

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**METALLİ VE METALSİZ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE KOBALT(II) FTALOSİYANİNİN SİKLOHEGZEN
OKSİDASYONU ÜZERİNE KATALİTİK AKTİVİTESİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Serpil GÖKÇE

**Haziran 2013
TRABZON**

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**METALLİ VE METALSİZ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE KOBALT(II) FTALOSİYANİNİN SİKLOHEGZEN
OKSİDASYONU ÜZERİNE KATALİTİK AKTİVİTESİNİN İNCELENMESİ**

Kimyager Serpil GÖKÇE

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

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 24.05.2013

Tezin Savunma Tarihi : 14.06.2013

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Halit KANTEKİN

Trabzon 2013

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalında

Serpil GÖKÇE tarafından hazırlanan

**METALLİ VE METALSİZ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE KOBALT(II) FTALOSİYANİNİN SİKLOHEGZEN
OKSİDASYONU ÜZERİNE KATALİTİK AKTİVİTESİNİN İNCELENMESİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 28/05/ 2013 gün ve 1507 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : (Unvan, Ad Soyad)

Üye : (Unvan, Ad Soyad)

Üye : (Unvan, Ad Soyad)

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans Tez Çalışması Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

Yüksek Lisans Çalışmasına başladığım andan itibaren engin bilgi ve tecrübelerini eksik etmeyen seçkin kimyacı ve eğitimci, lider özelliğinin yanında sabır ve tevazusuyla bana ayırdığı değerli zaman için danışman hocam Sayın Prof. Dr. Halit KANTEKİN' e sonsuz teşekkür eder ve şükranlarımı sunarım.

Bu tez çalışmasının yürütülmesinde ve tamamlanmasında bana yol gösteren, bilgi ve deneyimlerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ile insani ve ahlaki değerlerini örnek edindiğim, değerli görüşleriyle bana yardımcı olan Sayın Arş. Gör. Dr. Ece Tuğba SAKA' ya teşekkür ederim.

Hiçbir konuda yardımlarını esirgemeyen ve çalışmalarım süresince bilgilerinden yararlandığım değerli hocam Sayın Doç. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU' na teşekkür ederim.

Laboratuar çalışmalarım boyunca gösterdikleri yardım, anlayış ve birçok durumda tecrübelerinden yararlandığım, birlikte çalışmaktan zevk aldığım, laboratuvarda akademik çalışmalarını devam ettirmekte olan değerli hocalarıma teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim boyunca yanımda varlığıyla mutlu olduğum, hiçbir konuda desteğini esirgemeyen, göstermiş olduğu sabır ve hoşgörüsüyle dostluk kavramını tam anlamıyla dolduran ev arkadaşım, kardeşim S.Aybike ÖZDAĞ' a ve beni yetiştiren, bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi olan, eğitim ve öğretim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen çok değerli AİLEM' e yürekten teşekkür ederim.

Serpil GÖKÇE

Trabzon, 2013

TEZ BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Metalli Ve Metalsiz Ftalosiyanınların Sentezi, Karakterizasyonu Ve Kobalt(II) Ftalosiyanınin Siklohegzen Oksidasyonu Üzerine Katalitik Aktivitesinin 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.
24/05/2013

Serpil GÖKÇE

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XIII
KISALTMALAR LİSTESİ.....	XIV
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Makrosiklik Bileşikler	4
1.3. Ftalosiyantinler.....	5
1.4. Ftalosiyantinlerin Adlandırılması	7
1.5. Ftalosiyantinlerin Kimyasal Özellikleri	8
1.6. Ftalosiyantinlerin Fiziksel Özellikleri.....	9
1.7. Ftalosiyantinlerin Çözünürlük Özellikleri	9
1.8. Ftalosiyantinlerin Agregasyon Özellikleri	10
1.9. Ftalosiyantinlerin Spektroskopik Özellikleri	12
1.10. Ftalosiyantinleri Saflaştırma Yöntemleri	14
1.11. Ftalosiyantin Türleri.....	14
1.11.1. Metalsiz Ftalosiyantinler.....	14
1.11.2. Metaloftalosiyantinler	15
1.12. Ftalosiyantinlerin Genel Sentez Yöntemleri	15
1.12.1. Metalsiz Ftalosiyantinlerin Sentez Metodları	16
1.12.2. Metalli Ftalosiyantinlerin Sentez Metodları	17
1.12.3. Ftalosiyantinlerin Mikrodalga Yöntemiyle Sentezi	18

1.13.	Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları	21
1.13.1.	Boya ve Pigment	22
1.13.2.	Kimyasal Sensör Yapımı	22
1.13.3.	Optik Veri Depolama	22
1.13.4.	Fotodinamik Terapi.....	22
1.13.5.	Elektrokromik Görüntüleme	23
1.13.6.	Kromatografik Ayırma.....	23
1.13.7.	Nükleer Kimya.....	23
1.13.8.	Sıvı Kristal	24
1.13.9.	Katalizör.....	24
1.14.	Kataliz	25
1.14.1.	Heterojen Kataliz	27
1.14.2.	Homojen Kataliz	27
1.15.	Alternatif Reaksiyon Sistemleri	28
1.15.1.	İki Fazlı Sistemler	28
1.15.1.1.	Sulu İki Fazlı Sistemler.....	28
1.15.1.2.	Florlu İki Fazlı Sistemler	29
1.15.2.	İyonik Sıvılar	30
1.15.3.	Süperkritik Akışkanlar	30
1.16.	Oksidasyon.....	33
1.17.	Metalli Ftalosiyeninlerin Katalizör Olarak Tercih Edilmesi	33
1.18.	Ftalosiyeninlerin Oksidasyon Çalışmasının Literatürdeki Yeri.....	34
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	36
2.1.	Kullanılan Aletler.....	36
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler	36
2.3.	Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	37
2.3.1.	4-Nitroftalimid Sentezi	37
2.3.2.	4-Nitroftalamid Sentezi.....	37
2.3.3.	4-Nitroftalonitril (2) Sentezi	37
2.4.	Orjinal Maddelerin Sentezi	38

2.4.1.	4-(4-Pentilfenoksi)ftalonitril (3) sentezi	38
2.4.2.	Metalsiz Ftalosiyanin Bileşğinin (4) Sentezi	38
2.4.3.	Çinko (II) Ftalosiyanin Bileşğinin (5) Sentezi.....	40
2.4.4.	Kobalt (II) Ftalosiyanin Bileşğinin (6) Sentezi.....	42
2.5.	Siklohegzenin Oksidasyonu	44
2.5.1.	Kobalt (II) Ftalosiyanin (6) Katalizörünün Varlığında Yapılan Oksidasyon Çalışması İçin Genel Yöntem	44
2.5.2.	Siklohegzen Oksidasyonu Tepkimesinin UV-Vis Spektrofotometresi ile Takip Edilmesi	44
2.6.	Elde Edilen (4), (5) ve (6) Yeni Bileşiklerinin Farklı Çözücülerde UV-vis Spektrofotometresi ile Takip Edilmesi	45
3.	BULGULAR.....	46
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	51
5.	ÖNERİLER.....	60
6.	KAYNAKLAR	62
7.	EKLER.....	70
ÖZGEÇMİŞ		

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

METALLİ VE METALSİZ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE KOBALT(II) FTALOSİYANİNİN SİKLOHEGZEN
OKSİDASYONU ÜZERİNE KATALİTİK AKTİVİTESİNİN İNCELENMESİ

Serpil GÖKÇE

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Halit KANTEKİN
2013, 69 Sayfa, 21 Sayfa Ek

Bu çalışmada 4-Pentilfenol (1) ve 4-nitroftalonitril (2) başlangıç bileşikleri kullanılarak 4-(4-pentilfenoksi)ftalonitril (3) türevi sentezlenmiştir. Elde edilen dinitril türevi kullanılarak n-pentanol, DBU ile metallsiz ftalosiyanın (4) , mikrodalga fırında dimetilaminoetanol varlığında kuru $Zn(CH_3COO)_2$ tuzu kullanılarak çinko(II) ftalosiyanın (5), azot gazı altında dimetilaminoetanol varlığında kuru $CoCl_2$ tuzu kullanılarak kobalt(II) ftalosiyanın (6) sentezlenmiştir. Elde edilen orijinal bileşiklerin yapıları IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-Vis ve MS spektral verileri ile aydınlatılmıştır. Bunun yanı sıra kobalt(II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin, TBHP (tersiyer bütillhidroperoksit), H_2O_2 (hidrojen peroksit) ya da m-CPBA (m-kloroperoksibenzoik asit) gibi farklı oksidantlar varlığında siklohegzenin oksidasyon reaksiyonu üzerine katalitik aktivitesi incelendi. Daha sonra, gaz kromatografi cihazı verilerin değerlendirilmesinde kullanılmıştır.

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

Master Thesis

SUMMARY

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF METAL-FREE,
METALLOPHTHALOCYANINES AND CATALYTIC ACTIVITY OF COBALT (II)
PHTHALOCYANINE IN CYCLOHEXENE OXIDATION

Serpil GÖKÇE

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr. Halit KANTEKİN
2013, 69 Pages, 21 Pages Appendix

In this work, the new phthalonitrile derivative (3) bearing 4-pentylphenol (1), metal-free phthalocyanine (4), metallophthalocyanines (5) and (6) have been synthesized. . The metal-free phthalocyanine (4) was synthesized by using dinitrile compound (3) with n-pentanol, DBU. Zinc(II) phthalocyanine (5) compound was synthesized by the reaction of dinitrile compound in the presence of dimethylaminoethanol by using dry $Zn(CH_3COO)_2$ salt, respectively in microwave oven. Cobalt(II) phthalocyanine (6) compound was synthesized under nitrogen atmosphere by the reaction of dinitrile compound in the presence of dimethylaminoethanol by using dry $CoCl_2$ salt. The new compounds have been characterized by IR, 1H NMR, ^{13}C NMR and MS spectra data. The new cobalt(II) phthalocyanine (6) has tested as a catalyst for the oxidation of cyclohexene with different oxidants, such as *tert*-butylhydroperoxide (TBHP), *m*-chloroperoxybenzoic acid (*m*-CPBA) and hydrogen peroxide (H_2O_2), in organic solvent Then, gas chromatography instrument was used for the evaluation of the results.

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

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Azot, kükürt ve oksijen donör atomları içeren bazı makrosiklik bileşikler	4
Şekil 2. Metalsiz ve metalli ftalosiyanin bileşikleri	6
Şekil 3. Ftalosiyaninlerin porfirin ile ilişkisi.....	7
Şekil 4. Ftalosiyanin halkasında numaralandırma sistemi	8
Şekil 5. Agregasyona uğramamış (a) ve uğramış (b) ftalosiyanin şekli.....	10
Şekil 6. Ftalosiyaninlerde olası agregasyon tipleri	11
Şekil 7. Metalli(kırmızı) ve metalsiz(mavi) ftalosiyaninlerin UV/vis spektrumu	13
Şekil 8. Ftalosiyanin Başlangıç Maddeleri.....	16
Şekil 9. Metalsiz Ftalosiyanin Sentez Şeması	17
Şekil 10. Metalli Ftalosiyaninlerin Sentez Şeması.....	18
Şekil 11. Ahmad Shaabani'nin yaptığı çalışmanın reaksiyonu.....	19
Şekil 12. Weber ve Busch nin yaptığı çalışma.....	20
Şekil 13. Mikrodalga ile sentezlenen ftalosiyanin reaksiyonlarının şeması.....	20
Şekil 14. Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi.....	25
Şekil 15. Enzim-substrat ilişkisi.....	26
Şekil 16. Sulu iki fazlı sistem.....	29
Şekil 17. Florlu iki fazlı sistem	29
Şekil 18. İyonik sıvıların katyonik parçaları	30
Şekil 19. Süperkritik akışkanların faz diyagramı	31
Şekil 20. Siklohegzenin oksidasyonu sonucu oluşan ana ürünler	35
Şekil 21. (3) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	38
Şekil 22. (4) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	40
Şekil 23. (5) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	42

Şekil 24.	(6) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	43
Şekil 25.	Siklohegzenin oksidasyon tepkimesinde zamana bağlı ürün dönüşümleri [Reaksiyon koşulları: Sıcaklık= 90 °C, siklohegzen (1.22x10 ⁻³ mol), TBHP (2.04x10 ⁻³ mol), kompleks (6) (4.09x10 ⁻⁶ mol), subs/kat:200]	54
Şekil 26.	Siklohegzen oksidasyonuna sıcaklık değişiminin etkisi [s/k: 300, TBHP (2.04x10 ⁻³ mol), siklohegzen (1.22 x10 ⁻³ mol), kat:kompleks (6)].....	55
Şekil 27.	Şekil 27. Siklohegzenin oksidasyonuna oksidant miktarının etkisi. [Reaksiyon koşulları: T=90 °C, siklohegzen (1.22x10 ⁻³ mol), kompleks (6) (4.09x10 ⁻⁶ mol), s/k:300]	56
Şekil 28.	Siklohegzenin oksidasyonunda kompleks (6) nın yükseltgenmesinin gözlemlendiği UV-Vis grafiği. [Reaksiyon şartları: Siklohegzen (1.22x10 ⁻³ mol), TBHP (2.04x10 ⁻³ mol), kompleks (6) (4.09x10 ⁻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.....	58
Şekil 29.	Siklohegzenin katalitik oksidasyonu esnasında Kobalt ftalosiyaninin dönüşüm mekanizması (ROOH=THBP,m-CPBA, H ₂ O ₂ and oxone).	58
Ek Şekil 1.	(3) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	71
Ek Şekil 2.	(3) Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	72
Ek Şekil 3.	(3) Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	73
Ek Şekil 4.	(3) Bileşiğinin Kütle Spektrumu.....	74
Ek Şekil 5.	(4), (5), (6) Bileşiklerinin UV-vis. Spektrumu	75
Ek Şekil 6.	(4) Bileşiğinin Farklı Çözücülerde UV-vis Spektrumu	76
Ek Şekil 7.	(5) Bileşiğinin Farklı çözücülerde UV-vis Spektrumu	77
Ek Şekil 8.	(6) Bileşiğinin Farklı çözücülerde UV-vis Spektrumu	78
Ek Şekil 9.	(4) Bileşiğinin IR Spektrumu.....	79
Ek Şekil 10.	(4) Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	80
Ek Şekil 11.	(4) Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	81
Ek Şekil 12.	(4) Bileşiğinin Kütle Spekturumu.....	82

Ek Şekil 13.	(5) Bileşiğinin IR Spekturumu.....	83
Ek Şekil 14.	(5) Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	84
Ek Şekil 15.	(5) Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	85
Ek Şekil 16.	(5) Bileşiğinin Kütle Spekturumu.....	86
Ek Şekil 17.	(6) Bileşiğinin IR Spekturumu.....	87
Ek Şekil 18.	(6) Bileşiğinin Kütle Spekturumu.....	88
Ek Şekil 19.	Siklohegzenin kobalt(II) ftalosiyanın (6) katalizörü ve m-CPBA oksidantı varlığındaki oksidasyonuna ait GC kromatogramı	89
Ek Şekil 20.	Siklohegzenin kobalt (II) ftalosiyanın (6) katalizörü ve TBHP oksidantı varlığındaki oksidasyonuna ait GC kromatogramı	90

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Bazı süperkritik akışların fiziksel özellikleri	31
Tablo 2. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri (KBr, tablet, ν/cm^{-1}).....	46
Tablo 3. Sentezlenen orijinal bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri	47
Tablo 4. Sentezlenen orijinal bileşiklerin ^1H -NMR spektral değerleri	47
Tablo 5. Sentezlenen orijinal bileşiklerin ^{13}C -NMR spektral değerleri	47
Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin verim ve kütle spektrum değerleri (m/z)	48
Tablo 7. Siklohegzen oksidasyonuna substrat miktarının etkisine ait veriler (Kat: kobalt(II) ftalosiyanın)	49
Tablo 8. Siklohegzen oksidasyonuna sıcaklık etkisine ait veriler (Kat: kobalt(II) ftalosiyanın)	49
Tablo 9. Siklohegzen oksidasyonuna oksidant konsantrasyonunun etkisine ait veriler (Kat: kobalt(II) ftalosiyanın).....	50
Tablo 10. Siklohegzenin oksidasyonuna oksidant türünün etkisine ait veriler (Kat: kobalt(II) ftalosiyanın)	50

KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Absorbans
Al ₂ O ₃	: Alüminyum Oksit
Atm	: Atmosfer
CDCl ₃	: Dötero Kloroform
CHCl ₃	: Kloroform
CH ₃ OH	: Metanol
CoCl ₂	: Kobalt(II) Klorür
DBU	: 1,8-Diaza-bisiklo[5.4.0]undek-7-en
d _k	: Kritik Yoğunluk
DMAE	: 2-(dimetilamino)etanol
DMF	: N,N-dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
e.n	: Erime Noktası
g	: Gram
H ₂ O ₂	: Hidrojen Peroksit
H ₂ Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
H ₂ SO ₄	: Sülfürik Asit
HCl	: Hidrojen Klorür
HNO ₃	: Nitrik Asit
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
IR	: Infrared Spektroskopisi
K ₂ CO ₃	: Potasyum Karbonat
KBr	: Potasyum Bromür
m-CPBA	: m-Kloroperoksibenzoik Asit
MeOH	: Metanol
MeONa	: Sodyum Metoksit
MgSO ₄	: Magnezyum Sülfat
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol

MPc	: Metallik Ftalosiyenin
MS	: Kütle Spektroskopisi
MW	: Mikrodalga
N ₂	: Azot
Na ₂ SO ₄	: Sodyum Sülfat
NaHCO ₃	: Sodyum Bikarbonat
NH ₃	: Amonyak
nm	: Nanometre
P ₂ O ₅	: Difosfor Pentaoksit
Pc	: Ftalosiyenin
Pd/C	: Palladyum Aktif Karbon
P _k	: Kritik Basınç
SFE	: Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu
SiO ₂	: Silisyum Dioksit
skCO ₂	: Süperkritik Karbondioksit
TBHP	: Tersiyer Bütilhidroperoksit
THF	: Tetrahidrofur
T _k	: Kritik Sıcaklık
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
TMS	: Tetrametilsilan
TOF	: Döngü Frekansı
TON	: Döngü Sayısı
UO ₂ Cl ₂	: Diklorodiyoksijen uranyum
UV-Vis	: Ultraviyole-görünür Bölge Spektroskopisi
V ₂ O ₅	: Vanadyum (V) Oksit
W	: Watt
Zn(CH ₃ COO) ₂	: Çinko Asetat
ZnPc	: Çinko Ftalosiyenin
cm ⁻¹	: Dalga sayısı
°C	: Santigrad derece
δ _{ppm}	: Kimyasal Kayma Değeri
¹³ C-NMR	: Karbon-13- Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi

[M]⁺ : Moleküler İyon Piki

(NO)_x : Azotoksit

1.GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Koordinasyon kimyası, Anorganik Kimyanın en hızlı gelişen bilim dalıdır. Bu alanda ki çalışmalar, içinde bulunduğumuz yüzyılın ilk on yılından itibaren büyük bir ilerleme göstermiştir [1]. Anorganik kimyanın kapsam ve içeriğinin zenginleşmesine koordinasyon kimyasının önemli bir katkısı olmuştur. Koordinasyon kimyası, Alfred Werner'in çalışması ile günümüze kadar anorganik kimyanın önemli bir parçası olmuş ve çok sayıda faydalı kimyasalın elde edilmesine ve kullanılmasına sebep olmuştur [2]. İlk temelleri 1985'te Alfred Werner tarafından atılan bu bilim dalı hem anorganik kimyayı, hem de organik kimyayı yakından ilgilendiren pek çok noktayı kapsamaktadır. Koordinasyon bileşiklerinde, metal iyonu elektron verici (donör) gruplarla bağ oluşturmaktadır. Bu şekilde meydana gelen maddeye "kompleks yada koordinasyon bileşiği" denir . Bir koordinasyon bileşiği, genel olarak metal olan bir merkez atomu veya iyonunun çevresinin iyon ve moleküllerle bağ teşkil edilmesiyle oluşur. Merkez atom veya molekülüne bağlı olan gruplara "ligand" denir. Ligand bir Lewis bazı, metal iyonu da bir Lewis asididir. Ligand tek bir donör atom içeriyorsa bu tür ligandlara bir dişli, iki donör atom içeriyorsa bunlara da çok dişli ligand denir. Bir metal iyonuyla çok dişli ligand arasındaki bağlanma bir veya daha fazla halka oluşuyorsa meydana gelen molekül "şelat" bileşiği olarak adlandırılır. Genel olarak bütün şelatlar beşli ya da altılı halkalar meydana getirirler. Halkalar doymuş ise beş üyeliler, doymamış ise altı üyeliler sağlamdır. Diş sayısı ve halka sayısı arttıkça kompleksin sağlamlılığı da artar [3]. Bir koordinasyon bileşiğinde katyona veya merkez atomuna bağlanan donör atomların sayısına o bileşiğin "koordinasyon sayısı" denir. Koordinasyon sayısı 2 ile 12 arasında değişir; fakat en çok rastlananlar 4 ile 6'dır. Koordinasyon sayısı, Alfred Werner'in de kendi teorisinde açıkladığı üzere yardımcı (yan) valens ile belirlenir. Bir koordinasyon bileşiğinde merkez atomu ile koordine olmuş grupların veya ligandların içinde bulunduğu hacme "iç koordinasyon küresi" denir. Bu şekilde merkez iyonu ve ligandlar, bileşiğin iç koordinasyon küresini oluştururken, iç küreden başka çoğu kez negatif ve pozitif iyonlar içeren bir de "dış koordinasyon küresi" vardır. Dış koordinasyon küresinde yer alan iyonlar kompleks iyonuna iyonik olarak bağlanırlar ve bu bileşik suda çözüldüğünde serbest iyonlar halinde ayrılırlar. Bunun

tersine merkez iyonu ile ligandlar arasındaki bağ yüzde yüz iyonik karakterde değildir ve çözeltilerde iç koordinasyon küresinin tamamı bir kompleks halinde bulunur. Örneğin $K_2[PtCl_6]$ bileşiğinde Pt^{+4} iyonu merkez iyonu oluştururken Cl^- iyonları ligandları oluşturur. K^+ iyonları dış koordinasyon küresini işgal ederken $[PtCl_6]^{-2}$ iyonu kompleksin iç koordinasyon küresini teşkil eder. Belli atomların veya atom grubunun iki koordinasyon küresinden hangisine bağlı olduğu bilinen fiziksel ve kimyasal metodlarla öğrenilebilir. Dış koordinasyon küresinde zayıf olarak bağlanmış gruplar suda elektrolitik dissosyasyona uğrarlar. Örneğin $[Pt(NH_3)_6]Cl_2$ bileşiğinde klorür anyonları $AgNO_3$ ile çöktürülebilir [4].

Günümüzde koordinasyon bileşikleri iki kısımda incelenir.

1. Klasik koordinasyon bileşikleri
2. Organometalik bileşikler

Klasik koordinasyon bileşikleri, genellikle yüksek değerlikli metal iyonları ile donör atomları V. VI. ve VII. grup elementleri olan ligandlar arasında oluşur. Bu tip bileşiklerde ligandın δ -donör özelliği fazla, π -donör veya π -akseptör özelliği zayıftır.

Organometalik bileşiklerde ise metal, nötral veya düşük değerlikli olmalı ve metal ile koordine olan ligandlardan en az bir tanesi karbon donör atomuna sahip olmalıdır (ancak bağ tabiatlarının benzerliğinden dolayı metal nitrozilleri ve diazot bileşikleri de bu sınıfta incelenir) [5].

Werner teorisinden sonra koordinasyon kimyası alanında hızlı gelişmeler olmuştur [5]. Koordinasyon bileşikleri organik ve anorganik bileşiklerin özelliklerini taşırlar. Bu nedenle kimyasal teoriler bağ karakterini açıklamada yetersiz kalır.

1916 yılında Lewis moleküllerin yapılarını açıklarken, hidrojen dışındaki atomların çevresindeki değerlik elektronlarının sayısının en çok sekiz olabileceğini söylemiştir. Oktet Kuralı denilen bu kurala göre atomlar kendisine en yakın soy gazın elektron dizilişine ulaşmaktadır [6].

Sidwick 1927 yılında, Lewis'in kimyasal bağ modelini geliştirmiştir. Koordinasyon bileşiklerinin de kararlı yapı kazanabilmeleri için soy gaz yapısına varmaları gerektiğini düşünmüştür. Daha sonra etkin atom numarası olarak adlandırılan bu kurala göre, merkez atomundaki elektronlar ve birer Lewis bazı olan ligandlardan gelen elektronların sayısının toplamı en yakın soy gazın elektron sayısına eşit olmalıdır [6].

1930'lu yıllarda Linus Pauling tarafından Değerlik Bağı Kuramı önerilmiş ve geliştirilmiştir. Kurama göre, ligantlar ile merkez atom arasında kovalent bağlar oluşmaktadır. Ortaklaşa kullanılan elektron çiftinin ligantlardan geldiği varsayıldığından,

bağlara koordine kovalent bağlar denilmiştir. Ayrıca değişik sayıda ligandlarla belirli yönlere bağ yapabilmek için merkez atomunda hibritleşmenin olduğu varsayılmıştır [6].

Pauling tarafından geliştirilen Valans Bağ Teorisi koordinasyon bileşiklerine uygulanabilen ilk bağ teorisidir. Komplekslerin geometrisi ve hibrit türü ile ilgili olan bu teori d orbital elektronlarının elektiriksel alandaki davranışlarını göz önüne almaz. [7]

Pauling'in değerlik bağ kuramını geliştirdiği dönemde H.Bethe 1929 yılında Kristal Alan Kuramını önermiştir. Bu kuramda ligandlar, eksi yüklü noktalar olarak düşünülmektedir. Ligandlar ile merkez atomu arasındaki etkileşim sadece elektrostatik etkileşimdir. Kristal Alan Kuramını geliştiren bilginlerden biri de J.H.Van Vleck'tir [6]. Kristal Alan Teoride farklı sayıda d-orbital elektronlarına sahip metal iyonlarının, ligandlar tarafından çevrildikleri zaman bu ligandların oluşturduğu elektrostatik alandaki davranışları incelenir. Fakat ligand elektronlarının etkisi göz önüne alınmaz [7].

Koordinasyon bileşiklerinin daha önce önerilen teorilerle açıklanamayan bazı özelliklerini açıklamak amacıyla Moleküler Orbital Teori geliştirilmiştir. Teoriye göre merkez atomuyla ligantlar arasındaki bağlar orbital girişimleri sonucu meydana gelir. Orbital bindirmeleri sonucu elektronlar daha geniş bir hacme yayılır [6]. Moleküler Orbital Teoride kimyasal bağın kuantum mekaniğine göre incelenmesi yapılırken moleküler orbitaller atomik orbitallerin lineer kombinasyonu olarak kabul edilirler [7].

Koordinasyon kimyası son yıllarda oldukça hızlı bir gelişme süreci geçirmektedir. Sentezlenip karakterize edilen bileşikler birçok farklı alanda kullanılmaktadır [8]. Koordinasyon bileşiklerinin endüstrideki önemi giderek artmaktadır. Boyar madde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayisinde, tıpta biyolojik olayların açıklanmasında, tarım alanında, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlardan başka daha birçok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir [9].

Biyolojik sistemlerde koordinasyon bileşikleri çok büyük öneme sahiptir. Hemoglobin ve klorofil bunun tipik birer örnekleridir [10]. Canlı yaşamının devamı için gerekli olan oksijeni akciğerlerden dokulara ve karbondioksiti de akciğerlere taşıyan kandaki hemoglobinin hemin prostetik grubu, demirin pirol sistemine bağlanarak oluşturduğu bir şelat bileşiğidir. Bileşiklerin yeşil pigmenti olan fotosentez olayını katalizleyen klorofil de bir magnezyum pirol selatıdır. Metal iyonlarının biyolojik bünyede pirol sistemleriyle meydana getirdikleri birçok kompleksler biyolojik sistemde katalizör görevi gören enzimleri oluştururlar. Bu katalizörler bazı canlılar için çok tehlikeli

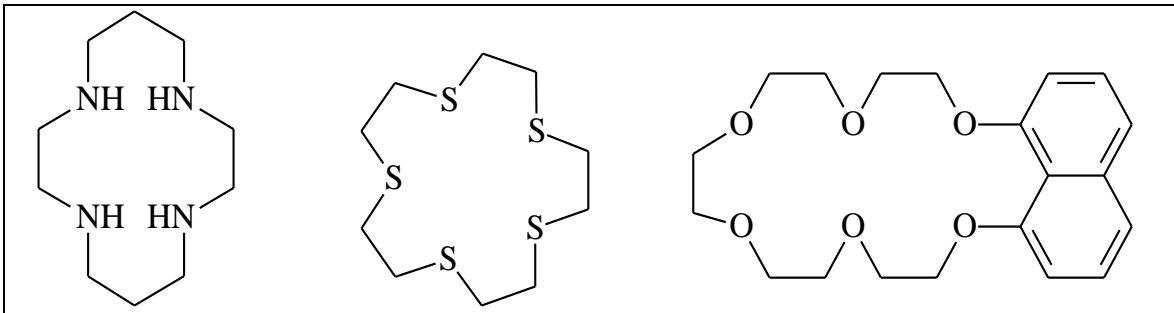
olabilecek reaksiyonları başlatırlar. Bu reaksiyonlar biyolojik bünyedeki hücre büyüme hızını değiştirerek günümüzde kanser olarak adlandırılan hastalıklara neden olurlar. Koordinasyon kimyası bu tür reaksiyonlara sebep olabilecek komplekslerin yapılarının aydınlatılmasına ışık tutmaktadır [11].

Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik yapılardaki önemi, sanayideki kullanım oranının ve alanının günden güne artması, son zamanlarda kanser araştırmalarında antitümör etkilerinin bulunması kompleksler “özellikle vic-dioksim kompleksleri” üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Vitamin *B12* ve bitkilerin klorofil renk maddesine benzerliğinden dolayı biyolojik yapıların aydınlatılmasında kullanılması vic-dioksim komplekslerinin önemini artırmıştır [12,13].

1.2.Makrosiklik Bileşikler

Makrosiklik kelimesi, makro ve siklik sözcüklerinden türetilmiş olup, büyük halkalı anlamını taşımaktadır. Buna göre, makrosiklik bileşik denildiği zaman, en geniş anlamı ile hidrokarbonlar ve heteroatom içeren büyük halkalı bileşiklerin akla gelmesi son derece doğaldır. Fakat aromatik büyük halkalı bileşikler olan annulenler, aromatik kimya; alifatik büyük halkalı bileşikler ise alisiklik kimya kapsamına girdiği için; kimya literatüründe makrosiklik bileşik kavramı daha çok heteroatom içeren büyük halkalı bileşiklere özgü bir terim olarak kullanılır [14].

Makrosiklik bileşiklerin genel bir tanımı ise şu şekilde yapılabilir: En az 9 atomdan oluşan ve bunların en az 3'ü donör karakterli olan halka sistemlerine makrosiklik bileşikler denir. Makrosiklik halkada bulunan heteroatomlar genelde oksijen, azot, kükürt olduğu gibi nadir de olsa fosfor, arsenik, silisyum gibi diğer atomlar da olabilir [15].



Şekil 1. Azot, kükürt ve oksijen donör atomları içeren bazı makrosiklik bileşikler

Ftalosiyeninler, kriptandlar, kaliksarenler, porfirazinler, polieterler, politiyoeterler, poliaminler ve daha birçok bileşik grubu makrosiklik bileşik sınıfında yer alır. Makrosiklik yapılardan olan polieterler, politiyoeterler ve poliaminler çok ilginç ve farklı iyon bağlama özellikleri gösterirler. Özellikle polieterler alkali ve toprak alkali metal katyonlarına karşı kuvvetli affinite gösterirler. Bundan dolayı biyolojik sistemlerde iyon taşınması ile ilgili çalışmalarda “ iyon taşıyıcı molekül ” olarak kullanılırlar [16].

Makrosiklik bileşiklerin oluşumu için ortamda bulunan katyonların reaksiyon verimini büyük ölçüde etkilediği tespit edilmiştir. Düz zincir halindeki polieterik bileşiğin reaksiyon ortamında bulunan katyon ile kompleks oluşturarak reaksiyonun ikinci kademesinde halka kapanmasını sağlayan bu olaya “template etki” denilir. Template etkiye kalıp veya şablon da denilebilir. Böylece polimerleşmenin de önüne kısmen geçilmiş olur [17,18].

1.3. Ftalosiyeninler

- ‘*Phthalocyanine*’ sözcüğü ‘naphtha (kaya yağı)’ ve ‘cyanine (koyu mavi)’ sözcüklerinin Yunanca karşılıklarından türetilmiştir.
- Ftalosiyenin (Pc) ismi ilk kez 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Kolejinde çalışan Profesör Reginald P. Linstead tarafından metalsiz ve metalli ftalosiyeninler ve bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır [19].

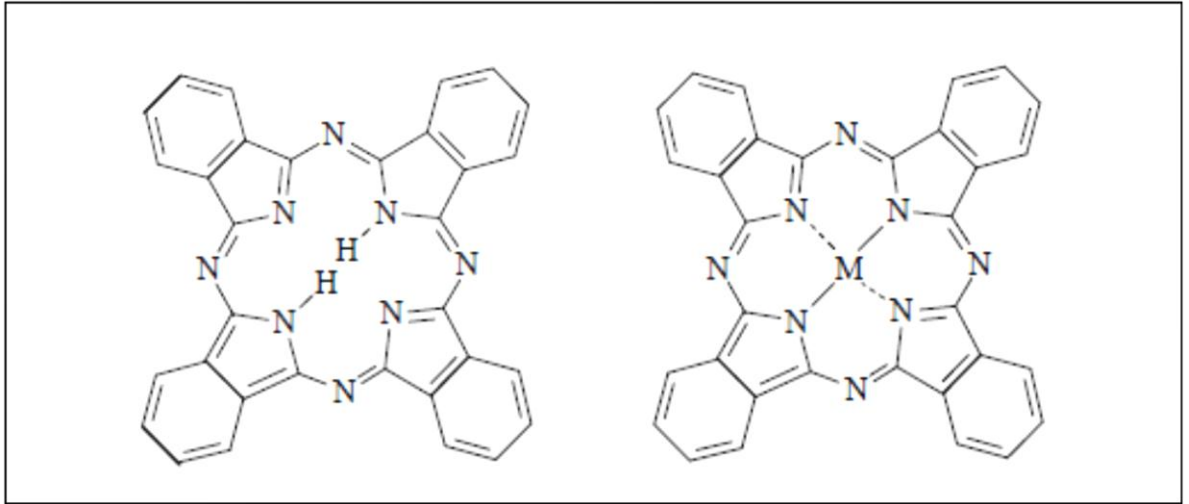
Sentetik bir makrohalka bileşik olan ftalosiyenin ilk kez 1907 yılında Londra’daki South Metropolitan Gas Company şirketinde çalışan Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretimi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak ortaya çıkması sonucu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

1927 yılında ise Fribourg Üniversitesinde çalışan De Diesbach ve Von der Weid o-dibromobenzen ile bakır siyanürü (CuCN) piridin geri akışı altında reaksiyona sokarak benzenin nitrillerini yapmaya çalışırken %23 verimle mavi renkli bir ürün elde etmişlerdir [21]. Aynı zamanda bu kompleksin çok kararlı bir ürün olduğunu gözlemlemişlerdir. Daha sonra Hindsight ilk yan ürünü metalsiz ftalosiyenin, ikinci yan ürünü de bakır(II) ftalosiyenin olarak açıklamıştır.

1928 yılında Scottish Dyes Ltd. şirketinin Grangemouth tesislerinde endüstriyel olarak ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid üretilirken reaksiyon ortamında mavi-yeşil

renkli bir safsızlık görülmüştür. İncelemeler sonucu bu safsızlığın reaktörün cam astarındaki bir çatlaktan dış demir gövdeye sızan ftalimidin demirle yaptığı bir ürün olduğu ve çok kararlı, çözünmeyen pigment özelliği taşıdığı anlaşılmıştır. Bu ürün daha sonra demir ftalosiyanın (FePc) olarak belirlenmiştir. Ftalosiyanın ilk sentezinden yaklaşık çeyrek yüzyıl sonra metalli ve metallsiz ftalosiyanın yapıları Imperial Chemical Industries tarafından desteklenen Linstead ve arkadaşlarının [22] 1929 yılında başlayan uzun süreli çalışmaları ile Robertson'ın X-ışını Kırınım Analizleri sonucunda 1933-1940 yılları arasında yayınlanmıştır [23].

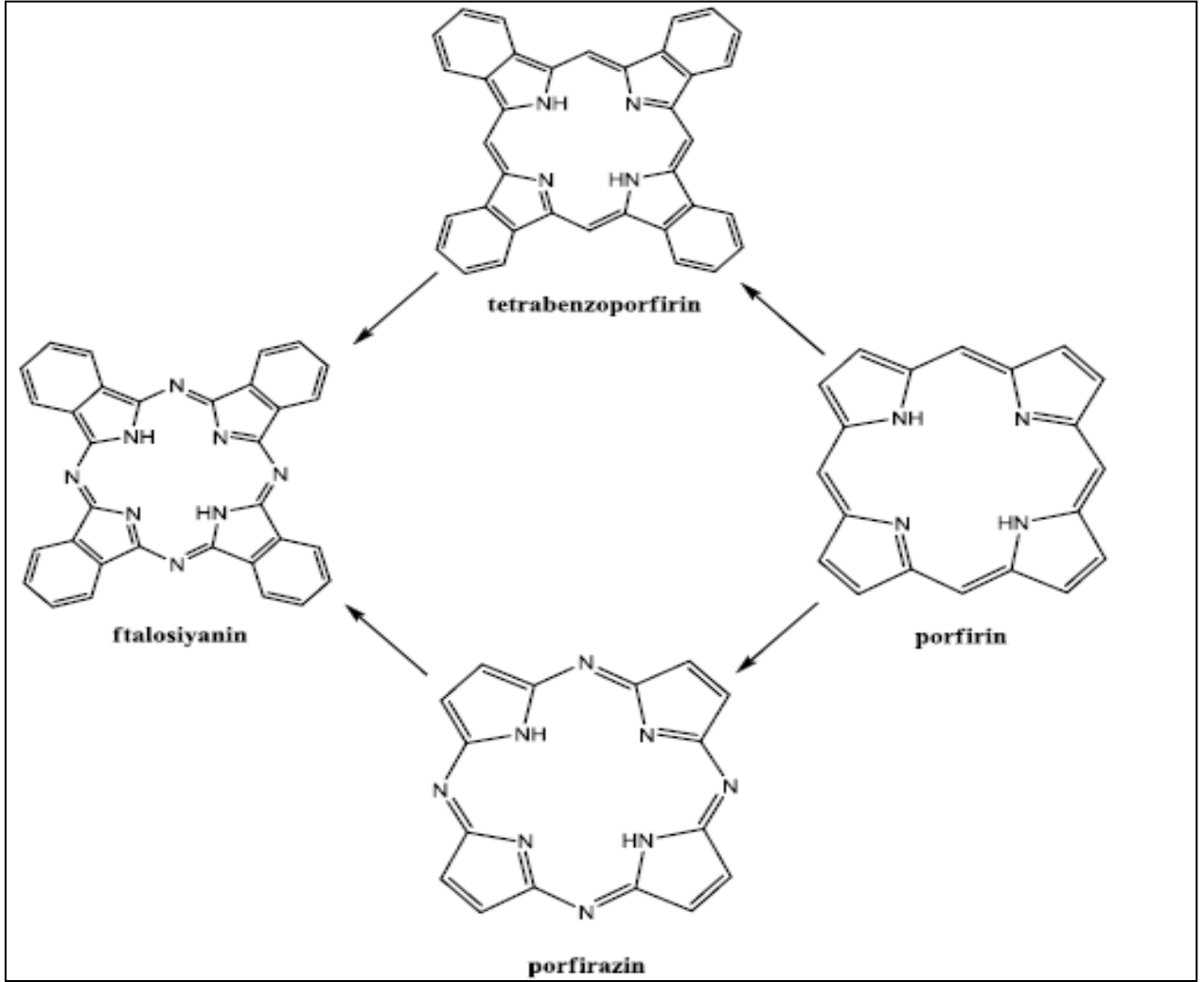
Ftalosiyanın 18 π -elektron sistemine sahip, 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) düzlemsel bir makro halkadan oluşmaktadır. Makrosiklik halkaya iki proton ya da bir metal iyonu bağlanmasıyla nötrallik sağlanmaktadır. Ftalosiyanın molekülü çok gergin yapıda olup, dört izoindolin biriminin kondenzasyonundan meydana gelir. Metallsiz ftalosiyanın sentezinde ürün verimi metalli ftalosiyanınkine göre daha düşüktür. Çünkü metalli ftalosiyanın sentezinde ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin artmasını sağlar. Ftalosiyanın molekülünün merkezini oluşturan izoindolün hidrojen atomları metal iyonu ile yer değiştirerek metalli ftalosiyanın oluşumunu sağlar [24].



Şekil 2. Metallsiz ve metalli ftalosiyanın bileşikleri

Ftalosiyanın yapısı doğal olarak bulunan porfirin halka sistemine oldukça benzerdir. Porfirin yapısı, dört pirol biriminin metil karbonlarının π -konjugasyonu ile oluşmuştur. Ftalosiyanın molekülü ise yapısındaki dört izoindolin grubunun azo azotları ile bir arada

tutunması ile oluşur. Ftalosiyanin de porfirin halkası gibi 18 π -elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatik özellik gösterir. Ftalosiyanin yapısında halkayı oluşturan bağlar porfirinden daha kısadır. Bağ açısı ve uzunluklarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun ftalosiyanin yapısının porfirin yapısına göre küçülmesine neden olmaktadır [25].

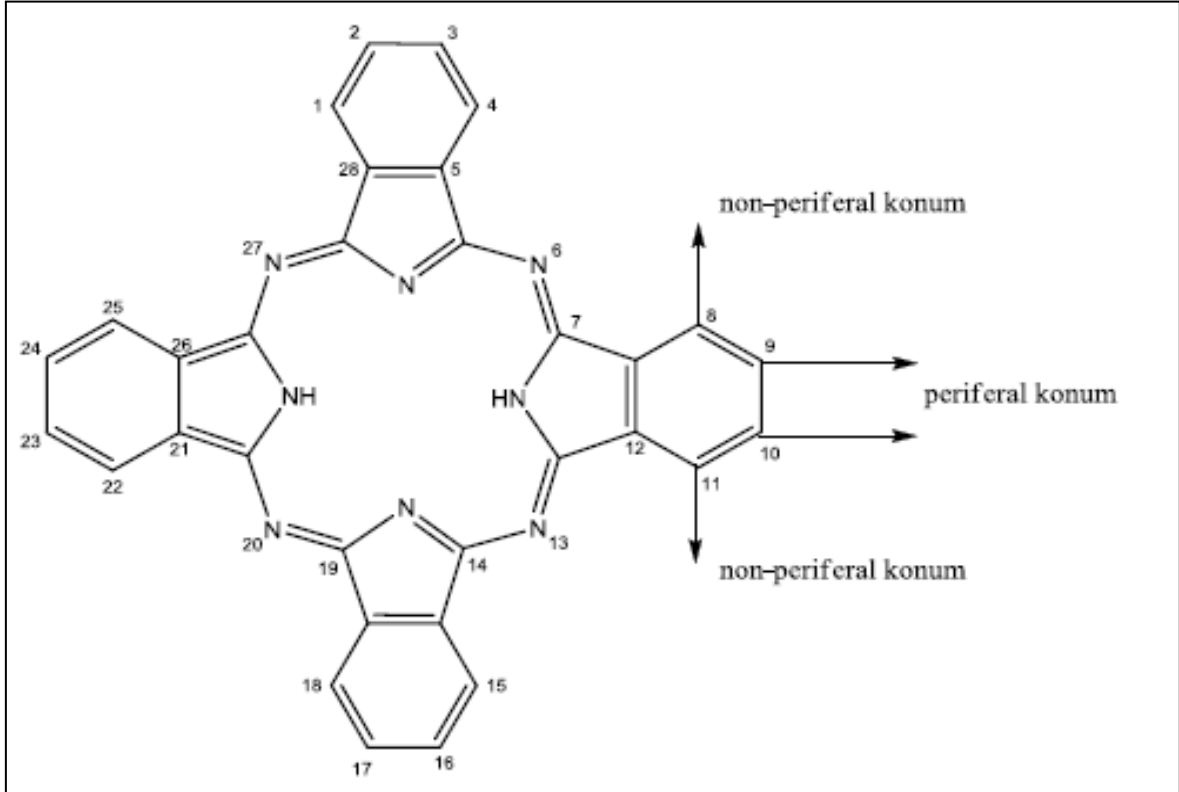


Şekil 3. Ftalosiyaninlerin porfirin ile ilişkisi

1.4. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

Ftalosiyaninler, ilk olarak merkezdeki metal katyon, daha sonra organik iskeletteki mevcut süstitüentin adı ilave edilerek adlandırılmaktadır. Bu adlandırma sistemi ile birçok ftalosiyanin türevlerini adlandırmak mümkündür.

Ftalosiyenin halkası Şekil 4'deki gibi numaralandırma sistemi ile numaralandırılır. Bu makrosiklik sistemde dört benzen halkasına bağlanabilecek on altı yer vardır. 2,3,9,10,16,17,23,24 karbon atomları periferal (dış, dışa ait) yerler diye adlandırılır. 1,4,8,11,15,18,22,25 karbon atomları ise non-periferal (periferal olmayan) yerler diye adlandırılır [26].



Şekil 4. Ftalosiyenin halkasında numaralandırma sistemi

1.5. Ftalosiyenlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyenler kimyasal ve termal kararlılığa sahiptirler. Çoğunun erime noktası yoktur. Havada 400-500°C' ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 °C 'den önce dekompoze olmaz. Kuvvetli asitler ve bazlara karşı dayanıklıdır. Sadece kuvvetli oksidantların (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit veya ftalamide parçalanarak makrohalka bozunur [27].

Ftalosiyenlerin kararlılığı merkez kavitenin çapı ile metal atomunun atomik çapının uygun olmasına bağlıdır. Ftalosiyenlerin merkez kavitesinin çapı 1.35 Å'dur. Metallerin

atomik çapları bu değerden önemli düzeyde büyük veya küçük olduğu zaman metal atomları ftalosiyaninden kolaylıkla ayrılabilir. [28].

Ftalosiyaninler kolayca yükseltgenir veya indirgenebilirler. Yükseltgenme ve indirgenme metal atomunda olabildiği gibi şartlara bağlı olarak ftalosiyanin halkasında da tersinir veya tersinmez olabilir. Bütün ftalosiyaninler nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktifler ile ftalimide yükseltgenir [29].

1.6. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyaninlerin en önemli iki özelliği yüksek termal kimyasal kararlılığa ve keskin renge sahip olmalarıdır. Ftalosiyaninlerin bir çoğunun rengi kimyasal kristal yapısına göre çeşitlilik gösterir. Örneğin, bakır ftalosiyaninin rengi yüzeydeki süstitüe klor atomlarının sayısının artmasıyla maviden yeşile kayar.

Bozunmadan süblimleşir ve kolay kristallenirler. Böylece, çok saf ürünler elde edilebilir. Ftalosiyanin molekülünün periferik konumlarına çeşitli süstitüentlerin ve makrohalkanın koordinasyon boşluğuna değişik metallerin eklenmesiyle farklı özellikler kazandırmak mümkündür .

Ftalosiyaninlerin, yapı olarak yeşil yapraklı bitkilerin pigmenti olan klorofil ve kana renk veren hemin grubu ile yakın benzerliği vardır [30].

1.7. Ftalosiyaninlerin Çözünürlük Özellikleri

Ftalosiyaninlerin en önemli dezavantajlarından biri yaygın çözücülerde veya suda çözünürlüğünün az olmasıdır. Onların az çözünür olmaları, çözünür türevlerinin sentezini elde etmek gibi önemli konularda zorluk çıkarmaktadır. Metalli ftalosiyaninler elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tiptir. Elektrokovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metalleri bulundurur ve organik çözücülerde çözünmezler. Seyreltik inorganik asitler, sulu alkol ve su ile işleme sokma sonucu metal iyonu ayrılarak metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Diğerlerinden farklı olarak lityum ftalosiyanin oda sıcaklığında alkolde çözünür ve diğer metal tuzları kullanıldığında, tuzun metal katyonu ile Li yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanin oluşturur [31].

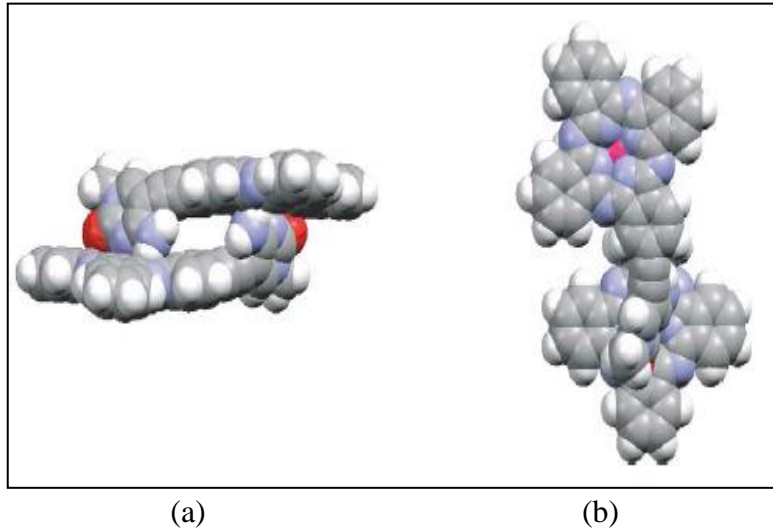
Birçok ftalosiyanin organik çözücülerde çözülmemesine rağmen, çözünürlükleri bazı gruplar eklenerek artırılabilir. Ftalosiyaninlerin boyalar ve pigmentler gibi geleneksel kullanımlarının dışında, çözünür ftalosiyaninlerin daha geniş alanda kullanımı vardır. Bu

yüzden, çözünür ftalosiyanınların teknolojik gelişimde yeri büyüktür. Ftalosiyanınların çözünürlüğü, onların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin araştırılması açısından çok önemlidir. Ftalosiyanınların polar solventlerde ve suda çözünürlüğü genellikle periferel pozisyonlara, polar veya iyonik grupların (örneğin $-\text{SO}_3^-$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{COO}^-$ gibi) eklenmesiyle artar. Apolar organik çözücülerde çözünür yapmak için ise bu grupların uzun alkil veya alkoksi zincirleri, büyük süstitüentler veya taç eter gibi makrosiklik yapıların bağlanması gerekmektedir [32].

1.8. Ftalosiyanınların Agregasyon Özellikleri

Agregasyon, aynı tip atomların veya moleküllerin bir sıvı içerisinde moleküller arası çekim kuvvetlerinden dolayı bir araya gelip kümelenmeleridir. Bu kümelere *agregat* adı verilir.

Ftalosiyanınların yapısı (nötral, metalli, kationik v.b), büyüklüğü, süstitüe grubun pozisyonu, periferel konumdaki süstitüentler agregasyon üzerinde çok etkilidir. Ftalosiyanınların agregasyonu durumunda elektronik intermoleküler etkileşimler fiziksel ve kimyasal özellikleri değistirmektedir. Meydana gelen bu değişimler rengi, fotodinamik ve katalitik aktiviteyi etkiler [33].



Şekil 5. Agregasyona uğramamış (a) ve uğramış (b) ftalosiyanın şekli

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



Şekil 6. Ftalosiyanın olası agregasyon tipleri

Agregasyon ftalosiyanın uygulama alanlarında çeşitli engeller yaratabilir. Ayrıca agregasyon yapı analizleri için problem teşkil etmektedir. Agregasyon UV-Vis. Spektrumlarında absorpsiyon pikinin daha kısa dalga boyuna kaymasına (maviye kayma) ve genişlemesine yol açar. ¹H-NMR spektrumlarında ise agregasyon sonucu daha yayvan pikler meydana gelir ve eşleşmeler gözlenemez.

Ftalosiyanın agregasyona neden olan başlıca sebepler :

Süstitüent etkisi: Hidrofobik gruplarla süstitüe olmuş ftalosiyanın hidrofobik iskeletin sulu ortamla temas etmekten kaçınma eğilimi, su içerisinde dimer oluşmasına sebep olabilir. Bu nedenle ftalosiyanın genellikle su içerisinde çözüldüklerinde agregasyon yapmaktadırlar. Süstitüe gruplar nonperiferal konumlarda yerleştiklerinde, birbirlerinden uzaklaşarak istiflenme eğilimi azalacağı için agregasyonun azalması beklenir [34].

Metal etkisi : Ftalosiyanın merkezinde bulunan metal iyonu (Co, Zn, H₂, Bi, Mg, vb.), süstitüentlerin ve çözücünün de etkisiyle dimer molekül oluşturmaya elverişli ise agregasyona sebep olabilir. Ftalosiyanın molekülünde dimerleşmeyi önleyebilmek amacıyla, aksiyel ligant yerleştirme yoluna gidilebilir [34].

Çözücü etkisi : Kullanılan çözücünün polar karakteri (solvasyon gücü) arttıkça ya da dielektrik sabiti büyüdükçe agregasyon artar. Polar çözücüler kullanılarak alınan UV-Vis. spektrumunda monomer yapı ftalosiyanın Q bandlarının şiddeti azalır ve maviye kayma olur [34].

Konsantrasyon etkisi: Molekölün çözelti içindeki konsantrasyonunun artmasıyla, moleküller birbirine yaklaşacağı için agregasyon artabilir [34].

Sıcaklık etkisi : Sıcaklık arttıkça moleküller birbirinden uzaklaşacağı için agregasyon azalır [34].

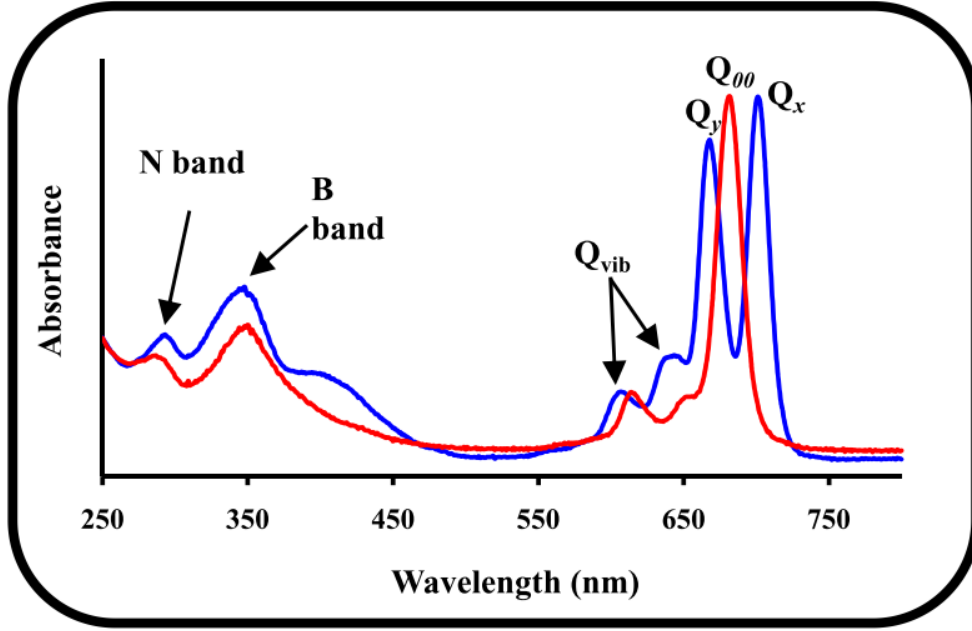
1.9. Ftalosiyanın Spektroskopik Özellikleri

İnfrared ışınları, organik bir molekül üzerine gönderildiğinde bileşikteki atom veya atom gruplarını bir arada tutan kovalent bağlar etrafında titreşmeye neden olur. Organik bileşiğe bağlı her fonksiyonel grubun infrared ışınlarını kendine özgü bir soğurması vardır. İnfrared spektroskopisi moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir. Bir infrared spektrumu % geçirgenlik veya absorbansa karşılık dalga sayısı(cm^{-1}) grafiği çizilerek elde edilir [35].

Ftalosiyanın FT-IR spektrumları detaylı olarak incelenmiştir, fakat gözlenen bandların sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin büyüklüğü tüm bandların karakterize edilmesini güçleştirir. Metalli ve metalsiz ftalosiyanın FT-IR spektrumları çok benzerdir. Önemli bir fark ftalosiyanın iç kısmındaki ($-\text{NH}$) titreşimlerinden kaynaklanır. Metalsiz ftalosiyaninde 3280 cm^{-1} 'de zayıf bir ($-\text{NH}$) bandı görülür [36].

Ftalosiyanın renkli maddeler olup görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyanın, bilinen organik çözücülerde 10^{-4} - 10^{-5} M konsantrasyonlarda yapılan UV/vis ölçümlerinde, Q bantları olarak adlandırılan şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri 600-700 nm aralığında görülmektedir. Aynı zamanda metalli ve metalsiz ftalosiyanın ayırt etmek için de karakteristik bir bölgedir. Metalsiz ftalosiyanın 600-700 nm aralığında iki eşit band verirken, metalli ftalosiyanın tek bir band verirler. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin şiddeti metal iyonuna göre değişir. 600 nm civarındaki absorpsiyon pikleri Q bandının titreşim tonlarının sonucudur. Genellikle metalli ftalosiyanın kloroform içinde alınan spektrumlarında 675-710 nm aralığında şiddetli bir bant, 640 nm'de bir omuz ve 610 nm'de zayıf bant gözlenir. Q bandından başka, 320-400 nm arasında da B-bandı (ya da Soret bandı) denilen absorpsiyon bandı $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanır, bileşiğin karakteristik şiddetli mavi (ya da mavimsi yeşil) renginin sonucudur. UV/vis spektrumları üzerinde çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine bağlı olarak da farklılıklar meydana gelmektedir. Konsantrasyon yeterince düşük olduğunda ($c < 10^{-5}$ M) sadece monomer yapı olmakta ve 680-710 nm civarında görülen absorpsiyon bandının şiddeti artmaktadır.

Konsantrasyon artışı agregasyon meydana getirdiğinden, dimer, trimer, vs. oluşumu sonucunda 600 nm civarındaki bandın şiddeti artmakta, diğeri azalmaktadır. Metanol gibi polar çözücüler kullanıldığında 680 nm civarındaki Q bandının şiddeti oldukça azalmakta 630-640 nm civarındaki omuz şeklinde görülen bant, agregasyon sonucu şiddetlenmektedir [37].



Şekil 7. Metalli(kırmızı) ve metalsiz(mavi) ftalosiyanınların UV/vis spektrumu

$^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi temel olarak hidrojen (^1H) ve karbon-13 (^{13}C) gibi çekirdeklerin manyetik özelliklerinden faydalanılarak oluşturulmuş bir spektroskopi çeşididir. Bu yöntemle molekül içindeki atomların birbirlerine bağlanış şekilleri, konfigürasyon ve konformasyon tayini yapılabilir[35].

Uygun çözücülerde çözünen ftalosiyanınların sentezi, NMR ölçümlerinin yapılmasını mümkün kılmıştır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında en ilginç nokta, düzlemsel yapıdaki aromatik 18π elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyanın çekirdeğindeki ($-\text{NH}$) protonlarının TMS' den daha kuvvetli alana kaymasıdır [36].

Ftalosiyanınların kütle spektrumlarından, molekül iyonlarının stabilitesi ve moleküler parçalanma hakkında fikir sahibi olunabilmektedir. Genelde metallo ftalosiyanınların spektrumları başlıca $[\text{M}(\text{Pc})]^+$ ve $[\text{M}(\text{Pc})]^{+2}$ molekül iyonlarını gösterirler [38]. İdeal kütle spektrumu örnekteki safsızlıktan kaynaklanan parçalanma pikleri

vermemelidir. Ftalosiyeninlerin kütle spektrumunun güvenilir olarak alınabilmesi bu bileşiklerin karakterizasyonunda son derecede önemlidir [39].

1.10. Ftalosiyeninleri Saflaştırma Yöntemleri

Süstitüe olmayan ftalosiyeninler süblimasyon veya konsantre sülfirik asit içerisinde çözme ve bunu takiben suda çöktürme ile saflaştırılabilir. Bu klasik yöntemler ftalosiyeninlerin saflaştırılması için uygulanabilir, çünkü ftalosiyeninler asit ve ısıya dayanıklıdır. Su ve organik çözücüler kullanılarak basit yıkama ve ekstraksiyon işlemleri de uygulanabilir [40].

Çözünürlüğü arttırılmış süstitüe ftalosiyeninlere diğer organik bileşiklere uygulanan daha yaygın saflaştırma yöntemleri uygulanabilir. Genellikle saflaştırma için alümina veya silikajel'in absorban olarak kullanıldığı kolon kromatografisi tekniği uygulanabilir. Kristallendirme ve ekstraksiyon işlemleri de uygulanabilir [41].

Ftalosiyeninleri saflaştırmak için aşağıdaki yöntemler kullanılabilir:

- Konsantre sülfat asidinde çözüp buzlu suda çöktürme,
- Amino ftalosiyeninler için konsantre hidroklorik asitte çözüp seyreltik bazla çöktürme,
- Silika, Al₂O₃ selüloz, bio-beads kolon kromatografisi,
- İnce tabaka kromatografisi (preparatif),
- Çözünmeyen ftalosiyenin bileşiklerini çeşitli solventlerle yıkayarak kirlilikleri gidermek,
- Çözünebilen ftalosiyeninleri ekstraksiyon yöntemiyle çözünmeyen kirliliklerden ayırmak,
- Süblimasyon.

1.11. Ftalosiyenin Türleri

1.11.1. Metalsiz Ftalosiyeninler

Metalsiz ftalosiyeninler (PcH₂) ftalonitril, diiminoizindol ya da diğer başlangıç maddelerinden sentezlenebilir. Bu amaçla en çok kullanılan çözücüler pentan-1-ol (n-pentanol) ve 2-(dimetilamino) etanol (DMAE) gibi hidrojen donörlü çözücülerdir.

Reaksiyonun verimini artırmak için DBU(1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) gibi bazik katalizörler kullanılabilir [42].

Bu bazlar yerine lityum veya sodyum alkoksitler kullanılırsa alkali metal içeren metalli ftalosiyanın elde edilir. Bu ftalosiyanın su ya da asit ile muamele edilirse metal ftalosiyaninden kolaylıkla ayrılır ve metalsiz ftalosiyanın elde edilir [43]. Çözücü kullanılmadan metalsiz ftalosiyanın elde etmek için kullanılan bir yöntem ftalonitril ve hidrokinonu yaklaşık 200 °C' ye ısıtmaktır [44].

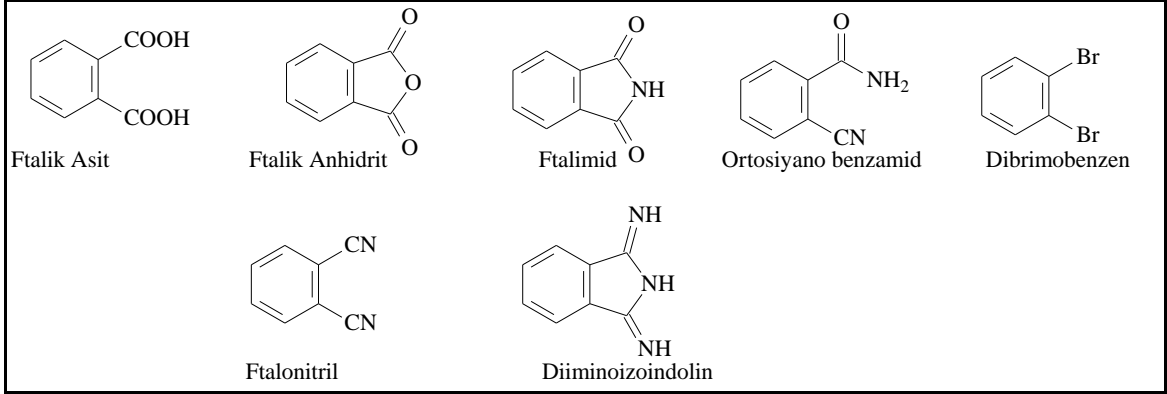
1.11.2. Metaloftalosiyaninler

Ftalosiyaninlerin periyodik tablodaki hemen her metalle kompleksleri sentezlenebilir [45]. 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. Bazik katalizör olarak genelde DBU kullanılır [46]. Günümüzde metaloftalosiyaninlerle ilgili geniş araştırma ve çalışma yapılmaktadır. Bunun nedeni çok iyi elektriksel özellikler göstermeleri ve çok kaliteli ince film oluşturma yetkinlikleridir. Ayrıca moleküler ve kristal yapıları kolaylıkla değiştirilerek özellikleri incelenebilir.

1.12. Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri

Ftalosiyaninlerin ve türevlerinin hazırlanmasında yapılan ilk çalışmalardan günümüze kadar çeşitli sentez yöntemleri geliştirilmiştir.

Ftalosiyaninler aromatik *o*-dikarbosiklik asit türevleri, ftalik asitler, ftalonitriller, ftalik anhidritler, ftalimidler, diiminoisindolinler ve *o*-siyanobenzamidlerde yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içinde veya doğrudan ısıtılmasıyla elde edilirler[47,48]. Ftalosiyaninlerin periyodik tablodaki hemen her metalle kompleksleri sentezlenebilir. Örneğin bir metal tuzu varlığında ve genellikle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde kullanılan metalin ftalosiyanın türevi elde edilir [49,50].

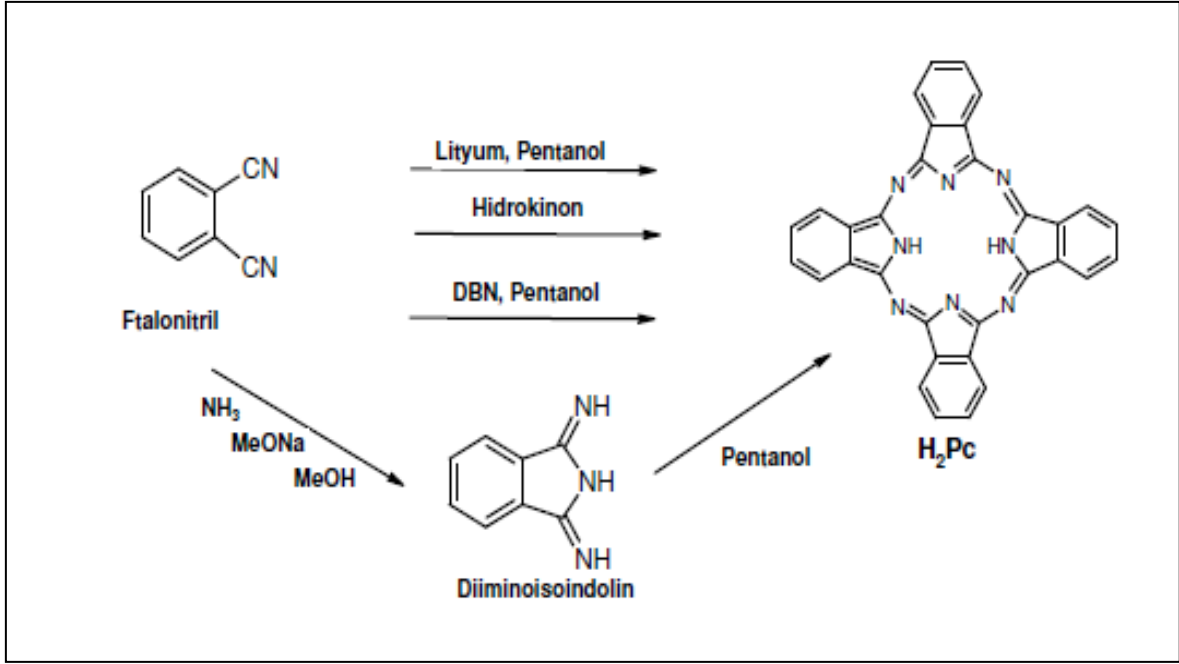


Şekil 8. Ftalosiyanın Başlangıç Maddeleri

1.12.1. Metalsiz Ftalosiyanın Sentez Metodları

Ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile metalsiz ftalosiyanın elde edilebilir. Bu metotlardan birkaç tanesi şöyle sıralanabilir :

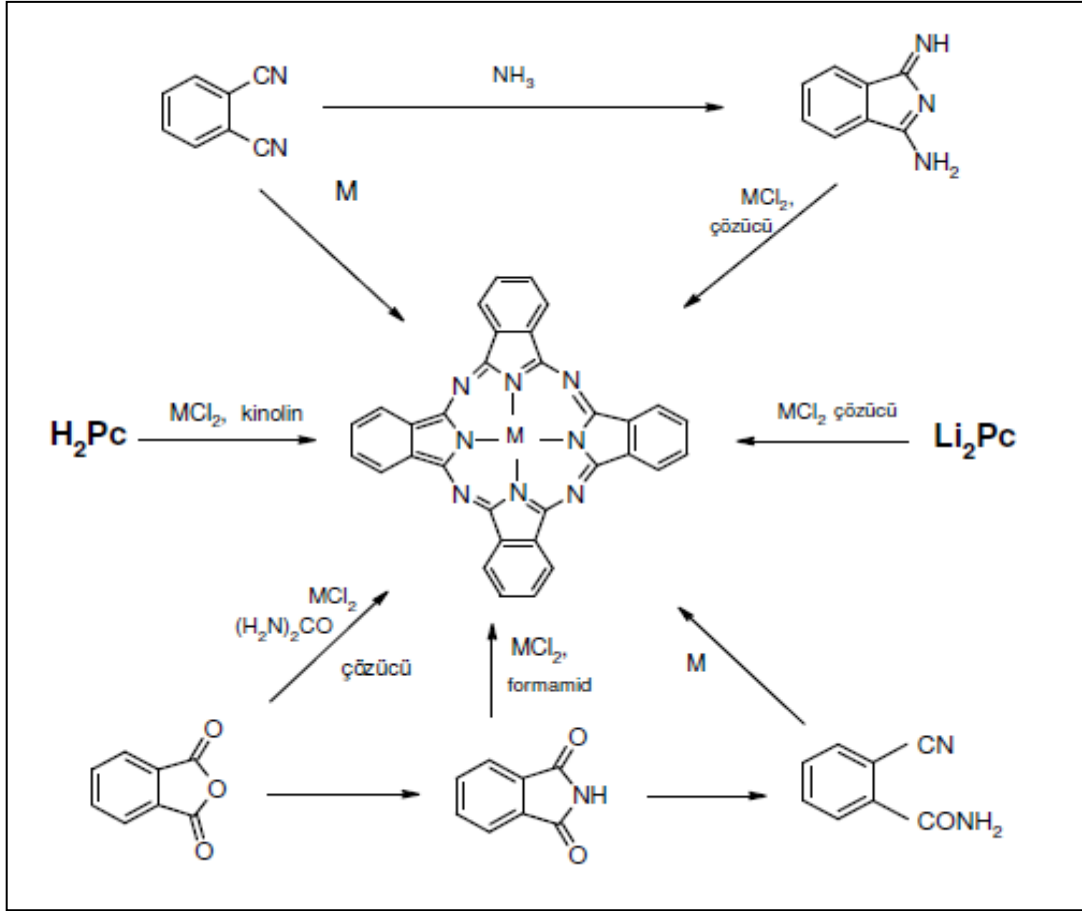
- Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoizoindolin oluşumu ve diiminoizoindolinin metalsiz ftalosiyanıni oluşturması,
- Ftalonitrilin hidrokinonun erime noktasındaki siklotetramerizasyonu ile metalsiz ftalosiyanın eldesi ,
- Ftalonitrilin pentanol içerisinde çözülmüş Li metali çözeltisiyle geri akış altında oluşan elektrovalent metalo ftalosiyanınlerin komplekslerinin reaksiyon karışımına proton verici HCl, su veya metanol gibi maddeler ilave edilerek metal çıkarılması ile metalsiz ftalosiyanın eldesi.
- Ftalonitril ile alkali metal alkolatlar veya ftalonitrilin erime noktasında veya pentanol çözeltisinde siklotetramerizasyon için etkili maddeler olan DBU (1,8 diazabisiklo[5.4..0]undek-7-ene) gibi nükleofilik engelleyici olmayan kuvvetli bazlar arasındaki reaksiyondan metalsiz ftalosiyanın eldesi.



Şekil 9. Metalsiz Ftalosiyenin Sentez Şeması

1.12.2. Metalli Ftalosiyenin Sentez Metodları

Metalli ftalosiyenin, en basit şekilde ftalonitrilden ya da diiminoisoindolinden siklotetramerizasyon için template etki gösteren metal iyonu kullanılarak sentezlenebilir. Bir metal iyonu, uygun ligandların d6n6r atomlarıyla etkileşip, zincir şeklindeki ligandların fonksiyonel gruplarını halka kapamaya uygun bir pozisyona getirebiliyorsa buna “template etki” denir. Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (6rneg6n bakır(II) asetat ya da nikel(II) klor6r) ve bir azot kaynağı (6re) varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, H₂Pc ya da Li₂Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon da MPc oluşturur. Ancak bu yol, H₂Pc’nin 6oğu organik 6z6c6clerde 6z6nmemesi nedeniyle kloronaftelen veya kinolin gibi y6ksek kaynama noktasına sahip aromatik 6z6c6clerin kullanılmasını gerektirir [41].



Şekil 10. Metalli Ftalosiyenin Sentez Şeması

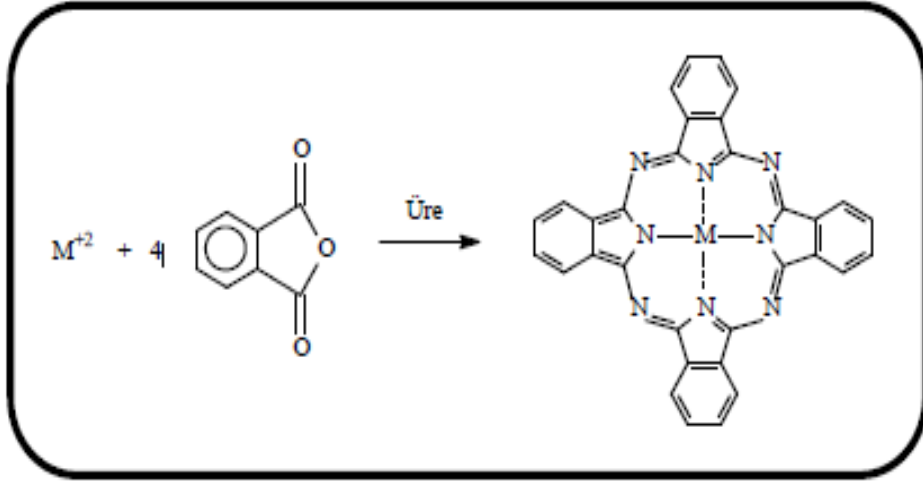
1.12.3. Ftalosiyaninlerin Mikrodalga Yöntemiyle Sentezi

Son yıllarda ftalosiyanin bileşiklerinin bilenen klasik sentez yöntemlerinin yanı sıra yeni sentez yöntemleri geliştirmek için yapılan çalışmalar giderek hız kazanmaktadır. Geliştirilen bu yeni yöntemlerle daha kolay, daha ekonomik, daha kısa sürede ve daha verimli tepkimeler geliştirmek amaçlanmaktadır. Geliştirilen bu yöntemlerin başında mikrodalga (MW) enerjisi kullanılarak yapılan tepkimeler gelmektedir [36]. Geleneksel ısıtmaya alternatif olarak ortaya çıkan mikrodalga ile ısıtma, bazı maddelerin elektromanyetik enerjiyi ısıya dönüştürme özelliklerini kullanır. Bu enerji dönüşümü, kimyasal yöntem uygulamaları için çok önemlidir [51].

Mikrodalga enerjisi kullanılarak kimyasal tepkimeler daha kısa sürede ve verimli gerçekleşmektedir. Ayrıca bu tepkimeler genellikle çözücüsüz ortamda gerçekleştiğinden daha temiz şartlar altında oluşmakta ve oluşan ürünler daha kolay saflaştırılabilmektedir. Bu nedenle bu tip tepkimeler temiz kimya (Green Chemistry) sınıfına girerler [36].

Mikrodalga yöntemi ile yüksek saflıkta ürünler elde edilir. Yapılan deneylerin tekrarlanabilirliği vardır. Bilinen diğer yöntemlerle dıştan içe bir sıcaklık gradienti oluşurken mikrodalga ile madde içinde düzgün bir ısınma sağlanır. Mikrodalga ışını homojen olarak dağılır. Bu yöntem ile daha az atık ve daha fazla kaliteli ürün alınmaktadır. Kütle yüzeyden ısıtılmadığı için aşırı ısınmalara, yüzeyde kabuk oluşmasına ve yanmalara neden olmamaktadır [51].

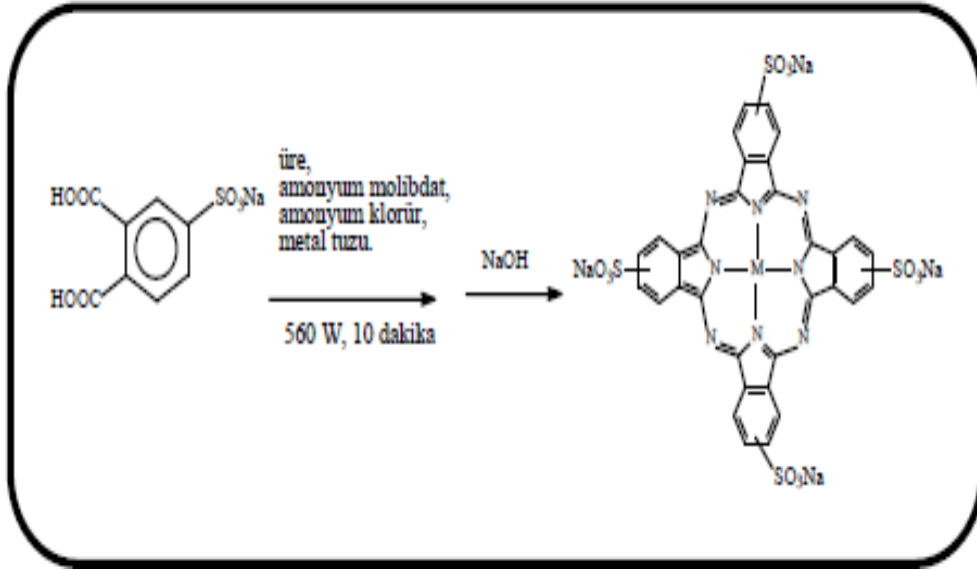
Bu alanda yapılan ilk yayınlardan biri Ahmad Shaabani'nin 1998 yılında yaptığı yayındır (Shaabani, 1998). Bu çalışmada bakır, kobalt, nikel ve demir içeren substituentsiz ftalosiyanıninlerin çözücü kullanmadan (kuru ortam) mikrodalga radyasyonu yardımcı sentezi gerçekleştirilmiş ve reaksiyon zamanları büyük ölçüde düşürülmüştür [52].



Şekil 11. Ahmad Shaabani'nin yaptığı çalışmanın reaksiyonu

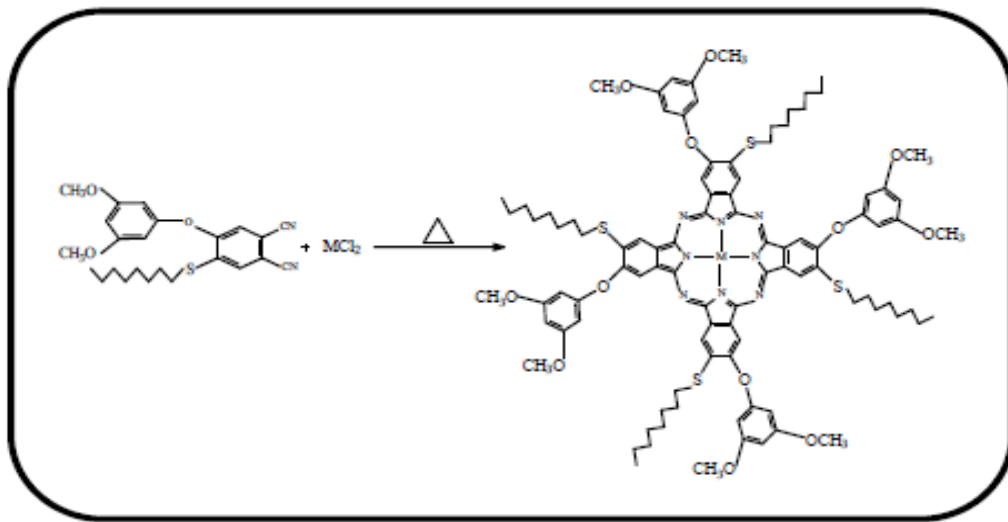
D. Villemin ve çalışma arkadaşları 2001 yılında ftalosiyanınin başlangıç maddesi olarak ftalonitril bileşiği kullanarak ftalonitril ile birçok metal tuzunu mikrodalga yöntemi ile etkinleştirerek substitue olmamış metalli ftalosiyanınin türevleri sentezlenmiştir [53].

Aleksandra Burczyk ve çalışma arkadaşları çözücüsüz ortamda çalışmışlardır. Ftalosiyanıninlerin mikrodalga yardımcı sentezleri hakkındaki son yayınlardan birisi Dariusz Bogdal ve arkadaşları tarafından 2005 yılında yapılmıştır [36].



Şekil 12. Weber ve Busch nin yaptığı çalışma

Ftalosiyanın mikrodalga yardımcı sentezi konusunda son zamanlarda yapılan çalışmalara Türkiye’den de yapılan çalışmaları da sayabiliriz. Bu çalışmaların ilkinde fenol ve tiyol gruplarını aynı anda içeren ftalonitril bileşikleri sentezlenmiş ve bu bileşiklerden de farklı sübsititüe ftalosiyanın bileşikleri mikrodalga yardımcı sentezlenmiştir. Yapılan deneylerde reaksiyon süresi 8–10 dakika arasında ve verimler ise yaklaşık %70–80 düzeyinde gerçekleşmiştir. Şekil 13’de sentezlenen ftalosiyanın görülmektedir [36].



Şekil 13. Mikrodalga ile sentezlenen ftalosiyanın reaksiyonlarının şeması

1.13. Ftalosiyenin Kullanım Alanları

Ftalosiyenler gösterdikleri eşsiz özellikler nedeniyle bilimsel ve teknolojik alanda çok fazla ilgi çekmektedir [54]. Ftalosiyenler çok çeşitli kullanım alanlarına sahip olduklarından günümüzde en fazla çalışılan bileşikler arasındadır [55].

Ftalosiyenlerin ticari olarak uygulamada yer almasının üç ana nedeni vardır:

- Güzel ve parlak mavi, yeşil renklere sahip olmaları,
- Oldukça yüksek kimyasal kararlılıkları,
- Isıya karşı dayanıklı olmaları.

Bu üstün özelliklerine bağlı olarak ftalosiyenin bileşiklerinin başlıca uygulama alanlarını şu şekilde sıralayabiliriz:

- Elektrofotografide
- Fotovoltanik hücrelerde
- Yarı iletken metallerde
- Veri depolamada
- Moleküler metallerde
- Elektrokromik display aletleri olarak
- Düşük boyutlu iletkenlerde
- Gaz sensörlerde
- Sıvı kristallerde
- Lineer olmayan optikte
- Optik disklerde
- Fotodinamik terapide
- Elektrokatalitik ajan olarak
- Yüksek enerjili bataryalarda
- Giyimde boyarmadde olarak
- Metal ve plastiklerin yüzeylerini boyamada
- Fotokopi makinelerinde fotoiletken ajan olarak
- Güneş pillerinde
- Kimyasal sensörlerde
- Biyosensörlerde
- Yükseltgenme veya indirgenme reaksiyonlarında katalizör ve fotokatalizör olarak
- Petrolde oktan oranını artırmakta kullanılırlar.

1.13.1. Boya ve Pigment

Ftalosiyeninlerin ilk sentezinden sonra kullanıldığı alanlardan birisi boya ve pigmenttir [3].

Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyeninler tekstil dışında dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bugün endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyar madde olarak yılda binlerce ton ftalosiyenin üretilmektedir [56].

1.13.2. Kimyasal Sensör Yapımı

Ftalosiyeninler ve türevleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azotoksit (NO_x , SO_2 , CO_2) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algırlarlar[57].

1.13.3. Optik Veri Depolama

Optik veri depolama optik tekniklerde bilginin depolanması ve geri çağırılmasıdır. Bilgiler magnetik olarak hem disketlerde hem de bantlarda depolanmaktadır. Çok iyi kimyasal kararlılıkları olan ftalosiyeninler uzun süreli optik veri depolanmasında ilgi çekici malzemeler olmuşlardır [58].

1.13.4. Fotodinamik Terapi

Fotodinamik tedavi, tümör kontrolü ve iyileştirilmesinde çok yeni ve umutlandırıcı bir yöntemdir. Bu yöntemde süstitüe olmuş ftalosiyenin kompleksleri foto algılayıcı olarak kullanılır. Foto algılayıcı maddenin tümörlü doku üzerine yerleşmesi ve oksijenli ortamda lazer ısıyla aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder. Temel halde oksijen spinleri aynı yönde iki elektron taşımaktayken uyarıldığında oluşan singlet oksijen farklı yönlerde iki elektron bulundurur ve temel haldekenden daha yüksek enerjili ve daha kısa ömürlü olur [41].

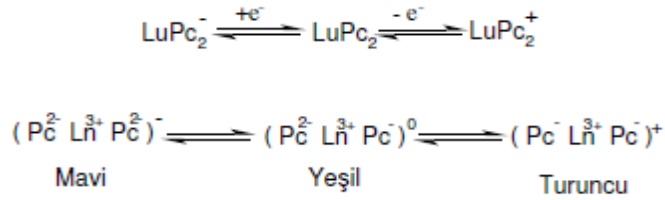
1.13.5. Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir [30].

Ftalosiyanın türevlerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar. En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyanimler nadir toprak metallerinin(Lantanitler) bisftalosiyanın bileşikleridir. Bu komplekslerin direkt sentezleriyle genel formülü LnPc_2 olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü $(\text{LnPc}_2)^-$ olan mavi bir ürün elde edilebilir. Bu nötral ürün LnPc_2 'nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgenme ürünü olan

$[\text{Pc}^{2-} \text{Ln}^{3+} \text{Pc}^{2-}]$ anyonudur. Dianyon şeklindeki yapısı lantanit bisftalosiyanine spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır.

Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanın halkasındaki p-elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden ileri gelir. Bir LnPc_2 molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekilde gösterilebilir :



1.13.6. Kromatografik Ayırma

Aromatik bileşikler ftalosiyanimler üzerine çok iyi şekilde adsorplanırlar. Bu özellikten yararlanılarak silikajelin ftalosiyanimlerle kaplanmasıyla oluşturulan sabit faz üzerinde aromatik bileşikler kromatografi yöntemiyle ayrılabilirler [30].

1.13.7. Nükleer Kimya

İyonlaştırıcı radyasyona karşı çok iyi derecede kararlı olduklarından ftalosiyanimlerin nükleer kimyada birçok kullanımı vardır. Metalli ftalosiyanimlerin nötronlarla ışınlanması

sonucu merkez metal atomundan zenginleşmiş radyonükleoidler (^{64}Cu , ^{60}Co , ^{90}Mo gibi) üretilir. Oluşan nükleoidler ftalosiyanınle şelatlaşmaz ve karışım sülfürik asitte çözülüp suda çöktürme sonrası süzülerek geride kalan MPc den ayrılır [30].

1.13.8. Sıvı Kristal

1888 yılında Avusturyalı bir botanikçi olan Friedrich Reinitzer, kolesteril benzoat isimli bir madde üzerinde çalışırken maddenin iki farklı erime noktasına sahip olduğunu tespit etmiştir. Katı haldeki madde sıcaklık arttıkça önce opak renkli bir sıvıya, sıcaklık daha da arttıkça opak renkli sıvının berrak bir hale dönüştüğünü keşfetmiştir. Bilim adamı bu opak renkli faza sıvı kristal faz adını vermiştir. Ancak uzun yıllar bu konu ile ilgili bir çalışma yapılmamıştır. Keşfinden 80 yıl sonra 1960'lı yılların ortalarında bilim adamları, elektriksel bir yük uygulaması altında sıvı kristalin, içerisinden geçirilmekte olan ışığın özelliklerini değiştirdiğini tespit etmişlerdir. Bu keşif sıvı kristal malzemenin görüntü oluşturma denemelerinde kullanılmasına neden olmuştur. Bu maddeler aynı anda katının ve sıvının fizikokimyasal özelliklerini gösterebilmektedirler. Ancak onları sıradan sıvılardan farklı kılan özellik moleküllerin yapısıdır. Sıvı kristallerin molekülleri uzun ve incedir. Sıvı kristal özellik gösteren maddeler dijital ürünlerde, havacılık sanayinde, bilgisayar ekranları üretiminde, otomotiv sektöründe, kalite kontrol cihazlarının ekranlarında ve daha pek çok sektörde kullanılmaktadırlar [59]. Sıvı kristal ftalosiyaninlere olan ilgi bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyellerinden kaynaklanmaktadır.

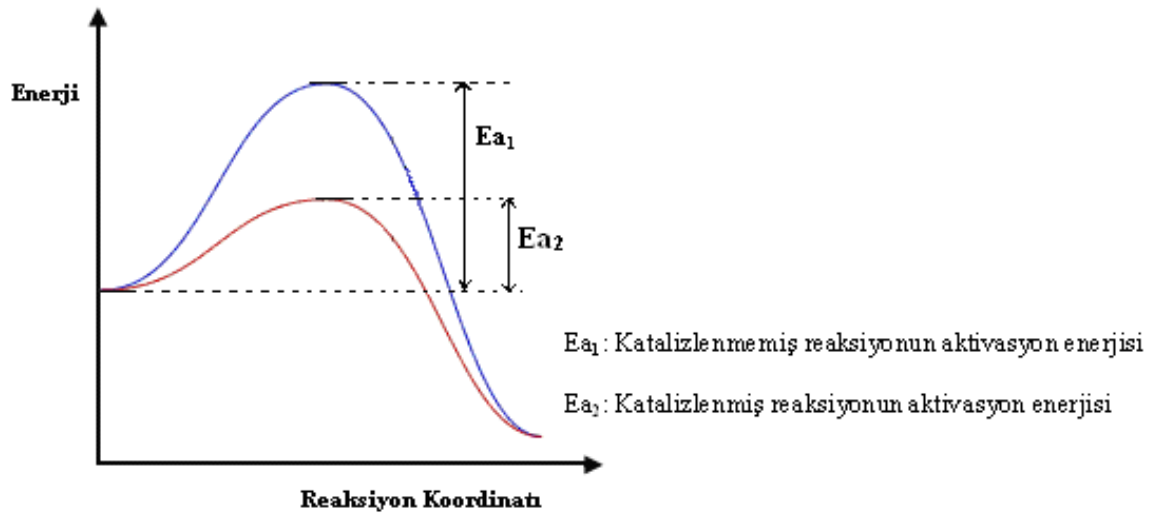
1.13.9. Katalizör

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyaninlerin birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizledikleri bilinmektedir. Örneğin ham petrolün içinde bulunan ve parçalama reaksiyonunun katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir ya da kobalt ftalosiyaninler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu yöntem, Merox işlemi olarak bilinir ve yöntemin daha da iyileştirilmesi için çözünmeyen bir polimere metali ftalosiyanın bağlanmakta ve silikajelden oluşan kolloidal tanecikler kullanılmaktadır. Zeolit içerisine hapsedilmiş ftalosiyaninler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidirler [19].

Üzerinde çok çalışılan katalitik sistemlerden biri de maliyeti düşük yakıt pillerinin geliştirilmesi amacı ile oksijenin indirgenmesidir. Lever ve grubu tarafından pahalı platin elektrotların yerine MPc ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır. Ftalosiyanimler pek çok oksidasyon reaksiyonunu katalizlemektedirler. Uygun metalli ftalosiyanim oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği oldukça artmaktadır [19].

1.14. Kataliz

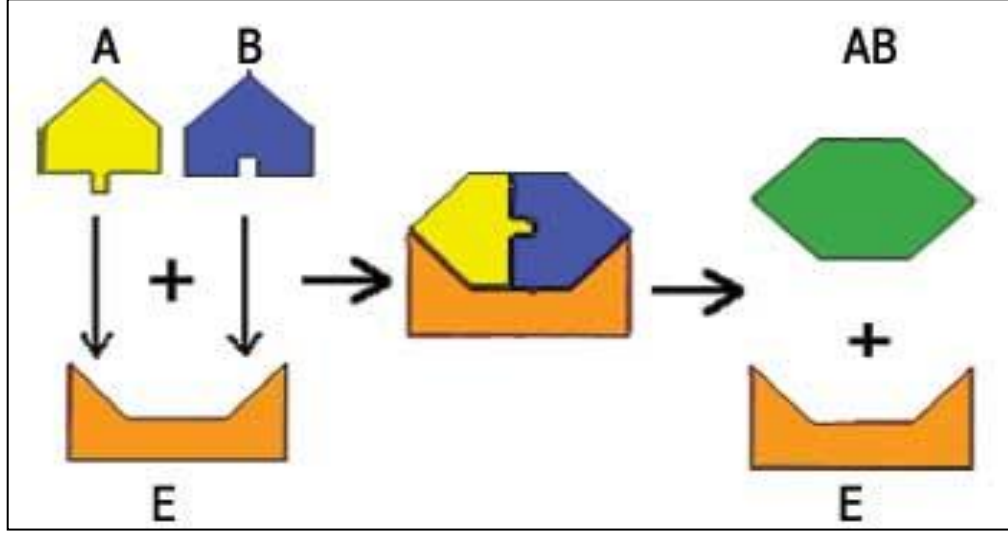
Termodinamik olarak istemli olan bir kimyasal tepkimenin hızlandırılması işlemine “kataliz” denir. Kataliz işleminde kullanılan maddelere “katalizör” adı verilmektedir. Katalizör etkisine “katalitik” etki denir. Katalizörler kimyasal tepkimelerin aktivasyon enerjisi daha düşük olan bir başka mekanizma üzerinden yürütmesine yol açarak tepkimenin daha kısa sürede gerçekleşmesine neden olmaktadır [60].



Şekil 14. 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[61]. 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[62]. Endüstriyel süreçlerde kullanılan katalizörler enzimlerden daha basit, çok daha az etkin ve seçicidirler.



Şekil 15. Enzim-substrat ilişkisi

Her katalizör her tepkimeyi katalizleyemez. Bir tepkime için en uygun katalizör ancak deneysel 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 deneysel 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 [62].

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 [63]. 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 [62].

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 [60].

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 [64].

Homojen katalizörlerin çoğu termal olarak hassas maddelerdir. Genellikle $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde bozunurlar. Ürünleri katalizörden ayırmak için uygulanan indirgenmiş basınçta distilasyon işlemi pahalı katalizörlerin bozunmasına neden olduğu için ayırma problemine çözüm olamamaktadır. Kromatografi ve ekstraksiyon gibi ayırma metodlarında 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 [60].

1.15. Alternatif Reaksiyon Sistemleri

Kimyasal reaksiyonlarda kullanılan çözücüler genellikle yüksek toksisiteye sahiptirler ve çevre-insan sağlığına zarar vermektedirler[63]. Son yıllarda çevreye ve insan sağlığına zarar vermeyen çözücülerin kullanımı ve geliştirilmesi modern kimyanın önemli çalışma alanlarından biri haline gelmiştir. Bunun yanında hassas kimyasalların sentezinde (özellikle ilaç ve kozmetik kimyasında) bu toksik çözücülerin reaksiyon ürünlerinden tamamen ayrılması oldukça zahmetli işlemler gerektirir ve bu bazen imkansız hale gelmektedir. Diğer yandan katalizör olarak kullanılan toksik etkiye sahip ağır metallerin (Rh, Ru, Pd, Pt, Co v.b.) ürünlerdeki kontaminasyonu önemli ve çözülmesi gereken problemlerdendir. Bu nedenle endüstride kullanılan toksik organik çözücülerin yerini alabilecek çevre dostu, zararsız çözücülerin kullanımı ve pahalı katalizörlerin geri kazanım problemlerini çözmek için alternatif reaksiyon sistemleri üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır[60].

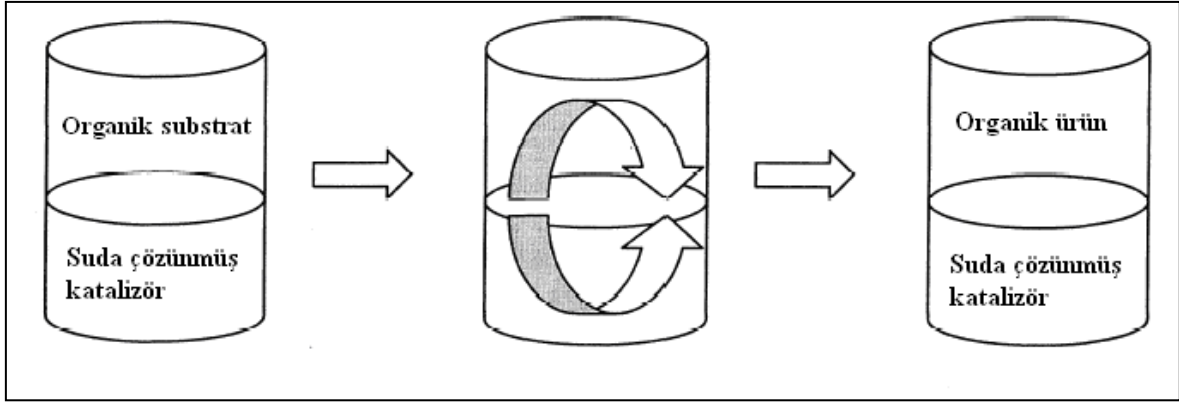
Bu reaksiyon sistemleri; iki veya daha çok fazlı sistemler, iyonik sıvılar ve süperkritik (sk) akışkanlardır.

1.15.1. İki Fazlı Sistemler

Bu sistemlerde katalizör çözücü fazında reaktifler ise organik fazda çözünmektedir. Bu iki faz birbiri içinde karışmamaktadır ve katalizörün geri kazanımı, tekrar kullanımı açısından büyük avantaj sağlamaktadır. İki fazlı sistemler sulu iki fazlı ve florlu iki fazlı olmak üzere iki grupta incelenebilmektedir.

1.15.1.1. Sulu İki Fazlı Sistemler

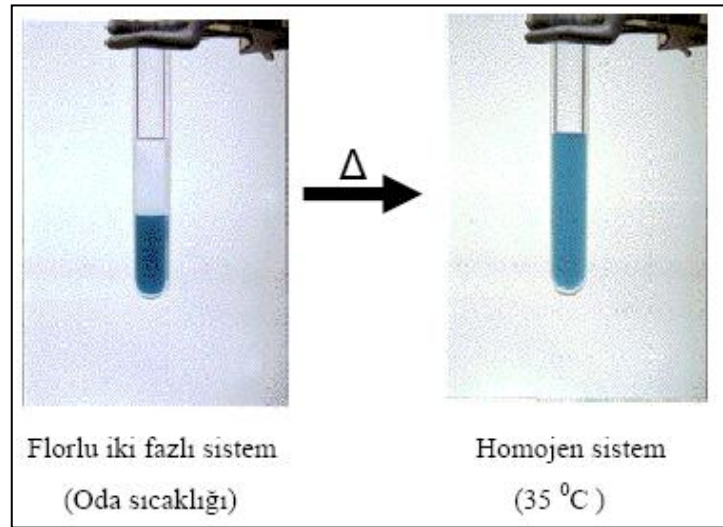
Bu sistemlerde öncelikle kullanılan katalizörün suda çözünebilmesi gerekmektedir. Çünkü katalizör sulu fazda, reaktifler ise organik fazda bulunmaktadırlar. Reaksiyon sulu fazda yada su-organik faz ara yüzeyinde gerçekleşmektedir bu yüzden reaksiyon sonunda ayırma işlemi kolaydır. Katalizör sulu fazda, reaktifler organik fazda yer almaktadır ve bu iki faz birbiriyle etkileşim halinde bulunmaktadırlar. Reaksiyon su fazında veya su-organik ara yüzeyinde meydana gelmektedir. Reaksiyon sona erdiğinde içinde katalizörün ve ürünün bulunduğu sulu faz organik fazdan kolaylıkla ayrılmaktadır [63].



Şekil 16. Sulu iki fazlı sistem

1.15.1.2. Florlu İki Fazlı Sistemler

Florlu iki fazlı sistemler ilk olarak 1994'de Horvath ve Rabai öncülüğünde geliştirilmiştir[65]. Florlu iki fazlı sistemlerde katalizör florlu çözücüde, reaktantlar hidrokarbon fazında çözünmektedirler. Florlu iki fazlı sistemlerin bir avantajı, bazı kombinasyonlarda sıcaklığın artırılması ile sistem tek fazlı duruma geçilebilmekte ve soğutulunca tekrar iki fazlı hale dönebilmektedir[66].



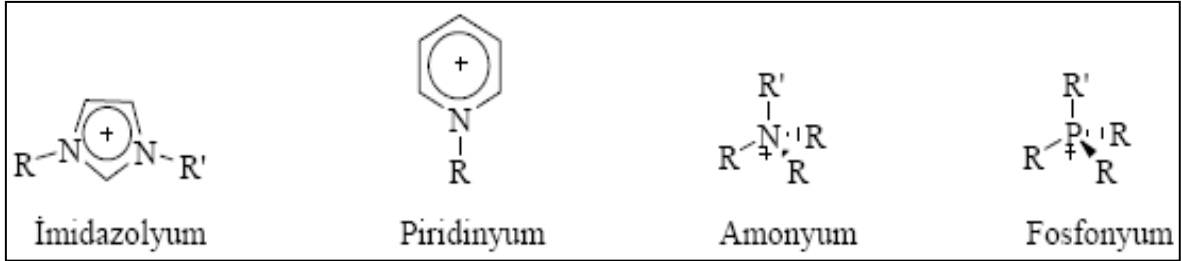
Şekil 17. Florlu iki fazlı sistem

Bu sistemlerde florlu alkil veya aril grupları ile modifiye edilmiş metal katalizörler florlu çözücülerde, reaktifler organik fazda çözünür. Reaksiyon sonunda fazlar ayrılmakta,

katalizör bir fazda ve ürün diğer fazda toplanmaktadır. Böylelikle katalizörün üründen ayrılması florlu fazın dekantasyonu ile sağlanabilmektedir [67].

1.15.2. İyonik Sıvılar

İyonik sıvılar, oda sıcaklığı veya reaksiyon sıcaklığında sıvı halde bulunan tuzlardır. Oldukça düşük buhar basıncına sahiptirler ve 200°C'nin üzerinde termal olarak kararlıdır. Bunlar iyonik katalizörleri çözme gücüne sahiptirler. İyonik sıvıların yaygın olan anyonik parçaları $[PF_6]^-$, $[BF_4]^-$, $[NO_3]^-$, $[(CF_3SO_2)_2N]^-$, $[AlCl_4]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, $[Cl]^-$ ve $[Br]^-$ anyonlarıdır. İyonik sıvıların yaygın olan katyonları şekil 18'de gösterilmiştir.

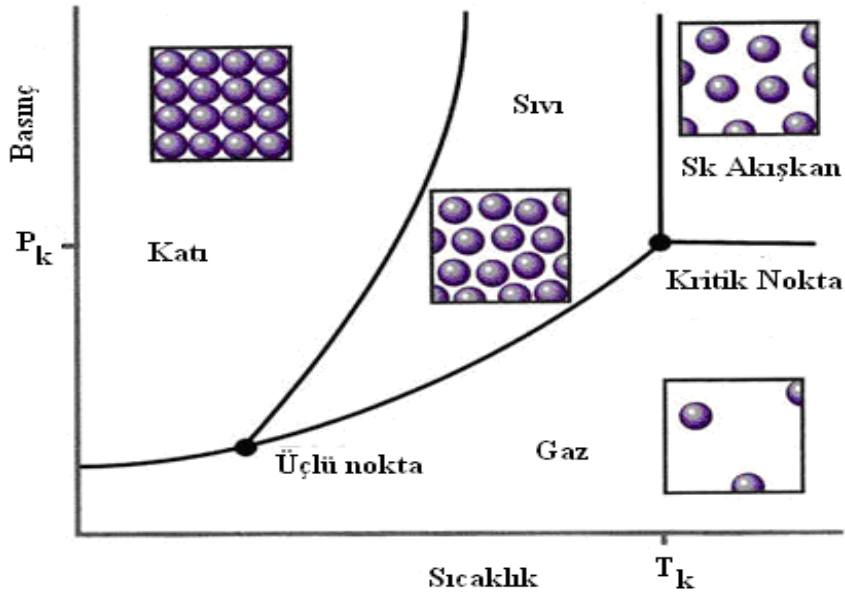


Şekil 18. İyonik sıvıların katyonik parçaları

$[EtNH_3][NO_3]$ (12°C'de sıvı halde bulunur) 1914'de ilk kez rapor edilmiştir [68]. 1940'da Hurley ve Weir kloro alüminat anyonu içeren iyonik sıvıları elektrokimya çalışmalarında kullanmışlardır. 1970 yıllarında Wilkens ve çalışma arkadaşları elektrokimyasal uygulamalarda kullanılmak üzere 1,3-dialkilimidazolyum tuzlarını geliştirmişlerdir [69]. Fakat iyonik sıvıların sentetik kimyada kullanımı son bir kaç yıldır yaygın hale gelmiştir.

1.15.3. Süperkritik Akışkanlar

Süperkritik (sk) akışkanlar ilk olarak 17. yy'da keşfedilmiştir. Süperkritik akışkan fiziksel hal olarak ne tam olarak sıvı ne de gaz özelliğe sahiptir, iki fazın karışımı gibidir. Faz diyagramında sıvı buhar eğrisinin sonunda yer alır ve gazın kritik sıcaklık (T_k) ve basınç (P_k) değerlerine sahip olduğu noktadan itibaren gözlenir.



Şekil 19. Süperkritik akışkanların faz diyagramı

Süperkritik akışkanların reaksiyon ortamı olarak önemli avantajları vardır. Yoğunluk, dielektrik sabiti, viskozite ve geçirgenlik gibi fiziko-kimyasal özellikleri sıcaklık ve basıncın değişimi ile ayarlanabilmektedir. Kütle transferi oldukça hızlıdır. Gaz reaktantlarla oldukça iyi karışabilir ve ürünlerden kolaylıkla uzaklaştırılabilirler. Bazı süperkritik akışkanların fiziksel özellikleri Tablo 1’de verilmektedir [70].

Tablo 1. Bazı süperkritik akışkanların fiziksel özellikleri

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

Süperkritik akışkanlarla çalışmanın bazı zorlukları da bulunmaktadır. Bunların hepsi sıkıştırılmış gazlardır ve çok miktarda enerji gerektirmektedirler. Bu nedenle herhangi bir ekipman hatası, çalışılan çevreye, kişilere aniden bunların salınması çok büyük potansiyel hasar riski taşımaktadır. Daha da ötesi bunlar analistlere zarar verebilmektedirler ve risk oluşturmaktadırlar. Birçok diğer maddeler asetilen, eten, perfloroetilen, hekzan gibi yüksek sıcaklıklarda patlamaya sebep olabilmektedir. Oksijenin veya daha az etkili bir oksitleme ajanının (nitrik oksit) gibi süperkritik koşullarda organik bileşiğin belirli miktarda karışması patlamaya sebep olmaktadır[71].

1879'da süperkritik akışkanların katı ve sıvı materyalleri çözebildiği keşfedilmiştir ancak endüstriyel proseslerde süperkritik akışkan ekstraksiyonu (SFE) için çözücü olarak süperkritik karbondioksit ($skCO_2$) kullanımının geliştirilmesinden önce bir yüzyıl daha geçmiştir [72].

Süperkritik karbondioksit ($skCO_2$) doğal bir çözücü olması, üretiminin kolay olması, ucuz olması, alevlenme özelliğinin olmaması, kanser veya diğer sağlık problemlerine neden olmaması, inert bir gaz olması ve düşük kritik basınç (72,8 atm) ve sıcaklık (31,1 °C) değerlerine sahip olması avantajlarından dolayı hem kimyasal hem de endüstriyel uygulamalarda tercih edilmekte ve kullanılmaktadır [63].

İdeal bir homojen katalizlemede reaksiyon hızı yüksek olmalıdır. Gaz fazında gerçekleşen tepkimelerde kütle transferi ve reaktiflerin çözünme problemi olmadığından, sıvı faz tepkimelerine göre çok daha hızlı gerçekleşmektedirler. Reaktiflerin gaz olduğu organik ortamlardaki homojen katalizlemede, hidrokarbon çözücülerde çözünürlüğün ve difüzyonun çok düşük olması büyük eksiklikler ve reaksiyon hızını olumsuz etkilemektedir. Süperkritik akışkanlar yoğunluk bakımından sıvı, geçirgenlik bakımından da gaz özelliği gösterdiklerinden homojen katalizlemede önemli bir sorun teşkil eden difüzyon problemini ortadan kaldırmakta ve bu sayede reaksiyon hızının ve veriminin artmasında da önemli bir rol oynamaktadırlar. Reaksiyon bir reaktörde gerçekleştirilmekte ve $skCO_2$ çözücü olarak kullanılmaktadır. Ayrıca reaksiyon sonunda kontrollü uzaklaştırma ve uygun filtrasyon sistemleri kullanılarak ürün saf halde elde edilebilmektedir [63].

$SkCO_2$ 'in homojen katalizleme reaksiyonlarında yoğun olarak kullanımı 1995 yılından itibaren başlamıştır. Sıvı veya $skCO_2$ ortamında homojen katalizleme ile farklı metal katalizörler kullanılarak çok sayıda reaksiyon yapılabilmektedir. Polimerleşme [73], hidrojenasyon (indirgenme) [74], yükseltgenme (oksidasyon) [75], karbonilleme [76],

hidroformilasyon [77], C-C eşleşme tepkimeleri [78,79], skCO_2 'nin reaksiyon ortamı olarak kullanıldığı reaksiyon türlerinden bazılarıdır. Bu tepkimeler homojen ve heterojen olarak çalışılmıştır.

1.16. 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 [63].

1.17. 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 iyonları eklenebilir,
- 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 [80,81]. Bu metal komplekslerinden oksidasyon katalizörü olarak sıklıkla kullanılanlar metaloftalosiyanınlar, metaloporfirinler ve metal Schiff bazlarıdır. Katalitik aktivite genelde merkez metal iyonuna bağlıdır [47].

Oksidasyon ajanı olarak başta oksijen olmak üzere hidrojen peroksit, çeşitli alkil peroksitler, ozon, permanganat gibi maddeler sıklıkla kullanılmaktadır [82].

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 yapılara 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. Pc'ler için reaktif merkezi değiştirilebilir. MPc komplekslerinin elektrokatalitik aktivitesi içinde yükseltgenme veya indirgenme bölgesi önemli bir faktördür. MPc'lerde metal tabanlı yükseltgenme, halka tabanlılara göre daha iyi elektrokatalitik aktivite gösterirler [83].

1.18. Ftalosiyanın 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 ftalosiyanın kompleksleri oldukça geniş olarak çalışılmaktadır. Özellikle Co(II), Fe(III), Ni(II), Pd(II) gibi metallere sahip ftalosiyanınler, oksidasyon çalışmaları boyunca büyük ilgi görmüştür [84].

2002 yılında Natasha Grootboom ve Tebello Nyokong 'un yaptığı çalışmada polikloroFe(II) ftalosiyanın ve tetrasülfoFe(II) ftalosiyanın komplekslerinin siklohegzenin oksidasyonu üzerine aktivitesini araştırmışlardır. Oda sıcaklığında iki fazlı reaksiyon sistemi kurulan reaksiyonlara oksidant olarak tert-bütillhidroperoksit, m-kloroperoksibenzoik asit ve hidrojen peroksit ilave edilerek siklohegzenin oksidasyonuna oksidant etkiside incelenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda tert-bütillhidroperoksitin sözkonusu ftalosiyanın kompleksleri için en iyi oksidant olduğu bulunmuştur [85].

2004 yılında Nthapo Sethlothe ve Tebello Nyokong 'un yaptığı çalışma, özellikle homojen fazlı sistemler kullanılarak yapılan kataliz çalışmalarında Co(II) ftalosiyanın kompleksinin tert-butillhidroperoksitin oksidant olarak bulunduğu oksidasyon denemelerinde oldukça aktif olduğu gözlenmiştir [86].

2010 yılında, A.B. Sorokin ve E.V. Kudrik tarafından yapılan çalışmada ftalosiyanınler olefinlerin oksidasyonu üzerine olan katalitik etkinlikleri gözler önüne

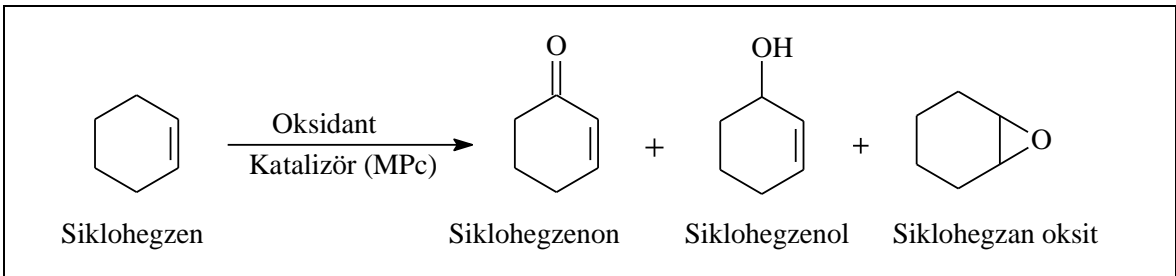
serilmektedir. Bu çalışmada Fe^{+2} , Co^{+2} , Mn^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+1} , Ru^{+2} gibi metaller kullanılarak sentezlenen metalofthalosiyanın siklookten, siklohegzen, stiren gibi birçok farklı olefinleri oksidasyon sürecince yüksek dönüşümlerle katalizlediği gözlenmiştir [87].

Weber ve çalışma arkadaşlarının binükleer demir(III)tert-bütülfthalosiyanın 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 [88].

Eva W. Serwicka ve çalışma arkadaşları Co(II) porfirin kompleksini silicaya tutturarak heterojen kataliz yapmış ve oksidant olarak da iyodosilbenzen kullanmıştır [89].

2013 yılında Ece Tuğba SAKA,Zekeriya BIYIKLIOĞLU,Halit KANTEKİN,İbrahim KANİ; periferel tetra-süstitüe Co(II) ftalosiyanın kompleksinin , tersiyer bütüldroperoksit (TBHP), m-kloroperoksibenzoik asit (m-CPBA), hidrojen peroksit (H_2O_2) gibi farklı oksidantlar kullanarak siklohegzenin oksidasyonu üzerine aktivitesini araştırmışlardır [90].

Siklohegzenin oksidasyon tepkimesi sonucu 3 ana ürün oluşmaktadır. Bunlar 2-siklohegzen-1-on, 2-siklohegzen-1-ol ve siklohegzen oksittir.



Şekil 20. Siklohegzenin oksidasyonu sonucu oluşan ana ürünler

2.YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1.Kullanılan Aletler

- İnfrared Spektrofotometresi : Perkin Elmer 1600 FT-IR Spektrofotometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
- NMR Spektrofotometresi : Varian Mercury 200 MHz NMR Spektrofotometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
- UV-Vis Spektrofotometresi : Perkin Elmer Lambda 25 UV-Vis Spektrofotometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
- Kütle Spektrometresi : The MS spectra were measured with a Thermo Quantum Access Mass spectrometer with H-ESI probe and Agilent 1100 Series spectrometer LC/MSD (Anadolu Üniversitesi Kimya Bölümü)
- Gaz Kromatografi Cihazı : Agilent Technologies 7820A
- Kolon özellikleri : DB-Wax 30m x 0.32mm ID x0.50µm (K.T.Ü. Kimya Bölümü)

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

Kuru DMF, 4-nitroftalonitril, potasyum karbonat, ftalimid, DMF, THF, % 65'lik HNO₃, kloroform, %30'luk NH₃, % 5'lik NaHCO₃, n-pentanol, 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU), metanol, 2-(dimetilamino)etanol, H₂SO₄, 4-Pentilfenol, kuru Zn(CH₃COO)₂, kuru CoCl₂, difosfor pentaoksit, mavi bant, siyah bant, etil alkol, silikajel, dietil eter, petrol eteri, siklohegzen, siklohegzenol, siklohegzenon, siklohegzen oksit, 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 krozeden 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 [91].

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 krozeden süzüldü ve katı madde saf suyla yıkandı. Katı maddeye 150 ml THF ilave edildi ve karıştırıldı. Beyaz katı madde krozeden süzüldü ve vakum etüvünde 110 °C de kurutuldu. Verim: 5.2 g (%84), E. n: 198 °C [91].

2.3.3. 4-Nitroftalonitril (2) 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 krozeden 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 [91].

2.4. Orjinal Maddelerin Sentezi

2.4.1. 4-(4-Pentilfenoksi)ftalonitril (3) sentezi

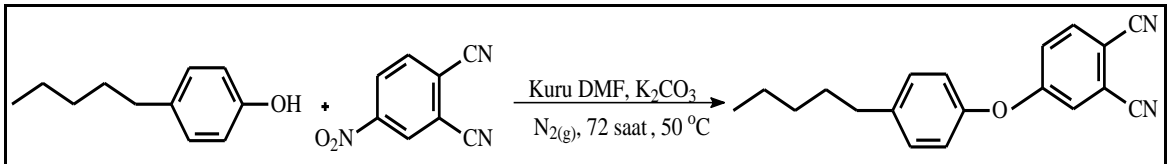
Üç boyunlu 300 ml'lik bir balona azot atmosferinde 4-Pentilfenol [92] (1) (2 g, 2.04 ml, 12.20 mmol), 40 ml kuru DMF ve 4-nitroftalonitril (2) (2.11 g, 12.20 mmol) ilave edildi. Reaksiyon içeriği 50 °C de 10 dakika karıştırıldıktan sonra kuru K₂CO₃ (5.05 g, 36.60 mmol) 2 saatte küçük kısımlar halinde ilave edildi. Daha sonra reaksiyon ortamının çözünmüş oksijeni giderildi. Reaksiyon içeriği azot atmosferinde 50 °C de devam ederken ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek 3 gün karıştırıldıktan sonra sonlandırıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan reaksiyon içeriği 100 g buza dökülerek 1 gün karıştırıldı. Buzda çöken ürün krozeden süzüldü ve petrol eteri ile yıkandı. Vakum desikatöründe P₂O₅ varlığında kurutuldu ve etil alkol ile kristallendirilerek sarımsı kristal madde elde edildi. Verim: 2.65 g (75%), e.n: 57-58 °C.

IR (KBr tablet) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3078 (Ar-H), 2953-2866 (Aliph. C-H), 2234 (C≡N), 1589, 1564, 1485, 1467, 1373, 1313, 1282, 1249, 1202, 1167, 1083, 1018, 952, 851, 728.

¹H-NMR. (CDCl₃), (δ :ppm): 7.73 (d, 1H, ArH), 7.28-7.20 (m, 4H, ArH), 6.99 (d, 1H, ArH), 2.63 (t, 2H, CH₂-Ar), 1.68 (m, 2H, CH₂-CH₂), 1.35 (m, 4H, CH₂-CH₂), 0.90 (t, 3H, CH₃).

¹³C-NMR. (CDCl₃), (δ :ppm): 162.40, 151.52, 141.53, 135.61, 130.74, 121.53, 121.47, 120.68, 117.75, 115.76, 115.32, 108.67, 35.54, 31.71, 31.43, 22.76, 14.30.

MS (ESI), m/z : 308 [M+H₂O]⁺



Şekil 21. (3) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.2. Metallsiz Ftalosiyanın Bileşiğinin (4) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne, 4-(4-pentilfenoksi)ftalonitril (3) (0.6 g, 2.06 mmol) bileşiği, üzerine 3 ml n-pentanol ve 12 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 130 °C ' de 1 gün karıştırıldı. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup, 45 ml etanol ilave edilerek riflaks edildi. Çöken yeşil renkli ham ürün süzülerek, sıcak metanol ve dietileterle yıkanarak reaksiyona girmeyen başlangıç maddelerinden kurtarıldı ve vakumda kurutuldu. . Ham ürün silikajel yüklü kolonda CHCl_3 ve CH_3OH çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. İnce tabaka kromatografisi kullanılarak uygun fraksiyonlar birleştirildi. Birleştirilen fraksiyonlar evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Elde edilen ürüne etanol ilave edilerek karıştırıldı ve süzüldü. Elde edilen yeşil renkli ürün vakum etüvünde kurutuldu. . Verim: 250 mg (43%), e.n> 300 °C.

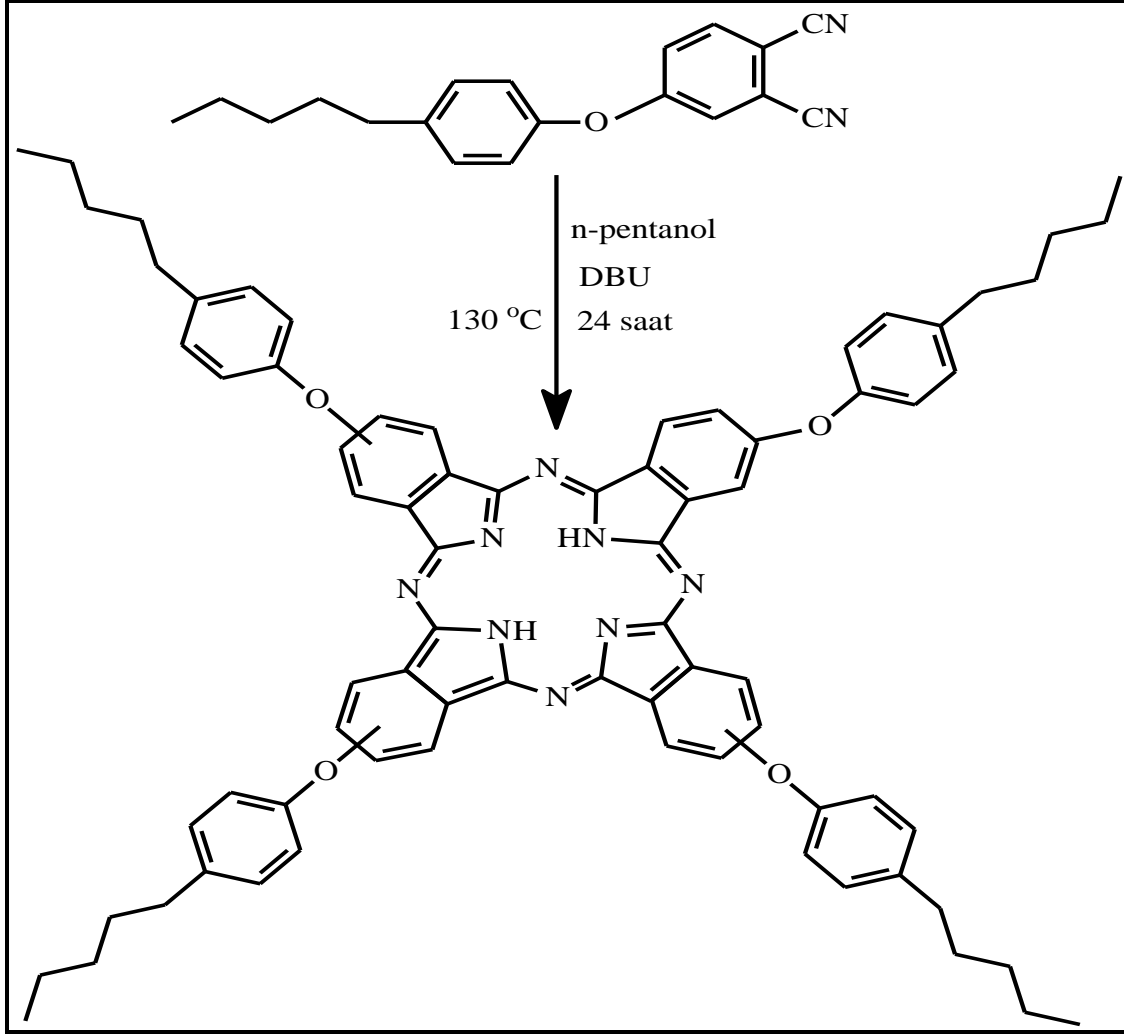
IR (KBr tablet) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3290 (N-H), 3065 (Ar-H), 2925-2855 (Aliph. C-H), 1600, 1576, 1523, 1502, 1466, 1424, 1359, 1226, 1202, 1165, 1091, 1009, 926, 821, 742.

^1H NMR (CDCl_3) (δ : ppm): 7.26-7.08 (m, 28H, ArH), 2.61 (t, 8H, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 1.58 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.39 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 0.90 (s, 12H, CH_3).

^{13}C -NMR. (CDCl_3), (δ :ppm): 161.18, 157.39, 153.14, 141.19, 133.08, 132.49, 125.47, 122.55, 120.26, 113.92, 38.25, 34.61, 34.33, 25.56, 17.11.

UV-Vis (kloroform), $\lambda_{\text{maks}}(\log\epsilon)$ nm: 704 (5.01), 668 (4.94), 640 (4.51), 611 (4.33), 336 (4.85)

MS (ESI), m/z : 1094 $[\text{M-C}_3\text{H}_{11}+2]^+$.



Şekil 22. (4) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

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

Mikrodalga fırında tek boyunlu 50 ml'lik bir balona, 4-(4-pentilfenoksi)ftalonitril (3) (0.6 g, 2.06 mmol), $Zn(CH_3COO)_2$ (0.094g, 0.51 mmol) ve 6 ml 2-(dimetilamino)etanol kondu. Balon içeriği mikrodalga fırında 175 °C, 350 W'da 10 dakika bekletildikten sonra yeşil renkli madde oluşumu gözlemlendi. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 30 ml etanol ilave edildi. Çöken ham ürün süzüldü ve 50 ml etanol ilave edilerek geri soğutucu altında 6 saat riflaks edildi. Çöken yeşil renkli ham ürün süzülerek sıcak etanol ve metanol ile yıkanıp reaksiyona girmeyen başlangıç maddeleri uzaklaştırıldı ve vakumda P_2O_5 varlığında kurutuldu. Oluşan yeşil renkli ürün silikajel yüklü kolonda $CHCl_3:MeOH$ (80:20) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. İnce tabaka kromatografisi

kullanılarak uygun fraksiyonlar birleştirildi. Birleştirilen fraksiyonlar evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen koyu yeşil renkli ürüne etanol ilave edilerek karıştırıldı ve süzüldü. Ürün vakum etüvünde kurutuldu. Verim: 0.300 g (48%), $n_D^{20} > 300$ °C.

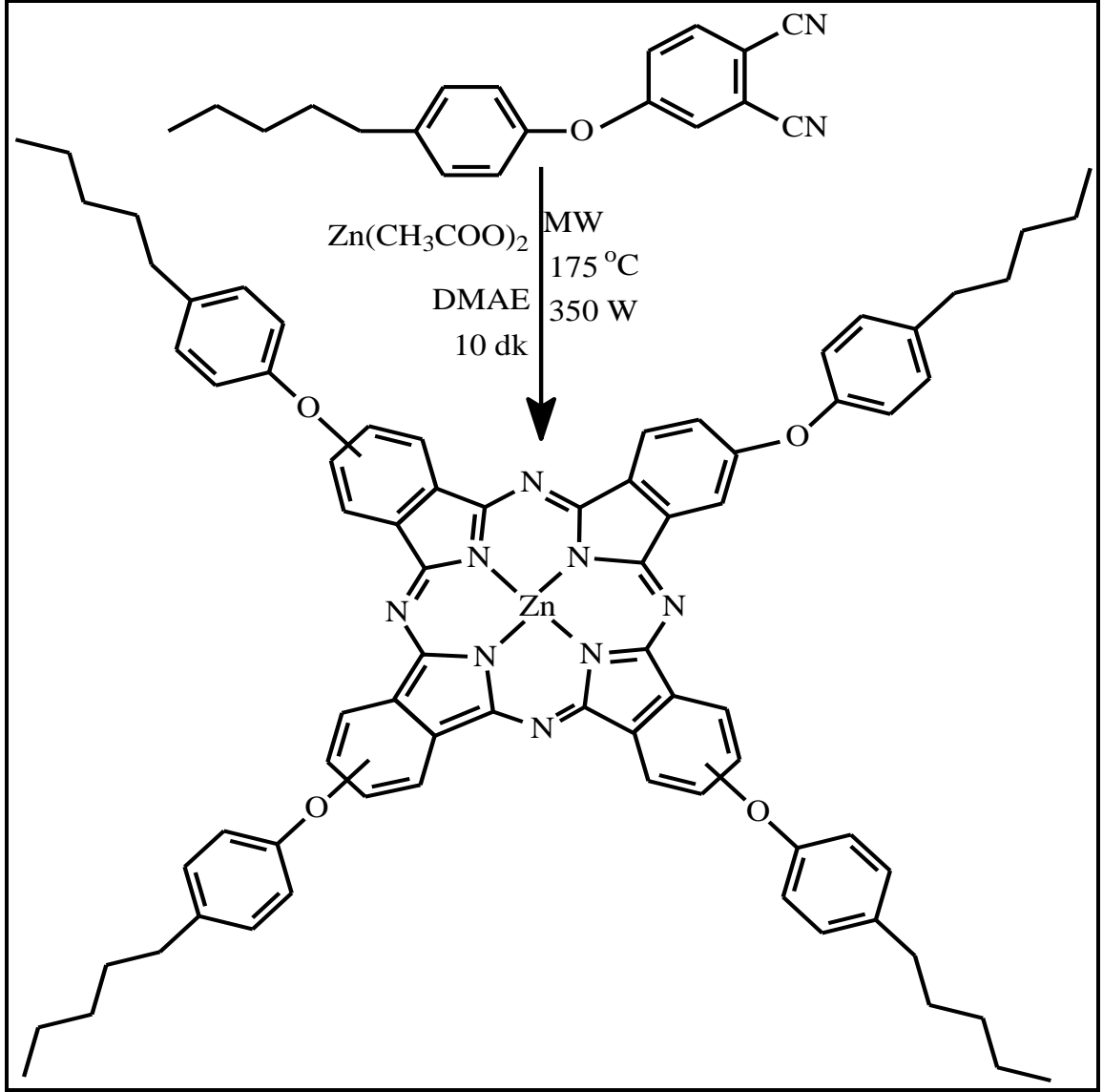
IR (KBr tablet) $\nu_{max} / \text{cm}^{-1}$: 3031 (Ar-H), 2925-2855 (Aliph. C-H), 1602, 1504, 1468, 1393, 1335, 1260, 1226, 1161, 1082, 1043, 945, 891, 819, 743.

^1H NMR (CDCl_3) (δ : ppm): 7.71 (m, 4H, ArH), 7.33-7.22 (m, 20H, ArH), 7.02 (t, 4H, ArH), 2.74 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 1.63 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.36 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 0.93 (s, 12H, CH_3).

^{13}C -NMR. (CDCl_3), (δ : ppm): 159.01, 152.31, 138.76, 130.47, 130.11, 123.50, 121.51, 120.71, 119.93, 35.74, 32.06, 31.78, 22.98, 14.50.

UV-Vis (kloroform), $\lambda_{maks}(\log \epsilon)$ nm: 681 (5.16), 613 (4.42), 353 (4.80).

MS (ESI), m/z : 1094 $[\text{M-Zn-C}_5\text{H}_{11}+2]^+$.



Şekil 23. (5) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.4. Kobalt (II) Ftalosiyanın Bileşiğinin (6) Sentezi

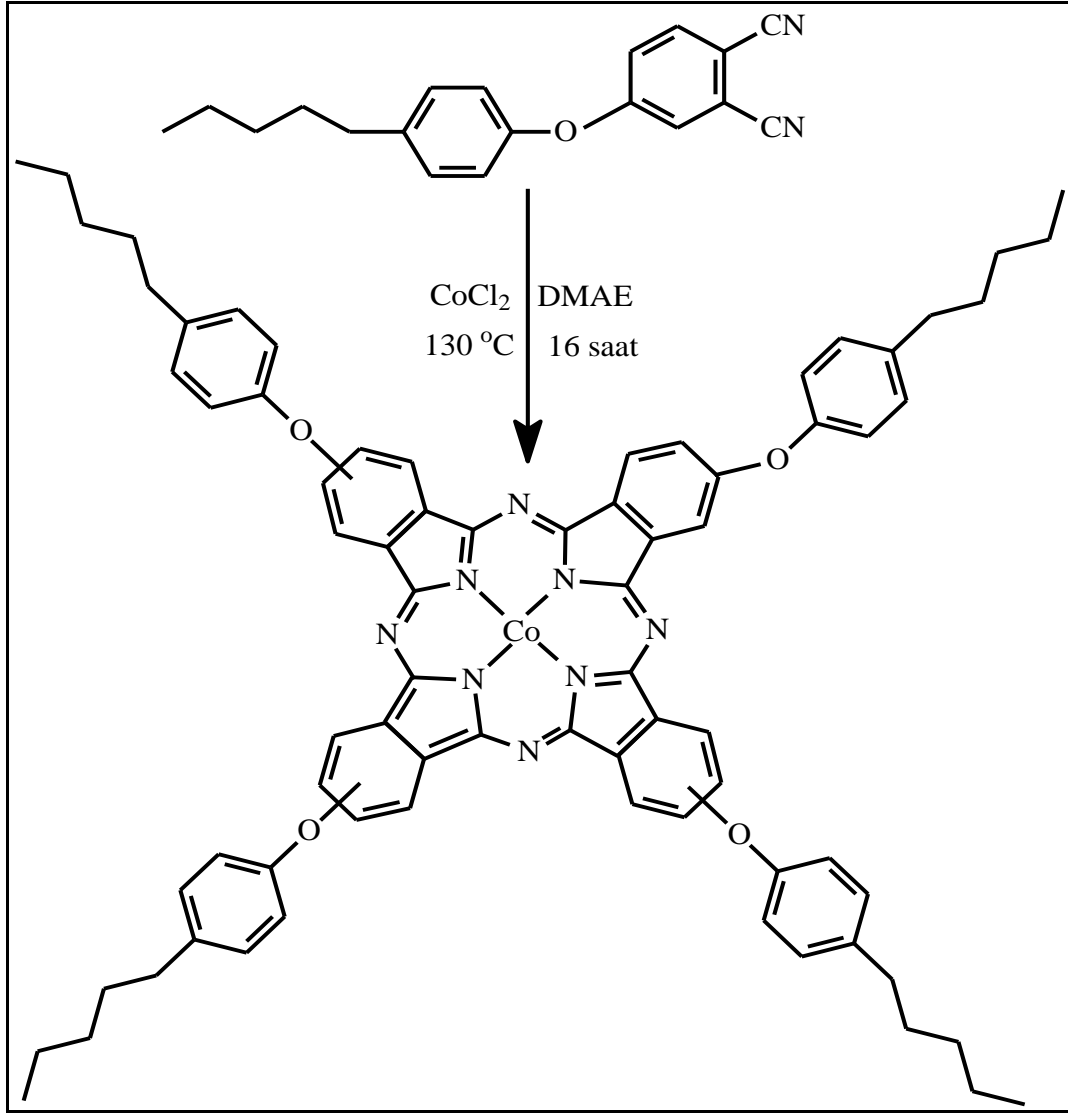
Standart bir Schlenk tüpüne, 4-(4-pentilfenoksi)ftalonitril (**3**) (0.6 g, 2.06 mmol), $CoCl_2$ (0.066g, 0.51 mmol) ve 2-(dimetilamino)etanol (2.5 ml) ilave edilerek azot atmosferi altında üç kez degaz edildi. Reaksiyon azot atmosferi altında sıcaklığı $130\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye sabitlenerek 16 saat devam etti. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup 30 ml etanol ilave edildi ve çöken ham ürün süzüldü. 50 ml etanol ilave edilerek geri soğutucu altında 6 saat riflaks edildi. Oluşan mavi- yeşil madde süzülerek sıcak etanol ve metanol ile yıkandı. Vakum desikatöründe P_2O_5 yanında kurutuldu. Elde edilen mavi-yeşil ürün silikajel yüklü

kolonda $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}$ (80:20) 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 etanol ilave edilerek karıştırıldı ve süzülde. Ürün vakum etüvünde kurutuldu. . Verim: 0.314 g (50%), e.n> 300 °C.

IR (KBr tablet) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3030 (Ar-H), 2924-2854 (Aliph. C-H), 1602, 1524, 1504, 1466, 1405, 1333, 1263, 1228, 1162, 1115, 1090, 1056, 1015, 956, 875, 819, 750.

UV-Vis (kloroform), $\lambda_{\text{maks}}(\log\epsilon)\text{nm}$: 674 (4.93), 611 (4.33), 329 (4.66).

MS (ESI), (m/z): 1094 $[\text{M}-\text{Co}-\text{C}_5\text{H}_{11}+2]^+$.



Şekil 24. (6) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.5. Siklohegzenin Oksidasyonu

2.5.1. Kobalt (II) Ftalosiyanın (6) Katalizörünün Varlığında Yapılan Oksidasyon Çalışması İçin Genel Yöntem

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

Siklohegzenin oksidasyon analizleri için kullanılan sıcaklık programı:

Enjeksiyon ünitesi sıcaklığı: 200 °C

Dedektör ünitesi sıcaklığı: 250 °C

Sıcaklık programı:

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

Taşıyıcı gaz: Helyum

Taşıyıcı gaz akış hızı: 1.5 ml/dk

Örnek hacmi: 1 µl

Split oranı: 1/20

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

50 ml 'lik bir balona 4.09×10^{-6} mol kobalt(II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin 10 ml DMF deki çözeltisi, 1.22×10^{-3} mol siklohegzen (122 µl) konulup bu karışımın 1 ml' si DMF ile seyreltilip, UV-Vis spektrumu alınmıştır. Daha sonra geriye kalan karışıma 2.04×10^{-3} mol TBHP (276 µl) eklenmiş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında, azot atmosferi altında

manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bu karışımdan belli zamanlarda (45 dk, 90 dk, 135 dk, 180 dk) alınan 1 ml 'lik örnekler DMF de seyreltilip UV-Vis spektrumları alınmıştır.

2.6. Elde Edilen (4), (5) ve (6) Yeni Bileşiklerinin Farklı Çözücülerde UV-vis Spektrofometresi ile Takip Edilmesi

Bu çalışma için THF, DMF, CHCl_3 , CH_2Cl_2 çözücüleri kullanılmıştır. Metalsiz ftalosiyanın(4), çinko(II) ftalosiyanın(5), kobalt(II) ftalosiyanın(6) bileşiklerinin derişimi 10^{-5} M olacak şekilde 10 ml' lik çözeltileri hazırlanmıştır. Metalsiz ftalosiyanın (4) bileşiğı için, 0.003 g (2.6×10^{-6} mol) alınarak 10 ml kloroformda çözümlüp (2.6×10^{-4} M) stok çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$ formülünden yararlanarak 0.3846 ml stok çözeltiden alınıp üzeri sırasıyla THF, DMF, CHCl_3 , CH_2Cl_2 çözücülerinden 10^{-5} ar ml kullanılarak 10^{-5} M' lik çözeltiler hazırlanmıştır. Aynı işlemler çinko(II) ftalosiyanın (5) ve kobalt(II) ftalosiyanın (6) bileşiğı içinde yapılmıştır. 0.3952 ml (5) bileşiğinden ve 0.4694 ml (6) bileşiğiden alınıp üzeri 10 ml' ye tamamlanarak 10^{-5} M çözeltileri hazırlanmıştır. (4), (5) ve (6) bileşiklerinin farklı çözücülerde belirli konsantrasyonda hazırlanan bu çözeltilerin UV-Vis spektrumları alınmıştır.

3. BULGULAR

Bu çalışmada 4-Pentilfenol (1) ve 4-nitroftalonitril (2) başlangıç bileşikleri kullanılarak 4-(4-pentilfenoksi)ftalonitril (3) türevi sentezlenmiştir. Elde edilen dinitril türevi kullanılarak n-pentanol, DBU ile metalsiz ftalosiyenin (4) , mikrodalga fırında dimetilaminoetanol varlığında kuru $Zn(CH_3COO)_2$ tuzu kullanılarak çinko(II) ftalosiyenin (5), azot gazı altında dimetilaminoetanol varlığında kuru $CoCl_2$ tuzu kullanılarak kobalt(II) ftalosiyenin (6) sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında, deneysel kısımda verilen IR, UV-Vis, ^1H-NMR , $^{13}C-NMR$, kütle 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 $\log \epsilon$ değerleri hesaplanmıştır. ^1H-NMR ve $^{13}C-NMR$ spektrumları alınırken dötero çözücü olarak $CDCl_3$ kullanılmıştır. Ayrıca yeni bileşiklerin yapıları LC/MSD tekniğine göre alınan kütle spektrumları ile desteklenmiştir.

Sentezi gerçekleştirilen yeni bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan IR, ^1H-NMR , $^{13}C-NMR$, kütle ve UV-Vis spektral verileri aşağıda tablolar halinde verilmiştir. (Tablo2- Tablo6)

Ayrıca bu çalışmada, Co(II) ftalosiyenin (6) bileşiğinin siklohegzenin oksidasyon tepkimesi üzerine katalitik etkinliği incelenmiştir. Oksidasyon çalışmaları sırasında reaksiyon ortamından alınan numuneler Agilent Technologies 7280 A Gaz Kromatografi cihazında DB-wax 30 m×0.32mm ID×0.50 μm özelliklere sahip kolon kullanılarak analiz edilmiş ve elde edilen veriler aşağıda tablolar halinde verilmiştir. (Tablo7-10)

Tablo 2. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri (KBr, tablet, v/cm^{-1})

Bileşik	$v(N-H)$	$v(Ar-H)$	$v(C-H)$	$v(C\equiv N)$	$v(C=C)$	$v(C-O-C)$
(3)	-	3078	2953-2866	2234	1589-1564	1282-1249, 1083-1018
(4)	3290	3065	2925-2855	-	1600-1576	1226-1202, 1091-1009
(5)	-	3031	2925-2855	-	1602-1504	1260-1226, 1082-1043
(6)	-	3030	2924-2854	-	1602-1524	1263-1228, 1090-1056

Tablo 3. Sentezlenen orijinal bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri

Bileşik	$\lambda_{\text{maks}}(\log\epsilon)$
(4)	336 (4.85), 611 (4.33), 640 (4.51), 668 (4.94), 704 (5.01)
(5)	353 (4.80), 613 (4.42), 681 (5.16)
(6)	329 (4.66), 611 (4.33), 674 (4.93)

Tablo 4. Sentezlenen orijinal bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektral değerleri

Bileşik	H- Aromatik	Ar-CH ₂	CH ₂ -CH ₂	-CH ₃
(3)	7.73(1H) 7.28-7.20(4H) 6.99 (1H)	2.63 (2H)	1.68(2H) 1.35 (4H)	0.90(3H)
(4)	7.26-7.08 (28H)	2.61 (8H)	1.58(8H) 1.39 (16H)	0.90 (12H)
(5)	7.71 (4H) 7.33-7.22 (20H) 7.02 (4H)	2.74 (8H)	1.63 (8H) 1.36 (16H)	0.93 (12H)

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

Bileşik	Ar-C	Alifatik-CH ₂	Ar-C \equiv N	Alifatik-CH ₃
(3)	162.40, 151.52, 141.53, 135.61, 130.74, 121.53, 121.47, 120.68, 117.75, 108.67	35.54, 31.71, 31.43, 22.76	115.76, 115.32	14.30
(4)	1161.18, 157.39, 153.14,141.19, 133.08, 132.49,125.47,122.55,120.26,113 .92	38.25, 34.61, 34.33, 25.26	-	17.11
(5)	159.01, 152.31, 138.76, 130.47, 130.11,123.50, 121.51, 120.71, 119.93	35.74, 32.06, 31.78, 22.98,	-	14.50

Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin verim ve kütle spektrum değerleri (m/z)

Bileşik	Molekül Kütlesi (g/mol)	Spektrum Değerleri	Reaksiyon Verimi
(3)	290	308 [M+H ₂ O] ⁺	% 75
(4)	1162	1094 [M-C ₅ H ₁₁ +2] ⁺	% 43
(5)	1225.39	1094 [M-Zn-C ₅ H ₁₁ +2] ⁺	% 48
(6)	1220.3	1094 [M-Co-C ₅ H ₁₁ +2] ⁺	% 50

Tablo 7. Siklohegzen oksidasyonuna substrat miktarının etkisine ait veriler (Kat: kobalt(II) ftalosiyanın(6))

Deney No	Siklohegzen (mol)	Substrat/Kat	Siklohegzenol (%)	Siklohegzenon (%)	Siklohegzanoksit (%)	Siklohegzenon Seçiciliği (%)	Toplam Dönüşüm (%)	TON	TOF (sa ⁻¹)
1	1.22×10 ⁻³	300/1	18	59	16	63	93	277	92
2	2.44×10 ⁻³	600/1	18	54	15	62	87	519	173
3	3.66×10 ⁻³	900/1	15	49	13	63	77	689	229
4	4.88×10 ⁻³	1200/1	10	41	9	68	60	715	236
5	6.1×10 ⁻³	1500/1	7	29	6	69	42	626	313

(Reaksiyon koşulları: Reaksiyon süresi= 180 dk, T=90 °C, kat=4.09x10⁻⁶ mol, TBHP=2.04×10⁻³ mol, kat/oks=1/500)

Tablo 8. Siklohegzen oksidasyonuna sıcaklık etkisine ait veriler (Kat: kobalt(II) ftalosiyanın (6))

Deney No	Sıcaklık (°C)	Siklohegzenol (%)	Siklohegzenon (%)	Siklohegzanoksit (%)	Siklohegzenon Seçiciliği (%)	Toplam Dönüşüm (%)	TON	TOF (sa ⁻¹)
1	25	14	29	13	55	52	155	51
2	50	14	38	10	61	62	184	61
3	70	18	49	19	56	86	256	85
4	90	18	59	16	63	93	277	92

(Reaksiyon koşulları: Reaksiyon süresi= 180 dk, kat/sub/oks oranı=1/300/500, kat= 4.09x10⁻⁶ mol, siklohegzen= 1.22×10⁻³ mol, TBHP= 2.04×10⁻³ mol)

Tablo 9. Siklohegzen oksidasyonuna oksidant konsantrasyonunun etkisine ait veriler (Kat: kobalt(II) ftalosiyenin(6))

Deney No	Oksidant (mol)	Oksidant/katalizör	Siklohegzenol (%)	Siklohegzenon (%)	Siklohegzanoksit (%)	Siklohegzenon Seçiciliği (%)	Toplam Dönüşüm (%)	TON	TOF (sa ⁻¹)
1	1.227×10 ⁻³	300/1	16	40	13	57	69	205	68
2	1.636×10 ⁻³	400/1	15	48	12	64	75	223	74
3	2.045×10 ⁻³	500/1	18	59	16	63	93	277	92
4	2.455×10 ⁻³	600/1	16	51	14	63	81	241	80
5	3.682×10 ⁻³	900/1	14	27	13	54	50	149	49

(Reaksiyon koşulları: Reaksiyon süresi= 180 dk, sıcaklık= 90 °C, kat/sub oranı=1/300, kat=4.09×10⁻⁶ mol, siklohegzen= 1.22×10⁻³ mol)

Tablo 10. Siklohegzenin oksidasyonuna oksidant türünün etkisine ait veriler (Kat: kobalt(II) ftalosiyenin (6))

Oksidant	Siklohegzenol (%)	Siklohegzenon (%)	Siklohegzan Oksit (%)	Siklohegzenon Seçiciliği (%)	Toplam Dönüşüm (%)	TON	TOF (sa ⁻¹)
TBHP	18	59	16	63	93	277	92
H ₂ O ₂	11	26	9	56	46	137	45
m-CPBA	17	38	13	55	68	202	67
Oksidantsız	-	-	-	-	-	-	-

(Reaksiyon koşulları: Reaksiyon süresi= 180 dk, sıcaklık= 90 °C, kat/sub/oks oranı=1/300/400, kat=4.09×10⁻⁶ mol, siklohegzen= 1.22×10⁻³ mol, oksidant= 1.636×10⁻³ mol)

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4-Pentilfenol(1) [92], 4-nitroftalonitril (2) [91] başlangıç maddeleri kuru DMF ortamında kuru K₂CO₃ ile N₂ atmosferinde (1:1) oranında reaksiyona sokularak 50 °C' de 24 saat ısıtılıp karıştırılmasıyla ftalonitril (3) bileşiği sentezlenmiştir. Ftalonitril bileşiği (3) % 75 verimle (e.n: 57-58 °C) sentezlenmiştir. Bu bileşiğin yapısı IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, kütle spektral verileri kullanılarak aydınlatılmıştır Bu bileşiğin IR spektrumunda (Ek Şekil 1), aromatik hidrojenler 3078 cm⁻¹, C-H gerilim titreşimleri 2890-2866 cm⁻¹, C≡N gerilim titreşim frekanslarının 2234 cm⁻¹ de, aromatik halka C=C titreşimleri 1589-1467 cm⁻¹ de ortaya çıkmıştır. (1) bileşiğine ait –OH gerilim titreşiminin yeni bileşiğin IR spektrumunda görülmemesi yapıyı IR spektrumu yönünden desteklemektedir. (3) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda (Ek Şekil 2) başlangıç maddesi 4-Pentilfenol (1) bileşiğinin OH protonuna ait yayvan singlet pikin kaybolması, alifatik ve aromatik protonlara ait piklerin beklenen yerlerde görülmüş olmaları yapıların oluşumunu desteklemektedir. (3) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumlarında (Ek Şekil 3) δ = 115.76, 115.32 ppm'de ortaya çıkan karbon rezonansları nitril grubunun varlığını göstermektedir. Bunlara ilave olarak (3) bileşiğinin LC-MS/MS tekniği kullanılarak alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 4) karakteristik iyon piki m/z =308 [M+H₂O]⁺ olarak tespit edilmiş olması (3) bileşiğinin düşünülen yapısını kütle spektrumu yönünden doğrulamaktadır.

4-(4-pentilfenoksi)ftalonitril (3) bileşiği, bir Schlenk tüpünde n-pentanol DBU varlığında azot gazı atmosferinde 24 saat 130 °C'de karıştırılarak ısıtılması ile metallsiz ftalosiyanın (4) bileşiği elde edildi. Ele geçen yeşil renkli ham ürün (4) silikajel yüklü kolonda CHCl₃:CH₃OH (80:20) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Uygun fraksiyonlar TLC kontrolü ile birleştirilerek çözücü düşük basınç altında evaporatörde buharlaştırıldı. %43 verimle (4) nolu bileşik sentezlendi. Başlangıç bileşiğinin (3) 2234 cm⁻¹'de gözlenen C≡N grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşim bandının metallsiz ftalosiyanın bileşiği (4) için alınan IR spektrumunda (Ek Şekil 9) gözlenmemesi, buna karşın ftalosiyanın halkasında 3290 cm⁻¹'de N-H gerilme titreşimlerinin görülmesi siklotetramerizasyon sonucu ilgili bileşiğin oluştuğunu göstermektedir. Metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin (4) ¹H-NMR spektrumu ile ftalonitril başlangıç bileşiğinin (3) ¹H-NMR spektrumlarında fazla fark olmamakla birlikte değerler şöyle sıralanabilir. (4) nolu

bileşik için aromatik protonlar; 7.26-7.08 (m, 28H, ArH), 2.61 (t, 8H, CH₂-Ar), 1.58 (m, 8H, CH₂-CH₂), 1.39 (m, 16H, CH₂-CH₂), 0.90 (s, 12H, CH₃). Metalsiz ftalosiyanın bileşiklerinin (4) ¹H-NMR spektrumlarında (Ek Şekil 10) metalsiz ftalosiyanın için karakteristik olan ftalosiyanın çekirdeğindeki -NH protonlarının gözlenmemesi agregasyondan kaynaklanacağı düşünülmektedir [93]. Metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin (4) ¹³C-NMR spektrumlarında (Ek Şekil 11) başlangıç bileşiği (3) C≡N grubuna ait δ = 115.76, 115.32 ppm'deki karbon atomuna ait rezonansların kaybolması ve diğer karbon atomlarına ait rezonansların δ= 161.18, 157.39, 153.14, 141.19, 133.08, 132.49, 125.47, 122.55, 120.26, 113.92, 38.25, 34.61, 34.33, 25.56, 17.11 ppm'de ortaya çıkması, önerilen (4) bileşiğinin yapısını desteklemektedir. Metalsiz ftalosiyanın (4) bileşiğinin oda sıcaklığında kloroformda alınan UV-Vis spektrumlarında (Ek Şekil 5), π→π* geçişlerine ait Q bantları (4) için λ_{max} (logε) = 704 (5.01), 668 (4.94), 640 (4.51), 611 (4.33) nm'de gözlenmiştir. (4) Nolu bileşiğin Soret bandına ait absorpsiyon ise 336 (4.85) nm'de gözlenmiştir. D_{2h} simetrisine sahip monomerik metalsiz ftalosiyanınların 704 , 668 nm civarında şiddetli ve yarılmış Q bantları vermeleri karakteristik özelliklerindedir [94,95]. (4) nolu bileşiğin LC-MS/MS tekniği ile alınan kütle spektrumlarında (Ek Şekil 12) iyon piklerinin (4) nolu bileşik için 1094 [M-C₅H₁₁+2]⁺ da, gözlenmiş olması (4) nolu bileşiğin yapısını desteklemektedir.

Çinko(II) ftalosiyanın bileşiği (5), bir balonun içerisine (3) bileşiği, kuru Zn(CH₃COO)₂ ve 2-(N,N-dimetilamino)etanol varlığında mikrodalga fırında 175 °C'de 350 W'da 10 dakika ısıtılmasıyla elde edildi. Ele geçen yeşil renkli ham ürün (5), sırasıyla etanol ve metanol ile yıkanıp reaksiyona girmeyen başlangıç maddeleri uzaklaştırıldı sonra vakumda kurutuldu. Oluşan yeşil renkli ürün silikajel yüklü kolonda CHCl₃:MeOH (80:20) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı ve % 48 verimle (5) bileşiği elde edildi. Çinko (II) ftalosiyanın bileşiklerinin IR spektrumlarında (Ek Şekil 13) 'de (3) nolu başlangıç dinitril bileşiğinin C≡N fonksiyonel grubuna ait 2234 cm⁻¹ deki gerilim titreşiminin kaybolması, siklotetramerizasyon reaksiyon sonucu istenilen bileşiklerin elde edildiğini IR spektrumu yönünden doğrulamaktadır. Çinko(II) ftalosiyanın bileşiğinin (5) ¹H-NMR spektrumuna ait (Ek Şekil 14) aromatik gruplardaki protonlara ait sinyaller δ = 7.71 (m, 4H, ArH), 7.33-7.22 (m, 20H, ArH), 7.02 (t, 4H, ArH), alifatik grup protonlarına ait sinyaller 2.74 (m, 8H, CH₂-Ar), 1.63 (m, 8H, CH₂-CH₂), 1.36 (m, 16H, CH₂-CH₂), 0.93 (s, 12H, CH₃) ortaya çıkmıştır. Çinko(II) ftalosiyanın (5) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumlarındaki karbon

atomlarına ait rezonanslar (Ek Şekil 15) şöyledir. **(5)** nolu bileşik için $\delta = 159.01, 152.31, 138.76, 130.47, 130.11, 123.50, 121.51, 120.71, 119.93, 35.74, 32.06, 31.78, 22.98, 14.50$ ppm'de gözlenmiştir. Çinko(II) ftalosiyanın **(5)** bileşiğinin oda sıcaklığında kloroform içinde alınan UV-Vis spektrumlarında (Ek Şekil 5) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 681 (5.16) \text{ nm}'de$ şiddetli bir absorpsiyon Q bandı ve $613 (4.42) \text{ nm}'de$ zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandları gözlenmiştir. Singlet Q bandının gözlenmesi metalli ftalosiyanın karakteristik özelliklerindedir [96]. Bu bileşik için gözlenen singlet Q bandı bileşiğin simetrisinin D_{4h} olduğunu göstermektedir. Çinko(II) ftalosiyanın **(5)** bileşiğinin Soret bandlarına ait absorpsiyon, $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 353 (4.80) \text{ nm}'de$ gözlenmiştir. **(5)** bileşiğinin UV-Vis spektrumu metalli ftalosiyanın için elde edilen UV-Vis spektrumu ile uyum içindedir [97]. Çinko(II) ftalosiyanın bileşiğinin **(5)** alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 16) $m/z = 1094 [M-Zn-C_5H_{11}+2]^+$ moleküler iyon piklerinin gözlenmesi önerilen **(5)** nolu bileşiğin yapısını desteklemektedir.

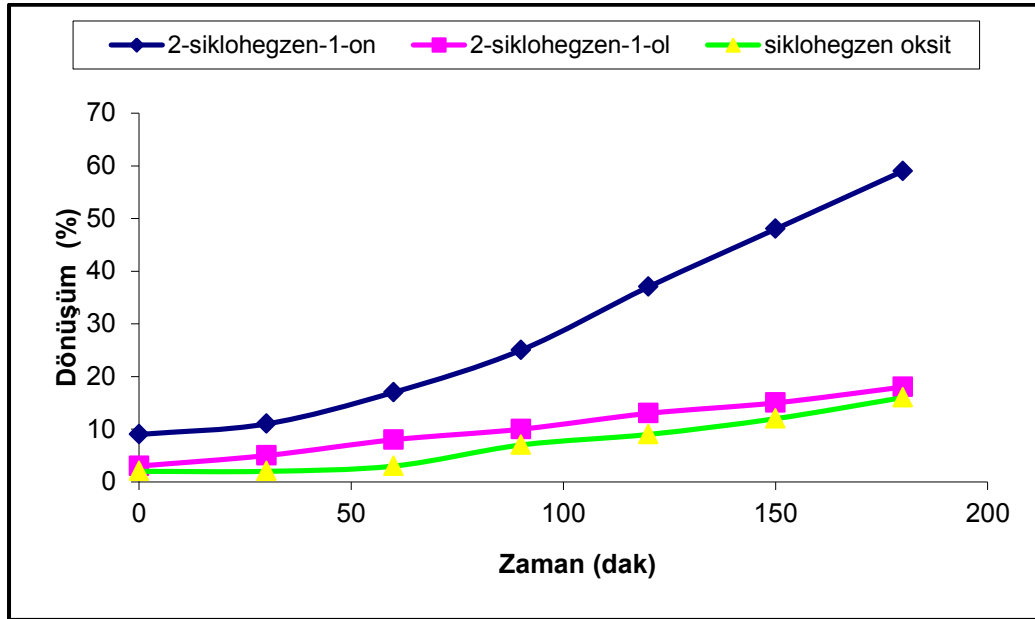
Kobalt(II) ftalosiyanın bileşiği **(6)**, bir balonun içerisine **(3)** bileşiği, kuru $CoCl_2$ ve 2-(N,N-dimetilamino)etanol varlığında azot atmosferi altında $130 \text{ }^\circ\text{C}'$ de 16 saat ısıtılıp karıştırılmasıyla sentezlendi. Ele geçen mavi- yeşil renkli ham ürün **(5)** süzülerek sırası ile sıcak etanol ve metanol ile yıkandı sonra vakumda kurutuldu. Ham ürün silikajel yüklü kolonda $CHCl_3:MeOH (80:20)$ çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı ve %50 verimle **(6)** nolu bileşik elde edildi. Co(II) ftalosiyanın bileşiğinin **(6)** IR spektrumunda (Ek Şekil 17) başlangıç dinitril bileşiğinin **(3)** $C \equiv N$ fonksiyonel grubuna ait 2234 cm^{-1} 'deki gerilim titreşiminin kaybolması, siklotetramerizasyon reaksiyon sonucu beklenen bileşiklerin elde edildiğini göstermektedir. Kobalt(II) ftalosiyanın **(6)** bileşiği paramanyetik merkez metal iyonuna sahip oldukları için $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları alınamamaktadır [98]. Kobalt(II) ftalosiyanın bileşiğinin **(6)** oda sıcaklığında kloroform içinde alınan UV-Vis spektrumlarında (Ek Şekil 5) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 674 (4.93) \text{ nm}'de$ şiddetli bir absorpsiyon ve $611 (4.33) \text{ nm}'de$ zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Singlet Q bandının gözlenmesi metalli ftalosiyanın için karakteristik bir özelliktir. Bu bileşik için gözlenen singlet Q bandı bileşiklerin simetrisinin D_{4h} olduğunu göstermektedir. Kobalt(II) ftalosiyanın **(6)** bileşiğinin Soret bandlarına ait absorpsiyon, $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 329 (4.66) \text{ nm}'de$ gözlenmiştir. Kobalt(II) ftalosiyanın **(6)** bileşiğinin kütle spektrumunda (Ek Şekil 18) moleküler iyon pikinin $m/z = 1094 [M-Co-C_5H_{11}+2]^+$ de gözlenmesi önerilen **(6)** bileşiğinin yapısını desteklemektedir.

Metalsiz ftalosiyenin (**4**), çinko (II) ftalosiyenin (**5**) ve kobalt (II) ftalosiyenin (**6**) bileşiklerinin THF, DMF, CHCl_3 , CH_2Cl_2 çözücülerinde alınan UV-vis spektrumlarında THF çözücüsü ile hazırlanan çözeltilerin bütün bileşikler için absorbands değerleri diğer çözücülere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

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

Substrat/katalizör oranının siklohegzen oksidasyon tepkimesine etkisi:

Yapılan deneysel çalışmalarda siklohegzen derişiminin etkisini incelemek için $90\text{ }^\circ\text{C}$ ' de katalizör kompleks (**6**) (4.09×10^{-6} mol), dimetilformamid (DMF) (10 ml), TBHP (2.04×10^{-3} mol) derişimleri sabit tutularak, 1.22×10^{-3} - 6.1×10^{-3} mol arasında siklohegzen derişiminde çalışılmıştır. Sıcaklık, DMF, TBHP ve katalizör derişimleri sabit tutulduğunda, katalizör:substrat:oksidant mol oranları (1:300:500) olan reaksiyon için Şekil 25' de ürünlerin zamana göre değişimi verilmiştir.



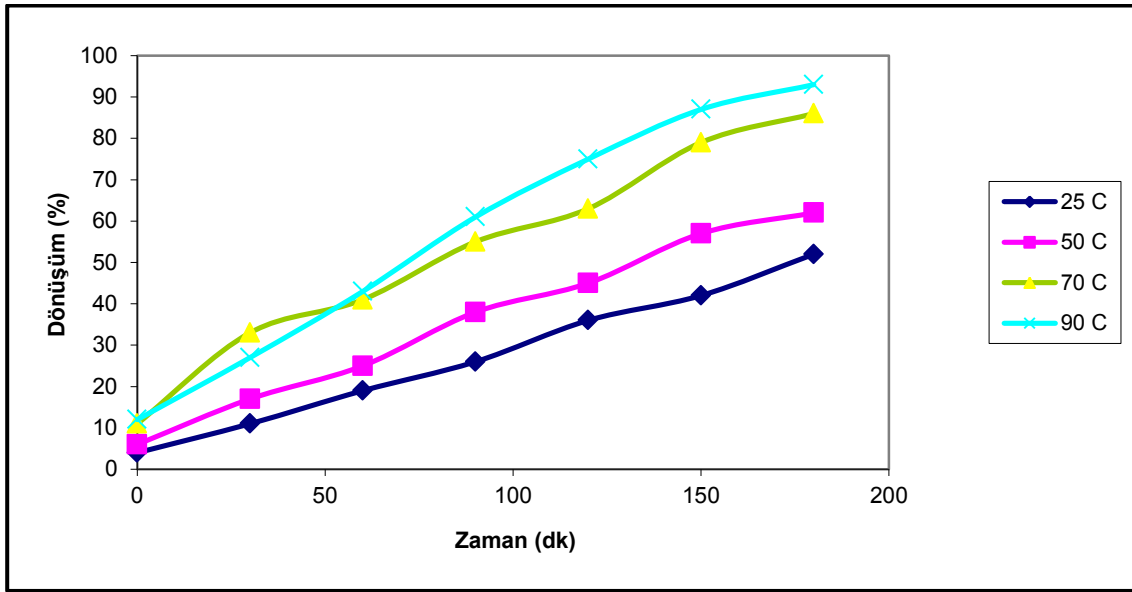
Şekil 25. Siklohegzenin oksidasyon tepkimesinde zamana bağlı ürün dönüşümleri [Reaksiyon koşulları: Sıcaklık= $90\text{ }^\circ\text{C}$, siklohegzen (1.22×10^{-3} mol), TBHP (2.04×10^{-3} mol), kompleks (**6**) (4.09×10^{-6} mol), subs/kat:300]

Elde edilen deneysel verilerden en yüksek dönüşümün 1.22×10^{-3} mol siklohegzen kullanıldığında oluştuğu görülmüştür. 1.22×10^{-3} mol siklohegzen kullanılarak

gerçekleştirilen reaksiyonlarda 180. dakikada toplam ürün dönüşümü kompleks (6) bileşiği için % 93' dir. 2.44×10^{-3} mol siklohegzen kullanıldığında 180. dakika sonunda toplam dönüşüm % 87 'dir. Siklohegzen miktarının artması reaksiyon sonunda Siklohegzenonun seçici olarak oluşmasında değişiklik meydana getirmemiştir. Sonuç olarak siklohegzenin miktarı arttıkça reaksiyondaki toplam dönüşüm azalmaktadır.

Sıcaklık etkisinin siklohegzen oksidasyon tepkimesine etkisi:

Kompleks (6) katalizör olarak kullanıldığı siklohegzenin oksidasyonu reaksiyonunda sıcaklık etkisini incelemek için 25-90 °C sıcaklık aralığında, atmosferik basınç altında ve substrat, DMF, TBHP ve katalizörün miktarı sabit tutularak çalışılmıştır. Kat/sub/oks oranı=1/300/500 olan bu reaksiyonlara ait zamana bağlı ürün değişimini gösteren grafikler Şekil 26' da verilmiştir.



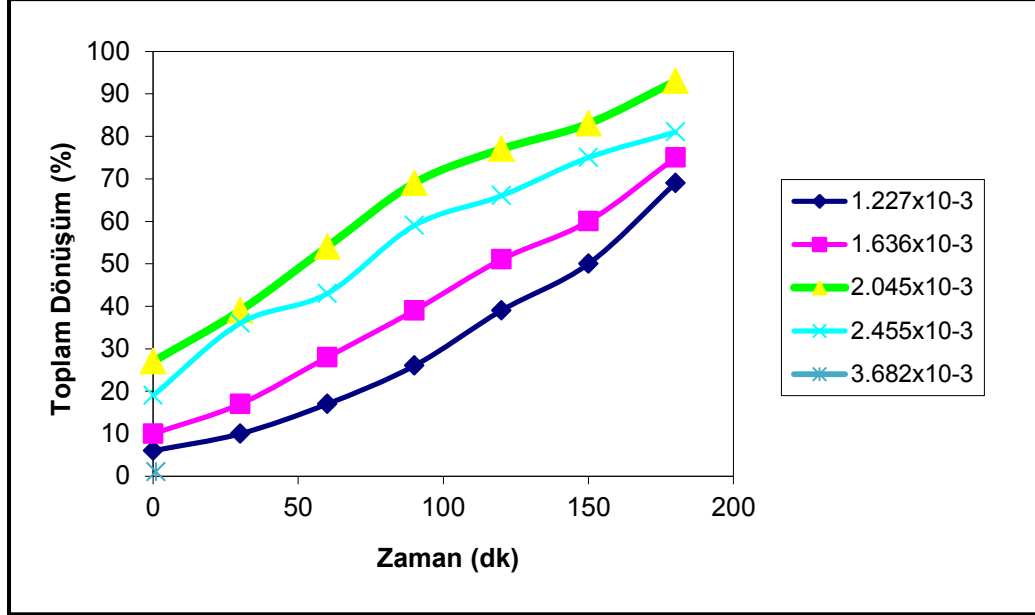
Şekil 26. Siklohegzen oksidasyonuna sıcaklık değişiminin etkisi [s/k: 300, TBHP (2.04×10^{-3} mol), siklohegzen (1.22×10^{-3} mol), kat:kompleks (6)]

Elde edilen deneysel verilerden 90 °C' deki toplam ürün dönüşümü % 93 ve 25 °C' deki toplam ürün dönüşümü ise % 52 olduğu görülmüştür. Sonuç olarak sıcaklığın azalması ile siklohegzenin oksidasyonu da azalmıştır.

Oksidant derişiminin siklohegzen oksidasyon tepkimesine etkisi:

Siklohegzenin oksidasyonuna oksidant derişiminin etkisinin incelemek için 1.227×10^{-3} , 1.636×10^{-3} , 2.045×10^{-3} , 2.455×10^{-3} , 3.682×10^{-3} mol TBHP kullanılmıştır.

Reaksiyon sonrası elde edilen sonuçlara ait grafikler kompleks (6) için Şekil 27' de verilmiştir.



Şekil 27. Şekil 27. Siklohegzenin oksidasyonuna oksidant miktarının etkisi.
[Reaksiyon koşulları: T=90 °C, siklohegzen (1.22×10^{-3} mol), kompleks (6) (4.09×10^{-6} mol), s/k:300]

Yapılan bütün reaksiyonlar için en fazla dönüşümün 2.045×10^{-3} mol TBHP kullanıldığında olduğu gözlenmiştir. 2.045×10^{-3} mol TBHP kullanıldığında dönüşüm % 93 olarak bulunmuştur. Elde edilen en yüksek TON değeri de yine bu reaksiyonda görülmüştür (TON= 277). Oksidant miktarı arttıkça ürünlerin dönüşümü de artmıştır, fakat oksidant miktarı 2.455×10^{-3} mol olduğunda dönüşüm azalmıştır. Oksidant miktarı reaksiyonu belli bir noktaya kadar olumlu yönde etkilemiştir.

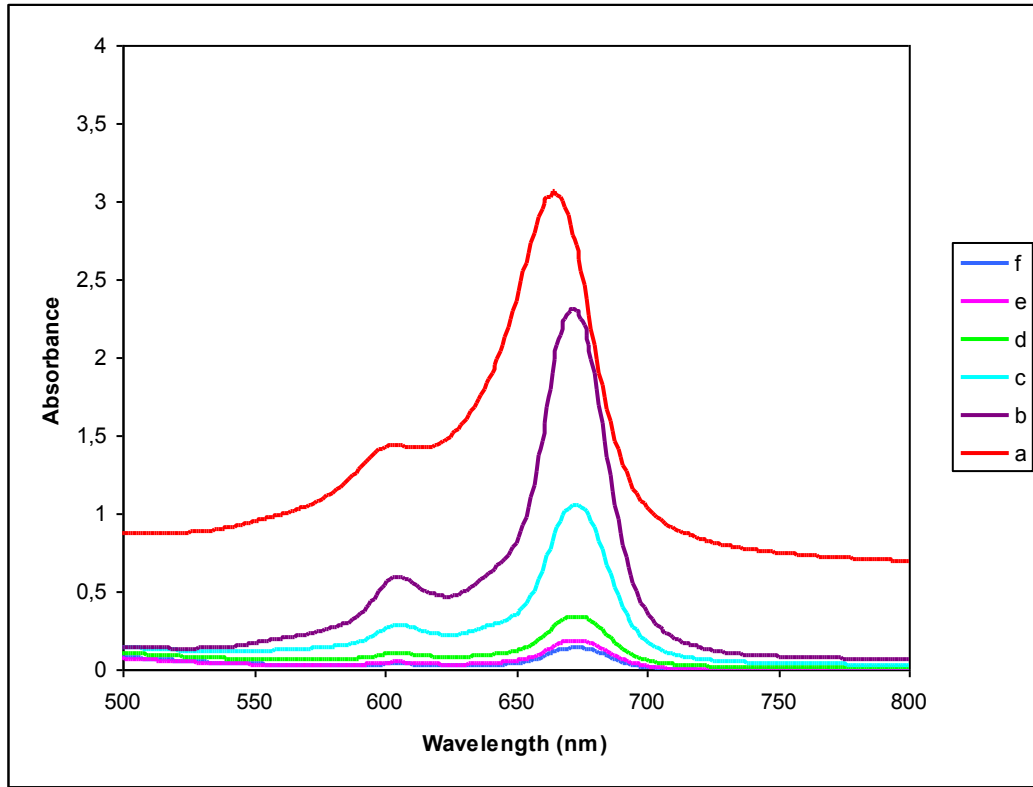
Farklı oksidant kaynaklarının siklohegzen oksidasyon tepkimesine etkisi:

Oksidant türünün siklohegzenin oksidasyonu üzerine etkisini incelemek için 90 °C' de 1.22×10^{-3} mol siklohegzen, 4.09×10^{-6} mol kompleks (6) ve kat/subs/oks: 1/300/400 sabit tutularak 1.636×10^{-3} mol TBHP, m-CPBA ve H₂O₂ kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre 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 düşünölmektedir. Bu sonuç siklohegzenin oksidasyonunda oksidantın gerekliliğini kanıtlamaktadır.

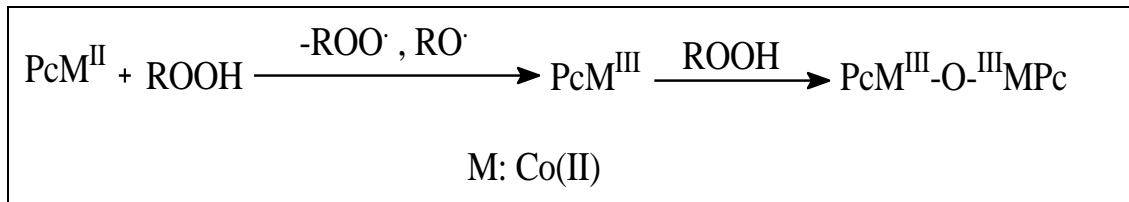
Yapılan reaksiyonlarda, kobalt ftalosiyanimlere özgu oldukça karakteristik mavi rengi olan kompleks (6) bileşiminin, oksidant ilavesinden sonra renginin değişime uğradığı nitel olarak gözlemlenmiştir. Bu sonuç söz konusu oksidantların varlığında kararlı ftalosiyanim halkasının değişikliğe uğradığını göstermektedir. Oksidant olarak TBHP kullanılan reaksiyonlarda renk değişimi koyu maviden, açık maviye, daha sonra yeşile ve reaksiyon süresinin bitimine gelindiğinde ise kahverengi ve sarı renk şeklinde gözlemlenmiştir. Fakat m-CPBA ve H₂O₂ nin oksidant olarak ortama ilave edildiği reaksiyonlarda, reaksiyon karışımının rengi koyu maviden sarıya dönmekte ve ardından renksizleşmektedir.

Oksidasyon reaksiyonlarında katalizörün ortamda bozunmadan kalması çok önemlidir. Yapılan UV-Vis spektrofotometrik tayinlerde TBHP ile gerçekleştirilen oksidasyon reaksiyonlarında ftalosiyanim komplekslerinin ortamda bozunmadan kaldığı ve etkili bir şekilde katalizör görevini yerine getirdiği kanıtlanmıştır. Şekil 28’de kompleks (6) bileşiminin TBHP’ nin oksidant olarak bulunduğu reaksiyon koşullarında UV-Vis spektrofotometresi ile takibi verilmiştir.



Şekil 28. Siklohegzenin oksidasyonunda kompleks (6) nın yükseltgenmesinin gözlemlendiği UV-Vis grafiği. [Reaksiyon şartları: Siklohegzen (1.22×10^{-3} mol), TBHP (2.04×10^{-3} mol), kompleks (6) (4.09×10^{-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’ de (a) reaksiyon ortamına oksidant ilave edilmeden hemen önceki anın grafiğidir. (b), (c), (d) ve (e) grafikleri ise sırasıyla 45, 90, 135, 180’ inci dakikalarda reaksiyon karışımının UV-vis grafiğidir. 180’nci dakikadan sonra ise katalizör tamamen bozunduğu için absorbans gözlemlenememiştir.



Şekil 29. Siklohegzenin katalitik oksidasyonu esnasında Kobalt(II) ftalosiyaninin dönüşüm mekanizması (ROOH=THBP,m-CPBA, H₂O₂).

Siklohegzenin oksidasyonuna yönelik literatüre kayıtlı çalışmalara bakıldığında, Şekil 29'da siklohegzenin oksidant varlığında katalitik oksidasyonu esnasında kobalt ftalosiyanınin dönüşüm mekanizması verilmiştir [99-100].

Başka bir çalışma olan, E. Serwicka ve çalışma grubunun kobalt porfirin bileşiklerinin siklohegzenin oksidasyonun üzerine katalitik etkinliklerini incelemesi oldukça ilgi çekicidir. Oda sıcaklığında yapılan bu çalışmalarda kobalt porfirin kompleksi kullanıldığında hiçbir dönüşüm gözlenememiştir. Bu tez çalışmasında oda sıcaklığında yapılan oksidasyon reaksiyonlarında ftalosiyanın bileşiklerinin katalitik etkinlikleri, literatürdeki bu çalışmaya kıyasla başarılıdır (% 52) [101]. 2008 yılında A. A. Costa ve çalışma grubu demir, mangan ve kobalt porfirin komplekslerinin siklohegzenin oksidasyonu üzerine etkilerini çalışmıştır. Bu çalışmada demir, mangan ve kobalt porfirin kompleksleri MCM-41 adındaki bir desteğe tutturularak heterojen katalizör olarak söz konusu porfirin kompleksleri çalışılmıştır. Kobalt kompleksin siklohegzenole olan en yüksek ürün seçiciliği % 39 olarak hesaplanmıştır. Demir ve mangan porfirin komplekslerinin MCM-41 desteğe tutturulmuş halinin siklohegzenole olan ürün seçiciliği ise her ikisi için %46 dır [102]. Yaptığımız bu tez çalışmasında, kobalt(II) ftalosiyanın (6) kompleksinin siklohegzenona karşı yüksek ürün seçiciliği göstermiştir (% 69).

Porfirin bileşiklerinin, siklohegzenin oksidasyonunda katalizör olarak kullanıldığı bir diğer çalışma ise 2012 yılında yayınlanan X. D. Li ve çalışma arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada crown eter substitüe Fe(III) porfirin bileşiği sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve katalitik etkinliği araştırılmıştır. Oksidant olarak moleküler oksijenin kullanıldığı bu çalışmada en yüksek dönüşüm %94 dür. Benzer şekilde farklı bir kobalt porfirin bileşinin siklohegzenin epoksidasyonu üzerine katalitik etkisi incelenmiştir [103]. 2010 yılında X. Zhou ve H. Ji tarafından yapılan çalışmada 4 saat süren oksidasyon tepkimesi sonucunda % 90 ürün dönüşümü elde edilmiştir [104]. Bu tez çalışmasında ise kobalt(II) ftalosiyanın kompleksi (6) ile en yüksek dönüşüm % 93 olarak elde edilmiştir.

5. ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında dinitril türevi, metallsiz ftalosiyenin, çinko(II) ftalosiyenin, kobalt(II) ftalosiyenin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bunlardan dinitril türevi (3) bileşiği, 4-nitroftalonitril ile kuru DMF kullanılarak kuru K_2CO_3 'lı ortamda 50 °C' de azot atmosferinde sentezlenmiştir. (4) nolu metallsiz ftalosiyenin, (3) nolu bileşiğin bir Schlenk tüpü içerisinde n-pentanol ve DBU ile birlikte azot atmosferi altında 1 gün 160 °C' de karıştırılarak ısıtılması sonucu elde edilmiştir. Çinko(II) ftalosiyenin (5), (3) nolu bileşiğin susuz $Zn(CH_3COO)_2$ tuzuyla mikrodalga fırında 2-(dimetilamino)etanol kullanılarak 175 °C, 350 W'da 10 dakika bekletilmesi sonucu elde edilmişlerdir. Kobalt(II) ftalosiyenin (6) bileşiği, (3) nolu bileşiğin bir Schlenk tüpü içerisinde kuru $CoCl_2$ tuzunun 2-(dimetilamino)etanol içerisinde azot atmosferi altında 130 °C' de 16 saat karıştırılarak ısıtılması sonucu elde edilmiştir. Sentezlenen kobalt(II) ftalosiyenin kompleksinin (6) siklohegzenin oksidasyon tepkimesi üzerine katalitik etkinlikleri incelenmiştir. Gaz kromatografisi cihazından elde edilen veriler kobalt(II) ftalosiyenin (6) bileşiğinin katalitik etkinliklerinin yorumlanmasında kullanılmıştır .

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

Hidrokarbonların (alkanlar, aromatik bileşikler, olefinler..gibi) oksidasyonu endüstriyel anlamda büyük önem taşır. Ftalosiyeninler de düzlemsel π -elektron sistemlerinden dolayı enzimlere, B_{12} vitaminine ve stokrom P450' ye benzemektedirler. Bu sebeple hem katalitik hem de fotokatalitik özelliklere sahiptir. İlave aksiyal ligandları

bağlama yeteneğine sahip geçiş metal ve metal kompleksleri, oksijen yakalayıcılar olarak, epoksitlenmelerin oksidasyon katalizörleri olarak, alkenlerin ketonlara oksidasyonlarında, aldehitlerin asitlere ya da peroksi asitlere oksidasyonunda, fenollerin ve tiollerin otooksidasyonunda, hidroperoksitlerin ayrışma katalizörleri olarak ve halojenlendirme için katalizör olarak kullanılmaktadırlar.

Bu çalışmada sentezi ve karakterizasyonu yapılan yeni Co(II) ftalosiyanın kompleksinin siklohegzenin 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 bugün endüstride çok geniş kullanım alanlarına sahiptirler (oto sanayiinde, polimer teknolojisinde, gıda sanayiinde, ilaç ve kozmetik kimyasında, kafeinsiz çay ve kahve üretiminde v.b.). Ftalosiyanın kullanım alanlarının çok geniş olması bilim adamlarını da bu alanda daha çok çalışma yapmaya yönlendirmiştir. Ülkemizde de ftalosiyanın sentezi ve uygulama alanları üzerine birçok çalışma yapılmış fakat bu çalışmaların küçük bir kısmı ftalosiyanın katalitik etkinlikleri ile ilgilidir. Özer Bekaroğlu ve çalışma arkadaşlarının yapmış olduğu Co(II) ve Pd(II) ftalosiyanın katalitik etkinliklerinin incelenmesi bu konuya ışık tutar niteliktedir.

Etkin ve seçici bir katalizör; hammadde kaynaklarını, toksin reaktifleri (çözücüleri), yan ve toksin ürünleri minimumda tutarak, işletim masraflarını azaltır. Çevre bilincinin artması ve hammadde kaynaklarının sınırlı olması, yeşil teknolojiye yönelmeye neden olarak katalizörlerin önemini arttırmıştır. Kimya endüstrisinin son yıllarda ulaştığı ekonomik başarıda katalizörler çok önemli rol oynamıştır. Bu amaçla etkin, yeni, seçimli, çevre dostu katalizörlere ve katalitik sistemlere ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilen bileşiklerin yeni bileşikler olarak literetüre kazandırılacak olması ve aynı zamanda katalitik etkinliği çalışılan Co (II) ftalosiyanın için elde edilen sonuçlar oldukça önemlidir. Ftalosiyanın kullanım alanlarının çeşitliliği ve katalizörlerin endüstriyel önemleri dikkate alındığında yapılan çalışma bu alanda yapılacak çalışmalara önemli katkı sağlayacaktır.

6. KAYNAKLAR

1. Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul, 1972.
2. Braun, A. ve Tcherniac, J., Uber die producte der einwirkung von acetanhydrid auf phtalamid, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 40 (1907) 2709-2714.
3. Bekaroğlu, Ö., Phthalocyanines Containing Macrocycles, App.Organomet.Chem., 10 (1996) 605-622.
4. Welcher, F.J., Organic Analytical Reagents, 1, Van Nostrand, New York, 1947.
5. Gündüz, T. , Koordinasyon Kimyası, Ankara Üniversitesi, Ankara, 1976.
6. Tunalı, N. K. ve Özkar, S., Anorganik Kimya, Gazi Kitabevi Yayını, Ankara, 1999.
7. Griffith J.S. ve Orgel L.E., Ligand-field theory, Q. Rev. Chem. Soc., 11 (1957) 381-393.
8. Schauzer, G.N. ve Kohnle, J., Coenzym B12-Modelle, Chem. Ber., 97 (1964) 3056-3064.
9. Zishen, W., Huixia, W., Zhenhuan, Y. ve Changai, H., XXV International Conference on Coordination Chemistry. Book of Abstracts, 663, 1987.
10. Keskin, H., Gıda Kimyası, İstanbul Üniv. Yayınları, 3. Baskı, İstanbul, 1975.
11. Serin, S. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Complex-Formation of Stereoisomers of 1,3-diphenyl-2-Thioxo-4,5-bis(hydroxyimino)-imidazoline, Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie., 496 (1) (1983) 197-204.
12. Chakravorty, A., Structural Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes, Coordin. Chem. Rev., 13 (1974) 1-46.
13. Oguchi, K., Sanuik, K. ve Ogata, N., Relationship between electron sensitivity and chemical structures of polymers as electron beam resist. VII: Electron sensitivity of vinyl polymers containing pendant 1,3- dioxolan groups, Polym. Eng. Sci., 30, 8 (1990) 449-452.
14. Açikkalp, E., Taç Eterlerin Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1986.
15. Pedersen, C.S., Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, J. Am.Chem. Soc., 89 (1967) 7017-7036.
16. Liotta, C. L., Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds, Academic Press, New York, 1987.

17. Thompson, M.C. ve Busch, D.H., Reaction of Coordinated Ligands. IX. Utilization of the Template Hypothesis to Synthesize Macrocyclic Ligands in situ, J. Am. Chem. Soc., 86 (1964) 3651-3656.
18. Blinn, E. ve Busch, D.H., Reaction of coordinated ligands. XV. Demonstration of the kinetic coordination template effect, Inorg. Chem., 7 (1968) 820-824.
19. Thomas, A. L., Phthalocyanine Research and Applications, CRC Press, Florida, 1990.
20. Braun, A. ve Tcherniac, J., Uber die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 40 (1907) 2709-2714.
21. De Diesbach, H. ve Von der Weid, E., Quelques Sels Complexes o-Dinitriles avec le Cuivre la Pyridine, Helv. Chim. Acta, 10 (1927) 886-887.
22. Byrne, G.T., Linstead, R.P. ve Lowe, A. R., Phthalocyanines. Part II. The preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivatives From o-Cyanobenzamide and Phthalimide, J. Chem. Soc., (1934) 1017-1022.
23. Robertson, J. M. ve Woodward, I., An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. Part III. The Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Complexes, J. Chem. Soc., (1937) 219-230.
24. Yılmaz, İ., Sübstitüe Ftalosiyeninler İçin Yeni Başlangıç Maddelerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1992.
25. Albay, A., 4-kloro-3-nitrofenol Sübstitüe Metalli ve Metalsiz Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 2006.
26. Kantar C., Resorsinaren Grupları İçeren Polimerik Ftalosiyeninlerin Mikrodalga Yardımlı Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, Türkiye, 2009.
27. Gürek, A.G., Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyeninler, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 1996.
28. Hamuryudan, E., Diaza-Dioksa Sübstitüe Ftalosiyenin, Oksim ve Kompleksleri, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1994.
29. Pür, B., Yeni Asimetrik Ftalosiyeninler, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2011.
30. Bağdır, B., Yeni Ftalosiyenin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006.
31. Sezer, B., Redoks Aktif Grup İçeren Ftalosiyeninler, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2011.

32. Ağırtaş M.S., Highly soluble phthalocyanines with hexadeca tert-butyl substituents, Dyes and Pigments, 79 (2008) 247–251.
33. Sessler, J. L., Jayawickramarajah, J., Gouloumis, A., Patnos, G.D., Torres, T. ve Guldi, D.M., Guanosine and fullerene derived de-aggregation of a new phthalocyanine-linked cytidine derivative, Tetrahedron, 62 (2006) 2123-2131.
34. Snow A. W., The Porphyrin Handbook, phthalocyanines: Properties and Materials, (Eds. Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R.) vol 17, pp 129, Academic press, USA, 2003.
35. Bıyıklıoğlu, Z., Makrosiklik Grup İhtiva Eden Yeni Çözünür Ftalosyaninlerin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2009.
36. Atacı, E., Azo Grubu ve Suda Çözünebilen Bazı Ftalosiyanınların Mikrodalga Yardımlı Sentezi, Karakterizasyonu ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize, 2012.
37. Leznoff C.C. ve Lever A.B.P., Phthalocyanines Properties and Applications. VCH, Weinheim, Germany, (1989) 21-67.
38. Ceyhan, T., Substitüe Yeni Ni(II) ve Zn(II) Ftalosiyanınların Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1997.
39. Srinivasan N., Haney C.A., Lindsey J.S., Zhang W. ve Chait B.T., Investigation of Maldi-Tof mass spectrometry of diverse synthetic metalloporphyrins, phthalocyanines and multiporphyrin arrays, Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 3 (1999) 283-291.
40. Atilla, D., Yeni Benzo Azaeterli Ftalosiyanınların Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Doktora Tezi, , Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2002.
41. Sarıışık B., Lineer Ftalosiyanın Polimerlerinin Sentezi ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007.
42. Ertem, B., Karışık Donörlü Makrosiklik Grup Taşıyan Yeni Ftalosiyanınların Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2007.
43. Terekhov, D.S., Nolan, K.J.M., Mc Arthur, C.R. ve Leznoff, C.C., Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-octaalkylphthalocyanines and the Effects of Concentration and Temperature on their ¹H-NMR Spectra, J. Org. Chem., 61 (1996) 3034-3040.
44. Ahsen, V., Yılmaz, 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.

45. Lever A.B.P., Adv. Inorg. Chem. Radiochem, 7, (1965).
46. 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.
47. McKeown N.B., Chemistry of Solid State Materials 6, Phthalocyanine Materials, Cambridge Univ. Press, 1998.
48. Turek P., Petit P., Simon J., Even R., Boudjema B., Gillaud G. ve Maitrot M. J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 5119.
49. Andre J.-J, Holczer K., Petit P., Riou M.T., Clarisse C., Even R., Fourmigue M. ve Simon J, J. Chem. Phys. Lett., 115 (1985) 463.
50. Meller A.ve Ossko A., Monatsh. Chem., 103 (1972) 150.
51. Aktaş, A., Substitue Konumda Benzotiazol Halkaları İçeren Yeni Ftalosiyanınların Mikrodalga Ortamında Sentezi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2010.
52. Shaabani, A., Synthesis of Metallophthalocyanines Under Solvent-Free Conditions Using Microwave Irradiation, J. Chem. Res.(S), (1998) 672-673.
53. Villemin, D., Hammadi, M., Hachemi, M. ve Bar, N., Applications of Microwave In Organic Synthesis: An Improved One-Step Synthesis of Metallophthalocyanines and New Modified Microwave Oven for Dry Reactions, Molecules, 161 (2001) 831-844.
54. Gümrükçü G., Özgür M.Ü, Altındal A., Özkaya A.R., Salih B.ve Bekaroğlu Ö., Synthesis and electrochemical, electrical and gas sensing properties of novel mononuclear metal-free, Zn(II), Ni(II), Co(II), Cu(II), Lu(III) and doubledecker Lu(III) phthalocyanines substituted with 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)- 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) phenoxy, Synthetic Metals, 161 (2011) 112–123.
55. Çakır, V., 6-hidroksikinolin Substitue Grup İçeren Yeni Metalsiz Ve Metalli Ftalosiyanınların Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2010.
56. Şen, P., Yeni Tip Ftalosiyanınların Senyezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması , Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2005.
57. Ağırtas, M.S., Altındal, A., Salih, B., Saydam, S. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis, characterization, and electrochemical and electrical properties of novel mono and ball-type metallophthalocyanines with four 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene, Dalton Trans., 40 (2011) 3315.
58. Moussavi, M., De Cian, A., Fischer, J. ve Weiss, R., Synthesis, structure and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated form of lutetium diphthalocyanine, Inorganic Chem., 27,7 (1988) 1287-1291.

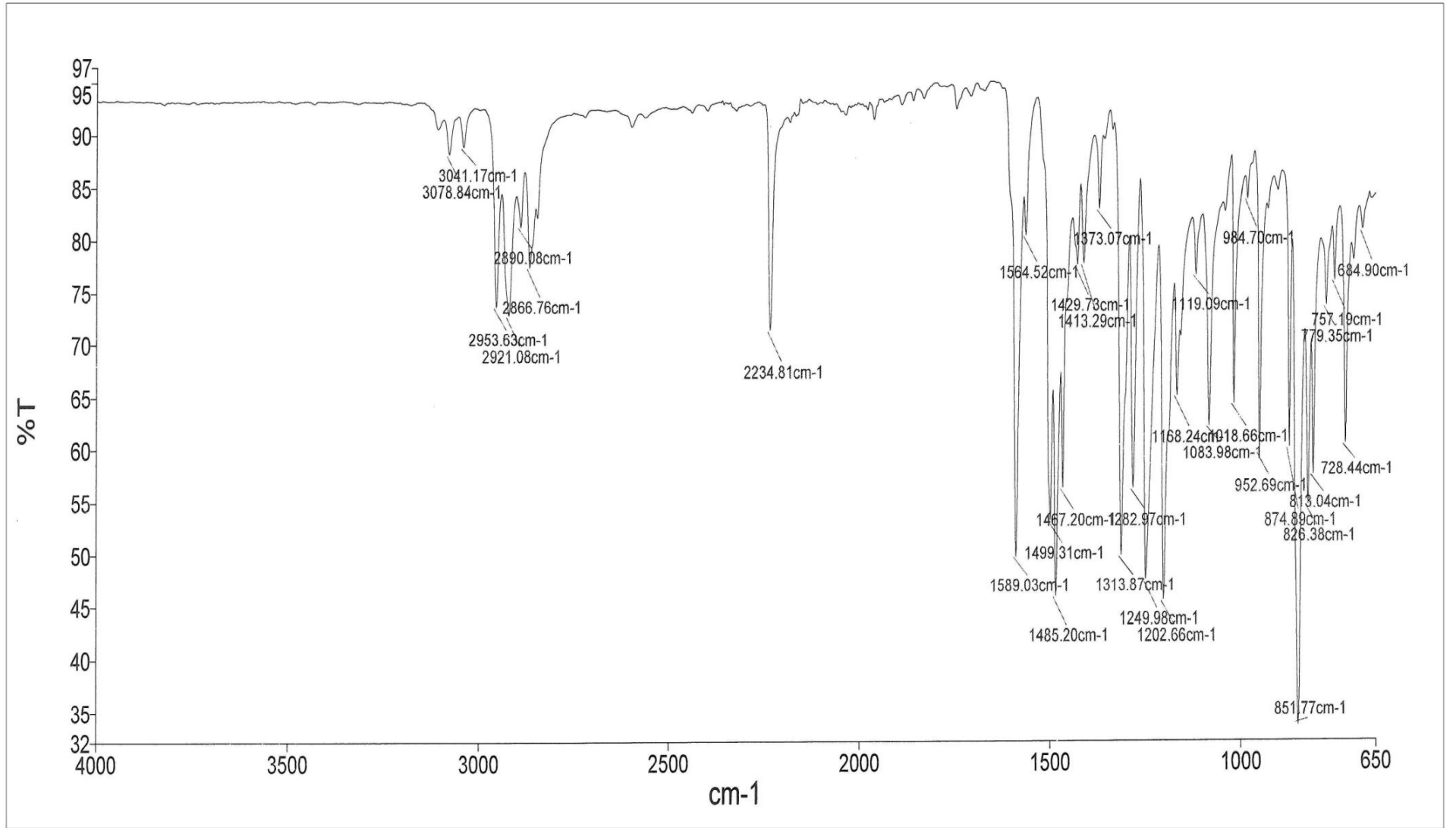
59. Arslanoğlu, Y., Simetrik ve Asimetrik Ftalosiyanınların Sentezi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010.
60. Şişman, F.Y., Süperkritik CO₂ Ortamında Çözünebilen Katalizör Sentezi ve Kimyasal Tepkimelere Uygulanması, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2007.
61. Van Leeuwen, P., Homogenous Catalysis, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2004.
62. Wilson, K. ve Walker, J., Principles and Techniques of Biochemistry and Molecular Biology, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
63. Sağlam, S., Florlu Piridin Türevli Paladyum Kompleksinin Sentezi ve Oksidasyon Tepkimelerine Katalitik Etkisinin Araştırılması, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2007.
64. Shriver, D.F. ve Atkins, P.W., Anorganik Kimya (Çeviri Editörü: Özkar, S.), Bilim Yayıncılık, Ankara, 1999.
65. Horvath, I.T. ve Rabai, J., Facile Catalyst Separation Without Water: Fluorous Biphasic Hydroformylation of Olefins, Science 266 (1994) 72-75.
66. Gladysz, J.A., Curran, D.P. ve Horvath, I.T., Handbook of Fluorous Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Germany, 2004.
67. Betzemeier, B., Cavazzini, M., Quici, S. ve Knochel, P., Copper-catalyzed aerobic oxidation of alcohols under fluorous biphasic conditions, Tetrahedron Letters, 41 (2000) 43343-4346.
68. Walden, P., Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts, Bull. Russian Acad. Sci., (1914) 405-422.
69. 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, Inorg. Chem., 21 (1982) 1263-1264.
70. Reaves, J.T., Chemical Reactivity in Subcritical and Supercritical Fluid Solvents, Degree of Doctor of Philosophy, Auburn, Alabama, 1999.
71. Comestrini, S. ve Tonellato, U., Selective Catalytic Oxidations in Supercritical Carbondioxide, Current Organic Chemistry, 9 (2005) 31-47.
72. Leitner, W., Homogeneous Catalysts for Application in Supercritical Carbon Dioxide as a 'Green' Solvent, Chemistry, 3 (2000) 595-600.
73. Mang, S.A., Dokolas, P. ve Holmes, A.B., Controlled Polymerization of Methyl Methacrylate with Porphinatocobalt(II) Catalysts in Supercritical Carbon Dioxide, Org. Lett., 1 (1999) 125-127.

74. Xiao, J., Nefkens, S.C.A., Jessop, P.G., Ikariya, T. ve Noyori, R., Asymmetric hydrogenation of alpha, beta-unsaturated carboxylic acids in supercritical carbon dioxide, Tetrahedron Letters, 37 (1996) 2813-2816.
75. Birnbaum, E.R., Le Lacheur, R.M., Horton, A.C. ve Tumas, W., Metalloporphyrin-Catalyzed Homogeneous Oxidation in Supercritical Carbondioxide, Journal of Molecular Catalysis A: Chemicals, 139 (1999) 11-24.
76. Kreher, U., Schebesta, S. ve Walther, D., Organometallics of Transition Metals in Supercritical Carbon Dioxide: Solubilities, Reactions, Catalysis, Z.Anorg.Allg.Chem., 624 (1998) 602-612.
77. Vieville, C., Mouloungui, Z. ve Gaset, A., Esterification of Oleic Acid by Methanol Catalyzed by p-toluenesulfonic Acid and Reins in sc CO₂, Ind.Eng.Chem.Res., 32 (1993) 2065-2068.
78. Carroll, M.A. ve Holmes, A.B., Palladium-catalyzed Carbon-Carbon Bond Formation in Supercritical Carbon Dioxide, Chem.Comm. 15 (1998) 1395-1396.
79. Saffarzadeh-Matin, S., Chuck, C.J., Kerton, F.M. ve Rayner, C.M., Poly(dimethylsiloxane)Derived Phosphine and Phosphinite Ligands: Synthesis, Characterization, Solubility in Supercritical Carbon Dioxide and Sequestration on Silica, Organometallics, 23 (2004) 5176-5181.
80. Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C. A. ve Bochmann, M., Advanced Inorganic Chemistry (6th ed.), Wiley-Intenscience, New York, 1999.
81. 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.
82. Smith, G.V. ve Notheisz, F., Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry, Academic Press, San Diego, California, 1999.
83. Nyokong, T. ve Vilakazi, S., Phthalocyanines and related complexes as electrocatalysts for the detection of nitric oxide, Talanta, 61 (2003) 27-35.
84. 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.
85. 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.
86. 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.

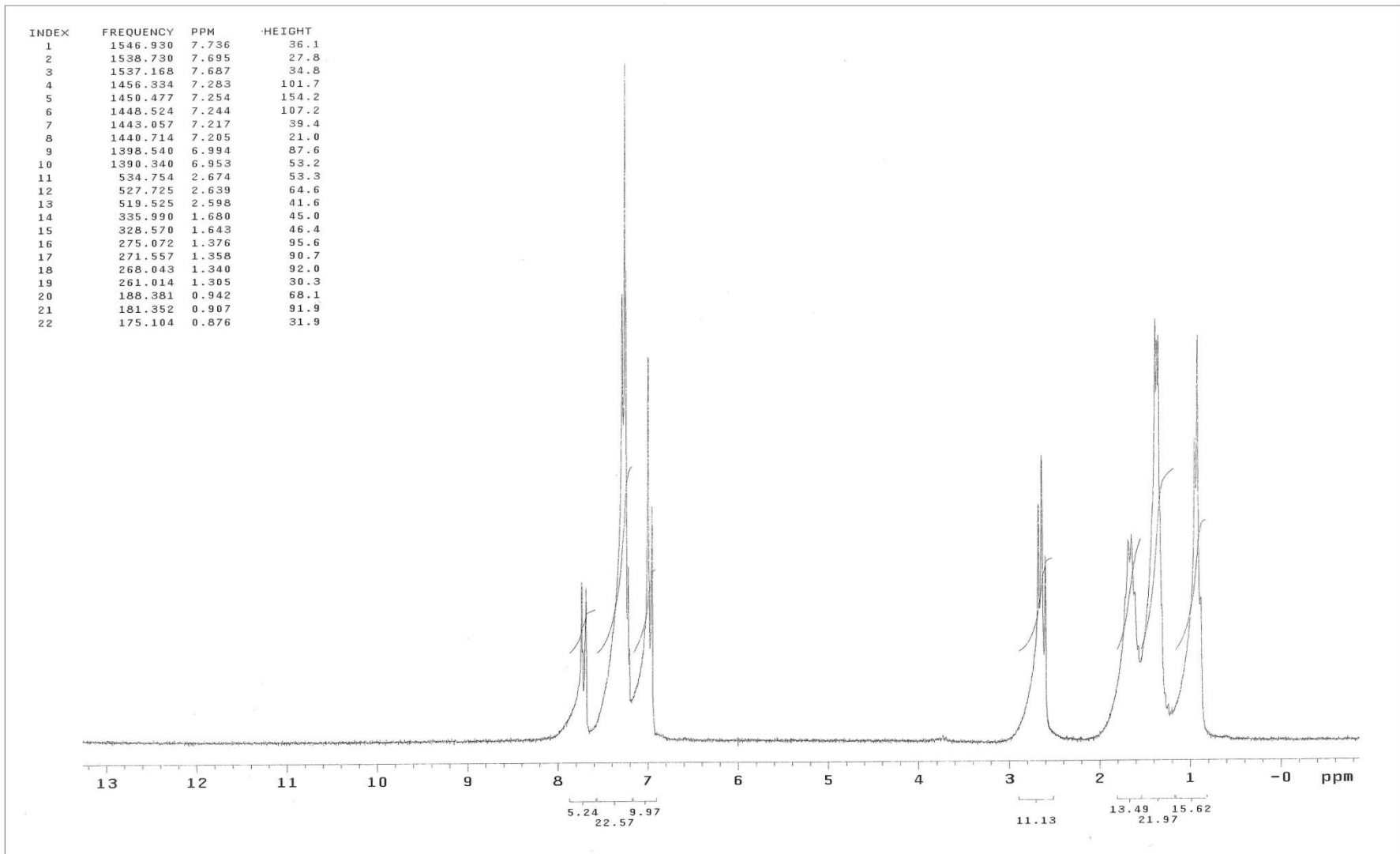
87. Sorokin, A. B. ve Kudrik, E. V., Phthalocyanine Metal Complexes: Versatile Catalyst for Selective Oxidation and Bleaching, Catalysis Today, 159 (2011) 37-46.
88. Weber, M., Grosche, H., Hennig, G. ve Haufe, G., Influence of The Reaction Parameters on The Pd—HCl Catalysed Synthesis of Phenylacetic Acid Derivatives Via Reduction of Mandelic Acid Derivatives with Carbon Monoxide, Journal of Molecular Catalysis A: Chemicals, 78 (1998) 9-12.
89. 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.
90. Saka, E.T., Bıyıklıoğlu, Z., Kantekin, H., Kani, İ., Synthesis, characterization and catalytic activity of peripherally tetra-substituted Co(II) phthalocyanines for cyclohexene oxidation, Applied Organometallic Chemistry, 27 (2013) 59-67.
91. Young, G.J. ve Onyebuagu, W., Synthesis and Characterization of Di-Disubstituted Phthalocyanines, J. Org. Chem, 55 (1990) 2155-2159.
92. Von Nostrum, C.F., Picken, S.J., Schouten, A.J., Nolte, R.J.M., J. Am. Chem. Soc., 117 (1995) 9957
93. Straka P., Buryan P., A Study of the Behavior Of alkyl side chains of phenols and arenes in polar and nonpolar GC stationary phases, Am. J. Analy. Chem. 2 (2011) 324-331.
94. Whalley, J.M., Conjugated Macrocycles. Part XXXII. Absorption Spectra of Tetrazaporphins and Phthalocyanines. Formation of Pyridine Salts, J. Chem. Soc., 5 (1961) 866-870.
95. Choi, M.T.M., Li, P.P.S. ve Ng, D.K.P., A Direct Comparison of the Aggregation Behavior of Phthalocyanines and 2,3-Naphthalocyanines, Tetrahedron, 56 (2000) 3881-3889.
96. Takahashi, K., Kawashima, M., Tomita, Y. ve Itoh, M., Synthesis and Spectral and Electrochemical Properties of 2,3,9,10,16,17,23,24-octabutylthiophthalocyaninato Zinc(II), Inorg. Chim. Acta., 232 (1995) 69-72.
97. Ozoemena, K.I. ve Nyokong, T., Synthesis, Spectroscopy and Photochemistry of Octasubstituted Thiol-Derivatized Phthalocyaninatozinc(II) Complexes, Inorg. Chem. Comm., 6 (2003) 1192–1195
98. Karadeniz, H., Acar, İ., Bıyıklıoğlu, Z., Ağın, F. ve Kantekin, H., Synthesis and Characterization of Novel Octakis(4,5-bis{2-[2-(1-naphthyloxy)ethoxy]ethoxy})-Substituted Metal-free and Metallophthalocyanines, Journal of Coordination Chemistry, 63 (2010) 1411-1417.
99. F. Zhao, J. Zhang, T. Abe, D. Wöhrle, M. Kaneko, J. Mol. Catal. A: Chem. 145 (1999) 245-256.

100. Hadasch, A. Sorokin, A. Rabion, L. Fraisse, B. Meunier, *New J. Chem.* 22 (1998) 45-51.
101. Serwickaa, E. M., Połtowicza, J., Bahranowskib, K., Olejniczak, Z. ve Jones W., Cyclohexene Oxidation by Fe-, Co-, and Mn-Metalloporphyrins Supported on Aluminated Mesoporous Silica, *Applied Catalysis A: General*, 275 (2004) 9–14.
102. Costa, A.A., Ghesti, G.F., Macedo, J.L., Braga, V. S., Santos, M.M, Dias, J.A. ve Dias, S.C.L., Immobilization of Fe, Mn and Co Tetraphenylporphyrin Complexes in MCM-41 and Their Catalytic Activity in Cyclohexene Oxidation Reaction by Hydrogen Peroxide, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 282 (2008) 149-157.
103. Li, X.D., Zhou, Y.C. ve Yang, L.J., Crown Ether-Appended Fe (III) Porphyrin: Synthesis, Characterization and Catalytic Oxidation of Cyclohexene with Molecular Oxygen, *Chinese Chemical Letters*, 23 (2012) 375-378.
104. Zhou, X. ved Ji, H., Biomimetic Kinetics and Mechanism of Cyclohexene Oxidation Catalyzed by Metalloporphyrins, *Chemical Engineering Journal*, 156 (2010) 411-417.

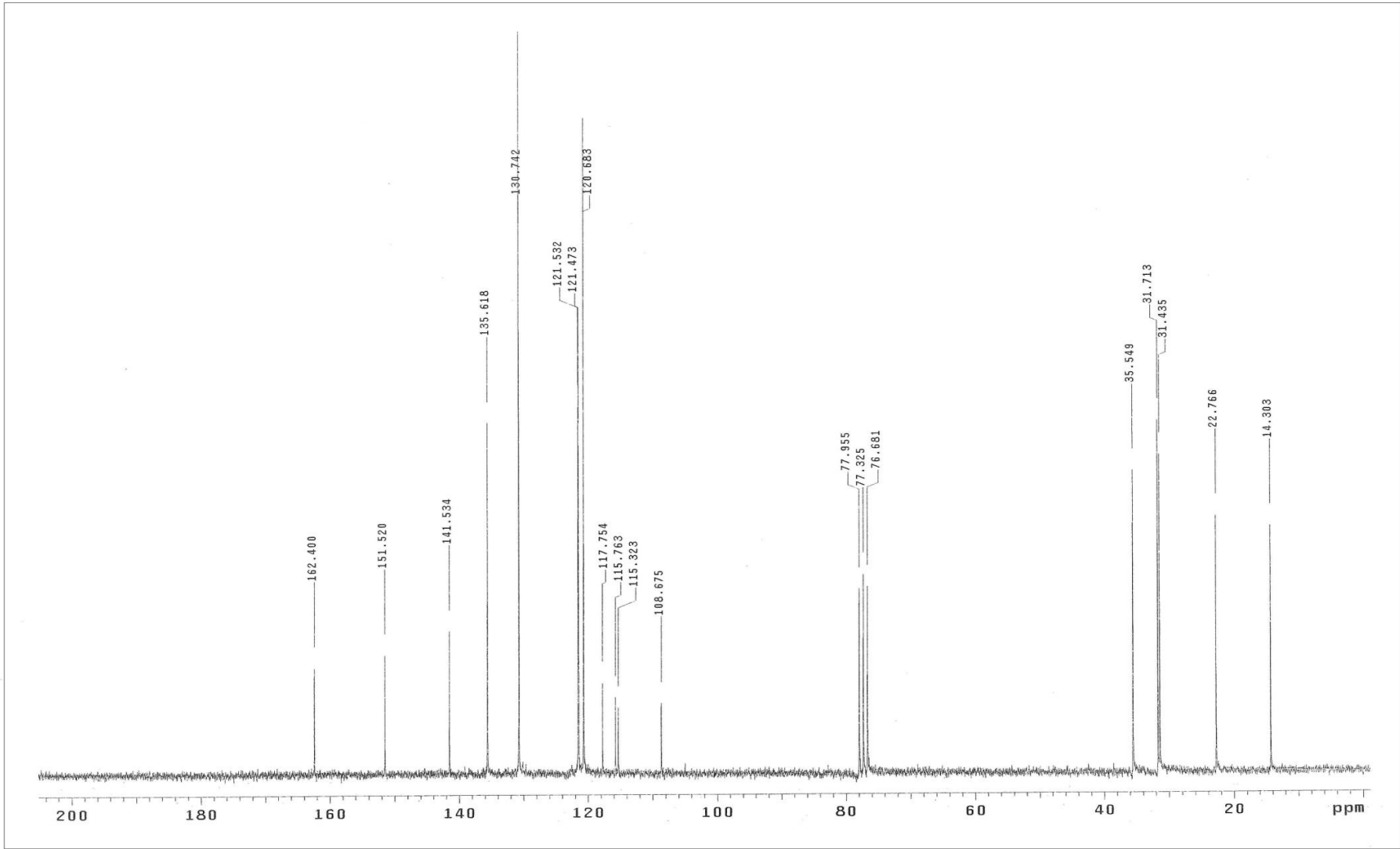
7. EKLER



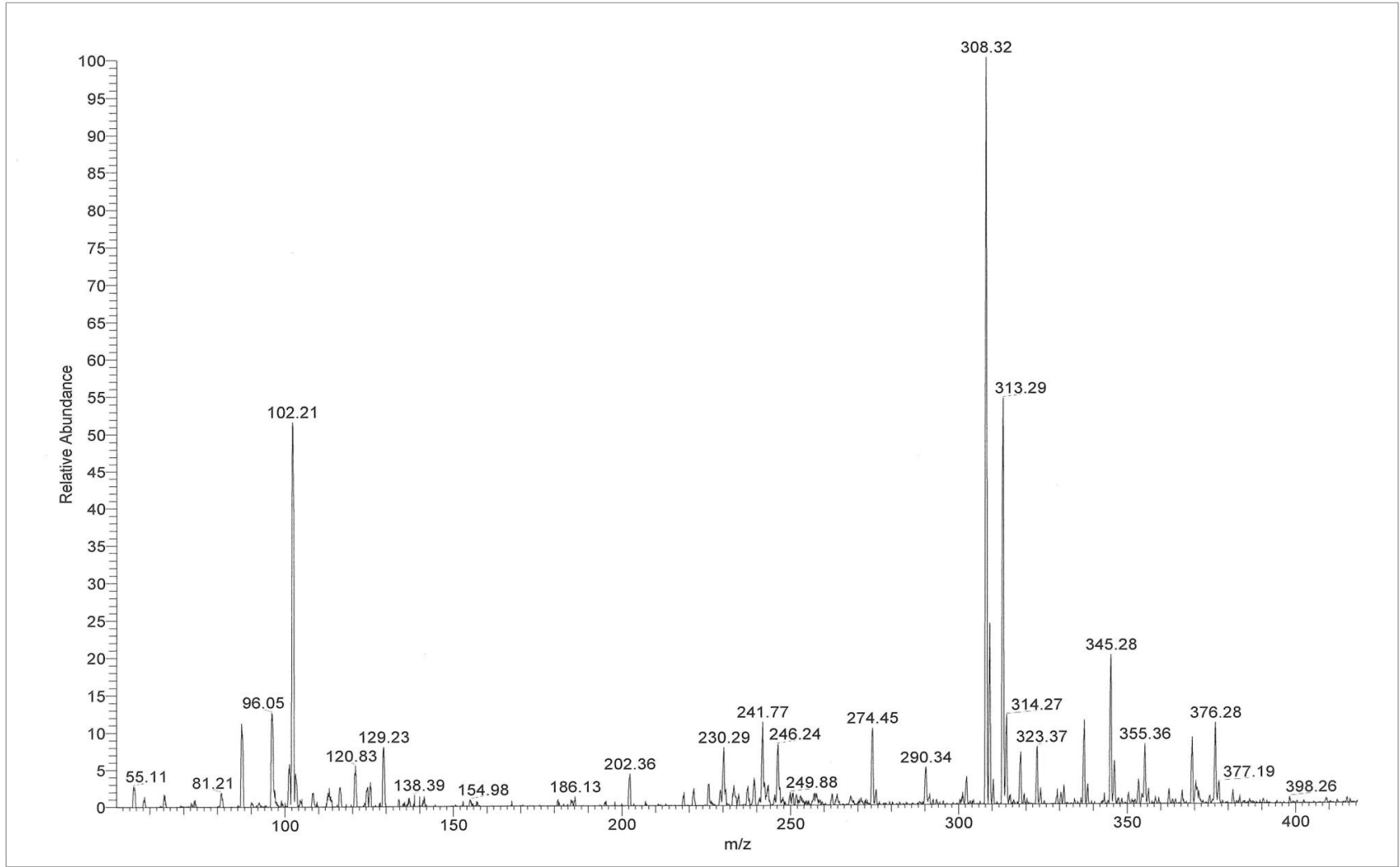
Ek Şekil 1. (3) Bileğışinin IR Spektrumu



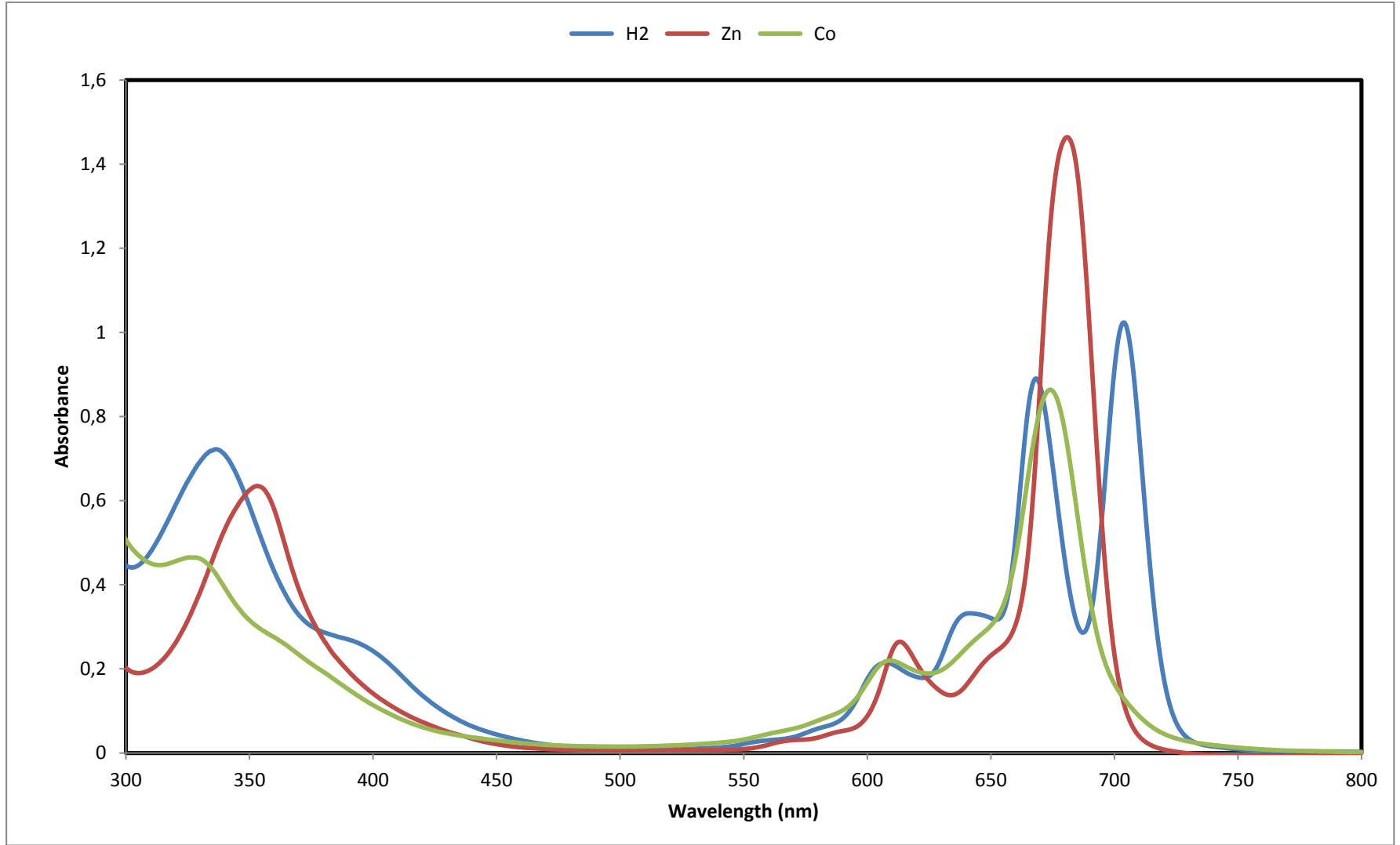
Ek Şekil 2. (3) Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



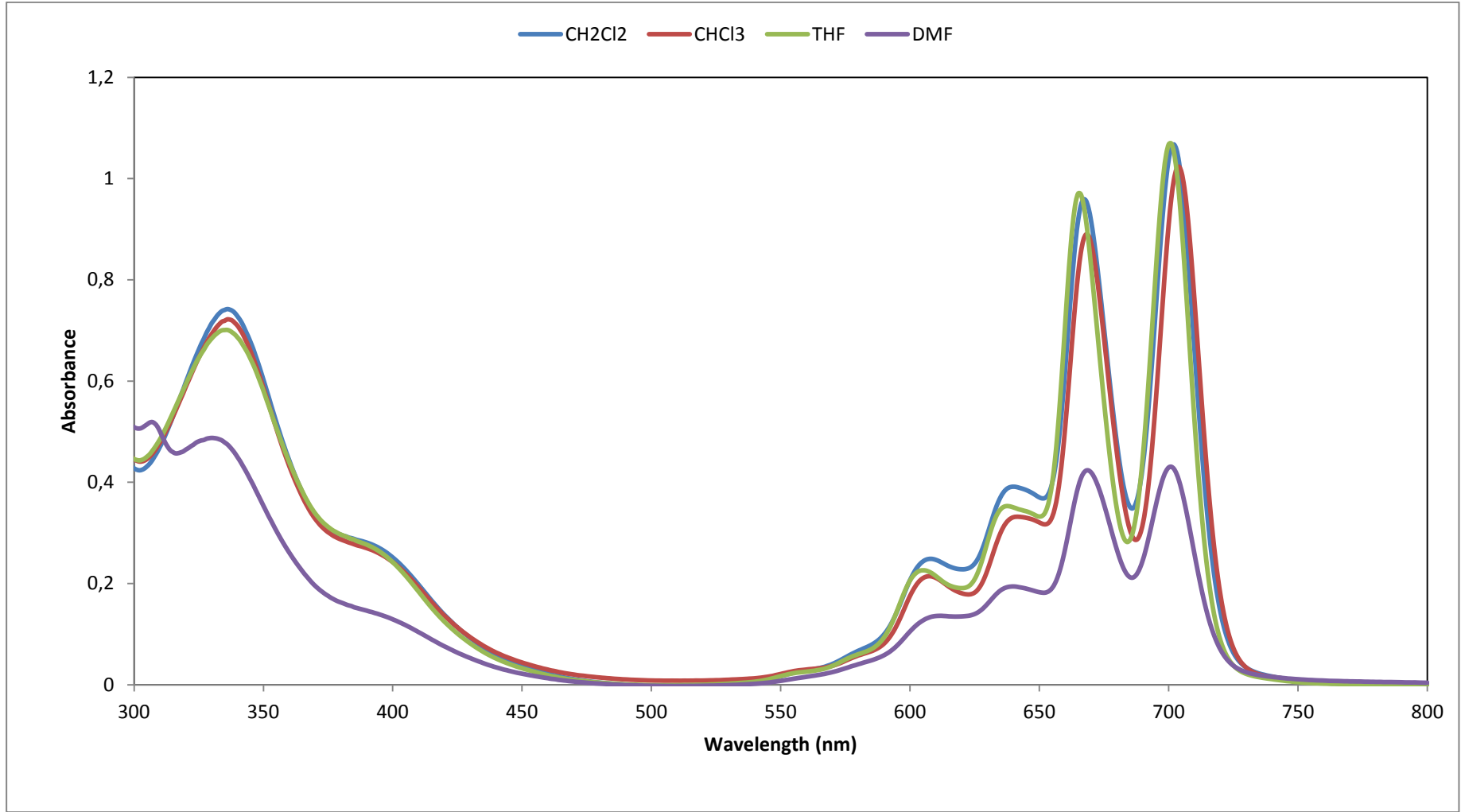
Ek Şekil 3. (3) Bileğinin ^{13}C -NMR Spektrumu



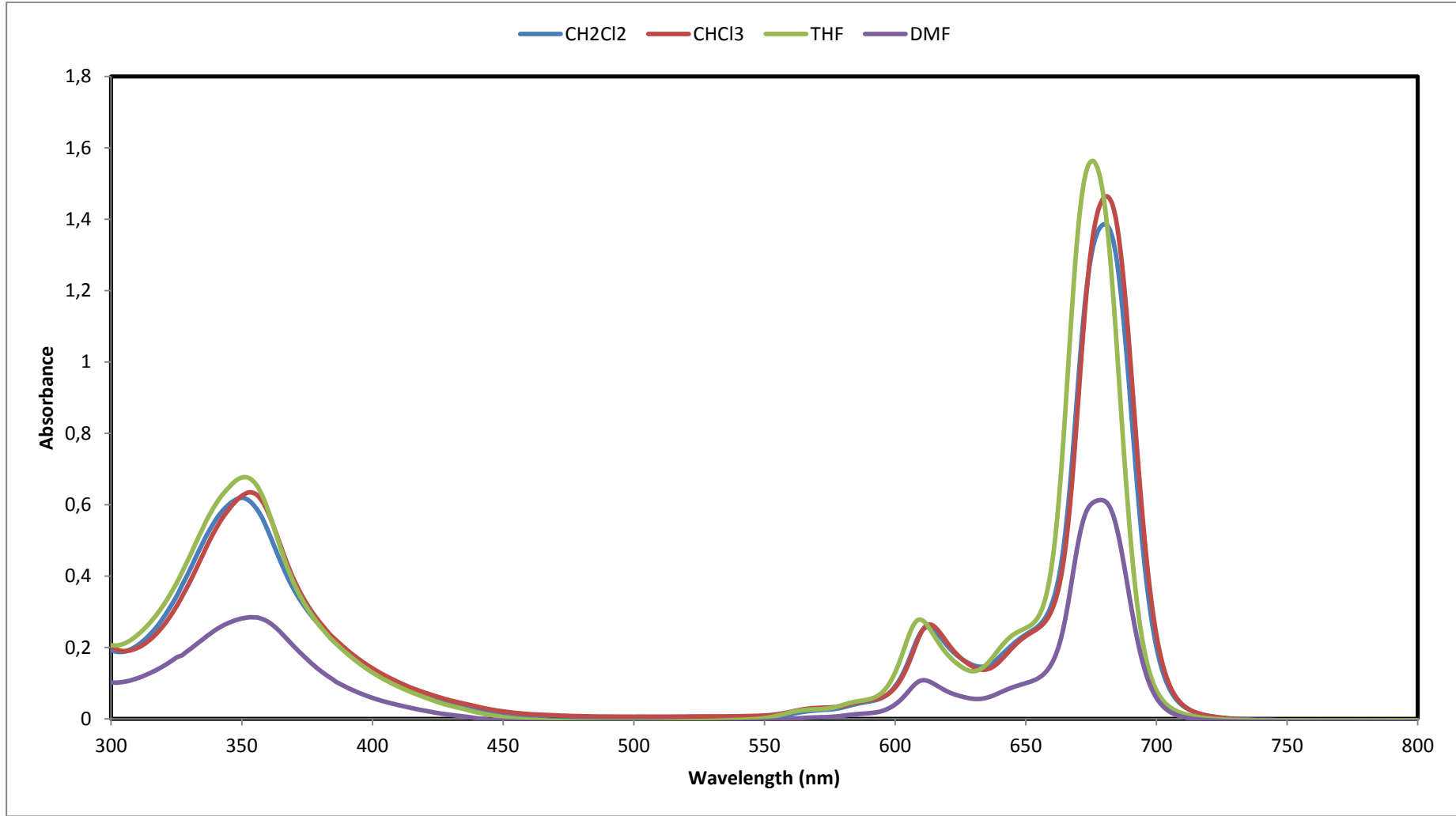
Ek Şekil 4. (3) Bileşğinin KütLe Spektrum



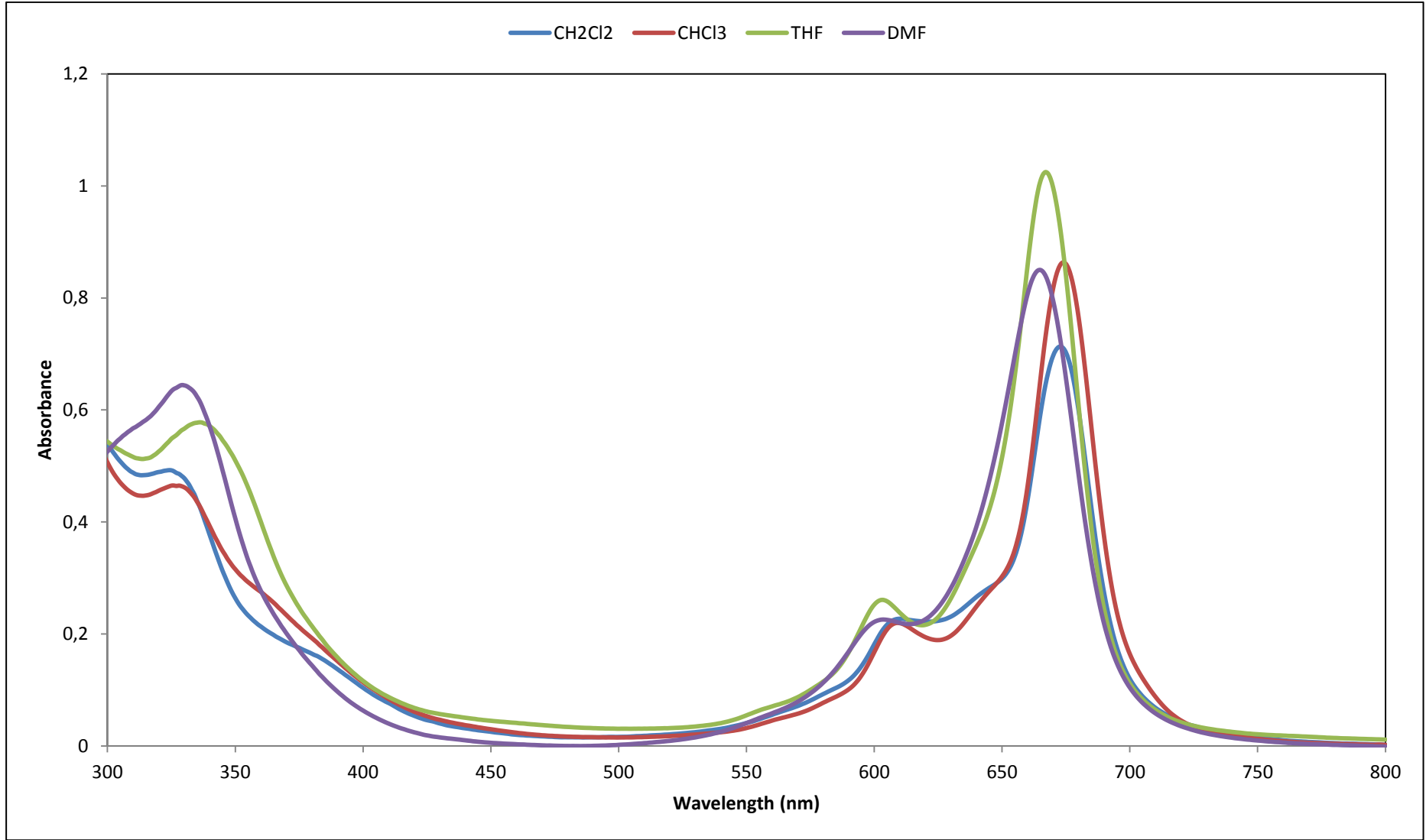
Ek Şekil 5. (4), (5), (6) Bileşiklerinin UV-vis. Spektrumu



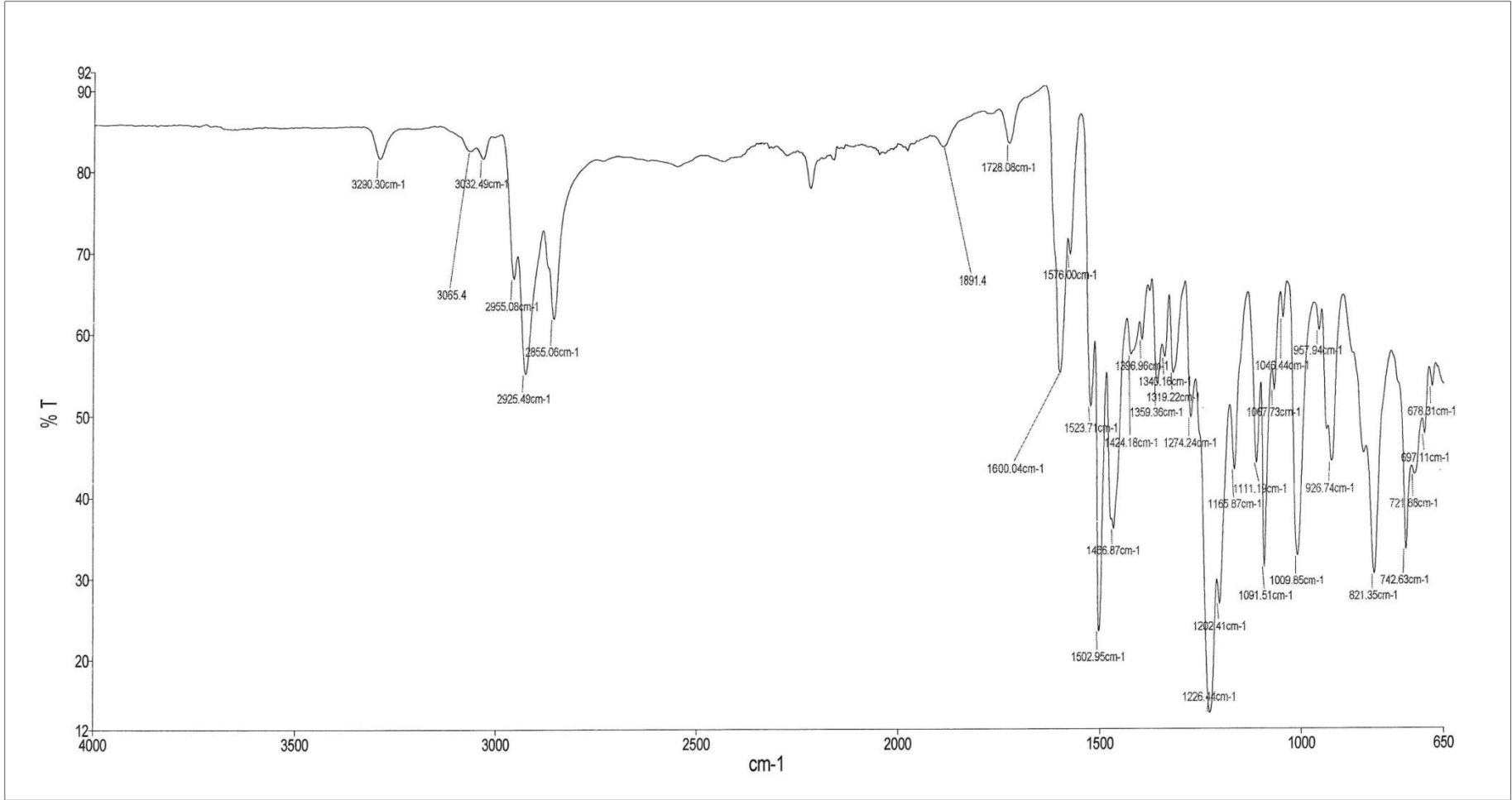
Ek Şekil 6. (4) Bileşiğinin Farklı Çözücülerde UV-vis Spektrumu



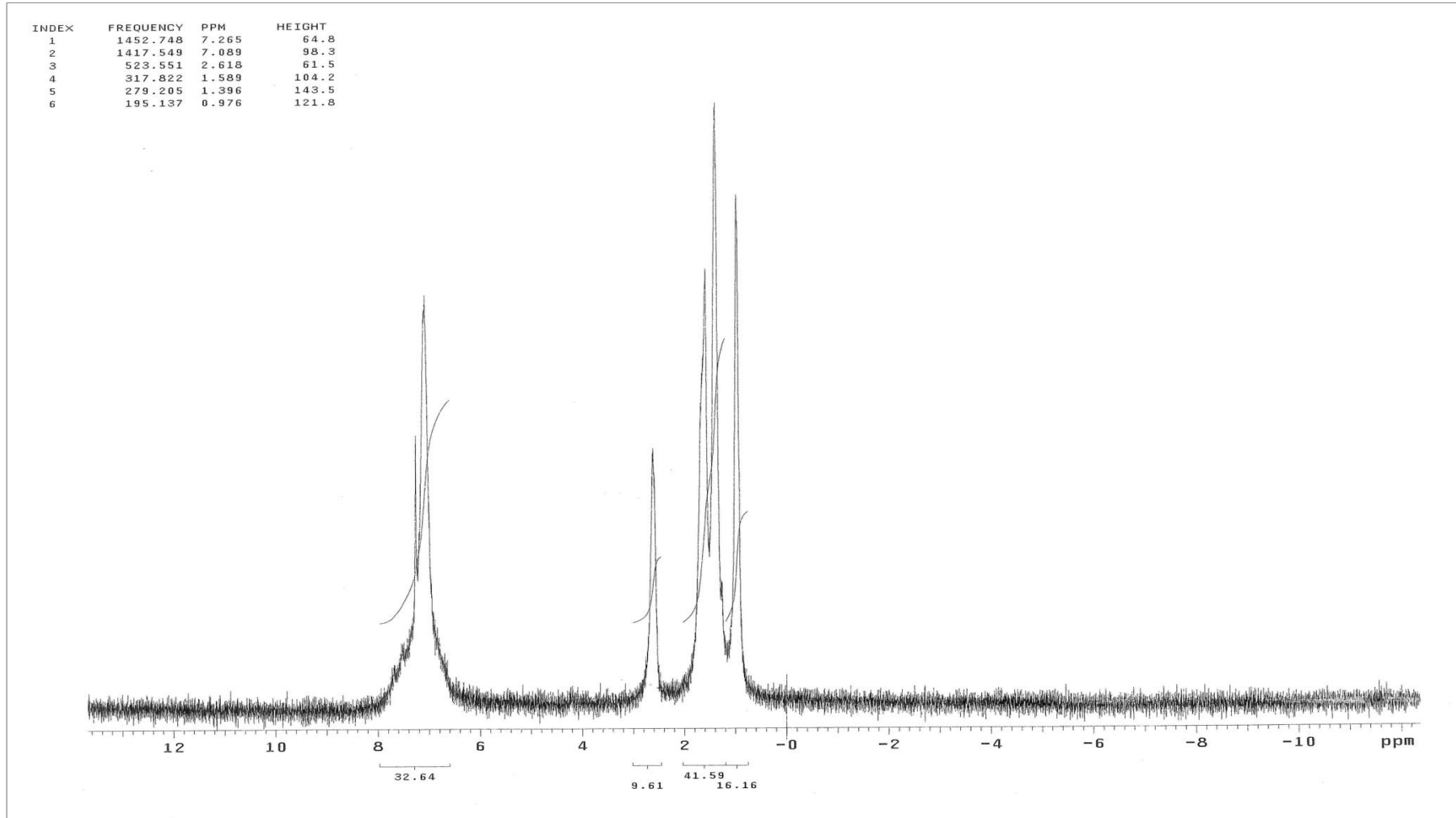
Ek Şekil 7. (5) Bileşiğinin Farklı çözücülerde UV-vis Spektrumu



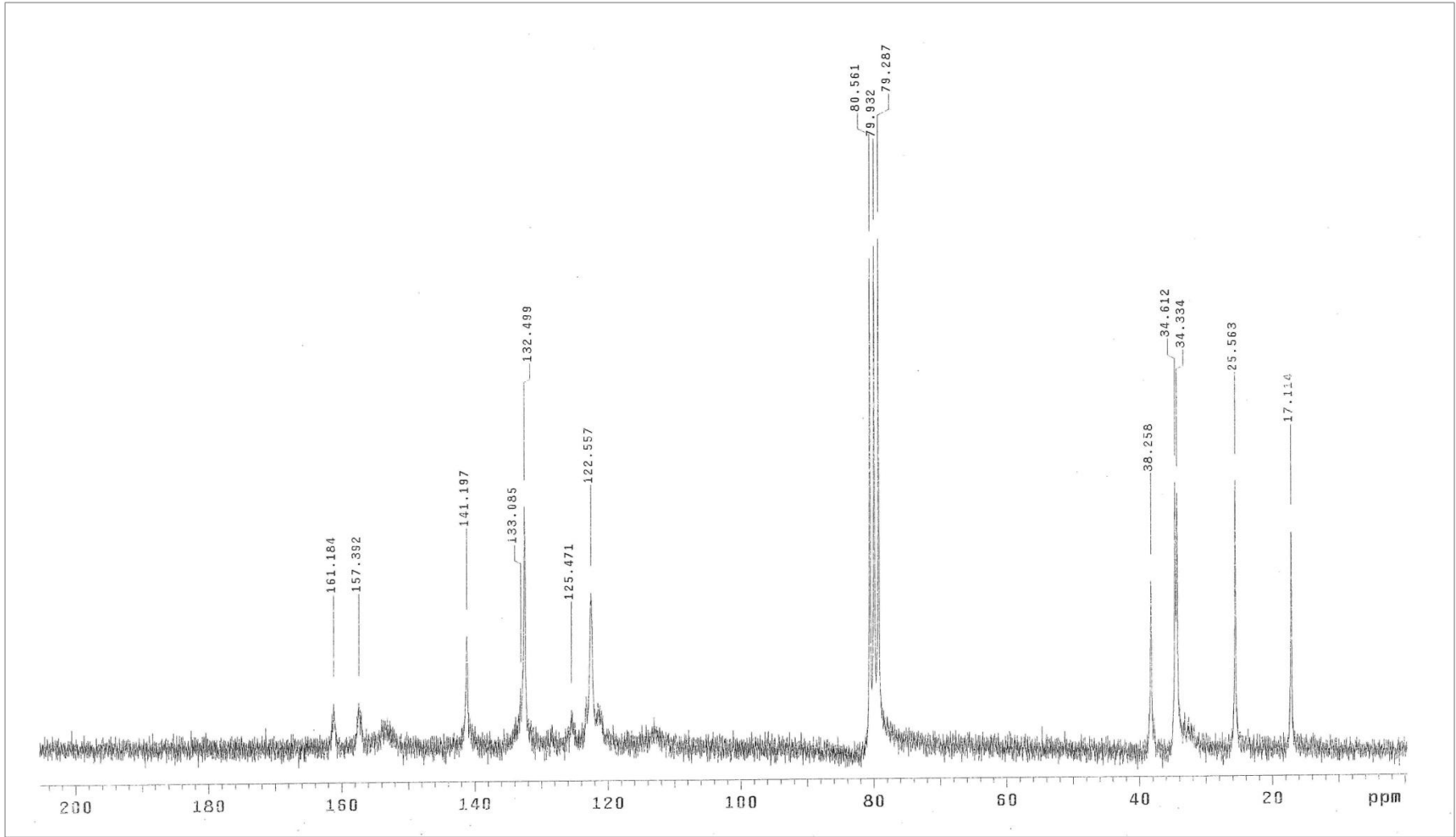
Ek Şekil 8. (6) Bileşiğinin Farklı çözücülerde UV-vis Spektrumu



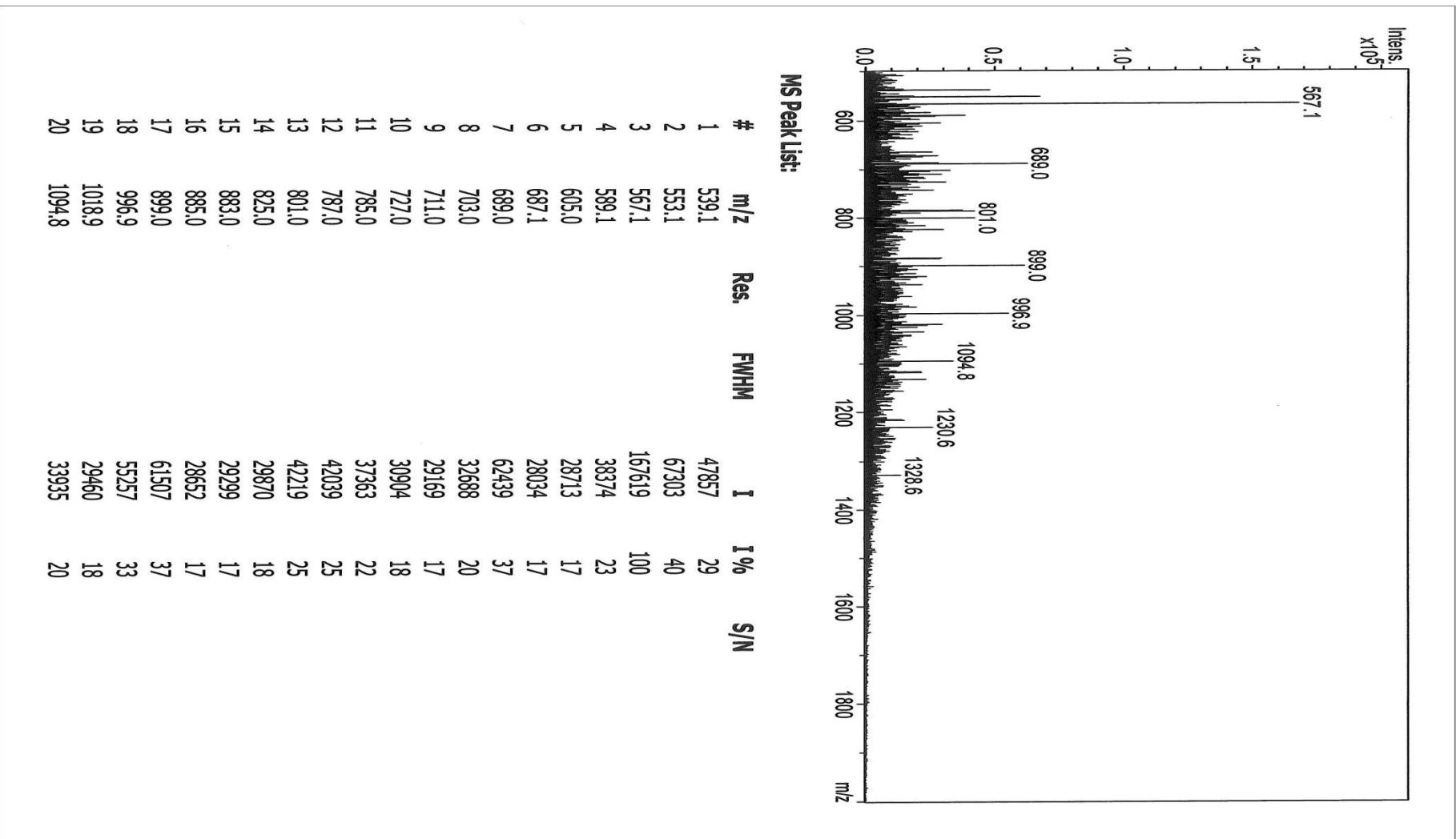
Ek Şekil 9. (4) Bileşiğinin IR Spektrumu



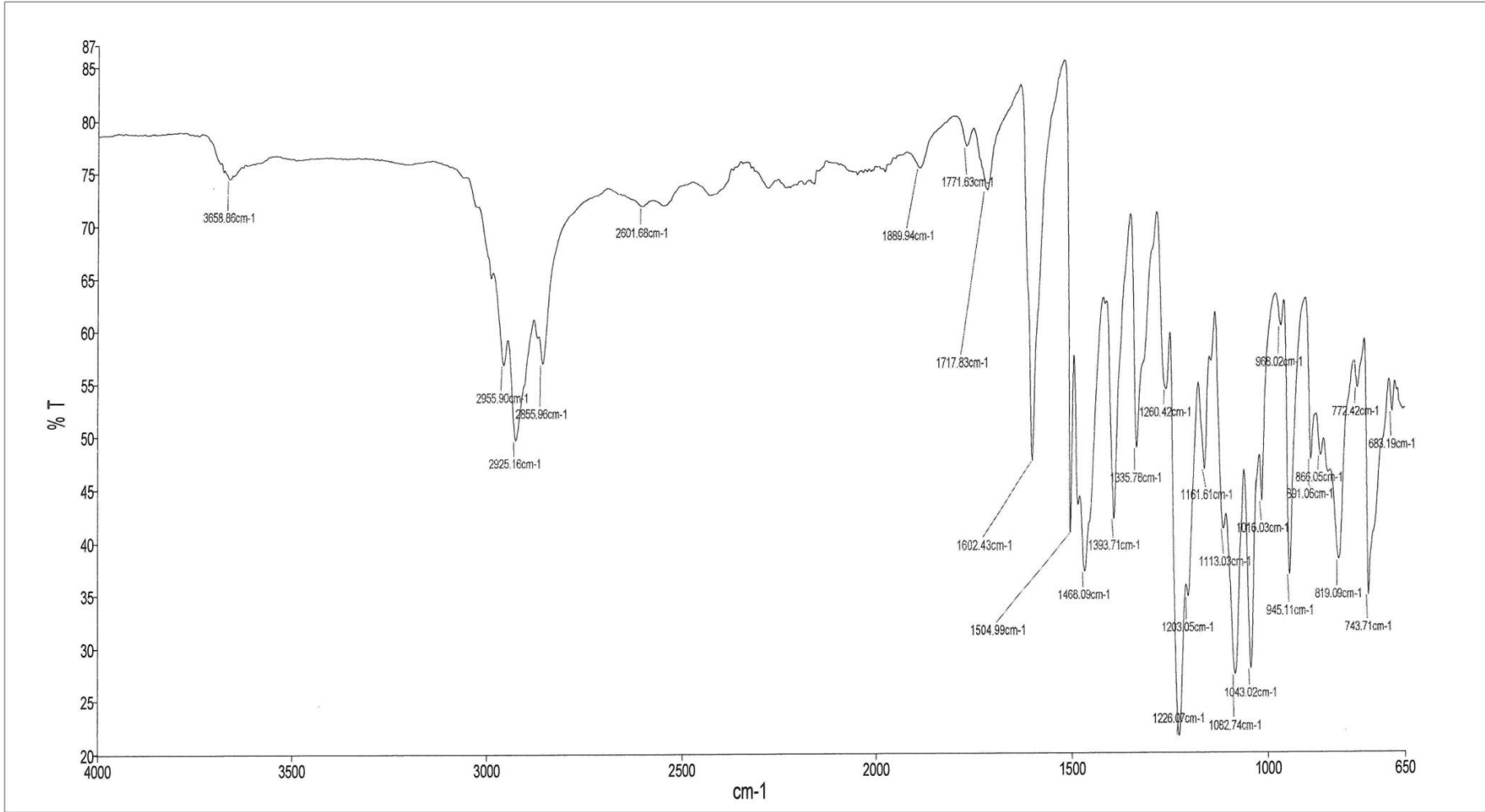
Ek Şekil 10. (4) Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



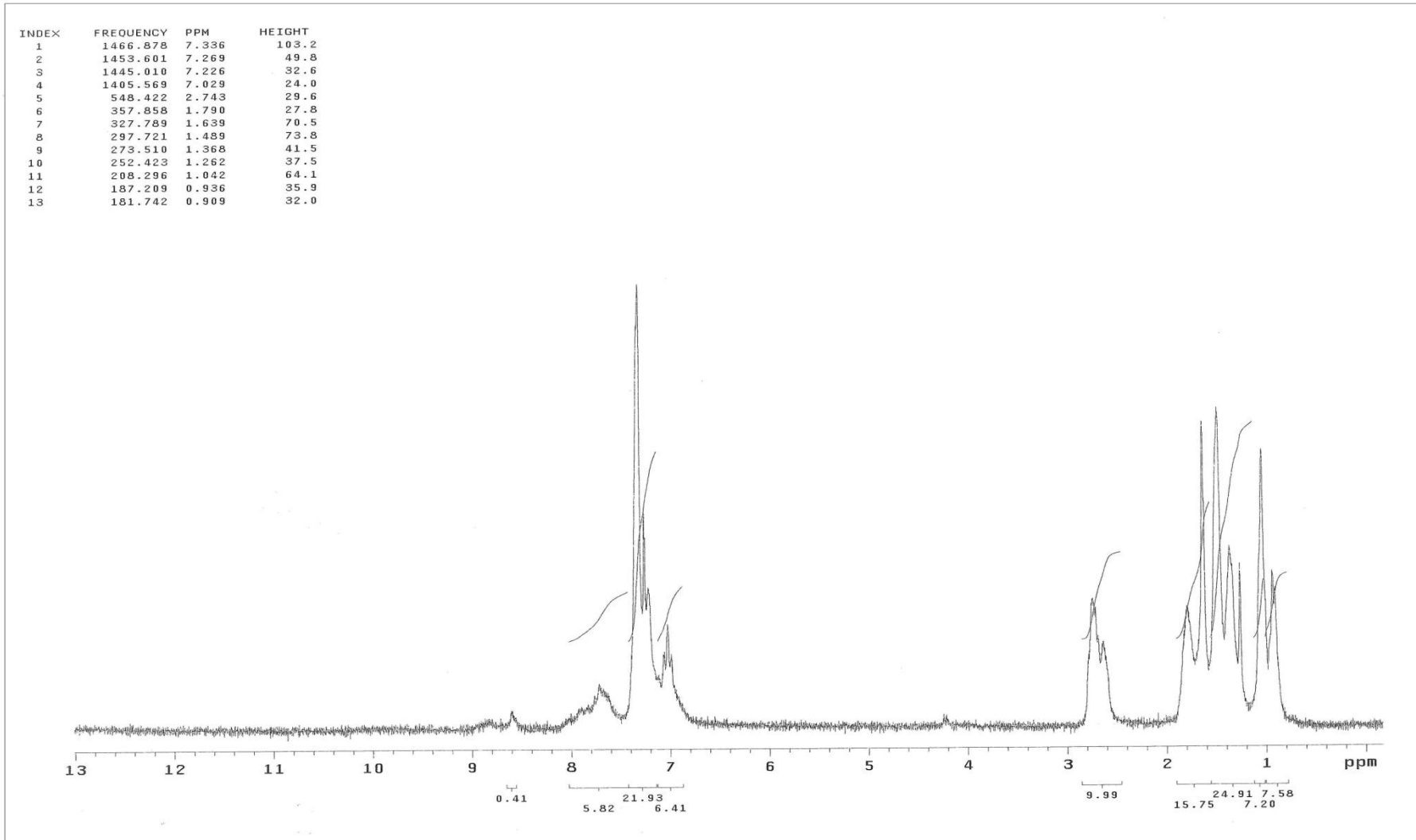
Ek Şekil 11. (4) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu



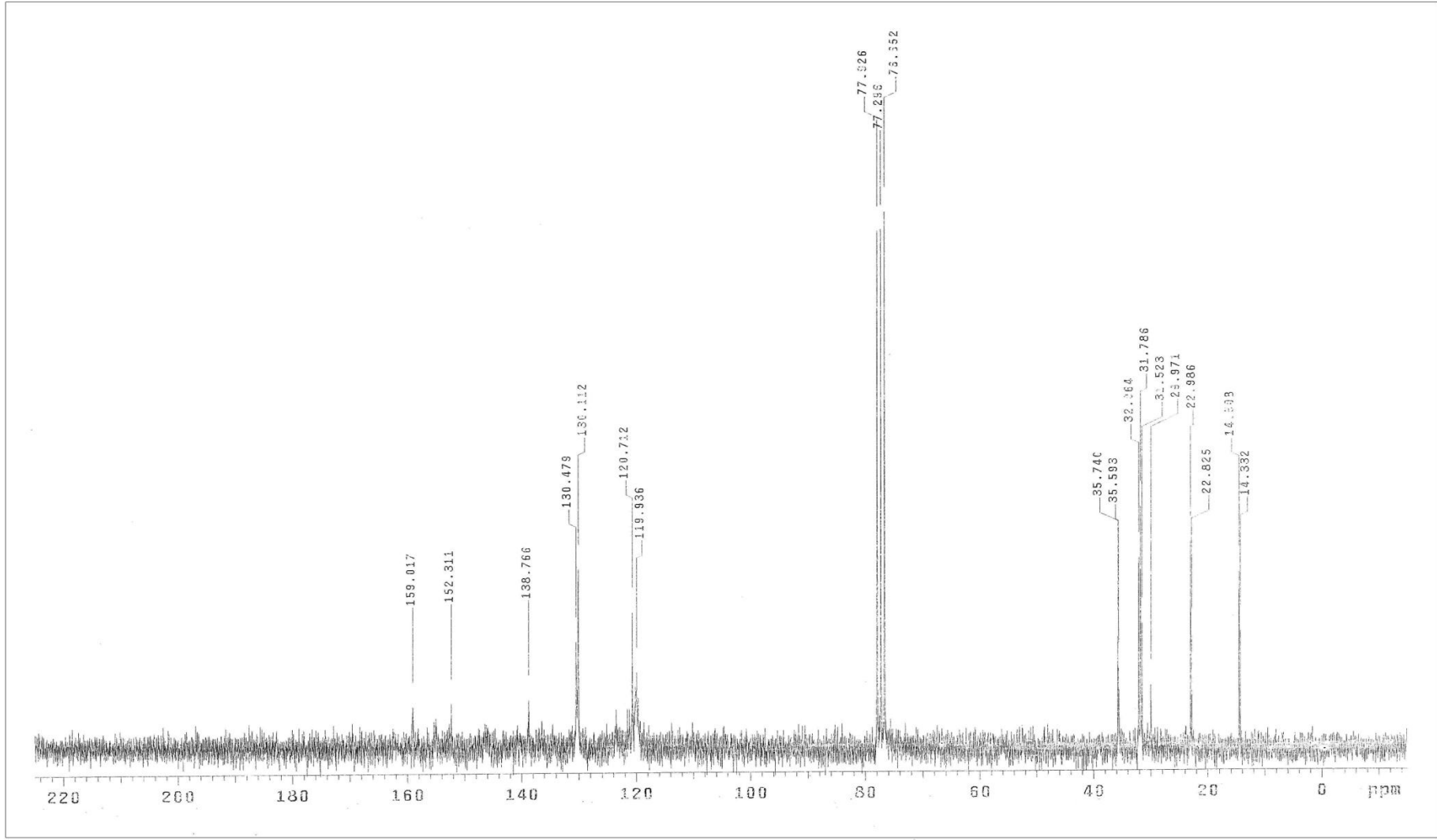
Ek Şekil 12. (4) Bileşiğinin Kütle Spekturumu



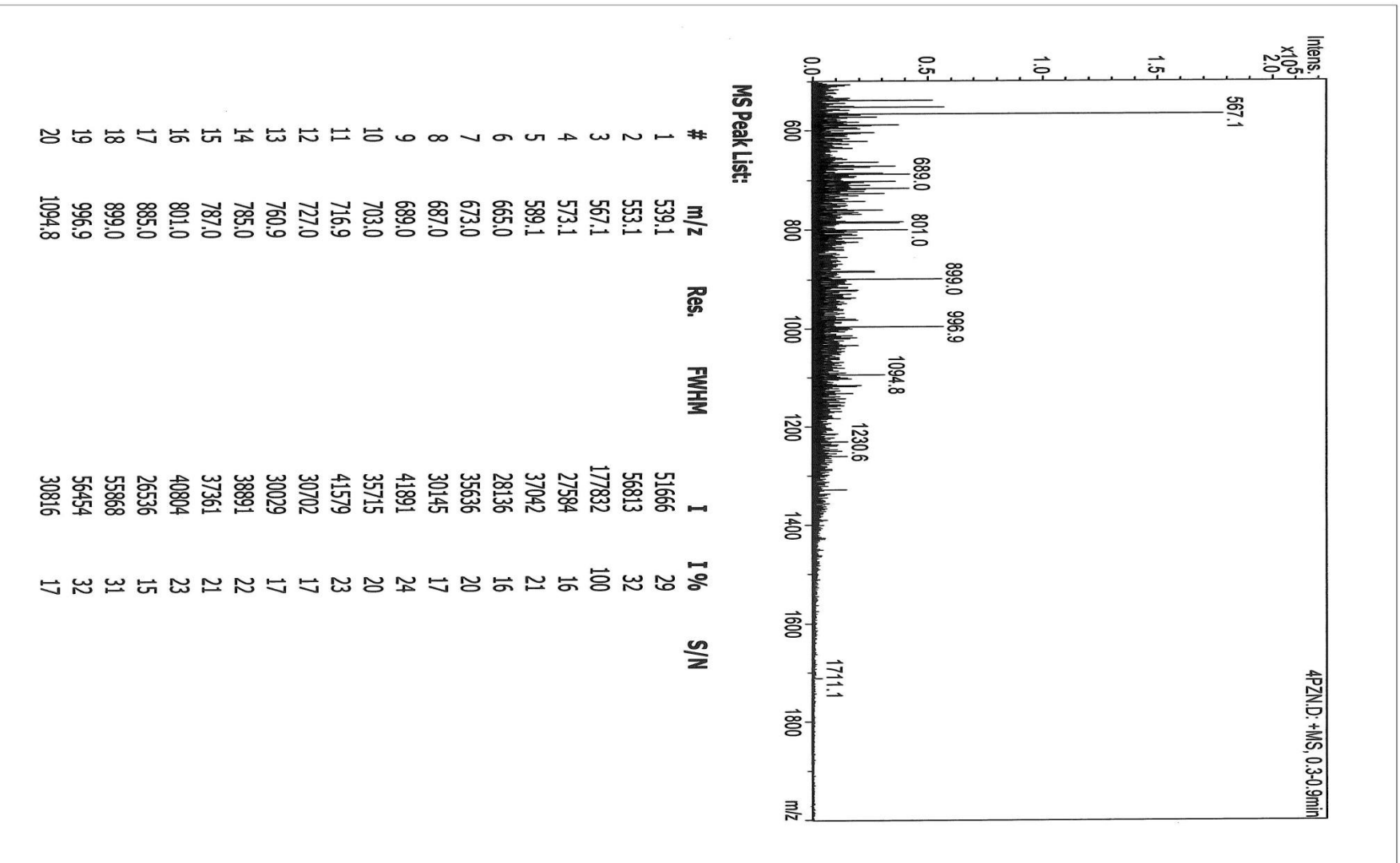
Ek Şekil 13. (5) Bileşinin IR Spekturumu



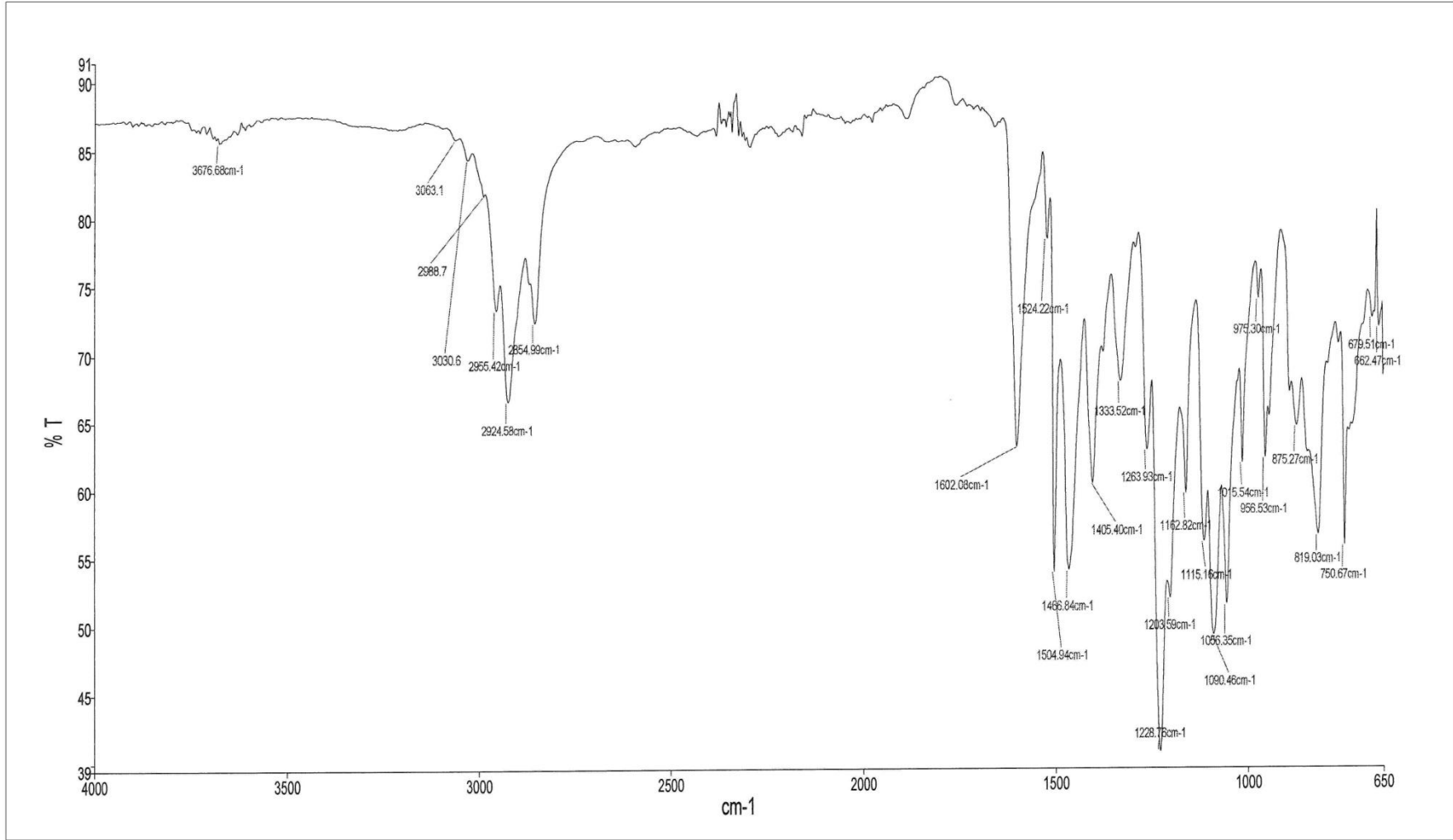
Ek Şekil 14. (5) Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



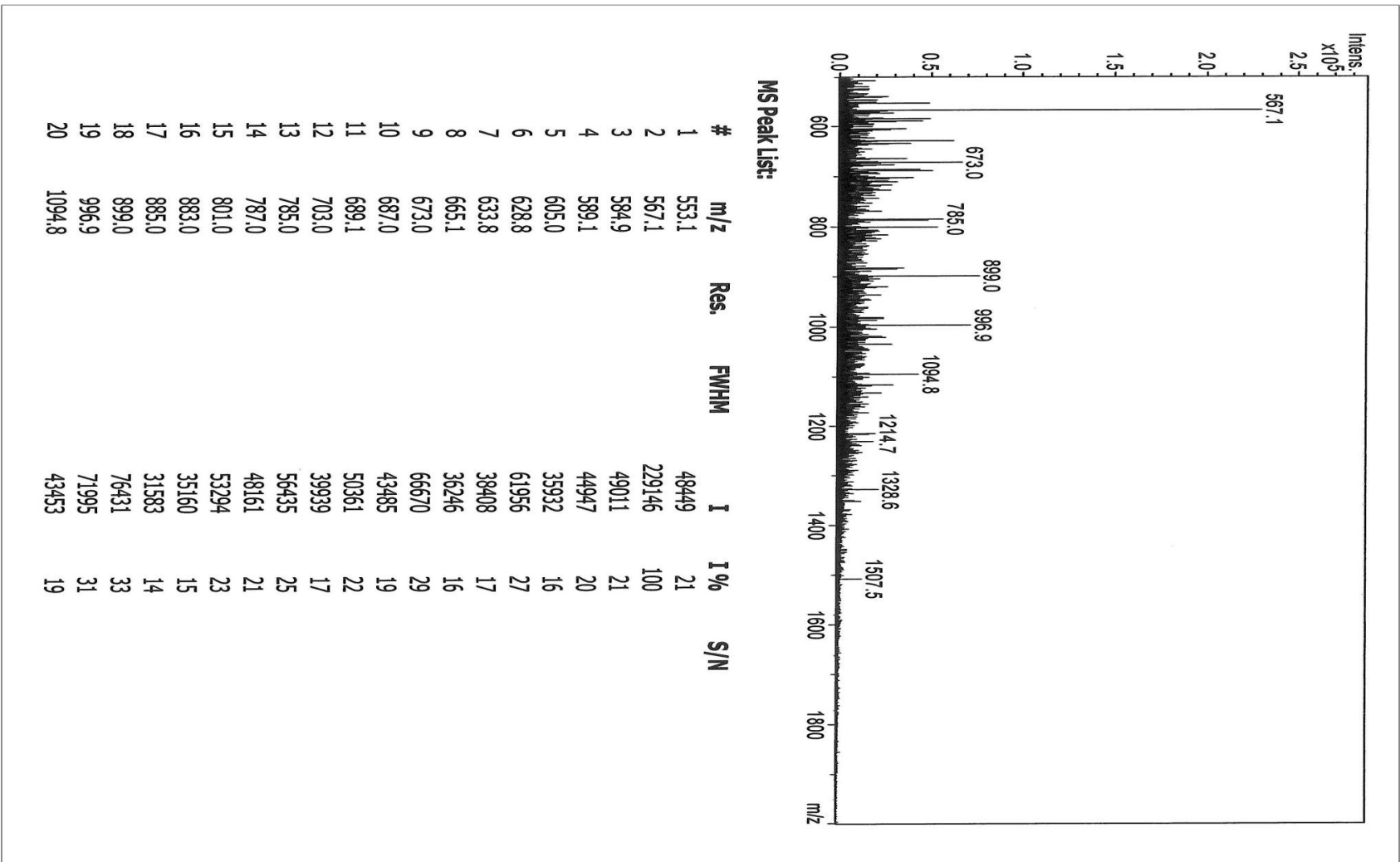
Ek Şekil 15. (5) Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu



Ek Şekil 16. (5) Bileşiğinin Kütle Spekturumu



Ek Şekil 17. (6) Bileşiğinin IR Spekturumu



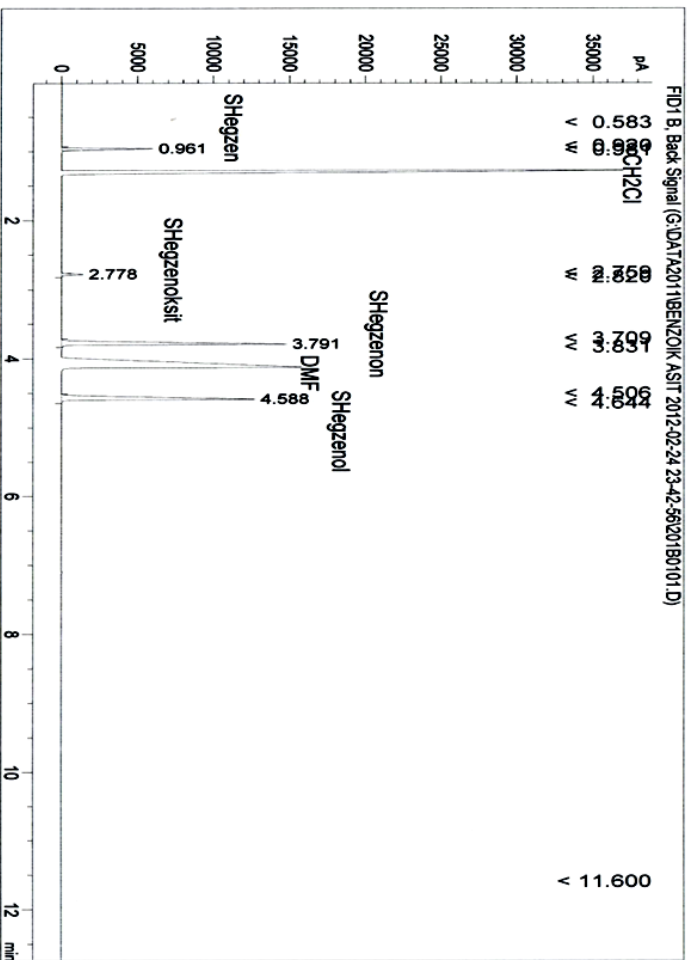
Ek Şekil 18. (6) Bileşiminin Kütle Spekturumu

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

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

Column(s)

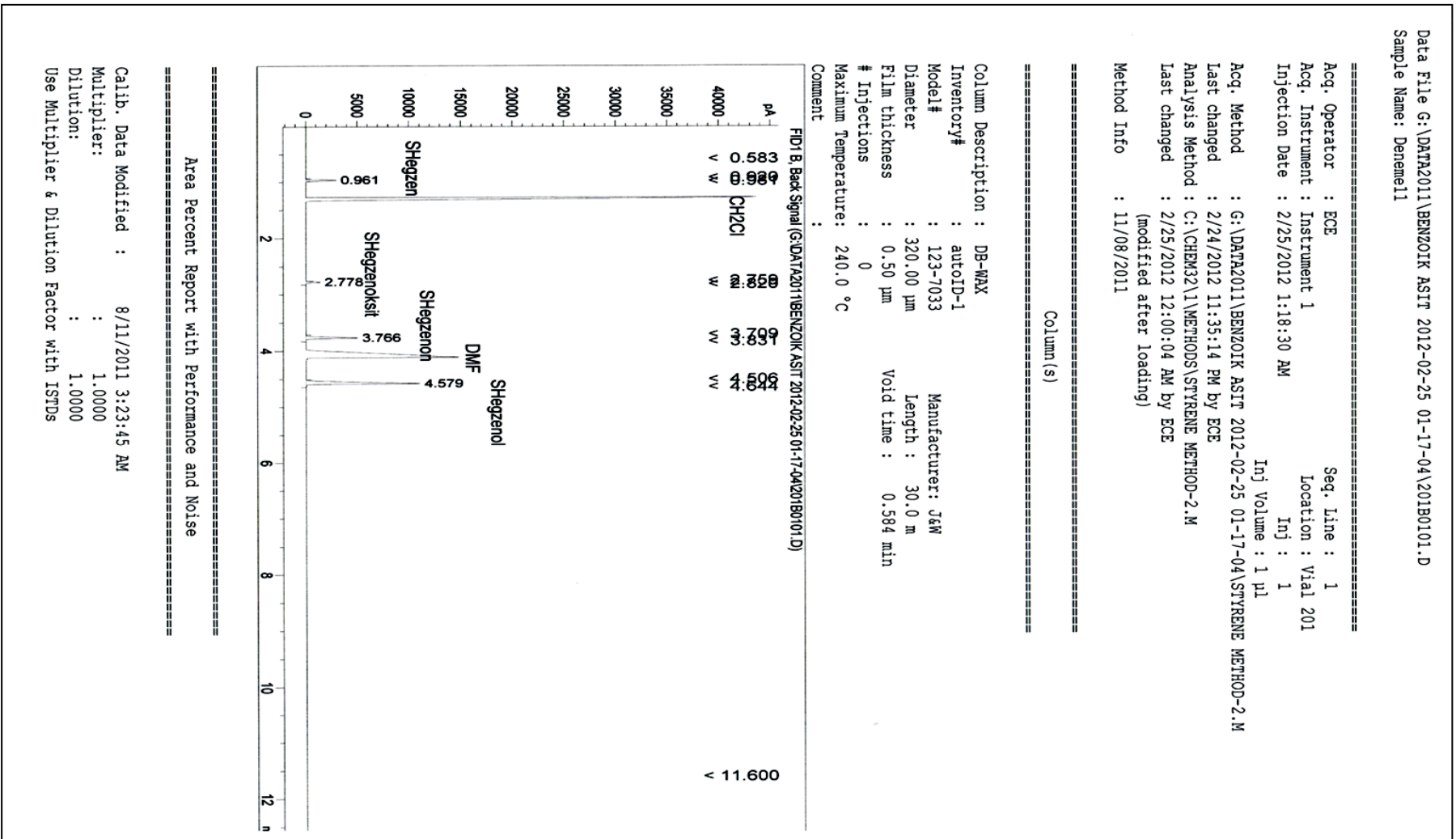
```
=====
Column Description : DB-WAX
Inventory#         : autoID-1
Model#            : 123-7033              Manufacturer: J&W
Diameter          : 320.00 µm            Length      : 30.0 m
Film thickness    : 0.50 µm              Void time   : 0.584 min
# Injections      : 0
Maximum Temperature: 240.0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



Area Percent Report with Performance and Noise

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

Ek Şekil 19. Siklohegzenin kobalt(II) ftalosiyenin (6) katalizörü ve m-CPBA oksidantı varlığındaki oksidasyonuna ait GC kromatogramı



Ek Şekil 20. Siklohegzenin kobalt (II) ftalosiyenin (6) katalizörü ve TBHP oksidantı varlığındaki oksidasyonuna ait GC kromatogramı

ÖZGEÇMİŞ

15.09.1987 tarihinde Giresun' da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul' da tamamladı. 2007 yılında Isparta, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. Haziran 2011 de mezun oldu. 2011-2012 Eğitim-Öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans'a başladı, orta derecede İngilizce bilmektedir.