

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FONKSİYONEL GRUP İÇEREN Mü- NİTRİDO PORFİRİNLER

OLCAY EREN
DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2023

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FONKSİYONEL GRUP İÇEREN
Mü- NİTRİDO PORFİRİNLER

OLCAY EREN
DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. ÜMİT İŞÇİ

GEBZE
2023

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**Mu-NITRIDO PORPHYRINES WITH
FUNCTIONAL GROUPEs**

OLCAY EREN
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. ÜMİT İŞÇİ

GEBZE
2023



DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 14/02/2023 tarih ve E /94567 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 20/02/2023 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Olcay EREN'in tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Ümit İŞÇİ

ÜYE

: Prof. Dr. Murat ÖZDEMİR

ÜYE

: Doç. Dr. Derya Topkaya TAŞKIRAN

ÜYE

: Doç. Dr. Merve Dağdan DOĞANCI

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi İkrime Orkan UÇAR

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

μ -Nitrido ftalosiyanin ve porfirin yapıları doğada bulunan ve güçlü C-H bağımlı oldukça kolay şekilde oksitleyebilen Sitokrom P 450 ve Metan monooksijenaz (MMO) enzimlerinin yapılarına benzerliği sebebi ile oksidasyon reaksiyonlarında araştırmacılar tarafından kullanılmaktadır. Yapıların oksidasyon özelliklerinin geliştirilmesi amacı ile ligandlar farklı fonksiyonel gruplar ile fonksiyonlandırılıp, bu substitüe grupların etkisi araştırılmaktadır. Ayrıca farklı geçiş metalleri ile de yapılan çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalar doğrultusunda μ -Nitrido yapıların oksidasyon çalışmalarında, özellikle demir geçiş metali içeren örneklerinde demir atomları arasındaki güçlü delokalizasyondan ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{-N-Fe}^{\text{IV}}$), doğada bulunan enzimlerden bile daha iyi sonuç verdiği görülmektedir.

Bu tez çalışması iki kısımdan oluşmaktadır. İlk kısımda fonksiyonel grup içeren μ -Nitrido porfirinlerin sentezi açıklanmış ve yapılar analizler ile detaylı bir şekilde aydınlatılmıştır. Literatürde yer almayan proparjil grup içeren μ -Nitrido porfirin yapısı ilk defa sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.

İkinci kısımda ise μ -Nitrido ftalosiyanin sentezi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Elektron verici ve çekici gruplara sahip μ -Nitrido ftalosiyaninler sentezlenerek alkol oksidasyonundaki etkileri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: μ -Nitrido, Ftalosiyanin, Porphirin, Elektron Çekici, Elektron Verici, Oksidasyon.

SUMMARY

μ -Nitride phthalocyanine and porphyrin structures are used by researchers in oxidation reactions due to their similarity to the structures of Cytochrome P 450 and Methane Monooxygenase enzymes found in nature and can oxidize the strong C-H bond quite easily.

To improve the oxidation properties of the structures, ligands are functionalized with different functional groups and the effects of these substituents are investigated. There are also studies conducted with different transition metals. In line with these studies, it is seen that μ -Nitride structures give better results in oxidation studies, especially in samples containing iron transition metal. Strong delocalization between iron atoms ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{-N-Fe}^{\text{IV}}$) gives better oxidation results even than enzymes found in nature.

This thesis work consists of two parts. In the first part, the synthesis of μ -Nitride porphyrins containing functional groups is explained and the structures are elucidated in detail with analyses. The structure of μ -Nitride porphyrin containing propargyl group, which is not included in the literature, was synthesized, and characterized for the first time.

In the second part, studies were carried out on the synthesis of μ -Nitride phthalocyanine. μ -Nitride phthalocyanines with electron donating and withdrawing groups were synthesized and their effects on alcohol oxidation were investigated.

Key Words: μ -Nitrido, Phthalocyanine, Porphyrin, Electron Donating, Electron Withdrawing, Oxidation.

TEŞEKKÜR

Doktora tezim boyunca bana sonsuz bir sabırla destek olan, bilgi ve tecrübesinden yararlandığım değerli tez danışmanım Doç. Dr. Ümit İŞÇİ'ye sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmalarım boyunca akademik ve bilimsel alanlar ile ilgili bilgi ve deneyimlerini paylaşan, her zaman bana destek olan değerli hocam Doç. Dr. Fabienne DUMOULIN'e çok teşekkür ederim.

Tez jürimde yer alan hocalarıma katılımları ve desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim.

GTÜ Kimya Mühendisliği ve Kimya Bölümü öğretim üyelerine ve uzmanlarına ve analizler konusunda destekleri için Arş.Gör. Mehmet Emre Aköz'e teşekkür ederim

Çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyen laboratuvar arkadaşlarım Zeynel ŞAHİN, Çiğdem YÜCEEL, Kübra KAVUT, Sercan TEKE, Derya AYDIN, Tuğba KÜÇÜK, Aymen YASEEN, Haifa BEN AZİZA ve Kevser HARMANDAR'a çok teşekkür ederim. Ayrıca bu süreçte bana destek olan tüm dostlarıma teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışmalarım boyunca beni destekleyen müdürüm Handan Aydın KESKİNEL'e ve tüm DYO ve Organik Kimya Arge ekibine teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim ve öğretim hayatım boyunca bana hep destek olan ve emek veren aileme; canım babam Duran EREN, annem Nuran EREN ve kardeşim Selçuk EREN'e, hayatım boyunca kendime örnek aldığım ve bana her konuda destek olan teyzem

Tülay Aydın ÜNVER'e ve yardımları için Metin ÜNVER'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Porfirinler	3
2.2. Ftalosiyaninler	6
3. KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR	10
3.1. μ -Nitrido Porfirinler	10
3.2. μ -Nitrido Ftalosiyaninler	13
3.3. Oksidasyon Katalizörü Olarak μ -Nitrido Porfirinoidler	19
4. TASARIM	27
5. BULGULAR ve TARTIŞMA	29
5.1. Sentez	29
5.1.1. Okta-fonksiyonel μ -Nitrido Porfirin Moleküllerinin Sentezi	29
5.1.2. Di-fonksiyonel μ -Nitrido Porfirin Moleküllerinin Sentezi	36
5.1.3. μ -Nitrido Ftalosiyanin Moleküllerinin Sentezi	39
5.2. Oksidasyon Çalışmaları	43
6. TEZ ÇALIŞMASINDA KULLANILAN CİHAZ ve MADDELER	48
7. DENEYSEL KISIM ve SPEKTRUMLAR	50
7.1. Porfirin Moleküllerine Ait Spektrumlar	50
7.1.1. 5,10,15,20-tetrakis 4-Metoksifenil Bileşiği (1) Sentezi ve Spektrumları	51

7.1.2. Demir 5,10,15,20-tetrakis 4-Metoksifenil Bileşigi (2) Sentezi ve Spektrumları	54
7.1.3. Homoleptik-Homometalik μ -Nitrido Dimer (3) Sentezi ve Spektrumları	56
7.1.4. Homoleptik-Homometalik μ -Nitrido Dimer (4) Sentezi ve Spektrumları	59
7.1.5. Homoleptik-Homometalik μ -Nitrido Dimer (5) Sentezi ve Spektrumları	62
7.1.6. 4-(10,15,20-Trifenilporfirin)fenol (6) Sentezi ve Spektrumları	65
7.1.7. Demir 4-(10,15,20-Trifenilporfirin5-yl)fenol (7) Sentezi ve Spektrumları	67
7.1.8. Homoleptik-Homometalik μ -Nitrido Dimer (8) Sentezi ve Spektrumları	69
7.1.9. Homoleptik-Homometalik μ -Nitrido Dimer (9) Sentezi ve Spektrumları	72
7.2. Ftalosiyenin Moleküllerine Ait Spektrumlar	74
7.2.1. (2,9,16,23-Tetra tert-bütül Ftalosiyenin) Demir (II) (10) Sentezi ve Spektrumları	76
7.2.2. Homoleptik-Homometalik μ -Nitrido Dimer (11) Sentezi ve Spektrumları	78
7.2.3. 3-Hekziloksi Ftalonitril (12) Sentezi ve Spektrumları	80
7.2.4. TetraHekziloksi Demir Ftalosiyenin (13) Sentezi ve Spektrumları	81
7.2.5. Homoleptik-Homometalik Demir Ftalosiyenin (14) Sentezi ve Spektrumları	84
7.2.6. 3-Hekziltiyo Ftalonitril (15) Sentezi ve Spektrumları	86
7.2.7. 3-Hekzilsülfonil Ftalonitril (16) Sentezi ve Spektrumları	87
7.2.8. TetraHekzilSülfonil Demir Ftalosiyenin (17) Sentezi ve Spektrumları	88
7.2.9. Homoleptik-Homometalik Demir Ftalosiyenin Sentezi (18) ve Spektrumları	91
7.2.10. 4-Hekziltiyo Ftalonitril (19) Sentezi ve Spektrumları	93
7.2.11. 4-Hekzilsülfonil Ftalonitril (20) Sentezi ve Spektrumları	94

7.2.12. p-Tertahexilsülfonil Demir Ftalosiyenin Sentezi (21) ve Spektrumları	95
7.2.13. Homoleptik-Homometalik Demir Ftalosiyenin (22) Sentezi	96
8. SONUÇLAR	97
KAYNAKLAR	98
ÖZGEÇMİŞ	103
EKLER	104

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Acıklamalar</u>
CDCl ₃	: Dötero kloroform
CH ₂ Cl ₂	: Diklorometan
H ₂ O ₂	: Hidrojen Peroksit
K ₂ CO ₃	: Potasyum karbonat
m-CPBA	: m-kloroperoksibenzoik asit
NaBH ₄	: Sodyum Borhidrür
Pc	: Ftalosiyenin
PP	: Porfirin
TPP	: Tetrafenil Porfirin
DBU	: 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DFT	: Discrete Fourier Transform
DHB	: 2,5-Dihidroksibenzoik asit
DIT	: 1,8,9-Antrasenetriol
DMAE	: Dimetilaminoetanol
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
EPR	: Elektron Paramanyetik Rezonans
EtOH	: Etanol
EXAFS	: Extended X-ray Absorption Fine Structure
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GC	: Gaz kromatografisi
MALDI-MS	: Matriks destekli lazer desorpsiyon/ionizasyon-uçuş zamanı kütle spektrometresi
MMO	: Metan Monooksijenaz
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
OPTAP	: Oktafenil tetraaza porfino
TBHP	: Tert-bütil hidroperoksit
THF	: Tetrahidrofuran

UV-Vis : Ultraviyole-görünür bölge
XANES : X-ray absorption near edge structure

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Porfirin molekülü ve rezonans yapısı.	3
2.2: Hemoglobin, Sitokrom P 450 ve Klorofil yapısı.	4
2.3: Porfirin molekülü fonksiyon türleri.	4
2.4: Porfirin sentez yöntemleri a) Fishler yöntemi, b) Rothmund yöntemi, c) Adler yöntemi, d) Lindsey yöntemi.	6
2.5: Ftalosiyanın sentez yöntemleri.	7
2.6: Metalsiz (a) ve metalli (b) ftalosiyoninlerin yapısı.	8
2.7: Metalli ve metalsiz ftalosiyoninlerin UV-Vis Spektrumları.	9
3.1: μ -Nitrido dimer yapı sentez mekanizması şeması.	10
3.2: Literatürde bulunan μ -nitrido porfirin yapıları a) (FeTPP) ₂ N, b) (OEPFe) ₂ N c) [(OEP)Re-N-Cr(OEP)], d) [(OPTAP)Mn-N-Fe(OPTAP)].	11
3.3: Literatürde bulunan homoleptik μ -nitrido ftalosiyanın yapıları a) (PcFe) ₂ N, b) (PcRu) ₂ N, c) (FePc ^t Bu ₄) ₂ N, d) (FePc ^t Bu ₄)N(MnPc ^t Bu ₄), e) (FePcSO ₂ R) ₂ N, f) (FePcSO ₃ H) ₂ N.	14
3.4: Literatürde bulunan heteroleptik μ -nitrido dimer yapıları a) (TPP)Fe-N-Fe(Pc), b) (TPP)Fe-N-Ru(Pc), c) (TPP)Mn-N-Fe(Pc).	29
3.5: Dimerik makrosiklik kompleksler.	20
3.6: H ₂ O ₂ oksidantı kullanılarak oluşan metan oksidasyonu.	21
3.7: (FePc ^t Bu ₄) ₂ N-H ₂ O ₂ sisteminde önerilen yüksek değerlikli dimerik okso yapının oluşum mekanizması.	21
3.8: Metan oksidasyonu üzerine yapılan öneri reaksiyon mekanizması.	22
3.9: Toluen oksidasyonu.	23
3.10: p-ksilen oksidasyonu.	24
3.11: Fenol oksidasyonu ve kinon oluşumu.	25
3.12: Siklohekzan ve Siklohekzen oksidasyonu.	25
4.1: Okta-fonksiyonlanmış ve di-fonksiyonlanmış dimer porfirin yapıları.	27
4.2: Farklı süstitüe gruplara sahip dimer ftalosiyanın yapıları.	28

5.1:	1 ve 6 no'lu başlangıç porfirin molekülleri.	29
5.2:	Okta-fonksiyonel μ -nitrido demir porfirin kompleksleri sentez basamakları.	30
5.3:	FePor(OMe) ₄ (2), [FePor(OMe) ₄] ₂ N (3), [FePor(OH) ₄] ₂ N (4) ve [FePor(OPrg) ₄] ₂ N (5) porfirin moleküllerine ait FT-IR spektrumları.	31
5.4:	FePor(OMe) ₄ (2) ve [FePor(OMe) ₄] ₂ N(3) porfirin moleküllerinin UV spektrumları (çözücü CH ₂ Cl ₂).	33
5.5:	[FePor(OH) ₄] ₂ N (4) molekülünün DMF çözücüsü içinde çekilmiş UV spektrumu.	33
5.6:	[FePor(OPrg) ₄] ₂ N (5) molekülünün CH ₂ Cl ₂ çözücüsü içinde çekilmiş UV spektrumu.	34
5.7:	μ -nitrido komplekslerin EPR spektrumları [FePor(OMe) ₄] ₂ N (3), [FePor(OH) ₄] ₂ N (4), [FePor(OPrg) ₄] ₂ N (5).	35
5.8:	Di-fonksiyonel μ -nitrido demir porfirin kompleksleri sentez basamakları.	36
5.9:	Di-fonksiyonel monomer ve dimer yapıların FT-IR spektrumları [FePorOH] (7), [FePorOH] ₂ N (8) ve [FePorOPrg] ₂ N (9).	37
5.10:	[FePorOH] (7) ve [FePorOH] ₂ N (8) moleküllerine ait UV spektrumu (solvent diklorometan).	38
5.11:	Di-fonksiyonel μ -nitrido komplekslerin EPR spektrumları [FePorOH] ₂ N (8) ve [FePorOPrg] ₂ N (9).	38
5.12:	[FePc(tert-bütıl) ₄] ₂ N sentezi.	39
5.13:	[FePc(OHekzil) ₄] ₂ N sentezi.	40
5.14:	14 nolu [FePc(OHekzil) ₄] ₂ N bileşiğinin FT-IR spektrumu.	41
5.15:	13 ve 14 nolu ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumu.	41
5.16:	[FePc(SO ₂ Hekzil) ₄] ₂ N sentezi.	42
5.17:	ρ -[FePc(SO ₂ Hekzil) ₄] ₂ N sentezi.	42
5.18:	18 numaralı [FePc(SO ₂ Hekzil) ₄] ₂ N molekülünün FT-IR spektrumu.	43
5.19:	17 ve 18 no'lu ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumu.	43
5.20:	Alkol oksidasyonu a) Benzil alkol b) 4-bromobenzil alkol c) 4-metilbenzil alkol d) 4-terbütılbenzil alkol.	44

5.21:	Alkol oksidasyonu için önerilmiş oksidasyon mekanizması.	45
7.1:	Okta-fonksiyonel μ -nitrido porfirin dimer ve monomer yapıları.	50
7.2:	Di-fonksiyonel μ -nitrido porfirin dimer ve monomer yapıları.	51
7.3:	1 nolu molekülün sentezi.	51
7.4:	1 nolu molekülün Maldi-MS spektrumu.	52
7.5:	1 nolu molekülün FT-IR spektrumu.	53
7.6:	1 nolu molekülün UV-Vis spektrumu.	53
7.7:	2 nolu molekülün sentezi.	54
7.8:	2 nolu molekülün Maldi-MS spektrumu.	55
7.9:	2 nolu molekülün FT-IR spektrumu.	55
7.10:	2 nolu molekülün UV-Vis spektrumu.	56
7.11:	3 nolu molekülün sentezi.	56
7.12:	3 nolu molekülün Maldi-MS spektrumu.	57
7.13:	3 nolu molekülün FT-IR spektrumu.	57
7.14:	3 nolu molekülün UV-vis spektrumu.	58
7.15:	3 nolu molekülün EPR spektrumu.	58
7.16:	4 nolu molekülün sentezi.	59
7.17:	4 nolu molekülün Maldi- MS spektrumu.	60
7.18:	4 nolu molekülün FT-IR spektrumu.	60
7.19:	4 nolu molekülün UV-Vis Spektrumu.	61
7.20:	4 nolu molekülün EPR Spektrumu.	61
7.21:	5 nolu molekülün sentezi.	62
7.22:	5 nolu molekülün Maldi-MS spektrumu.	63
7.23:	5 nolu molekülün FT-IR spektrumu.	63
7.24:	5 nolu molekülün UV-Vis spektrumu.	64
7.25:	5 nolu molekülün EPR spektrumu.	64
7.26:	6 nolu molekülün sentezi.	65
7.27:	6 nolu molekülün Maldi-MS spektrumu.	66
7.28:	6 nolu molekülün FT-IR spektrumu.	66
7.29:	6 nolu molekülün UV-Vis spektrumu.	67
7.30:	7 nolu molekülün sentezi.	67
7.31:	7 nolu molekülün Maldi-MS spektrumu.	68
7.32:	7 nolu molekülün FT-IR spektrumu.	68

7.33:	8 nolu molekülün UV-Vis spektrumu.	69
7.34:	8 nolu molekülün sentezi.	69
7.35:	8 nolu molekülün Maldi-MS spektrumu.	70
7.36:	8 nolu molekülün FT-IR spektrumu.	70
7.37:	8 nolu molekülün UV-Vis spektrumu.	71
7.38:	8 nolu molekülün EPR spektrumu.	71
7.39:	9 nolu molekülün sentezi.	72
7.40:	9 nolu molekülün Maldi-MS spektrumu.	73
7.41:	9 nolu molekülün FT-IR spektrumu.	73
7.42:	9 nolu molekülün UV-Vis spektrumu.	74
7.43:	Monomerik tetrafenil demir porfirinin (17) FT-IR spektrumu.	74
7.44:	Çalışmada sentezlenen tüm ftalonitril, ftalosiyanın ve dimer ftalosiyanın yapılar.	75
7.45:	10 nolu molekülün sentezi.	76
7.46:	10 nolu molekülün Maldi-MS spektrumu.	77
7.47:	10 nolu molekülün FT-IR spektrumu.	77
7.48:	10 nolu molekülün UV-Vis spektrumu.	78
7.49:	11 nolu molekülün sentezi.	78
7.50:	11 nolu molekülün Maldi-MS spektrumu.	79
7.51:	11 nolu molekülün FT-IR spektrumu.	79
7.52:	12 nolu molekülün sentezi.	80
7.53:	12 nolu molekülün FT-IR spektrumu.	81
7.54:	13 nolu molekülün sentezi.	81
7.55:	13 nolu molekülün Maldi-MS spektrumu.	82
7.56:	13 nolu molekülün FT-IR spektrumu.	83
7.57:	13 nolu molekülün UV-Vis spektrumu.	83
7.58:	14 nolu molekülün sentez şeması.	84
7.59:	14 nolu molekülün Maldi-MS spektrumu.	85
7.60:	14 nolu molekülün FT-IR spektrumu.	85
7.61:	14 nolu molekülün UV-Vis spektrumu.	86
7.62:	15 nolu molekülün sentezi.	86
7.63:	16 nolu molekülün sentezi.	87
7.64:	16 nolu molekülün Maldi-MS spektrumu.	87

7.65:	16 nolu molekülün FT-IR spektrumu.	88
7.66:	17 nolu molekülün sentezi.	88
7.67:	17 nolu molekülün Maldi-MS spektrumu.	89
7.68:	17 nolu molekülün FT-IR spektrumu.	90
7.69:	17 nolu molekülün UV-Vis spektrumu.	90
7.70:	18 nolu molekülün sentezi.	91
7.71:	18 nolu molekülün Maldi-MS spektrumu.	92
7.72:	18 nolu molekülün FT-IR spektrumu.	92
7.73:	18 nolu molekülün UV-Vis spektrumu.	93
7.74:	19 nolu molekülün sentezi.	93
7.75:	20 nolu molekülün sentez şeması.	94
7.76:	21 nolu molekülün sentezi.	95
7.77:	22 nolu molekülün sentezi.	96

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
5.1: Okta-fonksiyonel monomer ve dimer yapıların kütle analiz değerleri.	30
5.2: Okta-fonksiyonel dimer porfirin yapılarına ait maksimum absorpsiyon değeri ve log (ϵ) sönmöleme katsayısı değeri.	32
5.3: Di-fonksiyonel monomer ve dimer yapıların kütle analiz değeri.	36
5.4: Dimer ftalosiyanin yapıların kütle analiz değeri.	39
5.5: Dimerik ftalosiyanin FT-IR sonuçları.	40
5.6: Benzil alkol oksidasyon dönüşüm ve ürün sonuçları.	45
5.7: 4-Bromobenzil alkol oksidasyon dönüşüm ve ürün sonuçları.	46
5.8: 4-metilbenzil alkol oksidasyon dönüşüm ve ürün sonuçları.	46
5.9: 4-tert-bütilbenzil alkol oksidasyon dönüşüm ve ürün sonuçları.	46
6.1: Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler.	48
6.2: Tez çalışmasında kullanılan cihazlar.	49

1. GİRİŞ

Temiz oksidasyon proseslerinin geliştirilmesi kimya sanayinde önemli yer tutmaktadır. Enzimler ve doğal katalizörler, çok güçlü kimyasal reaksiyonlarda bile performans gösterebilecek yapıdadırlar. 104 kcal/mol ile çok güçlü bozunma enerjisine sahip C-H bağı içeren metan bile katalizörler sayesinde daha ılımlı şartlarda oksidasyona uğrayabilir [Kudrik et al., 2012]. Bu sebeple son yıllarda çeşitli katalizörlerin sentezi, doğada bulunan bu enzimlerin aktif yapılarına benzetilerek çalışılmakta ve oksidasyon reaksiyonlarındaki performansları incelenmektedir.

Porfirin ve ftalosiyanin gibi tetrapirel türevleri yüksek kimyasal dayanımları ile birçok oksidasyon reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmaktadır.

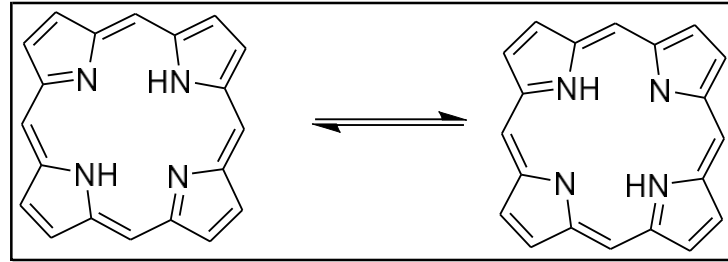
μ -nitrido demir ftalosiyanin ve porfirin kompleksleri son yıllarda araştırmacılar tarafından oksidasyon reaksiyonlarında sıklıkla kullanılmakta ve geliştirilmektedir. Fe-N=Fe yapısı boyunca sağladıkları elektron dekolizasyonu ile güçlü ve kararlı yapıya sahip μ -nitrido demir kompleksleri ile birçok çalışma yapılmıştır. Ftalosiyanin içeren kompleks yapılar literatürde daha fazla bulunsa da çeşitli süstitüe grup bağlı μ -nitrido demir porfirinlerin oksidasyon katalizörü olarak kullanımı sınırlı sayıda kalmıştır. Bu sebeple μ -nitrido demir porfirin komplekslerinin tasarlanması, sentezi ve oksidasyon uygulamalarında kullanılıp incelenmesi önem arz etmektedir [Sorokin and Kudrik, 2011], [Afanasiev and Sorokin, 2016]. Metan monooksijenaz (MMO) ve sitokrom P450 enzimleri ile benzer aktif katalitik bölgelere sahip olan porpirin ve ftalosiyanin gibi tetrapirelik ligandlar, dimerik kompleksler oluşturarak doğal enzimlere kıyasla daha yakın katalitik özellikler elde etmek için kullanılır [Sorokin and Kudrik, 2011], [İşci et al., 2015]. İlk μ -nitrido diiron porfirin ve ftalosiyanin kompleksleri hazırlanmıştır [Summerville and Cohen, 1976], [Goedken and Ercolani, 1984]. M-N=M yapısal için farklı porfirin ve ftalosiyanin makrosiklik ligandları ve farklı geçiş metalleri ile homoleptik ve heteroleptik μ -nitrido kompleksleri geliştirmek için çeşitli sayıda araştırma yapılmıştır [Kudrik et al., 2013]. Eşsiz özellikleri, yüksek kimyasal ve termal kararlılıkları, bu kompleksleri katalizörler, sensörler ve fotoiletkenler gibi geniş bir uygulama yelpazesinde elverişli hale getirmiştir [Kudrik et al., 2010]. Metan, benzen, propan ve etilenin ılımlı koşullar altında bu kompleksleri katalizör

olarak kullanarak oksidasyon çalışmaları daha önce yapılmıştır [Sorokin et al., 2008], [Kudrik and Sorokin, 2008], [Kudrik et al., 2008], [Sorokin et al., 2010].

2. KURAMSAL TEMELLER

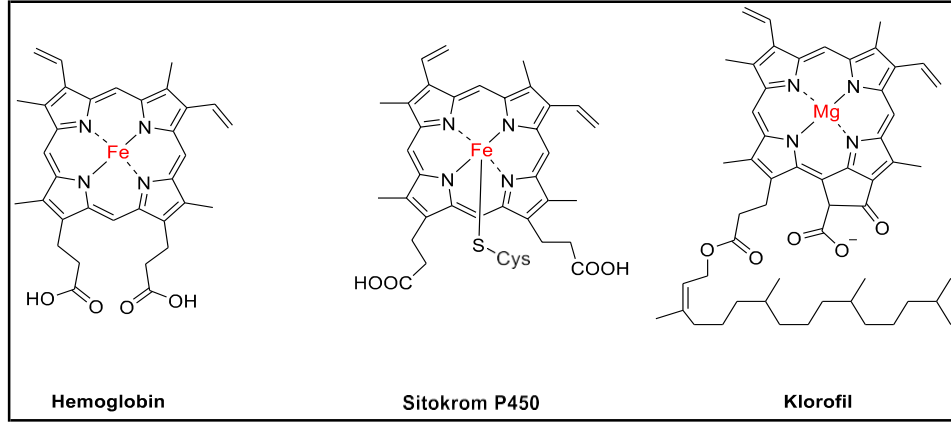
2.1. Porfirinler

Porfirinler, pirol yapıların metilen karbon atomu ile köprü kurarak 18π elektron delokalizasyon sistemine sahip olan düzlemsel bir konformasyonda oluşturdukları makrosiklik yapılarıdır [Hiroto et al., 2017]. Porfirin sistemlerinin makrosiklik yapısı yüksek oranda konjugedir ve birçok etkili rezonans formu yazılabilir. Porfirin sistemleri, düzlemsel, döngüsel, eşlenik bir dizide $4n + 2$ ($n = 4$) elektronuna sahip olma konusunda Hückel kuralına uyar. Her iki ana tautomerik form, Şekil 2.1’de gösterildiği gibi zıt N-H’ler ile delokalizasyon sahiptir. Porfirin makrosiklik yapısı düzlemseldir ancak metallenme işlemi sonucu metal iyonunun boyutuna bağlı olarak yapıda burkulmalar olabilir. Makrosiklik yapı düzlemseldir, ancak metallerle şelasyon bir miktar burkulmaya neden olabilir. Metallenme işlemi -NH protonlarının bir metal iyonu ile değiştirilmesi ile oluşur; porfirin ve metal kompleksleri yüksek erime noktasına sahip, kararlı ve renkli bileşiklerdir [Smith, 1984]. Porfirin kompleksleri sahip olukları bu renkler ile karakteristik elektronik absorpsiyon spektrumlarında kendini gösterir. Spektrumdaki en yoğun bant, yaklaşık 400 nm, 'Soret' B bandı ve 500-700 arası görülen Q bandıdır.



Şekil 2.1: Porfirin molekülü ve rezonans yapısı.

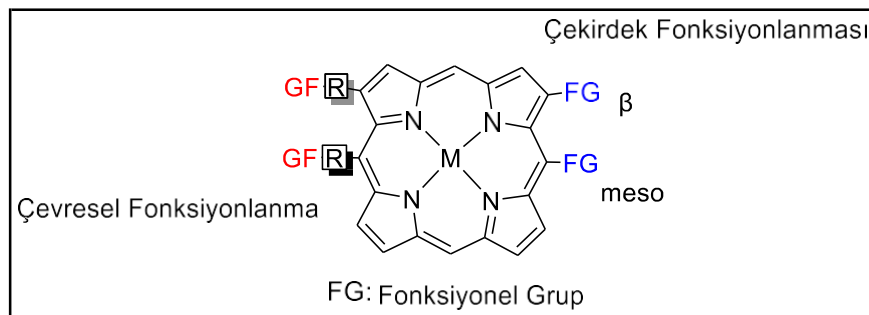
Porfirin kavitesi periyodik tablodaki çoğu metalle kompleks oluşturan tüm iyonlar için mükemmel bir ligandır. Metal kompleksi oluşturma kolaylığı, herhangi bir fizyolojik işleve sahip çoğu porfirin sisteminin metal kompleksleri olarak ortaya çıkmasıyla aydınlatılabilir. Hemoglobin, miyogloblin ve sitokrom yapısındaki demir iyonu, klorofil yapısındaki magnezyum iyonu ve B12 yapısındaki kobalt iyonu bu yapılara örnekler (Şekil 2.2) [Smith, 1984].



Şekil 2.2: Hemoglobin, Sitokrom P 450 ve Klorofil yapısı.

Porfirin yapılar doğada çeşitli yapılarda bulunur ve hayati önem taşırlar (Şekil 2.2). Fotosentezde önemli rol oynayan klorofiller; biyokatalizör olarak canlı sistemlerde işlevi olan ve kandaki oksijen taşıyıcı görevleri olan hem porfirin ile benzer ana yapıya sahip olup molekül yapısının Dünya üzerindeki önemini göstermektedir [Hiroto et al., 1997].

Fonksiyonel gruplar ve substitüentler, porfirin makrosikliklerinin yapımından sonra oluşturulabilir. Porfirinlerin fonksiyonlandırılması çekirdek fonksiyonlaması ve periferik fonksiyonlama olarak iki şekilde olmaktadır (Şekil 2.3). Çekirdek yapıdan fonksiyonlama mezo- ve/veya β -da oluşabilir. Bu fonksiyonlama işlemlerinin çoğu halojenler, alkinler ve porfirin çekirdeği veya substitüe üzerindeki metaller gibi reaktif substitüe yapı taşıyan çeşitli porfirin türleri kullanılarak gerçekleştirilir. Metal iyonları ile kompleks oluşturma, porfirin makrosikliklerinin reaktivitesini önemli ölçüde etkiler ve bu, birçok durumda avantaj sağlamak için kullanılabilir [Smith, 1984].



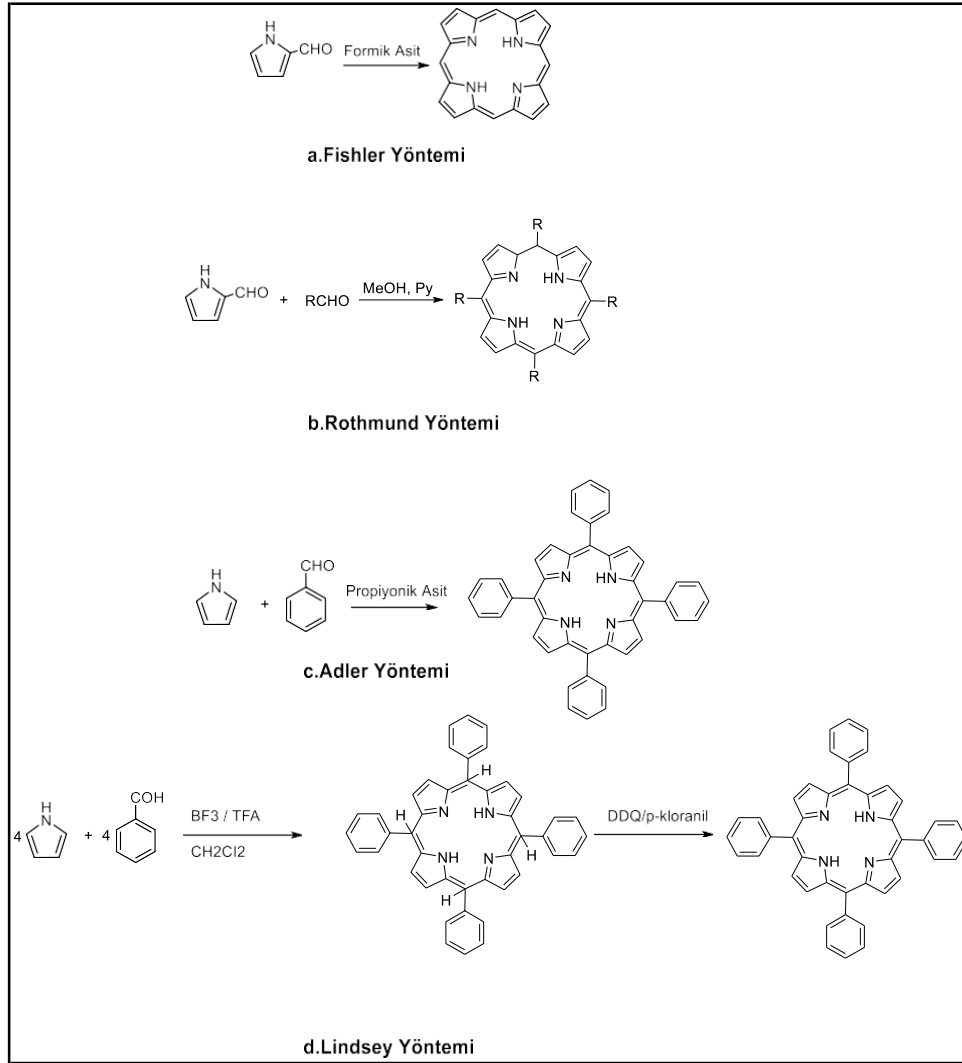
Şekil 2.3: Porfirin molekülü fonksiyon türleri.

Tetrapirel yapıların temel özellikleri, makroskobik etkilere tepkilerinden (mekanik ve alana duyarlı özellikler) veya diğer kimyasal türlerle etkileşimlerinden gelir [Suslick et al., 2000]. Doğada da önemli bir görevi bulunan bu tetrapirel yapılar yıllar boyunca kimyacılar tarafından çeşitli süstitüe yapılar ile fonksiyonlandırılmış ve ilaç, katalizör, fotosensörler, hibrit malzemeler ve nanomalzemeler başta olmak üzere birçok alanda kullanılmışlardır [Plunkett et al., 2013], [Rudolph et al., 2015].

Son yüzyılda porfirin sentezi için çeşitli yöntemler bulunmuştur. 1926 yılında ilk olarak Fischer tarafından formik asit eşliğinde pirel ve aldehitin kaynatılması ile elde edilmiştir (Şekil 2.4 a) [Fischer and Klarer, 1926]. Fischer daha sonra 1930 yılında hemoglobinin yapısındaki “Hem” yapısını taklit ederek demir porfirin molekülünü sentezlemiş ve bu kompleksin yapısını aydınlatması sayesinde Nobel ödülünü almıştır [Fischer, 1930].

Reaksiyonun yoğun asit içermesi sebebi ile süstitüentlerin daha hassas koşullarda taşınması amacı ile ılımlı koşullarda sentezleme Rothmund tarafından metanol kullanılarak tetrafenil porfirin sentezi ile yapılmıştır (Şekil 2.4 b) [Rothmund, 1936]. Verimin oldukça düşük olduğu bu yöntem daha sonra 1964 yılında Adler ve Longo’nun katkılarıyla bugün de kullanılan hali ile ilk defa sentezlenmiştir [Adler, 1964]. Şekil 2.4 c’de görülen reaksiyonda Alder ve arkadaşları bu yöntemde pirel ve benzaldehit türevlerini yüksek sıcaklıkta, propiyonik asit ile reaksiyona sokarak tetrafenilporfirin sentezlemişlerdir.

Adler ve Longo sentez yönteminde oluşan klorin gibi yan ürünlerin ve katranımsı yapıların oluşması Lindsey ve ekibini reaksiyonun daha ılımlı ve iki adımda gerçekleştiği yeni bir sentez yöntemi oluşturmaya itmiştir (Şekil 2.4 d) [Lindsey et al., 1986]. Lindsey ve arkadaşları bu sentez yönteminde pirel ve genellikle bir aromatik aldehitin kondenzasyon reaksiyonu ile porfirinojen sentezlemiş ve yükseltgeme ajanı olarak DDQ (2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4 benzokinon) veya p-kloranil (2,3,5,6-tetrakloro-1,4-benzokinon) kullanarak porfirine yükseltgemişlerdir. Bu yöntemde günümüzde oldukça yaygın kullanılmaktadır.



Şekil 2.4: Porphirin sentez yöntemleri a) Fishler yöntemi b) Rothmund yöntemi, c) Adler yöntemi d) Lindsey yöntemi.

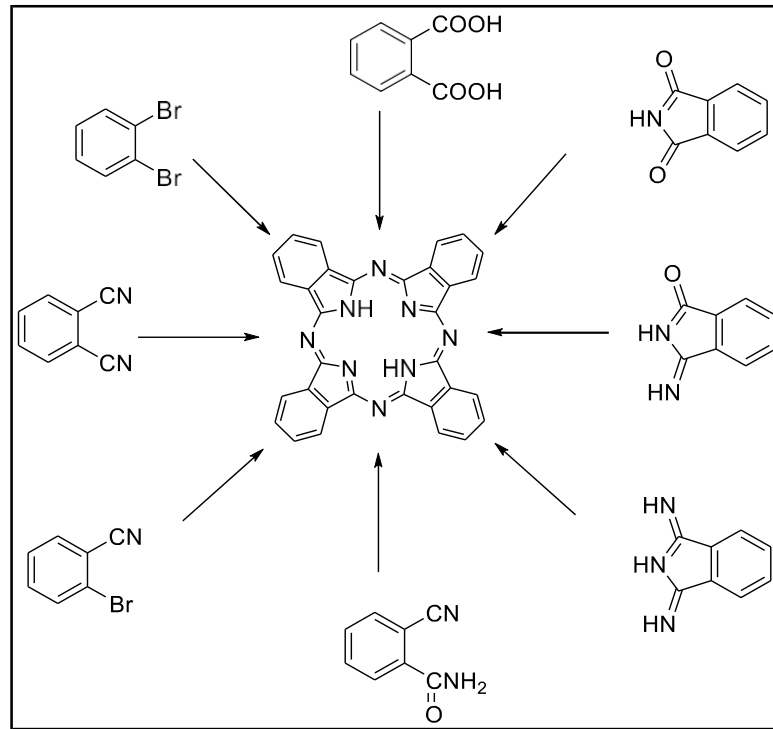
2.2. Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler, dört izoindol biriminin azo köprüleri ($-N=C-$) ile birbirine bağlanması ile oluşurlar, porfirinler gibi konjuge 18π elektron sistemine sahiptirler, tetraazatetrabenzoporfirinler olarak adlandırılabilirler. Ftalosiyanini porfirin yapısından farklı kılan bu azo köprüleri ftalosiyaninlere daha iyi ısı ve oksidasyon dayanımı sağlar [Ceylan, 2015].

Ftalosiyaninler ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetikanhidrit ile o-siyanobenzamid sentezi çalışılırken tesadüfen keşfedilmişlerdir. [Smith, 1984], [Ceylan, 2015]. Ancak yapı tanımlanamamıştır. Daha sonra resmi olarak, ICI'nin bir parçası olan Scottish Dyes Ltd'deki dört kimyagerin (Dandridge,

Drescher, Dunworth ve Thomas), ftalik anhidritten rutin ftalimid üretimi sırasında çözünmeyen mavi bir malzeme fark etmeleri ile olmuştur. Yapıyı analiz eden kimyagerler bunun bir organo-demir bileşiği olduğunu raporlamışlardır. Imperial College'da Linstead tarafından bileşiğin yapısı demir ftalosiyanın olarak aydınlatılmış ve incelenmiş, Robertson tarafından ise X-ışını kırınımı kullanılarak doğrulanmıştır. 1928 yılında ise patenti alınmıştır [Gregory, 2000].

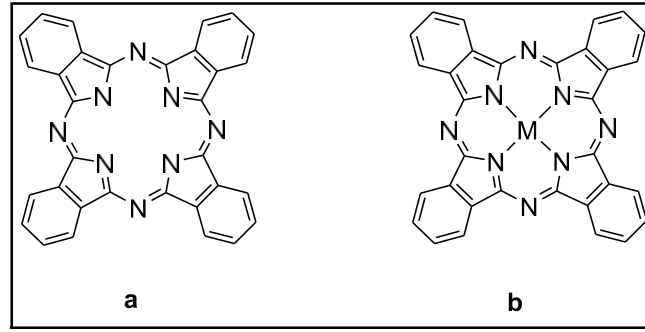
Ftalosiyanın sentezi temel olarak iki yoldan yapılır; ftalonitrillerin veya diiminiizindolinin bir siklotetramerizasyonundan, metallsiz ftalosiyanınler (H_2Pc) ortama metal tuzu ilavesi ile yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde sentezi ile de metalli ftalosiyanınler (MPc) elde edilir (Şekil 2.5). Ayrıca metallsiz ftalosiyanınler, ftalonitrillerin N,N-dimetilamino-etanol (DMAE) gibi bazik bir çözücü içerisinde NH_3 , DBU veya DBN gibi bir baz kullanılarak siklotetramerizasyonu ile de elde edilebilir [Wright, 2001], [Ceylan, 2015].



Şekil 2.5 Ftalosiyanın sentez yöntemleri.

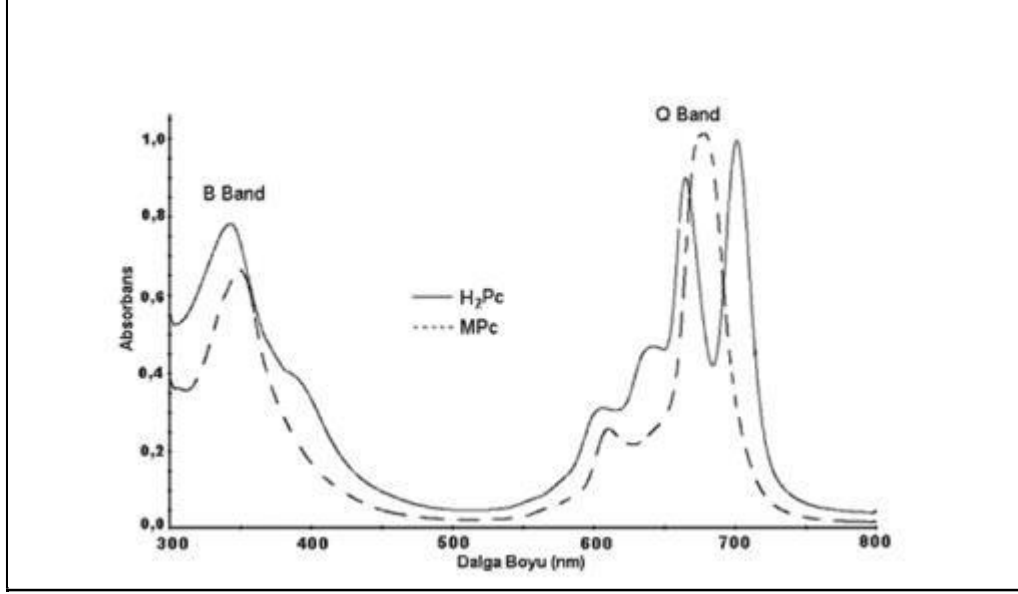
Bir ftalosiyanın molekülü, farklı metal iyonlarını barındırabilen merkezi bir boşluktan oluşur. Metal içermeyen ftalosiyanınlerin bu iki merkezdeki NH 'si değiştirilebilir ve metal iyonları kolayca yapıya dahil olabilir [Smith, 1984]. Metal katyonlarının özellikle daha kararlı hal sağlayan geçiş metallerinin (Fe^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+}

vb.) ftalosiyanin molekülünün merkezi boşluğuna girmesi, fiziksel özelliklerini büyük ölçüde etkiler [Arslan, 2016] (Şekil 2.6). Ftalosiyaninlerin metal kompleksleri (MPc) ve supramoleküler agregatlarının yanı sıra benzersiz fizikokimyasal özellikleri, onları çok sayıda temel ve uygulamalı çalışmanın konusu haline getirir. Ancak ftalosiyaninler ve metal kompleksleri artan π -konjugasyonu sebebi ile kolayca aglomerasyona uğrayabilirler, suda ve bazı solventlerde çözünmezler [Ceylan, 2015]. Bu sebeple substitüe olmayan bu moleküller çeşitli yollarla fonksiyonlandırılıp çözünür hale getirilebilirler. Bu çözünme derecesi ile grupların sayısına ve yapısına bağlı olarak değişir [Perevalov et al., 2017].



Şekil 2.6: Metalsiz (a) ve metalli (b) ftalosiyaninlerin yapısı.

Ftalosiyaninler Q bandında 600-700 nm’de ve Sorad bandında 300-400 nm’de olmak üzere iki adet elektronik absorpsiyon bölgesine sahiptir (Şekil 2.7). Bu bantlar katı halde üst üste binen eksitonik bağlanma ile en az iki bölgeye ayrılırlar. Bu bölünmenin etkisi, komşu moleküllerin yönüne ve ayrılmasına güçlü bir şekilde bağlıdır, böylece farklı polimorfik formlar çok farklı absorpsiyon spektrumlarına sahip olabilir. Q bandının özelliği, molekülün simetrisine göre biçimlenmesidir. Metalsiz ftalosiyaninler Q bandında iki eşit band verirken, metalli ftalosiyaninlerde tek bir band görülür [Wright, 2001].



Şekil 2.7: Metalli ve metallsiz ftalosiyenin UV-Vis Spektrumları.

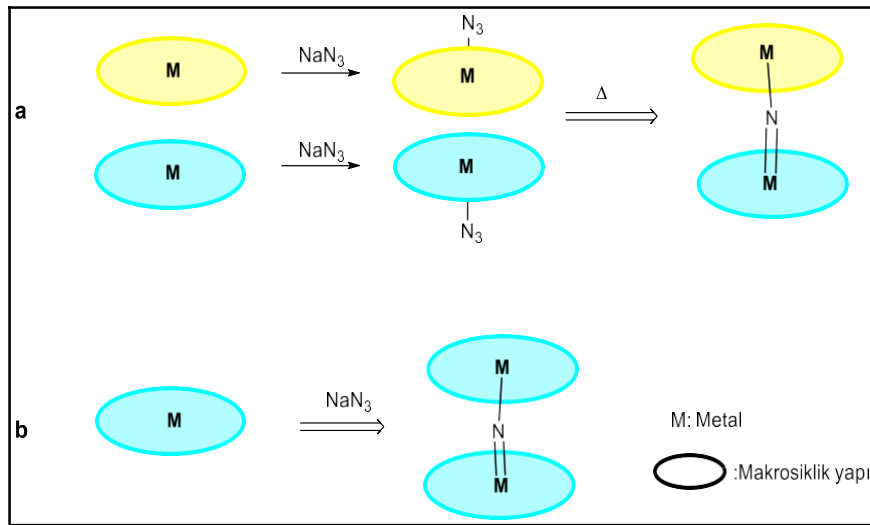
Ftalosiyenin mükemmel kimyasal, fotokimyasal ve ısı kararlılıkları ve hazır bulunmaları, çok çeşitli ticari uygulamalarda kullanılmalarını sağlamıştır. (Wright, 2001). Yapılarındaki konjuge 18π elektron sistemi ile yüksek elektron transfer yeteneğine sahip olan ftalosiyenin ve türevleri moleküler elektronik, ışığa duyarlı sistemler, iletkenlik, katalizörler, fotodinamik terapi (PDT), likit kristaller, güneş pilleri ve elektronik sensörler gibi birçok alanda kullanılabilirler. Bazı uygulamalar için metallenmiş ftalosiyenin düşük çözünürlük problemi ile karşılaşılabilir. Bu sorun molekülün uygun süstitüe gruplar ile fonksiyonlanması ile giderilmektedir [Arslan, 2016].

3. KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

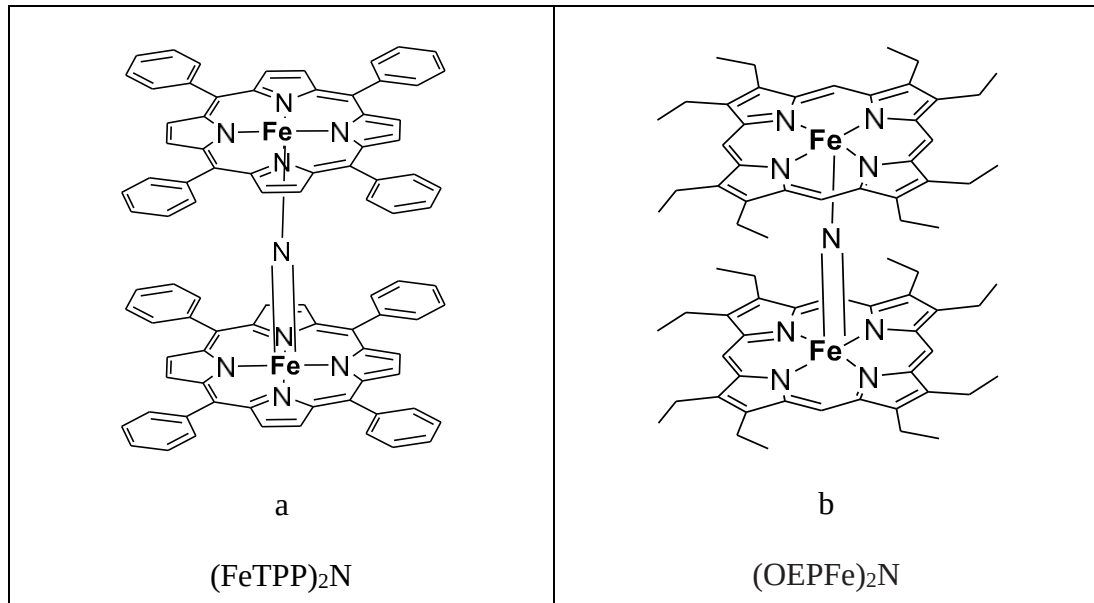
3.1. μ -Nitrido Porfirinler

Porfirinler, ftalosiyanin, korol, korolazin ve porfirazin gibi büyük makromolekül yapılar olan tetrapirel ailesinin bir üyesidir. Özellikle porfirinler ve ftalosiyaninler elektronik, iletken, redoks, fotofiziksel veya fotokimyasal çeşitli özelliklere sahiptir [İşci et al., 2014].

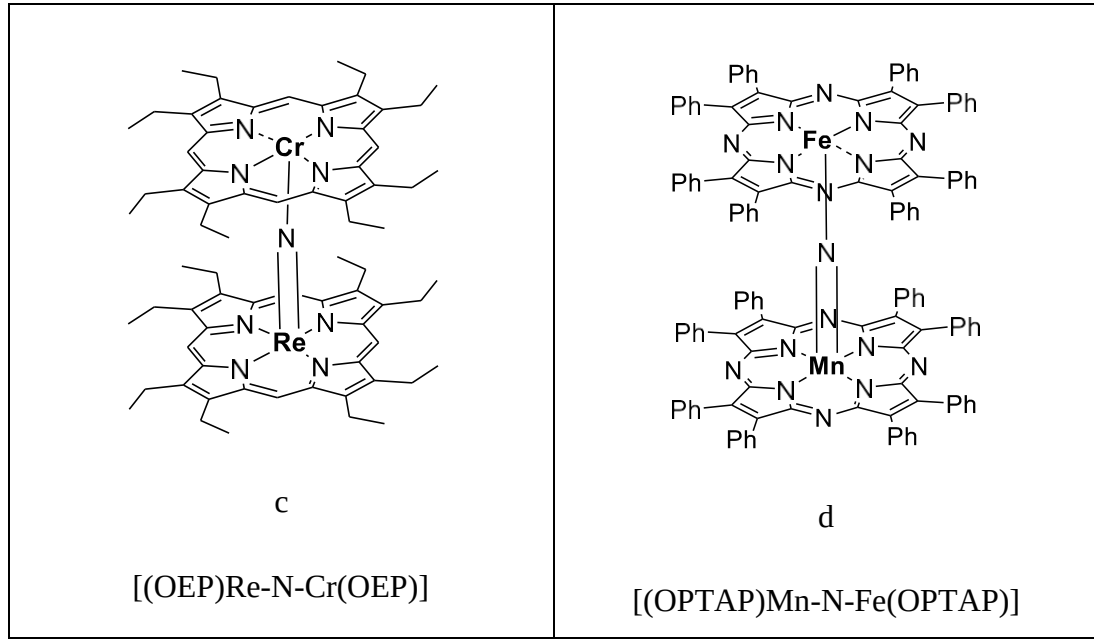
Tetrapirel dimerlerin performansları tetrapirel kısımların yapısına (porfirin, ftalosiyanin, porfirazin gibi); bu dimer yapıların benzer (homoleptik) veya farklı olmasına (heteroleptik); köprü atom çeşidine (O μ -okso kompleks; N μ -nitrido kompleks; C μ -karbido kompleks) ve kullanılan geçiş meteline göre değişiklik göstermektedir [İşci et al., 2014]. Doğadan ilham alınarak tasarlanan μ -nitrido kompleksler monomerik tetrapirel yapıların yüksek sıcaklık ve argon gazı altında sodyum azid eşliğinde solvent olarak ise monomerin çözünürlüğüne bağlı olarak ksilen veya α -kloronaftalen kullanılarak sentezlenmektedir (Şekil 3.1 b). Ortamda argon yerine oksijen bulunursa μ -okso kompleks oluşumu gerçekleşir. Genellikle porfirin dimer yapıların oluşumunda kullanılan diğer bir yöntem ise monomerik yapıların (M-N₃) yapı oluşturarak bu yapıların birbiri ile reaksiyona girerek termal dekompozisyon ile dimer yapıyı oluşturmasıdır (Şekil 3.1a) [İşci et al., 2014].



İlk defa 1976 yılında Summerville ve Cohen tarafından Tetrafenildemirporfirin azid (TPPFeN_3)'in termal dekompozisyonu sonucu, $(\text{TPPFe})_2\text{N}$ 'e dönüşümü ve reaksiyonun yüksek sıcaklıkta kompleksleşmesi ile başka yeni bir ürün olduğu gözlenmiş ve ilk defa bir geçiş metal ile μ -nitrido kompleksinin olduğu gözlenmiştir [Summerville and Cohen, 1976]. Summerville ve Cohen bu çalışmalarında $(\text{FeTPP})_2\text{N}$ (Şekil 3.2 a) yapısındaki demir atomlarının $(\text{FeTPP})_2\text{O}$ dimer yapısındaki demir atomlarından bir elektron daha düşük olduğu ve $\text{Fe}^{+3.5}-\text{N}-\text{Fe}^{+3.5}$ değerlikte olduğunu raporlamışlardır. $(\text{FeTPP})_2\text{N}$ 'deki demir atomlarının yüksek formal oksidasyon durumu, nitrido ligandının bilinen yüksek oksidasyon durumlarını stabilize etme yeteneği ile tutarlıdır. Ayrıca μ -nitrido yapıdaki Fe-N köprü uzaklığının μ -okso yapıdaki Fe-O köprü uzaklığından daha düşük olduğu, bunun sebebinin de köprü oluşturan atomdaki artan negatif formal yük ile tutarlı olduğu açıklanmıştır [Scheidt et al., 1976].



Şekil 3.2: Literatürde yer alan μ -nitrido porfirin yapıları a) $(\text{FeTPP})_2\text{N}$, b) $(\text{OEPFe})_2\text{N}$ c) $[(\text{OEP})\text{Re}-\text{N}-\text{Cr}(\text{OEP})]$, d) $[(\text{OPTAP})\text{Mn}-\text{N}-\text{Fe}(\text{OPTAP})]$.



Şekil 3.2: Devam.

Homoleptik homometalik türde dimer yapılar en fazla sentezlenen yapılardır. Özellikle monomerin porfirin olduğu bu yapılar sentezlenirken ilk adımda Fe-N_3 türevi oluşur daha sonra bu yapıların kendi aralarında gerçekleştirdiği termal dekompozisyon ile μ -nitrido demir kompleks oluşur. Benzer $(\text{FeTPP})_2\text{N}$ dimer yapısı 1981 yılında Kadish ve ark tarafından sentezlenmiş ve yapı voltametrik, spektroeletrokimyasal ve NMR çalışmaları ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. μ -nitrido dimer yapıların stabilitesi, μ -okso yapılardan daha stabil olmasının sebebi köprü oluşturan -N atomundaki artan yüke bağlanmaktadır [Kadish et al., 1981]. Molekülün EPR [Schick et al., 1982] ve Rezonans Raman ile UV spektroskopisi [Schick and Bocian, 1983], Mössbauer spektroskopisi [Bocian et al., 1983] ile yapısının aydınlatılması çalışmaları devam etmiştir.

Sınırlı sayıda sentezlenen homoleptik heterometalik μ -nitrido porfirin moleküllerinde ise ilk çalışma Tong ve Bottomley tarafından 1996 yılında yapılmıştır. Re ve Cr metalli OEP yapıdan oluşan heterometalik homoleptik dimer yapıların mekanizması incelenmiş, ilk olarak ReOEP yapıdan $\text{Re}\equiv\text{N}$ yapısının oluştuğu daha sonra bu yapının CrOEP ile reaksiyonundan $\text{Re}(\text{OEP})\text{N}:\text{Cr}(\text{OEP})$ (Şekil 3.2 c) oluştuğu öngörülmüştür [Tong and Bottomley, 1996]. Diğer bir çalışmada (Şekil 3.2 d) Mn ve Fe heterometalik-homoleptik (oktafeniltetraazaporfirato) yapı $\text{N}\equiv\text{Mn}(\text{OPTAP})$ yapısının oluşturularak ikinci

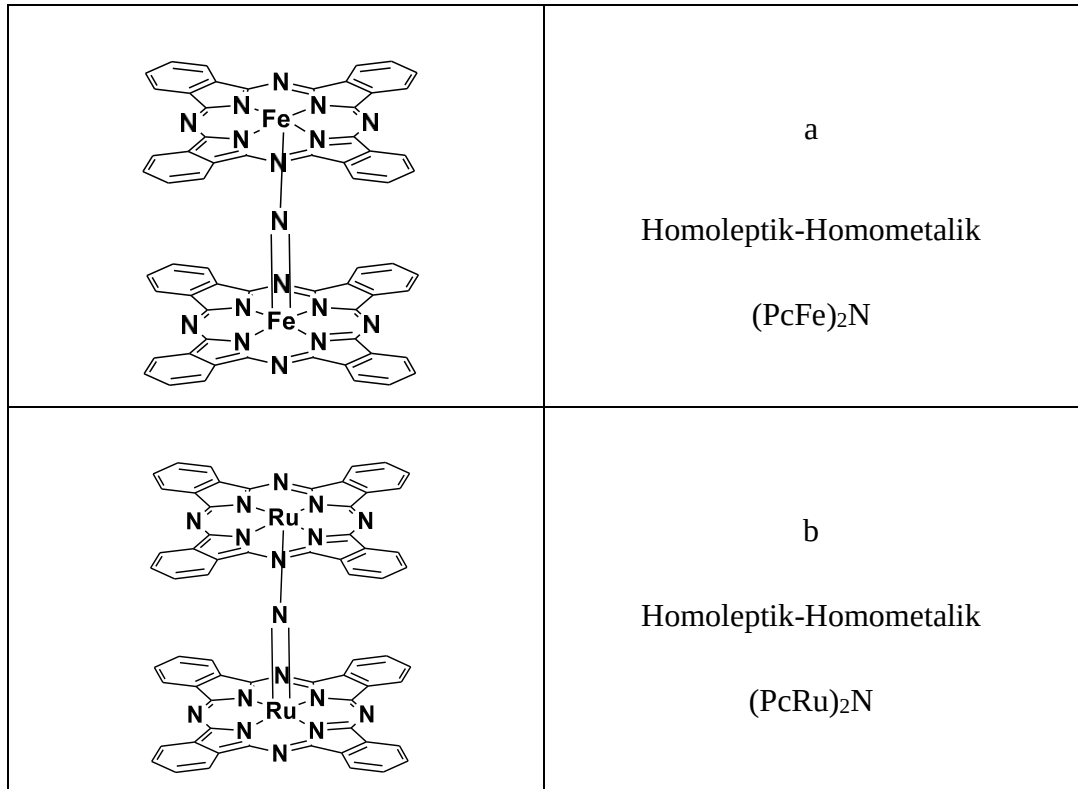
aşamada Fe(OPTAP) ile reaksiyonundan sentezlenmiş ve yapının oluşumu UV/Vis ile takip edilmiştir [Stuzhin et al., 1997]. Bu çalışmada başlangıç komplekslerin 629 nm (FeOPTAP) ve 710 nm'deki (MnOPTAP) absorpsiyon piklerinin kaybolduğu ve 624 ve 583'te geniş bir pike sahip olduğu gösterilmiştir. Q bandının bu şekilde bölünmesinin iki çekirdekli tek atomlu köprülü bileşiğin π -sistemlerinin etkileşimi sonucu olduğu düşünülmüştür.

3.2. μ -Nitrido Ftalosiyaninler

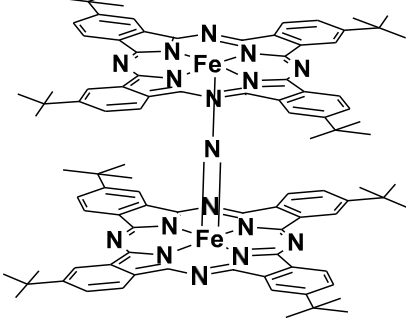
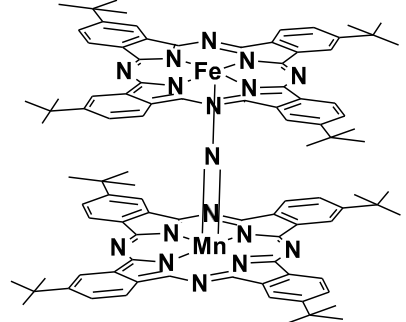
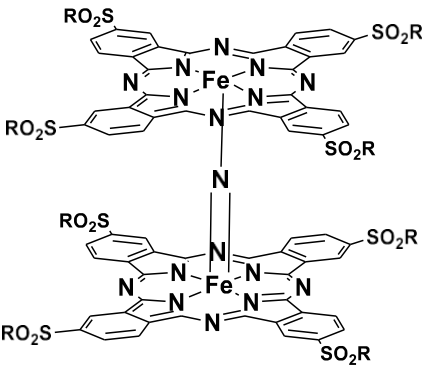
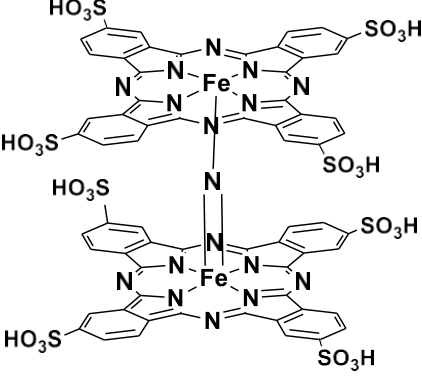
Porfirinlerin dimer yapıları üzerine yapılan çalışmalardan sonra ftalosiyaninlere dair ilk çalışma Goedken ve Ercolani tarafından 1984 yılında yapılmış ve ilk μ -nitrido demir ftalosiyanin molekülü (PcFe)₂N, demir ftalosiyanin monomerinin α -kloronaftalen çözücüsü ve NaN₃ (sodyum azid) ilavesi ile elde edilmiştir (Şekil 3.3 a) [Goedken and Ercolani, 1984]. Reaksiyonda ayrıca safsızlık olarak kabul edilebilen μ -okso yapıların da oluştuğu ve bazı μ -nitrido demir yapıların bu okso yapılar üzerinden sentezlenebildiği açıklanmıştır. Dimer ftalosiyanin sentezinde porfirinde görüldüğü gibi kararsız azid ftalosiyanin ara ürünün oluşmadığı da belirtilmiştir. Aynı molekülün yapısal aydınlatma çalışması Kennedy ve Murray tarafından yapılmış, molekülün elektrokimyasal özellikleri bakımından (FeTPP)₂N porfirin dimeri ile çok benzer özelliklerde olduğu belirtilmiştir [Kennedy and Murray, 1987]. ESR spektrumunda görülen sinyallerin Fe^{+3.5}-N-Fe^{+3.5} yapıları arasındaki delokalizasyondan kaynaklandığı açıklanmıştır. Fe-N-Fe bağ yapısı IR spektrumunda 913 cm⁻¹'de tespit edilirken; UV spektrumunda Q bandında 690 nm'den 630 nm'ye görülen kayma ile dimer yapı oluşumu aydınlatılmıştır. Ercolani ve ark tarafından 4-metilpiridin, piridin, piperidin ve metilimidazolden yapıları ile (PcFe)₂N türevleri üretmiş ve termogravimetrik analiz, IR, Mössbauer ve EPR spektrumları ile Fe^{+3.5}-N-Fe^{+3.5} karakterizasyonları yapılmıştır [Ercolani et al., 1988].

Sentez çalışmalarının sürekli demir geçiş metali ile yapılması araştırmacıları farklı metaller ile de çalışmalara yönlendirmiş, bunun üzerine (PcFe)₂N dimeri sentezi ile aynı metotla α -kloronaftalen ve sodyum azid, rutenyum kullanılarak (PcRu)₂N sentezi ilk defa yapılmış (Şekil 3.3 b) ve yapı çeşitli spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır. FT-IR sonucuna göre 1040 cm⁻¹'de görülen Ru-N-Ru bağında, ESR sonuçlarına göre delokalizasyon görülmemiş yapının Ru^{+3.5}-N-Ru^{IV}

şeklinde olduğu belirtilmiştir [Rossi et al., 1989]. Mangan ve demir metalleri kullanılarak homoleptik heterometalik ftalosiyanın dimeri sentezi 4-tert-butil demir ftalosiyanın ve 4-tert-bütıl mangan ftalosiyanın monomerleri ile sodyum azid eşliğinde ksilen ile yapılmıştır [Kudrik et al., 2010]. Yapı (Şekil 3.3 d) IR, ESR ve UV gibi spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır. FT-IR sonuçlarında $Mn=N$ bağı 1008 cm^{-1} 'de, $Fe-N-Mn$ 912 cm^{-1} 'de $Fe-N$ ise 676 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir. Yapının $Fe^{III}Mn^{IV}$ merkezleri arasındaki antiferromanyetik bağlantı sebebi ile EPR analizinde pik vermemesi beklenmiş ancak beklenmedik bir şekilde analiz sonucunda oldukça güçlü bir sinyal görülmüştür. Bunun molekülün saflaştırılması ve ayrılması sırasında oksidasyon ile oluşan ftalosiyanın katyon radikalinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu katyon radikal ftalosiyanın moleküllerinin sensörler ve katalitik oksidasyon reaksiyonları için çok önemli bir madde olduğu belirtilmiştir. Ayrıca molekül daha önce sentezlenen $Mn-N-Fe$ köprü yapıları porfirin [Stuzhin et al., 1997] ile karşılaştırılmış ve yapıların gerek ligand tipi gerek $Fe-N$ etkileşimleri gereği benzer özelliklerde olmadığı açıklanmıştır.



Şekil 3.3: Literatürde bulunan homoleptik μ -nitrido ftalosiyanın yapıları a) $(PcFe)_2N$, b) $(PcRu)_2N$, c) $(FePc^tBu_4)_2N$, d) $(FePc^tBu_4)N(MnPc^tBu_4)$, e) $(FePcSO_2R)_2N$, f) $(FePcSO_3H)_2N$.

	c Homoleptik-Homometalik $(\text{FePc}^t\text{Bu}_4)_2\text{N}$
	d Homoleptik-Heterometalik $(\text{FePc}^t\text{Bu}_4)\text{N}(\text{MnPc}^t\text{Bu}_4)$
	e Homoleptik-Homometalik $(\text{FePcSO}_2\text{R})_2\text{N}$ R:Me, Et, tBu, -nHex, cHex, Ad
	f Homoleptik-Homometalik $(\text{FePcSO}_3\text{H})_2\text{N}$

Şekil 3.3: Devam.

Ftalosiyenin dimerler üzerine yapılan çalışmalar çoğunlukla demir metali ile homometalik olarak devam etmiş, makrosiklik yapı üzerinde değişiklikler ve fonksiyonlandırma yapılarak yapıların özellikleri incelenmiştir. Çalışmalar genellikle

yapı aydınlatma üzerine olsa da moleküllerin oksidasyon reaksiyonlarında kullanılması ilk defa Sorokin ekibi tarafından yapılmıştır [Sorokin et al., 2008]. Doğadaki monooksijenaz enziminin aktif demir merkezleri sayesinde güçlü C-H bağını oksitlemesinden dolayı, μ -nitrido ftalosiyanınların bu yapıyı taklit edecek yapıda olabileceği düşünülmüştür. Ancak $(\text{PcFe})_2\text{N}$ yapısının çözücülerdeki kısıtlı çözünürlüğü sebebi ile ftalosiyanın yapısı tert-bütill ile fonksiyonlandırılmış ve dimerler $(\text{FePc}^t\text{Bu}_4)_2\text{N}$ (Şekil 3.5 c) olarak hazırlanarak metan oksidasyonunda kullanılmıştır. İlk olarak asetonitril içinde yapılan çalışmalarda çözücü oksidasyonu görülmüş bu sebeple solvent kullanımını yok etmek amacı ile katalizör silika destekli kullanılmıştır. μ -nitrido demir ftalosiyanın kompleksinin, mononükleer FePc^tBu_4 ve μ -okso ile μ -karbido yapılarında gözlenmeyecek şekilde H_2O_2 oksidantını aktive ederek metanı oldukça düşük sıcaklıkta ve su içinde formik asit, formaldehit ve metanole indirgediği açıklanmıştır. $(\text{FePc}^t\text{Bu}_4)_2\text{N}$ kompleksi daha sonra H_2O_2 oksidantı kullanılarak benzen oksidasyonunda da kullanılmış ve ürünün yüksek katalitik özelliği burada ortaya konulmuştur [Kudrik and Sorokin, 2008]. Fenol ve benze oksit ürünlerin oluşumunun GC-MS ile incelendiği oksidasyon çalışmasında dimer kompleks yapının 20°C 'de fenol dönüşüm numarası 11 iken sıcaklık arttıkça 66'lara çıktığı görülmüştür. Bu güçlü oksidasyon özelliğinin katalizörün oksidant ile yaptığı yüksek değerlikli FeIV-N-FeV=O yapısı sayesinde olduğu öngörülmüştür. $(\text{FePctBu}_4)_2\text{N}$ molekülü araştırmacılar metan [Forde et al., 2012], metan, propan ve benzen [Kudrik et al., 2008], metan ve etilen [Sorokin et al., 2010], metan ve benzen [Afanasiev et al., 2011], [Kudrik and Sorokin, 2011] çeşitli oksidasyon proseslerinde incelemiştir.

μ -nitrido ftalosiyanınlere ait oksidasyon ve yapı inceleme çalışmaları çoğunlukla tert-bütill substitüe ftalosiyanınler ile yapılmıştır. Elektron verici yapıda olan tert-bütill grupların yerine elektron çekici yapıda olan sülfonil gruplarla ilk çalışma İşçi ve ark tarafından yapılmıştır [İşçi et al., 2009]. Sülfonat gruplarının negatif yüklerinden dolayı oluşan elektrostatik itme sonucu direkt $-\text{SO}_3$ süstitüe ftalosiyanın molekülünden dimer molekülü sentezi başarısız olmuş bu sebeple hekzil ve tert-bütill gruplar ile nötr sülfonil gruplar oluşturularak hekzil sülfonil demir ftalosiyanın dimeri (Şekil 3.3 e) ile tert-bütill sülfonil demir ftalosiyanın dimeri sırasıyla %57 ve %58 verimle sentezlenmiştir. Moleküllerin yapısal incelemeleri sırasında IR analizinde Fe-N-Fe bağına ait spesifik pikler 931 ve 929 cm^{-1} 'de

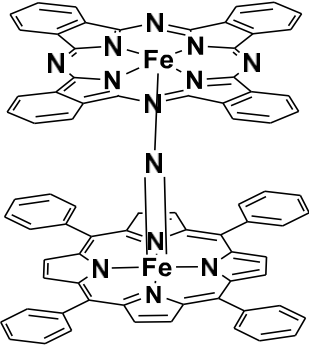
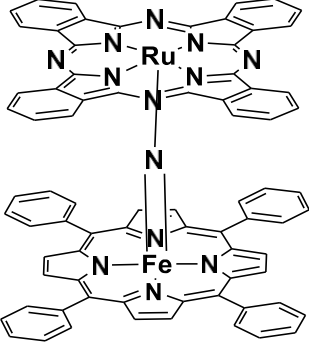
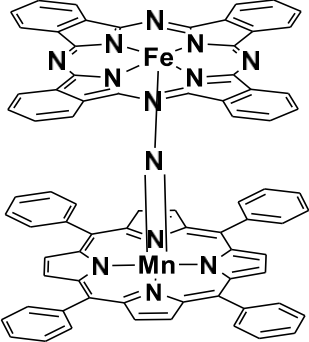
belirgin olarak gözükse de hekzil sülfonil demir ftalosiyanın dimer molekülüne ait IR analizinde 2010 cm^{-1} dalga boyunda farklı bir pik görülmüştür. Yapıdaki N^{3-} titreşiminden kaynaklanan bu pik ile moleküle ait EPR analizinde hiçbir sinyal görülememesi yapıda demir atomları arasında delokalizasyon olmadı ve $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-N-Fe}^{\text{IV}}$ şeklinde bir yükseltgenme durumu olduğu anlaşılmıştır. Hekzil sülfonil substitüe dimer yapıda görülen N^{3-} , sodyum ditiyonit ile indirgenerek yok edilse de bu yapının neden olduğu ve demir atomları arası oksidasyon durumunda oluşan bu farkın sebebi aydınlatılamamış, substitüe grupların farklı sterik özelliklerinden meydana gelebileceği varsayılmıştır. Yapı aydınlatma çalışmaları sonrası elektron çekici bu gruplara sahip dimer molekülleri tolun ve p-ksilen alkil aromatiklerin oksidasyonunda kullanılmış ve elektron verici tert-bütil gruplarına sahip ftalosiyanın moleküllerine göre çok daha iyi dönüşüm elde edilmiştir. Bu çalışmadan sonra alkil grupların boyutunun etkisini incelemek üzere başka bir çalışma yapılmış, etil sülfonil ve metil sülfonil gibi küçük yapılar ile adamantilsülfonil ve siklohekzil sülfonil gibi daha hacimli yapılar ile ftalosiyanın dimer kompleksleri sentezlenerek inceleme yapılmıştır [İşci et al., 2010]. Metil ve etil gibi küçük substitüe gruplara sahip dimer yapıların IR spektrumlarının ve demir oksidasyon durumlarının aynı ve $(\text{PcFe}^{\text{IV}}\text{-N-Fe}^{\text{IV}}\text{Pc})$ şeklinde olduğu görülmüştür. Ancak benzer durum adamantilsülfonil ve siklohekzil substitüe dimer yapıların FT-IR sonuçlarında görülmemiştir. Hacimli gruplara sahip bu dimer yapıların demir oksidasyon durumları $(\text{PcFe}^{\text{III}}\text{-N-Fe}^{\text{IV}}\text{Pc})$ şeklinde olsa da yapısal olarak farklı olmalarının sebebi geometrilerindeki düzenlenmelerden doğan titreşimler ve sterik engeller ile açıklanabilir. Küçük ve hacimli yapıli substitüe grupların oksidasyon durumlarının sterik faktörlere, ftalosiyanın düzlemler arası mesafe ve açığa göre değişebileceği bu çalışmada açıklanmıştır. Yapı boyutlarının oksidasyon durumuna etkisi üzerine yapılan bu çalışma sonrasında elektronca zengin μ -nitrido ftalosiyanın dimeri oktapentoksi-ftalosiyanın monomeri ile ilk önce azid anyonu bağlanmış şekilde $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-N-Fe}^{\text{IV}}$ oksidasyon durumunda oluşturulmuş daha sonra bu azidin NaBH_4 ile indirgenmesi ile yapı $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-N-Fe}^{\text{IV}}$ oksidasyon durumuna getirilmiştir [Kudrik et al., 2011]. N-köprülü dimerlerin ftalosiyanınler arasındaki π - π örtüşmelerinin komplekslerin elektron yapısını ve yük delokalizasyonunu etkileyebileceği bu sebeple bu dimer yapıların yüksek katalitik özelliklere sahip olabileceği öngörülmüştür. Geçiş metali komplekslerinin farklı oksidasyon durumları, genellikle oksidasyon reaksiyonlarının

katalitik döngüleri sırasında gerçekleştirilir ve daha verimli yük delokalizasyonu, yüksek değerlikli oksidasyon durumlarının elde edilmesi ve dengelenmesi için yararlı olabilir.

Elektron verici ve elektron çekici bu yapıların sentezi sonrası iki grubu içeren ftalosiyanın dimerlerinden oluşan ilk “push-pull” dimeri tert-bütil sulfonil ftalosiyanın ve tert-bütil ftalosiyanın moleküllerinin 1:10 oranında ksilen içinde NaN_3 ilavesi ile reaksiyonundan %60 verimle elde edilmiştir [İşci, 2013]. Reaksiyonda homoleptik tert-bütil demir ftalosiyanın molekülü oluşsa da yüksek polarite farkı sebebi ile heteroleptik kısımdan kolaylıkla ayrılmıştır. Elektron verici-çekici gruplara sahip heteroleptik dimer molekülün $\text{Fe}^{+3.5}\text{-N-Fe}^{+3.5}$ oksidasyon durumunda olduğu UV, FT-IR ve EPR analizleri ile açıklanmıştır.

Tüm bu sentezlenen dimer moleküllerinin sadece organik çözücülerde çözünebilmesi sebebi ile ilk suda çözünebilen demir-tetrasülfoftalosiyanın dimeri $\mu\text{-N(FeTSPc)}_2$ (Şekil 3.3 f) sentezlenmiştir [Stuzhin et al., 2012]. Demir biazido tetrasülfo ftalosiyanın molekülünün asetik asit içerisinde termolizi veya substitüe edilmemiş ftalosiyanın dimerinin klorosülfonik asit içerisinde sülfonasyon işlemi ile sentezlenen dimer molekülünün $\text{Fe}^{3.5}\text{-N-Fe}^{3.5}$ oksidasyon durumunda olduğu gösterilmiştir.

Porfirin ve ftalosiyanınlar ile yapılan homoleptik-homometalik, homoleptik-heterometalik dimer yapıların sentezleri dışında bazı araştırmacılar tarafından hem porfirin hem de ftalosiyanın monomer yapıları ile heteroleptik dimer sentezi çalışmaları da yapılmıştır. Demir geçiş metali ile homometalik-heteroleptik dimer $(\text{TPP})\text{Fe-N-Fe}(\text{Pc})$ sentezi [Ercolani et al., 1993], (Şekil 3.4 a), demir ve rutenyum metali ile heterometalik-heteroleptik $(\text{TPP})\text{Fe-N-Ru}(\text{Pc})$ (Şekil 3.4 b), sentezi [Ercolani et al., 1995] ve mangan ve demir metali ile heterometalik-heteroleptik $(\text{TPP})\text{Mn-N-Fe}(\text{Pc})$ [Donzello et al., 1998], (Şekil 3.4 c), molekülleri sentezlenmiş ve yapıları çeşitli spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır.

	a (TPP)Fe-N-Fe(Pc)
	b (TPP)Fe-N-Ru(Pc)
	c (TPP)Mn-N-Fe(Pc)

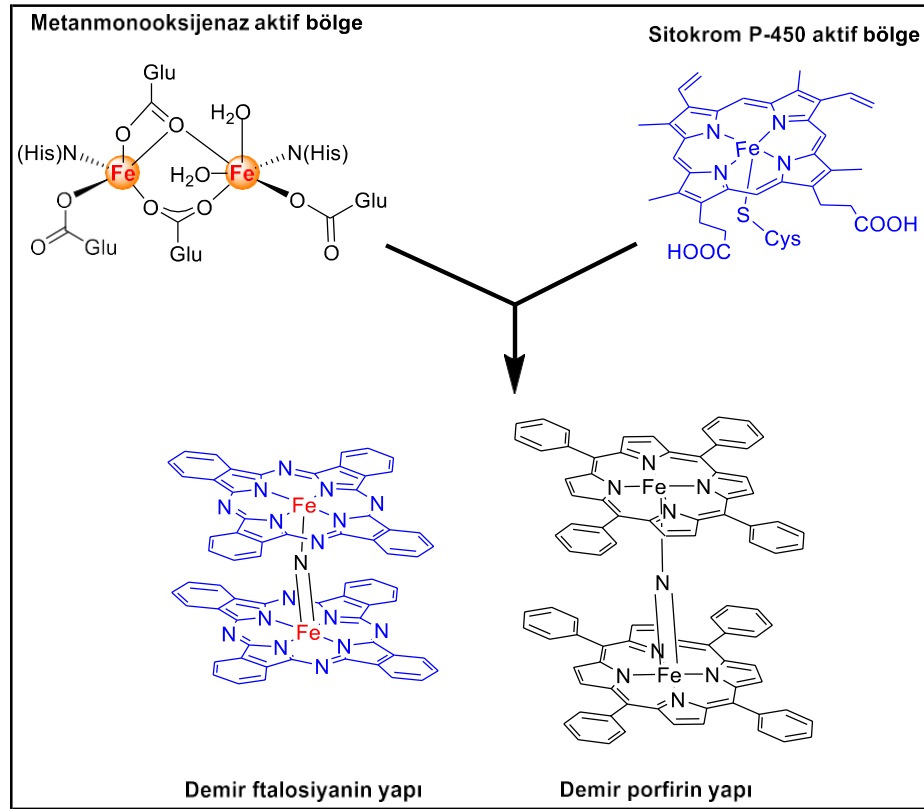
Şekil 3.4: Literatürde bulunan heteroleptik μ -nitrido dimer yapıları a) (TPP)Fe-N-Fe(Pc), b) (TPP)Fe-N-Ru(Pc), c) (TPP)Mn-N-Fe(Pc).

3.3. Oksidasyon Katalizörü Olarak μ -Nitrido Porfirinoidler

Oksidasyon reaksiyonları kimya sanayindeki endüstriyel ürünlerin %20'den fazlasının oluşumunu sağlayan en önemli reaksiyonlardan biridir [Tanase and Bouwman, 2005].

Biyolojik tabanlı katalizör sistemlerin en önemli amacı etkili ve temiz kimyasal prosesi gerçekleştirmektir. Doğada bulunan Sitokrom 450 ve metan monooksijenaz enzimleri birçok zorlu maddeyi etkili bir şekilde katalize edebilirler. Bu enzimlerin kimyasal yapısını aydınlatma ve etkili katalizör özelliklerinden yararlanabilmek

adına kimyasal yapılarına benzeyen molekül çalışmaları başlatılmıştır. Metan monooksijenazın iki çekirdekli hem olmayan yapısı ile Sitokrom 450 enziminin tek çekirdek demir porfirin yapısı incelenerek araştırmacılara bu moleküllere benzer moleküller oluşturmaları konusunda ilham olmuşlardır. Bu çalışmalar ile yapıları bu enzimlere (Şekil 3.5) benzeyen demir ftalosiyenin ve porfirin temelli moleküller sentezlenmiş ve özellikleri araştırılmıştır [Affanasiev and Sorokin, 2016]. Bu moleküllere benzeyen yapılar üzerine sentez ve oksidasyon çalışmaları halen devam etmektedir. 2016 yılında Quesne ve ark tarafından yapılan μ -nitrido porfirin ve ftalosiyenin dimerik yapıların Sitokrom 450 ile reaktiviteleri karşılaştırılmış ve μ -nitrido dimerik yapıların doğada bulunan en güçlü C-H bağı oksitleyicisi Sitokrom P450 enziminden 10 kcal/mol daha az aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyduğu ve Sitokrom P 450 enziminden daha reaktif yapıya sahip olduğu görülmüştür [Quesne et al., 2016].



Şekil 3.5: Dimerik makrosiklik kompleksler.

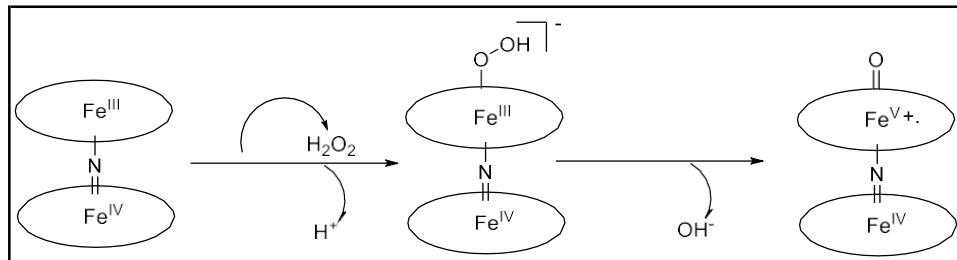
Porfirin ve ftalosiyeninler üzerine birçok çalışma yapılmış fakat bu kompleks yapıların oksidasyon reaksiyonlarında kullanılması ilk defa Sorokin ve grubu

tarafından incelenmiştir. Metan monooksijenazın güçlü oksidasyon yeteneğine sahip dimerik demir yapılarının metan içindeki C-H bağına aktive edebildiği görülmüştür. Bu sebeple dimerik demir içeren yapıların katalizör olarak kullanılmasına yönelik çalışmalar yapılmış ve μ -okso (Fe-O-Fe) yapısının monomerik ftalosiyaninden çok daha iyi oksidasyon özelliklerine sahip olduğu görülmüştür. Daha sonra μ -nitrido yapıları ile demirin +3.5 değerlikli yapısından yararlanmak için ftalosiyanin katalizör tasarımları yapılmış, çözünürlüğü arttırmak için tersiyer bütill süstitüe dimerik ftalosiyanin ($\text{FePc}^t\text{Bu}_4)_2\text{N}$ sentezlenmiş ve metan oksidasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Şekil 3.6'da metan oksidasyonu reaksiyonu görülmektedir. Oksidasyonu oldukça zor olan metan ve benzen μ -nitrido demir ftalosiyaninler ile daha kolay şartlarda oksidasyon gerçekleştirilmiştir [Sorokin et al., 2008], [Kudrik and Sorokin, 2008]. Sorokin, μ -nitrido demir kompleksi ile H_2O_2 oksidantını aktive ederek metanı 25-60°C sıcaklıkta su içinde formik asit, formaldehit ve metanole indirgenmiştir.



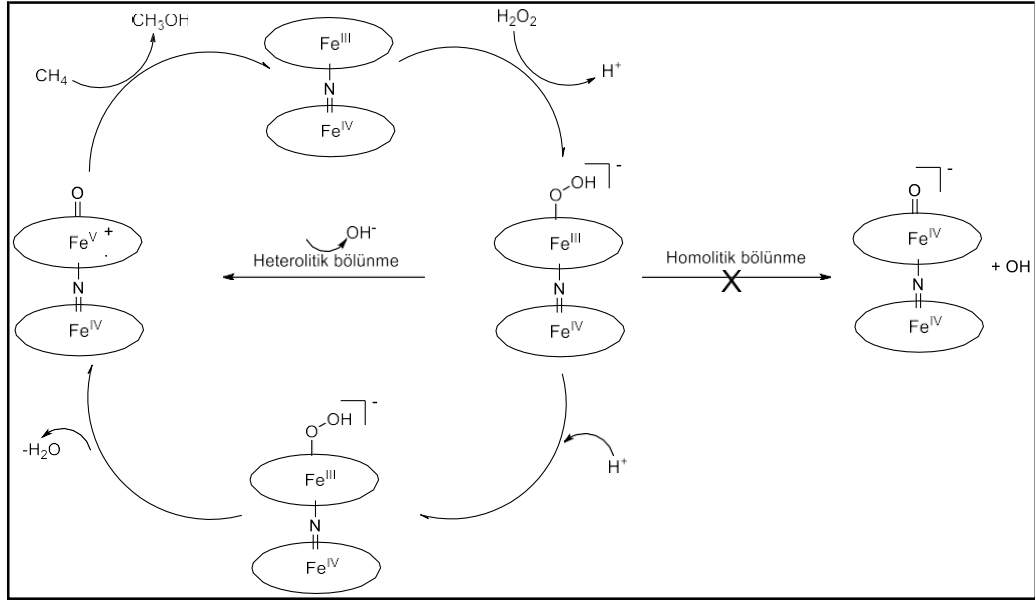
Şekil 3.6: H_2O_2 oksidantı kullanılarak oluşan metan oksidasyonu.

Dimerik μ -nitrido molekülün yüksek değerlikli demir yapısının kararlılığını arttırdığı gözlenmiştir. Reaksiyon mekanizması olarak şekildeki (Şekil 3.7) öneri yapılmıştır. $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-N-Fe}^{\text{IV}}$ durumundaki katalizör H_2O_2 ile $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-N-Fe}^{\text{IV}}\text{-OOH}$ kompleksi oluşturur, daha sonra ise O-O bağının heterolitik bölünmesi ile yüksek değerlikli ve oldukça güçlü oksidasyon yeteneğine sahip olan $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-N-Fe}^{\text{IV}}\text{-O}^+$ oluşarak metan veya benzen gibi oksidasyonu zor olan maddeleri okside edebilir.



Şekil 3.7: ($\text{FePc}^t\text{Bu}_4)_2\text{N-H}_2\text{O}_2$ sisteminde önerilen yüksek değerlikli dimerik okso yapının oluşum mekanizması.

(FePc^tBu₄)₂N katalizörü ile metan ve etilen oksidasyonu araştırmacılar tarafından silika destekli olarak [Sorokin et al., 2010], [Forde et al., 2012], metan, benzen ve etilen oksidasyonunda direkt olarak [Kudrik and Sorokin, 2011] kullanılmış ve oksidasyon kinetikleri incelenmiştir. O-O bağının heterolitik bölünmesi ile oluşan Fe^{IV}-N-Fe^{IV}-O dimerik okso yapının olağandışı reaktiviteye sahip olduğu ve sübstratları oldukça düşük sıcaklıklarda oksitleyebildikleri gözlenmiştir (Şekil 3.8).



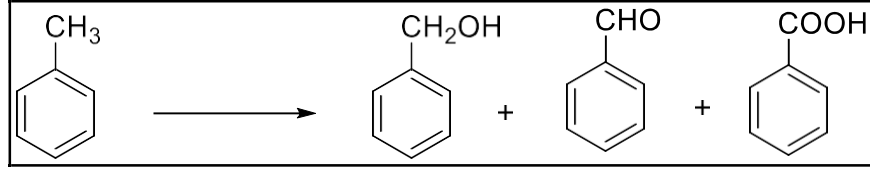
Şekil 3.8: Metan oksidasyonu üzerine yapılan öneri reaksiyon mekanizması.

Homoleptik ftalosiyanın ile yapılan bu çalışmalardan sonra sübstitüe olmayan ftalosiyanın ve -SO₂R (R:Hekzil, adamantil, metil) elektron çekici sübstitüe ftalosiyanınlar ile heteroleptik dimerik yapılar sentezlenerek metan oksidasyonu için kullanılmıştır [İşci et al., 2015]. Oksidant olarak m-klorobenzoik asidin kullanıldığı sistemde yapılan detaylı EXAFS, XANES, ESI-MS ve DFT çalışmaları hidroperokso oksidantının elektron açısından zengin merkez tarafında oluşacağı açıklanmıştır. Okso yapıların elektronca zengin dimer tarafından oluşması, elektron verici grupların daha iyi katalitik özellik sağlamasına sebep olabilir. Ayrıca çalışmada, ligand üzerindeki elektron verici grupların büyüklüğünün atması ile metanol oksidasyonunda dönüşüm numarasının arttığı görülmektedir. Dönüşüm numarası ligand üzerindeki elektron verici gruplara göre [FePc(SO₂^tBu)₄]₂N (32.1) < (FePc)₂N

(102.9) < [FePc(^tBu)₄]₂N (223.4) olarak sıralanmaktadır. Bu farkın oluşun demir-okso yapılarıdaki O-H gücünün farkından ileri geldiği düşünülmektedir.

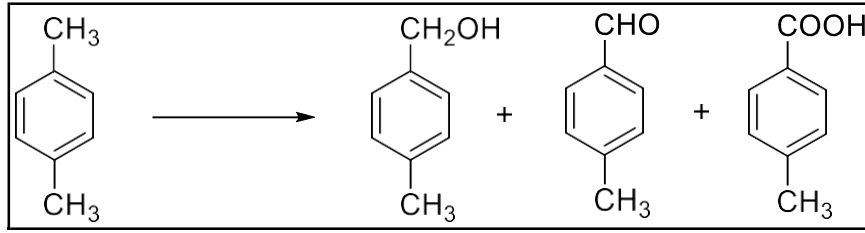
Metan oksidasyonunda porfirin dimerik yapısının kullanılması ilk olarak Kudrik ve ark tarafından [(TPP)Fe(N)Fe(TPP)] katalizörü kullanılarak yapılmıştır. Oksidan olarak m-kloroperbenzoik asidin kullanıldığı çalışmada yüksek değerlikli [(TPP)(m-CBA)Fe(^{IV})(μ-N)Fe(^{IV})(O)(TPP.+)]- yapısının metandaki güçlü C-H bağını okside edebilecek aktiviteye sahip olduğu gözlenmiştir [Kudrik et al., 2012].

Tersiyer bütıl (FePc(^tBu)₄)₂N katalizörü dışında elektron çekici süstitüe gruba sahip dimerik ftalosiyanın ile ilk çalışma aromatik yapılar toluen ve p-ksilen oksidasyonu üzerine yapılmıştır (İşci et al., 2009). -SO₂R (R: C₆H₁₃ ve R:C(CH₃)₃) elektron çekici süstitüe grupların katalitik performansı karşılaştırılmıştır.



Şekil 3.9: Toluen oksidasyonu.

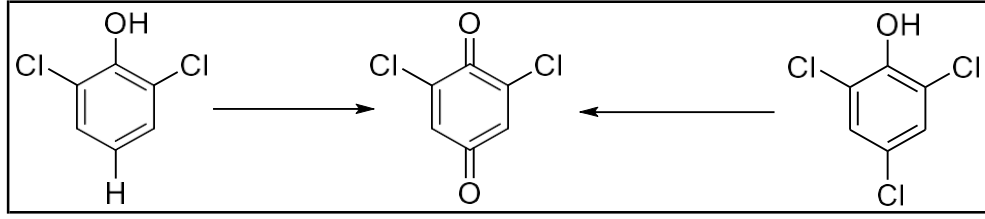
Toluen oksidasyonunda ürünler benzilik alkol, benzaldehit ve benzilik asittir (Şekil 3.9). Oksidasyon endüstriyel ve çevresel bakımdan daha avantajlı olması için solventsiz ortamda sadece toluen, katalizör ve oksidant kullanılarak gerçekleştirilmiş ve sonuçlar GC-MS ile takip edilmiştir. Hekzil sülfonil süstitüe (FePc(SO₂(C₆H₁₃)₄)₂N katalizörü 40°C’de yüksek dönüşüm numarasına sahipken, terbütıl süstitüe (FePc(SO₂(C(CH₃))₄)₂N katalizörü 60°C’de yüksek dönüşüm göstermiştir. İki katalizörde de benzoik asit seçiciliği (%83) görülürken, (FePc(^tBu)₄)₂N katalizöründe benzaldehitin (%51) daha yüksek oranda oluştuğu görülmektedir. Farklı süstitüe gruplara sahip dimerik katalizörlerin kullanımından kaynaklanan ürün seçiciliğinin sebebi açıklanamasa da ligandın uygun gruplar ile modifikasyonu sayesinde oksidasyon sonrası ürün seçiciliğinin ayarlanabildiği gösterilmiştir.



Şekil 3.10: p-ksilen oksidasyonu.

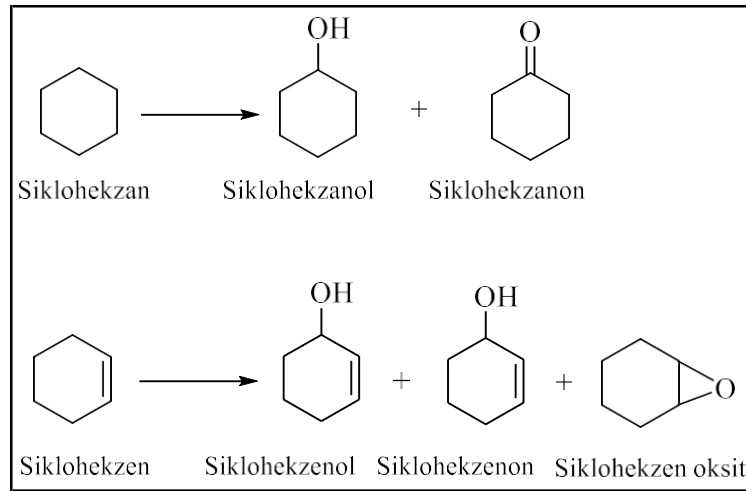
p-ksilen oksidasyonunda ürünler 4-metilbenzil alkol, p-tolualdehit, ve p-toluik asittir (Şekil 3.10). Oksidasyonda terbütül sülfonil sübstitüe gruba sahip dimerik yapı dönüşüm numarası ve seçicilik olarak hekzil sülfonil sübstitüe gruba sahip katalizörden daha iyi sonuç vermiştir. Terbütül sülfonil sübstitüe (FePc(SO₂(C(CH₃)))₄)₂N katalizörü ile neredeyse 600 döngü katalitik dönüşüm numarası ve %66 asit oluşumu ile yüksek ürün seçiciliği gözlenmiştir. Oksidasyonlar iki metil grubunda veya aromatik halkada değil, bir metil grubu üzerinden gerçekleşmiştir. Ayrıca tBuOOH oksidantı ile μ -okso yapıların kullanımında Fe-O-N katalizörlerinin kinon oluşturmak amacı ile aromatik yapıları da oksitlediği belirtilirken, μ -nitrido yapılardaki Fe-N-Fe ile sadece alkil gruplar üzerinde oksidasyon olduğu gözlenmiştir.

Çeşitli endüstriyel uygulamalardan oluşan klorlu aromatik bileşiklerin kontaminasyonu sonucu çevreden bu toksik kirleticilerin düşük enerji ve maliyet ile ortadan kaldırılması büyük önem taşımaktadır. Klorlu bileşikler biyolojik bozunmaya veya geleneksel arıtma yöntemleri ile ayrıştırılmazlar. Bu sebeple klorlu fenol yapıların oksidasyonu da dimerik yapıların katalizör olarak değerlendirilmesi amacıyla çalışılmıştır [Colomban et al., 2014]. Suda çözünebilen monomerik tetrasülfoftalosiyanın (FePcS) ile dimerik yapısı (FePcS)₂N, 2,4,6 triklorofenol oksidasyonunda kullanılmış ve suda gerçekleşen reaksiyonda dimerik yapının monomerik yapıdan oldukça üstün oksidasyon performansında olduğu bir kez daha gösterilmiştir (Şekil 3.11).



Şekil 3.11: Fenol oksidasyonu ve kinon oluşumu.

Olefinlerin katalitik oksidasyonları da, oksidasyon sonucu oluşan ürünlerin (siklohekzenon, siklohekzenol ve siklohekzen oksit) ilaç, polimer ve surfaktanlarda kullanılması sebebi ile önem taşımaktadır. Kudrik ve ark, oktaetil sübstitüe yapıya sahip μ -nitrido demir porifirin üretmiş ve siklohekzen ve siklohekzen oksidasyonunda etkili olduğunu gözlemlemiştir [Kudrik et al., 2013]. t -BuOOH oksidantı kullanılarak yapılan çalışmada siklohekzenon dönüşümü %82 ile en yüksek seçililikte oluşmuştur.



Şekil 3.12: Siklohekzen ve Siklohekzen oksidasyonu.

Şekil 3.12’de siklohekzen ve siklohekzene ait oksidasyon ürünleri görülmektedir. $(\text{FePc}^t\text{Bu}_4)_2\text{N}$ ile yapılan siklohekzen ve siklohekzen oksidasyonunda oksidant tipinin dimerik katalizör yapısı üzerinde farklı aktivasyon mekanizmaları oluşturduğu açıklanmıştır. H_2O_2 kullanılarak, çok güçlü bir iki elektronlu oksitleyici tür olan $\text{PcFe}^{(\text{IV})}\text{NFe}^{(\text{IV})}\text{O}(\text{Pc}+\bullet)$, heterolitik O-O bağ bölünmesi yoluyla perokso kompleksi $\text{PcFe}^{(\text{IV})}\text{NFe}^{(\text{IV})}\text{-OOH}(\text{Pc})$ ’den üretilir. Fakat t -BuOOH’dan üretilen $\text{PcFe}^{(\text{IV})}\text{NFe}^{(\text{IV})}\text{OO}^t\text{Bu}(\text{Pc})$, homolitik O-O bölünmesine maruz kalarak farklı reaktivite gösteren $\text{PcFe}^{(\text{IV})}\text{NFe}^{(\text{IV})}\text{-O}(\text{Pc})$ ve t -BuO• radikali oluşturur. $(\text{FePc}^t\text{Bu}_4)_2\text{N}$ -

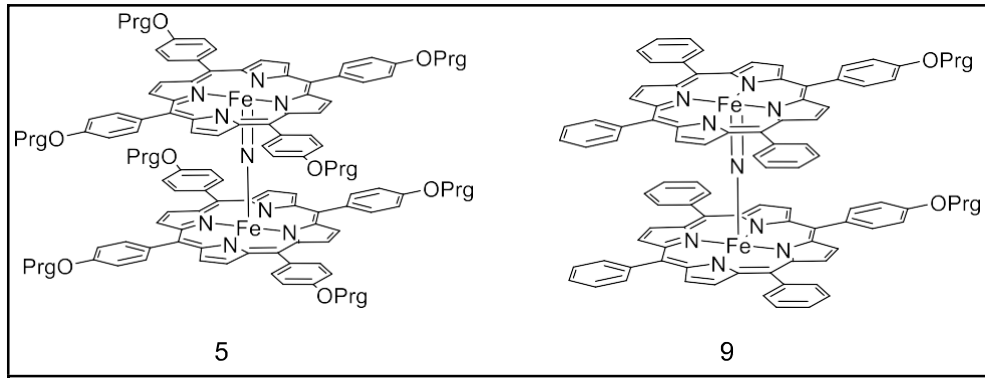
^tBuOOH katalitik sistemi, düşük katalizör miktarı ile birkaç saat içinde yüksek devir sayılarına sahip oksidasyon ürünleri sağlar ve alkanların, olefinlerin, alkilaromatik ve aromatik bileşiklerin C-H bağlarının oksidasyonunda etkilidir [Kudrik and Sorokin, 2017]. 2017 yılında Seo ve ark tarafından (FePc^tBu₄)₂N katalizörü kullanılarak yapılan sikloheksan oksidasyon çalışmasında katalizörü destekleyici maddeler üzerine çalışılmıştır. Katalizörün aktivitesinin perfloro karboksilik asit eşliğinde arttığı ve alkol/keton dönüşümünün 2 kat daha fazla olduğu, Trifloroasetik asit (TFA) ile de dönüşüm numarasının 32'den 504'e çıktığı belirtilmiştir [Seo et al., 2017]. Yüceel ve ark ise sikloheksan oksidasyonunu elektron verici (-OR) ve elektron çekici (-SO₂R) gruplara sahip dimerik ftalosiyanın ile denemiştir. Ürün seçiciliği sikloheksanon (%49) ve sikloheksanol (%22) ürünlerine doğru olmuş, elektron çekici grupların (-SO₂R) ise daha iyi katalitik aktiviteye sahip oldukları gösterilmiştir [Yüceel et al., 2022].

Tüm bu deneysel ve teorik hesaplamalı çalışmalardan μ -nitrido demir ftalosiyanın ve porfirin komplekslerinin güçlü C-H bağlarını okside edebilen etkili katalizörler olarak kullanılabileceği, demir porfirin komplekslerin oluşturduğu eksenel ligand yapıların katalizör üzerinde önemli etkiye sahip olduğu belirtilmiştir [Quesne et al., 2016]. Demir merkezleri arasında +3.5 oksidasyon durumu sayesinde hızlı elektron değişimi sağlandığı açıklanmış [İşçi, 2013], μ -nitrido platformlarının yüksek değeri ile aktif oksidasyon yapısı oluşturan güçlü Fe^(IV)-N-Fe^(IV) komplekslerini stabil tuttuğu gözlenmiştir. Özellikle -H₂O₂'nin oksidan olarak kullanıldığı oksidasyon reaksiyonlarında- demir atomları arasındaki yük delokalizasyonu, iki makrosiklik ligand yapı ve N-köprüleri H₂O₂ ve perasit oksidasyonunu aktive etmektedir. Böylece daha düşük sıcaklıklarda oluşan yüksek değerlikli demir-okso yapıları ile oksidasyon reaksiyonları daha ılımlı ve kolay şartlar altında gerçekleşebilmektedir [Affanasiev and Sorokin, 2016].

Tetrapirrol dimerlerin oksidasyon performansları tetrapirrol kısımların yapısına (porfirin, ftalosiyanın, porfirazin gibi); bu dimer yapıların benzer (homoleptik) veya farklı olmasına (heteroleptik); köprü atom çeşidine (O μ -oxo kompleks; N μ -nitrido kompleks; C μ -karbido kompleks) ve kullanılan geçiş meteline göre değişiklik göstermektedir.

4. TASARIM

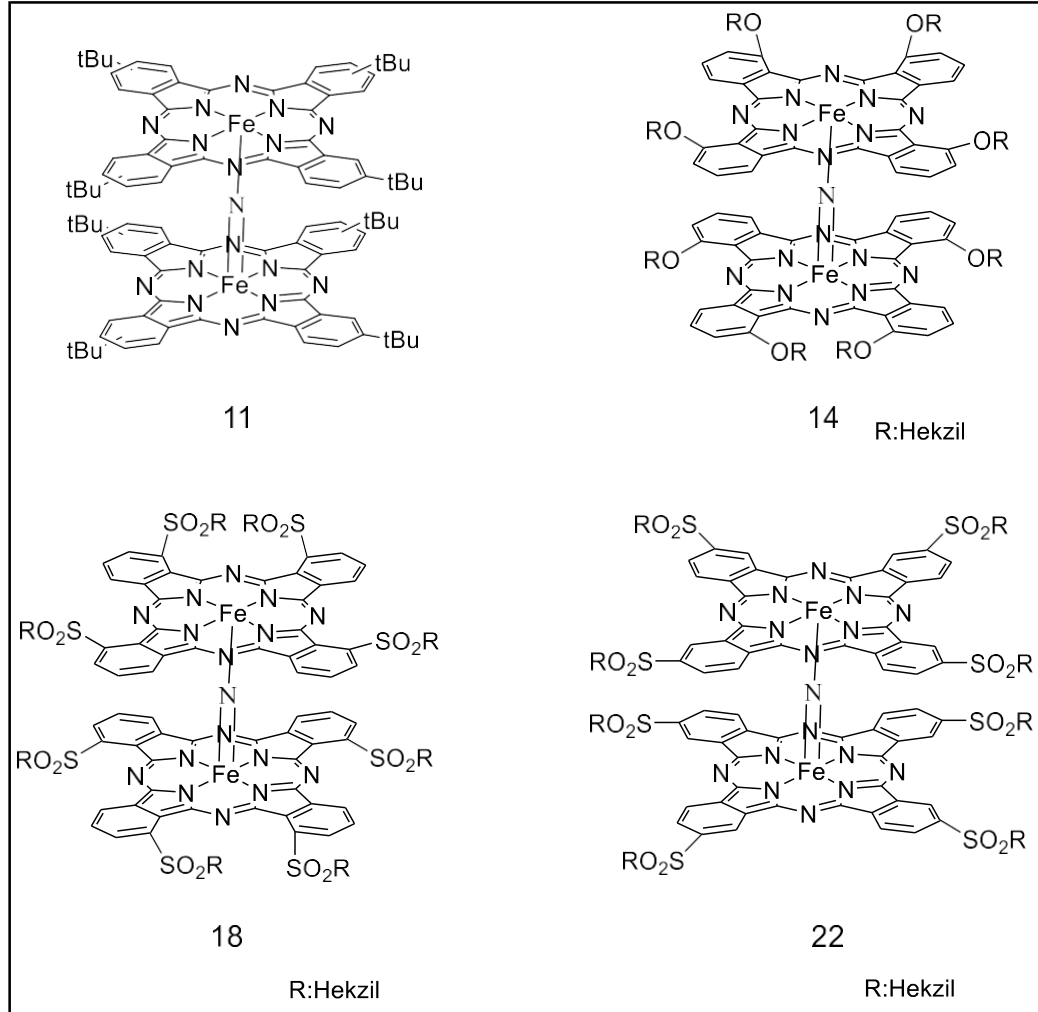
Porfirin sentezinde proparjil grup içeren μ -nitrido yapıların tasarımında değişik birkaç yol denenmiştir. Dimer yapılar, monomerik demir yapıların yüksek kaynama noktasına sahip ksilen veya α -kloronaftalen içinde sodyum azid ilave edilerek reaksiyona sokulması ile elde edilir. Zorlu koşullarda yapılan bu reaksiyonda gerçekleşebilecek istenmeyen reaksiyonları engellemek ve alkinin ayrışmasını önlemek için proparjil yapısının en son basamakta eklenmesi uygun bulunmuştur. Bu yöntemde proparjil bromürün reaksiyona girebileceği en basit fonksiyonel yapı, hidroksil grubu olacaktır. Ayrıca, hidroksil fonksiyonlarının muhtemelen demir iyonlarını koordine ettiği bilinmektedir. Bu sebeple porfirinleri sentezlerken iki yoldan ilerlenmiştir. İlk yöntem metoksillenmiş porfirinler hazırlayarak bunları demirle metalleme, dimer kompleks yapıları oluşturmak, ardından metalleri uzaklaştırarak hidroksi yapısı oluşturmak ve proparjil bromür ile proparjil yapısını eklemektir. Bu yöntem Şekil 4.1’de gösterilen 5 numaralı okta-fonksiyonlanmış molekülün sentezinde kullanılmıştır. Difonksiyonlanmış homoleptik yapılarda ise direkt hidroksi gruba sahip porfirin moleküller hazırlanmış ve bunlar metalleştirilip dimer yapılar sentezlenmiştir. Proparjilleme işlemi yine bu hidroksi grup içeren dimerler üzerinden yapılmıştır. Şekil 4.1’de gösterilen 9 numaralı molekül bu yöntem ile sentezlenmiş difonksiyonel dimer porfirin molekülüdür.



Şekil 4.1: Okta-fonksiyonlanmış ve di-fonksiyonlanmış dimer porfirin yapıları.

Çalışmanın ikinci kısmında ftalosiyanın dimer sentezleri yapılmıştır. Sadece demir metalinin kullanılması sebebi ile homometalik olarak adlandırılabilen μ -nitrido demir ftalosiyaninler farklı substitüe yapılar ile fonksiyonlandırılarak

sentezlenmiştir. Elektron verici gruplara sahip tersiyer bütül-Pc, OR-Pc ile elektron çekici gruplara sahip periferol olmayan SO₂R-Pc ve periferol SO₂R-Pc monomerik yapıları, ftalonitril türevlerinden sentezlenmiş, sentezlenen bu ftalosiyeninler ile ksilen ve sodyum azid eşliğinde sırasıyla Şekil 4.2’de gösterilen 11, 14, 18 ve 22 nolu ftalosiyeninler sentezlenmiştir. Sentezlenen bu moleküllerin çeşitli alifatik ve aromatik yapıdaki solventlerin oksidasyonu üzerinde katalitik etkilerinin incelenmesi hedeflenmiştir.

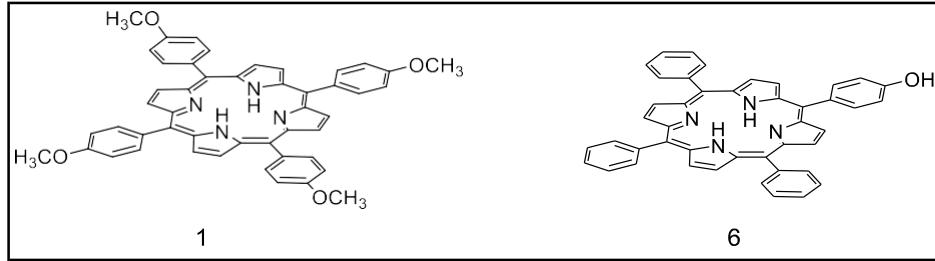


Şekil 4.2: Farklı süstitüe gruplara sahip dimer ftalosiyenin yapıları.

5. BULGULAR ve TARTIŞMA

5.1. Sentez

μ -nitrido demir porfirin kompleksleri, monomerik demir yapıların sodyum azid (NaN_3) eşliğinde α -kloronaftalen veya ksilen solventi içinde riflaks düzeneği kurularak kaynama noktasında reaksiyona sokularak sentezlenir [İşçi et al., 2014] [Sorokin et al., 2013]. Monomerik demir porfirin yapıları ise substitüe porfirin moleküllerinin DMF solventi içinde argon gazı altında FeCl_2 ile reaksiyonundan elde edilir [İşçi et al., 2009]. Porfirin sentezi bir aldehit ve pirol ile asit ortamında Lindsey yöntemine göre yapılmıştır [Pollak et al., 1998]. Bu tezde başlangıç maddesi olarak metoksi gruplara sahip p-anisaldehit ve benzaldehit/4-hidroksibenzaldehit maddeleri kullanılarak, pirol ile propiyonik asit ortamında reflux altında reaksiyona koyularak Şekil 5.1'de yer alan metoksi ve hidroksi grup içeren porfirin molekülleri elde edilmiştir. Bu moleküller sentez basamaklarının başlangıcıdır, tüm diğer moleküller bu moleküller üzerinden oluşturulmuştur.

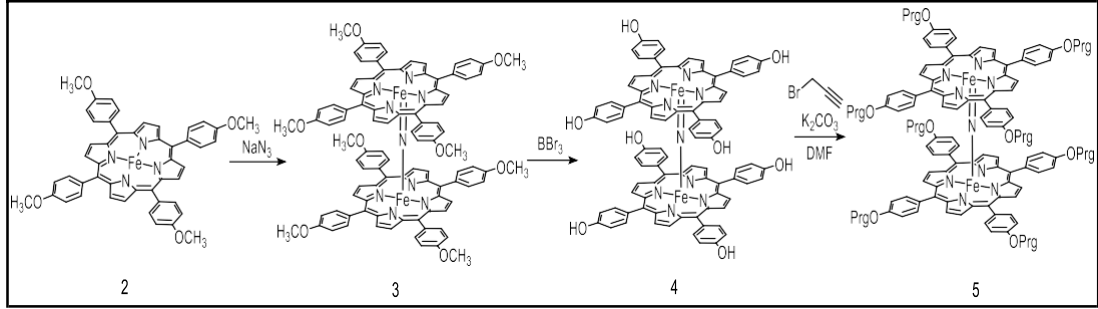


Şekil 5.1: 1 ve 6 no'lu başlangıç porfirin molekülleri.

5.1.1. Okta-fonksiyonel μ -Nitrido Porfirin Moleküllerinin Sentezi

Şekil 5.2'de okta-fonksiyonel μ -nitrido sentezine ait sentez basamakları ve ürünler görülmektedir. İlk dimer yapı olan 3 numaralı μ -nitrido demir porfirin [$\text{FePor}(\text{OMe})_4$] $_2\text{N}$, 2 numaralı $\text{FePor}(\text{OMe})_4$ monomer yapının ksilen solventi içinde NaN_3 ile reaksiyonundan %58 verim ile elde edilmiştir [İşçi et al., 2014]. Daha sonra bu molekül diklorometan içinde BBr_3 ile oda sıcaklığında reaksiyona sokularak %80 verim ile demetilasyon işlemi yapılmış, $-\text{CH}_3$ molekülleri koparılarak yapıda sadece $-\text{OH}$ oluşması sağlanmıştır [Bourre et al., 2003]. Daha sonra $-\text{OH}$ bağları yerine

proparjil bromür ve DMF solventi içinde proparjil yapısı eklenmiştir [Zheng et al., 2018]. 5 numaralı $[\text{FePor}(\text{OPrg})_4]_2\text{N}$ molekülü %80 verim ile elde edilmiştir. Yapısal analizler için ise sırasıyla MALDI-MS FT-IR, UV ve EPR spektrumlarından yararlanılmıştır.



Şekil 5.2: Okta-fonksiyonel μ -nitrido demir porfirin kompleksleri sentez basamakları

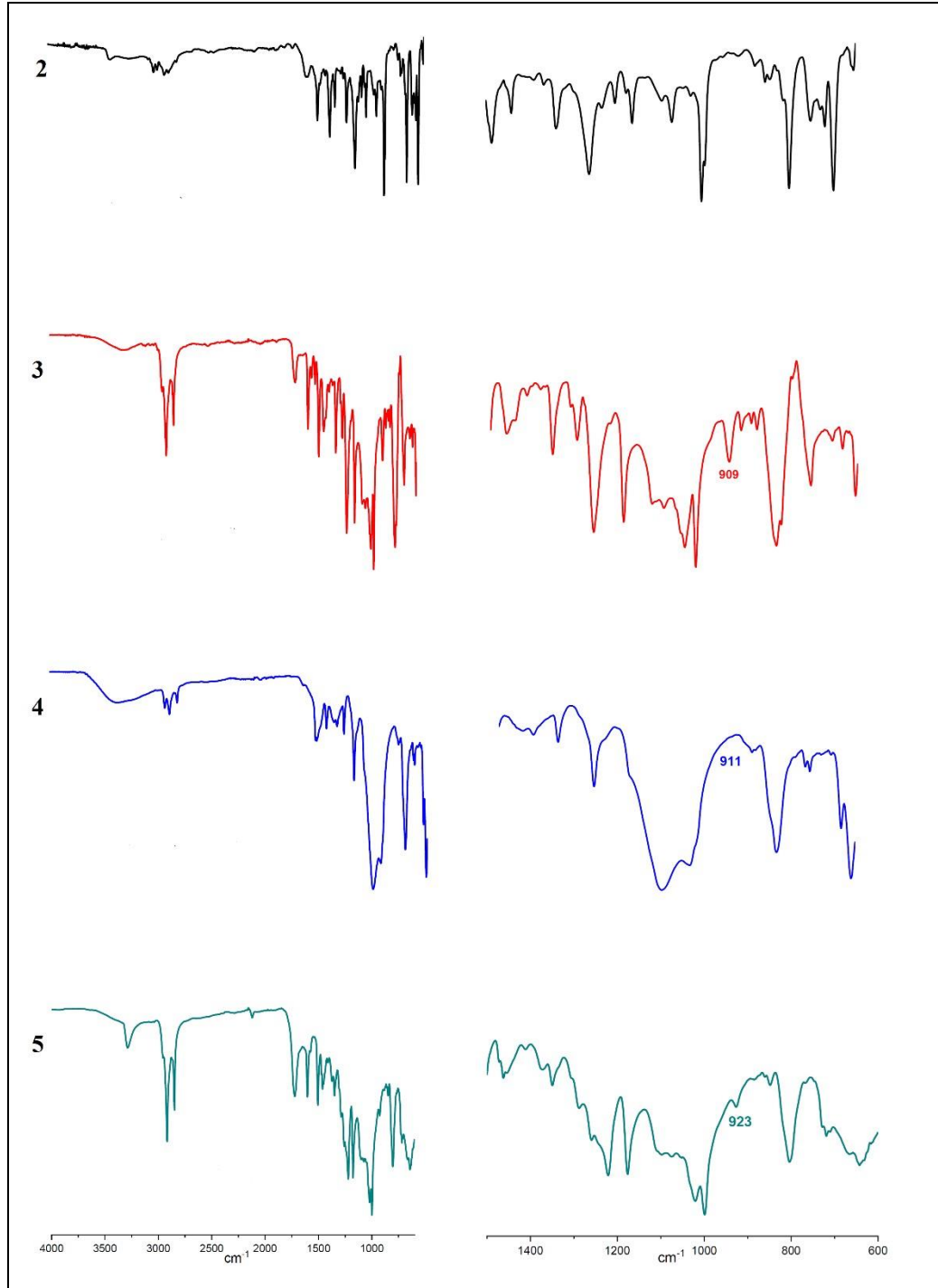
Ürünlere ait kütle analiz sonuçları Tablo 5.1’de gösterilmektedir.

Tablo 5.1: Okta-fonksiyonel monomer ve dimer yapıların kütle analiz değerleri.

Porfirin	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (g/mol)	Teorik Değer (m/z)
1	$\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_4$	734	735 $[\text{M}]^+$
2	$\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{FeN}_4\text{O}_4$	788	788 $[\text{M}]^+$
3	$\text{C}_{96}\text{H}_{72}\text{Fe}_2\text{N}_9\text{O}_8$	1591	1587 $[\text{M}]^+$
4	$\text{C}_{88}\text{H}_{56}\text{Fe}_2\text{N}_9\text{O}_8$	1479	1480 $[\text{M}+\text{H}]^+$
5	$\text{C}_{112}\text{H}_{72}\text{Fe}_2\text{N}_9\text{O}_8$	1783	1783 $[\text{M}]^+$

μ -nitrido porfirin yapıları, karakteristiğindeki $\text{Fe}-\text{N}=\text{Fe}$ yapısı ile $900\text{-}940\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda spesifik pik verirler [İşçi et al., 2014]. Bu sebeple FT-IR spektrumu bu yapıların analizinde önemli bir yer tutmaktadır. Porfirinoid yapıların doğası gereği bu pik substitüe gruplara göre kayma yapıp değişim gösterebilir. Şekil 5.3’de dimer yapıları için FT-IR spektrumları görülmektedir. 3 numaralı $[\text{FePor}(\text{OMe})_4]_2\text{N}$ molekülünde belirgin $\text{Fe}-\text{N}=\text{Fe}$ yapısı 909 cm^{-1} ’de görülürken, $[\text{FePor}(\text{OH})_4]_2\text{N}$ (4) molekülünde geniş C-O piki tarafından çevrenmekte ve belirgin olmamakta, 5 numaralı $[\text{FePor}(\text{OPrg})_4]_2\text{N}$ son molekülde ise 923 cm^{-1} ’de görülmektedir. 4 numaralı $[\text{FePor}(\text{OH})_4]_2\text{N}$ molekülünde yapıdaki $-\text{OH}$ bağından kaynaklı 3400 cm^{-1}

¹,de geniş bir dalga boyu görülmektedir. Ayrıca 5 numaralı [FePor(OPrg)₄]₂N molekülüne ait spesifik C-H ve C≡C pikleri 3291 ve 2122 cm⁻¹'de görülmektedir.

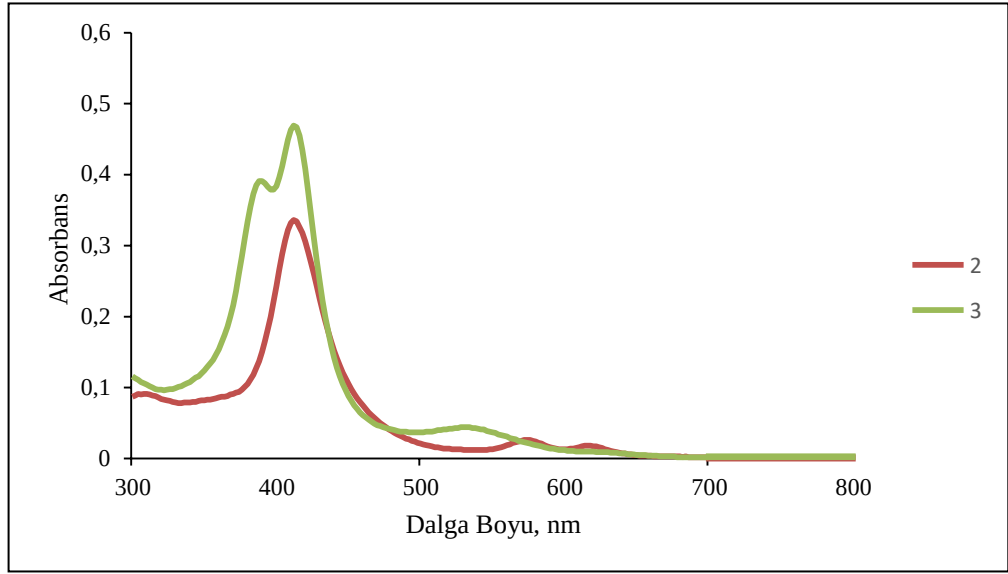


Şekil 5.3: FePor(OMe)₄ (2), [FePor(OMe)₄]₂N (3), [FePor(OH)₄]₂N (4) ve [FePor(OPrg)₄]₂N (5) porfirin moleküllerine ait FT-IR spektrumları.

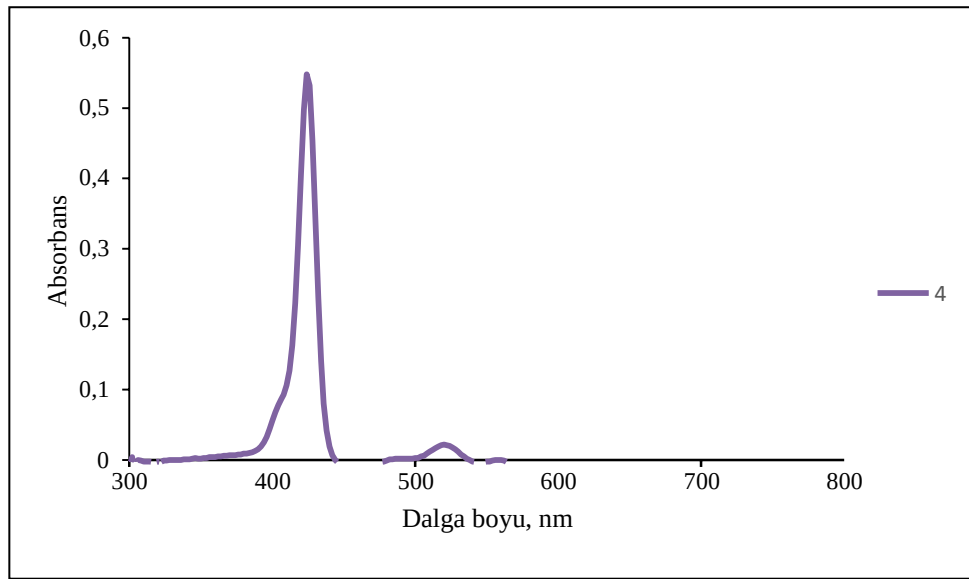
Dimer yapılara ait bir diğer önemli, ayırt edici analiz ise UV analizidir. Porfirinler UV spektrumunda 400–450 nm’de B bandı, 500–700 nm’de Q bandı olmak üzere absorpsiyon göstermektedir. Dimer yapılara geçişte bu bandlarda kayma gözlemlenir. Literatürde sentezlenen ilk μ -nitrido porfirinlerde 390 nm’de güçlü bir Soret bandı ve 533 nm’de zayıf bir Q bandı görülmektedir [Kudrik et al., 2012] [Summerville and Cohen, 1976]. Şekil 5.4’te monomerik demir porfirin ve [FePor(OMe)₄]₂N (3) dimer yapısının diklorometan içerisinde çekilmiş UV analizi aynı spektrumda gösterilmektedir. Dimer yapıya geçişte Soret ve Q bandındaki kayma net olarak görülmektedir. [FePor(OH)₄]₂N (4) molekülü ise diklorometan içinde çözünmediğinden DMF içinde analiz yapılmış ve Soret bölgesindeki keskin band Şekil 5.5’te gösterilmiştir. [FePor(OPrg)₄]₂N (5) molekülüne ait diklorometan solventi ile çekilmiş UV spektrumu Şekil 5.6’da gösterilmiştir. Molekülün diklorometan yapıda aglomere olduğu ve monomer yapı gibi bir davranış sergilediği gözlenmiştir. Tablo 5.2’de dimer moleküllerine ait tüm Soret ve Q bandı değerleri verilmektedir.

Tablo 5.2: Okta-fonksiyonel dimer porfirin yapılara ait maksimum absorpsiyon değeri ve log (ϵ) sönmüleme katsayısı değerleri.

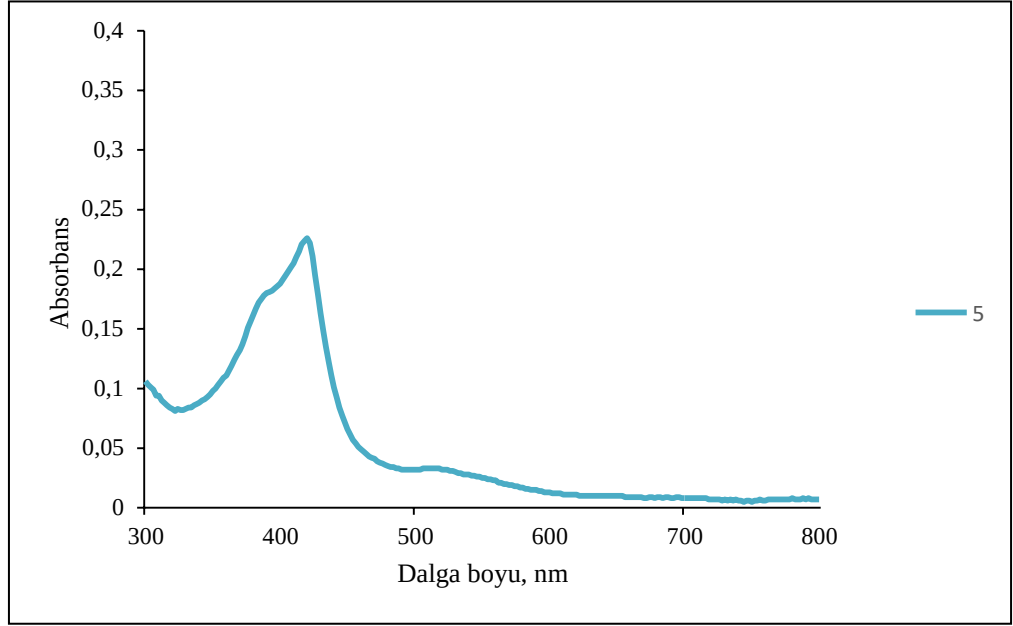
μ -nitrido kompleks yapıları (solvent)	$\lambda_{\max}$ (nm)	
	Soret bandı, nm (log ϵ)	Q bandı, nm (log ϵ)
3 (DCM)	393 (4.59) 414 (4.68)	536 (2.61)
4 (DMF)	424 (5.12)	522 (3.32) 560 (3.13)
5 (DCM)	420 (4.50)	522 (2.56)



Şekil 5.4: FePor(OMe)_4 (2) ve $[\text{FePor(OMe)}_4]_2\text{N}$ (3) porfirin moleküllerinin UV spektrumları (çözücü CH_2Cl_2).

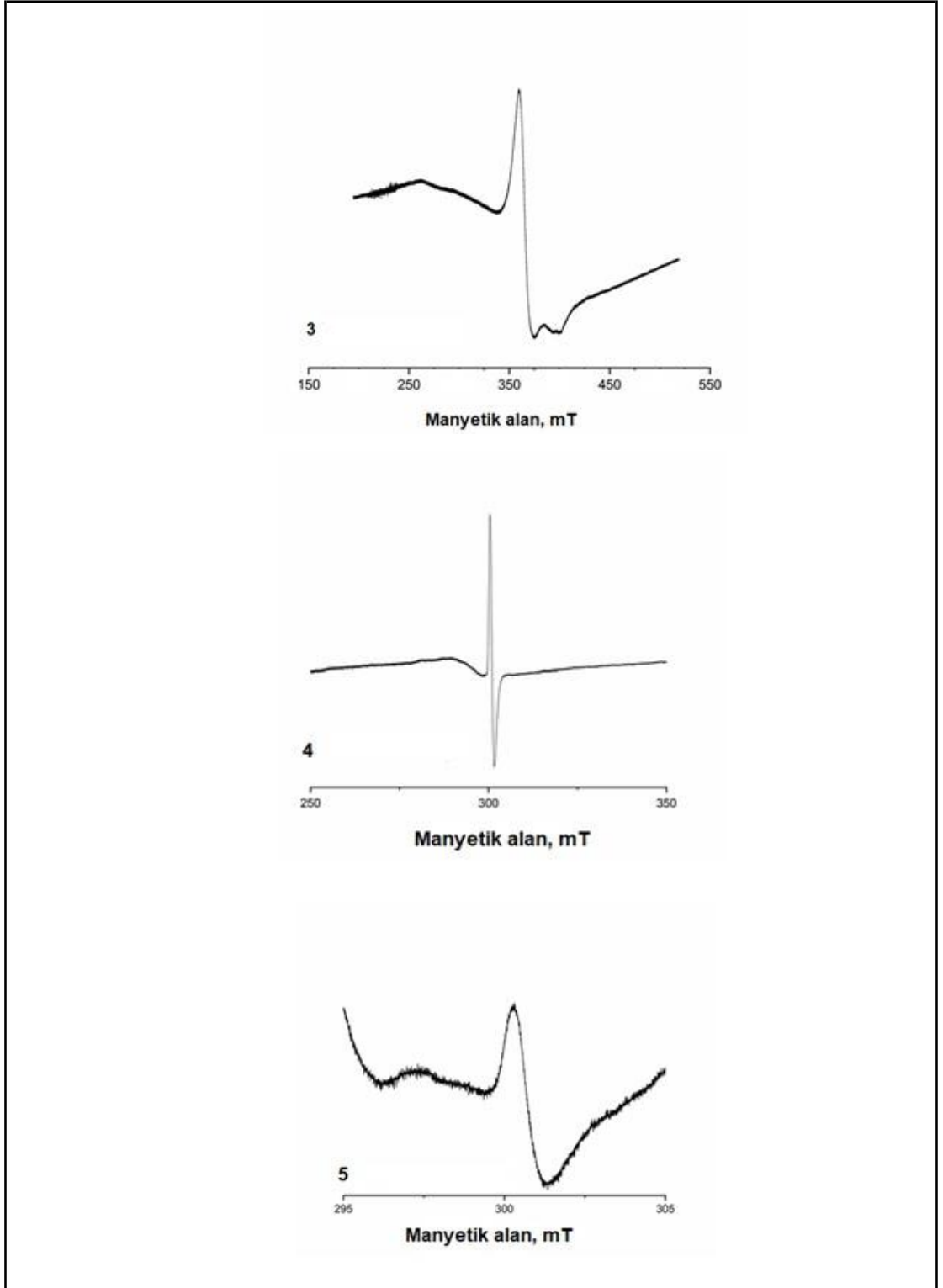


Şekil 5.5: $[\text{FePor(OH)}_4]_2\text{N}$ (4) molekülünün DMF çözücüsü içinde çekilmiş UV spektrumu.



Şekil 5.6: $[\text{FePor}(\text{OPrg})_4]_2\text{N}$ (5) molekülünün CH_2Cl_2 çözücüsü içinde çekilmiş UV spektrumu.

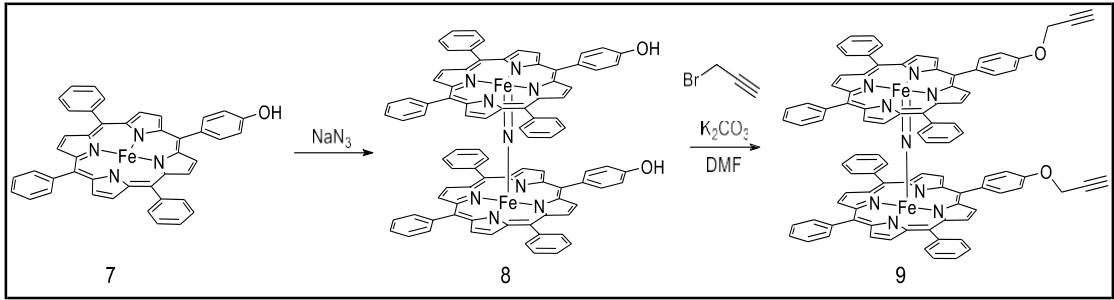
Genellikle μ -nitrido demir porfirinoidler $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-N-Fe}^{\text{IV}}$ oksidasyon basamağına sahiptir. Bu sebeple EPR spektrumunda iki eş değer demir merkezi üzerindeki elektron delokalizasyonundan kaynaklanan sinyaller görülmesi beklenmektedir [Goedken and Ercolani, 1984]. Monomer yapılarda bu sinyal görülmezken dimerik yapılarda keskin bir sinyal görülmektedir. Şekil 5.7’de dimer yapılara ait EPR spektrum sonuçları görülmektedir.



Şekil 5.7: μ -nitrido komplekslerin EPR spektrumları $[\text{FePor}(\text{OMe})_4]_2\text{N}$ (3), $[\text{FePor}(\text{OH})_4]_2\text{N}$ (4), $[\text{FePor}(\text{OPrg})_4]_2\text{N}$ (5).

5.1.2. Di-fonksiyonel μ -Nitrido Porfirin Moleküllerinin Sentezi

Di-fonksiyonel hidroksi bağlı μ -nitrido sentezinde ise Şekil 5.8’de görülen sentez basamakları izlenmiştir. Okta fonksiyonelde direkt olarak hidroksi yapılarda gidip metalleme ve daha sonra dimer yapıya geçmek koordinasyon polimerleri oluşumu riskini artırabilirdi. Ancak iki hidroksile sahip dimer yapının buna yol açmayacağı düşünülmüştür. Bu hipotezi test etmek için doğrudan hidroksi fonksiyonel grup içeren porfirin demirlenerek dimer yapıya geçilmiştir. Sodyum azid ve ksilen solventi ile %67 verim ile $[\text{FePorOH}]_2$ (8) elde edilmiş daha sonra Di-fonksiyonel dimer yapıdan da propargil bromür ile 9 numaralı $[\text{FePorOPrg}]_2\text{N}$ %70 verim ile sentezlenmiştir. Yapılar Maldi-MS, FT-IR, UV ve EPR spektrumları ile aydınlatılmıştır.



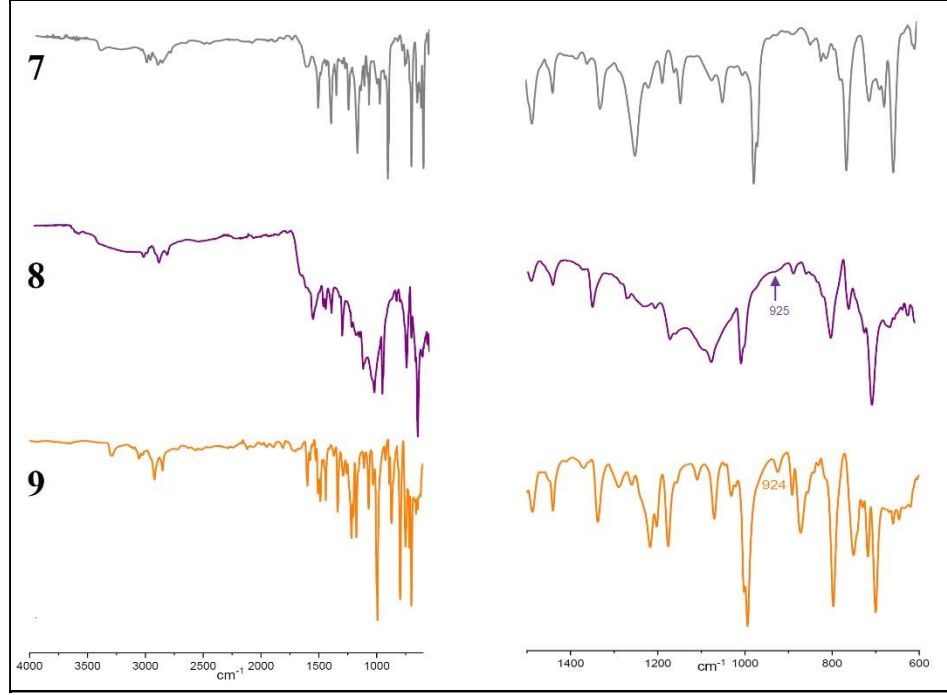
Şekil 5.8: Di-fonksiyonel μ -nitrido demir porfirin kompleksleri sentez basamakları.

Maldi-MS sonuçlarına göre kütle analizi yapıldığında beklenen molekül iyon piklerinin elde edildiği görülmektedir. Tablo 5.3’te kapalı formüle göre hesaplanan değer ve analiz sonucuna göre elde edilen değerler doğrultusunda tüm moleküllerin kütle analiz sonuçları verilmektedir.

Tablo 5.3: Di-fonksiyonel monomer ve dimer yapıların kütle analiz değerleri.

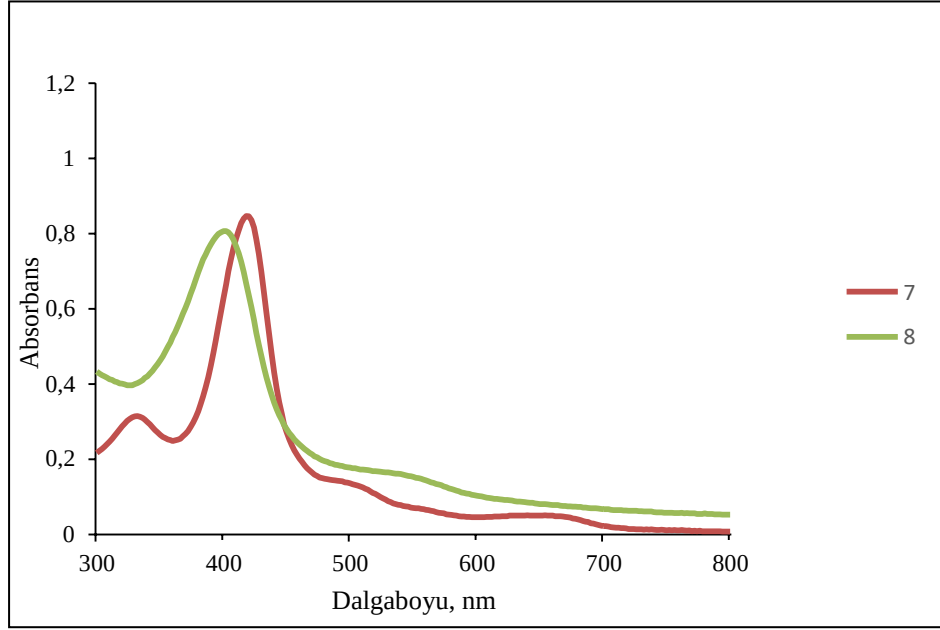
Porfirin	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (g/mol)	Teorik Değer (m/z)
6	$\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}$	63	$630 [\text{M}]^+$
7	$\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{FeN}_4\text{O}$	684	$684 [\text{M}]^+$
8	$\text{C}_{88}\text{H}_{56}\text{Fe}_2\text{N}_9\text{O}_2$	1383	$1383 [\text{M}]^+$
9	$\text{C}_{94}\text{H}_{60}\text{Fe}_2\text{N}_9\text{O}_2$	1458	$1459 [\text{M}+\text{H}]^+$

Moleküllerin FT-IR sonuçları incelendiğinde Fe-N=Fe karakteristik pikinin [FePorOH]₂ (8) molekülünde -OH titreşiminden örtüldüğü fakat [FePorOPrg]₂ (9) molekülünde 924 cm⁻¹'de pik verdiği görülmektedir. Proparjil yapısına ait alkin yapılarda IR grafiğinde gözlenmiştir. Şekil 5.9'da monomer ve iki dimer yapıya ait FT-IR spektrumları verilmektedir.



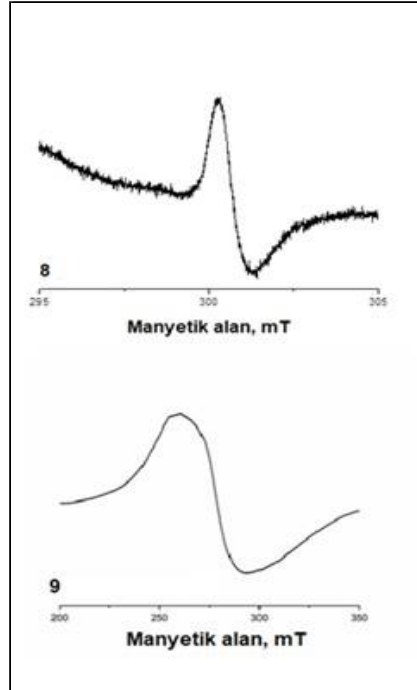
Şekil 5.9: Di-fonksiyonel monomer ve dimer yapıların FT-IR spektrumları [FePorOH] (7), [FePorOH]₂N (8) ve [FePorOPrg]₂N (9).

Şekil 5.10'da monomer ve dimer yapının UV analiz sonuçları üst üste örtüştürülerek verilmektedir. Diklorometanda yapılan ölçümlerde monomerden dimere geçişte Soret bandındaki kayma görülmektedir.



Şekil 5.10: [FePorOH] (7) ve [FePorOH]₂N (8) moleküllerine ait UV spektrumu (çözücü diklorometan).

Moleküllerin EPR spektrum sonuçları Şekil 5.11’de verilmektedir. İki dimer yapıda da elektron delokalizasyonundan kaynaklanan keskin pik incelenmiştir. Porfirinler Fe^{III}-Fe^{IV} oksidasyon basamağına sahiptir.

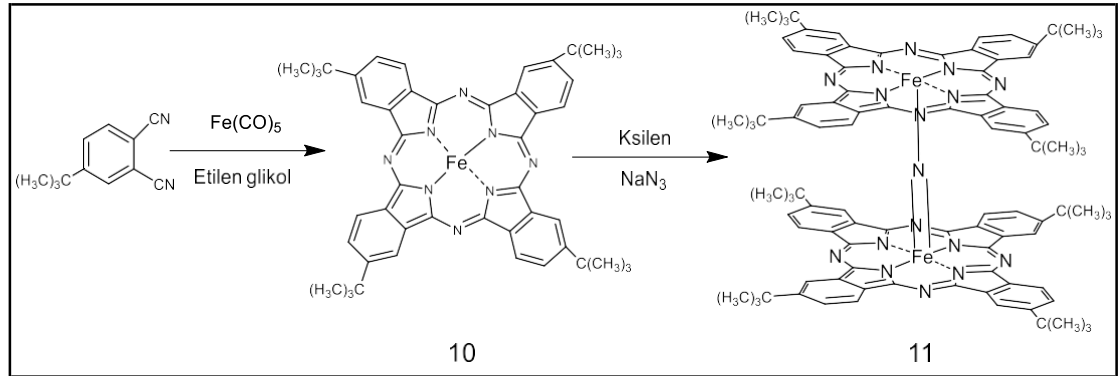


Şekil 5.11: Di-fonksiyonel μ -nitrido komplekslerin EPR spektrumları [FePorOH]₂N (8) ve [FePorOPrg]₂N (9).

5.1.3. μ -Nitrido Ftalosiyanin Moleküllerinin Sentezi

Çalışmanın ikinci kısmına dahil olan homoleptik-homometalik μ -nitrido yapılar tersiyer bütül, hekzilokso, hekzil sülfonil ve periferik konumdaki hekzil sülfonil gibi farklı substitüe grup içeren ftalosiyaninlerin ksilen ve NaN_3 eşliğinde reaksiyona koyulması ile elde edilmiştir. Demir ftalosiyanin reaksiyonu ilgili substitüe grubu taşıyan ftalonitrillerden meydana gelmektedir.

Şekil 5.12’de sentez şeması gösterilen tersiyer bütül μ -nitrido demir ftalosiyanin $[\text{FePc}(\text{tert-bütül})_4]_2\text{N}$ daha önce birçok araştırmacı tarafından sentezlenmiş ve çeşitli uygulamalarda kullanılmıştır. Bu çalışmada da daha önce sentezlenen yöntem ile %31 verim ile $[\text{FePc}(\text{tert-bütül})_4]_2\text{N}$ (11) dimer kompleksi elde edilmiştir (Sorokin et al., 2008). Dimer yapılar için en belirgin özellik olan FT-IR analizi sonucunda görülen Fe-N=Fe titreşimi (938 cm^{-1}) ile μ -nitrido yapının oluştuğu görülmüştür. Maldi spektrumu sonucu çıkan kütle değeri ise teorik değeri doğrulamaktadır (Tablo 5.4).



Şekil 5.12: $[\text{FePc}(\text{tert-bütül})_4]_2\text{N}$ sentezi.

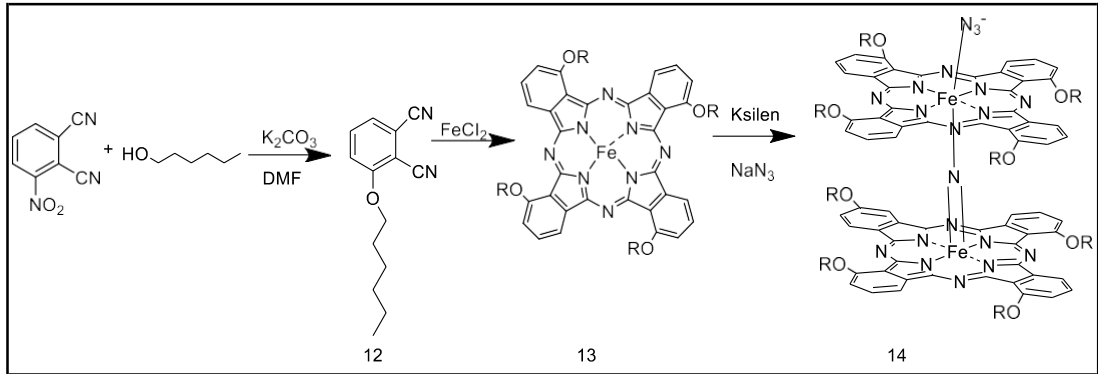
Tablo 5.4: Dimer Ftalosiyanin yapıların kütle analiz değerleri.

Ftalosiyanin	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (g/mol)	Teorik Değer (m/z)
11	$\text{C}_{96}\text{H}_{96}\text{N}_{17}\text{Fe}_2$	1599.63	1599 $[\text{M}]^+$
14	$\text{C}_{112}\text{H}_{128}\text{Fe}_2\text{N}_{17}\text{O}_8$	1952	1950 $[\text{M-H}]^+$
18	$\text{C}_{112}\text{H}_{128}\text{Fe}_2\text{N}_{16}\text{O}_{16}\text{S}_8$	2336.53	2358 $[\text{M+Na}]^+$
22	$\text{C}_{112}\text{H}_{128}\text{Fe}_2\text{N}_{16}\text{O}_{16}\text{S}_8$	2334.6	2335 $[\text{M-N}_3]^+$

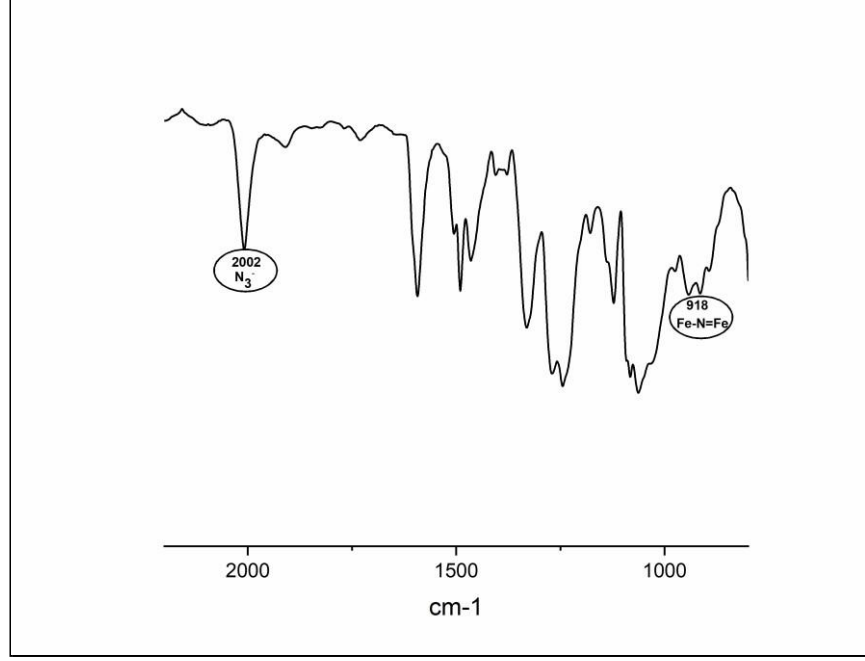
Tablo 5.5: Dimerik ftalosiyanin FT-IR sonuçları.

Ftalosiyanin	Fe-N=Fe (cm ⁻¹)
11	938
14	918
18	915
22	931

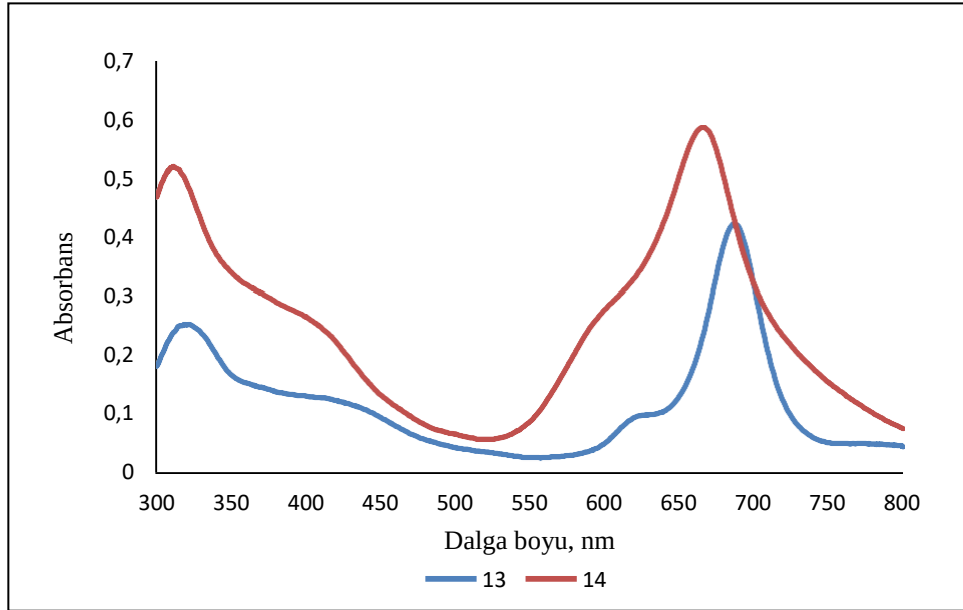
4 nolu [FePc(OHekzil)₄]₂N dimer yapısı %42 verim ile elde edilmiştir. 3-nitro ftalonitrilden başlayan reaksiyon, hekzil ftalonitrilin FeCl₂ ile siklotetramerizasyonundan ftalosiyanin yapısını oluşması kütle analizi ve FT-IR analizinde görülmektedir. Ksilen ve NaN₃ ile yapıların dimerleşme reaksiyonunda 14 nolu madde elde edilmiştir. 5.14’de verilen FT-IR sonuçlarına göre Fe-N-Fe antisimetrik gerilmesi 918 cm⁻¹’de görülmektedir. Ayrıca 2002 cm⁻¹’de görülen N³⁻ titreşimi Fe^{III}-N-Fe^{IV} ile bağ kurarak yapıyı Fe^{IV}-N-Fe^{IV} şeklinde oluşturur [İşçi et al., 2009]. Bu delokalize olmayan yapının oluşumu EPR analizinde sinyal alınmaması ile de doğrulanmaktadır. Şekil 5.15’de 13 ve 14 no’lu ftalosiyaninlerin UV-vis spektrumu verilmiştir. Monomerden dimerik yapı oluşumunda Soret bandındaki kayma (686 nm’den 662 nm’ye) görülmektedir.



Şekil 5.13: [FePc(OHekzil)₄]₂N sentezi.



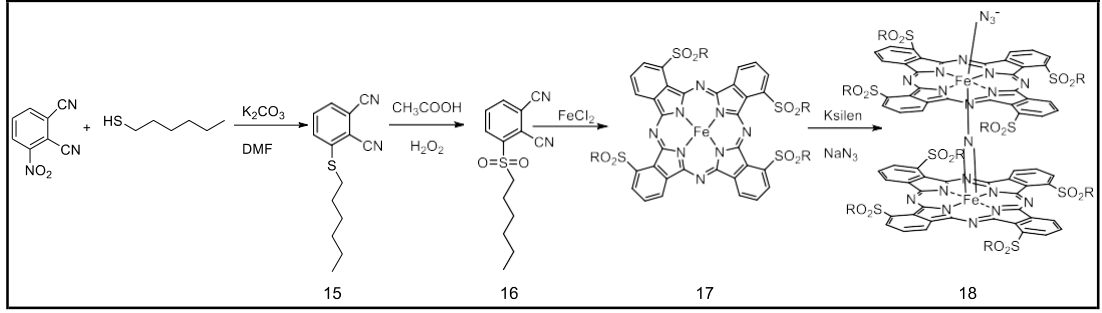
Şekil 5.14: 14 nolu $[\text{FePc}(\text{OHekzil})_4]_2 \text{N}$ bileşiğinin FT-IR spektrumu.



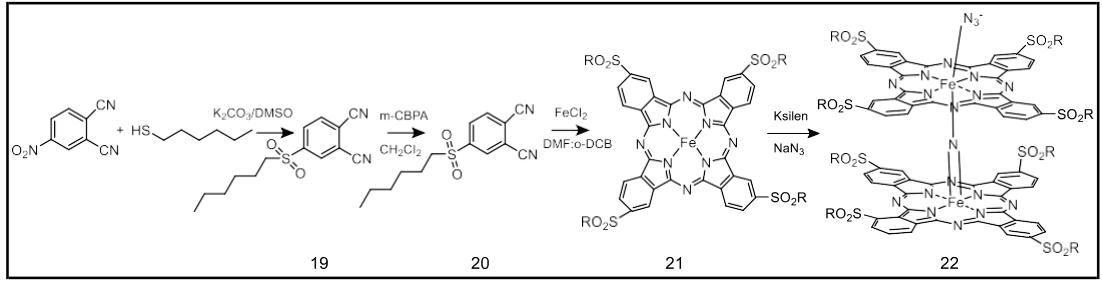
Şekil 5.15: 13 ve 14 nolu ftalosiyanınların UV-Vis spektrumu.

Şekil 5.16 ve 5.17’te görülen 18 ve 22 numaralı periferolmayan ve periferol - SO_2R ile süstitüe dimerik ftalosiyanınların sentezi sırasıyla 3-nitro ftalonitril ve 4-nitro ftalonitrilden başlanarak - SO_2R ftalonitrillerin FeCl_2 ile siklotetramerizasyonundan elde edilerek oluşturulan ftalosiyanınlar ile yapılmıştır. 17 ve 21 nolu ftalosiyanınlar ksilen ve NaN_3 ile birlikte argon altında reaksiyona

koyularak %70 ve %57 verimle 18 ve 22 no'lu dimerik ftalosiyeninler elde edilmiştir. FT-IR sonuçlarına Fe-N-Fe titreşimleri 915 cm^{-1} ve 931 cm^{-1} 'de görülmektedir. Ayrıca 14 no'lu ftalosiyaninde görüldüğü gibi bu iki üründe de N^{3-} bağlanması görülmüştür. Ürünlerin EPR analizlerinde sinyal görülmemesi de yapılarda $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-N-Fe}^{\text{IV}}$ delokalize olmayan yapının oluştuğunu gösterir.

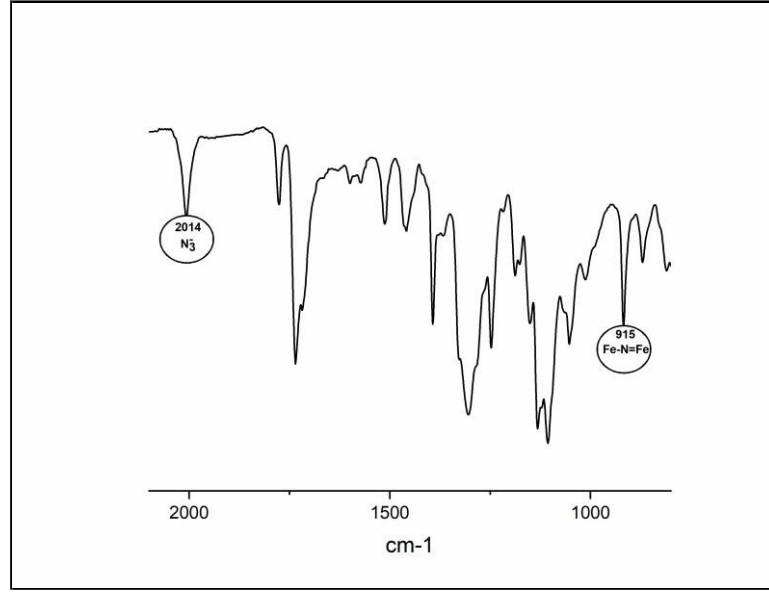


Şekil 5.16: $[\text{FePc}(\text{SO}_2\text{Hekzil})_4]_2\text{N}$ (18) sentezi.

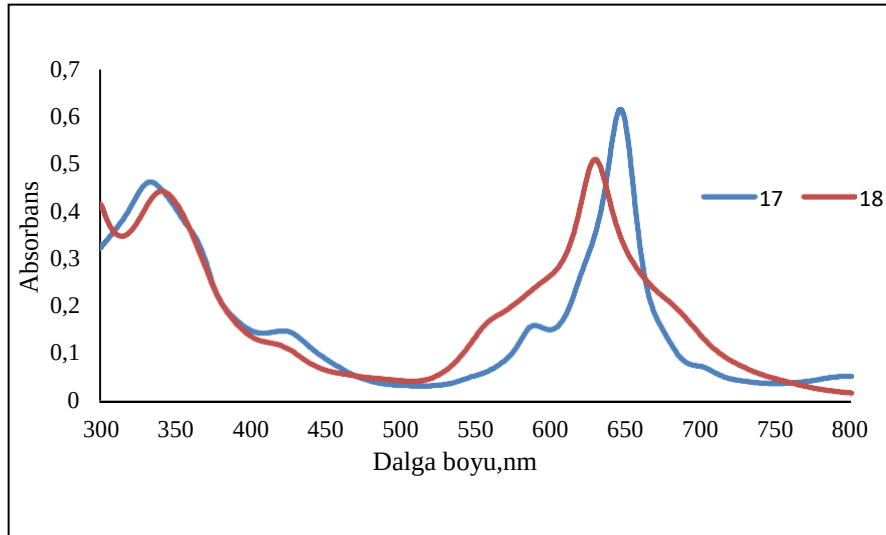


Şekil 5.17: p- $[\text{FePc}(\text{SO}_2\text{Hekzil})_4]_2\text{N}$ sentezi.

Şekil 5.19'da 18 nolu dimerik ftalosiyenin ve 17 nolu monomerik ftalosiyenin diklorometan içinde çözünerek yapılan UV-vis spektrumu üst üste koyularak verilmektedir. Monomerin 649 nm 'den dimer oluştururken Soret bandında görülen 629 nm 'ye kayması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 5.18: 18 numaralı $[\text{FePc}(\text{SO}_2\text{Hekzil})_4]_2\text{N}$ molekülünün FT-IR spektrumu.

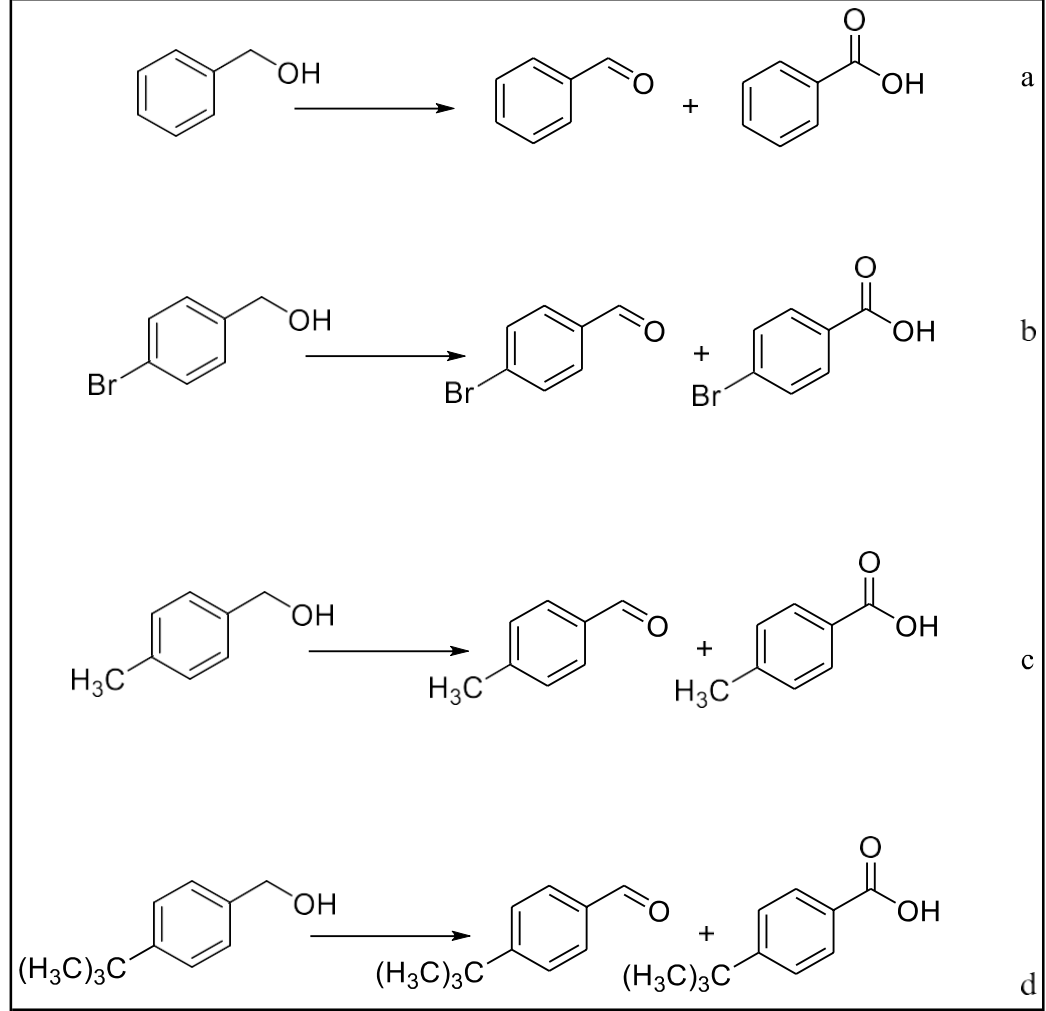


Şekil 5.19: 17 ve 18 no'lu ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumu.

5.2. Oksidasyon Çalışmaları

Alkol oksidasyonu organik madde sentezinde önemli oksidasyonlardan birisidir. Birincil alkollerin oksidasyonu ile oluşan aldehitler ve ikincil alkollerin oksidasyonu ile oluşan ketonlar endüstride önemli yer tutar. Özellikle aldehitler kimya ve ilaç endüstrisinde kullanım açısından büyük önem taşımaktadır. İnorganik oksidantlar ve çeşitli geçiş metalleri kullanılarak oksidasyon çalışmaları daha önce çalışılmış ancak oluşan ağır metal artıkları, toksik metaller ve zararlı organik

solventlerin endüstride yok edilmeye çalışılması enerji gerektirmekte ve çevresel olarak da sıkıntı doğurmaktadır [İşci, 2010]. Bu sebeple alkollerin ılımlı koşullarda okside edilmesi önemlidir.



Şekil 5.20: Alkol oksidasyonu a) Benzil alkol b) 4-bromobenzil alkol c) 4-metilbenzil alkol d) 4-terbütilbenzil alkol.

Elektron verici özellikte tersiyer bütıl, ve -OR sübstıtüe ftalosıyanın dımerler ile elektron verıcı perıferal olmayan -SO₂Hekzıl ve perıferal -SO₂Hekzıl dımerlerın benzıl alkol, 4-bromobenzıl alkol, 4-metıl benzıl alkol ve 4 terbütıl benzıl alkol oksıdasyonu üzerine etkılerı incelenmıştır. 4 mL asetonıtrıl içınde, 1.25x10⁻⁴ mol alkol, 2.5x10⁻⁶ mol katalızör ve 12.5 mmol TBHP oksıdantı ile oksıdasyon gerçekteşırılmeştı; aldehit ve asıt oluştımları GC ile incelenmıştır. (FePc^tBu₄)₂N ile yapılan optımızasyon çalıştımlarında 20°C’de çalıştılması uygun bulunmuş ancak -SO₂R ve -OR sübstıtüe dımerık ftalosıyanınların 20°C’de asetonıtrılde ıyı

çözünmediği görüldükten sonra 40 ve 60°C’de çözünürlükler incelenerek tüm testlerin 60°C’de yapılmasına karar verilmiştir. İlk çalışmalar benzil alkol ile yapılmıştır. Tablo 5.6’da oksidasyon ürünleri oluşum yüzdeleri verilmiştir. Dimerik yapıların etkisini görmek amacıyla, katalizör kullanmadan, FeCl₂ ve monomerik FePc(OHex)₄ ve FePc(SO₂Hex)₄ ile oksidasyon çalışması yapılmıştır. Katalizör kullanılmadan yapılan çalışmada en düşük dönüşüm elde edilirken, FeCl₂ ve monomerik FePc(OHex)₄ benzer dönüşümde, monomerik FePc(SO₂Hex)₄ ise %81 dönüşüm ile sonuçlanmıştır. Farklı dimerik katalizörler ile yapılan çalışmada en düşük dönüşüm 22 numaralı periferel -SO₂Hexzil süstitüe gruba sahip katalizör ile elde edilirken, 11 ve 18 numaralı katalizörler benzer dönüşüm göstermektedir. Oluşan ürünlerde benzoik asit seçiciliği görülmektedir.

Tablo 5.6: Benzil alkol oksidasyon dönüşüm ve ürün sonuçları.

Benzil Alkol			
Katalizör	Dönüşüm (%)	Verim	
		Benzaldehit	Benzoik Asit
-	20.2	20.2	-
13	61.4	39.8	21.6
17	81.3	43.0	38.3
11	97.0	11.4	85.6
14	90.5	22.1	68.4
18	97.0	12.9	84.1
22	80.0	32.7	47.3

4-bromobenzil alkol oksidasyonunda (Tablo 5.7) tüm katalizörler ile %100 dönüşüm elde edilirken elektron çekici gruplara sahip 18 ve 22 numaralı katalizörler ile oldukça yüksek benzoik asit elde edilmiştir. 4-metilbenzilalkol oksidasyonunda (Tablo 5.8) 14 numaralı elektron verici gruba sahip katalizör %93 ile en düşük dönüşüme sahip iken, diğer katalizörlerde benzer dönüşüm görülmüştür. En yüksek benzoik asit seçiciliği 22 numaralı katalizörde görülmüştür. 4-terbütilalkol oksidasyonunda (Tablo 5.9) ise 22 numaralı katalizör ile en düşük dönüşüm elde edilirken ürün olarak benzoik asit öne çıkmaktadır.

Tablo 5.7: 4-Bromobenzil alkol oksidasyon dönüşüm ve ürün sonuçları.

4-bromobenzilalkol			
Katalizör	Dönüşüm (%)	Verim	
		Benzaldehit	Benzoik Asit
11	100	19.0	81.0
14	100	21.5	78.5
18	100	7.7	92.3
22	100	8.90	91.10

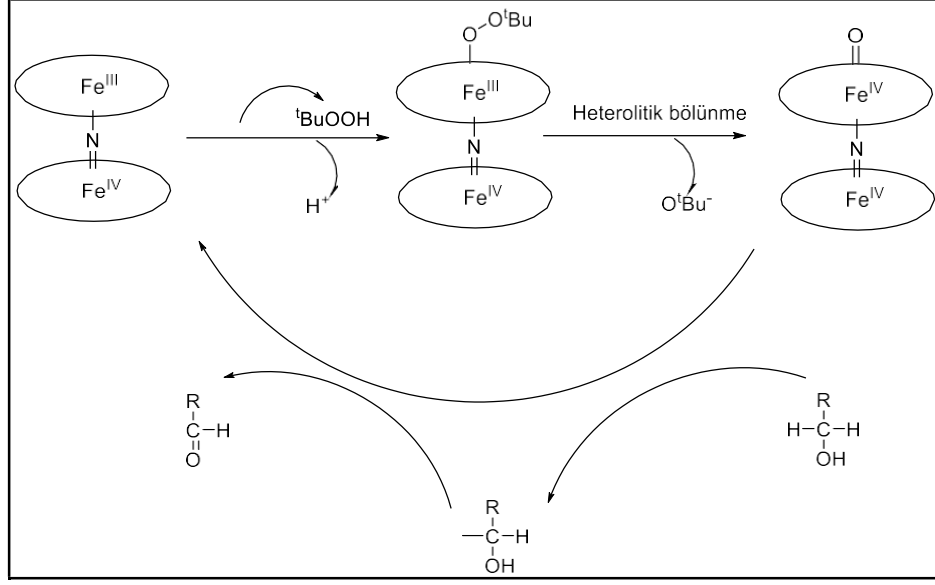
Tablo 5.8: 4-metilbenzil alkol oksidasyon dönüşüm ve ürün sonuçları.

4-metilbenzilalkol			
Katalizör	Dönüşüm (%)	Verim	
		Benzaldehit	Benzoik Asit
11	97	3.0	93
14	93	4/2.6	81/4.8
18	96	3.6	83/9
22	97	1.5/2.4	91.0/2.0

Tablo 5.9: 4-tert-bütilbenzil alkol oksidasyon dönüşüm ve ürün sonuçları.

4-tert-butylbenzilalkol			
Katalizör	Dönüşüm (%)	Verim	
		Benzaldehit	Benzoik Asit
11	99	0.9	50.3
14	97	4.0	45.1
18	100	1.1	34.6
22	94	3.45	48.73

TBHP oksidantı kullanılarak yapılan oksidasyon çalışmalarında $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-N-Fe}^{\text{IV}}$ üzerinde oluşan $\text{-OO}^t\text{Bu}$ yapısındaki O-O bağının heterolitik bölünmesi ile yüksek değerlikli $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-N-Fe}^{\text{IV}}\text{-O}$ oluşur önerilen reaksiyon mekanizması Şekil 5.21’de verilmektedir.



Şekil 5.21: Alkol oksidasyonu için önerilmiş oksidasyon mekanizması.

Sonuç olarak elektron çekici sübstitüe μ -nitrido köprülü dimerik ftalosiyanın katalizörleri, aromatik oksidasyonunda ftalosiyanın çok yüksek bir aktivite ve seçicilik göstermektedir. Reaksiyonun düşük sıcaklıkta, yüksek verimle ve yüksek benzoik asit seçiminde gerçekleşmesi endüstriyel işlemler açısından önem arz etmektedir.

6. TEZ ÇALIŞMASINDA KULLANILAN CİHAZ ve MADDELER

Tez çalışması sırasında bileşiklerin sentezi, saflaştırılması ve analizleri için gerekli olan kimyasal maddelerin listesi Tablo 6.1’de, kullanılan cihazların listesi de Tablo 6.2’de verilmiştir.

Tablo 6.1: Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler.

Adı	Üretici Firma	Cas Numarası
Diklorometan (DCM)	Teknik	75-09-2
Etanol	Teknik	64-17-5
n-Hekzan	Teknik	110-54-3
Dimetilformamid (DMF)	Merck	68-12-2
1-kloronaftalen	Sigma-Aldrich	90-13-1
K ₂ CO ₃	Merck	584-08-7
Na ₂ SO ₄	Merck	7757-82-6
TBHP	Merck	7722-84-1
Silikajel 60 (0.063-0.200)	Merck	7631-86-9
FeCl ₂	Sigma-Aldrich	7758-94-3
Ksilen	Merck	108-38-3
NaN ₃	Merck	1.06688
BBr ₃	Sigma-Aldrich	10294-33-4
C ₃ H ₃ Br	Sigma-Aldrich	106-96-7
HCl	Merck	7647-01-0
4-tertbütil ftalonitril	Sigma-Aldrich	32703-80-3

Tablo 6.1: Devam.

o-diklorobenzen	Sigma-Aldrich	95-50-1
Benzil alkol	Sigma-Aldrich	100-51-6
4-Bromobenzil alkol	Sigma-Aldrich	873-75-6
4-metil benzil alkol	Sigma-Aldrich	589-18-4
4-terbütülbenzil alkol	Sigma-Aldrich	877-65-6
Fe(CO) ₅	Sigma-Aldrich	13463-40-6

Tablo 6.2: Tez çalışmasında kullanılan cihazlar.

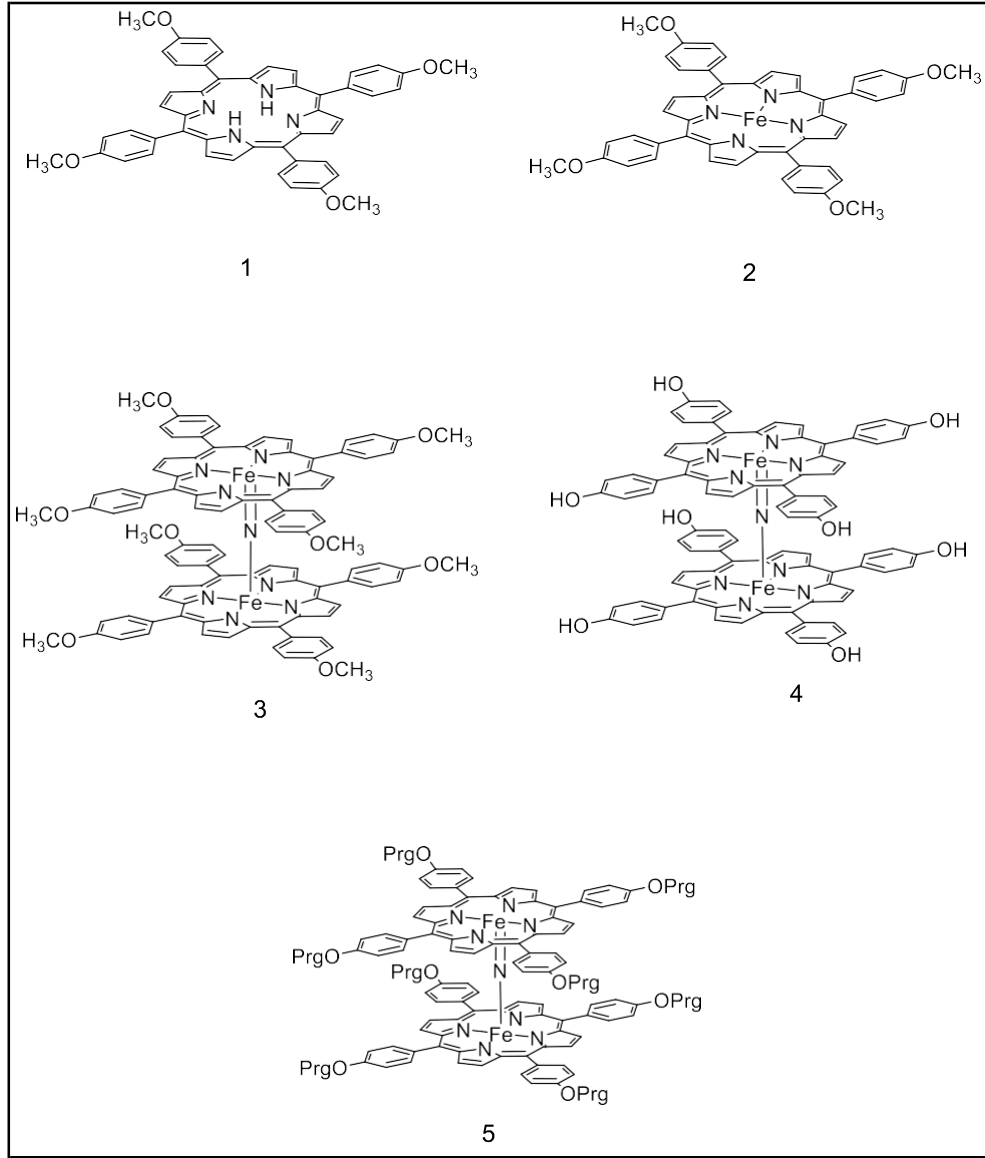
Cihazın Adı	Cihazın Modeli	Cihazın Bulunduğu Yer
UV-vis Spektrofotometresi	Schimadzu 2101 UVPc	Gebze Teknik Üniversitesi
NMR Spektrofotometresi	Varian 500 MHz	Gebze Teknik Üniversitesi
FT-IR Spektrofotometresi	Perkin Elmer Spectrum 100	Gebze Teknik Üniversitesi
Kütle Spektrometresi	Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS	Gebze Teknik Üniversitesi
Elektron Spin Rezonans Spektrofotometresi	Bruker ESP 300E	Gebze Teknik Üniversitesi
Gaz Kromatografisi	Agilent Technologies 7820A GC system	Gebze Teknik Üniversitesi

7. DENEYSEL KISIM ve SPEKTRUMLAR

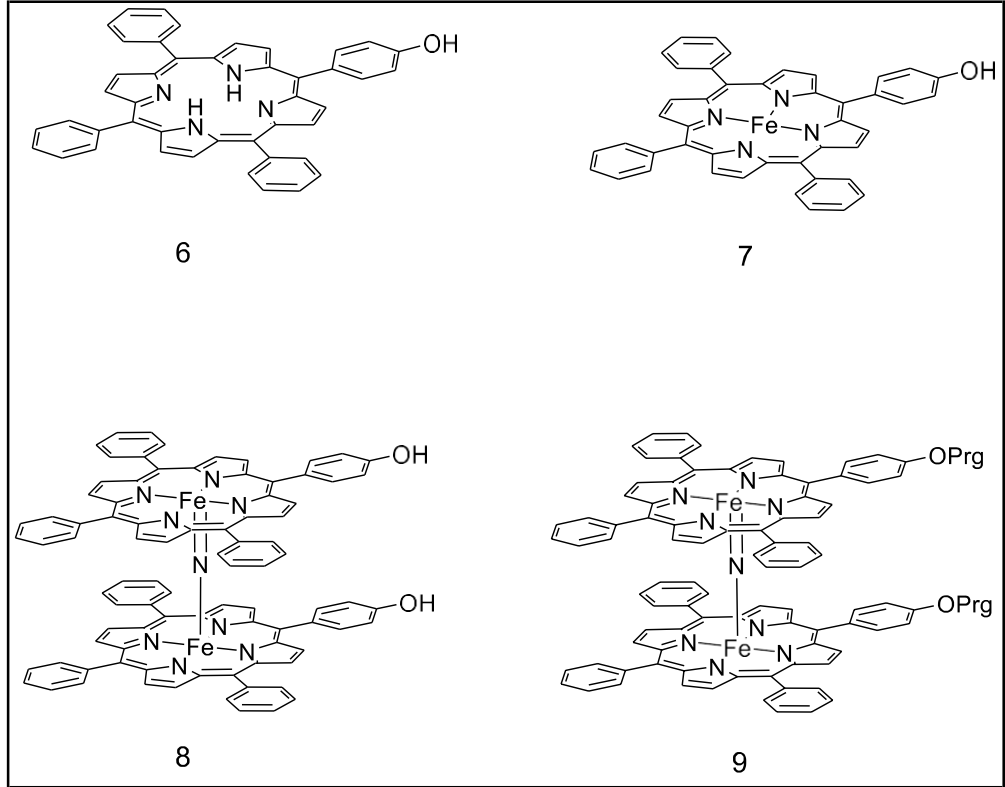
7.1. Porfirin Moleküllerine Ait Spektrumlar

Tez çalışması kapsamında sentezlenen okta-fonksiyonel ve tetra-fonksiyonel μ -nitrido molekülleri ve monomer yapıların sentezi ve spektrumlar özellikleri aşağıda sırayla belirtilmektedir.

Şekil 7.1’de okta-fonksiyonel μ -nitrido molekülleri ve monomer yapıları; Şekil 7.2’de ise di-fonksiyonel μ -nitrido molekülleri ve monomer yapıları gösterilmektedir.

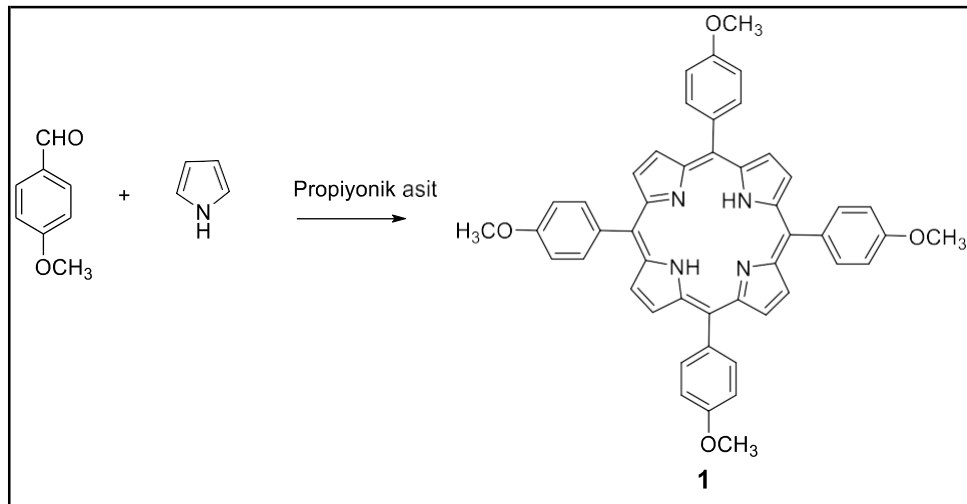


Şekil 7.1: Okta-fonksiyonel μ -nitrido porfirin dimer ve monomer yapıları.



Şekil 7.2: Di-fonksiyonel μ -nitrido porfirin dimer ve monomer yapıları.

7.1.1. 5,10,15,20-tetrakis 4-Metoksifenil Bileşiği (1) Sentezi ve Spektrumları

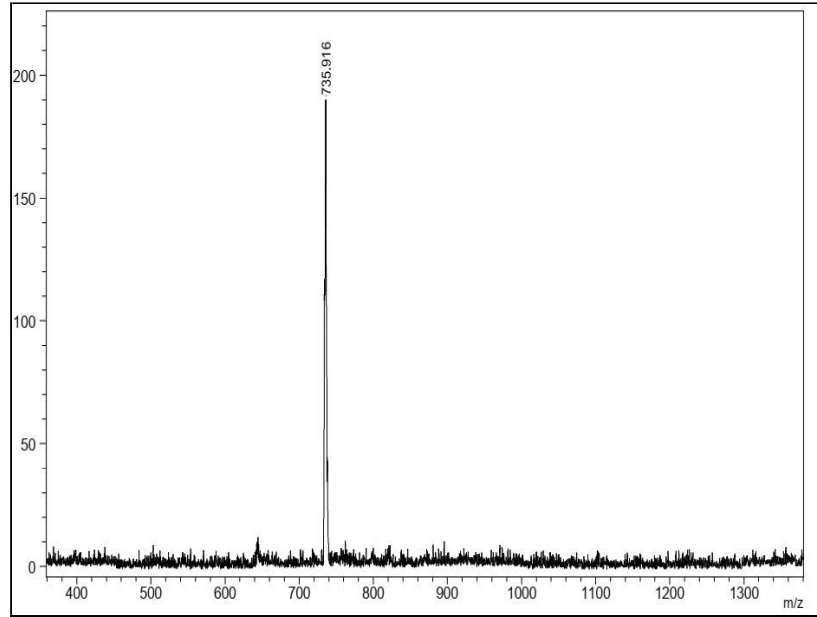


Şekil 7.3: 1 nolu molekülün sentezi.

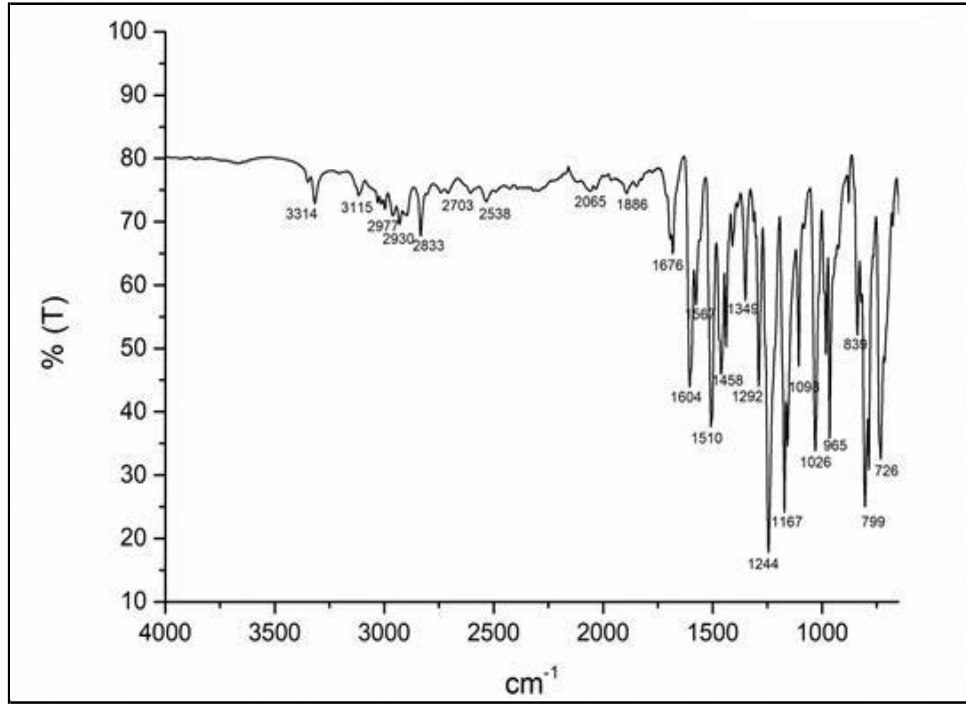
300 mL propiyonik asit 1 saat boyunca kaynama sıcaklığında ısıtıldı ve 4-metoksibenzaldehit (70 mmol, 8,48 mL) ve pirol (77 mmol, 5,35 mL) ilave edildi.

Reaksiyon 45 dk boyunca karıştırıldı. 45 dk sonunda reaksiyon sonlandırılıp, su ile yıkandı ve elde edilen porfirin çöktürülerek süzüldü. Çöktürülen porfirin DCM ile çözünerek başka erlene alındı. NaSO₄ ilave edilerek kurutma işlemi yapıldı. Daha sonra tekrar filtre kağıdı ile süzülüp, döner buharlaştırıcıda buharlaştırıldı ve silika jel kolon kromatografisi kullanılarak önce hekzan/diklorometan 1/1 sisteminden geçirilerek safsızlıklardan temizlendi daha sonra diklorometan ile 2. bir kolon kurularak 450 mg saf madde 1 nolu porfirin elde edildi.

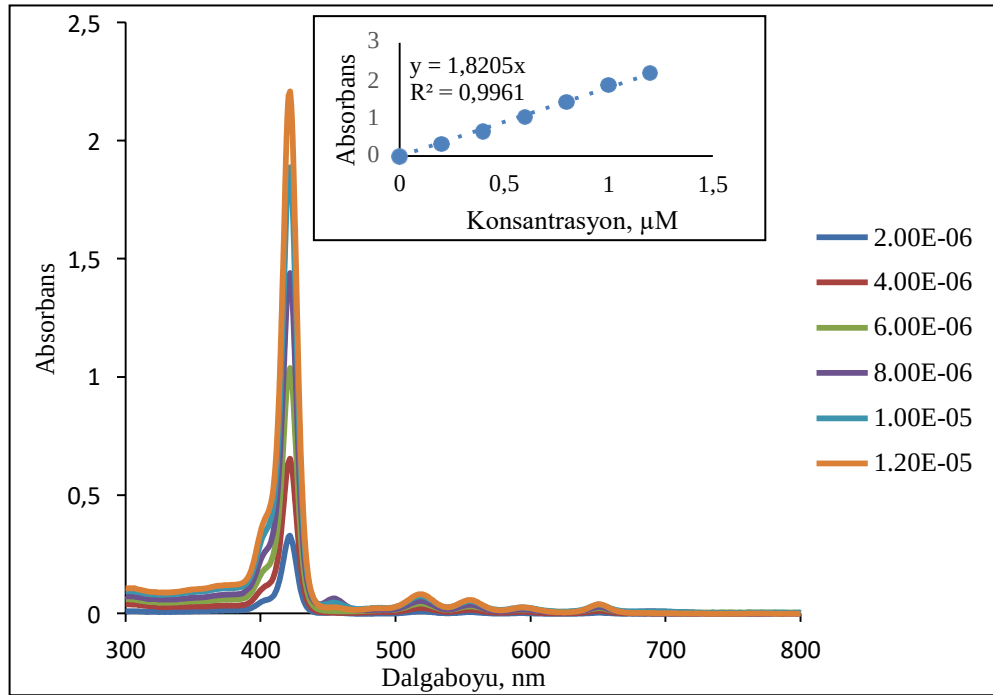
- C₄₈H₃₈N₄O₄ 734.86 g/mol.
- MALDI-MS (DHB) m/z : 735.9[M]⁺.
- FT-IR [$\nu_{\max}$ (cm⁻¹)]: 3314, 3115, 2977, 2930, 2833, 2703, 2538, 2065, 1886, 1676, 1604, 1567, 1510, 1458, 1349, 1292, 1244, 1167, 1098, 1026, 965, 839, 799, 726.
- UV-vis, $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ), CHCl₃: $\lambda_{\max}$, (log ϵ): 422 (5.26), 519 (1.82).



Şekil 7.4: 1 nolu molekülün Maldi-MS spektrumu.

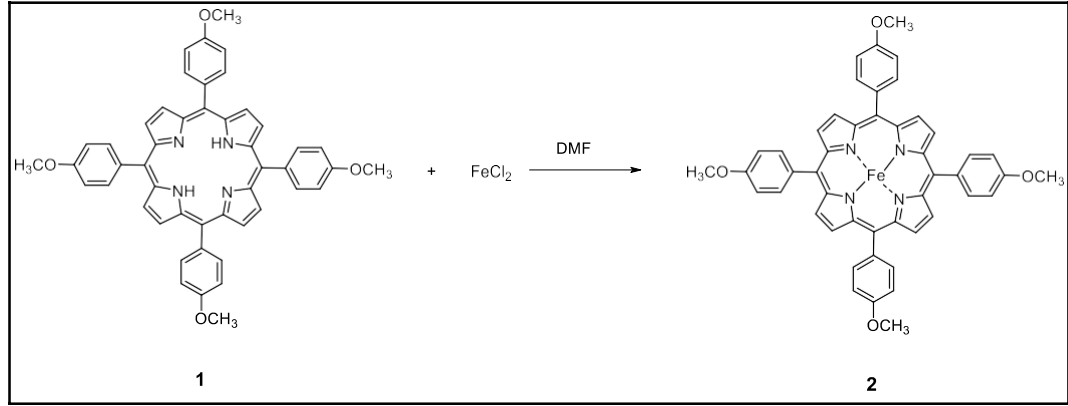


Şekil 7.5: 1 nolu molekülün FT-IR spektrumu.



Şekil 7.6: 1 nolu molekülün UV-Vis spektrumu.

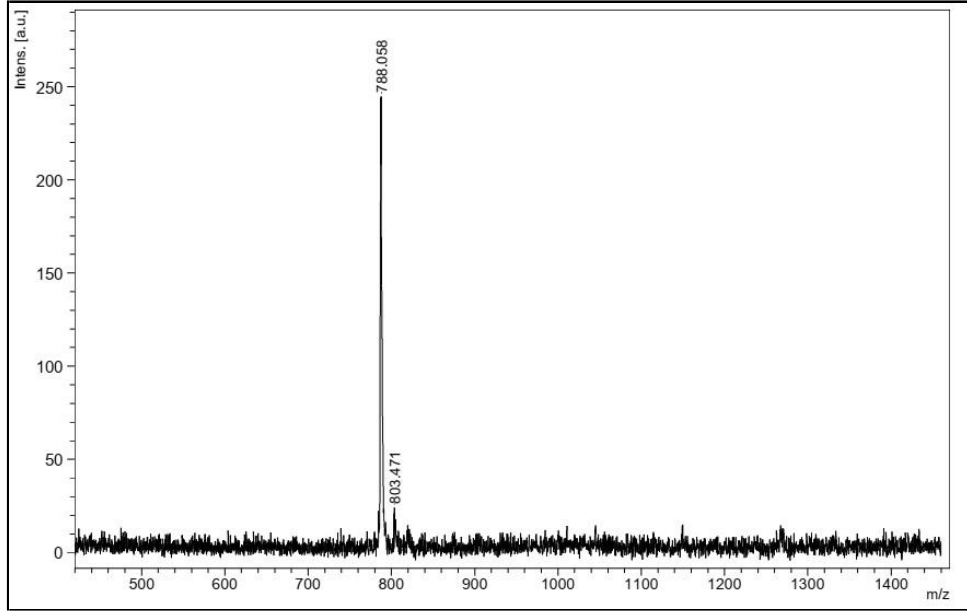
7.1.2. Demir 5,10,15,20-tetrakis 4-Metoksifenil Bileşiğı (2) Sentezi ve Spektrumları



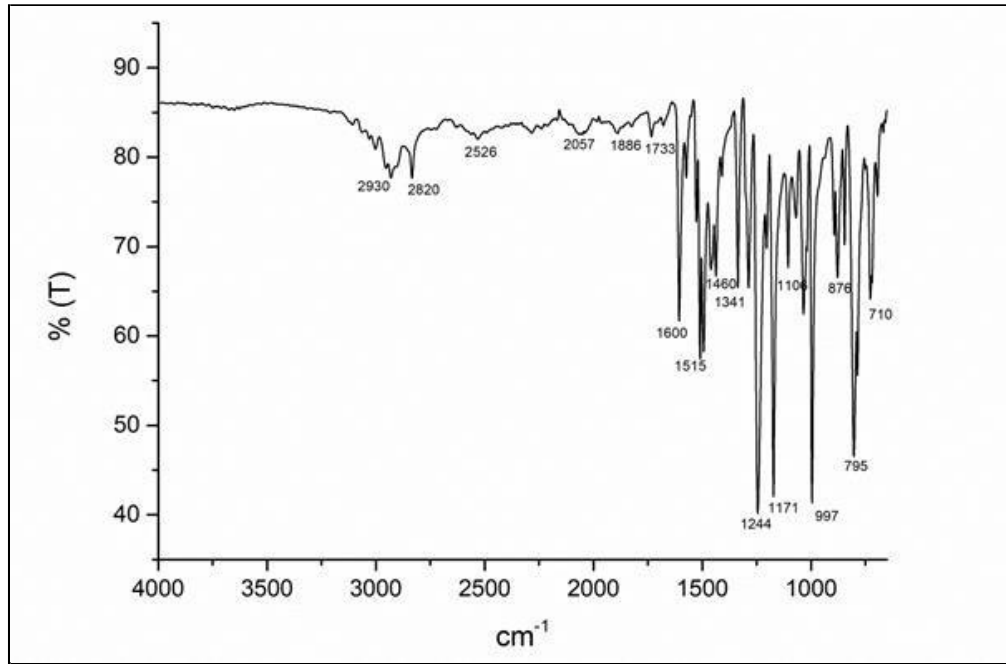
Şekil 7.7: 2 nolu molekülün sentezi.

Sentezlenen 1 nolu porfirin (450 mg, 0,6 mmol) 20 mL DMF içerisinde FeCl₂ (155 mg, 1,22 mmol) ilave edilerek reaksiyona sokuldu. Argon gazı altında 24 saat boyunca 200°C’de reaksiyon gerçekleştirildi. Karışım suya döküldü ve süzüldü. daha sonra DCM ile çözünerek başka bir erlene alındı ve NaSO₄ ilave edilerek kurutma işlemi yapıldı. Çözelti tekrar filtre kağıdı ile süzüldü ve döner buharlaştırıcıda buharlaştırılıp kolon sistemi için hazırlandı. DCM kolon sistemi hazırlanarak DCM:Etanol (75/1) sistemi ile başlayarak 2 nolu porfirin elde edildi. Verim %70 (340 mg).

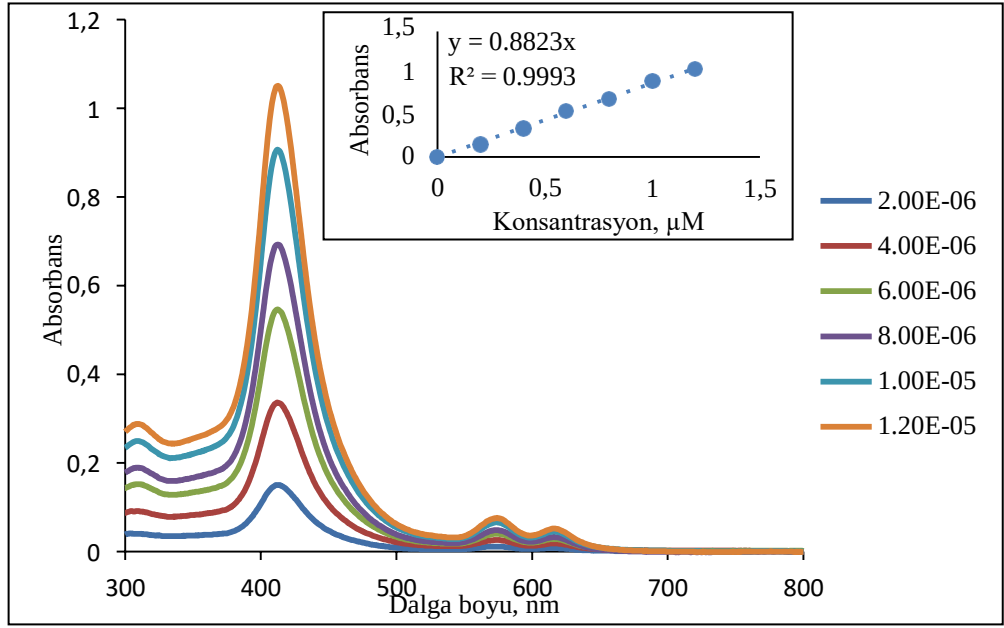
- C₄₈H₃₆FeN₄O₄: 788.69 g/mol.
- MALDI-MS (matrix DHB): m/z 788.058[M]⁺.
- FT-IR (v, cm⁻¹): 2930, 2820, 2526, 2057, 1886, 1773, 1600, 1515, 1460, 1341, 1244, 1171, 1106, 997, 876, 795, 710.
- UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max}, (logε): 422 (4,94), 574 (2.80).



Şekil 7.8: 2 nolu molekülün Maldi-MS spektrumu.

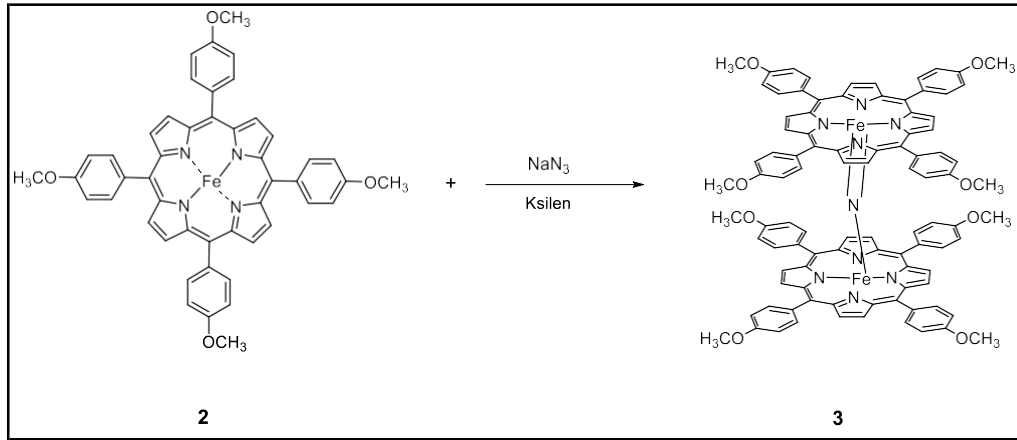


Şekil 7.9: 2 nolu molekülün FT-IR spektrumu.



Şekil 7.10: 2 nolu molekülün UV-Vis spektrumu.

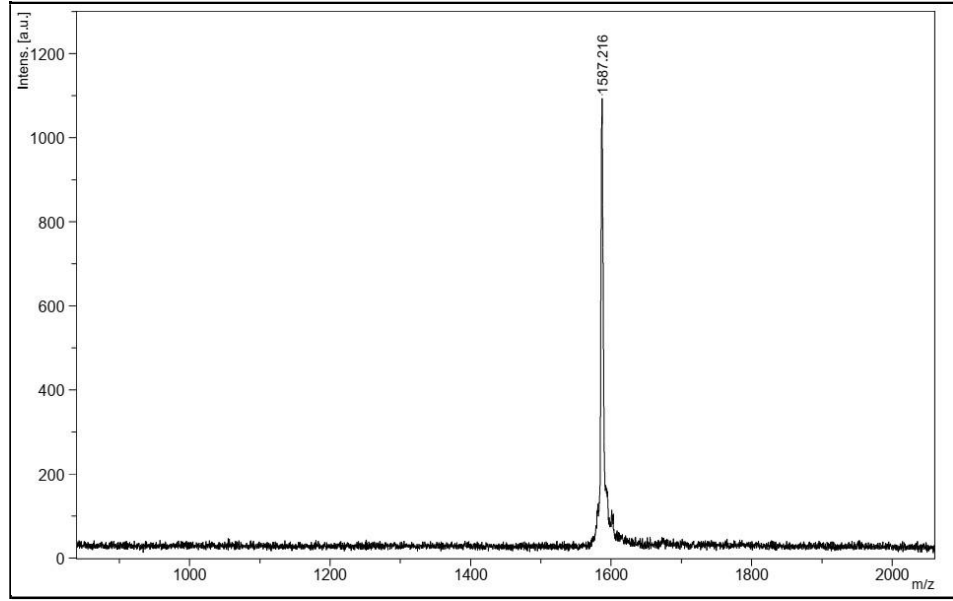
7.1.3. Homoleptik-Homometalik μ -Nitrido Dimer (3) Sentezi ve Spektrumları



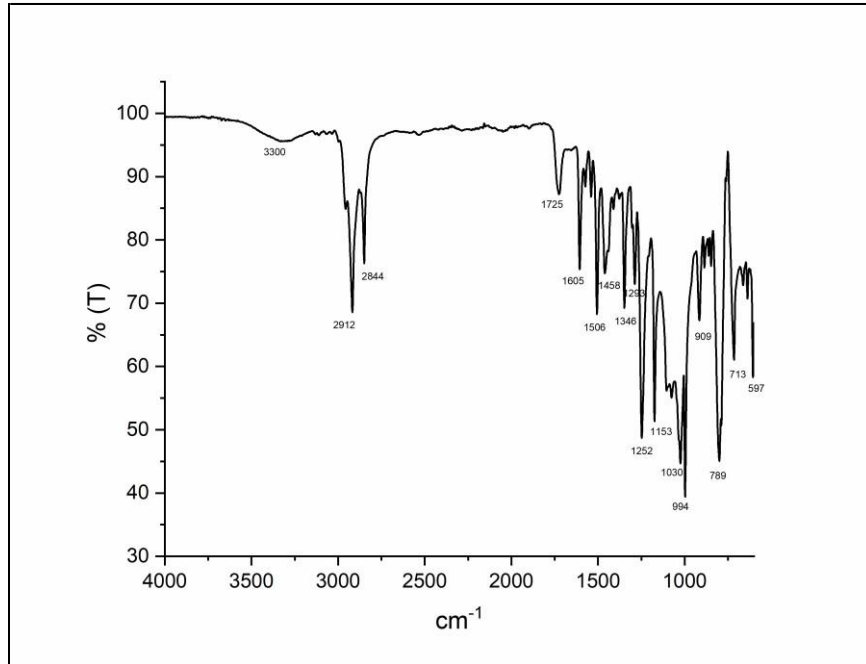
Şekil 7.11: 3 nolu molekülün sentezi.

3 nolu porfirin (150 mg, 0.2 mmol) ve NaN_3 sodyum azid (1 g, 15.38 mmol) 30 mL kuru ksilen içerisinde çözüldü ve argon gazı altında 2 gün boyunca kaynama noktasında karıştırıldı. 2 günün sonunda reaksiyon soğutuldu ve süzüldü. Daha sonra madde safsızlıklarından arındırılmak için silika jel kolon kromatografisi kullanıldı. DCM:etanol sisteminde, sistemin polaritesi 50:1 den başlanıp giderek arttırılarak 10:1 de 3 nolu madde elde edildi. Verim %58 (80 mg).

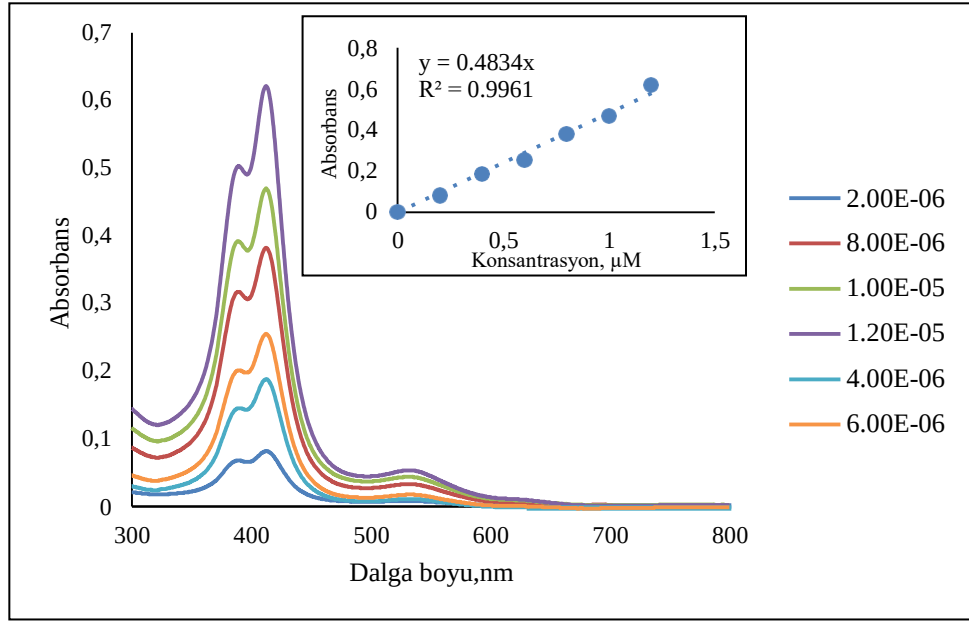
- $C_{96}H_{72}Fe_2N_9O_8$: 1591.38 g/mol.
- MALDI-MS (matrix DHB): m/z 1587.216 $[M]^+$
- FT-IR (ν , cm^{-1}): 3300, 2912, 2844, 1725, 1605, 1506, 1458, 1346, 1293, 1252, 1153, 1030, 994, 909, 789, 713, 597.
- UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} , ($\log \epsilon$): 393 (4.59), 414 (4.68), 536 (3.82).



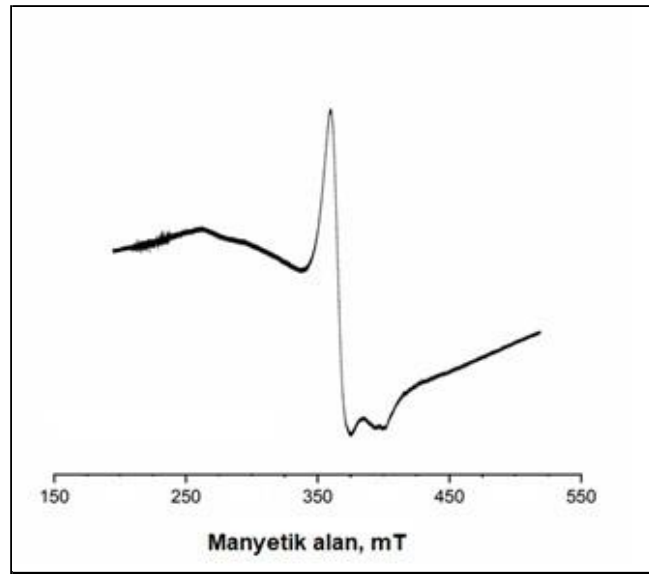
Şekil 7.12: 3 nolu molekülün Maldi-MS spektrumu.



Şekil 7.13: 3 nolu molekülün FT-IR spektrumu.

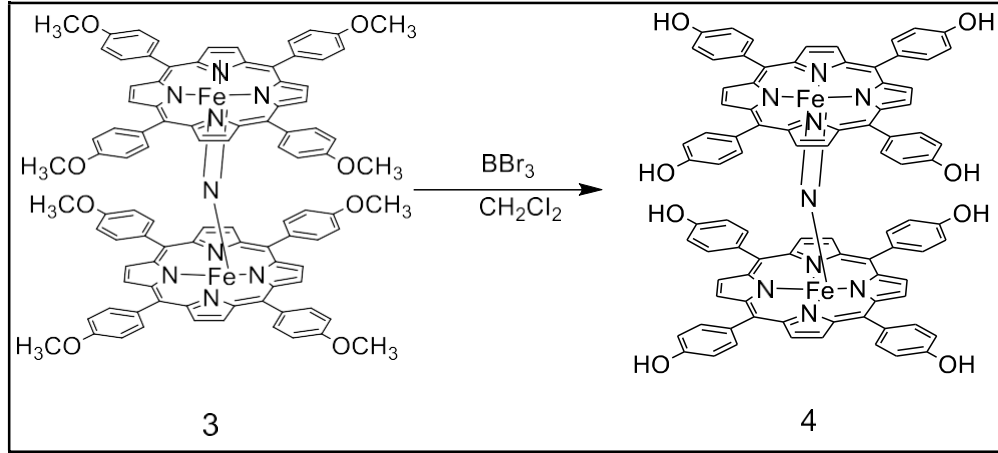


Şekil 7.14: 3 nolu molekülün UV-vis spektrumu.



Şekil 7.15: 3 nolu molekülün EPR spektrumu.

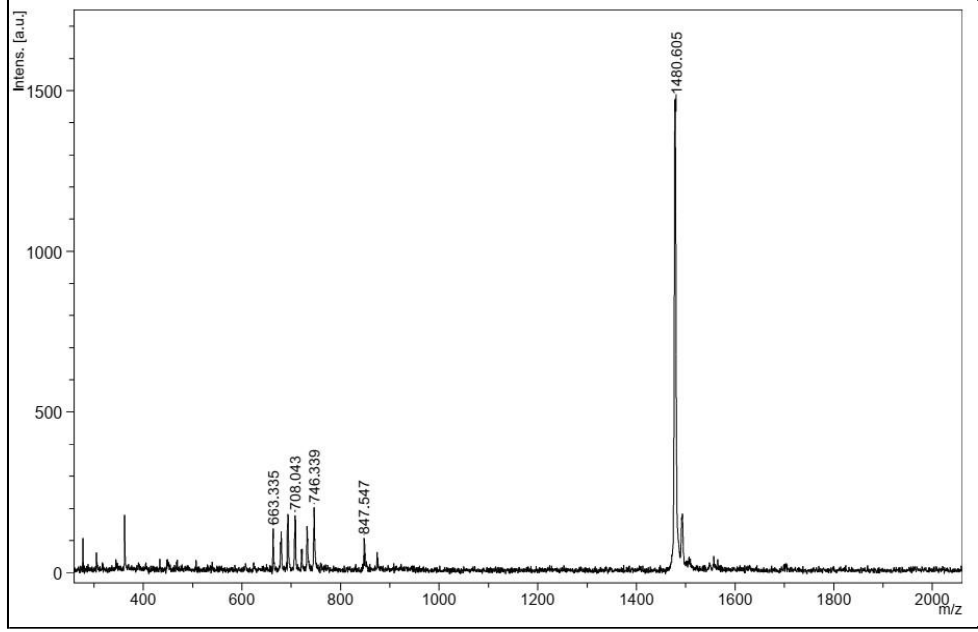
7.1.4. Homoleptik-Homometalik μ -Nitrido Dimer (4) Sentezi ve Spektrumları



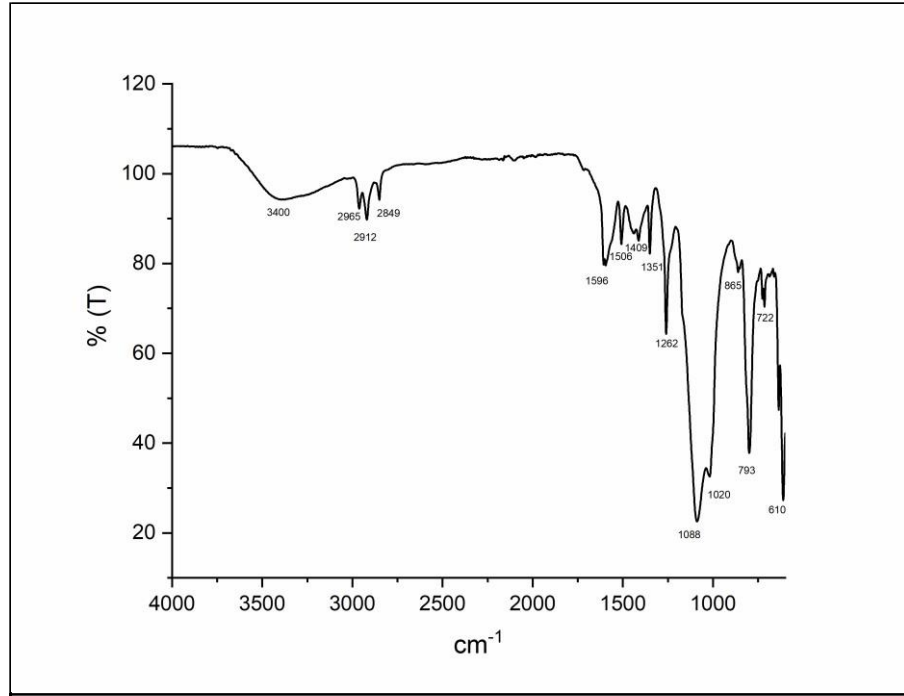
Şekil 7.16: 4 nolu molekülün sentezi.

3 numaralı porfirin molekülü (120 mg, 0.075 mmol) 30 mL CH_2Cl_2 ve 1 mL BBr_3 ile karıştırılarak argon gazı altında oda sıcaklığında 48 saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra 4 mL hidroklorik asit ilave edildi ve karışım doymuş sodyum bikarbonat çözeltisine döküldü. Karışım etil asetat ile ekstrakte edilerek organik faz alındı. Kalan kısım sodyum sülfat ile kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcıda buharlaştırıldı. 4 nolu madde elde edildi. Verim %80 (125 g).

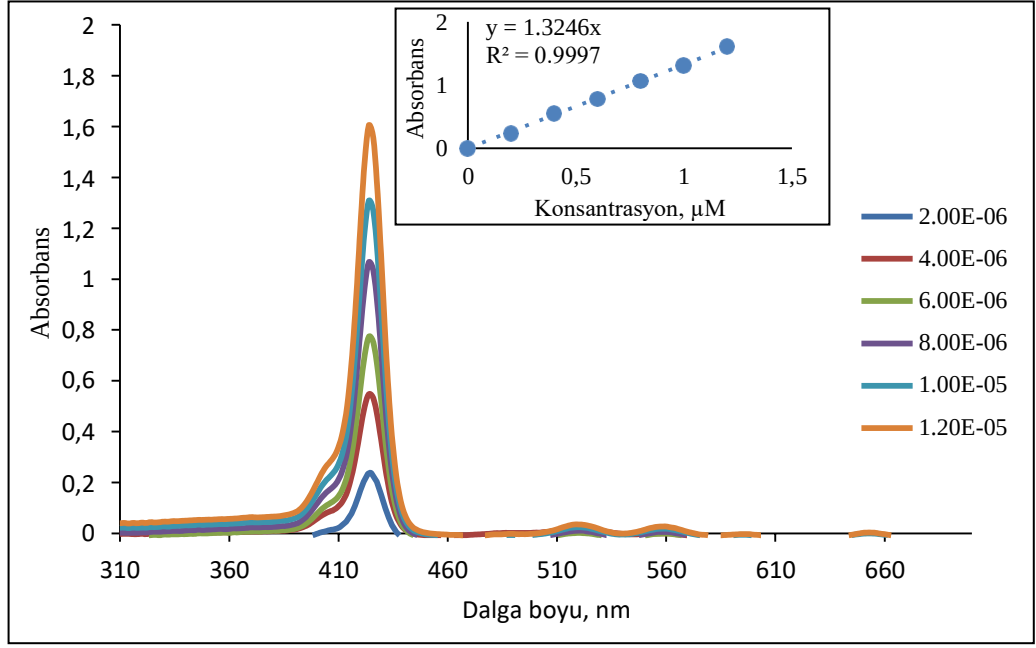
- $C_{88}H_{56}Fe_2N_9O_8$: 1479.16 g/mol.
- MALDI-MS (matrix DIT): m/z 1480.605 $[M+H]^+$.
- FT-IR (ν cm^{-1}), 3400, 2965, 2912, 2849, 1596, 1506, 1409, 1351, 1262, 1088, 1020, 865, 793, 722, 610.
- UV-vis (DMF) λ_{max} , (log ϵ): 424 (5.12), 522 (3.32), 560 (3.13).



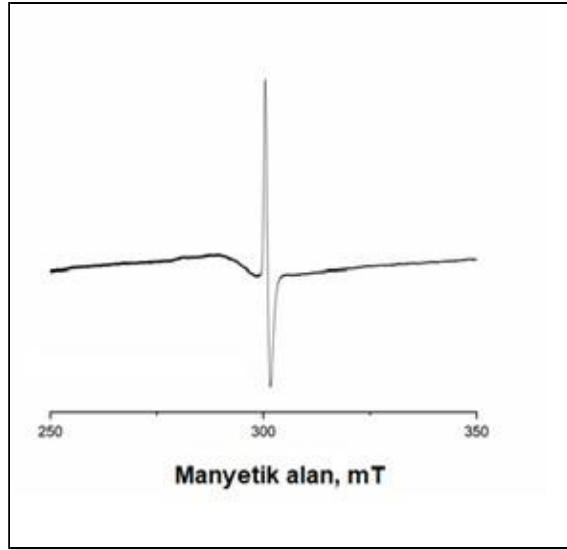
Şekil 7.17: 4 nolu molekülün Maldi- MS spektrumu.



Şekil 7.18: 4 nolu molekülün FT-IR spektrumu.

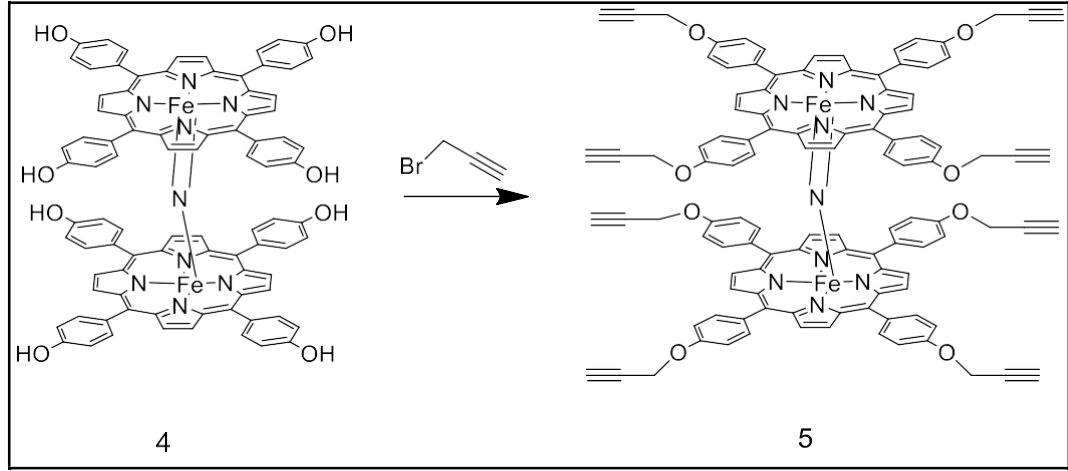


Şekil 7.19: 4 nolu molekülün UV-Vis Spektrumu.



Şekil 7.20: 4 nolu molekülün EPR Spektrumu.

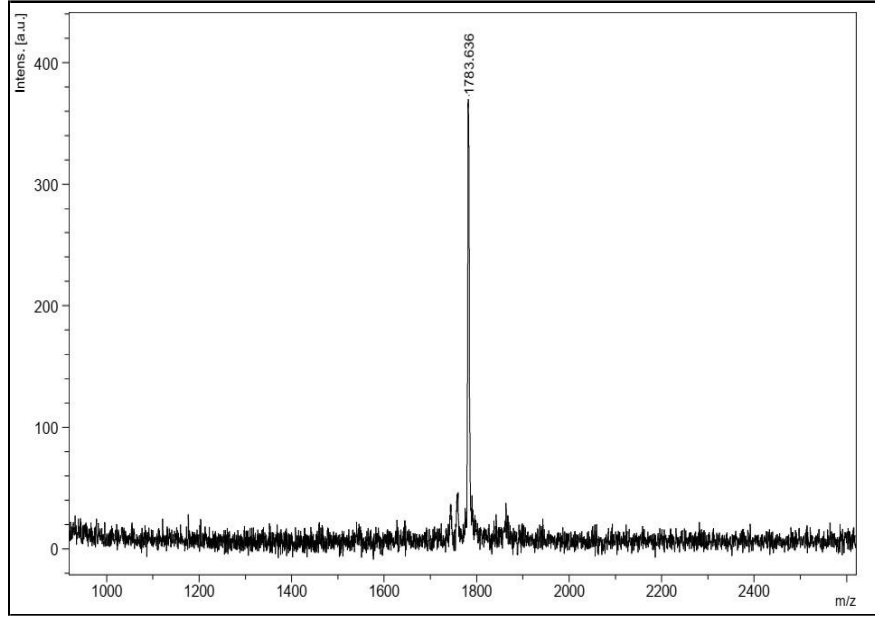
7.1.5. Homoleptik-Homometalik μ -Nitrido Dimer (5) Sentezi ve Spektrumları



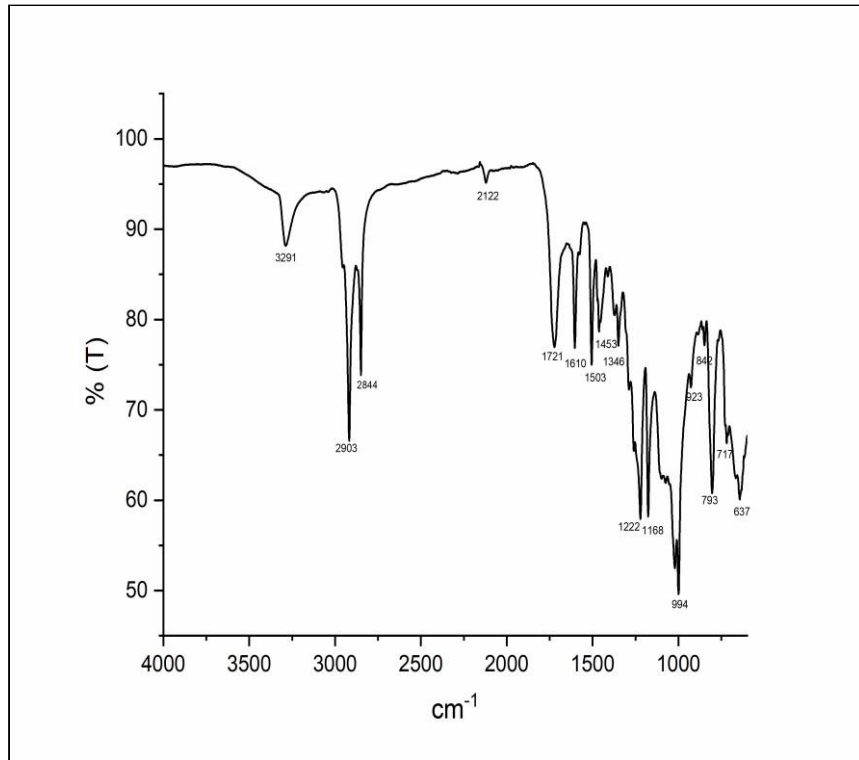
Şekil 7.21: 5 nolu molekülün sentezi.

4 numaralı porfirin (120 mg, 0.081 mmol) 20 mL DMF içinde çözüldü. Karışıma 5 dk karıştırıldıktan sonra 3 mL propargil bromür ve 5 g K₂CO₃ ilave edildi. Reaksiyon 2 gün boyunca oda sıcaklığında devam etti. Daha sonra suya dökülen ve süzülen karışım silika jel kolon kromatografisi sistemi ile safsızlıklarından arındırıldı. DCM:Etanol (5:1) sistemde 5 nolu madde elde edilmiştir. Verim: %80 (115 mg).

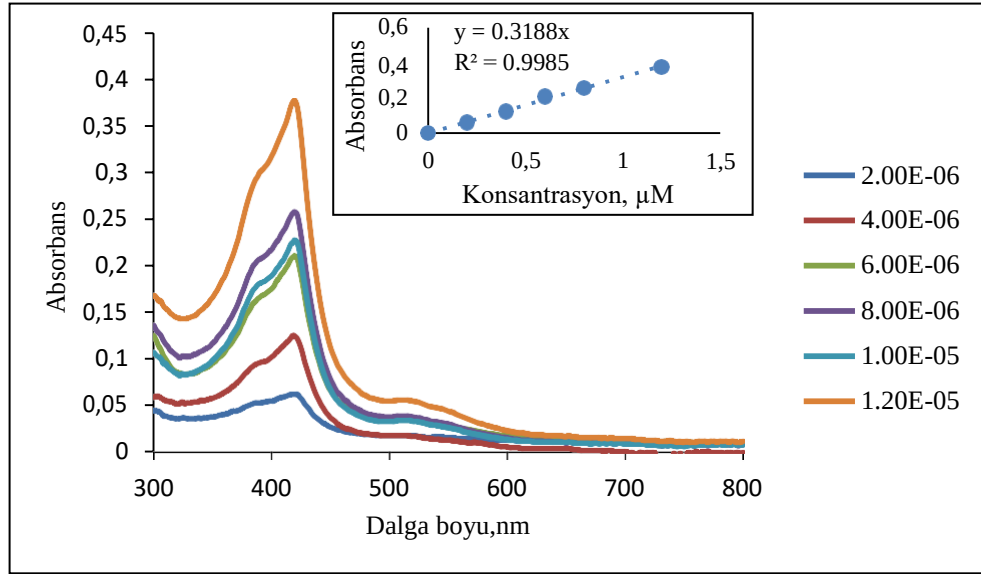
- C₁₁₂H₇₂Fe₂N₉O₈: 1783,55 g/mol.
- MALDI-MS (matrix DIT): m/z 1783.636 [M]⁺.
- FT-IR (ν cm⁻¹): 3291, 2903, 2844, 2122, 1721, 1610, 1503, 1453, 1346, 1222, 1168, 994, 923, 842, 793, 727, 637.
- UV-vis (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (log ϵ): 420 (4.50), 522 (4.80).



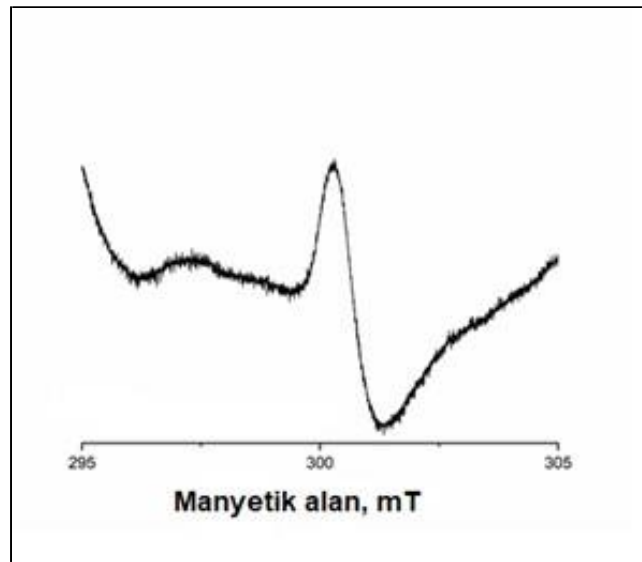
Şekil 7.22: 5 nolu molekülün Maldi-MS spektrumu.



Şekil 7.23: 5 nolu molekülün FT-IR spektrumu.

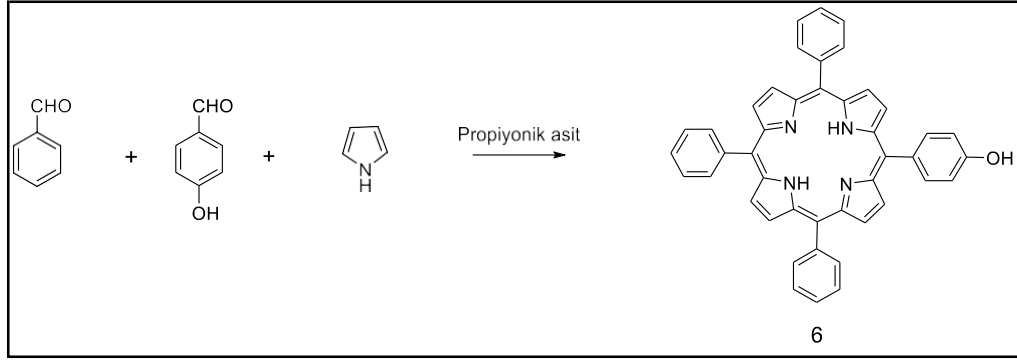


Şekil 7.24: 5 nolu molekülün UV-Vis spektrumu.



Şekil 7.25: 5 nolu molekülün EPR spektrumu.

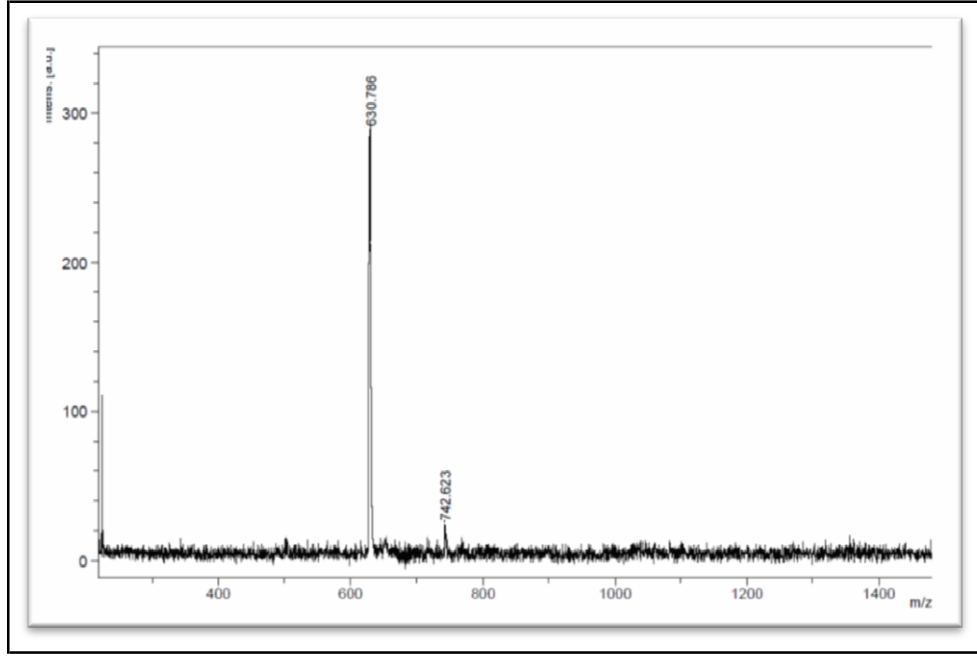
7.1.6. 4-(10,15,20-Trifenilporfirin)fenol (6) Sentezi ve Spektrumları



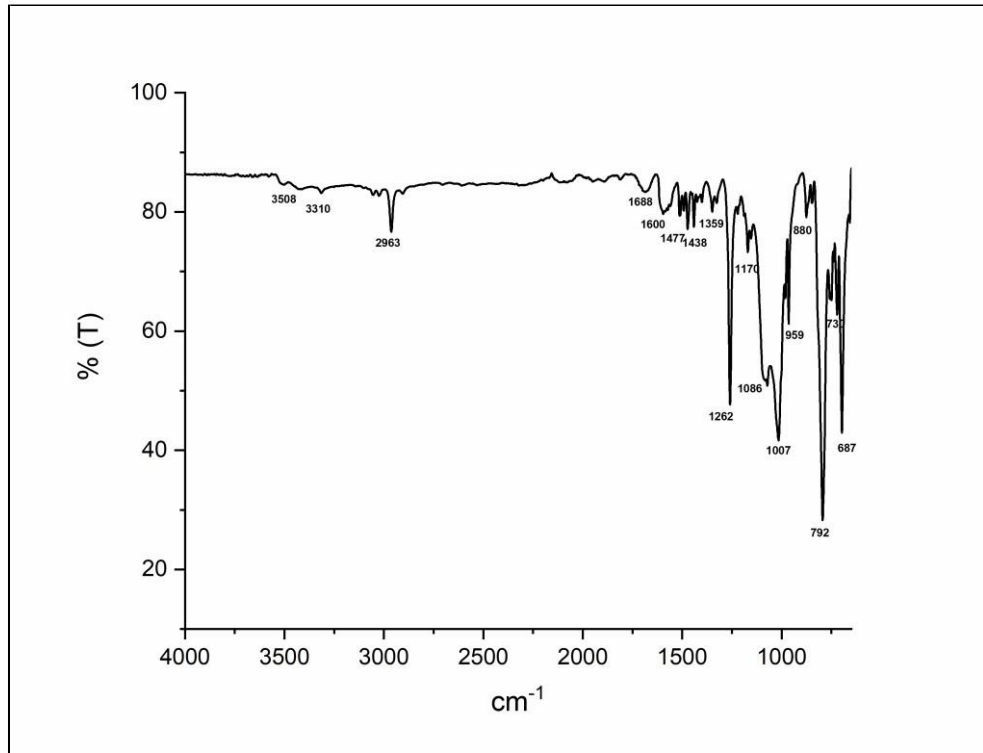
Şekil 7.26: 6 nolu molekülün sentezi.

Benzaldehit (80 mmol, 8,15 mL), 4-hidroksibenzaldehit ve pirol (96,8 mmol, 6,65 mL) karışımı 350 mL asetik asit içine eklendi ve karışım 45 dak boyunca reaksiyona koyuldu. Reaksiyon sonunda karışım suya döküldü, filtre ile süzüldü ve diklorometan ile çözündü. Diklorometan içindeki kısım susuzlaştırmak için sodyum sülfat Na_2SO_4 ile kurutuldu. Tekrar süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Saflaştırma işlemi silika jel kromatografisi ile hekzan kolonu kurularak başlanmış, diklorometan kolon sisteminde 530 mg 6 nolu madde elde edildi.

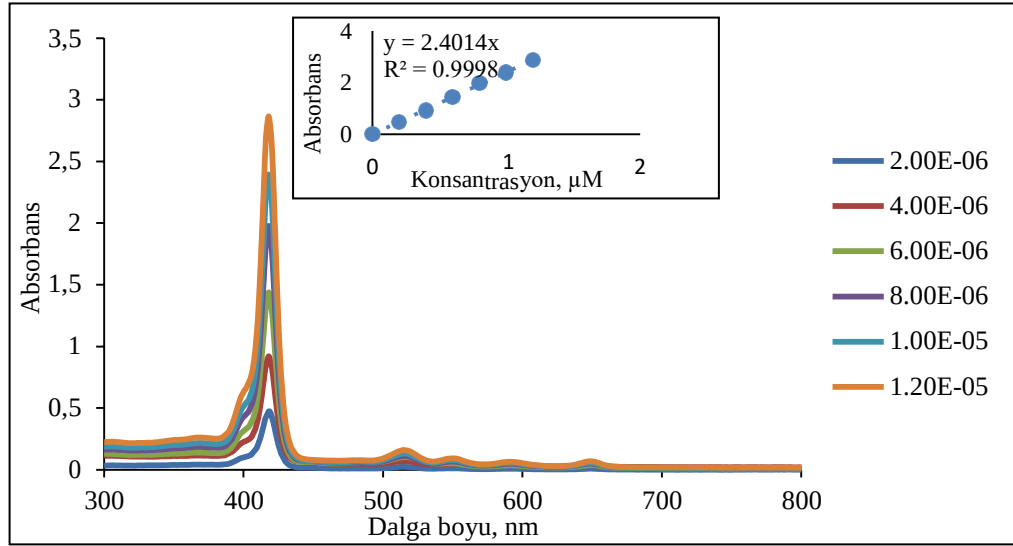
- $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}$ 630.75 g/mol.
- MALDI-MS (matrix DHB): m/z 630.78 $[\text{M}]^+$.
- FT-IR (ν, cm^{-1}), 3508, 3310, 2963, 1688, 1600, 1477, 1438, 1359, 1262, 1170, 1086, 1007, 959, 880, 792, 730, 687
- UV-Vis (diklorometan): $\lambda_{\text{max}}, \text{nm}$ (log ϵ) 418 (5.38), 514 (5.13).



Şekil 7.27: 6 nolu molekülün Maldi-MS spektrumu.

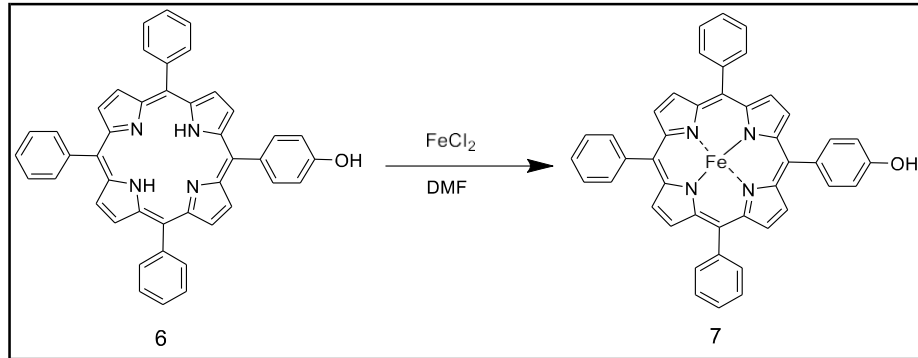


Şekil 7.28: 6 nolu molekülün FT-IR spektrumu.



Şekil 7.29: 6 nolu molekülün UV-Vis spektrumu.

7.1.7. Demir 4-(10,15,20-trifenilporfirin5-yl)fenol (7) Sentezi ve Spektrumları

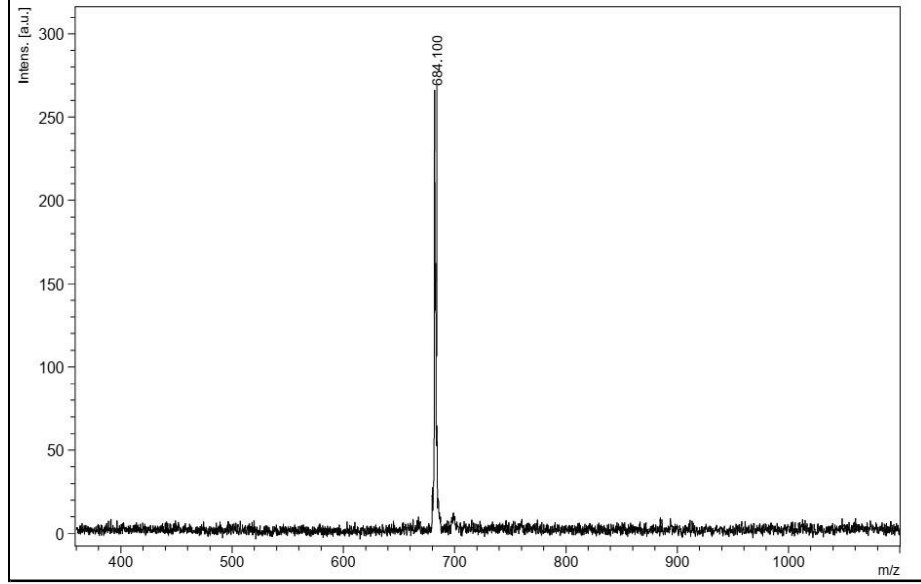


Şekil 7.30: 7 nolu molekülün sentezi.

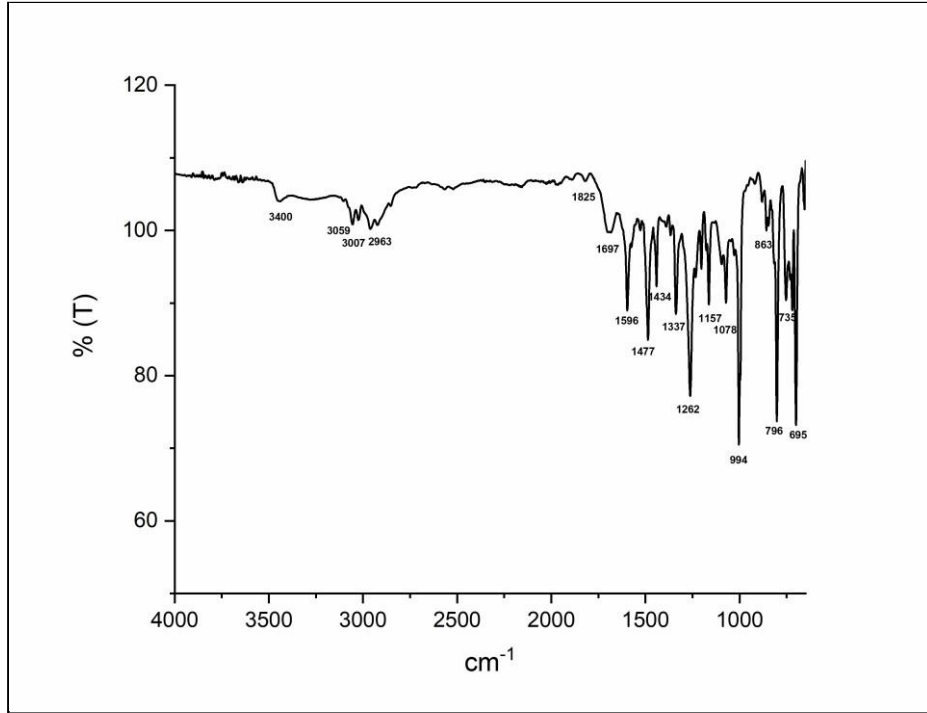
6 nolu porfirin (380 mg, 0.6 mmol) 30 mL kuru DMF içerisinde FeCl_2 (200 mg, 1,5 mmol) ilave edilerek reaksiyona sokuldu. Argon gazı altında 24 saat boyunca 200°C'de reaksiyon gerçekleştirildi. Tepkime suya dökülerek sonlandırıldı, süzüldü, DCM ile çözüldü ve NaSO_4 ilave edilerek kurutma işlemi yapıldı. Çözelti tekrar filtre kağıdı ile süzülür ve döner buharlaştırıcıdan buharlaştırılıp kolon sistemi için hazırlandı. DCM kolon sisteminde (50:1 DCM:Etanol) 7 nolu madde elde edildi. Verim %70 (290 mg).

- $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{FeN}_4\text{O}$: 684.58 g/mol.

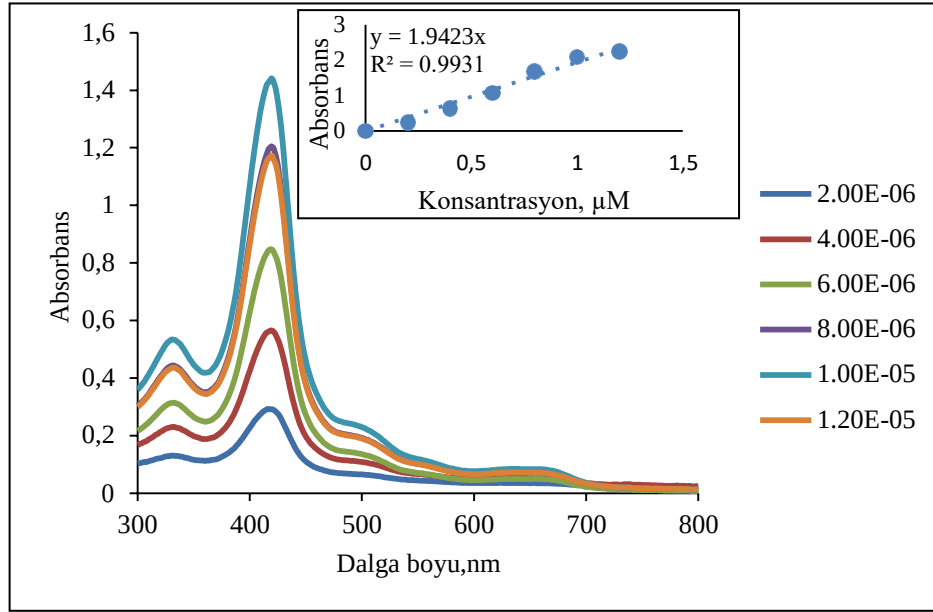
- MALDI-MS (matrix DHB): m/z 684.100 $[M]^+$.
- FT-IR (ν , cm^{-1}): 3400, 3059, 3007, 2963, 1825, 1697, 1477, 1437, 1337, 1262, 1157, 1078, 994, 863, 796, 735, 695.
- UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} nm ($\log \epsilon$): 420 (4.28), 672 (3.85).



Şekil 7.31: 7 nolu molekülün Maldi-MS spektrumu.

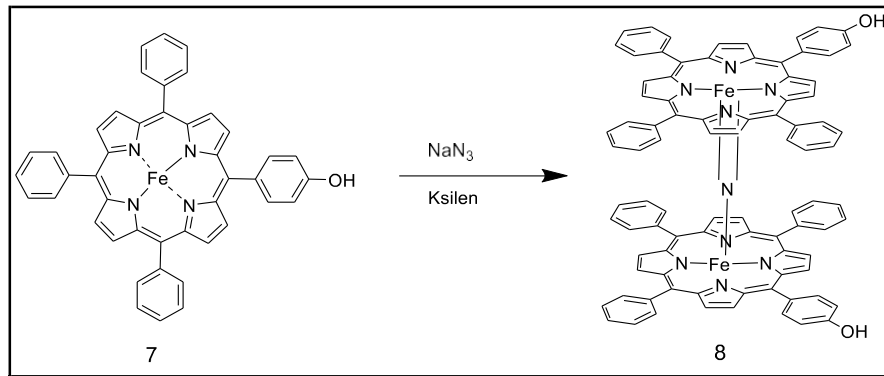


Şekil 7.32: 7 nolu molekülün FT-IR spektrumu.



Şekil 7.33: 8 nolu molekülün UV-Vis spektrumu.

7.1.8 Homoleptik-Homometalik μ -Nitrido Dimer (8) Sentezi ve Spektrumları

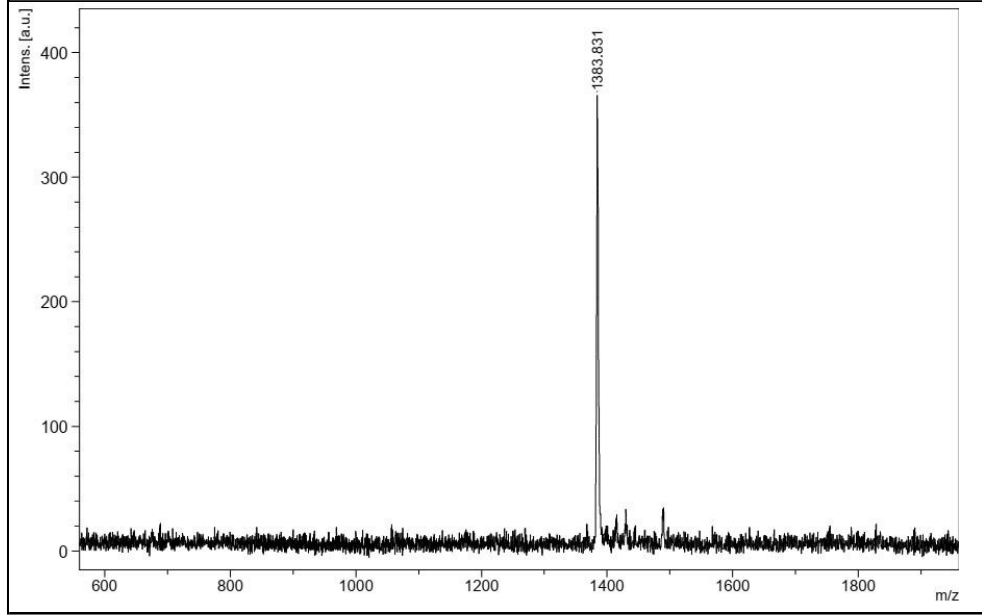


Şekil 7.34: 8 nolu molekülün sentezi.

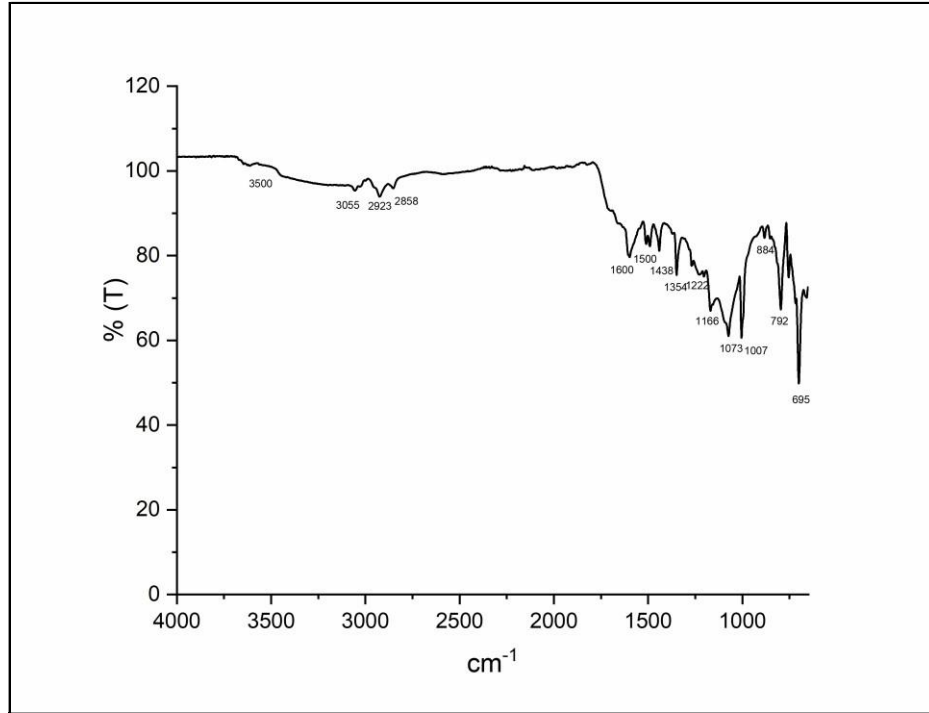
270 mg (0.4 mmol) 7 nolu porfirin ve sodyum azid (1.5 g, 0.02 mmol) ile 20 mL kuru ksilen içinde çözündü. Reaksiyon argon gazı ile bir gece boyunca karıştırıldı. Daha sonra karışım soğutuldu ve süzüldü. Temiz ürün silika jel kromatografi sistemi kullanılarak DCM:Etanol (10:1) sisteminde 8 nolu madde elde edilmiştir. Verim:%67 (160 mg).

- $C_{88}H_{56}Fe_2N_9O_2$:1383,17 g/mol
- MALDI-MS (matrix DHB): m/z 1383,831 [M]⁺

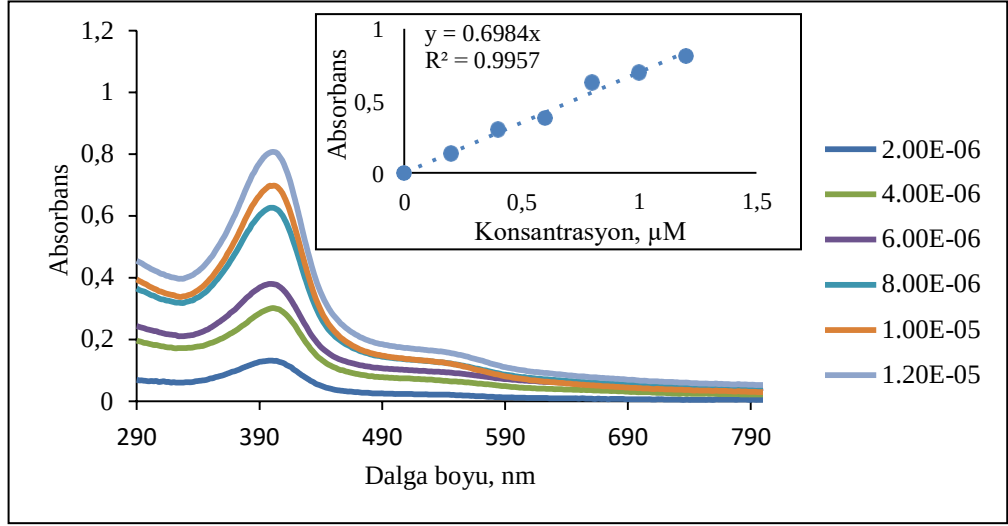
- FT-IR (ν , cm^{-1}): 3500, 3055, 2923, 2958, 1600, 1500, 1438, 1354, 1222, 1166, 1073, 1007, 884, 702, 695.
- UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} nm ($\log \epsilon$): 406 (4.83), 542 (3.13).



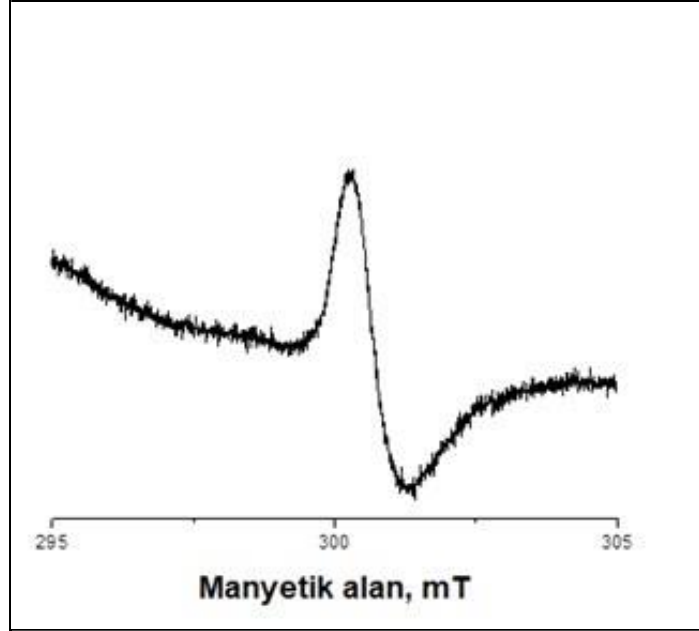
Şekil 7.35: 8 nolu molekülün Maldi-MS spektrumu.



Şekil 7.36: 8 nolu molekülün FT-IR spektrumu.

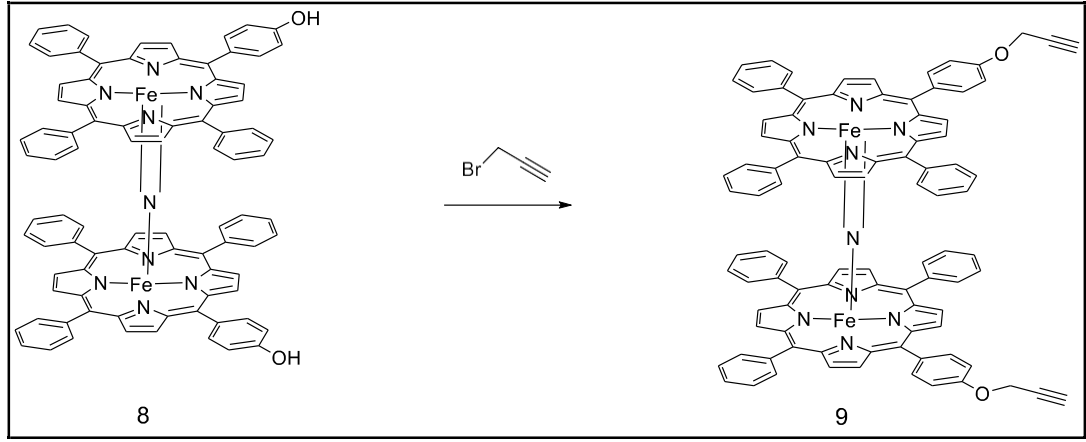


Şekil 7.37: 8 nolu molekülün UV-Vis spektrumu.



Şekil 7.38: 8 nolu molekülün EPR spektrumu.

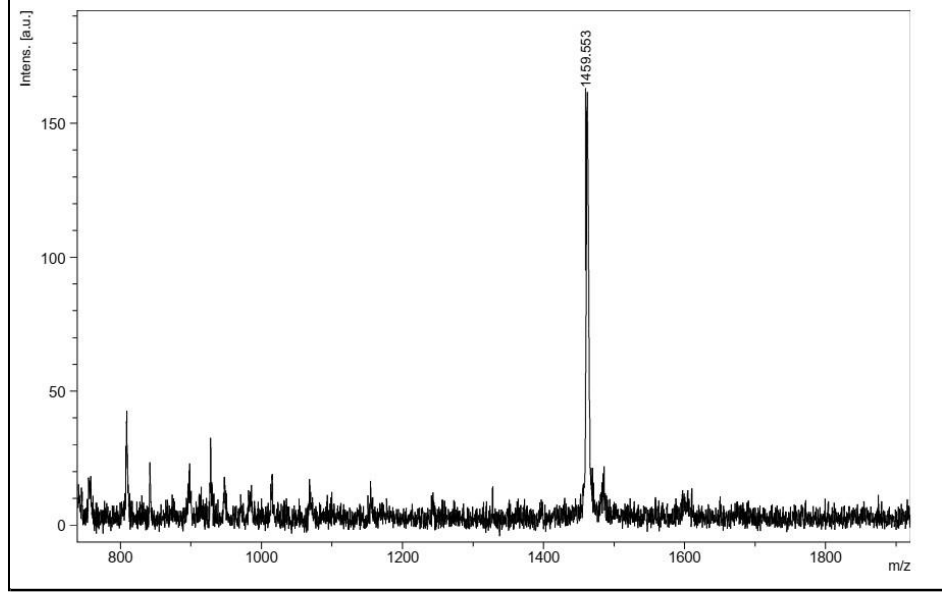
7.1.9. Homoleptik-Homometalik μ -Nitrido Dimer (9) Sentezi ve Spektrumları



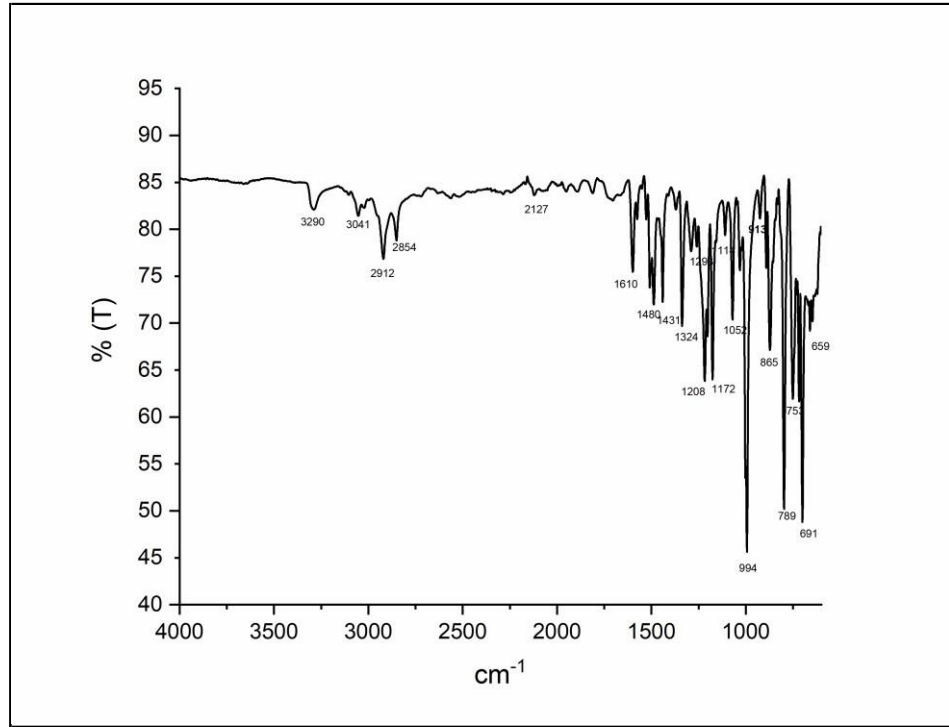
Şekil 7.39: 9 nolu molekülün sentezi.

8 nolu porfirin (100 mg, 0,072 mmol) 20 mL DMF içinde çözündü. Yoğun karıştırma altında 3 mL propargil bromid ve K₂CO₃ ilave edildi Reaksiyon iki gün boyunca devam ettirildi ve daha sonra karışım suya döküldü, filtre kağıdı ile süzüldü. Silika jel kromatografisi ile diklorometan kolonu kurularak DCM:Etanol (5:1) sisteminde 9 nolu madde elde edildi. Verim %70 (70 mg).

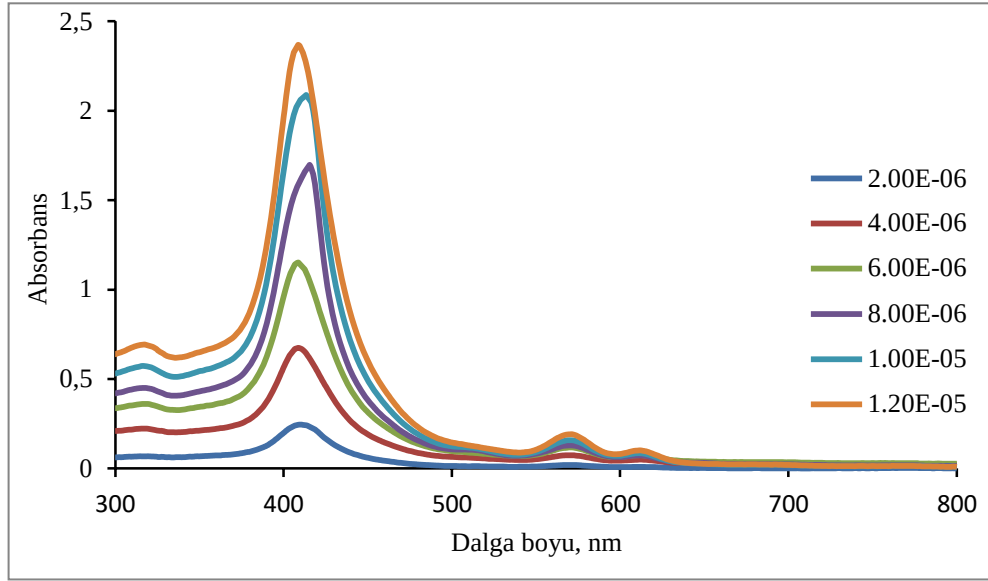
- C₉₄H₆₀Fe₂N₉O₂:1458.65 g/mol.
- MALDI-MS (matrix DHB): m/z 1459 [M]⁺.
- FT-IR (v, cm⁻¹): 3290, 3041, 2912, 2854, 2127, 1610, 1480, 1431, 1324, 1208, 1172, 1143, 1052, 994, 913, 865, 789, 691, 650.
- UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (log ϵ): 412 (5.29), 574 (4.19), 614 (3.94).



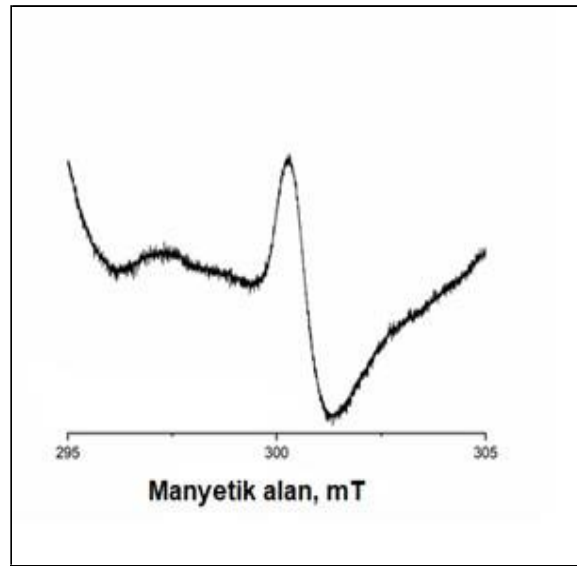
Şekil 7.40: 9 nolu molekülün Maldi-MS spektrumu.



Şekil 7.41: 9 nolu molekülün FT-IR spektrumu.



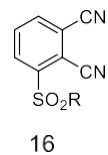
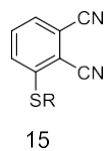
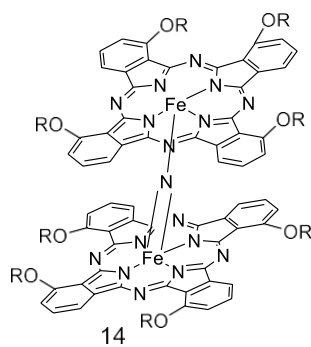
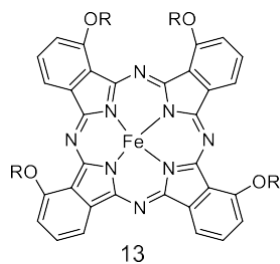
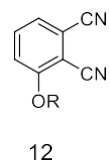
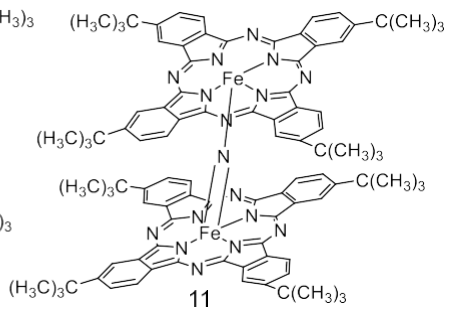
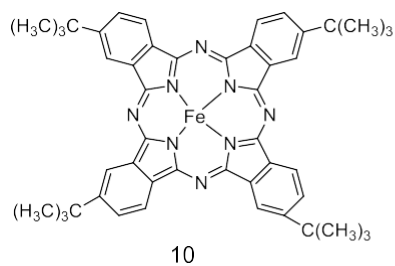
Şekil 7.42: 9 nolu molekülün UV-Vis spektrumu.



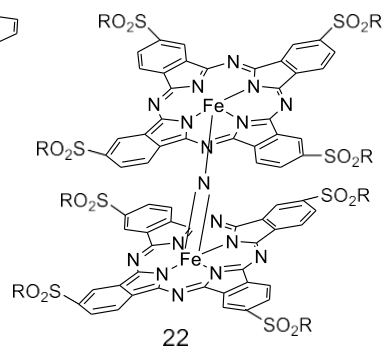
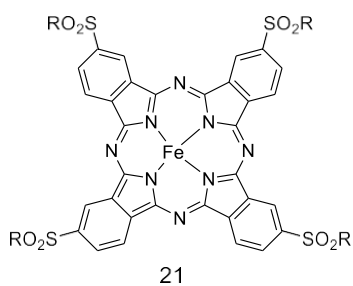
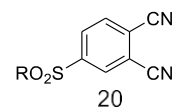
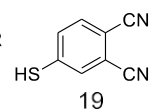
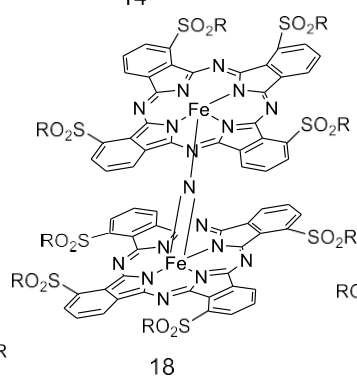
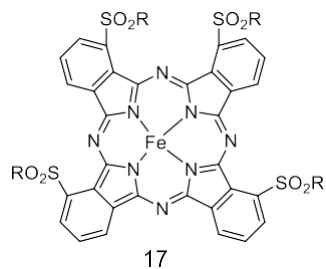
Şekil 7.43: 9 nolu molekülün EPR spektrumu.

7.2. Ftalosiyanin Moleküllerine Ait Spektrumlar

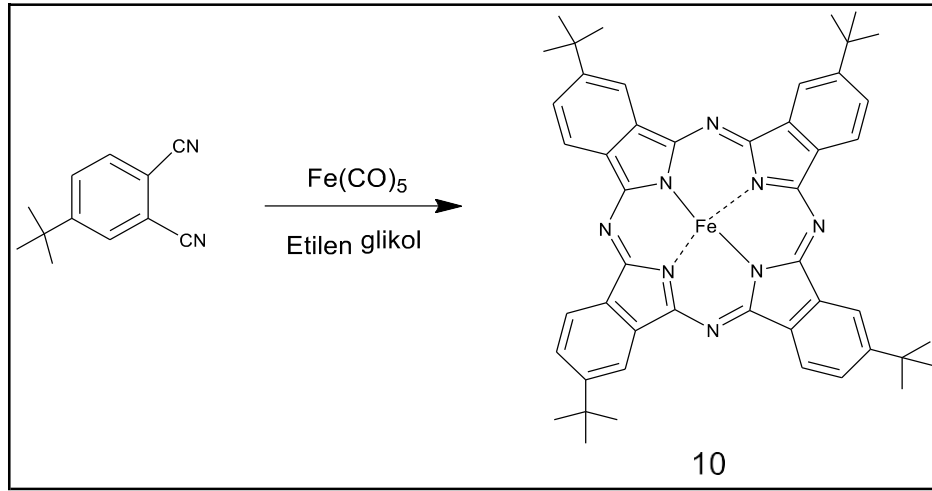
Tez çalışması kapsamında sentezlenen çeşitli substitüe gruplara ait ftalosiyanin μ -nitrido molekülleri ve monomer yapıların sentezi ve spektrumlar özellikleri aşağıda sırayla belirtilmektedir. Şekil 7.44'te tüm ftalonitril, ftalosiyanin ve dimer moleküllerin yapıları gösterilmektedir.



R: Hekzil



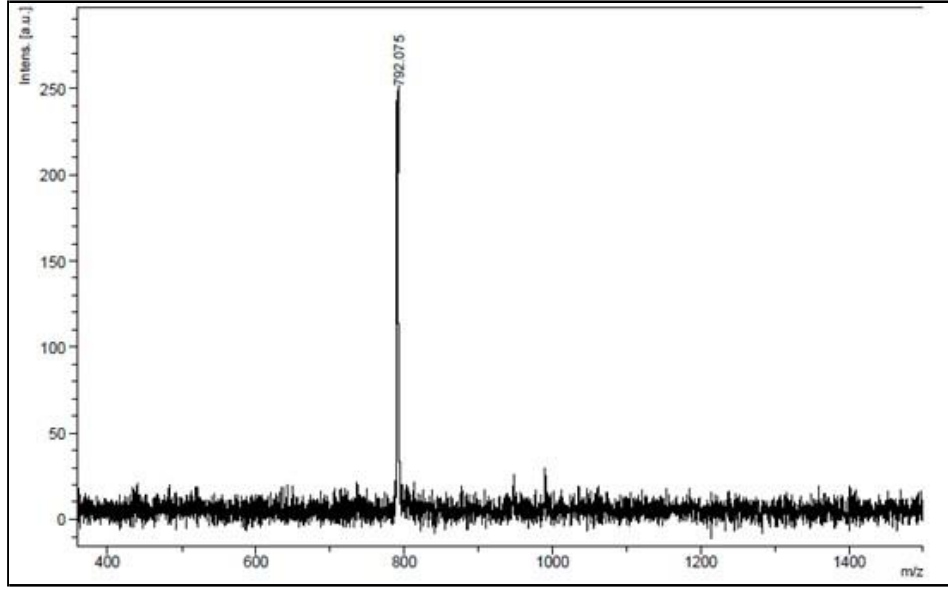
7.2.1. (2,9,16,23-Tetra tert-bütil Ftalosiyenin) Demir (II) (10) Sentezi ve Spektrumları



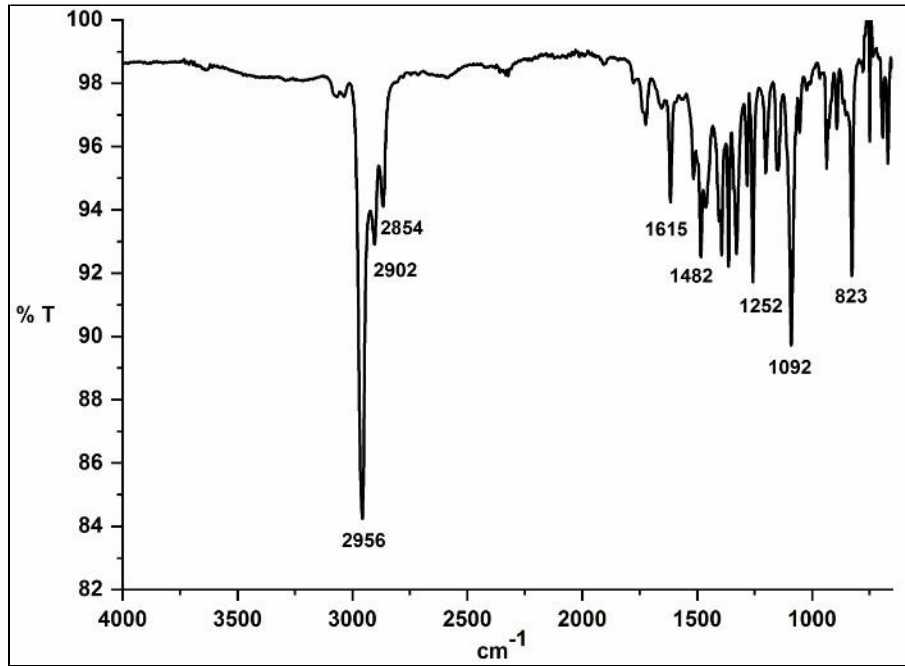
Şekil 7.45: 10 nolu molekülün sentezi.

4-tert-bütilftalonitril (2 g, 10 mmol) ve demir karbonil Fe(CO)_5 (2.5 mL, 18.5 mmol) 40 mL kuru etilen glikol içerisinde, argon atmosferinde geri soğutucu altında $150\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 4 saat boyunca karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon suya dökülerek çöktürüldü. Çöken katı kısım süzüldü, DCM ile çözüldü ardından susuz Na_2SO_4 ilave edilerek kurutuldu. DCM çözücüsü döner buharlaştırıcıda buharlaştırıldı. Kalan katı madde DCM:Etanol (50:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı silika jel dolgulu kolonda saflaştırıldı. İstenilen ürün (10) elde edildi. Verim: %46 (1 g).

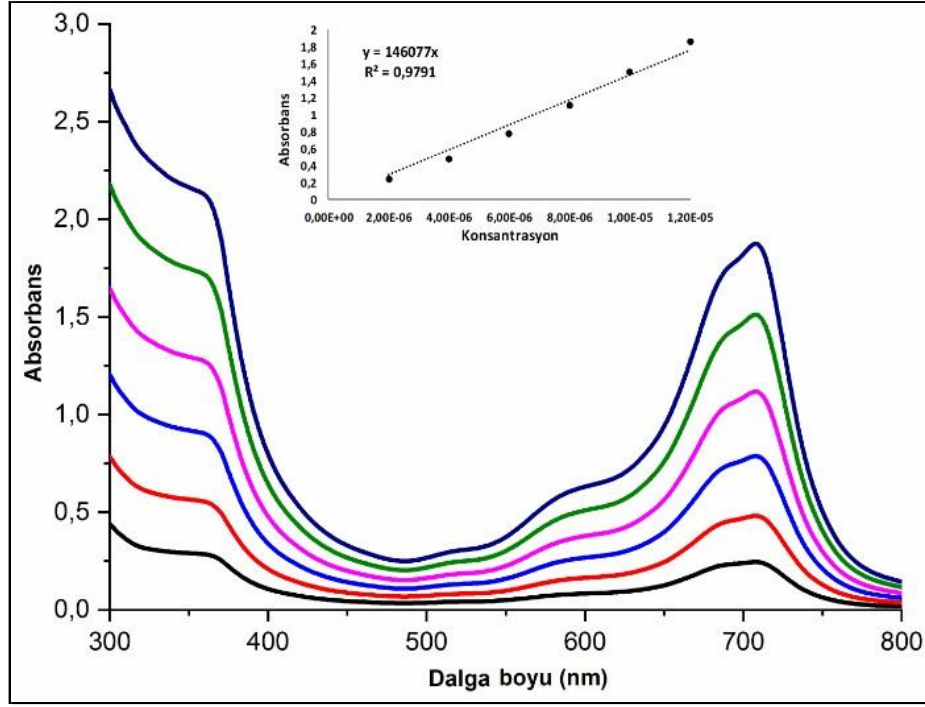
- $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{FeN}_8$, MA: 792.813 g/mol.
- MALDI-MS (DIT) m/z: 792.075 $[\text{M}]^+$.
- FT-IR [ν_{max} (cm^{-1}): 2956, 2902 (Ar-H), 2854 (Alifatik-H), 1615 (Ar-C=C), 1482, 1252, 1092, 823.
- UV-vis (CH_2Cl_2), λ_{max} (nm) (log ϵ): 711 (5.16), 363 (5.22).



Şekil 7.46: 10 nolu molekülün Maldi-MS spektrumu.

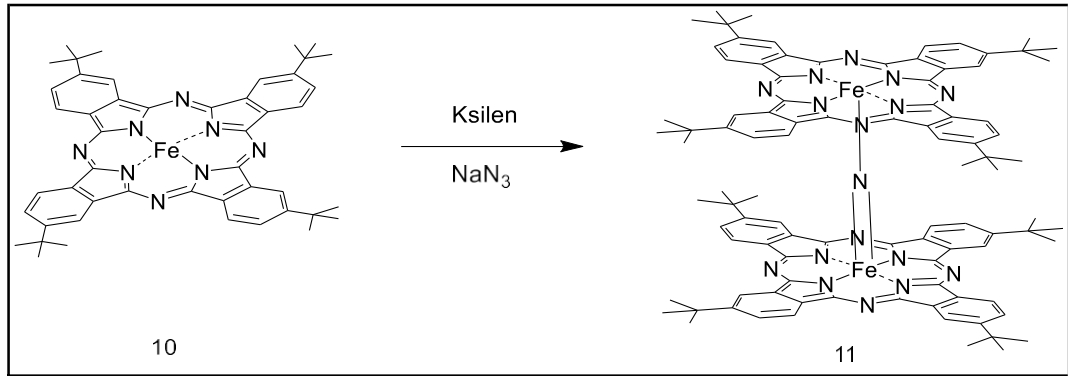


Şekil 7.47: 10 nolu molekülün FT-IR spektrumu.



Şekil 7.48: 10 nolu molekülün UV-Vis spektrumu.

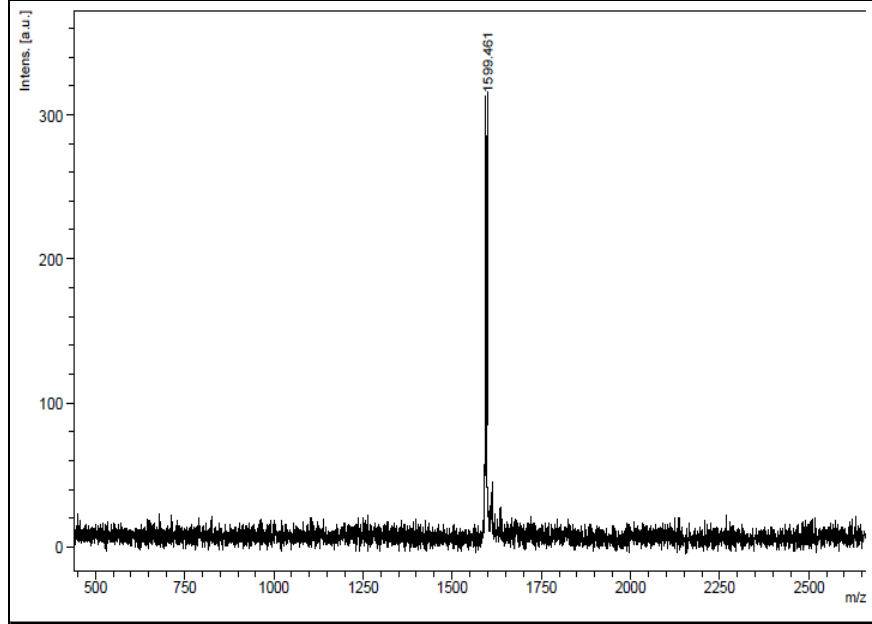
7.2.2. Homoleptik-Homometalik μ -Nitrido Dimer (11) Sentezi ve Spektrumları



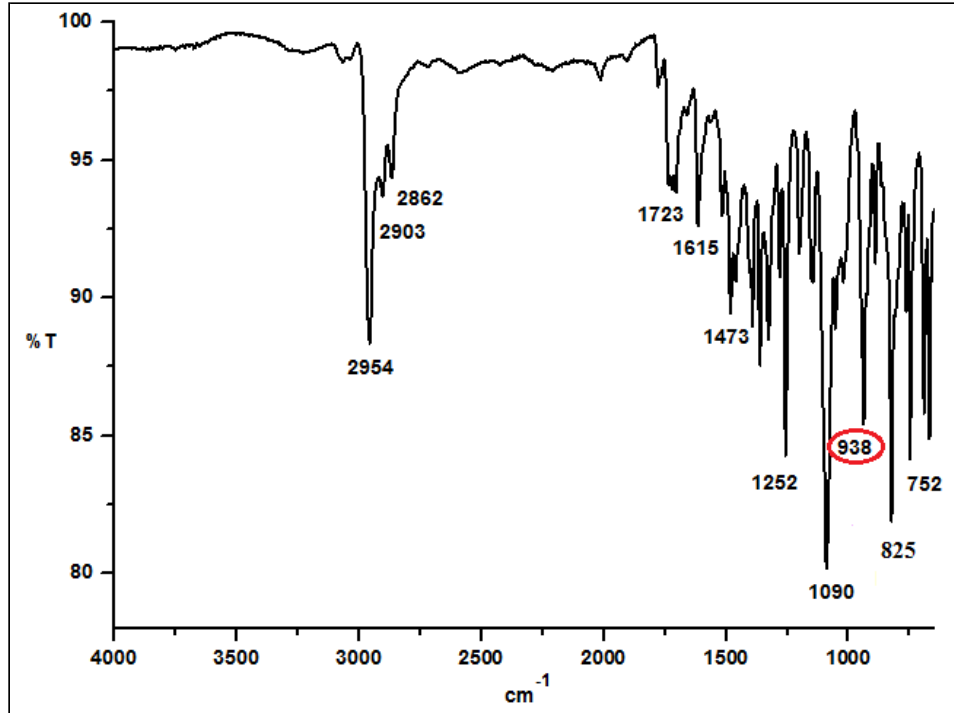
Şekil 7.49: 11 nolu molekülün sentezi.

10 numaralı tert-bütül demir ftalosiyanın (0.9 g, 1.1 mmol) ve 2 g sodyum azid (NaN_3) 80 mL ksilen solventi argon gazı altında reflaks ile 6 saat boyunca reaksiyona koyuldu. 6 saat sonra reaksiyon süzöldü, aseton ile yıkandı ve daha sonra solvent döner buharlaştırıcıda buharlaştırıldı. DCM:Etanol (25 :1) sisteminde 11 nolu madde elde edildi. Verim: %31 (280 mg).

- $C_{96}H_{96}Fe_2N_{17}$, MA: 1599.633 g/mol.
- MALDI-MS (DIT) m/z: 1599.461 $[M]^+$.
- FT-IR [ν_{max} (cm^{-1})]: 2954, 2903, 2862, 1723, 1615, 1473, 1252, 1090, 938, 825, 752.

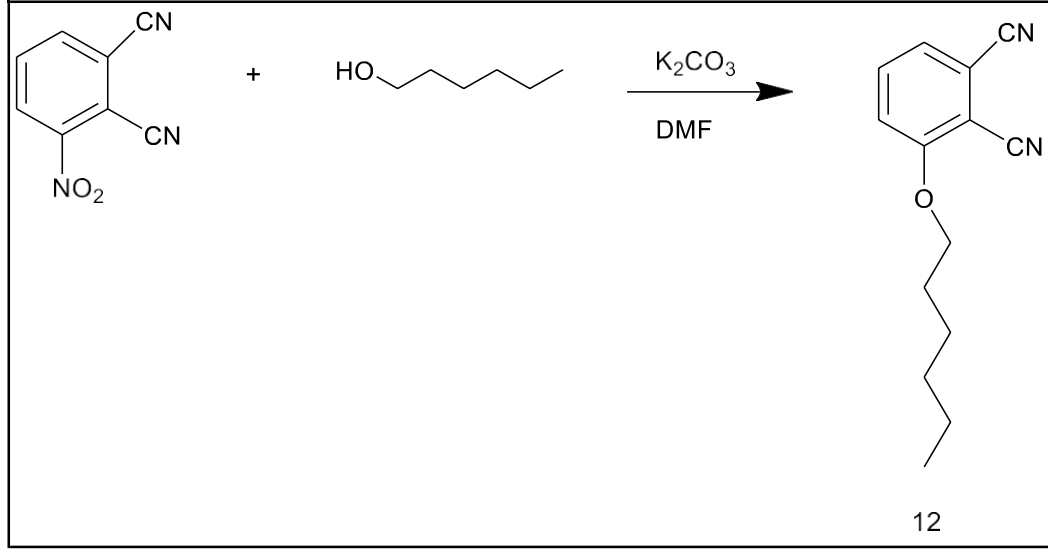


Şekil 7.50: 11 nolu molekülün Maldi-MS spektrumu.



Şekil 7.51: 11 nolu molekülün FT-IR spektrumu.

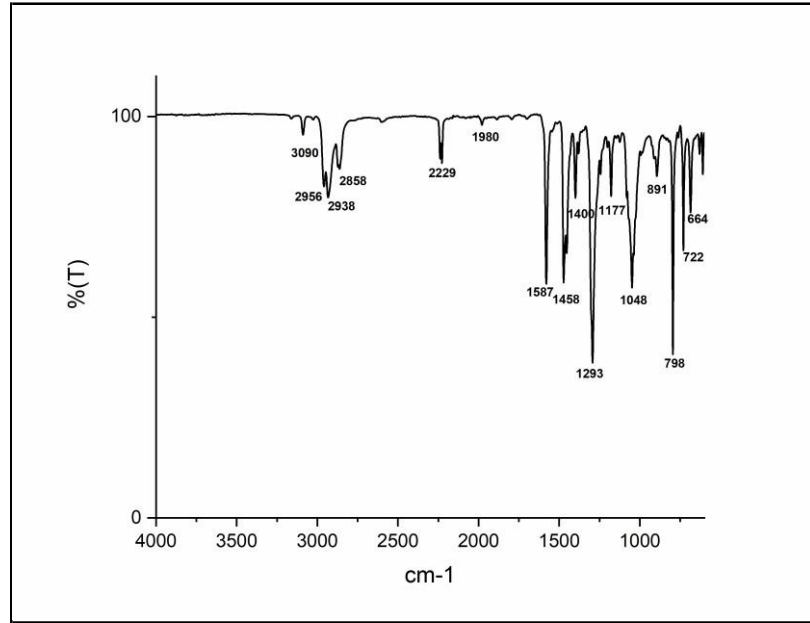
7.2.3. 3-Hekziloksi Ftalonitril (12) Sentezi ve Spektrumları



Şekil 7.52: 12 nolu molekülün sentezi.

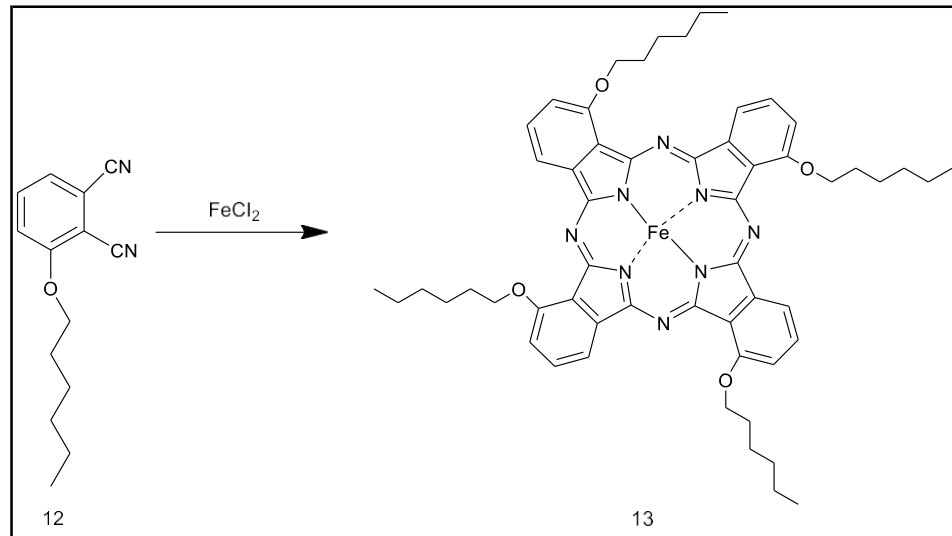
10 g 3-nitroftalonitril (0.58 mmol) 30 mL DMF içerisinde çözüldü. Karışıma 8.85 g (0.086 mol, 11 mL) hekzanol ilave edildi. Karışım devam ederken 30 g K_2CO_3 ilave edildi ve reaksiyon $60^\circ C$ 'de 1 gün karıştırılmaya bırakıldı. Sonra madde süzüldü ve kristallendirildi.

- $C_{14}H_{16}N_2O$, MA: 228.30 g/mol.
- FT-IR [ν_{max} (cm^{-1})]: 3090, 2956, 2938, 2858, 2229, 1980, 1587, 1458, 1400, 1177, 1048, 891, 722, 664.



Şekil 7.53: 12 nolu molekülün FT-IR spektrumu.

7.2.4. TetraHekziloksi Demir Ftalosiyanın (13) Sentezi ve Spektrumları

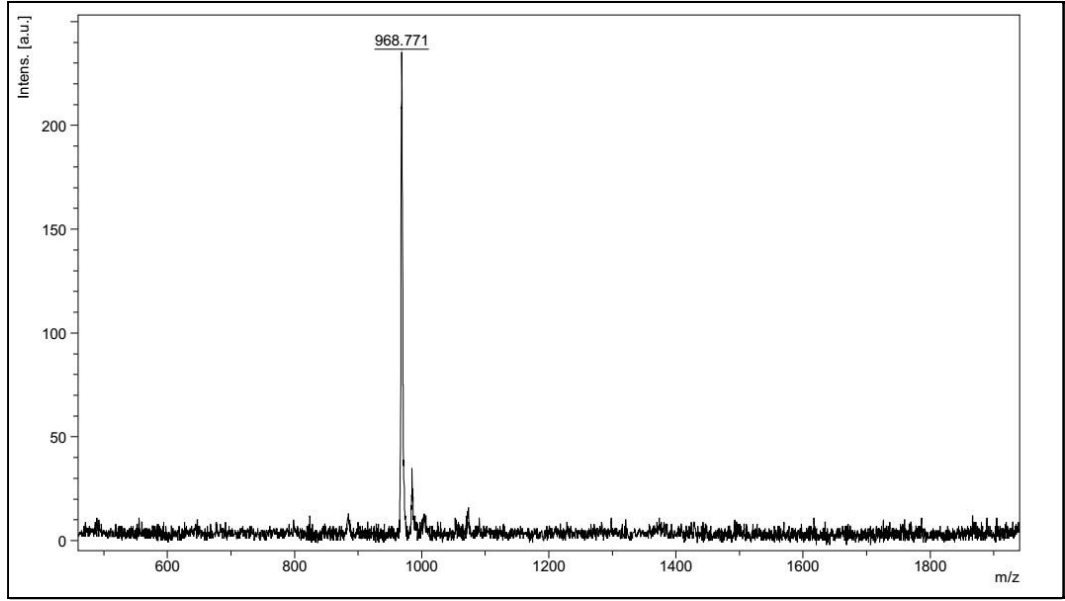


Şekil 7.54: 13 nolu molekülün sentezi.

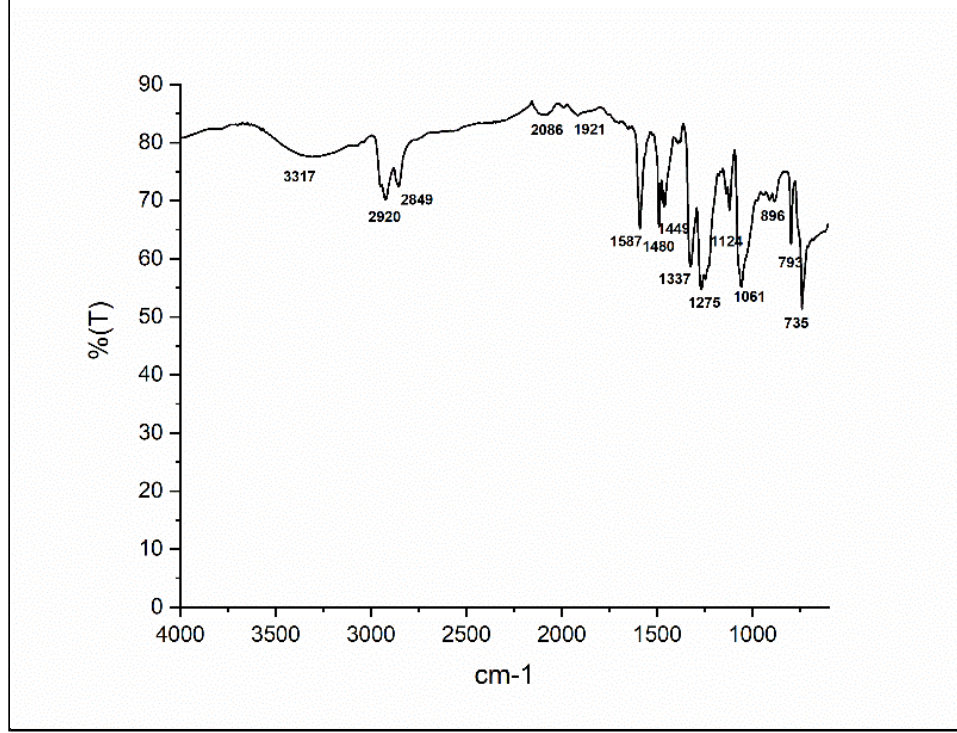
12 numaralı ftalonitril (1g, 4.4 mmol) FeCl_2 (300 mg, 2.2 mmol) ile 5 mL etilen glikol içerisinde argon gazı ile reaksiyona koyuldu. Ertesi gün karışım etilen ile yıkandıktan sonra, DCM ile çözünüp distillendi. Safsızlıklarından ayırmak için etilen ile yıkandı, filtre kağıdı ile süzüldü ve DCM :Etanol sistemi ile TLC bakılarak maddenin oldukça temiz olduğu görüldü. Kolon sistemi ile ayrılmasına gerek

kalmadığına karar verilmiştir. 300 mg temiz madde elde edildi. Verim : %28 (300 mg).

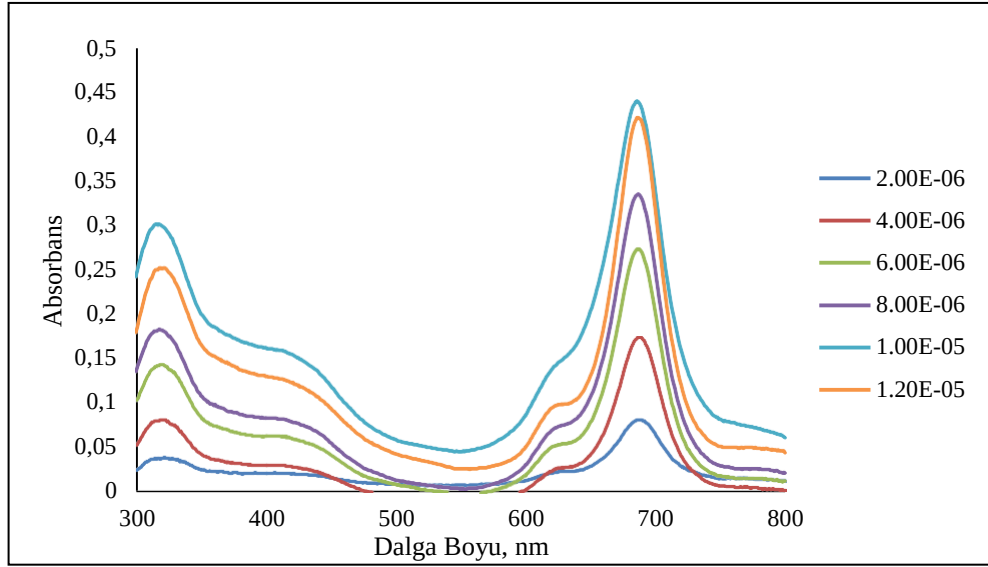
- $C_{56}H_{64}FeN_8O_4$, MA: 969.03.
- MALDI-MS (DIT) m/z: 968.771.
- FT-IR [$\nu_{\max}$ (cm^{-1})]: 3313, 2920, 2849, 2086, 1587, 1480, 1449, 1337, 1275, 1124, 1061, 896, 793, 735.
- UV-vis (CH_2Cl_2) $\lambda_{\max}$ (nm) ($\log \epsilon$): 318 (3.38), 686 (3.60).



Şekil 7.55: 13 nolu molekülün Maldi-MS Spektrumu.

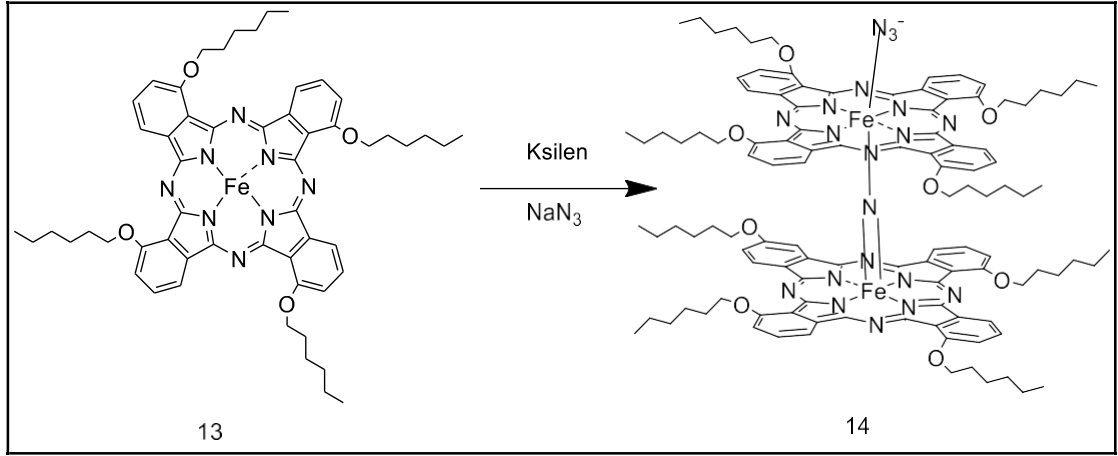


Şekil 7.56: 13 nolu molekülün FT-IR spektrumu.



Şekil 7.57: 13 nolu molekülün UV-Vis spektrumu.

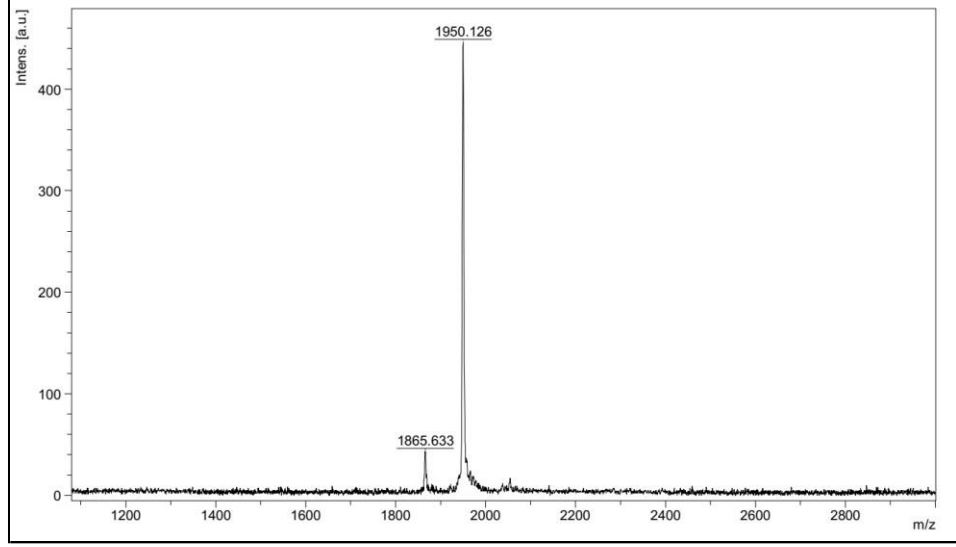
7.2.5. Homoleptik-Homometalik Demir Ftalosiyenin (14) Sentezi ve Spektrumları



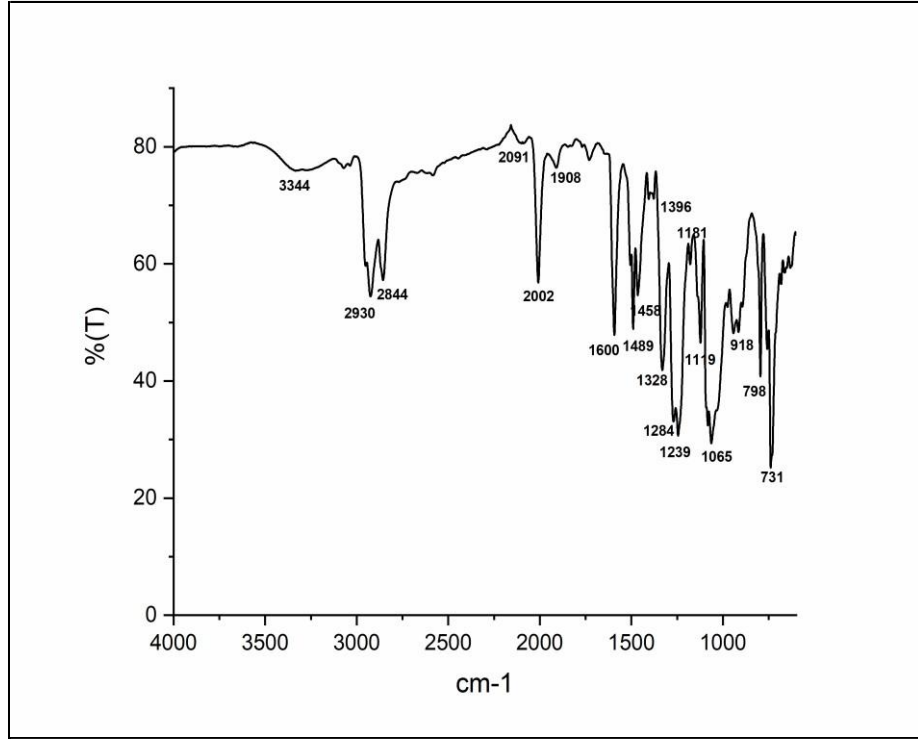
Şekil 7.58: 14 nolu molekülün sentez şeması.

250 mg (0.26 mmol) 13 numaralı temiz ftalosiyenin 1 g NaN_3 (15 mmol) ile birlikte 40 mL kuru ksilen içinde riflaks ve argon gazı altında bir gün boyunca reaksiyona koyuldu. Reaksiyon sonunda karışım filtre kağıdı ile süzüldü. Ksilen-DCM karışımı evaporatörde distillendi ve daha sonra madde silika jel kolonu hazırlanarak safsızlıklarından ayrıldı. DCM:Etanol sisteminde 100:0 ile başlanarak polarite arttırıldı. 25:1 DCM:Etanol oranında 100 mg temiz madde elde edildi. Verim: %42.

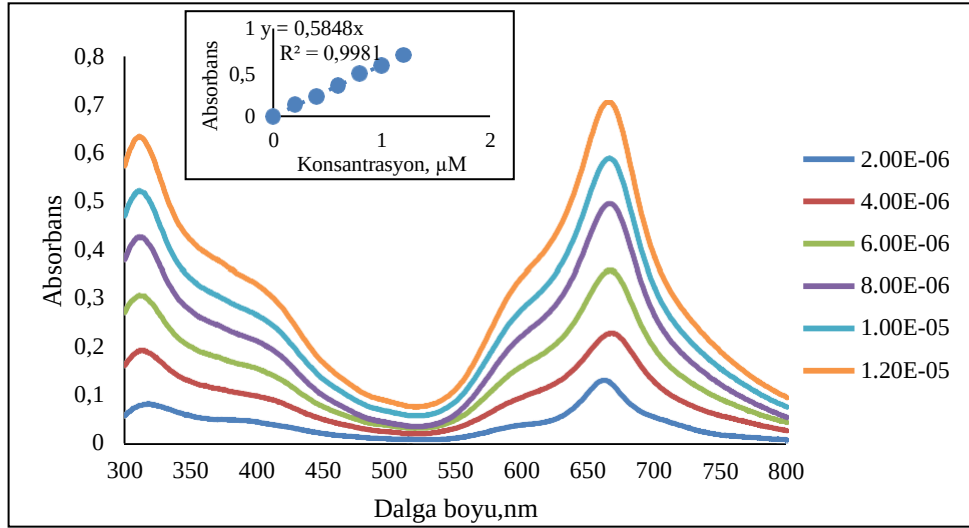
- $\text{C}_{112}\text{H}_{128}\text{Fe}_2\text{N}_{17}\text{O}_8$, MA: 1952.06 g/mol.
- MALDI-MS (DIT) m/z: 1950.126 $[\text{M}-\text{H}]^+$.
- FT-IR [ν_{max} (cm^{-1}): 3344, 2930, 2844, 2091, 2002, 1908, 1600, 1489, 1458, 1396, 1328, 1284, 1239, 1181, 1119, 1065, 918, 798, 731.
- UV-vis, λ_{max} (nm) (log ϵ), CH_2Cl_2 : 315 (3.71), 662 (3.76).



Şekil 7.59: 14 nolu molekülün Maldi-MS spektrumu.

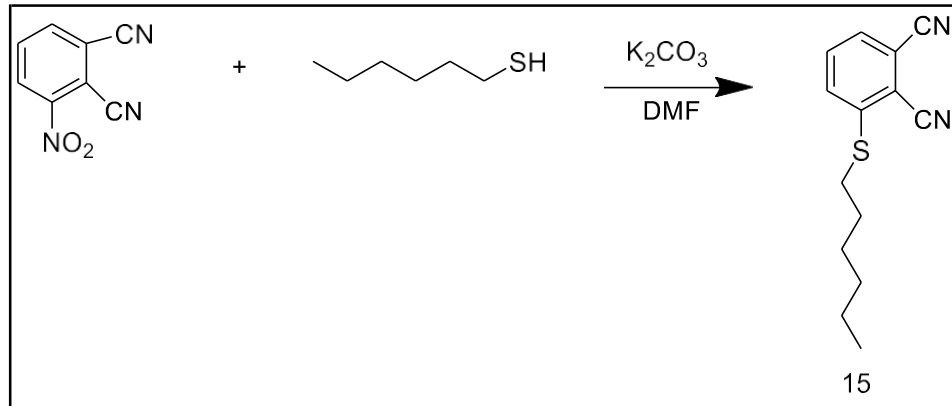


Şekil 7.60: 14 nolu molekülün FT-IR spektrumu.



Şekil 7.61: 14 nolu molekülün UV-Vis spektrumu.

7.2.6. 3-Hekziltiyo Ftalonitril (15) Sentezi ve Spektrumları

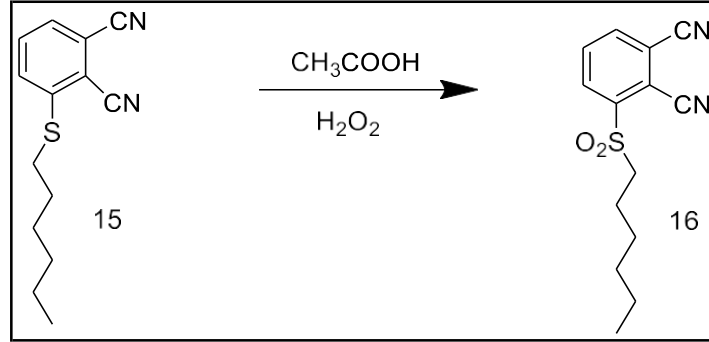


Şekil 7.62: 15 nolu molekülün sentezi.

3-nitroftalonitril (10 g, 57.7 mmol) ve 10 mL hekzantiol (8.38 g, 71 mmol) 50 mL DMF içinde çözündü ve 1 gün boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım devam ederken içine 30 g K_2CO_3 ilave edildi. Ertesi gün karışım suya dökülüp süzldü. Madde daha sonra behere alınıp etanol ile ısıtılarak kristallenmeye bırakıldı.

- $C_{14}H_{16}N_2S$, MA: 244.36 g/mol.

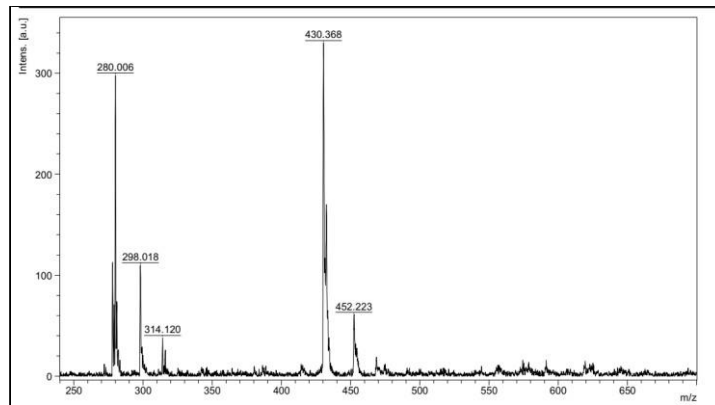
7.2.7. 3-Hekzilsülfonil Ftalonitril (16) Sentezi ve Spektrumları



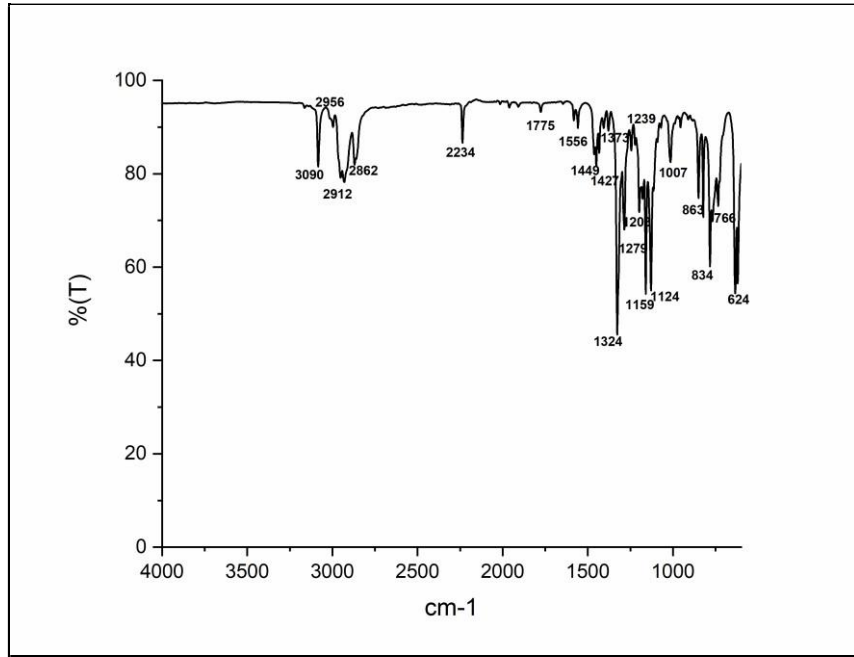
Şekil 7.63: 16 nolu molekülün sentezi.

15 numaralı ftalonitril (4.3 g, 17.5 mmol) 70 mL CH₃COOH (73.5 g, 1.22 mol) içinde karıştırılmaya başlandıktan sonra her 15 dk bir 5 mL verilecek şekilde 90 mL H₂O₂ (130 g, 3.83 mol) reaksiyona ilave edildi. İlave tamamlandıktan sonra karışım soğumaya bırakıldı ve beyaz çökelti şeklinde madde oluştu. Su ilave edilip madde aitinden uzaklaştırıldı ve yıkandı. Etanol ile kaynatılarak kristallenmeye bırakılarak 16 nolu madde elde edilmiştir. Verim: %51 (2.5 g).

- C₁₄H₁₆N₂O₂S , MA: 276.35 g/mol.
- MALDI-MS (DIT) m/z: 280.006.
- FT-IR [$\nu_{\max}$ (cm⁻¹)]: 3090, 2956, 2912, 2862, 2234, 1775, 1556, 1449, 1427, 1373, 1324, 1279, 1239, 1203, 1159, 1124, 1007, 863, 766, 624.
- UV-vis, $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ), CHCl₃: 762 (3.92), 537 (4.35), 420 (5.33), 346 (4.71).

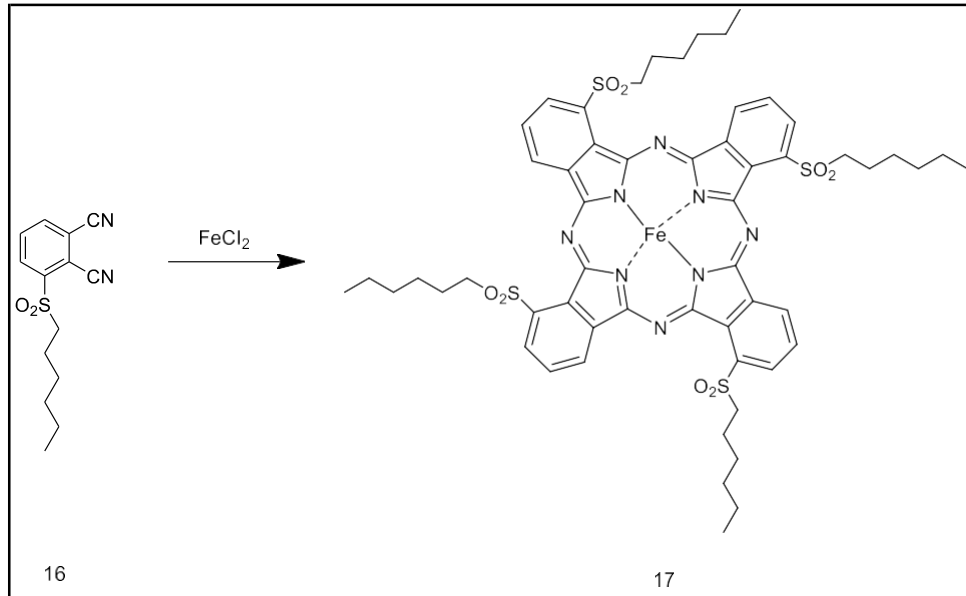


Şekil 7.64: 16 nolu molekülün Maldi-MS spektrumu.



Şekil 7.65: 16 nolu molekülün FT-IR spektrumu.

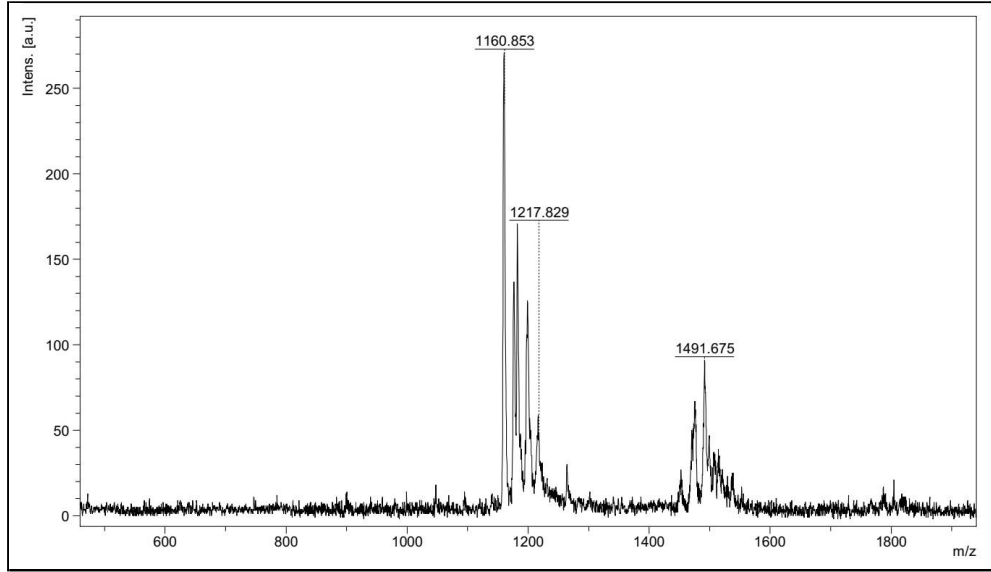
7.2.8. TetraHekzilSülfonil Demir Ftalosiyanın (17) Sentezi ve Spektrumları



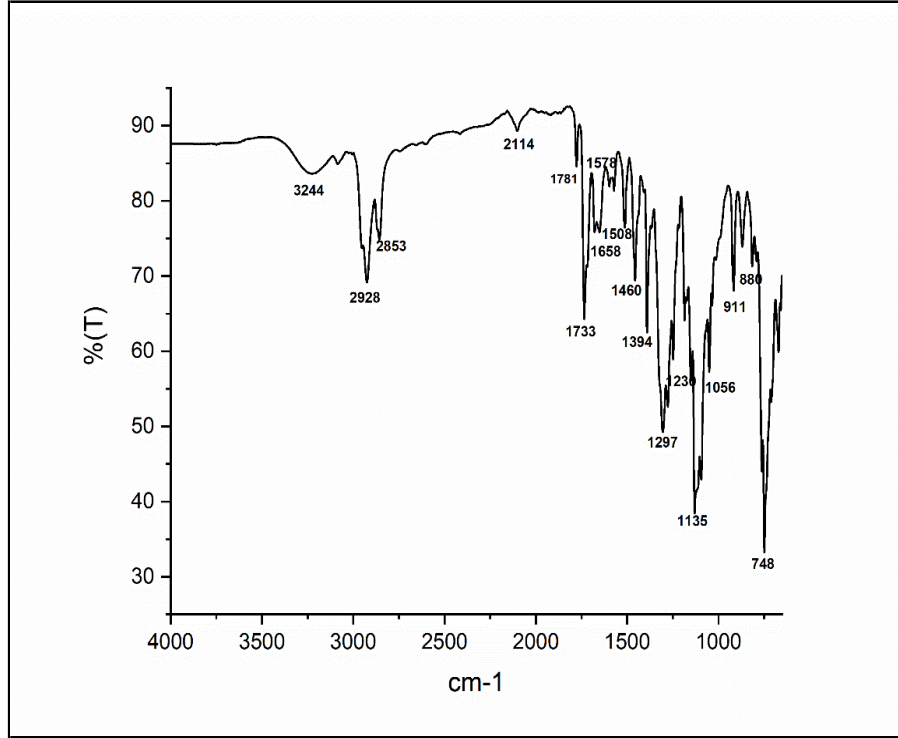
Şekil 7.66: 17 nolu molekülün sentezi.

16 numaralı sülfolanmış ftalonitril (2 g, 7 mmol) 460 mg FeCl₂ (3.6 mmol) ile 10:3 diklorobenzen:DMF oranında ayarlanmış 65 mL solvent içinde çözündü. Karışım argon altında bir gün boyunca karıştırılmaya devam edildi. Ertesi gün solvent karışımı yatay soğutuculu sistemde distillenerek diklorobenzen:DMF karışımı buharlaştırıldı. Kalan madde DCM ile çözündü ve silika jel kolonu kurularak ile DCM:Etanol 50:1 sisteminde 17 nolu madde elde edildi. Verim: %30 (600 mg).

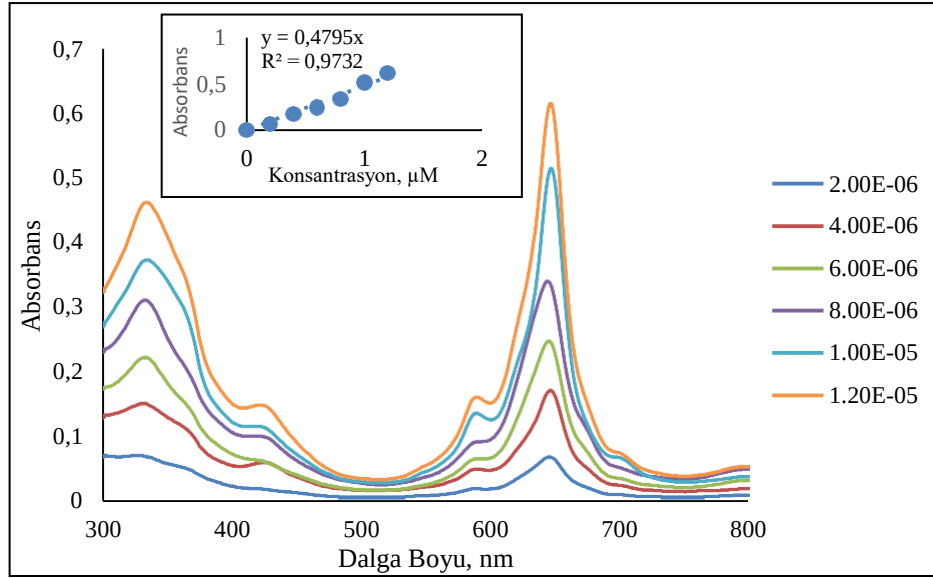
- C₅₆H₆₄FeN₈O₈S₄ MA: 1161.26 g/mol.
- MALDI-MS (DIT) m/z: 1160.853.
- FT-IR [ν_{max} (cm⁻¹): 3244, 2928, 2853, 2114, 1781, 1733, 1658, 1578, 1508, 1460, 1394, 1297, 1230, 1135, 1056, 911, 880, 748.
- UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{max} (nm) (log ϵ): 333(3.57), 646(3.68).



Şekil 7.67: 17 nolu molekülün Maldi-MS spektrumu.

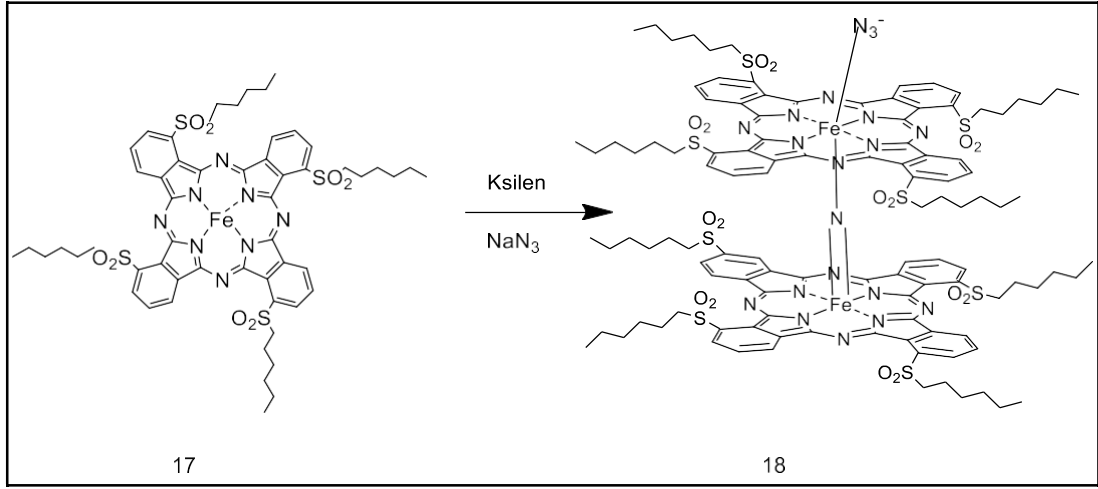


Şekil 7.68: 17 nolu molekülün FT-IR spektrumu.



Şekil 7.69: 17 nolu molekülün UV-Vis spektrumu.

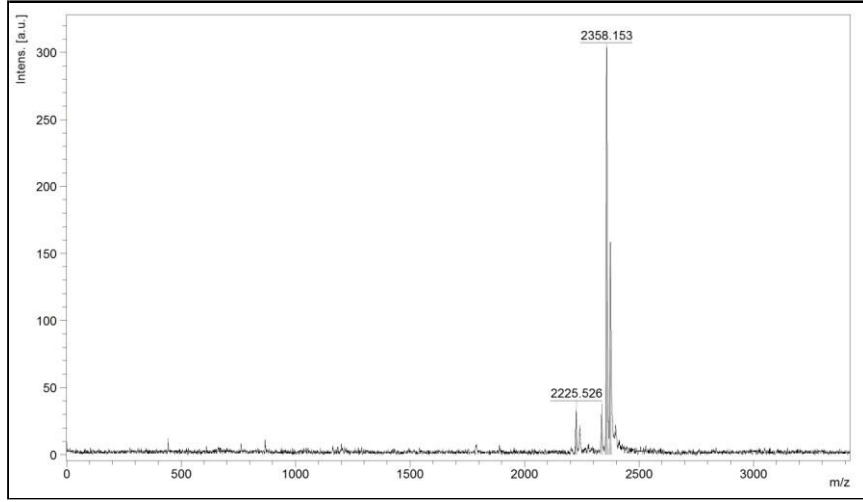
7.2.9. Homoleptik-Homometalik Demir Ftalosiyenin Sentezi (18) ve Spektrumları



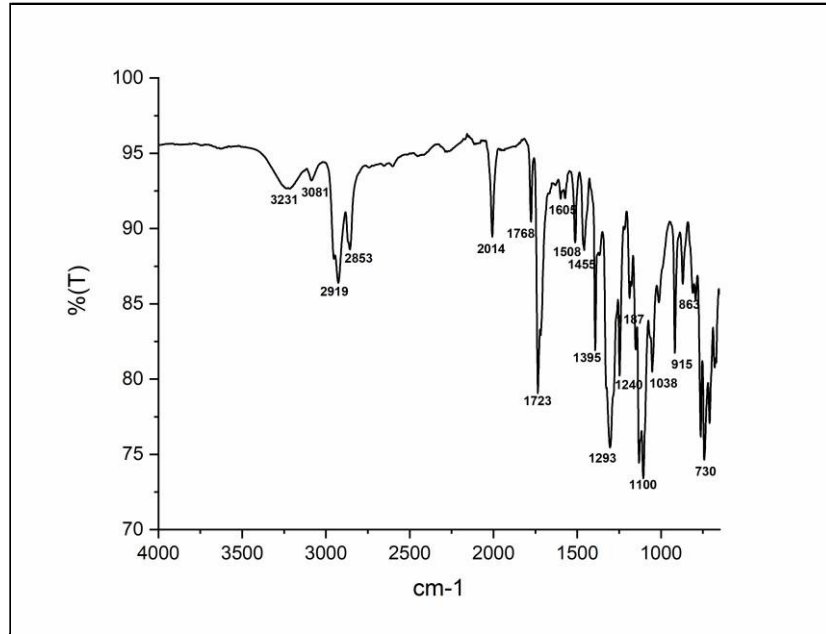
Şekil 7.70: 18 nolu molekülün sentezi.

500 mg 17 numaralı ftalosiyenin molekülü (0.43 mmol) 1.5 g NaN_3 ile 60 mL kuru ksilen içerisinde çözünmüş ve karışım argon gazı altında bir gün boyunca reaksiyona koyulmuştur. Reaksiyon sonunda ksilen distillenerek uzaklaştırılmış ve karışım silika jel kolon sistemi ile ayrılmak üzere DCM kolonuna yüklenmiştir. DCM:Etanol (50:1) kolon sisteminde 18 nolu madde elde edilmiştir. Verim %70 (150 mg).

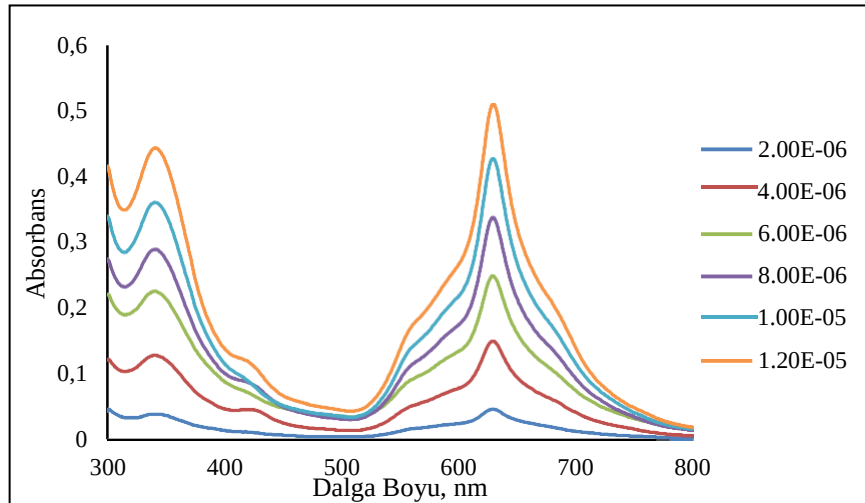
- $\text{C}_{112}\text{H}_{128}\text{Fe}_2\text{N}_{17}\text{O}_{16}\text{S}_8$, MA: 2336,53 g/mol.
- MALDI-MS (DIT) m/z: 2358 $[\text{M}+2\text{Na}]^+$.
- FT-IR [ν_{max} (cm^{-1})]: 3231, 3081, 2919, 2853, 2014, 1768, 1723, 1605, 1508, 1455, 1395, 1293, 1240, 1187, 1100, 1038, 915, 863, 730.
- UV-vis (CH_2Cl_2), λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$): 342 (3.55), 629 (3.62).



Şekil 7.71: 18 nolu molekülün Maldi-MS spektrumu.

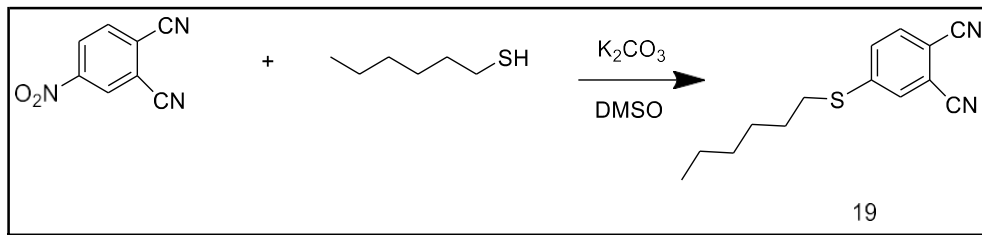


Şekil 7.72: 18 nolu molekülün FT-IR spektrumu.



Şekil 7.73: 18 nolu molekülün UV-Vis spektrumu.

7.2.10. 4-Hekziltiyo Ftalonitril (19) Sentezi ve Spektrumları

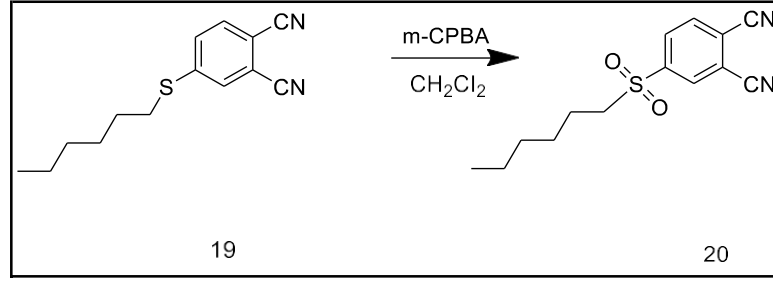


Şekil 7.74: 19 nolu molekülün sentezi.

4-nitroftalonitril (2.5 g, 14.45 mmol) ve 1-hekzantiol (2.1 g, 14.45 mmol) karışımı 10 mL DMSO içerisinde oda sıcaklığında 10 dakika karıştırılır. Daha sonra 2 saat boyunca toplamda 2 g (14.5 mmol) potasyum karbonat (K_2CO_3) ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında argon gazı altında 16 saat boyunca karıştırılır. 50 mL su ilave edilir ve ürün CH_2Cl_2 ile ekstrakte edilir. Organik faz su ile yıkanır ve sodyum sülfat ile kurutulur. Daha sonra solvent uçurulur, kalan ürün 4-heksiltiyo Ftalonitril kristallendirilerek elde edilir. Verim %80 (2.8 g).

- $C_{14}H_{16}N_2S$, MA: 244.36 g/mol.
- MALDI- MS (DIT) m/z: 267.10 $[M+Na]$.
- FT-IR (KBr) [ν_{max} (cm^{-1})]: 3068, 2917, 2855, 2232, 1568, 1474, 1453, 1422, 1297, 1198, 1155, 857, 833, 796, 728, 555.

7.2.11. 4-Hekzilsülfonil Ftalonitril (20) Sentezi ve Spektrumları

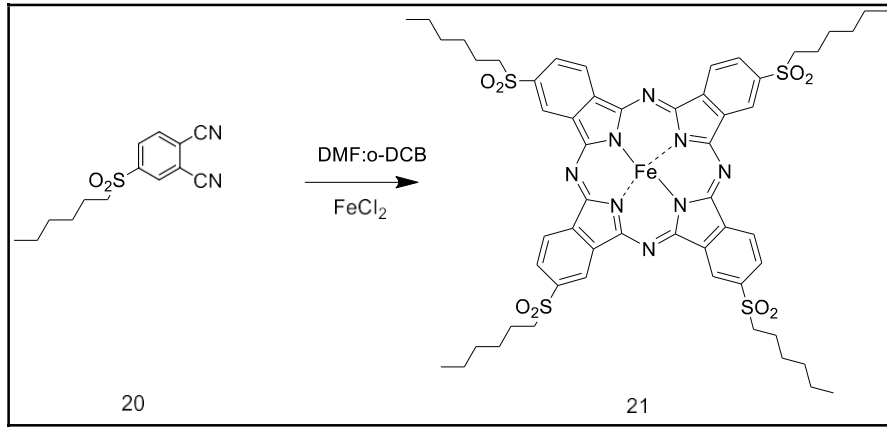


Şekil 7.75: 20 nolu molekülün sentez şeması.

19 numaralı Ftalonitril (2 g, 15.06 mmol) ve kuru CH₂Cl₂ (8.5 mL) karışımı içine 0°C'ye getirildi ve içine yavaş yavaş m-kloroperbenzoik asit (6.35 g, 36.74 mmol) 150 mL CH₂Cl₂ karışımı ilave edildi. Karışım oda sıcaklığına getirildi ve 12 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra doyurulmuş sodyum sülfat karışımı çözeltiye ilave edildi. Organik faz CH₂Cl₂ ile ekstrakte edilip, Na₂SO₄ ile kurutuldu. Solvent buharlaştırıldı ve beyaz renkte 20 nolu elde edildi. Verim %73 (3 g).

- C₁₄H₁₆N₂O₂S, MA: 276.35 g/mol.
- MALDI-MS (DIT) m/z: 299.14 [M+Na].
- FT-IR (KBr) [ν_{max} (cm⁻¹): 3097, 3037, 2950, 2867, 2241, 1540, 1476, 1398, 1317, 1286, 1147, 1111, 1075, 920, 882, 848, 774, 622, 526.
- ¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.1 (t, 3H, CH₃), 1.4- 2 (m, 8H, CH₂), 3.4 (t, 2H, CH₂), 8.0 (d, 1H, ArH), 8.1 (d, H, ArH), 8.4 (s, 1H, ArH).

7.2.12. p-TetraHekzilSülfonil Demir Ftalosiyenin (21) Sentezi ve Spektrumları

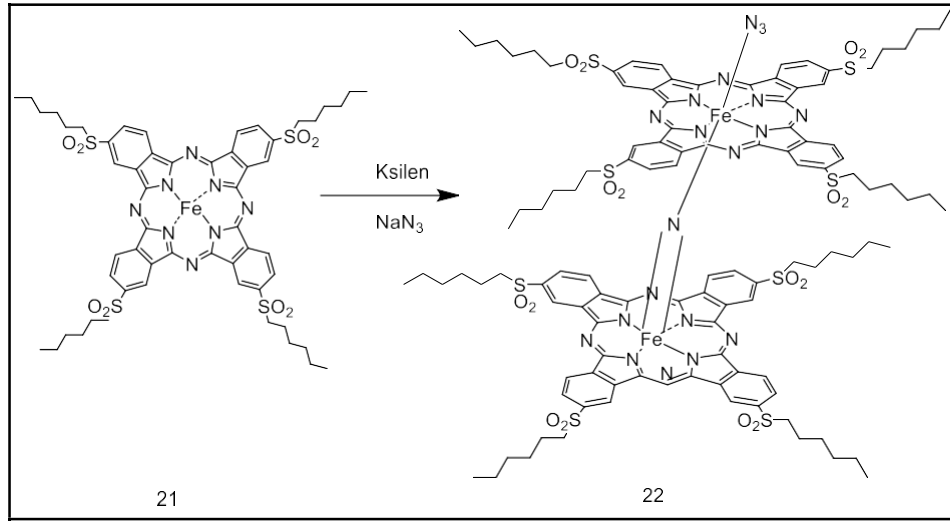


Şekil 7.76: 21 nolu molekülün sentezi.

300 mg 20 numaralı madde (1.08 mmol) ve (0.27 mmol) FeCl₂ o-diklorobenzen-DMF (3:1) solvent karışımında argon altında 8 saat boyunca karıştırıldı. Solvent daha sonra yüksek basınç altında uzaklaştırıldı. Kalan yeşil-mavi madde DCM ile çözüldü ve su ile yıkandı. Madde silika jel kolonunda DCM:Etanol (100:1) sistemi ile temiz bir şekilde elde edildi. Verim: %18 (58 mg).

- C₅₆H₆₄FeN₈O₈S₄, MA: 1160.3 g/mol.
- MALDI-MS (DIT) m/z: 1161.3 [M+H].
- FT-IR (KBr) [ν_{max} (cm⁻¹): 1326, 1257, 1143, 1076, 818, 745.
- UV-vis (CH₂Cl₂), λ_{max} (nm) (log ε): 680, 600, 306 nm.

7.2.13. Homoleptik-Homometalik Demir Ftalosiyenin (22) Sentezi ve Spektrumları



Şekil 7.77: 22 nolu molekülün sentezi.

200 mg 21 numaralı ftalosiyenin (0.17 mmol) 2 g NaN_3 ile 70 mL kuru ksilen içinde argon altında çözüldü. Karışım 24 saat boyunca 150 °C’de karıştırılmaya bırakıldı. Reaksiyon sonunda karışım filtre kağıdı ile süzüldü ve madde ayrıldı. Daha sonra nötral silika kolon sistemi kurularak DCM:Etanol (100:1) sisteminde 22 nolu madde elde edilmiştir. Verim: %57 (115 mg).

- $\text{C}_{112}\text{H}_{128}\text{Fe}_2\text{N}_{17}\text{O}_{16}\text{S}_8 (+\text{N}_3)$, MA: 2334.6 g/mol.
- MALDI-TOF-MS (DIT) m/z: 2335.9 $[\text{M}-\text{N}_3]^+$.
- FT-IR [ν_{max} (cm^{-1})]: 931 (Fe=N-Fe), 2010 (N_3).
- UV-vis, λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$), CHCl_3 : 657, 344 nm.

8. SONUÇ

Tez kapsamında μ -Nitrido porfirin ve ftalosiyanın sentezleri yapılmıştır. Tezin ilk kısmında literatürde daha önce olmayan proparjil grup içeren μ -Nitrido porfirin sentezi yapılmıştır. Okta ve di fonksiyonel olarak tasarlanan porfirinler metoksi substitüe porfirin (1) ve hidroksi substitüe (6) porfirinler ile başarıyla sentezlenmiş ve yapılar karakterize edilmiştir. Okta hidroksil fonksiyonel (4) ve di hidroksil fonksiyonel (8) porfirinlerin ksilen ve sodyum azid ile reaksiyonundan yüksek verim ile μ -Nitrido porfirinler sentezlenmiştir.

İkinci kısımda farklı substitüe μ -Nitrido ftalosiyanınler tasarlanmış ve başarıyla sentezlenerek karakterize edilmiştir. Elektron verici ve çekici gruplara sahip bu ftalosiyanınler alkol oksidasyonunda kullanılmıştır. Elektron verici tert-bütül ve -OHekzil gruplara sahip ftalosiyanınler ile elektron çekici periferale ve periferale olmayan -SO₂R gruplara sahip ftalosiyanınler ftalonitrillerin FeCl₂ ile siklotetramerizasyonundan sentezlenmiş ve 11, 14, 18 ve 22 no'lu dimerik ftalosiyanınlerin sentezinde kullanılmıştır. Yüksek verim ile sentezlenen μ -Nitrido ftalosiyanınlerin benzil alkol, 4-bromobenzil alkol, 4-metil benzil alkol, 4-tert-bütül benzil alkol oksidasyonunda katalizör olarak kullanımı değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre elektron çekici gruplar elektron verici gruplara göre daha iyi dönüşüm sağlamış ve ürün olarak benzoik asit seçilimi gerçekleşmiştir.

KAYNAKLAR

- Adler A. D., Longo F. R., Shergalis W., (1964), "Mechanistic investigations of porphyrin syntheses. i. preliminary studies on ms-tetraphenylporphin", Journal of The American Chemical Society, 86, 3145-3149.
- Afanasiev P., Sorokin A. B., (2016), "μ-Nitrido diiron macrocyclic platform: particular structure for particular catalysis", Accounts of Chemical Research, 49 (4), 583-593.
- Afanasiev P., Kudrik E. V., Millet J-M. M., Bouchu D., Sorokin A. B., (2011), "High-valent diiron species generated from n-bridged diiron phthalocyanine and H₂O₂", Dalton Transactions, 40, 701-710.
- Arslan S., (2016), "Phthalocyanines: structure, synthesis, purification and applications", Journal of Life Sciences, 6, 188-197.
- Bocian D. F., Findsen E. W., Hofmann J. A., Schick G. A., English D. R., Hendrickson D. N., Suslick K. S., (1984), "Interaction of dioxygen with binuclear nitride-bridged iron porphyrins", Inorganic Chemistry, 23, 800-807.
- Bourre L., Simonneaux G., Ferrand Y., Thibaut S., Lajat Y., Patrice T., (2003), "Synthesis, and in vitro and in vivo evaluation of a diphenylchlorin sensitizer for photodynamic therapy", Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 69, 179-192.
- Ceylan N., (2015), "Luminesant Metal Kompleks Yapisinda Süstitüentler İçeren Tetrapiroller", Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Colomban C., Kudrik E. V., Afanasiev P., Sorokin A. B., (2014), "Catalytic defluorination of perfluorinated aromatics under oxidative conditions using N-bridged diiron phthalocyanine", Journal of the American Chemical Society, 136, 11321-11330.
- Donzello M. P., Ercolani C., Kadish K. M., Ou Z., Russo U., (1998), "Synthesis, chemical-physical characterization, and redox properties of a new mixed-ligand heterobimetallic n-bridged dimer: (μ-nitrido) [((tetraphenylporphyrinato)manganese)((phthalocyaninato)iron)]", Inorganic Chemistry, 37, 3682-3688.
- Ercolani C., Gardini M., Pennesi G., Rossi G., Russo U., (1988), "High-valent iron phthalocyanine μ-nitrido dimers", Inorganic Chemistry, 27, 422-424.
- Ercolani C., Jubb J., Pennesi G., Russo U., Trigianti G., (1995), "(μ-Nitrido)((tetraphenylporphyrinato)iron)((phthalocyaninato)iron) and its Fe-Ru analogue: redox behavior and characterization of new Fe(IV)-containing species. x-ray crystal structure of [(THF)(TPP)Fe-N-FePc(H₂O)](i₅).2THF", Inorganic Chemistry, 34, 2535-2541.

Fischer H., (1922). "On haemin and the relationships between haemin and chlorophyll", Nobel lectures, chemistry, 1941.

Fischer H., Klarer J., (1926) "Synthesis of porphyrins. VII. etioporphyrin from cryptopyrrole and hemopyrrole", Justus Liebigs Annalen der Chemie, 450, 181-201.

Forde M. M., Grazia B. C., Armstrong R., Jenkins R. L., Ab Rahim M. H., Carley A. F., Dimitratos N., Lopez-Sanchez J. A., Taylor S. H., McKeown N. B., Hutchings G. J., (2012), "Methane oxidation using silica-supported N-bridged di-iron phthalocyanine catalyst", Journal of Catalysis, 290, 177-185.

Goedken V. L., Ercolani C., (1984), "Nitrido-bridged iron phthalocyanine dimers: synthesis and characterization", Chemical Communications, 378-379.

Gregory P., (2000), "Industrial applications of phthalocyanines", J. Porphyrins Phthalocyanines, 4, 432-437.

Hiroto S., Miyake Y., Shinokubo H., (2017), "Synthesis and functionalization of porphyrins through organometallic methodologies", Chemical Reviews, 117, 2910-3043.

İşci U., (2010), "Novel N-Bridged Diiron Phthalocyanine Complexes : Synthesis, Characterization And Application In Oxidation", Doktora tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

İşci U., (2013), "The first push-pull μ -nitrido iron phthalocyanine dimer", Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 17, 1-5.

İşci U., Dumoulin F., Sorokin A. B., Ahsen V., (2014), "N-bridged dimers of tetrapyrroles complexed by transition metals: syntheses, characterization methods, and uses as oxidation catalysts", Turkish Journal of Chemistry, 38, 923-949.

İşci U., Gürek A. G., Ahsen V., Sorokin A. B., (2009), "Preparation of iron phthalocyanine complex bearing four tetraazamacrocycles as a precursor for oxidation catalyst with two catalytic sites", Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 13, 747-752.

İşci U., Faponle A. S., Afanasiev P., Albrieux F., Briois V., Ahsen V., Dumoulin F., Sorokin A. B., de Visser S. P., (2015), "Site-selective formation of an iron(IV)-oxo species at the more electron-rich iron atom of heteroleptic m-nitrido diiron phthalocyanines", Chemical Science, 6, 5063-5075.

Kadish K. M., Rhodes R. K., Bottomley L. A., Goff H. M., (1981), "Electrochemical and NMR studies of six-coordinate oxidized μ -Nitrido iron porphyrin dimers", Inorganic Chemistry, 20, 3195-3200.

Kennedy B. J., Murray K. S., Homborg H., Kalz W., (1987), "Iron (IV) phthalocyanines; magnetic and spectral features of μ -Nitrido-iron-phthalocyanine, (FePc)₂N and of some oxidized derivatives", Inorganica Chimica Acta, 134, 19-21.

Kudrik E. V., Sorokin A. B., (2011), " μ -Nitrido bridged diiron phthalocyanines: old complexes for new catalytic applications", Macroheterocycles, 4 (3), 154-160.

Kudrik E. V., Sorokin A. B., (2017), "Oxidation of aliphatic and aromatic C-H bonds by *t*-BuOOH catalyzed by μ -nitrido diiron phthalocyanine", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 426, 499-505.

Kudrik E. V., Afanasiev P., Bouchu D., Millet J-M. M., Sorokin A. B., (2008), "Diiron N-bridged species bearing phthalocyanine ligand catalyzes oxidation of methane, propane and benzene under mild conditions", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 12, 1078-1089.

Kudrik E. V., Afanasiev P., Sorokin A. B., (2010), "Synthesis and properties of $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-N}=\text{Mn}^{\text{IV}}$ heterometallic complex with tetra-tert-butylphthalocyanine ligands", *Macroheterocycles*, 3 (1), 19-22.

Kudrik E. V., Afanasiev P., Alvarez L. X., Dubourdeaux P., Clémancey M., Latour J. M., Blondin G., Bouchu D., Albrieux F., Nefedov S. E., Sorokin A. B., (2012), "An N-bridged high-valent diiron-oxo species on a porphyrin platform that can oxidize methane", *Nature Chemistry*, 4, 1024-1029.

Kudrik E. V., Albrieux F., Afanasiev P., Sorokin A. B., (2013), " μ -nitrido diiron octaethylporphyrin complex: synthesis and properties", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 17, 791-798.

Lindsey J. S., Hsu H. C., Schreiman I. C., (1986), "Synthesis of tetraphenylporphyrins under very mild conditions", *Tetrahedron Letters*, 27, 4969-4970.

Perevalov V. P., Vinokurov E. G., Zuev K. V., Vasilenko E. A., Tsivadze A. Yu., (2017), "Modification and application of metal phthalocyanines in heterogeneous systems", *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 53 (2), 199-214.

Plunkett S., Dhams K., Senge M. O., (2013), "Synthesis and reactivity of allenylporphyrins", *European Journal of Organic Chemistry*, 1566-1579.

Pollak K. W., Leon J. W., Frechet J. M. J., Maskus M., Abruna H. D., (1998), "Effects of dendrimer generation on site isolation of core moieties: electrochemical and fluorescence quenching studies with metalloporphyrin core dendrimers", *Chemistry of Materials*, 1998, 10, 30-38.

Quesne M. G., Senthilnathan D., Singh D., Kumar D., Maldivi P., Sorokin A. B., de Visser S. P., (2016), "Origin of the enhanced reactivity of μ -Nitrido-bridged diiron(IV)-oxo porphyrinoid complexes over cytochrome p450 compound i", *ACS Catalysis*, 6, 223-2243.

Rossi G., Gardini M., Pennesi G., Ercolani C., Goedken V. L., (1989), "Ruthenium phthalocyanine chemistry: synthesis and properties of a mixed valence nitrido-bridged ruthenium phthalocyanine dimer", *Dalton Transactions*, 193-195.

Rothemund P., (1936), "A new porphyrin synthesis. the synthesis of porphyrin", *Journal of the American Chemical Society*, 58, 625-627.

Rudolph T., Crotty S., Schubert U. S., Schacher F. H., (2015), "Star-shaped poly(2-ethyl-2-oxazoline) featuring a porphrine core: synthesis and metal complexation", *e-Polymers*, 15 (4), 227-235.

Scheidt W. R., Summerville D. A., Cohen, I. A., (1976), "Molecular stereochemistry of a nitrogen-bridged metalloporphyrin: μ -Nitrido -bis [α , β , γ , δ -tetraphenylporphinatoiron]", *Journal of the American Chemical Society*, 98, 6623-6628.

Schick G. A., Bocian D. F., (1983), "Resonance raman spectra of the nitrogen-bridged iron porphyrin dimer, (μ -nitrido) bis [(5, 10, 15, 20-tetraphenylporphinato) iron]", *Journal of the American Chemical Society*, 105, 183-1838.

Schick G. A., Findsen E. W., Bocian D. F., (1982), "Concentration- and solvent-dependent electron paramagnetic resonance signals from g-nitrido-bis [(5, 10, 15, 20-tetraphenylporphinato)iron]; Solute-Solvent and Solute-Solute Interactions", *Inorganic Chemistry*, 21, 2885-2887.

Seo K., Kim H., Lee J., Kim M-G., Seo S. Y., Kim C., (2017), "Cooperative behavior of perfluoro carboxylic acid on cyclohexane oxidation catalyzed by μ -nitrido diiron phthalocyanine complex", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 53, 371-374.

Sorokin A. B., Kudrik E. V., Bouchu D., (2008), "Bio-inspired oxidation of methane in water catalyzed by N-bridged diiron phthalocyanine complex", *Chemical Communications*, 2562-2564.

Sorokin A. B., Kudrik E. V., (2011), "Phthalocyanine metal complexes: versatile catalysts for selective oxidation and bleaching", *Catalysis Today*, 159, 37-46.

Sorokin A. B., Kudrik E. V., Alvarez L. X., Afanasiev P., Millet J-M. M., Bouchu D., (2010), "Oxidation of methane and ethylene in water at ambient conditions", *Catalysis Today*, 157, 149-154.

Smith K., (1984), "Porphyrins, corrins and phthalocyanines", *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, 4-7, 377-442.

Summerville D. A., Cohen I. A., (1976), "Metal-metal interactions involving metalloporphyrins. iii. conversion of tetraphenylporphinatoiron (iii) azide to an n-bridged hemin dimer", *Journal of the American Chemical Society*, 98, 1747-1752.

Suslick K. S., Rakow N. A., Kosal M. E., Chou J-H., (2000), "The materials chemistry of porphyrines and metalloporphyrins", *Journal of Porphyrins Phtalocyanines*, 4, 407-413.

Stuzhin P. A., Hamdush M., Homborg H., (1997), "Formation of heterobinuclear -nitrido complexes with a Mn-N - Fe moiety by reaction of nitrido(octaphenyltetraazaporphyrinato) manganese(V) with iron(III) porphyrins", *Mendelev Communications*, 7 (5), 196-198.

Stuzhin P. A., Ivanova S. S., Dereven'kov I., Makarov S. V., Dumitresku S. R., Homborg H., (2012), "First water-soluble μ -nitrido dimer of iron phthalocyanine", *Macroheterocycles*, 5 (2), 175-177.

Tanase S., Bouwman E., (2005), "Selective conversion of hydrocarbons with H_2O_2 using biomimetic non-heme iron and manganese oxidation catalysts", *Advances in Inorganic Chemistry*, 58, 29-70.

Tong C., Bottomley L. A., (1996), "Heterobimetallic μ -nitrido complexes formed by incomplete nitrogen atom transfer reactions between nitridorhenium (v) and chlorochromium (iii) porphyrins", *Inorganic Chemistry*, 35 (18), 5108-5109.

Yüceel Ç., Şahin Z., İşci U., (2022), "Substituent effect on iron phthalocyanines as cyclohexene oxidation catalysts". *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 26 (7), 452-457.

Wright J. D., (2001), "Phtalocyanines", *Encyclopedia of materials: Science and Technology*, 6987-6991.

Zheng Z., Ayhan M. M., Liao Y-Y., Calin N., Bucher C., Andraud C., Brettonniere Y., (2018), "Design of two-photon absorbing fluorophores for FRET antenna-core oxygen probes", *New Journal of Chemistry*, 42, 7914.

ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamlayan OLCAY EREN, 2012 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünden mezun olmuştur. 2015 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Polimer Bilimi ve Teknolojisi dalında yüksek lisansını tamamlamıştır, aynı yıl Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında doktora öğrenimine başlamıştır. Şu an Organik Kimya şirketinde boya alanında Teknik Çözümler Uzmanı olarak görev yapmaktadır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayın

Eren O., İsci U., Dumoulin F., (2023), “Synthetic strategies towards functionalized N-bridged μ -nitrido diiron porphyrin complexes”, Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, doi.org/10.1142/S1088424623500268.