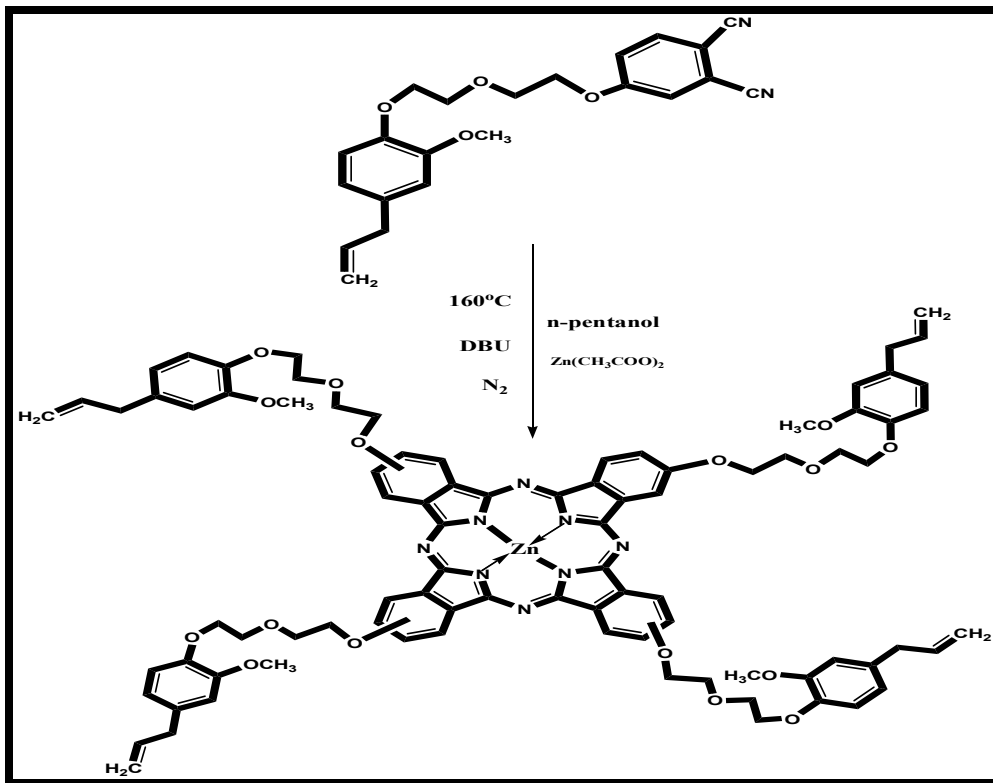


Şekil 21. (4) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

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

Bir Schlenk tüpüne, 4-[2-(2-(4-allil-2-metoksifenoksi)etoksi]ftalonitril (**3**) (0.2g, 0.53 mmol), üzerine 3 ml n-pentanol, Zn(CH₃COO)₂ (0.045g, 0.26 mmol) ve 6 damla 1.8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) konularak sistemin azot gazı atmosferinde birkaç kez çözünmüş oksijeni giderildi. Reaksiyon karışımı azot gazı atmosferinde 160 °C' de 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 20 ml etanol ilave edildi. Çöken ham ürün süzüldü. 40 ml etanol ilave edilerek geri soğutucu altında 4 saat reflaks edildi. Koyu renkli ham ürün süzüldü ve vakumda kurutuldu. Ham ürün bazık alümina yüklü kolonda CHCl₃:CH₃OH (10:1) 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 etanol ilave edilerek, karıştırıldı ve süzüldü. Ürün vakum etüvünde kurutuldu. Elde edilen bileşiğin C₂H₅OH, CH₂Cl₂, CHCl₃, DMF çözücülerinde çözünür olduğu belirlenmiştir. Verim: 0.088 g (42%), e.n.> 300 °C.

Elementel Analiz	:	$C_{88}H_{88}N_8O_{16}Zn$
Hesaplanan(%)	:	C: 66.93; H: 5.62; N: 7.10
Bulunan(%)	:	C: 66.64; H: 5.05; N: 7.60
IR (KBr Tablet), v/cm^{-1}	:	3063 (Ar-H), 2961-2826 (Aliph. C-H), 1768, 1716, 1637, 1603, 1505, 1466, 1417, 1336, 1265, 1216, 1149, 1119, 1086, 994, 911, 816, 742, 649, 597.
1H -NMR ($CDCl_3$), (δ :ppm)	:	7.25-6.99 (m, 12H, ArH), 6.80-6.77 (m, 12H, ArH), 6.01 (m, 4H, -CH=), 5.14 (m, 8H, =CH ₂), 3.75 (m, 16H, O-CH ₂), 3.69 (s, 12H, -OCH ₃), 3.42 (d, 8H, -CH ₂), 1.27 (m, 16H, CH ₂ -O).
^{13}C -NMR($CDCl_3$), (δ :ppm)	:	164.17, 151.32, 137.41, 136.82, 125.28, 124.40, 122.39, 121.54, 121.36, 120.45, 119.03, 117.40, 116.40, 113.36, 112.90, 110.18, 73.14, 72.50, 62.03, 61.56, 58.82, 55.76.

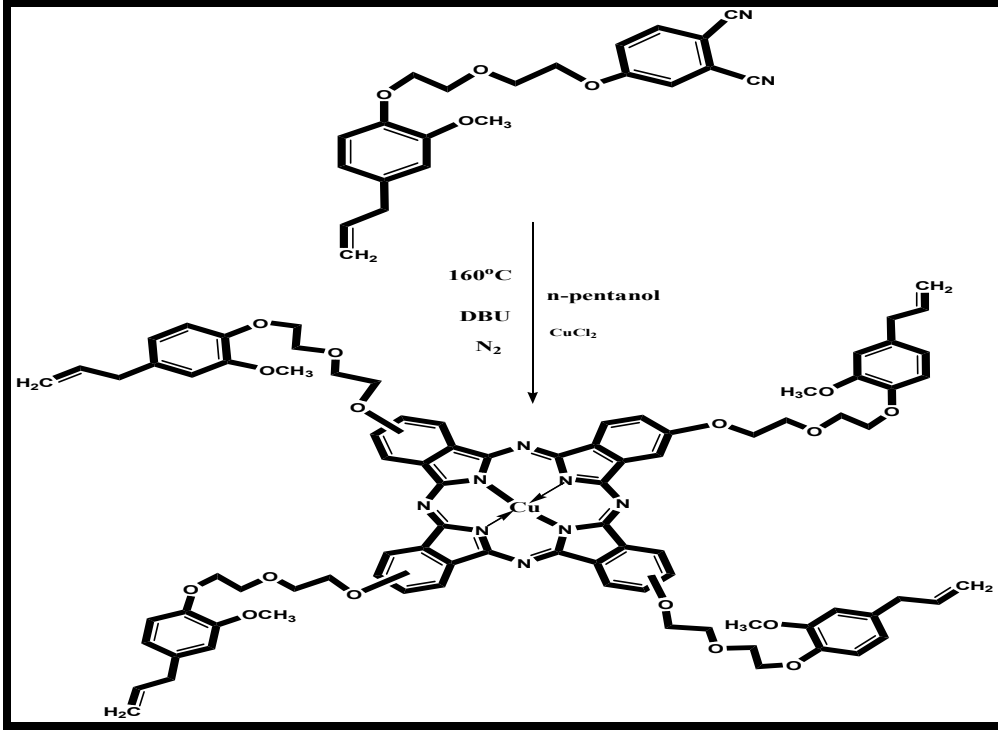


Şekil 22. (5) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.5 Bakır (II) Ftalosiyanin (6) Bileşiminin Sentezi

Bir Schlenk tüpüne, 4-[2-(2-(4-allil-2-metoksifenoksi)etoksi]ftalonitril (**3**) (0.2g, 0.53 mmol), üzerine 3 ml n-pentanol, $\text{Cu}(\text{Cl})_2$ (0.036g, 0.26 mmol) 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 21saat karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 30 ml etanol ilave edildi. Çöken ham ürün süzüldü.40 ml etanol ilave edilerek geri soğutucu altında 3 saat riflaks edildi. Ham ürün süzüldü ve vakumda kurutuldu. Ham ürün bazik alümina yüklü kolonda $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH}$ (10:1) 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 bileşimin $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , DMF çözücülerinde çözümlü olduğu belirlenmiştir. Verim: 0.090 g (43%), e.n.> 300 °C.

Elementel Analiz	: $\text{C}_{88}\text{H}_{88}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{Cu}$
Hesaplanan(%)	: C: 67.01; H: 5.62; N: 7.10
Bulunan(%)	: C: 66.56; H: 5.84; N: 7.44
IR (KBr Tablet), v/cm^{-1}	: 3067 (Ar-H), 2921-2842 (Alif. C-H), 1712, 1608, 1505, 1464, 1403, 1342, 1261, 1221, 1119, 1091, 1052, 1032, 951, 855, 819, 785, 745.
UVvis(CHCl_3): λ_{max} ,nm(log ϵ)	: 339 (4.86), 618 (4.61), 685 (5.02).

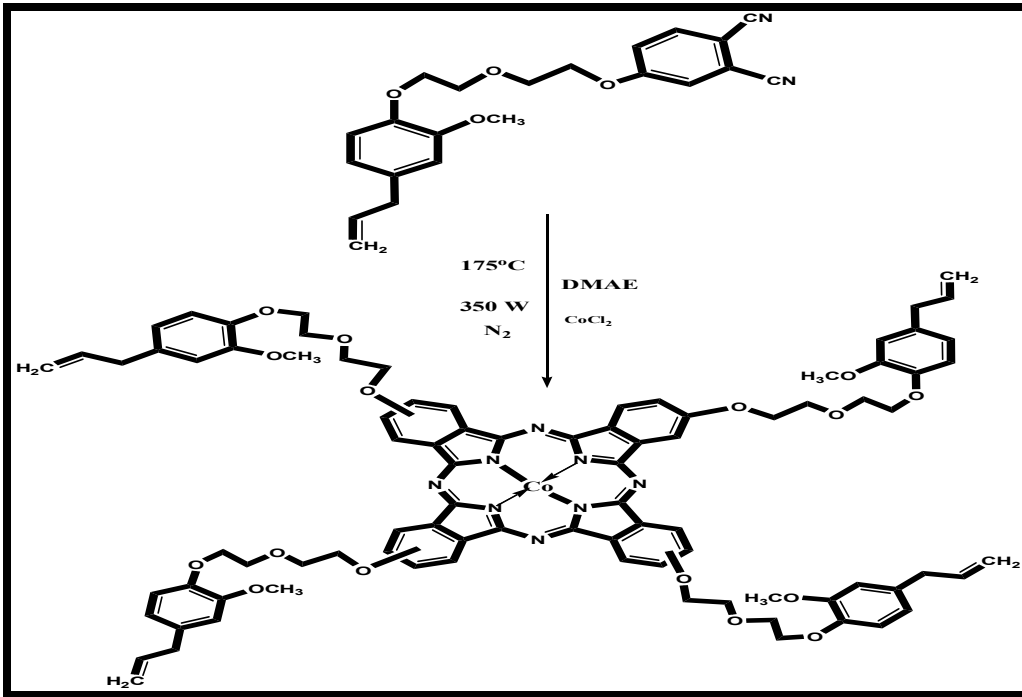


Şekil 23. (6) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.6. Kobalt (II) Ftalosiyenin (7) Bileşiğinin Sentezi

Mikrodalga fırında tek boyunlu 50 ml'lik bir balona, 4-[2-(2-(4-allil-2-metoksifenoksi)etoksi]ftalonitril (**3**) (0.2g, 0.53mmol), kuru CoCl_2 (0.02g, 0.26 mmol) ve 2.0 ml 2-(dimetilamino)etanol kondu. Balon içeriği mikrodalga fırında 175 °C, 350 W'da 7 dakika bekletildi ve bu süre sonunda mavi renkli bileşik oluştu. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup 20 ml etanol ilave edildi. Çöken ham ürün süzüldü. 40 ml etanol ilave edilerek geri soğutucu altında 3 Saat kaynatıldı, süzüldü ve vakumlu etüvde kurutuldu. Mavi renkli katı madde bazik alümina yüklü kolonda $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH}$ (10:1) 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 bileşiğin $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , DMF, çözücülerinde çözünür olduğu belirlenmiştir. Verim: 0.95 g (46%), e.n.> 300 °C

Elementel Analiz	:	$C_{88}H_{88}N_8O_{16}Co$
Hesaplanan(%)	:	C: 67.21; H: 5.64; N: 7.13
Bulunan(%)	:	C: 66.21; H: 5.03; N: 7.46
IR (KBr Tablet), v/cm^{-1}	:	3060 (Ar-H), 2995-2828 (Alif. C-H), 1715, 1607, 1505, 1463, 1407, 1335, 1221, 1119, 1091, 1058, 956, 911, 817, 749.
UVvis($CHCl_3$): $\lambda_{max},nm(log\epsilon)$:	322 (4.85), 619 (4.54), 676 (5.02).



Şekil 24. (7) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.5. Benzil Alkol Oksidasyonu

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

Organik çözücüde yapılan oksidasyon çalışması için öncelikle Schlenk kabına belirlenen miktarda substrat (benzil alkol), hesaplanan miktarda katalizör kobalt (II) bileşiği, çözücü olarak 10 ml DMF konuldu. Reaksiyon istenilen sıcaklığa kadar kontakt termometre yardımıyla ısıtıldı. Sistem dengeye geldikten sonra oksidant olarak gerekli miktarda TBHP ve H₂O₂ 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 ortamından belirli zaman aralıklarında alınan numuneler gaz kromatografisi cihazında analiz edilmiş ve ürünün zamana bağlı dağılım profili çıkarıldı.

Benzil alkol oksidasyon analizleri için kullanılan sıcaklık programı:

Enjeksiyon ünitesi sıcaklığı: 200 °C

Dedektör ünitesi sıcaklığı: 250 °C

Sıcaklık programı:

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

Taşıyıcı gaz: Helyum

Taşıyıcı gaz akış hızı: 1.5 ml/dk

Örnek hacmi: 1 μl

Split oranı: 1/20

3. BULGULAR

Bu çalışmada [4-allil-2-metoksifenol] [58] ve 2-(2-kloroetoksietanol) başlangıç bileşikleri kullanılarak 2-[2-(4-allil-2-metoksifenoksi)etoksi]etanol (**2**) sentezlenmiştir. 2-[2-(4-allil-2-metoksifenoksi)etoksi]etanol (**2**) ve 4-nitroftalonitril kullanılarak 4-[2-(2-(4-allil-2-metoksifenoksi)etoksi)ftalonitril (**3**) türevi sentezlenmiştir. Elde edilen dinitril türevi (**3**) kullanılarak n-pentanaol, DBU ile metalsiz ftalosiyenin (**4**), azot gazı altında n-pentanol varlığında sırası ile kuru $Zn(CH_3COO)_2$, $CuCl_2$, $CoCl_2$ tuzları kullanılarak çinko(II) ftalosiyenin (**5**), bakır(II) ftalosiyenin (**6**) ve kobalt(II) ftalosiyenin (**7**) sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında, deneysel kısımda verilen IR, UV-Vis, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, kütle ve elementel analiz spektroskopik 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.

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) ftalosiyenin (**7**) bileşiğinin benzil alkol 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 μ m özelliklere sahip kolon kullanılarak analiz edilmiştir ve elde edilen veriler aşağıda tablolar halinde verilmiştir (Tablo7-10)

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

Bileşik	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{Ar-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{NH, eğilme})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C-O-C})$
(2)	-	3077	2933-2849	-	-	1638-1511	1259-1032
(3)	-	3079	2998-2830	2231	-	1638-1507	1281-1032
(4)	3291	3074	2931-2837	-	1613	1504	1264-1008
(5)	-	3063	2961-2826	-	-	1637-1505	1265-1034
(6)	-	3067	2921-2842	-	-	1608-1505	1261-1032
(7)	-	3060	2995-2828	-	-	1607-1505	1262-1031

Tablo 2. Sentezlenen orijinal bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri

Bileşik	$\lambda_{\text{maks}}(\log \epsilon)$					
(4)	342 (4.81)	609 (4.43)	624 (4.38)	644 (4.69)	672 (4.96)	706 (5.00)
(5)	346 (4.86)	619 (4.46)	-	-	-	685 (4.99)
(6)	339 (4.86)	618 (4.61)	-	-	-	685 (5.02)
(7)	322 (4.85)	612 (4.54)				676 (5.02)

Tablo 3. Sentezlenen orijinal bileşiklerin ¹H-NMR spektral değerleri

Bileşik	H- Aromatik	O-CH ₂	-CH ₂	-CH=	-OCH ₃	=CH ₂	N-H	CH ₂ -OH	OH	CH ₂ -O
(2)	6.83 (1H) 6.81 (1H) 6.65 (1H)	4.13 (2H) 3.86 (2H)	3.32 (2H)	5.94 (1H)	3.83 (3H)	5.05 (2H)	-	3.64 (2H)	2.75 (1H)	3.73 (2H)
(3)	7.66 (1H) 7.22 (1H) 7.02 (1H) 6.99(1H) 6.86 (1H) 6.68 (1H)	4.24(2H) 4.15(2H)	3.83 (2H)	5.95 (1H)	3.75 (3H)	5.06 (2H)	-	-	-	3.96 (2H) 3.92 (2H)
(4)	8.17-8.09 (12H) 7.50-7.01 (12H)	4.32 (8H)	3.29 (8H)	5.9 (4H)	3.83 (12H)	5.26 (16H)	-4.58 (2H)	-	-	2.02 (16H)
(5)	7.25-6.99 (12H) 6.80-6.77 (12H)	3.75 (16H)	3.42 (8H)	6.01 (4H)	3.69 (12H)	5.14 (8H)	-	-	-	1.27 (16H)

Tablo 4. Sentezlenen bileşiklerin verim ve kütle spektrum değerleri (m/z)

Bileşik	Molekül Kütlesi (g/mol)	Spektrum Değerleri	Reaksiyon Verimi
(2)	252.31	275 [M+Na] ⁺	% 80
(3)	378.42	381 [M+3H] ⁺	% 82
(4)	1515.70	-	% 48
(5)	1579.07	-	% 47
(6)	1577.23	-	% 43
(7)	1572.62	-	% 46

Tablo 5. Sentezlenen orijinal bileşiklerin ^{13}C -NMR spektral değerleri

Bileşik	Ar-C	Ar-C \equiv N	-OCH ₂	O-CH ₃	=CH ₂	-CH=	-CH ₂
(2)	149.51, 146.61, 144.00, 131.78, 121.10, 120.49	-	72.62, 69.72, 68.79	61.55	114.45	137.84	55.77
(3)	162.00, 149.51, 146.38, 135.14, 133.56, 122.32, 120.46, 119.88, 116.57, 114.18, 113.40, 107.28	115.72, 115.69	70.14, 69.50, 69.39, 68.92	61.72	117.28	137.52	55.84
(4)	159.93, 151.67, 149.68, 146.76, 143.36, 133.39, 123.32, 122.14, 121.32, 120.56, 119.50, 116.19, 113.48, 107.27,	-	70.10, 69.39, 68.89, 68.00	58.82	117.40	137.47	55.76
(5)	164.17, 151.32, 136.82, 125.28, 124.40, 122.39, 121.54, 121.36, 120.45, 119.03, 117.40, 116.40, 112.90, 110.18	-	73.14, 72.50, 62.03, 61.56	58.82	113.36	137.41	55.76

Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz değerleri

Bileşik	Hesaplanan (Bulunan) Elementel Analiz Sonuçları (%)		
	C	H	N
(2)	66.65 (66.31)	7.99 (7.25)	-
(3)	69.83 (70.28)	5.86 (5.22)	7.40 (7.75)
(4)	69.73 (69.47)	5.98 (5.84)	7.39 (7.71)
(5)	66.93 (66.64)	5.62 (5.05)	7.10 (7.60)
(6)	67.01 (66.56)	5.62 (5.84)	7.10 (7.44)
(7)	67.21 (66.21)	5.64 (5.03)	7.13 (7.46)

Tablo 7. Benzil Alkol oksidasyonuna substrat miktarının etkisine ait veriler (Sıcaklık: 363K)

Reaksiyon No	Benzil alkol (mol)	t (dk)	Benzaldehit (%)	Benzoik asit (%)	Bilinmeyen ürün (%)	Seçicilik (%)	Toplam Dönüşüm (%)	TON	TOF
I	1.27×10^{-3}	180	75	12	3	82	91	363	121
II	2.54×10^{-3}	180	57	11	3	80	71	567	189
III	3.81×10^{-3}	180	52	11	3	78	66	790	263
IV	5.08×10^{-3}	180	37	9	3	75	49	782	260
V	6.35×10^{-3}	180	18	9	3	60	30	599	199

(Reaksiyon koşulları: Sıcaklık= 90 °C, benzil alkol (1.27×10^{-3} mol), TBHP (2.54×10^{-3} mol), kobalt (II) (3.18×10^{-6} mol), subs/kat:400]

Tablo 8. Benzil alkol oksidasyonuna sıcaklık etkisinin verileri (sub: kat oranı=1/400)

Reaksiyon No	Sıcaklık (K)	t (dk)	Benzil alkol (%)	Benzaldehit (%)	Benzoik asit (%)	Bilinmeyen Ürün (%)	Seçicilik (%)	Toplam Dönüşüm (%)	TON	TOF
I	298	180	81	12	9	-	57	21	83	27
II	323	180	63	25	12	-	67	37	147	49
III	343	180	31	51	15	3	74	69	275	92
IV	363	180	9	75	12	3	82	91	363	121

(Reaksiyon koşulları: Reaksiyon süresi =180 dk, [s/k: 400, TBHP= 2.54×10^{-3} mol, benzil alkol (1.27×10^{-3} mol), kat: kompleks (II)]

Tablo 9. Benzil alkol oksidasyonuna oksidant konsantrasyonunun etkisine ait veriler (sub: kat oranı=1/400, Sıcaklık: 363K)

Reaksiyon No	Oksidant (mol)	t (dk)	Benzil alkol (%)	Benzaldehit (%)	Benzoik asit (%)	Bilinmeyen ürün (%)	Seçicilik (%)	Toplam Dönüşüm (%)	TON	TOF
I	1.59×10^{-3}	180	45	39	6	10	70	55	219	73
II	2.54×10^{-3}	180	9	51	12	3	74	91	363	121
III	3.81×10^{-3}	180	49	27	23	9	45	59	235	78
IV	5.08×10^{-3}	180	63	19	8	10	51	37	147	49

(Reaksiyon koşulları: T=90 °C, benzil alkol (1.27×10^{-3} mol), kobalt (II) (3.18×10^{-6} mol), s/k:400)

Tablo 10. Benzil alkol oksidasyonuna oksidant türünün etkisine ait veriler (1/800 90 °C)

Oksidant	Sıcaklık (K)	t (dk)	Benzil alkol (%)	Benzaldehit (%)	Benzoik asit (%)	Bilinmeyen ürün (%)	Seçicilik (%)	Toplam Dönüşüm (%)	TON	TOF
TBHP	363	180	9	51	12	3	74	91	363	121
H ₂ O ₂	363	180	43	33	15	9	57	57	227	75
m-CPBA	363	180	56	15	13	16	34	44	175	58
Air Oxygen	363	180	100	-	-	-	-	-	-	-

(Reaksiyon şartları: Benzil alkol (1.27×10^{-3} mol), TBHP (2.54×10^{-3} mol), kobalt (II) (3.18×10^{-6} mol))

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Sentez ve Karakterizasyon

4-Allil-2-metoksifenol [58], 2-(2-kloroetoksietanol) başlangıç maddeleri kuru etanol ortamında NaOH ile N₂ atmosferinde reaksiyona sokularak 90 °C' de 23 saat ısıtılıp karıştırılmasıyla 2-[2-(4-allil-2-metoksifenoksi)etoksi]etanol (**2**) bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşik %80 verimle elde edilmiştir. Sentezlenen bu yeni bileşiğin IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, elementel analiz ve kütle spektral verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Bu bileşiğin IR spektrumunda (Ek şekil 1), 3077 cm⁻¹ Ar-H titreşimleri, C-H gerilim titreşimleri 2933-2849 cm⁻¹ de ortaya çıkmıştır. Yapıda aromatik protonlara ait 6.83 (d, 1H, Ar-H), 6.81 (s, 1H, Ar-H), 6.65 (m, 1H, Ar-H), piklerin çıkması ve alifatik protonlara ait 5.94 (m, 1H, -CH=), 5.05 (m, 2H, =CH₂), 4.13 (t, 2H, O-CH₂), 3.86 (t, 2H, O-CH₂), 3.83 (s, 3H, -OCH₃), 3.73 (t, 2H, CH₂-O), 3.64 (t, 2H, CH₂-OH), 3.32 (d, 2H, CH₂-O), 2.75 (s, 1H, OH) piklerin çıkması sentezlenen bileşiği ¹H-NMR spektrumu yönünden desteklemektedir. (**2**) Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda (Ek Şekil 3) δ= 72.62, 69.72, 68.70 ppm'de ortaya çıkan karbon rezonansları O-CH₂ grubunun varlığına işaret etmektedir. Ayrıca LC-MS/MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 4) moleküler iyon piki m/z = 275 [M+Na]⁺ olarak tespit edilmiştir. Bulunan elementel analiz sonuçları hesaplanan değerlerle uyum içinde olması (**2**) bileşiğinin düşünülen yapısını doğrulamaktadır.

4-Nitroftalonitril literatürde belirtildiği gibi sentezlenmiştir. 2-[2-(4-allil-2-metoksifoksi)etoksi]etanol (**2**) ve 4-nitroftalonitril başlangıç maddeleri kuru DMF ortamında kuru K₂CO₃ ile N₂ atmosferinde (1:1) oranında reaksiyona sokularak 60 °C'de 72 saat ısıtılıp karıştırılmasıyla 4-[2-(2-(4-allil-2-metoksi)etoksi)etoksi]ftalonitril (**3**) bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen ftalonitril bileşiği % 82 verimle elde edilmiştir. Sentezlenen bu yeni bileşiğin yapısı IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, elementel analiz ve kütle spektral verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Bu bileşiğin IR spektrumunda (Ek Şekil 5), Ar-H titreşimleri 3079 cm⁻¹ 'de, C-H gerilim titreşimleri 2998-2830 cm⁻¹, C≡N gerilim titreşimi 2230 cm⁻¹ de ortaya çıkmıştır. (**2**) Bileşiğindeki -OH gerilim titreşiminin (**3**) nolu bileşiğin IR spektrumunda görülmemesi yapıyı IR spektrumu yönünden desteklemektedir. (**3**) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda (Ek Şekil 6) başlangıç maddesi 2-[2-(4-Allil-2-

metoksifenoksi)etoksi]etanol (**2**) bileşiğinin –OH protonuna ait yayvan singlet pikin kaybolması, yapıda aromatik protonlara ait 7.66 (d, 1H, ArH), 7.22 (d, 1H, ArH), 7.02 (s, 1H, ArH), 6.99 (s, 1H, ArH), 6.86 (m, 1H, ArH), 6.68 (m, 1H, ArH) piklerin çıkması, ve alifatik protonlara ait 5.95 (m, 1H, -CH=), 5.06 (m, 2H, =CH₂), 4.15 (t, 2H, O-CH₂), 4.24 (t, 2H, O-CH₂), 3.96(t, 2H, CH₂-O), 3.92 (t, 2 H, CH₂-O), 3.83 (d, 2H, -CH₂), 3.75 (s, 3H, -OCH₃). piklerin çıkması sentezlenen bileşiği ¹H-NMR spektrumu yönünden desteklemektedir. (**3**) Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda (Ek Şekil 7) δ= 115.72, 115.69 ppm'de ortaya çıkan karbon rezonansları nitril grubunun varlığına işaret etmektedir. Ayrıca MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 8) moleküler iyon piki m/z = 381 [M+3H]⁺ olarak tespit edilmiştir. Bulunan elementel analiz sonuçları hesaplanan değerlerle uyum içinde olması (**3**) bileşiğinin düşünülen yapısını doğrulamaktadır.

4-[2-(2-(4-Allil-2-metoksifenoksi)etoksi)etoksi]ftalonitril (**3**) bileşiği, bir Schlenk tüpünde n-pentanol ve DBU varlığında azot atmosferinde 22 saat 160 °C'de karıştırılarak ısıtılması ile metalsiz ftalosiyanın (**4**) bileşiği elde edildi. Elde edilen yeşil renkli ham ürün (**4**) bazik alümina yüklü kolonda CHCl₃:CH₃OH (10:1) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Çözücü evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı, vakum desikatöründe kurutuldu. % 48 verimle (**4**) bileşiği sentezlendi. Başlangıç bileşiğinin (**3**) 2230 cm⁻¹'de gözlenen C≡N grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşim bandının metalsiz ftalosiyanın bileşiği (**4**) için alınan IR Spektrumunda (Ek Şekil 9) gözlenmeyip buna karşılık ftalosiyanın halkasında 3291 cm⁻¹'de –NH gerilme titreşimlere ait piklerin görülmesi siklotetramerizasyon sonucu metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Buna ek olarak yapıda 3074 cm⁻¹'de Ar-H ve 2931-2837 cm⁻¹'de alifatik C-H gruplarına ait çıkan gerilim titreşimleri, sentezlenen (**4**) bileşiğini IR spektrumu yönünden desteklemektedir. Bu bileşiğin ¹H-NMR spektrumunda (Ek Şekil 11) metalsiz ftalosiyanın için çok karakteristik olan merkezi ftalosiyanın halkası –NH protonlarına ait [59-62] kimyasal kayma δ= –4.58 (s, 2H, NH) ppm'de ortaya çıkmıştır. Bu değer metalsiz ftalosiyanın oluştuğunu göstermektedir. ¹H-NMR spektrumundaki aromatik ve alifatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri şöyle sıralanabilir: 8.17-8.09 (m, 12H, ArH), 7.50-7.01 (m, 12H, ArH), 5.9 (m, 4H, -CH=), 5.26 (m,8H, =CH₂), 4.32 (t, 16H, O-CH₂) 3.83 (s, 12H, -OCH₃), 3.29 (d, 8H, -CH₂), 2.02 (m, 16H, CH₂-O) ppm. Metalsiz ftalosiyanın (**4**) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda (Ek Şekil 12) ftalonitril başlangıç bileşiğindeki C≡N gruplarına ait δ= 115.72 ve 115.69 ppm'deki karbon rezonanslarının kaybolması

sentezlenen yapıyı desteklemektedir. Metalsiz ftalosiyanın bileşiği (4) oda sıcaklığında CHCl_3 içerisinde çözünerek alınan UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 10) görünür bölgede sinyal veren $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait Q bantları $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon)$: 706 (5.00), 672 (4.96), 644 (4.59), 624 (4.38), 609 (4.43) nm'de gözlenmiştir. Soret (B) bandına ait pik ise 342 (4.81) nm'de görülmektedir. Bu bileşiğin 700 nm civarında iki adet şiddetli yarılmış Q bandı vermesi, D_{2h} simetrisinde olan monomerik metalsiz ftalosiyanınin oluştuğunu göstermektedir [63]. Bulunan elementel analiz sonuçları hesaplanan değerlerle uyum içinde olması (4) bileşiğinin düşünülen yapısını doğrulamaktadır.

(5) Nolu çinko(II) bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 13) başlangıç ftalonitril bileşiğinin (3) $\text{C}\equiv\text{N}$ fonksiyonel grubuna ait 2230 cm^{-1} 'deki gerilim titreşiminin kaybolması, siklotetramerizasyon reaksiyon sonucu istenilen bileşiğin oluştuğunu göstermektedir. Çinko(II) ftalosiyanın bileşiğinin (5) $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Ek Şekil 15) aromatik gruplardaki protonlara ait sinyaller δ : 7.25-6.99 (m, 12H, ArH), 6.80-6.77 (m, 12H, ArH), 6.01 (m, 4H, $-\text{CH}=\text{}$), 5.14 (m, 8H, $=\text{CH}_2$), 3.75 (m, 16H, $\text{O}-\text{CH}_2$), 3.69 (s, 12H, $-\text{OCH}_3$), 3.42 (d, 8H, $-\text{CH}_2$), 1.27 (m, 16H, CH_2-O) ppm'de ortaya çıkması bu bileşiğin yapısını $^1\text{H-NMR}$ yönünden desteklemektedir. Çinko(II) ftalosiyanın bileşiğinin (5) $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Ek Şekil 16) karbon atomlarına ait 164.17, 151.32, 137.41, 136.82, 125.28, 124.40 122.39, 121.54, 121.36, 120.45, 119.03, 117.40, 116.40, 113.36, 112.90, 110.18, 73.14, 72.50, 62.03, 61.56, 58.82, 55.76. pm'de gözlenmiştir. Bunun yanı sıra çinko(II) ftalosiyanın bileşiği (5) oda sıcaklığında CHCl_3 içerisinde çözünerek alınan UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 14) $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon)$: 685 (4.99), 619 (4.46), 346 (4.86) nm'de absorpsiyon pikleri gözlenmiştir. UV-Vis spektrumunda 685 (4.99) nm'de singlet olarak gözlemlendiğimiz Q bandı, bileşiğin D_{4h} simetrisinde olduğunu göstermektedir. Bulunan elementel analiz sonuçları hesaplanan değerlerle uyum içinde olması (5) bileşiğinin düşünülen yapısını doğrulamaktadır

Bakır (II) ftalosiyanın bileşiğinin (6) alınan IR spektrumunda (Ek Şekil 17) (3) bileşiğine ait 2330 cm^{-1} 'de $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşiminin gözlenmemesi, dinitril türevinin siklotetramerizasyonu sonucu reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Bakır(II) ftalosiyanın (6) bileşiği paramanyetik merkez metal iyonuna $[\text{Cu(II)}]$ sahip olduğu için $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları alınamamaktadır [63]. (6) nolu bileşiğin oda sıcaklığında CHCl_3 içerisinde çözünmesiyle alınan UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 18) Q bandı, $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon)$: 685 (5.02) nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve 618 (4.61) nm'de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı olarak

gözlenmiştir. Soret bandına ait pik 339 (4.86) nm'de gözlenmiştir. Bulunan elementel analiz sonuçları hesaplanan değerlerle uyum içinde olması (6) bileşiğinin düşünülen yapısını doğrulamaktadır

Sentezlenen kobalt(II) (7) ftalosiyanın bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 19) (3) nolu başlangıç bileşiğinin $C\equiv N$ grubuna ait 2230 cm^{-1} 'deki gerilim titreşiminin kaybolması, siklotetramerizasyon sonucu hedeflenen bileşiğin elde edildiği IR spektrumu yönünden doğrulanmaktadır. Kobalt(II) ftalosiyanın (7) bileşiği paramanyetik merkez metal iyonuna [Co(II)] sahip olduğu için $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları alınamamaktadır [64]. Buna ek olarak kobalt(II) ftalosiyanın bileşiğinin (7) oda sıcaklığında CHCl_3 içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 23) $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon)$: 676 (5.02) nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve 612 (4.54) nm'de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandları gözlenmiştir. Singlet Q bandının gözlenmesi metalli ftalosiyanın karakteristik özelliklerindedir [65]. Bu bileşik için gözlenen singlet Q bandı bileşiğin D_{4h} simetrisine sahip olduğunu göstermektedir. Kobalt(II) ftalosiyanın bileşiğinin (7) Soret bandına ait absorpsiyon $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon)$: 322 (4.85) nm'de gözlenmiştir. Sentezlenen (7) bileşiğinin UV-Vis spektrumu metalli ftalosiyanın için elde edilen UV-Vis spektrumu ile uyumludur [66]. Bulunan elementel analiz sonuçları hesaplanan değerlerle uyum içinde olması (7) bileşiğinin düşünülen yapısını doğrulamaktadır.

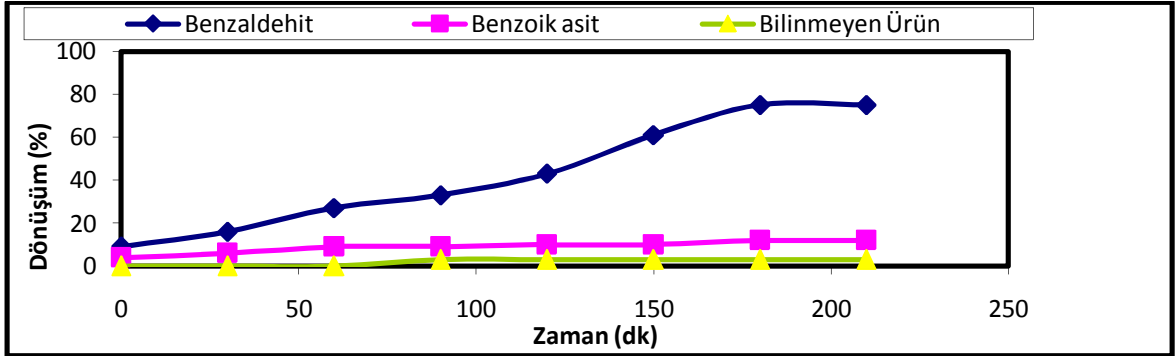
4.2. Katalik Aktivite Çalışmaları

Sentezi gerçekleştirilen (7) nolu Co(II) ftalosiyanın bileşiğinin benzil alkol oksidasyon reaksiyonu üzerine katalitik etkinlikleri araştırılmıştır. Substrat ve oksidant derişiminin, sıcaklığın ve oksidant türünün reaksiyon üzerine etkileri incelenmiştir.

Substrat/Katalizör Oranının Benzil Alkol Oksidasyon Tepkimesine Etkisi

Yapılan deneysel çalışmalarda benzil alkol derişiminin etkisini incelemek için $90\text{ }^\circ\text{C}$ ' de katalizör kobalt (II) (3.18×10^{-6} mol), dimetilformamid (DMF) (10 ml), TBHP (2.54×10^{-3} mol) derişimleri sabit tutularak, 1.27×10^{-3} - 6.35×10^{-3} mol arasında benzil alkol derişiminde çalışılmıştır. Sıcaklık, DMF, TBHP ve katalizör derişimleri sabit

tutulduğunda, katalizör: substrat: oksidant mol oranları (1:400:800) olan reaksiyon için Şekil 25’ de ürünlerin zamana göre değişimi verilmiştir.

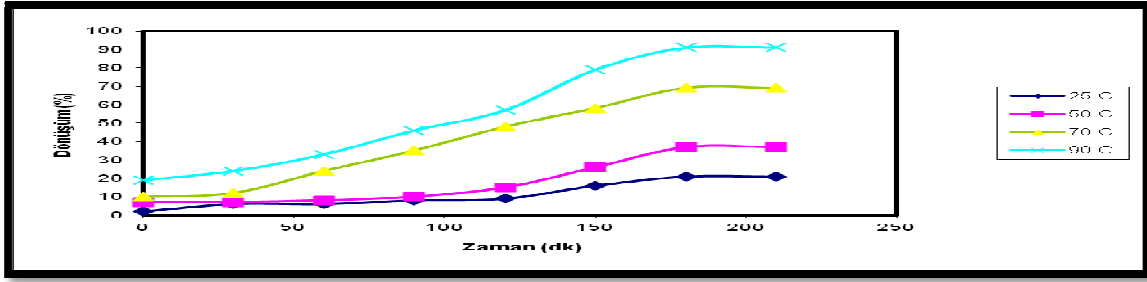


Şekil 25. Benzil alkolün oksidasyon tepkimesinde zamana bağlı ürün dönüşümleri [Reaksiyon koşulları: Sıcaklık= 90 °C, benzil alkol (1.27×10^{-3} mol), TBHP (2.54×10^{-3} mol), kobalt (II) (3.18×10^{-6} mol), subs/kat:400]

Elde edilen deneysel verilerden en yüksek dönüşümün 1.27×10^{-3} mol benzil alkol kullanıldığında olduğu görülmüştür. 1.27×10^{-3} mol benzil alkol kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda 180. dakikada toplam ürün dönüşümü % 91 iken 6.35×10^{-3} mol benzil alkol kullanıldığında 180. dakika sonunda toplam dönüşüm % 30 a kadar azalmıştır. Benzil alkol miktarının artması reaksiyon sonunda benzil alkolün seçici olarak oluşmasında değişiklik meydana getirmemiştir. Sonuç olarak benzil alkol miktarı arttıkça reaksiyondaki toplam dönüşüm azalmaktadır.

Sıcaklık Etkisinin Benzil Alkol Oksidasyon Tepkimesine Etkisi

Kobalt (II) katalizör olarak kullanıldığı benzil alkol 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 400 olan bu reaksiyonlara ait zamana bağlı ürün değişimini gösteren grafikler Şekil 26 ‘da verilmiştir.

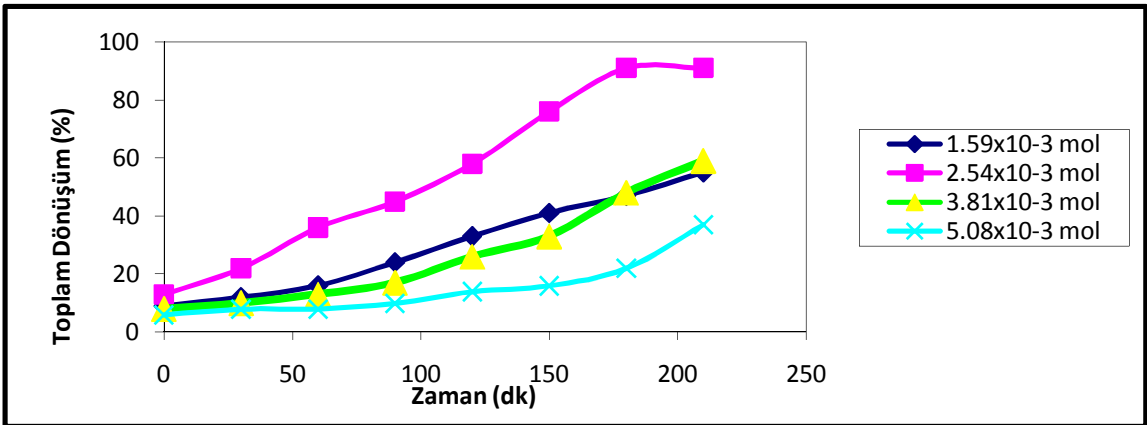


Şekil 26. Benzil alkol oksidasyonuna sıcaklık değişiminin etkisi [s/k: 400, TBHP= 2.54×10^{-3} mol, benzil alkol (1.27×10^{-3} mol), kat: kobalt (II)]

Elde edilen deneysel verilerden kobalt (II) için 90 °C' deki toplam ürün dönüşümü % 91, 25 °C' deki toplam ürün dönüşümü ise % 21 olduğu görülmüştür. Sonuç olarak sıcaklığın azalması ile benzil alkolün oksidasyonu da azalmıştır.

Oksidant Derişiminin Benzil Alkol Oksidasyon Tepkimesine Etkisi

Benzil alkolün oksidasyonuna oksidant derişiminin etkisinin incelemek için 1.59×10^{-3} , 2.54×10^{-3} , 3.81×10^{-3} , 5.08×10^{-3} mol TBHP kullanılmıştır. Reaksiyon sonrası elde edilen sonuçlara ait grafikler Şekil 27 'de verilmiştir.



Şekil 27. Benzil alkolün oksidasyonuna oksidant miktarının etkisi. [Reaksiyon koşulları: T=90 °C, benzil alkol (1.27×10^{-3} mol), kobalt (II) (3.18×10^{-6} mol), s/k:400]

Yapılan bütün reaksiyonlar için en fazla dönüşümün 2.54×10^{-3} mol TBHP kullanıldığında olduğu gözlenmiştir. 1.59×10^{-3} mol TBHP kullanıldığında dönüşüm % 55, olarak bulunmuştur. Kobalt (II)' nin elde edilen en yüksek TON ve TOF değerleri de yine bu reaksiyonlarda görülmüştür (TON: 363 ve TOF: 121). Oksidant miktarı arttıkça

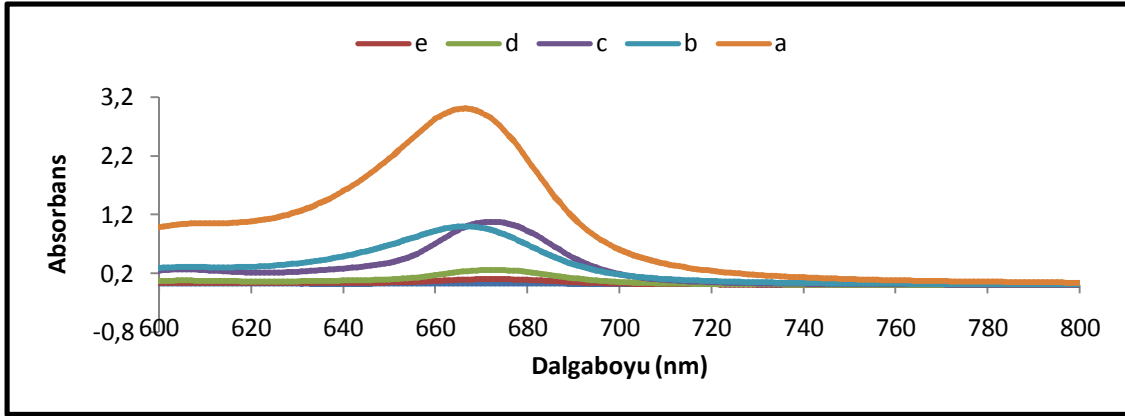
ürünlerin dönüşümü de artmıştır, fakat oksidant miktarı 3.81×10^{-3} mol olduğunda dönüşüm azalmıştır. Oksidant miktarı reaksiyonu belli bir noktaya kadar olumlu yönde etkilemiştir.

Farklı Oksidant Kaynaklarının Benzil Alkol Oksidasyon Tepkimesine Etkisi

Oksidant türünün benzil alkolün oksidasyonu üzerine etkisini incelemek için $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de 1.27×10^{-3} mol benzil alkol, 3.18×10^{-6} mol kobalt (II) ve kat/subs/oks: 1/400/800 sabit tutularak sırasıyla 2.54×10^{-3} mol TBHP, m-CPBA ve H_2O_2 kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre kobalt (II) için en iyi oksidant olarak TBHP görev yapmıştır. Ayrıca oksidant ilave edilmeden aynı reaksiyon koşulları atmosferik basınç altında tekrarlanmış fakat hiçbir ürün dönüşümü gözlenmemiştir. Ürün dönüşümünün olmaması, reaksiyon ortamındaki oksijenin düşük derişiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sonuç benzil alkolün oksidasyonunda oksidantın gerekliliğini kanıtlamaktadır.

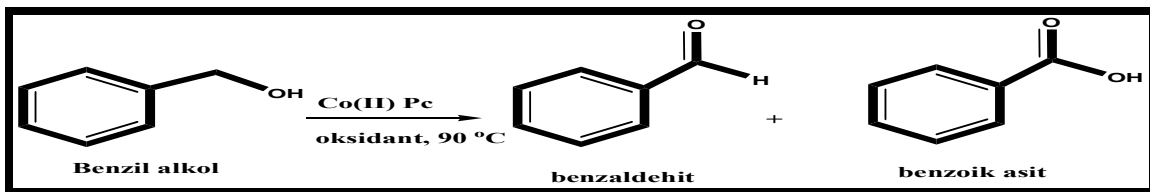
Yapılan reaksiyonlarda, kobalt ftalosiyaniinlere özgü oldukça karakteristik mavi rengi olan kobalt (II)' nin, oksidant ilavesinden sonra renklerinin değişime uğradığı nitel olarak gözlemlenmiştir. Bu sonuç söz konusu oksidantların varlığında kararlı ftalosiyaniin halkasının değişikliğe uğradığını göstermektedir. 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 dönmektedir.

Oksidasyon reaksiyonlarında katalizörün ortamda bozunmadan kalması çok önemlidir. Yapılan UV-Vis spektrofotometrik tayinlerde TBHP ile gerçekleştirilen oksidasyon reaksiyonlarında ftalosiyaniin komplekslerinin ortamda bozunmadan kaldığı ve etkili bir şekilde katalizör görevini yerine getirdiği kanıtlanmıştır. Şekil 28'de kobalt (II) bileşiği için TBHP, m-CPBA ve H_2O_2 nin oksidant olarak bulunduğu reaksiyon koşullarında değişikliğe uğramasının UV-Vis spektrofotometresi ile takibi verilmiştir.



Şekil 28. Benzil alkolün oksidasyonunda kompleks (7) nin yükseltgenmesinin gözlemlendiği UV-Vis grafiği. [Reaksiyon şartları: Benzil alkol (1.27×10^{-3} mol), TBHP (2.54×10^{-3} mol), kobalt (II) (3.18×10^{-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 28. (a) reaksiyon ortamına oksidant ilave edilmeden hemen önceki a'nın 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 28'de başlangıç durumunda kobalt (II)' nin Q band bölgesinde verdiği maximum absorbans değeri 664 nm iken oksidant ilavesinde sonra bu değer 669 nm ye kaymıştır. Dalga boyundaki bu artış (kırmızıya kayma), bize TBHP oksidantının Co(II) yi Co(III) e yükselttiğinin önemli bir kanıtıdır [67-68].



Şekil 29. Benzil alkolün oksidasyon reaksiyonu boyunca kobalt ftalosiyanın katalizörü eşliğinde benzaldehit ve benzokion ürünlerine dönüşüm mekanizması

Benzil alkolün oksidasyonuna yönelik literatüre kayıtlı çalışmalara bakıldığında, M. Özer ve çalışma grubunun perflorlu gruplar içeren kobalt ftalosiyanın bileşiğinin benzil alkolün oksidasyonu üzerine katalitik etkinliklerini incelemesi oldukça ilgi çekicidir. 70 °C sıcaklığında yapılan bu çalışmalarda kobalt (II) ftalosiyanın kompleksi kullanıldığında % 26.6 dönüşüm gözlenmiştir. Bu tez çalışmasında 70 °C de yapılan oksidasyon reaksiyonlarında ftalosiyanın bileşiklerinin katalitik etkinlikleri, literatürdeki bu çalışmaya

kıyasla başarılıdır (% 69) [69]. 2011 yılında A. Rezaeifard ve çalışma grubu bakır ftalosiyanın kompleksinin benzil alkolün oksidasyonu üzerine etkilerini çalışmıştır. 70 °C sıcaklığında yapılan bu çalışmalarda bakır ftalosiyanın kompleksi kullanıldığında % 25 dönüşüm gözlenmiştir [70]. Yaptığımız bu tez çalışmasında, kobalt ftalosiyanın (7) kompleksinin benzil alkole karşı yüksek ürün seçiciliği göstermiştir (% 82).

Ftalosiyanın bileşiklerinin, benzil alkolün oksidasyonunda katalizör olarak kullanıldığı bir diğer çalışma ise 2007 yılında yayınlanan H.B. Ji ve çalışma arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada Ru *mezo*-tetrafenilporfirinklorür, Co *mezo*-tetrafenilporfirinklorür, Mn *mezo*-tetrafenilporfirinklorür ve Fe *mezo*-tetrafenilporfirinklorür kompleksleri, moleküler oksijenin kullanıldığı bu çalışmada en yüksek dönüşüm %45 dür. [71]. 2010 yılında Q.G. Ren ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada suda çözünen mangan porfirin kullanılarak 4 saat süren oksidasyon tepkimesi sonucunda % 47 ürün dönüşümü elde edilmiştir [72]. Bu tez çalışmasında ise kobalt(II) ftalosiyanın kompleksi (7) için en yüksek dönüşüm % 91 olarak elde edilmiştir.

Ftalosiyanın bileşiklerinin oksidasyon tepkimelerine uyarlanmasında önemli çalışmalardan biri 2011 yılında R. Rahimi ve çalışma arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada bakır tetrafenilporfirin bileşiğinin benzil alkolün oksidasyonu üzerine katalitik etkinlikleri karşılaştırılmıştır. Sonuçlara bakıldığında, 60 °C gerçekleşen ve moleküler oksijenin oksidant olarak kullanıldığı reaksiyon sonunda % 40 dönüşüm elde edilmiştir [73].

2014 yılında V. Çakır ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada Co(II) ftalosiyanın kompleksi kullanılarak 70 °C, TBHP oksidantı kullanılan benzil alkolün oksidasyon reaksiyonunda % 89 dönüşüm elde edilmiştir [74]. 2014 yılındaki A. aktaş ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada 90 °C, TBHP oksidantı kullanılan benzil alkolün oksidasyon reaksiyonunda % 95 dönüşüm elde edilmiştir. Tez çalışması kapsamında yaptığımız çalışmalarda kullandığımız kobalt ftalosiyanın kompleksinin çözünürlüğü organik çözücülerle sınırlı kalmıştır. Buna rağmen substitüe gruplar, sıcaklık, ve oksidant etkisi sayesinde yüksek dönüşüm ve seçicilik elde edilmiştir (% 91 ve % 82) [75].

5. ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında 4-allil-2-metoksifenol [58] ve 2-(2-kloroetoksi)etanol başlangıç maddeleri kuru etanol içerisinde ve NaOH varlığında, azot atmosferinde 90 °C’de 23 saat karıştırılıp ısıtılmasıyla 2-[2-(4-allil-2-metoksifenoksi)etoksi]etanol (**2**) bileşiği sentezlenmiştir. 4-[2-(2-(4-Allil-2-metoksifenoksi)etoksi)etoksi]ftalonitril (**3**) bileşiği, 2-[2-(4-allil-2-metoksifenoksi)etoksi]etanol (**2**) ve 4-nitroftalonitril bileşiklerinden kuru K₂CO₃ kullanarak kuru DMF’li ortamda azot atmosferi altında sentezlenmiştir. Schlenk tüpü içerisine (**3**) nolu bileşiğin n-pentanol ve DBU varlığında 160 °C’de ısıtılmasıyla (**4**) nolu metalsiz ftalosiyanın bileşiği ve sırasıyla kuru Zn(CH₃COO)₂ ve CuCl₂ tuzu kullanılarak (**5**) ve (**6**) nolu ftalosiyanın bileşiği sentezlenmiştir. Kobalt(II) ftalosiyanın (**7**), (**3**) nolu bileşik varlığında kuru CoCl₂ tuzuyla mikrodalga fırında 2-(dimetilamino)etanol kullanılarak 175 °C, 350 W’da 7 dakika bekletilmesi sonucu elde edilmiştir. Sentezlenen kobalt(II) ftalosiyanın kompleksinin (**7**) benzil alkol oksidasyon tepkimesi üzerine katalitik etkinlikleri incelenmiştir. Gaz kromatografisi cihazından elde edilen veriler kobalt(II) ftalosiyanın (**7**) bileşiğinin katalitik etkinliklerinin yorumlanmasında kullanılmıştır.

Ftalosiyanimler, kimyasal ve ısıl olarak kararlı, kuvvetli oksitleyiciler hariç, kuvvetli asit ve kuvvetli bazlara karşı çok dayanıklı olup, organik çözücülerle suda çözünmemeye özellikleri vardır. Bu yüzden süstitüe ve süstitüe olmamış ftalosiyanimler, elektronikten tıp alanına kadar teknolojinin çok geniş bir alanında kullanılmaktadırlar. Bunun dışında ftalosiyanimler fotokopi makinelerinde fotoiletken eleman, elektrokromik görüntü cihazlarında, kanserin fotodinamik terapisi ve diğer tıbbi uygulamalarda kullanılırlar. Ayrıca bilgisayar optik okunan-yazılan diskler ve ilgili veri depolama sistemlerinde, lazer boyalarında, sıvı kristal renkli ekran uygulamalarında, fotovoltajik hücre elemanlarında, kükürlü gaz atıkları kontrol etmede, doymuş hidrokarbonları düşük sıcaklıkta yükseltgemedede ve benzinin oktan sayısını arttırmada katalizör olarak kullanım alanları vardır.

Bu çalışmada sentezi ve karakterizasyonu yapılan yeni Co(II) ftalosiyanın kompleksinin benzil alkol oksidasyonu üzerindeki katalitik aktivitesi 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 günümüzde oldukça büyük önem taşımaktadır. Artan insan nüfusu ve artan çevre kirliliği yüksek seçiciliğe ve verime sahip katalizörleri kullanmayı gerektirmektedir. Bu yüzden ftalosiyanın katalizör özellikleri oldukça önemlidir. Katalizörler bugün endüstride oto sanayiinde, polimer teknolojisinde, gıda sanayinde, ilaç ve kozmetik kimyasında, kafeinsiz çay ve kahve üretiminde v.b gibi çok geniş kullanım alanına sahiptir. Çalışma kapsamında sentezi gerçekleştirilen yeni bileşiklerin literatüre kazandırılacak olması, aynı zamanda değişen parametrelere göre katalitik etkinliği incelenen Co(II)ftalosiyanın (7) bileşiğinin benzil alkolün oksidasyonda yüksek ürün dönüşümü göstermesi ekonomik değeri yüksek olan ticari ürünlerin büyük ölçekte üretilmesine katkı sağlayabilir.

6. KAYNAKLAR

1. Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul, 1972.
2. Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, A. Ü. Fen Fakültesi Yayını, Ankara, 1976.
3. Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, A. Ü. Fen Fakültesi Yayını, Ankara, 1994.
4. K. Ohta, L.Jacquemin, C. Sirlin, L.Bosio ve J. Simon. Nouv.J.Chem.,12 (1988) 751-754.
5. Constable, E.C., Metals and Ligand Reactivity, Ellis Horwood Limited, England, 1990.
6. Christensen, J.J.ve Eatough, D.J., 12Att, R.M., The Synthesis and Ion Bonding Properties of Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds, Chem.Reviews,74, pp (1974) 351.
7. Vogtle, F. ve Weber, E., Neutrale Organische Komplexligenanden und ihre Alkalikomplexe I-Kronenather, Cryptand, Podand, Kontakte, 77, 1 (1977) 11-28.
8. Vogtle, F., Weber, E.ve Elben, U., Neutrale Organische Komplexligenanden und ihre Alkalikomplexe III-Biologische Wirkungen synthetischer und natürlicher Ionophore(Teil A), Kontakte, 78,3 (1978) 32-42.
9. Moser, F. H. ve Thomas, A. L., The Phthalocyanines, Manufacture and Applications,CRC. Vol. II, Boca Raton, Florida, 1983.
10. De Diesbach, H. ve von der Weid, E., Quelques Sels Complexes o-Dinitriles avec leCuivre la Pyridine, Helv. Chim. Acta., 10 (1927) 886-887.
11. Linstead, R.P., Phthalocyanines I. A New Type of Synthetic Coloring Matters, J. Chem. Soc., 28 (1934) 1016-1017.
12. Robertson, J.M., An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. I. Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Compounds, Journal of the Chemical Society, 29 (1935) 615-621.
13. Turek, P., Petit, P., Andre, J.J., Simon, J., Even, R., Boudjema, B., Guillaud, G. ve Maitrot, M., A New Series of Molecular Semiconductors: Phthalocyanine Radicals, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 5119-5122.
14. İpsiz, Ö., Simetrik Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2014.
15. Kantar C., Resorsinaren Grupları İçeren Polimerik Ftalosiyeninlerin MikrodalgaYardımlı Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, Türkiye, 2009.

16. Ömeroğlu İ., Periferel Tetra Substitue Metalsiz ve Metalli Ftalosiyeninlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye, 2014.
17. Ertunç B.T., Floro Alkiril Substitue Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 2014.
18. Sielcken, O. E., Van Tilborg, M. M., Roks, M. F. M., Hendriks, R. Drenth, W. ve Nottle, R. M.J., Sythesis and Aggregation Behavior of Hot Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 4261-4265.
19. Matsuzawa, Y., Seki, T. ve Ichimura, K., Spontaneous aggregation of octaalkoxyphthalocyanine metal complexes at an air-water interface. Thin Solid Films, 301 (1997) 162-168.
20. Herrman, G. F., Shortt, F., Sturdy, L. A., Thornton, S.R. and Willams, A. L., Methods of Organic Chemistry, New York, E9 d, (1998) 717-833.
21. Stillman, M.J. ve Nyokong, T., Phthalocyanines: Properties and Applications, Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., eds., VCH Publishers, New York, 1989.
22. Orti, E., Bredas, J. L. ve Clarisse C., Electronic Structure of Phthalocyanines: Theoretical Investigation of the Optical Properties of Phthalocyanine Monomers, Dimers, and Crystals, J. Chem. Phys., 92, 2 (1990) 1228-1235.
23. Baret, B. A., Dent, C. E. ve Linstead, R. P., Phthalocyanine as a Co-Ordinating Group A General Investigation of The Metallic Derivatives, J. Am. Soc., (1936) 1719-1736.
24. Pawlowski, G. ve Hanack, M., A Convenient Synthesis of Octasubstituted Phthalocyanines, Synthesis, (1980) 287-289.
25. Leznoff, C. C., Svirskaya, P. I., Khouw, B., Ceryn, R. L., Seymour, P. ve Lever, A.B. P., Syntheses of Monometalated and Unsymmetricaly Substituted Binuclear Phthalocyanines Amd a Pentanuclear Phthalocyanine By Solution and PolymerSupport Methods, J. Org. Chem., 56 (1991) 82-90.
26. Moser, F.H. ve Thomas, A.L., The Phthalocyanines, Volume 1: Properties, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1983.
27. Leznoff, C.C. ve Hall, T.W., The Synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support, Tetrahedron Lett., 23 (1982) 3023-3026.
28. Thompson, S.A., Murata, K., Miller, D.C., Stanton, J.L., Broderick, W.E., Hofmann, B.M. ve Ibers, J.A., Synthesis of High-Purity Phthalocyanines (Pc): High Intrinsic Conductivities in the Molecular Conductors H₂(Pc)I and Ni(Pc)I, Inorg. Chem., 32 (1993) 3546-3553.

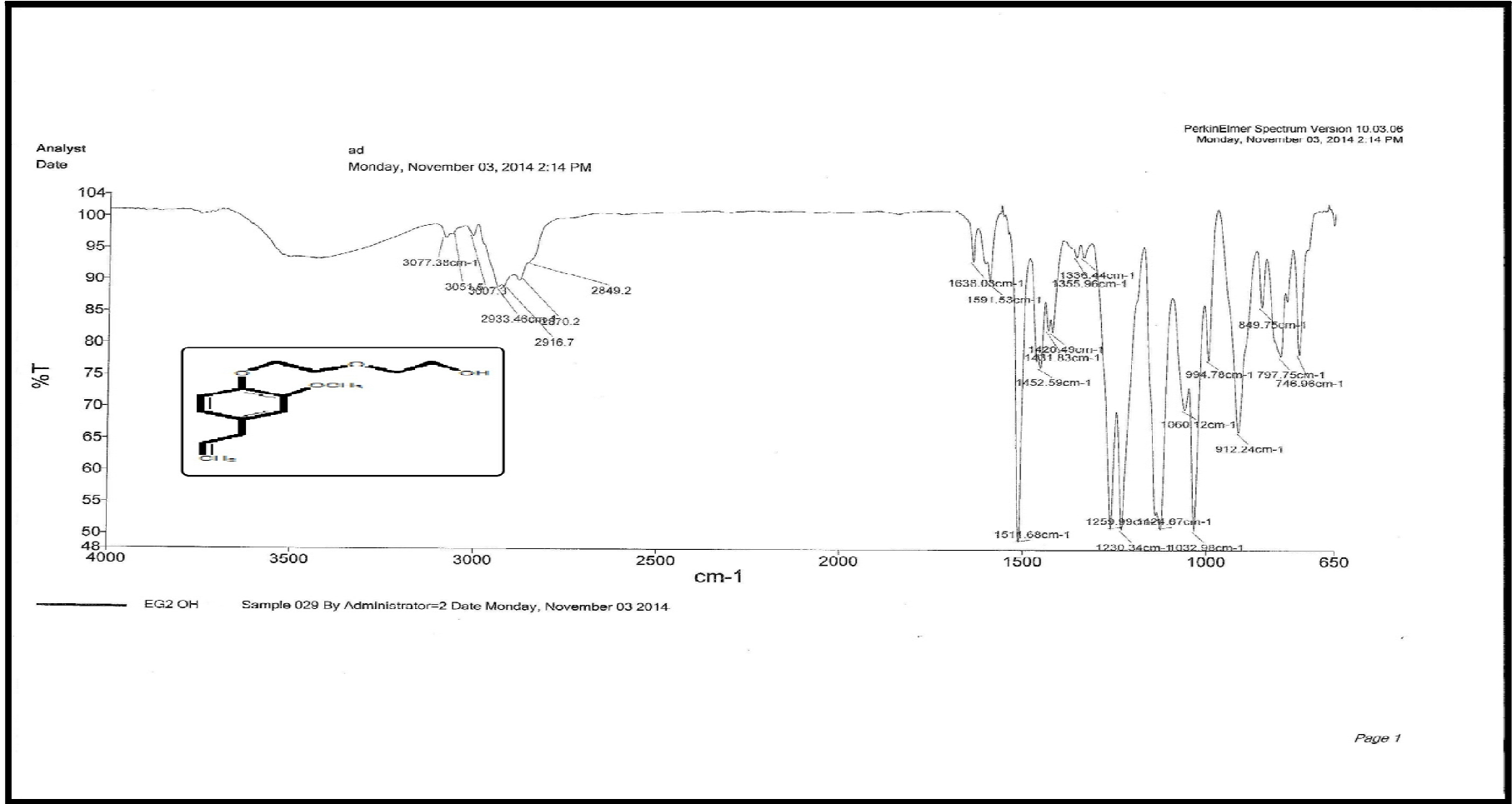
29. Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertas, M. ve Bekaroğlu, Ö., Sythesis and Characterization of Metal-free and Metal Derivatives of a Novel Soluble Crown-Ether-Containing Phthalocyanine, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1998) 401-406.
30. Hanack, M., Renz, G., Strohle J. ve Schmid, S., Synthesis and Characterization of Substituted (1,2-Naphthalocyaninato)Iron Compound and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes, J. Org. Chem., 56 (1991) 3501-3509.
31. Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., Phthalocyanines Properties and Applications, Vol 1, VCH, Weinheim, 1989.
32. Dulog, L., and Gittinger, A., Macromolokulare Chemie, Macromolecular Chemistan An Physics, 394 (1993) 194.
33. Kobayashi, N. ve Lever, A. B. P., Cation- or Solvent-Induced Supermolecular Phthalocyanine Formation: Crown Ether Substituted Phthalocyanines, J.Am. Chem Soc., 109 (1987) 7433-7441.
34. Atilla, D., Yeni Benzo Azaeterli Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Doktora Tezi, , Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2002.
35. Aksu, F., Kumarin Halkası İçeren Metalli ve Metalsiz Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Entitüsü, Elazığ, Türkiye, 2007.
36. Gökçe, S., Metalli ve Metalsiz Ftalosiyeninlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Kobalt (II) Ftalosiyenin Siklohegzen Oksidasyonu Üzerine Katalitik Aktivitesinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye, 2013.
37. Anas, K., New Supported Transition Metal Complexes: Synthesis, Characterization and Application as Catalysts for Oxidation, Hydrodesulpurization Reactions, Doctor thesis, Cochin University of Science and Technology, Department of Applied Chemistry, Kochi-22, India, 2013.
38. Eriksson Kristofer L.E., Development and Appications of Surface- Confined Transition Metal Complexes, Stockholm Üniversitesi, Department of Organic Chemistry, Sweden, 2013.
39. Şişman, F.Y., Süperkritik CO₂ Ortamında Çözünebilen Katalizör Sentezi ve Kimyasal Tepkimelere Uygulanması, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2007.
40. Van Leeuwen, P., Homogenous Catalysis, Kluwer Acedemic Publishers, Netherlands, 2004.
41. Wilson, K. ve Walker, J., Principles and Techniques of Biochemistry and Molecular Biology, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.

42. Sağlam, S., Florlu Piridin Türevli Paladyum Kompleksinin Sentezi ve Oksidasyon Tepkimelerine Katalitik Etkisinin Araştırılması, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2007.
43. Shriver, D.F. ve Atkins, P.W., Anorganik Kimya (Çeviri Editörü: Özkar, S.), Bilim Yayıncılık, Ankara, 1999.
44. Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C. A. ve Bochmann, M., Advanced Inorganic Chemistry (6th ed.), Wiley-Interscience, New York, 1999.
45. Collman, J.M., Hegedus, L.S., Norton, J.R. ve Finke, R.G., Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, University Science Books, Mill Valley, California, A.B.D, 1987.
46. McKeown N.B., Chemistry of Solid State Materials 6, Phthalocyanine Materials, Cambridge Univ. Press, 1998.
47. Smith, G.V. ve Notheisz, F., Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry, Academic Press, San Diego, California, 1999.
48. Nyokong, T. ve Vilakazi, S., Phthalocyanines and related complexes as electrocatalysts for the detection of nitric oxide, *Talanta*, 61 (2003) 27-35.
49. 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.
50. 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.
51. 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.
52. Sorokin, A. B. ve Kudrik, E. V., Phthalocyanine Metal Complexes: Versatile Catalyst for Selective Oxidation and Bleaching, *Catalysis Today*, 159 (2011) 37-46.
53. 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.
54. 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.

55. Saka, E.T., Bıyıklıoğlu, Z., Kantekin, H. ve Kani, İ., Synthesis, characterization and catalytic activity of peripherally tetra-substituted Co(II) phthalocyanines for cyclohexene oxidation, Applied Organometallic Chemistry, 27 (2013) 59-67.
56. Rezaeifard, A., Jafarpour, M., Naeimi, A., Salimi, M., Efficient ve Highly Selective Aqueous Oxidation of Alcohols and Sulfides Catalyzed by Reusable Hydrophobic Copper (II) Phthalocyanines, Inorganic Chemistry Communications, 15 (2012) 230-234.
57. Young, G.J. ve Onyebuagu, W., Synthesis and Characterization of Di-Disubstituted Phthalocyanines, J. Org. Chem., 55 (1990) 2155-2159.
58. Ağar.,E, Şaşmaz., S ve Ağar., A, Synthesis and Properties of the Phthalocyanines Containing Eugenol (4-Allyl-2-Methoxyphenol), J.Chem, 23 (1999) 131-137.
59. 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.
60. 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.
61. Walden, P., Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts, Bull. Russian Acad. Sci., (1914) 405–422.
62. 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.
63. Nas, A., Kaya, E.Ç., Kantekin, H., Sökmen, A. ve Çakır, 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.
64. Leitner, W., Homogeneous Catalysts for Application in Supercritical Carbon Dioxide as a 'Green' Solvent, Chemistry, 3 (2000) 595-600.
65. Reaves, J.T., Chemical Reactivity in Subcritical and Supercritical Fluid Solvents, Degree of Doctor of Philosophy, Auburn, Alabama, 1999.
66. Compestrini, S. ve Tonellato, U., Selective Catalytic Oxidations in Supercritical Carbondioxide, Current Organic Chemistry, 9 (2005) 31-47.
67. 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.
68. Stillman, M.J. ve Nyokong, N., in: Leznoff, C.C, Lever, A.B.P., (Eds.), Phthalocyanines: Properties and Applications, 1, VCH, New York, 1989.

69. Özer, M., Yılmaz, F., Erer H., Kani I. ve Bekaroğlu, Ö., *Applied Organometallic Chemistry*, 23 (2009) 55-61.
70. Rezaeifard, A., Jafarpour M ve Naemi, A., *Catalysis Communications*, 16 (2011) 240-44.
71. Ji, H.B., Yuan, Q.L., Zhou, X.T., Pei L.X. ve Wang L.F., *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 17 (2007) 6364-68.
72. Ren, Q.G., Chen, S.Y., Zhou X.T ve Ji, H.B., *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 18 (2010) 8144-49.
73. Rahimi, R., Gholamrezapor E. ve Naimi-jamal, M.R., *Inorganic Chemistry Communications*, 14 (2011) 1561-1568.
74. Çakır, V., Saka, E.T., Bıyıklıoğlu Z. ve Kantekin, H., Highly selective oxidation of benzyl alcohol catalyzed by new peripherally tetra-substituted Fe(II) and Co(II) phthalocyanines, *Synthetic Metals*, 197 (2014) 233-239.
75. Aktaş, A., Acar, İ., Bıyıklıoğlu, Z., Saka, E.T. ve Kantekin, H., Synthesis, electrochemistry of metal-free, copper, titanium phthalocyanines and investigation of catalytic activity of cobalt, iron phthalocyanines on benzyl alcohol oxidation bearing 4-{2-[3-trifluoromethyl]phenoxy]ethoxy} groups, *Synthetic Metals*, 198 (2014) 212-220.

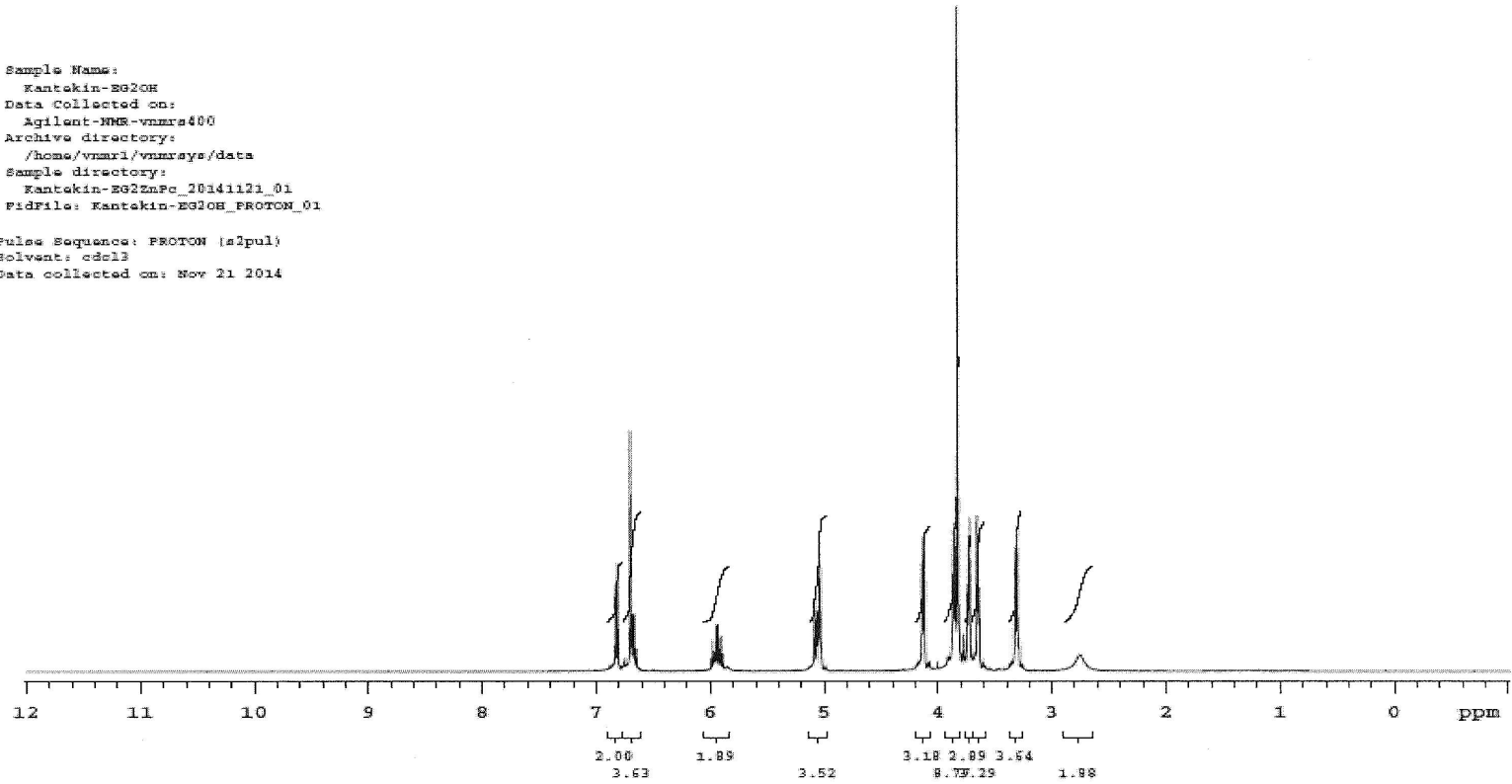
7. EKLER



Ek Şekil 1. (2) Bileğışinin IR Spektrumu

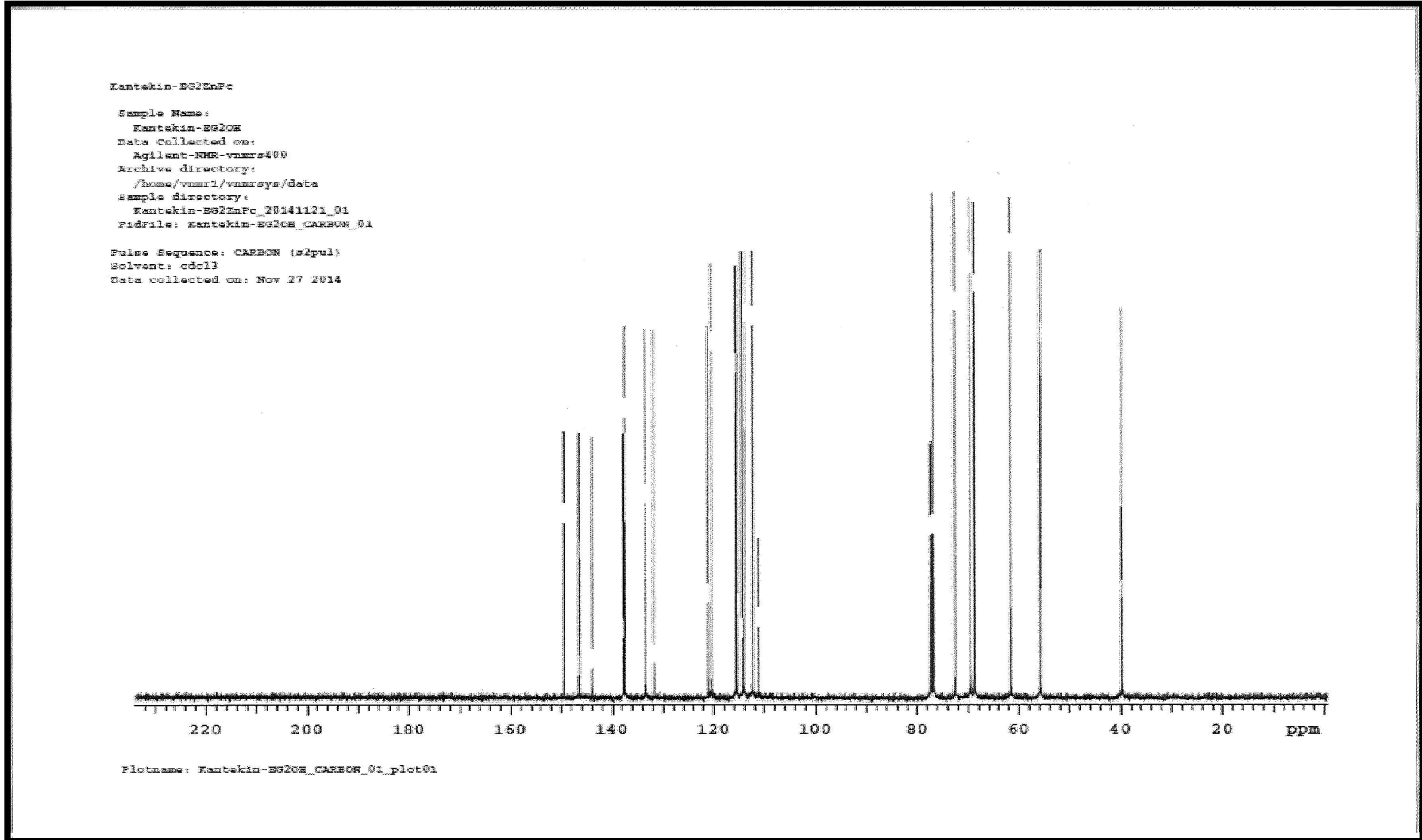
Sample Name:
Kantekin-EG2OH
Data Collected on:
Agilent-NMR-vnmr400
Archive directory:
/home/vnmr1/vnmr400/data
Sample directory:
Kantekin-EG2OH_20141121_01
Fidfile: Kantekin-EG2OH_PROTON_01

Pulse Sequence: PROTON (zgpg30)
Solvent: cdcl3
Data collected on: Nov 21 2014

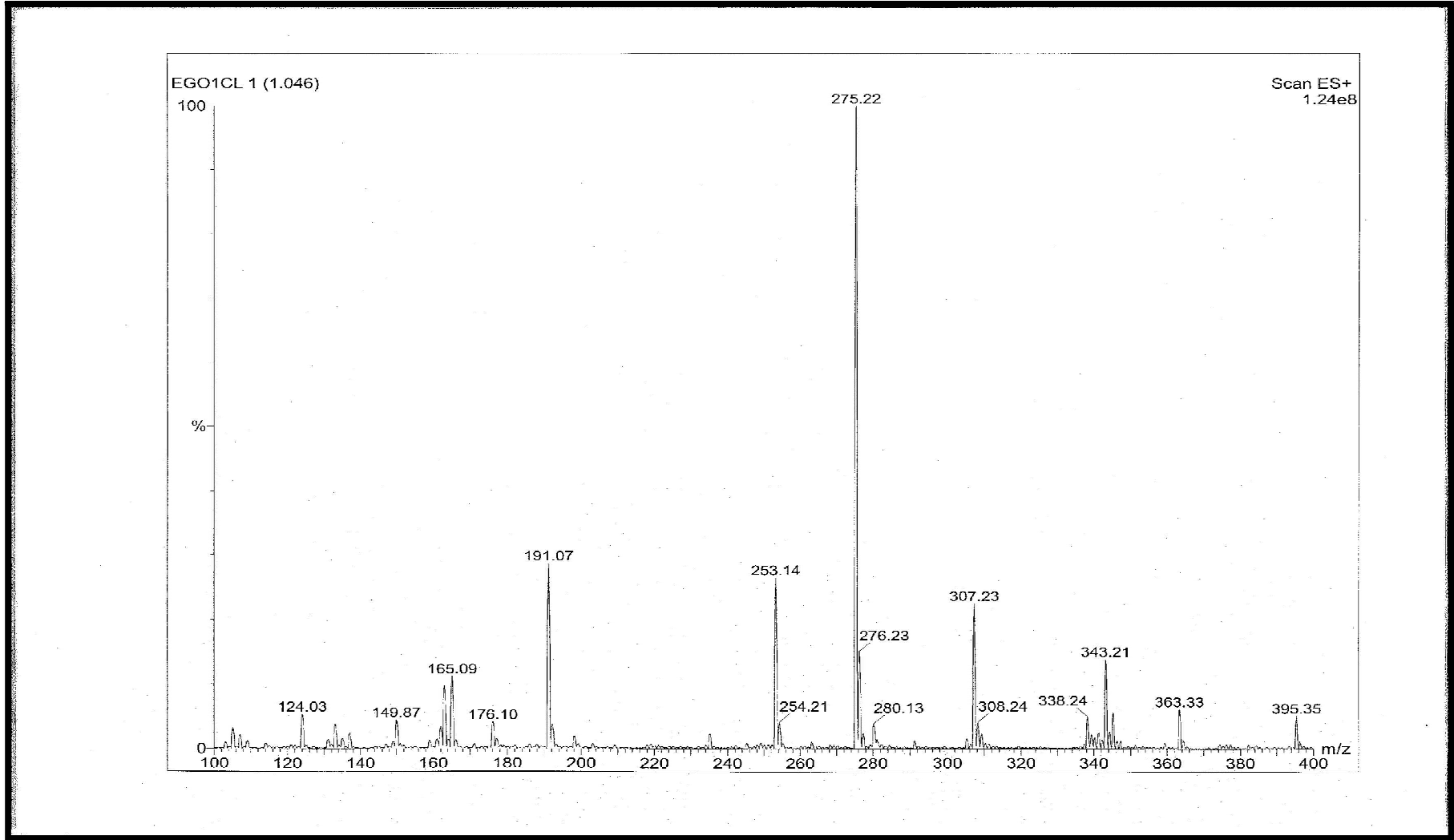


Plotname: Kantekin-EG2OH_PROTON_01_plot03

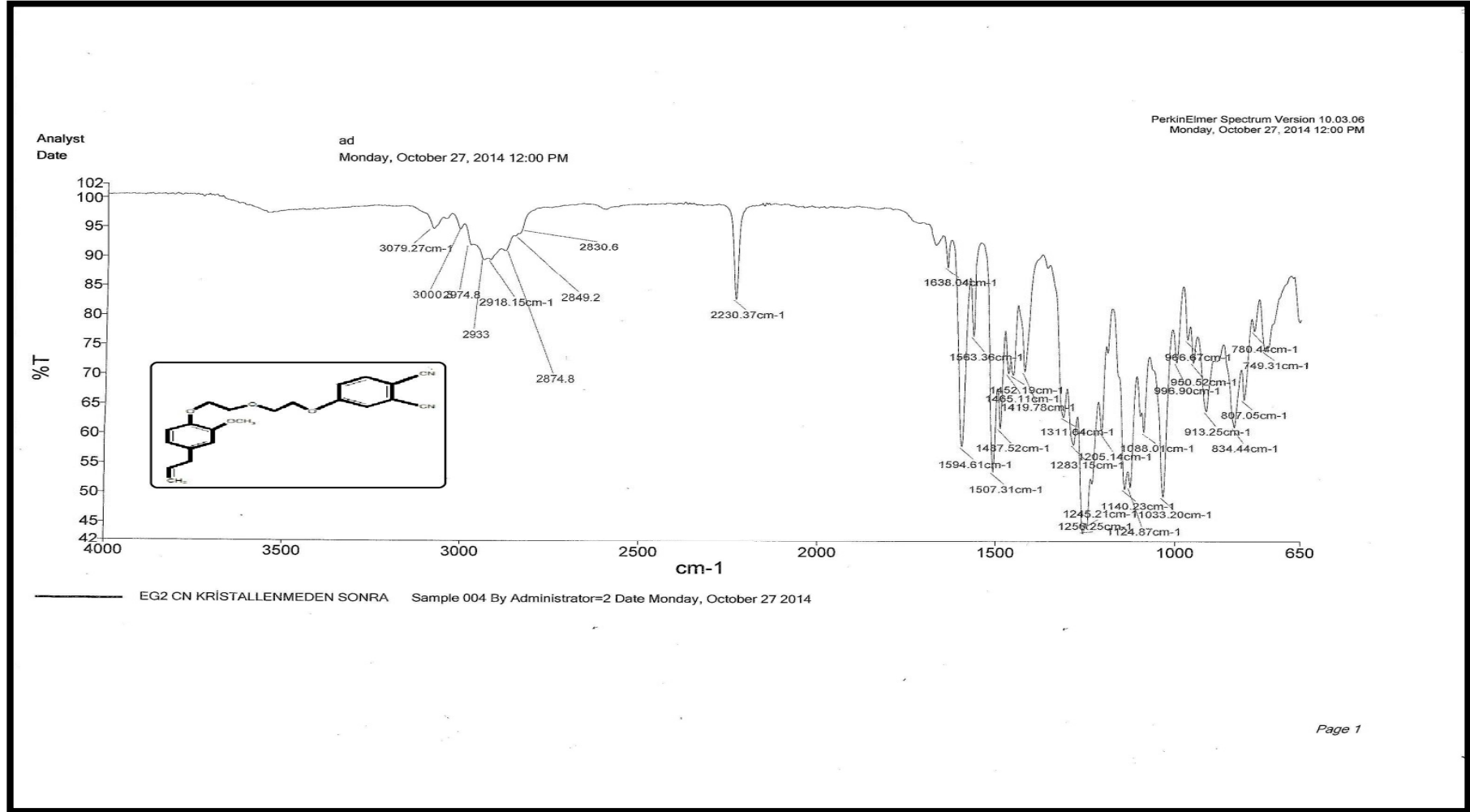
Ek Şekil 1. (2) bileğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



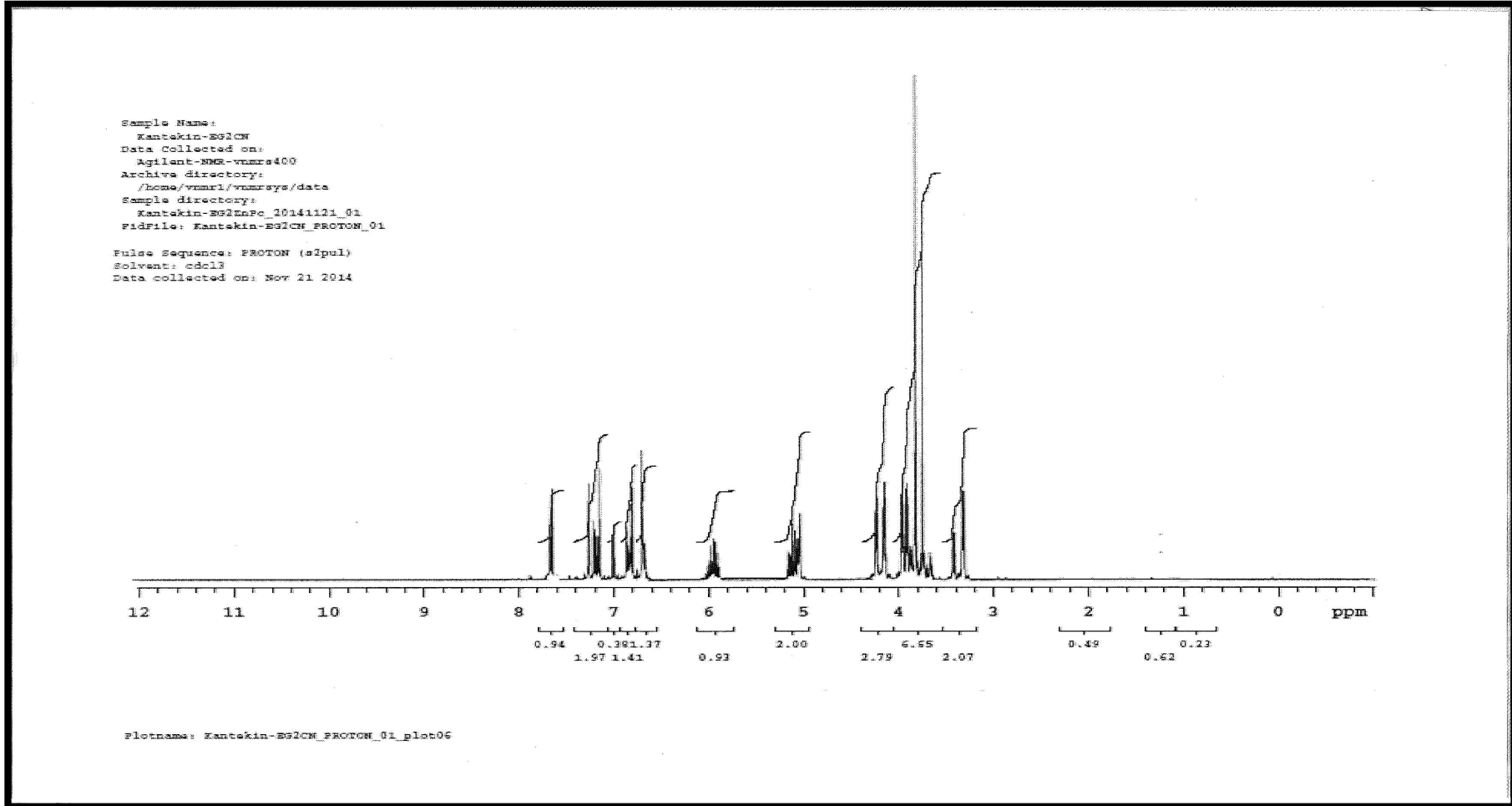
Ek Şekil 3. (2) bileğinin ^{13}C -NMR Spektrumu



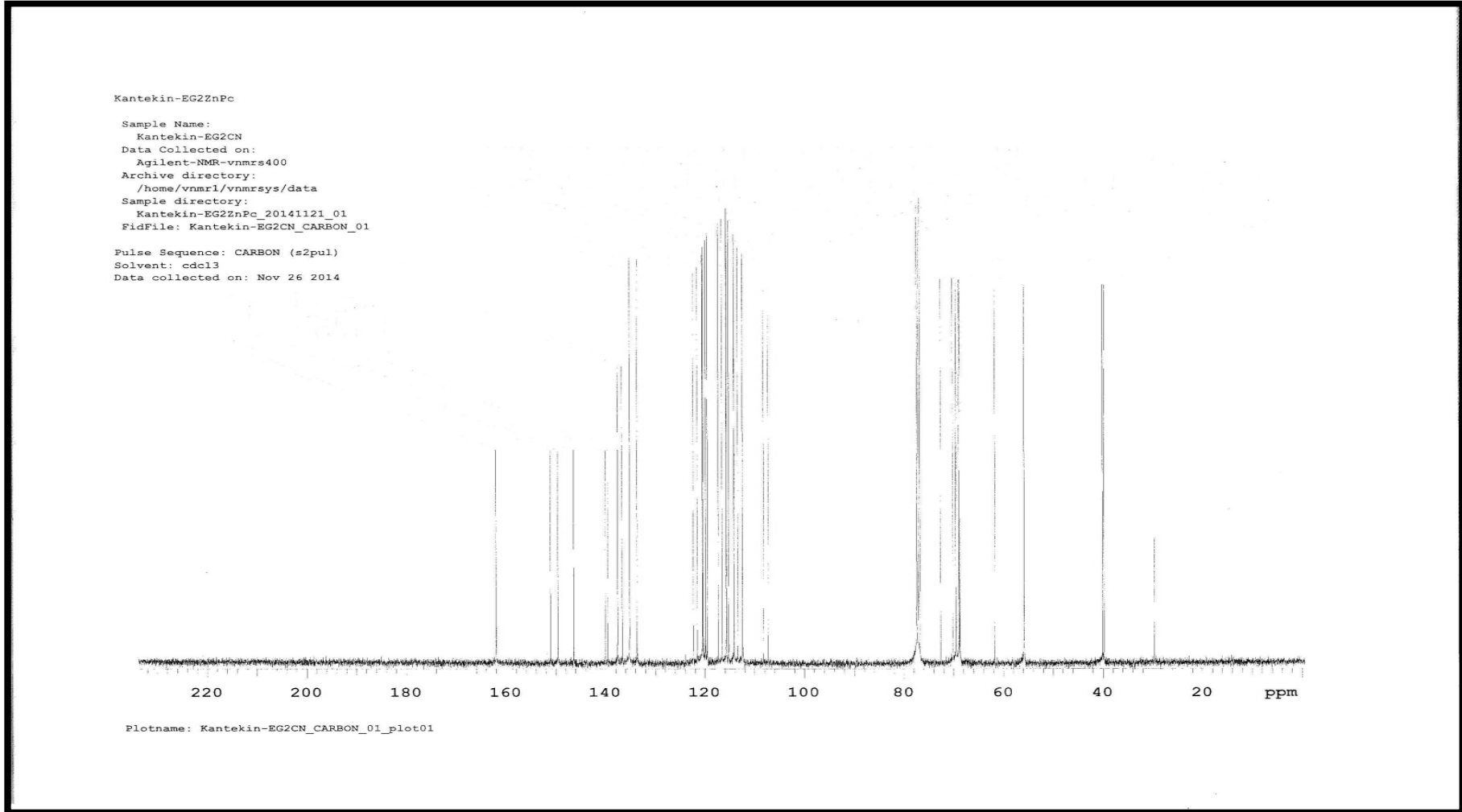
Ek Şekil 4. (2) bileğinin Kütle Spektrumu



Ek Şekil 5. (3) Bileşişinin IR Spektrumu

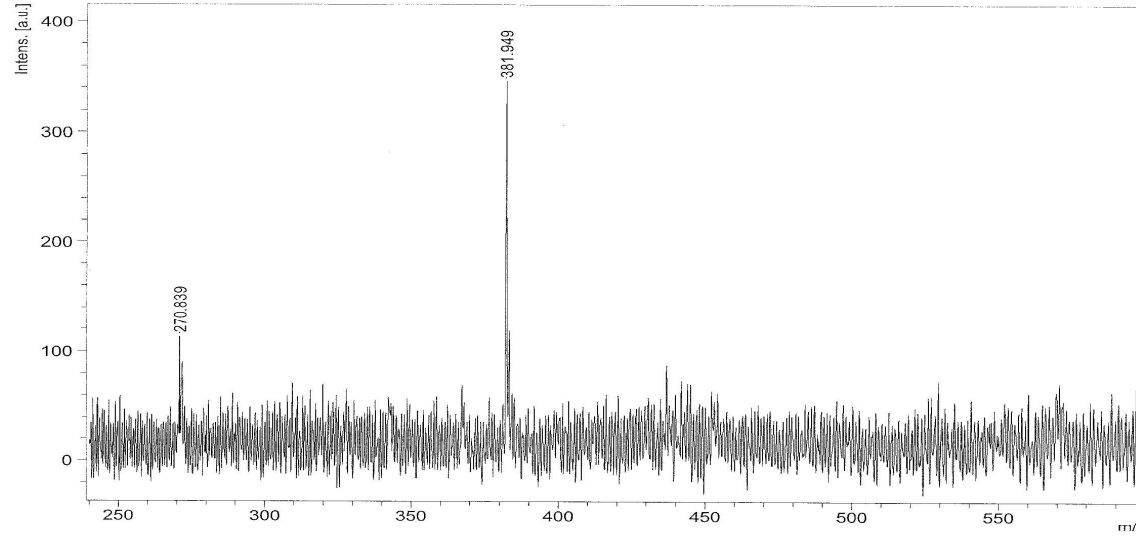


Ek Şekil 6. (3) bileğinin ¹H-NMR Spektrumu



Ek Şekil 7. (3) Bileğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

EG2CN_dit



m/z	SN	Q ua lity Fa c.	Res.	Intens.	Area
270.839	1.8		857	112.29	50
381.949				97.85	

Date of Acquisition 2014-11-26T23:03:55.000

File Name D:\Data\bcosut\EG2CN_dit\0_H4\1

Performed by

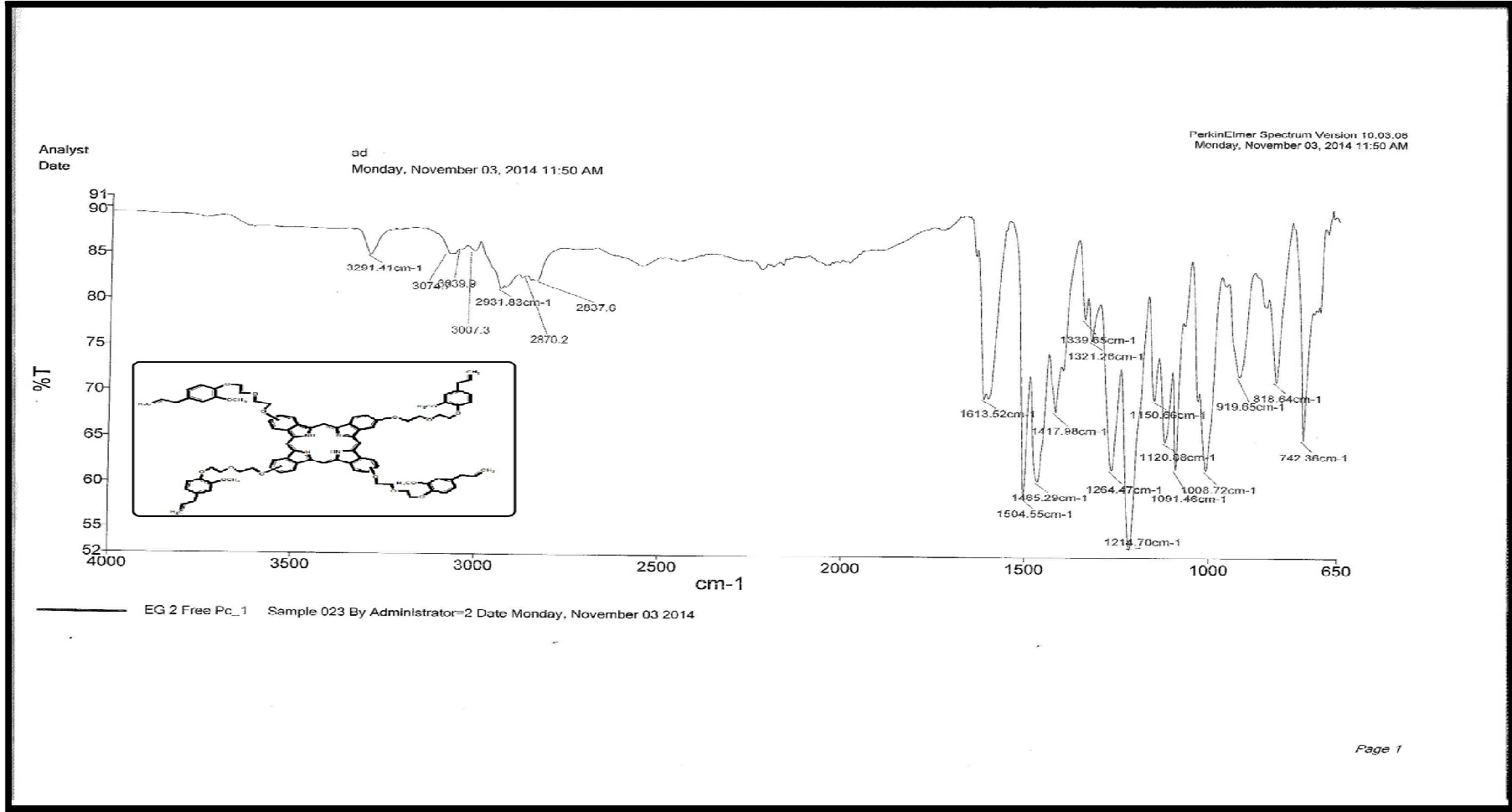
Viewed by

Date / Sign

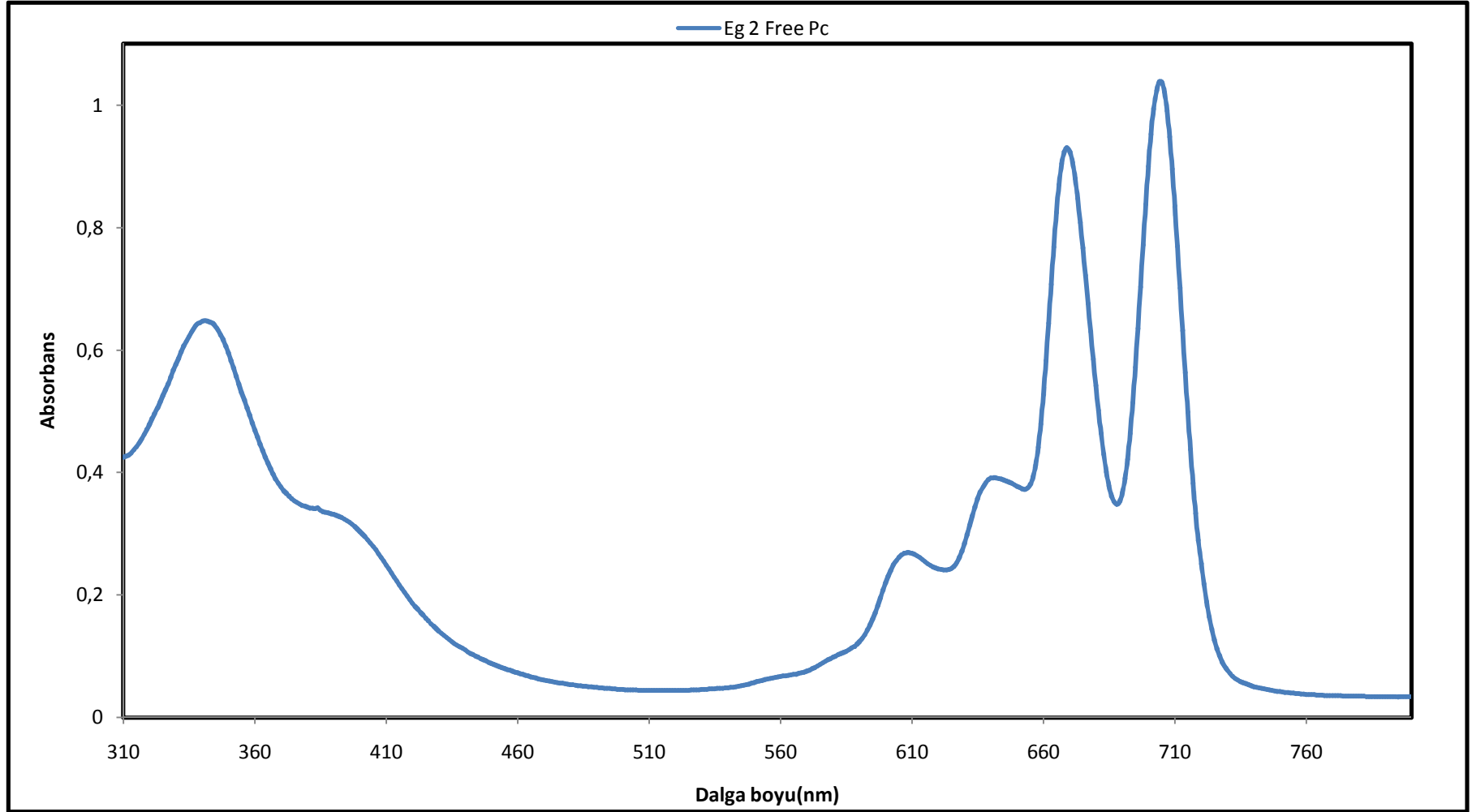
Date / Sign

BRUKER
DALTONICS
printed:11/26/2014 11:04:26 PM

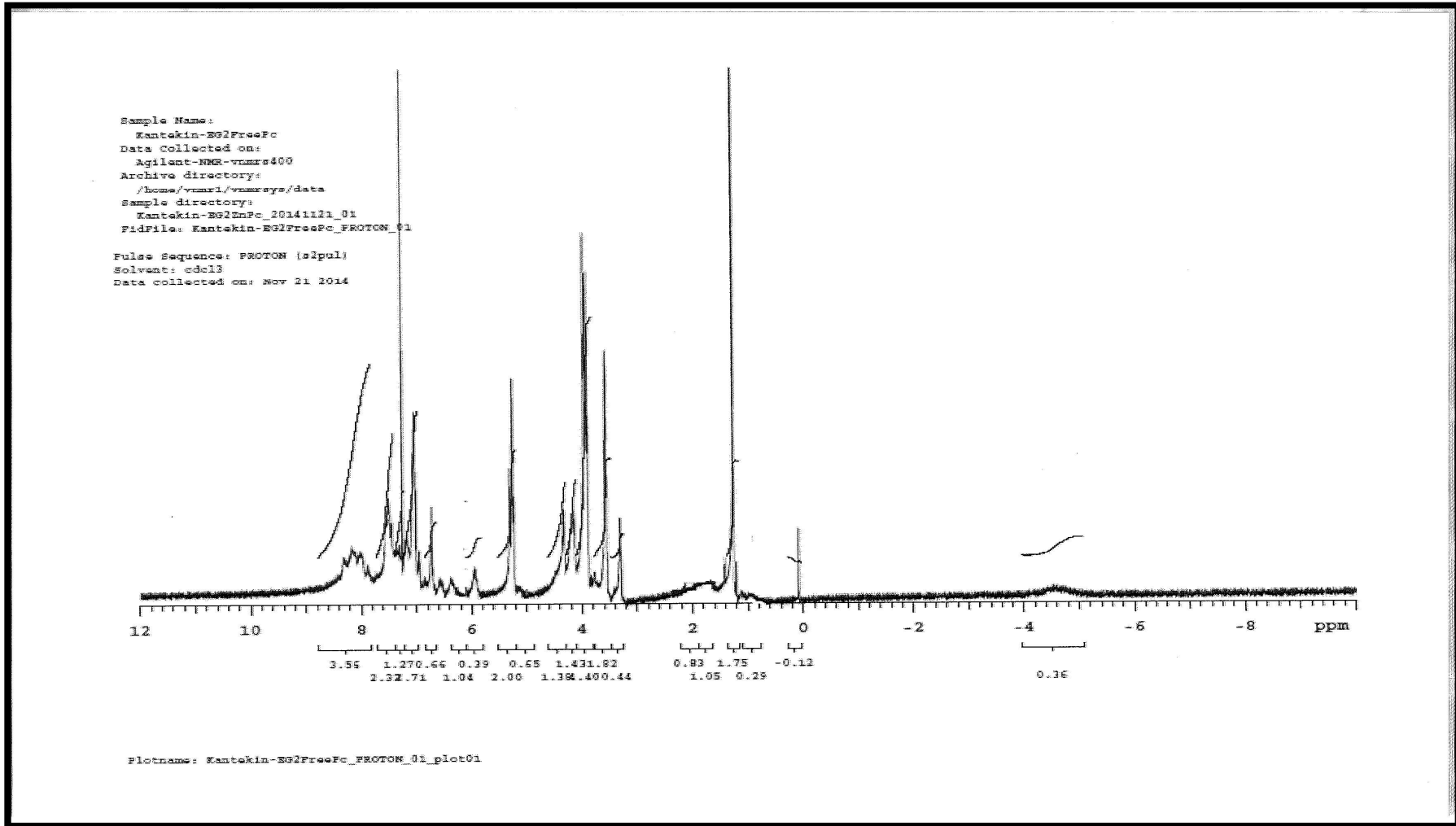
Ek Şekil 8. (3) Bileşiminin Kütle Spektrumu



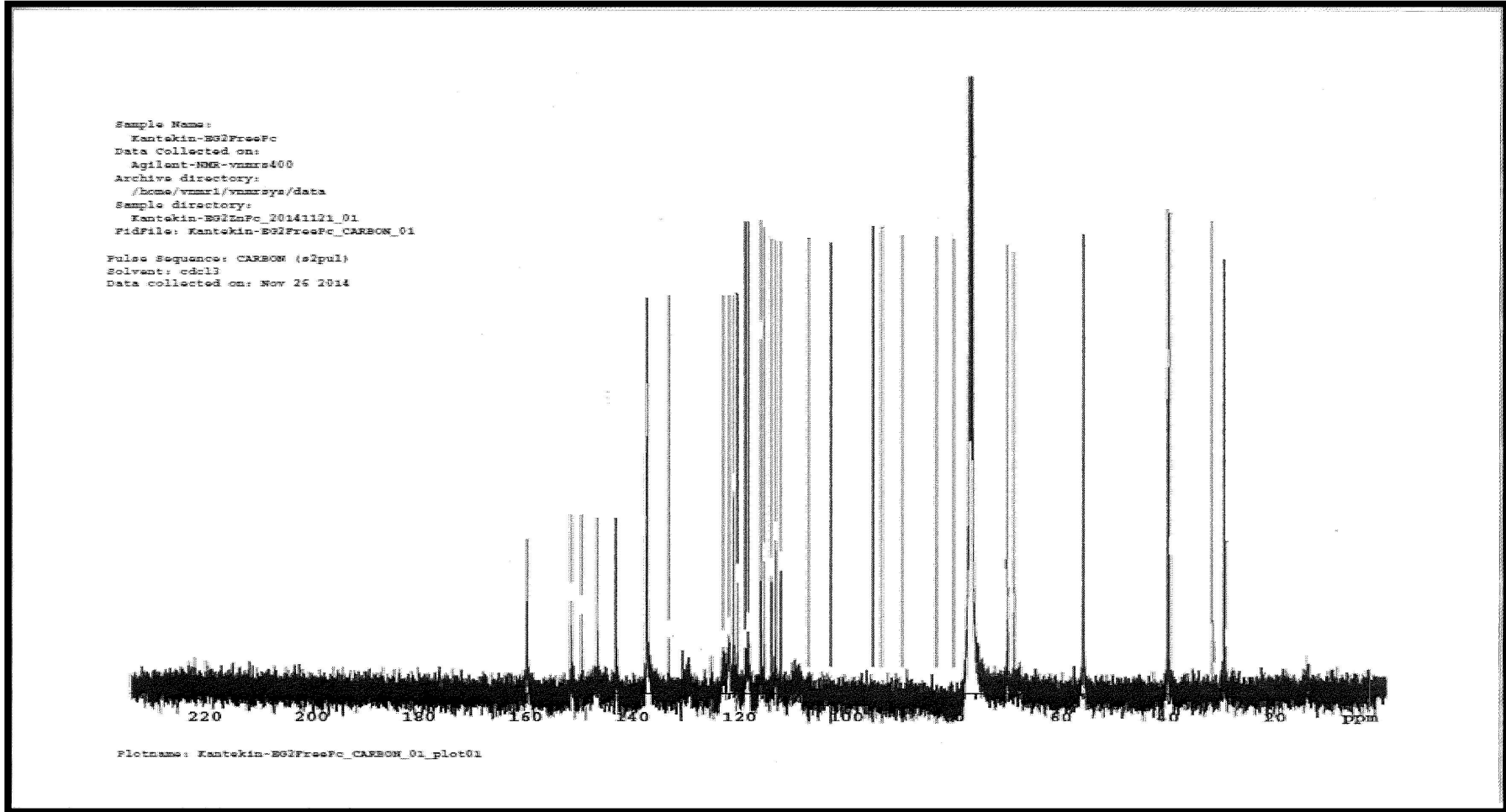
Ek Şekil 9. (4) Bileşinin IR Spektrumu



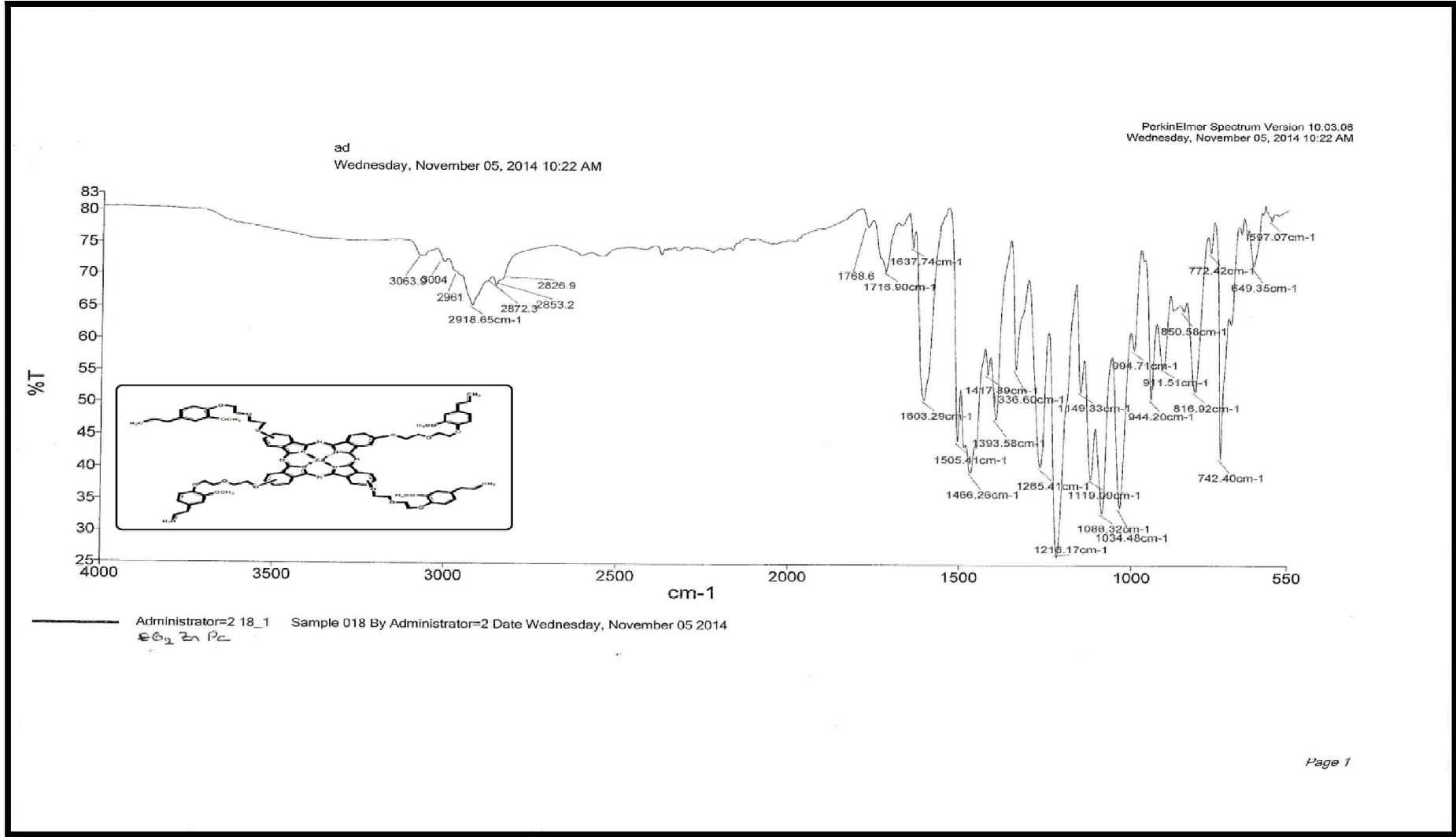
Ek Şekil 10. (4) Bileşiğinin CHCl_3 içerisindeki UV-Vis Spektrumu



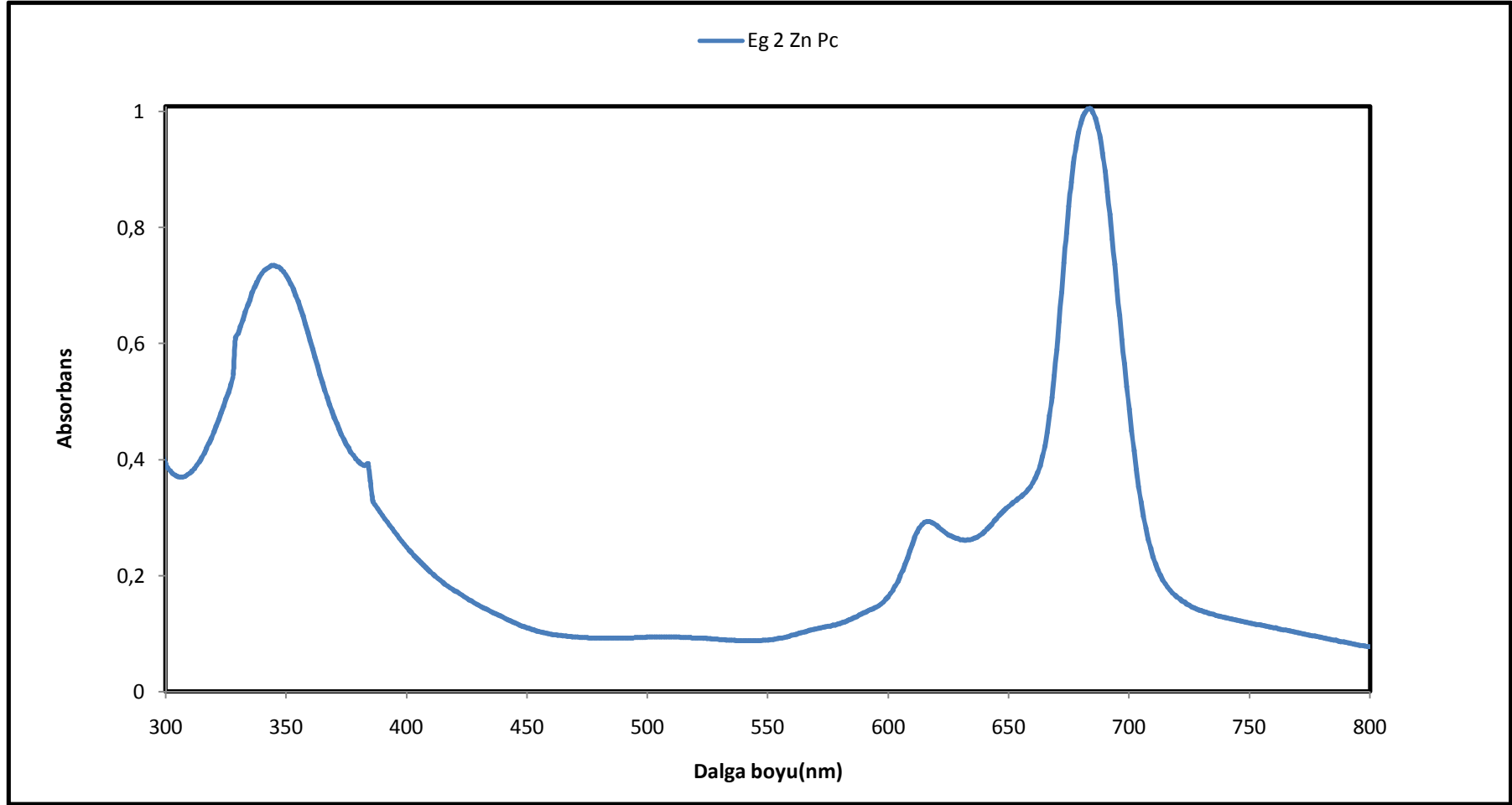
Ek Şekil 11. (4) bileğinin ¹H-NMR Spektrumu



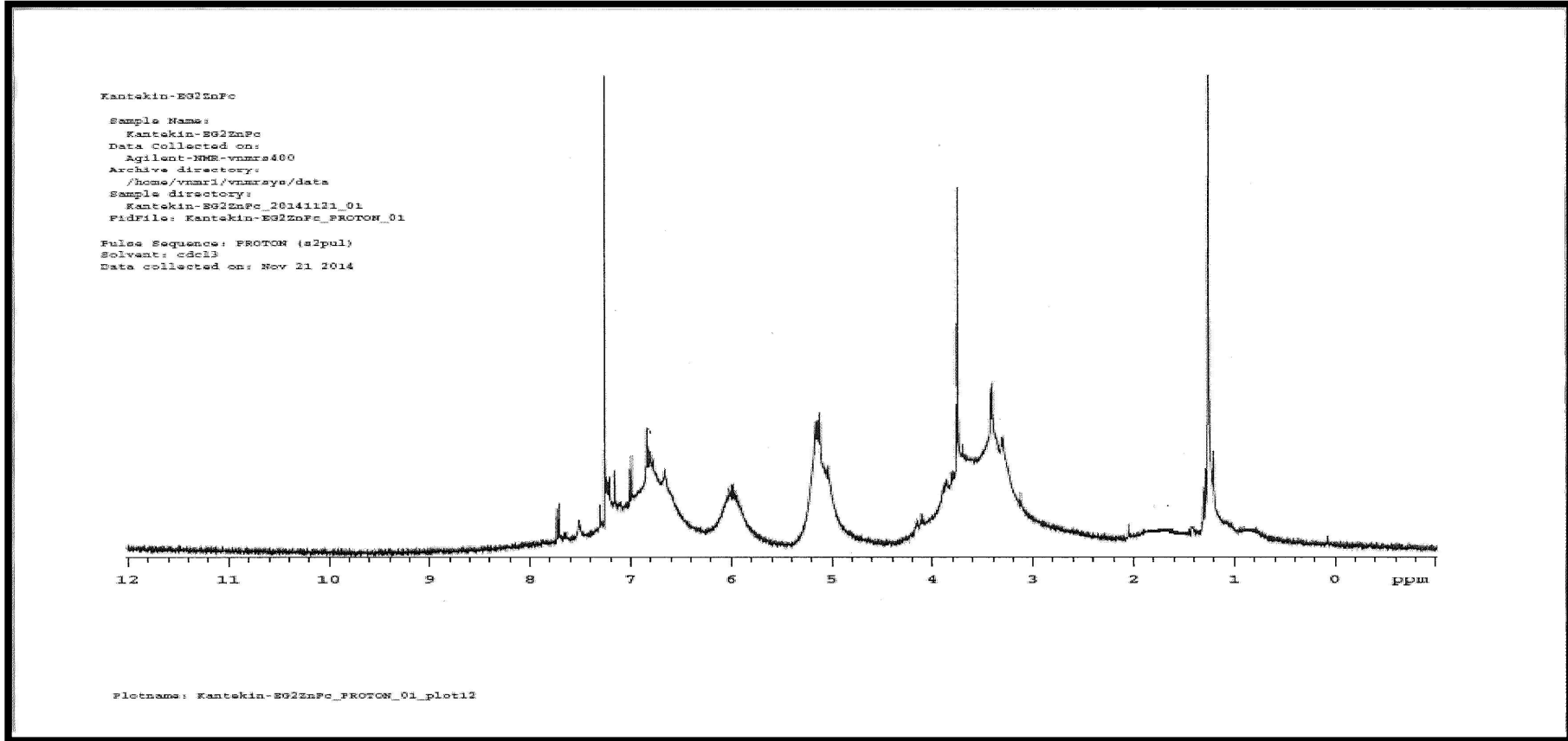
Ek Şekil 12. (4) Bileğinin ^{13}C -NMR Spektrumu



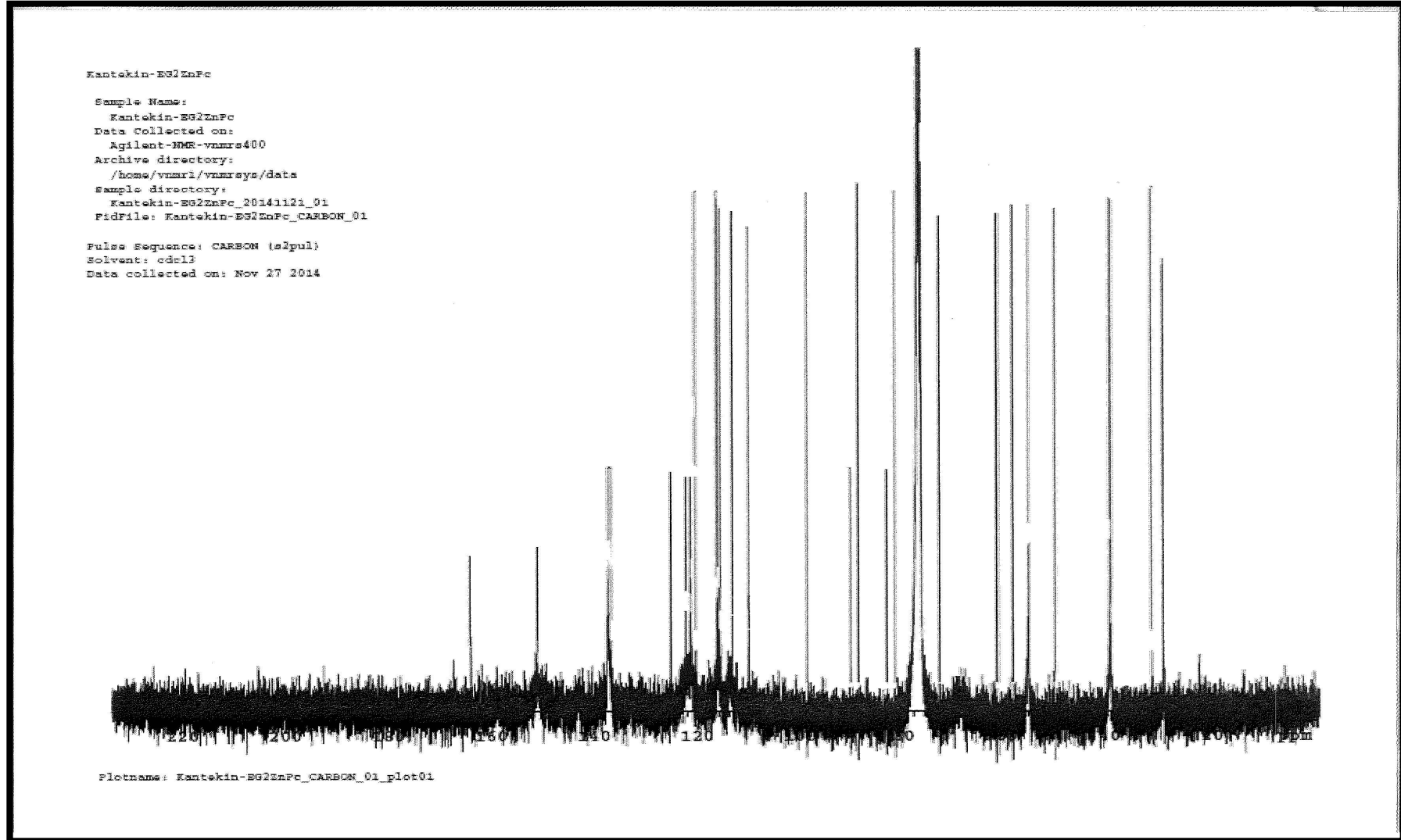
Ek Şekil 13. (5) Bileğışinin IR Spektrumu



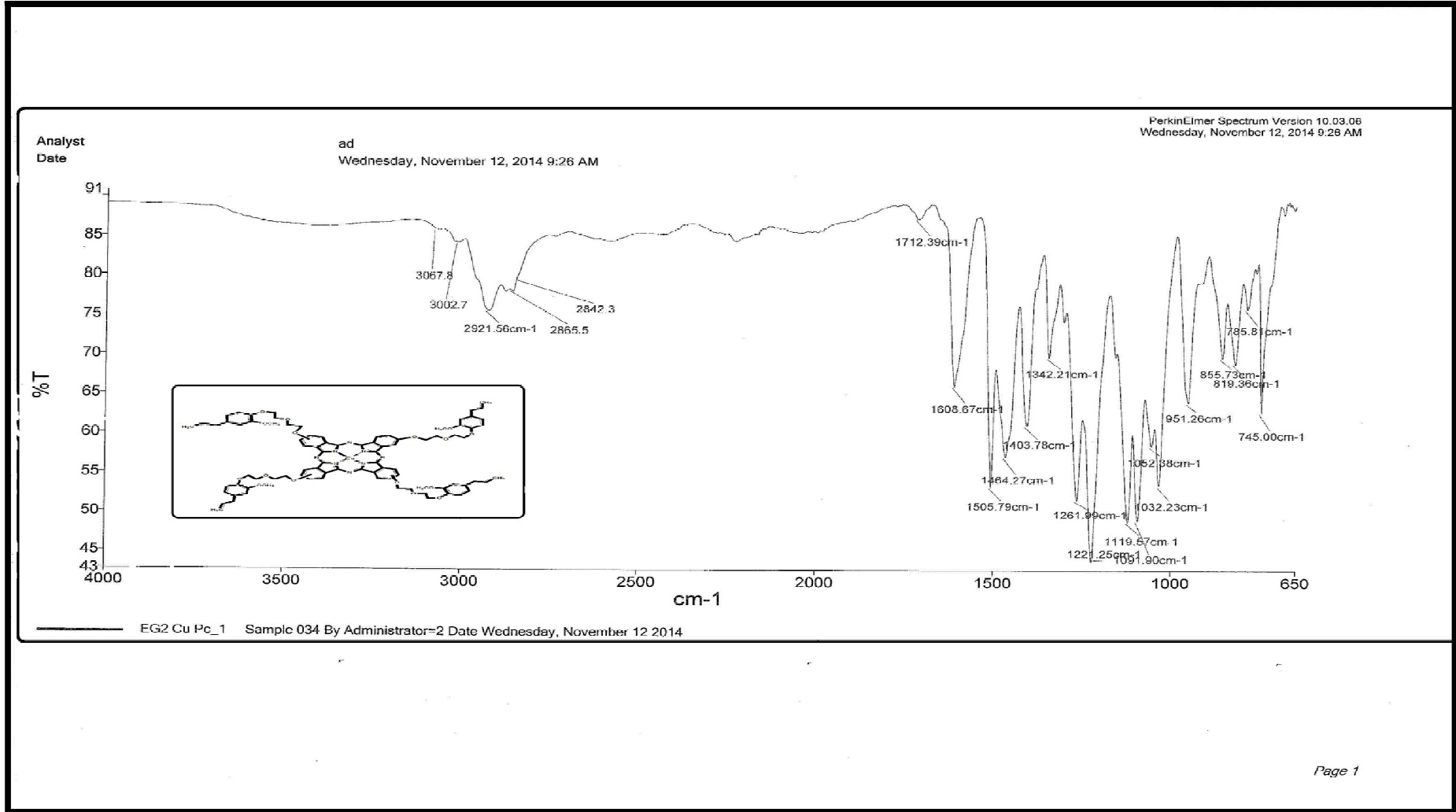
Ek Şekil 14. (5) Bileşiğinin CHCl₃ içerisindeki UV-Vis Spektrumu



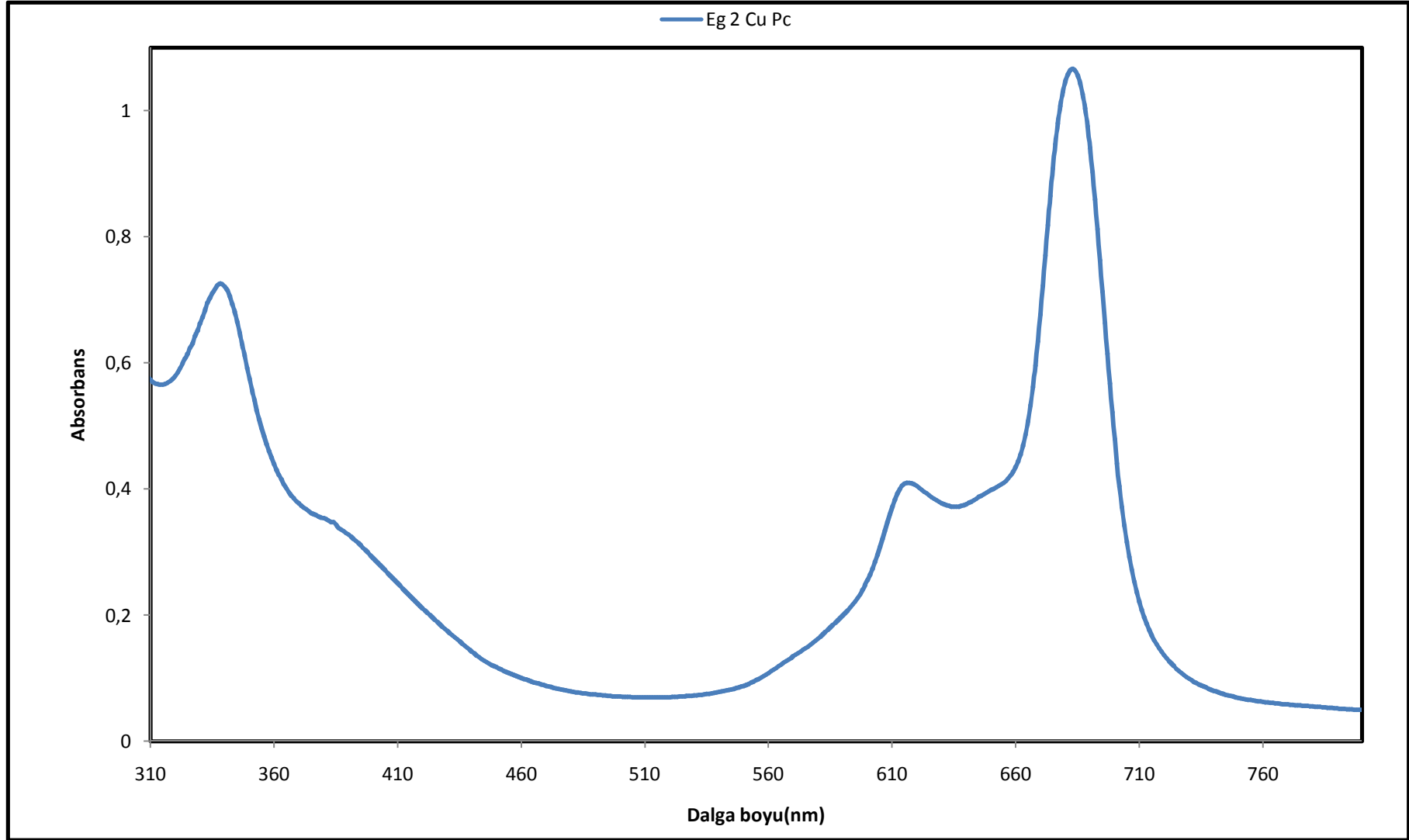
Ek Şekil 15. (5) bileğinin ^1H -NMR Spektrumu



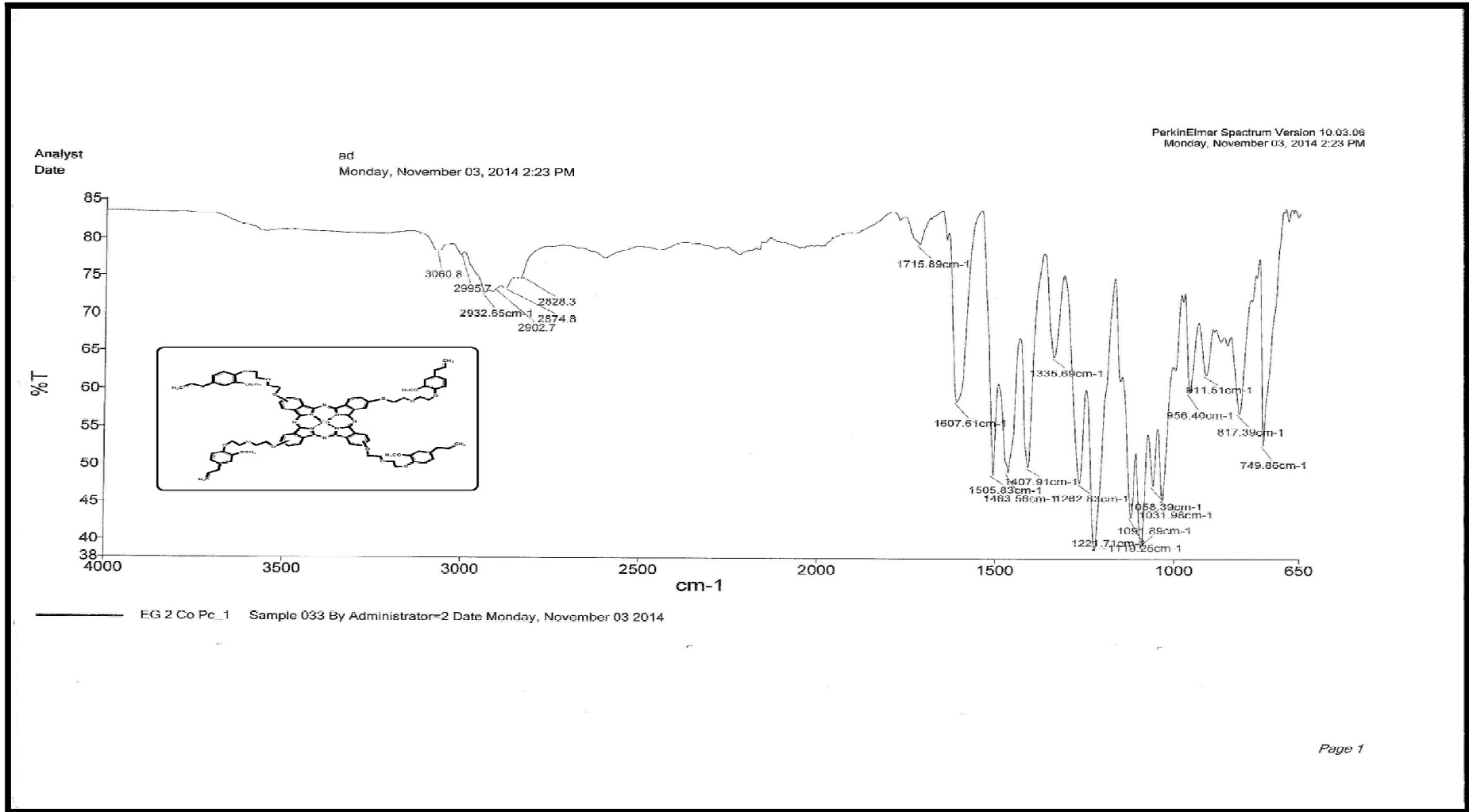
Ek Şekil 16. (5) Bileğinin ¹³C-NMR Spektrum



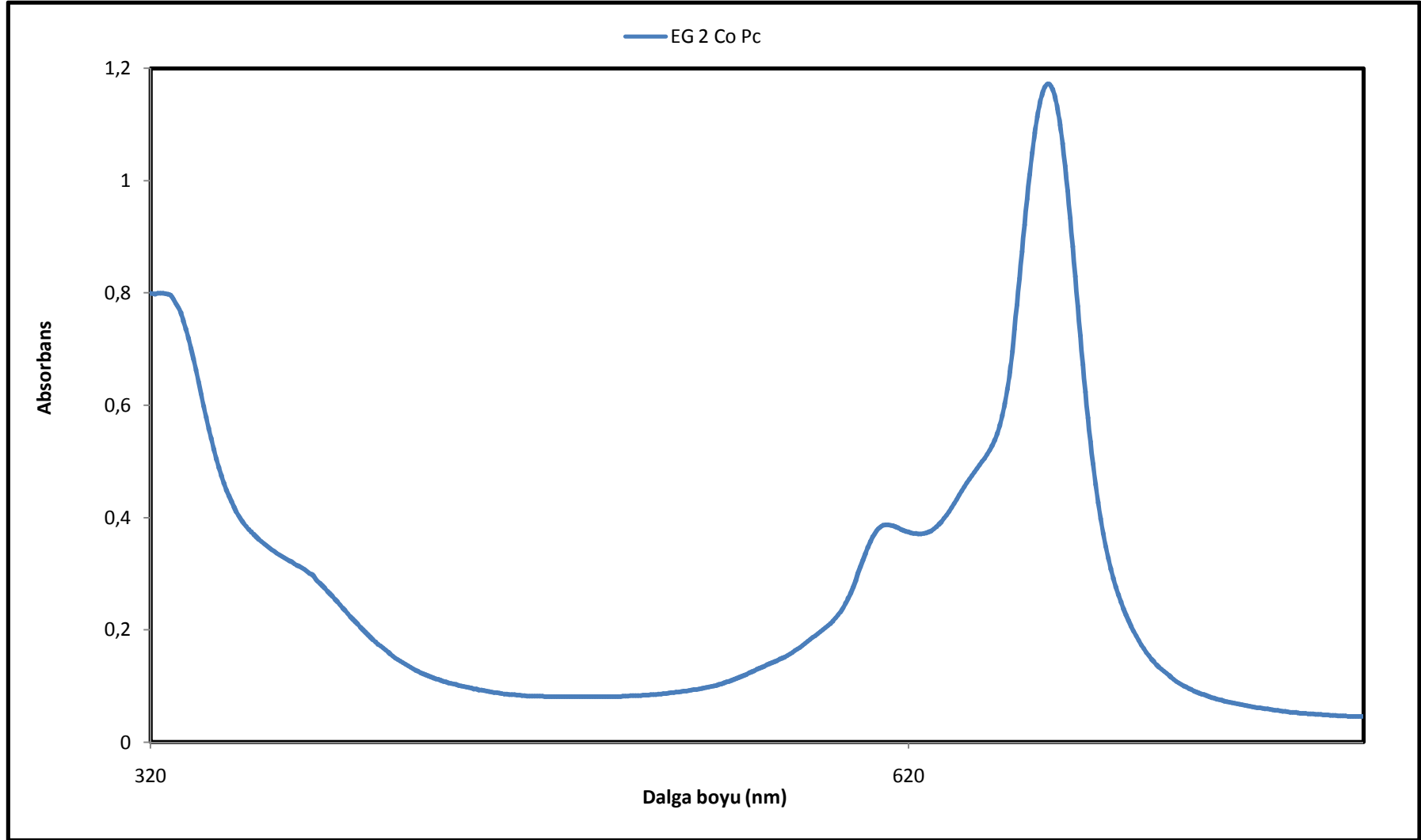
Ek Şekil 17. (6) Bileğışinin IR Spektrumu



Ek Şekil 18. (6) Bileşiminin CHCl₃ içerisindeki UV-Vis Spektrumu



Ek Şekil 19. (7) Bileğışinin IR Spektrumu



Ek Şekil 20. (7) Bileşiğinin CHCl₃ içerisindeki UV-Vis Spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

10.09.1989 tarihinde Trabzon'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Trabzon'da tamamladı. 2007 yılında Kars, Kafkas Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2008 yılında Trabzon, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne yatay geçiş yaptı. Haziran 2011'de mezun oldu. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi'nde Yüksek Lisansı kazandı. 2011-2012 Eğitim-Öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Milli Piyango Yabancı Diller Yüksek Okulu'nda İngilizce hazırlık eğitimini tamamladı. 2012-2013 Eğitim-Öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans'a başladı, iyi derecede İngilizce bilmektedir.