

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mü- NİTRİDO PORFİRİNOİDLER:
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve UYGULAMALARI

ÇİĞDEM YÜCEEL
DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2022

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mü- NİTRİDO PORFİRİNOİDLER:
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve
UYGULAMALARI

ÇİĞDEM YÜCEEL
DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. ÜMİT İŞÇİ

GEBZE
2022

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

M_u-NITRIDO PORPHYRINIDS:
SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND
APPLICATIONS

ÇİĞDEM YÜCEEL
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. ÜMİT İŞÇİ

GEBZE
2022



DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 30/12/2021 tarih ve 2021/61 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 28/01/2022 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Çiğdem YÜCEEL '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. Yavuz DEDE

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Ersan EYİLER

ÜYE

: Doç. Dr. Merve DANDAN DOĞANCI

ONAY

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Geçiş metalleri ile kompleks oluşturan porfirinoidlerin μ -nitrido dimerleri 2008 yılından beri oksidasyon katalizörü olarak kullanılmaktadır ve bu dimerler güçlü oksidasyon özellikleri ile bilinmektedirler.

Metallerin ve makrosiklik ligandların uygun varyasyonları ile μ -nitrido dimerler hazırlanabilmekte ve katalitik özellikleri değişebilmektedir. Aynı veya farklı makrosiklik ligandlar ile homoleptik veya heteroleptik, geçiş metalleri değiştirilerek de homometalik veya heterometalik kompleksler hazırlanabilmektedir. Literatürde homoleptik/homometalik, homoleptik/heterometalik, heteroleptik/homometalik ve heteroleptik/heterometalik komplekslerle ilgili çalışmalar bulunmaktadır. Bu komplekslerin oksidasyon katalizörü olarak kullanımı ile ilgili çalışmalar sınırlı sayıdadır. Ayrıca Fe-N=Mn birimine sahip μ -nitrido dimerlerle ilgili toplam 3 adet çalışma mevcut olup oksidasyon katalizörü uygulamaları bulunmamaktadır.

Bu tez çalışmasında, tersiyer bütıl gruplarını içeren demir ftalosiyanın ve mangan ftalosiyanın, fenil gruplarını içeren demir porfirin ve mangan porfirin sentezlendi. Metalin ve makrosiklik yapının etkisini gözlemleyebilmek için sentezlenen demir ftalosiyanın, mangan ftalosiyanın ve demir porfirin, mangan porfirin ile heteroleptik/heterometalik Fe-N=Mn birimine sahip μ -nitrido kompleksleri hazırlandı ve katalitik uygulamaları gerçekleştirildi. Kompleksler oksidasyon katalizörü olarak kullanılıp stiren, siklohekzen gibi olefinlerin oksidasyonunda ve 2-metil naftalen, 2,3,5-trimetil fenol gibi aromatik bileşiklerin oksidasyonunda test edildi.

Tez kapsamında, sübstitue heteroleptik/heterometalik μ -nitrido demir ve mangan kompleksleri ilk defa sentezlenmiş olup bu komplekslerin katalitik özellikleri de ilk kez incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: μ -Nitrido, Heteroleptik/Heterometalik, Ftalosiyanın, Porfirin, Oksidasyon.

SUMMARY

μ -nitrido dimers of porphyrinoids forming complexes with transition metals have been used as oxidation catalysts since 2008 and these dimers are known for their strong oxidation properties.

With appropriate variations of metals and macrocyclic ligands, μ -nitrido dimers can be prepared and their catalytic properties can be changed. Homoleptic or heteroleptic complexes can be prepared with the same or different macrocyclic ligands and homometallic or heterometallic complexes can be prepared by changing transition metals. Homoleptic/homometallic, homoleptic/heterometallic, heteroleptic/homometallic and heteroleptic/heterometallic complexes are reported in the literature. Researchs on the use of these complexes as oxidation catalysts are limited. In addition, there are only 3 studies on μ -nitrido dimers with Fe-N=Mn units and there is no application the use of these dimers as oxidation catalysts.

In this thesis; iron phthalocyanine and manganese phthalocyanine containing tert-butyl groups, iron porphyrin and manganese porphyrin containing phenyl groups were synthesized. In order to observe the effect of metal and macrocyclic structure, heteroleptic/heterometallic Fe-N=Mn μ -nitrido complexes including iron and manganese phthalocyanines, iron and manganese porphyrins were prepared and their catalytic applications were performed. These complexes were used as oxidation catalysts and tested in the oxidation of olefins such as styrene, cyclohexene and aromatic compounds such as 2-methyl naphthalene, 2,3,5-trimethylphenol.

In the thesis, substituted heteroleptic/heterometallic μ -nitrido iron and manganese complexes were synthesized for the first time and their catalytic properties were studied for the first time.

Key Words: μ -Nitrido, Heteroleptic/Heterometallic, Phthalocyanine, Porphyrin, Oxidation.

TEŞEKKÜR

Doktora tezimin tüm aşamalarında engin bilgi ve tecrübesinden faydalandığım, çalışmalarımın yürütülmesinde bana yön veren, çalışmam süresince her türlü destek ve fedakarlığı sunan, bilgi ve hoşgörüsünden yararlandığım değerli danışmanım Doç. Dr. Ümit İŞCİ'ye sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmalarım boyunca akademik ve bilimsel alanlar ile ilgili bilgi ve deneyimlerini büyük sabır ve fedakarlıkla paylaşan 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 teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyen arkadaşlarım Zeynel ŞAHİN, Derya AYDIN, Olcay EREN, Berna CESUR, Ali OMURTAĞ, Kübra KAVUT, Tuğba KÜÇÜK, Aymen YASEEN, Haifa BEN AZİZA ve Kevser HARMANDAR'a çok teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde büyük emekleri olan, zorluklara karşı yılmadan mücadeleyi öğreten, varlıklarını bütünüyle ruhumda hissettiren, ailem oldukları için daima gurur duyduğum, hayatımın her anındaki en büyük destekçilerim; değerli babam Cengiz YÜCEEL ve değerli annem Emine YÜCEEL'e çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasını 217Z091 numaralı “ μ -nitrido nonhem/ftalosiyenin demir kompleks katalizli C-H bağı aktivasyonu” başlıklı proje kapsamında destekleyen TÜBİTAK'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
TABLolar DİZİNİ	xxi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Ftalosiyaninler	3
2.2. Porfirinler	5
3. KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR	8
3.1. μ -Nitrido Porfirinoidler	8
3.1.1. Homoleptik-Homometalik μ -Nitrido Porfirinoidler	8
3.1.1.1. Homoleptik-Homometalik μ -Nitrido Porfirinler	9
3.1.1.2. Homoleptik-Homometalik μ -Nitrido Porfirazinler	12
3.1.1.3. Homoleptik-Homometalik μ -Nitrido Ftalosiyaninler	13
3.1.2. Heteroleptik- Homometalik μ -Nitrido Porfirinoidler	23
3.1.3. Homoleptik-Heterometalik μ -Nitrido Porfirinoidler	27
3.1.4. Heteroleptik – Heterometalik μ -Nitrido Porfirinoidler	29
3.2. Porfirinoidler: Oksidasyon Katalizörü	31
3.2.1. Stirenin Oksidasyonu	34
3.2.1.1. Porfirin Katalizörler	35
3.2.1.2. Ftalosiyanin Katalizörler	43
3.2.2. Siklohekzenin Oksidasyonu	46
3.2.2.1. Porfirin Katalizörler	47
3.2.2.2. Ftalosiyanin Katalizörler	51
3.2.3. 2-Metilnaftalenin Oksidasyonu	54

3.2.3.1. Porfirin Katalizörler	55
3.2.3.2. Ftalosiyanin Katalizörler	56
3.2.4. 2,3,6-Trimetil Fenolün Oksidasyonu	58
3.2.4.1. Ftalosiyanin Katalizörler	59
4. TASARIM	63
4.1. μ -nitrido Nonhem/Ftalosiyanin Demir Komplekslerin Tasarımı	63
4.2. μ -Nitrido Heteroleptik/Heterometalik Porfirinoidlerin Tasarımı	64
5. BULGULAR ve TARTIŞMA	65
5.1. Ftalonitriller	65
5.1.1. 4,5-bis(izobütantiyo) ve 4,5-bis(izobütilsülfonil) Ftalonitril	65
5.1.2. 4,5-diizobütoksi Ftalonitril ve Sentez Aşamaları	69
5.2. Monomerik Demir Ftalosiyaninler	74
5.3. Non-Hem Demir Kompleksler	77
5.4. Heteroleptik μ -nitrido Nonhem/Demir Ftalosiyanin Kompleksler	78
5.5. μ -Nitrido Heteroleptik/Heterometalik Porfirinoidlerin Sentez Basamakları	79
5.5.1. Monomerik (2,9,16,23-Tetra <i>tert</i> -bütıl Ftalosiyaninato) Demir (II)	79
5.5.2. Monomerik Asetato ve Monomerik Azido (Tetrafenilporfirinato)	82
Mangan (III)	
5.5.3. Monomerik (5, 10, 15, 20-tetrafenilporfinato) Demir (II)	85
5.5.4. Monomerik Asetato ve Monomerik Azido (Tetra <i>tert</i> -bütıl Ftalosiyaninato) Mangan (III)	87
5.5.5. Heteroleptik-Heterometalik μ -Nitrido Dimer [(TPP)MnNFe(^t Bu ₄ Pc)]	90
5.5.6. Homoleptik-Homometalik μ -Nitrido Dimer [FePc(^t Bu ₄)] ₂ N	94
5.5.7. Heteroleptik-Heterometalik μ -Nitrido Dimer [(TPP)FeNMn(^t Bu ₄ Pc)]	95
6. OKSİDASYON TESTLERİ	100
6.1. Stirenin Oksidasyonu	100
6.2. Siklohekzenin Oksidasyonu	105
6.3. 2,3,5- Trimetilfenolün Oksidasyonu	109
6.4. 2-Metil Naftalenin Oksidasyonu	112
7. TEZ ÇALIŞMASINDA KULLANILAN CİHAZ ve MADDELER	115
8. DENEYSEL KISIM ve SPEKTRUMLAR	118
8.1. Tez Kapsamında Tasarlanan Bileşiklerin Numaralandırılması	118
8.2. Ftalonitrillere Ait Sentez ve Spektrumlar	119

8.2.1. 4,5-bis(izobütantiyo) Ftalonitril (1) Sentezi ve Spektrumları	119
8.2.2. 4,5-bis(izobütilsülfonil) Ftalonitril (2) Sentezi ve Spektrumları	123
8.2.3. 1,2-diizobütoksibenzen Bileşiğinin (3) Sentezi ve Spektrumları	127
8.2.4. 1,2-dibromo-4,5-diizobütoksibenzen Bileşiğinin (4) Sentezi ve Spektrumları	130
8.2.5. 4,5-diizobütoksi Ftalonitril (5) Sentezi ve Spektrumları	133
8.3. Ftalosiyaniinlere Ait Sentez ve Spektrumlar	137
8.3.1. Okta-(İzobütilsülfonil) Demir (II) Ftalosiyaniin (6) Sentezi ve Spektrumları	137
8.3.2. Okta(İzobütoksi) Demir (II) Ftalosiyaniin (7) Sentezi ve Spektrumları	140
8.4. Non-Hem Demir Komplekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu	142
8.4.1. Tetraaza Makrosiklik Ligand (TAML) Demir Kompleksinin (8) Sentezi ve Karakterizasyonu	142
8.4.2. Tetrametil Tetraaza Makrosiklik Ligand (TTAML) Demir Kompleksinin (9) Sentezi ve Karakterizasyonu	143
8.5. Heteroleptik μ -nitrido Nonhem/Demir Ftalosiyaniin Komplekslerinin Sentezi	145
8.6. Heteroleptik/Heterometalik μ -Nitrido Porfirinoidlerin Sentez Aşamaları ve Karakterizasyonu	148
8.6.1. (2,9,16,23-Tetra <i>tert</i> -bütül Ftalosiyaniinato) Demir (II) (14) Sentezi ve Spektrumları	148
8.6.2. Asetato (5, 10, 15, 20-Tetrafenilporfirinato) Mangan (III) (15) Sentezi ve Spektrumları	150
8.6.3. Azido (5, 10, 15, 20-Tetrafenilporfirinato) Mangan (III) (16) Sentezi ve Spektrumları	152
8.6.4. (5, 10, 15, 20-tetrafenilporfinato) Demir (II) (17) Sentezi ve Spektrumları	154
8.6.5. Asetato (Tetra <i>tert</i> -bütül Ftalosiyaniinato) Mangan (III) (14) Sentezi ve Spektrumları	156
8.6.6. Azido (Tetra <i>tert</i> -bütül Ftalosiyaniinato) Mangan (III) (19) Sentezi ve Spektrumları	158
8.6.7. Heteroleptik-Heterometalik μ -Nitrido Dimer [(TPP)MnNFe(^t Bu ₄ Pc)] (20) Sentezi ve Spektrumları	160

8.6.8. Heteroleptik-Heterometalik μ -Nitrido Dimer [(TPP)FeNMn(^tBu₄Pc)]163

(22) Sentezi ve Spektrumları

9. SONUÇ	165
KAYNAKLAR	166
ÖZGEÇMİŞ	177
EKLER	178

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
CH ₃ COOH	: Asetik asit
CuCN	: Bakır(I) siyanür
Fe	: Demir
Mn	: Mangan
CDCl ₃	: Dötorokloroform
DBU	: 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undec-7-ene(1,5,5)
DCB	: 1,2 diklorobenzen
DCM	: Diklorometan
DFT	: Density Functional Theory
DHB	: 2,5-Dihydroxybenzoic acid
DIT	: 1,8,9-Anthracenetriol
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
EDA	: Etil diazoasetat
EPR	: Elektron paramanyetik rezonans
EXAFS	: Extended X-ray Absorption Fine Structure
FT-IR	: Fourier transform-infrared
GC	: Gaz Kromatografisi
H ₂ O ₂	: Hidrojen peroksit
K ₂ CO ₃	: Potasyum karbonat
KHSO ₅	: Potasyum peroksimonopersülfat
MALDI- TOF-MS	: Matriks destekli lazer desorpsiyon/ionizasyon-uçuş zamanı-kütle spektrometresi
m-CPBA	: m-kloroperoksibenzoik asit
NaN ₃	: Sodyum azit
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
Pc	: Ftalosiyanin
PhIO	: İyodosil benzen

sMMO	: Çözünür metan monooksijenaz
TAML	: Tetraaza makrosiklik ligand
TBHP	: Tersiyerbütil hidroperoksit
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	Thin Layer Chromatography
TPP	: Tetrafenil porfirin
TTAML	: Tetrametil tetraaza makrosiklik ligand
UV-Vis	: Ultraviyole-görünür bölge
XPS	: X-Işını fotoelektron spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Ftalosiyanınların elde edilme yöntemleri.	4
2.2: Hemoglobin ve klorofilin moleköl yapıları.	5
2.3: Porfirin elde etme yöntemleri.	7
3.1: μ -nitrido porfirinoidlerin olası kombinasyonları.	8
3.2: (TPPFe) ₂ N sentez yöntemi.	9
3.3: μ -nitrido demir-okso porfirinin oluşum mekanizması ve UV spektrumunda gözlenen değişimler.	10
3.4: (OEPFe) ₂ N sentez yöntemi.	11
3.5: [(OPTAP)Fe ₂ N] moleköl yapıları.	12
3.6: (FePzPr ₈) ₂ N sentez yöntemi.	13
3.7: (PcFe) ₂ N sentez yöntemi.	14
3.8: (RuPc) ₂ N sentez yöntemi.	15
3.9: (FePc ^t Bu ₄) ₂ N kompleksinin moleköl yapıları.	16
3.10: (FePc ^t Bu ₄) ₂ N-H ₂ O ₂ demir-okso türlerinin oluşumu için önerilen mekanizma.	16
3.11: n-hekzil ve tert-bütil sülfonil gruplarını içeren μ -nitrido ftalosiyanınların sentez yöntemi.	18
3.12: Farklı alkil gruplarını içeren sülfonilalkil μ -nitrido ftalosiyanınların sentez yöntemi.	19
3.13: [FePc(OC ₅ H ₁₁) ₈] ₂ N sentez yöntemi.	20
3.14: (FeTSPc) ₂ N sentez aşamaları.	21
3.15: (FePcS) ₂ N moleköl yapıları.	22
3.16: [FePc(SR) ₄] ₂ N sentez yöntemi.	23
3.17: Heteroleptik (TPPFe-N-FePc) sentez yöntemi.	24
3.18: Heteroleptik (^t Bu ₄ SO ₂ Fe-N-Fe ^t Bu ₄ Pc) sentez yöntemi.	25
3.19: Heteroleptik demir porfirinodlerin sentez yöntemi.	25
3.20: (PcFeNFePz) sentez yöntemi.	27
3.21: Heterometalik porfirinin moleköl yapıları.	27
3.22: Heterometalik porfirazin kompleksinin sentez yöntemi.	28

3.23:	Heterometalik ftalosiyanin sentez yöntemi.	29
3.24:	[(TPP)Fe-N-RuPc] sentez yöntemi.	30
3.25:	[ClCr(TPP)NRe(OEP)] moleküler yapısı.	30
3.26:	(FePcNMnTPP) sentez yöntemi.	31
3.27:	Sitokrom P450 tarafından katalizlenen hidroksilasyon ve epoksidasyon reaksiyonları.	32
3.28:	Sitokrom P-450 ile yapısal benzerlikler gösteren metaloporfirin ve metaloftalosiyanin.	32
3.29:	Stirenin oksidasyonu sonucu oluşabilecek olası ürünler.	35
3.30:	Kasyonik değişim reçinelerine ve polimere bağlı mangan porfirin.	37
3.31:	PEG destekli mangan porfirin.	38
3.32:	Au:SC12/Mn(TPP)Cl sisteminin olası katalitik mekanizma şeması.	39
3.33:	N-butil-piridinyum tetrafloroborat (BPy)(BF ₄) mangan porfirin.	40
3.34:	[Mn (TDMImP)Cl] ⁴⁺ kompleksinin moleküler yapısı.	40
3.35:	Kiral mangan porfirinlerin moleküler yapısı.	41
3.36:	Mn(III)–porfirin biskarboksilik asitin yapısı.	42
3.37:	Suda çözünür kiral mangan porfirin.	43
3.38:	Amin grupları ile FePcS ftalosiyaninin kimyasal bağ yapısı.	43
3.39:	Yüksek değerlikli demir okso türlerinin oluşumu için önerilen mekanizma.	44
3.40:	Sülfonamit içeren demir ftalosiyanin.	45
3.41:	IBA/O ₂ sisteminde epoksit ve aldehit oluşumu için önerilen reaksiyon mekanizmaları.	46
3.42:	Siklohekzen oksidasyonu için reaksiyon şeması.	47
3.43:	Fe(III) ve Mn(III) tetra-(2,6 diklorofenil) porfirin katalizörler.	48
3.44:	Demir porfirin katalizörler a) Fe(TFPPCl) [X:H] b) Fe(TFPPBr ₈)Cl [X:Br].	48
3.45:	Demir porfirin komplekslerinin moleküler yapıları.	50
3.46:	μ-nitrido oktaetilporfirin katalizörü.	51
3.47:	FePcCl ₁₆ polikloroftalosiyaninin moleküler yapısı.	52
3.48:	Dietilaminofenoksietoksi içeren ftalosiyanin.	53
3.49:	μ-nitrido (FePc ^t Bu ₄) ₂ katalizörü.	54

3.50:	2-metil naftalenin oksidasyonu sonucu oluşabilecek ürünler.	55
3.51:	Çeşitli suda çözünür metaloporfirin katalizörler.	56
3.52:	Silika ve MCM-41 destekli ftalosiyanın katalizörler.	57
3.53:	FePcS ve destekli ftalosiyanın katalizörlerin yapıları.	58
3.54:	2,3,6-TMF'ün oksidasyonu sonuu oluşabilecek ürünler.	59
3.55:	Tetrasülfonat ftalosiyanınin kimyasal yapısı.	60
3.56:	FePcTS tarafından katalizlenen TMP'ün oksidasyonu için önerilen mekanizma.	61
3.57:	Tetraaza makrosiklik grubunu ihtiva eden demir ftalosiyanın.	62
4.1:	Tasarlanan μ -nitrido nonhem-ftalosiyanın demir komplekslerin moleküler yapısı.	63
4.2:	Tasarlanan μ -nitrido heteroleptik/heterometalik porfirinoidlerin moleküler yapısı.	64
5.1:	Ftalonitril 1 ve 2' nin sentez yöntemi.	65
5.2:	Ftalonitril 1 ve 2'ye ait X-Ray yapıları.	66
5.3:	Ftalonitril 1 ve 2' nin FT-IR spektrumları.	66
5.4:	Ftalonitril 1 ve 2' nin ^1H NMR spektrumları (CDCl_3).	67
5.5:	Ftalonitril 1 ve 2' nin ^{13}C NMR spektrumları (CDCl_3).	68
5.6:	3-5 numaralı bileşiklerin sentez yöntemi.	69
5.7:	4 numaralı bileşiğe ait X-Ray yapısı.	70
5.8:	3-5 numaralı bileşiklerin FT-IR spektrumları.	71
5.9:	3-5 numaralı bileşiklerin ^1H NMR spektrumları (CDCl_3).	72
5.10:	3-5 numaralı bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumları (CDCl_3).	73
5.11:	6 ve 7 numaralı demir ftalosiyanınlerin moleküler yapıları.	74
5.12:	6 ve 7 numaralı demir ftalosiyanınlerin FT-IR spektrumları.	76
5.13:	6 ve 7 numaralı demir ftalosiyanınlerin CHCl_3 içerisindeki UV-vis spektrumları.	77
5.14:	8 ve 9 numaralı demir komplekslerin sentez yöntemi.	77
5.15:	10, 11, 12 ve 13 numaralı μ -nitrido nonhem/ftalosiyanın demir komplekslerinin moleküler yapıları.	79
5.16:	Monomerik tetra <i>tert</i> -bütil demir ftalosiyanınin (14) sentezi.	80
5.17:	Monomerik tetra <i>tert</i> -bütil demir ftalosiyanınin (14) FT-IR spektrumu.	81

5.18:	14 numaralı bileşğin CHCl_3 içerisindeki farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları (1-10 μM).	82
5.19:	15 ve 16 numaralı mangan porfirinlerin sentez yöntemi.	83
5.20:	15 ve 16 numaralı mangan porfirinlerin FT-IR spektrumları.	84
5.21:	15 ve 16 numaralı bileşğin CHCl_3 içerisindeki farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları (1-10 μM).	85
5.22:	Monomerik tetrafenil demir porfirinin (17) sentez yöntemi.	85
5.23:	Monomerik tetrafenil demir porfirinin (17) FT-IR spektrumu.	86
5.24:	17 numaralı bileşğin CHCl_3 içerisindeki farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları (1-10 μM).	87
5.25:	18 ve 19 numaralı bileşiklerin sentezi.	88
5.26:	18 ve 19 numaralı bileşiklerin FT-IR spektrumları.	89
5.27:	18 numaralı bileşğin CHCl_3 içerisindeki farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları (1-10 μM).	90
5.28:	20 numaralı μ -nitrido kompleksinin sentez yöntemi.	90
5.29:	16 ve 20 numaralı bileşiklerin FT-IR spektrumları.	92
5.30:	20 numaralı μ -nitrido kompleksinin CHCl_3 içerisindeki farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları (1-10 μM).	93
5.31:	20 numaralı μ -nitrido kompleksinin EPR spektrumu.	94
5.32:	21 numaralı bileşğin FT-IR spektrumu.	95
5.33:	22 numaralı μ -nitrido kompleksinin sentez yöntemi	96
5.34:	19 ve 22 numaralı bileşiklerin FT-IR spektrumları.	97
5.35:	22 numaralı μ -nitrido kompleksinin CHCl_3 içerisindeki farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları (1-10 μM).	98
5.36:	22 numaralı μ -nitrido kompleksinin EPR spektrumu.	99
6.1:	Stirenin oksidasyon ürünleri.	100
6.2:	Siklohekzenin oksidasyon ürünleri.	105
6.3:	2,3,5-trimetil fenolün oksidasyon ürünleri.	109
6.4:	2-metil naftalenin oksidasyon ürünleri.	112
8.1:	Tez kapsamında tasarlanan kompleksler.	118
8.2:	Tez kapsamında sentezlenen kompleksler.	119
8.3:	1 numaralı bileşğin sentez yöntemi.	119

8.4:	1 numaralı bileşiğin ESI- HRMS kütle spektrumu.	120
8.5:	1 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.	121
8.6:	1 numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).	122
8.7:	1 numaralı bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).	122
8.8:	1 numaralı bileşiğe ait X-Ray yapısı.	123
8.9:	2 numaralı bileşiğin sentez yöntemi.	123
8.10:	2 numaralı bileşiğin ESI- HRMS kütle spektrumu	124
8.11:	2 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.	125
8.12:	2 numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).	125
8.13:	2 numaralı bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).	126
8.14:	2 numaralı bileşiğe ait X-Ray yapısı.	126
8.15:	3 numaralı bileşiğin sentez yöntemi.	127
8.16:	3 numaralı bileşiğin kütle spektrumu (DHB matriksi).	128
8.17:	3 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.	128
8.18:	3 numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).	129
8.19:	3 numaralı bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).	129
8.20:	4 numaralı bileşiğin sentez yöntemi.	130
8.21:	4 numaralı bileşiğin kütle spektrumu (DHB matriksi).	131
8.22:	4 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.	132
8.23:	4 numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).	132
8.24:	4 numaralı bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).	133
8.25:	4 numaralı bileşiğe ait X-Ray yapısı.	133
8.26:	5 numaralı bileşiğin sentez yöntemi.	133
8.27:	5 numaralı bileşiğin ESI- HRMS kütle spektrumu.	134
8.28:	5 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.	135
8.29:	5 numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).	136
8.30:	5 numaralı bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).	136
8.31:	6 numaralı bileşiğin sentez yöntemi.	137
8.32:	6 numaralı bileşiğin kütle spektrumu (DIT matriksi).	138
8.33:	6 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.	139
8.34:	6 numaralı bileşiğin CHCl_3 içerisindeki UV-Vis spektrumu (10 μM).	139
8.35:	7 numaralı bileşiğin sentez yöntemi.	140

8.36:	7 numaralı bileşimin kütle spektrumu (DHB matriksi).	141
8.37:	7 numaralı bileşimin FT-IR spektrumu.	141
8.38:	7 numaralı bileşimin CHCl ₃ içerisindeki UV-Vis spektrumu (10 µM).	142
8.39:	8 numaralı bileşimin sentezi.	142
8.40:	8 numaralı bileşimin kütle spektrumu (DIT matriksi).	143
8.41:	9 numaralı bileşimin sentezi.	143
8.42:	9 numaralı bileşimin kütle spektrumu (DIT matriksi).	144
8.43:	9 numaralı bileşimin FT-IR spektrumu.	145
8.44:	10 numaralı bileşimin sentezi.	145
8.45:	11 numaralı bileşimin sentezi.	146
8.46:	12 numaralı bileşimin sentezi	146
8.47:	13 numaralı bileşimin sentezi.	147
8.48:	14 numaralı bileşimin sentez yöntemi.	148
8.49:	14 numaralı bileşimin kütle spektrumu (DHB matriksi).	149
8.50:	14 numaralı bileşimin FT-IR spektrumu.	149
8.51:	15 numaralı bileşimin sentez yöntemi.	150
8.52:	15 numaralı bileşimin kütle spektrumu (DHB matriksi).	151
8.53:	15 numaralı bileşimin FT-IR spektrumu.	151
8.54:	16 numaralı bileşimin sentez yöntemi.	152
8.55:	16 numaralı bileşimin kütle spektrumu (DHB matriksi).	153
8.56:	16 numaralı bileşimin FT-IR spektrumu.	153
8.57:	17 numaralı bileşimin sentez yöntemi.	154
8.58:	17 numaralı bileşimin kütle spektrumu (DIT matriksi).	155
8.59:	17 numaralı bileşimin FT-IR spektrumu.	155
8.60:	18 numaralı bileşimin sentez yöntemi.	156
8.61:	18 numaralı bileşimin kütle spektrumu (DIT matriksi).	157
8.62:	18 numaralı bileşimin FT-IR spektrumu.	157
8.63:	19 numaralı bileşimin sentez yöntemi.	158
8.64:	19 numaralı bileşimin kütle spektrumu (DHB matriksi).	159
8.65:	19 numaralı bileşimin FT-IR spektrumu.	159
8.66:	20 numaralı bileşimin sentez yöntemi.	160
8.67:	20 numaralı bileşimin ESI- HRMS kütle spektrumu.	161

8.68:	20 numaralı bileşğin FT-IR spektrumu.	161
8.69:	21 numaralı bileşğin kütle spektrumu (DIT matriksi).	162
8.70:	21 numaralı bileşğin FT-IR spektrumu.	162
8.71:	22 numaralı bileşğin sentez yöntemi.	163
8.72:	22 numaralı bileşğin kütle spektrumu (DIT matriksi).	164
8.73:	22 numaralı bileşğin FT-IR spektrumu.	164

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
5.1: 4,5-bis(izobütantiyo) ftalonitrilin (1) ve 4,5-bis(izobütilsülfonil) ftalonitrilin (2) yüksek çözünürlüklü kütle analiz değeri.	69
5.2: 3 ve 4 numaralı bileşiklerinin kütle analiz değeri.	73
5.3: 5 numaralı ftalonitrilin yüksek çözünürlüklü kütle analiz değeri.	74
5.4: 6 ve 7 numaralı demir ftalosiyanınların kütle analiz değeri.	75
5.5: 8 ve 9 numaralı demir komplekslerin kütle analiz değeri.	78
5.6: Monomerik tetra <i>tert</i> -bütil demir ftalosiyanınin (14) kütle analiz değeri.	80
5.7: 15 ve 16 numaralı bileşiklerin kütle analiz değeri.	83
5.8: 17 numaralı bileşiğin kütle analiz değeri.	86
5.9: 18 ve 19 numaralı bileşiklerin kütle analiz değeri.	88
5.10: 20 numaralı μ -nitrido kompleksinin yüksek çözünürlüklü kütle analiz değeri.	91
5.11: 21 numaralı bileşiğin kütle analiz değeri.	94
5.12: 22 numaralı μ -nitrido kompleksinin kütle analiz değeri.	96
6.1: Stirenin 20 numaralı heteroleptik μ -nitrido katalizörlüğünde TBHP ile oksidasyonunda reaksiyon süresinin etkisi.	101
6.2: Stirenin 20 numaralı heteroleptik μ -nitrido katalizörlüğünde TBHP ile oksidasyonunda çözücü etkisi.	102
6.3: Stirenin 20 numaralı heteroleptik μ -nitrido katalizörlüğünde TBHP ile oksidasyonunda katalizör oranı etkisi.	102
6.4: Stirenin 20 numaralı heteroleptik μ -nitrido katalizörlüğünde TBHP ile oksidasyonunda sıcaklık etkisi.	103
6.5: Stirenin farklı katalizörler ile TBHP varlığında oksidasyonu.	104
6.6: Siklohekzenin 6 numaralı $\text{Fe}(\text{SO}_2\text{R})_8\text{Pc}$ katalizörlüğünde TBHP ile oksidasyonunda çözücü etkisi.	106
6.7: Siklohekzenin 6 numaralı $\text{Fe}(\text{SO}_2\text{R})_8\text{Pc}$ katalizörlüğünde TBHP ile oksidasyonunda sıcaklık ve süre etkisi.	107

6.8:	Siklohekzenin 6 numaralı $\text{Fe}(\text{SO}_2\text{R})_8\text{Pc}$ katalizörlüğünde TBHP ile oksidasyonunda ürün seçicilikleri.	107
6.9:	Siklohekzenin 6 numaralı $\text{Fe}(\text{SO}_2\text{R})_8\text{Pc}$ katalizörlüğünde TBHP ile oksidasyonunda katalizör oranı etkisi.	108
6.10:	Siklohekzenin farklı katalizörler ile TBHP varlığında oksidasyonu.	108
6.11:	2,3,5-Trimetil fenolün μ -nitrido dimer $(\text{FePc}^t\text{Bu}_4)_2\text{N}$ (21) katalizörlüğünde TBHP ile oksidasyonunda çözücü etkisi.	110
6.12:	2,3,5-Trimetil fenolün μ -nitrido dimer $(\text{FePc}^t\text{Bu}_4)_2\text{N}$ (21) katalizörlüğünde TBHP ile oksidasyonunda sıcaklık etkisi.	110
6.13:	2,3,5-Trimetil fenolün μ -nitrido dimer $(\text{FePc}^t\text{Bu}_4)_2\text{N}$ (21) katalizörlüğünde TBHP ile oksidasyonunda katalizör oranı etkisi.	111
6.14:	2,3,5-Trimetil fenolün farklı katalizörler ile TBHP varlığında oksidasyonu.	112
6.15:	2-metil naftalenin μ -nitrido dimer $(\text{FePc}^t\text{Bu}_4)_2\text{N}$ (21) katalizörlüğünde TBHP ile oksidasyonunda çözücü etkisi.	113
6.16:	2-metil naftalenin μ -nitrido dimer $(\text{FePc}^t\text{Bu}_4)_2\text{N}$ (21) katalizörlüğünde TBHP ile oksidasyonunda sıcaklık etkisi.	113
6.17:	2-metil naftalenin μ -nitrido dimer $(\text{FePc}^t\text{Bu}_4)_2\text{N}$ (21) katalizörlüğünde TBHP ile oksidasyonunda katalizör oranı etkisi.	114
6.18:	2-Metil naftalenin farklı katalizörler ile TBHP varlığında oksidasyonu.	114
7.1:	Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler.	115
7.2:	Tez çalışmasında kullanılan cihazlar.	117
8.1:	1 numaralı bileşik ($\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2$) için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri.	121
8.2:	2 numaralı bileşik ($\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$) için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri.	124
8.3:	4 numaralı bileşik ($\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{O}_2$) için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri.	131
8.4:	5 numaralı bileşik ($\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$) için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri.	135

8.5:	6 numaralı bileşik ($C_{65}H_{83}FeN_8O_{16}S_8$) için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri.	138
------	--	-----

1. GİRİŞ

Oksidasyon proseslerinin gelişimi kimya alanında ve endüstriyel alanda önemli bir yere sahiptir. Oksidasyon reaksiyonları en önemli endüstriyel reaksiyonlarından biridir. Tüm organik endüstriyel ürünlerin %20'den fazlası oksidasyon reaksiyonları ile sağlanmaktadır [Tanase and Bouwman, 2005].

Doğadaki kataliz, sitokrom P-450 [Ortiz de Montellano, 2010] ve çözünür metan monooksijenaz (MMO) enzimleri [Tinberg and Lippard, 2011] sayesinde gerçekleşir. En güçlü C-H bağlarını oksitleme yetenekleri nedeniyle taklit edilmesi zor olan bu enzimler otuz yıldan fazla bir süredir araştırma konusu olmuştur. Bu enzimlerin aktif bölgelerine benzer, çevre dostu katalizör seçimi oldukça önemlidir. Porfirin metal komplekslerinin makrosiklik yapıları yapısal olarak sitokrom P-450 enziminin aktif bölgesine benzemektedir. Porphirinler ve benzer şekilde ftalosiyaninler biyolojik sistemleri taklit edebilmelerinden dolayı kapsamlı bir şekilde incelenmektedirler. Ftalosiyanin metal komplekslerinin aynı zamanda düşük maliyetli olmaları, çok kolay sentezlenmeleri, termal ve kimyasal kararlılığa sahip olmaları ftalosiyaninlerin katalizör olarak kullanımını cazip kılmaktadır [Sorokin and Kudrik, 2011].

μ -nitrido demir porfirin ve ftalosiyanin kompleksleri sırasıyla ilk kez 1976 yılında [Summerville and Cohen, 1976], [Scheidt et al., 1976] ve 1984 [Bottomley et al., 1985] yılında hazırlanmasına rağmen 2008 yılına kadar hiç oksidasyon katalizörü uygulamalarında kullanılmamıştır [Sorokin et al., 2008]. μ -nitrido demir ftalosiyanin komplekslerini; monomerik demir ftalosiyaninlerden, μ -okso ve μ -karbido demir ftalosiyanin dimerlerinden ayıran en önemli özellik iki metal atomu arasındaki delokalizasyondan kaynaklanan kararlılıktır. Bu kararlılık sayesinde oksidasyon reaksiyonlarında etkili bir oksidasyon katalizörü olarak rol almaktadır. Metan, benzen, alkilaromatik bileşiklerin oksidasyonunda, C-C bağlarının oluşumunda ve poli- ve perflorlu moleküller dahil aromatiklerin oksidatif dehalojenasyonunda μ -nitrido ftalosiyaninlerin ve porfirinlerin ilginç katalitik özelliklerinin keşfedilmesinden sonra bu makrosiklik çift çekirdekli komplekslere olan ilgi yenilenmiştir [Sorokin, 2017].

Tez kapsamında sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilen μ -nitrido heteroleptik/heterometalik porfirinoidlerin yeni kompleksler olarak literatüre kazandırılacak olması önemlidir. Ayrıca çalışılan porfirinoidlerden elde edilen katalitik etkinlik sonuçları da oldukça önemlidir. Hazırlanan porfirinoidler aromatik

bileşiklerin ve olefinlerin oksidasyon reaksiyonlarında test edildi. Aromatik bileşiklerin oksidasyonu olarak; 2-metil naftalenin ve 2,3,5-trimetil fenolün oksidasyonu çalışıldı. Bu iki reaksiyon ilaç endüstrisinde önemli bir yere sahiptir. 2-metil naftalenin oksidasyonu sonucunda 2-metil kinon yani K3 vitamini elde edilmektedir. 2,3,5-trimetil fenolün oksidasyonu sonucunda ise 2,3,5-trimetilkinon yani E Vitamini başlangıç maddesi elde edilmektedir. Olefinlerin oksidasyonu olarak da stiren ve siklohekzenin oksidasyon çalışmaları incelendi. Oksidasyon reaksiyonları sonucunda substrat dönüşümleri ve oluşan ürünlerin seçicilikleri hesaplandı.

Yapılan bütün çalışmalar 217Z091 nolu TÜBİTAK projesi kapsamında yapılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

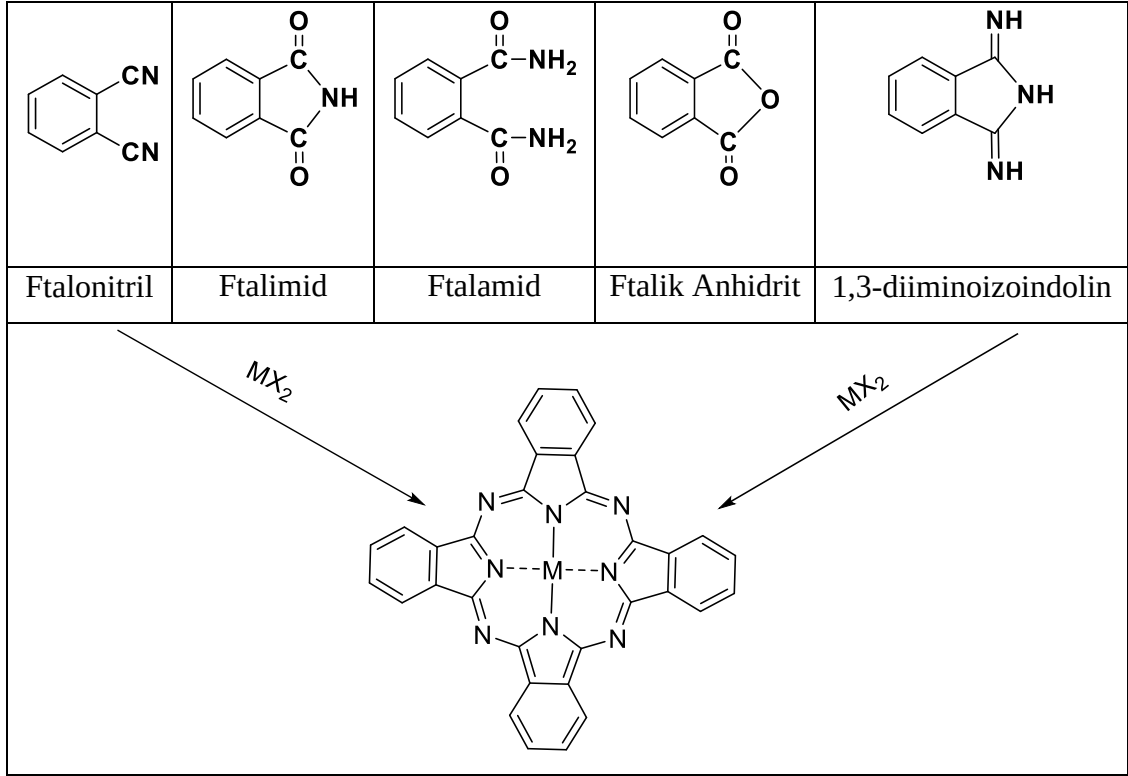
2.1. Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler, porfirinlerle yapısal olarak ilişkili tetrabenzotetraazaporfirinler olarak da adlandırılan aromatik makrosikliklerdir. 1,3-pozisyonlarından aza köprüleri ile birbirine bağlı dört izoindol biriminden oluşan ftalosiyaninler delokalize 18 π -elektron sistemine sahip termal ve kimyasal olarak kararlı bileşiklerdir. Konjuge sistemleri sayesinde, görünür bölgede Q ve B bandı olmak üzere yoğun absorpsiyon spektrumları ile ayırt edilebilmektedirler [Torre et al., 2007].

1907 yılında kazara keşfedilen ftalosiyaninler 1930’larda gerçekleşen ilk karakterizasyon çalışmalarından sonra araştırma ve ilgi odağı haline gelmiş, keşfedilmelerinden bu yana renklendirici olarak yaygın bir şekilde kullanılmıştır [Mack and Kobayashi, 2011]. Endüstrideki uygulamaları, doğal koyu yeşil-mavi renklerinin bir sonucu olarak başlamıştır. Bu nedenle ftalosiyaninler, yıllarca boyarmaddeler olarak; mürekkeplerde, tekstil boyalarında, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılan önemli bir ticaret ürünü olmuştur. Merkezi boşluğundaki iki hidrojen atomu, 70’den fazla merkezi metal ile yer değiştirilebilmekte ve hem makrosikliğin çevresinde hem de eksenel konumlarda çeşitli substituentler dahil edilerek modifikasyonlar yapılabilmekte böylece fiziksel özellikleri değişebilmektedir [Torre et al., 2007].

Bilimsel anlamda, ülkemizde ve dünyada ftalosiyaninler hem sentez hem de uygulama alanları olarak çok geniş bir yelpazade yer almaktadırlar. Olağanüstü optik ve elektronik özelliklere sahip olan ftalosiyaninler oksidasyon katalizörü [Sorokin, 2013] olarak kullanımının yanında, film transistörlerinde organik yarıiletkenler olarak [Turek et al., 1987], fotovoltaiik ve güneş pilleri [Koeppe et al., 2005], görüntüleme cihazlarında elektrokromizm [Mack and Kobayashi, 2011], gaz sensörleri [Potje-Kamloth, 2008], kimyasal sensörler [Mack and Kobayashi, 2011], sıvı kristal malzemeler [Cammidge and Gopee, 2002], antikanser fotodinamik tedavi [Mack and Kobayashi, 2011], elektrokataliz gibi pek çok farklı uygulama alanlarında araştırılmaktadır [Fabian et al., 1992]. Bu bileşiklerin benzersiz özellikleri ftalosiyanin halkasının doğasından kaynaklanan delokalize 18 π konjuge elektron sistemine atfedilir [Kudrik et al., 2010].

Metalli ftalosiyanin sentezi genel olarak template etki gösteren metal iyonu kullanılarak ftalonitrillerin ve aynı zamanda ftalik anhidritler, ftalimitler, 1,3-diiminoizoidinler ve ftalimitler gibi çeşitli diğer öncülerin siklotetramerizasyon reaksiyonlarına dayanmaktadır (Şekil 2.1) [Mack and Kobayashi, 2011].



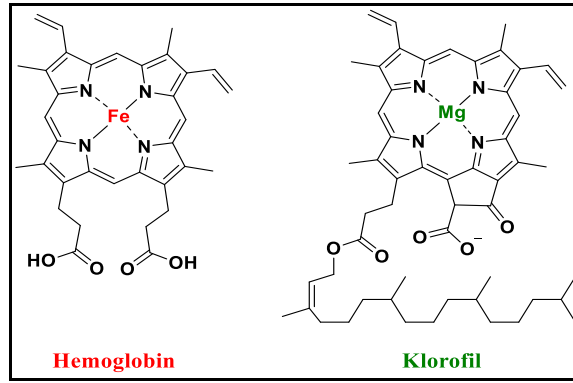
Şekil 2.1: Ftalosiyaninlerin elde edilme yöntemleri.

Bir metal tuzu ve pentanol gibi bir çözücü ile DBU veya DBN bazının kullanımı da ftalonitrilin siklotetramerizasyonu sonucu metalli ftalosiyanin hazırlamanın bir yöntemidir. Metalli ftalosiyanin elde etmenin başka bir yolu da metalsiz ftalosiyaninlerin ya da lityum ftalosiyaninin metal tuzu ile reaksiyonu sonucu oluşabilmektedir. Buna ilave olarak, metal tuzu ve üre gibi bir azot kaynağı varlığında ftalik anhidrit, ftalimid ve ftalik asit kullanılarak da sentezlenebilmektedir [Kadish et al.,2003].

2.2. Porfirinler

Yapısal olarak porfirinler, düzlemsel bir konformasyonda dört tane pirol halkasının metilen (-CH=) köprüleri ile karbon atomlarından birbirine bağlanmasıyla oluşan porfirin halka sistemini içeren makrosiklik yapılardır. Porphirin halkası bir aromatik sisteme karşılık gelen $(4n+2)$ π -elektronları ile Hückel'in aromatiklik kuralına uygun olan 18 delokalize π -elektronu içermektedir. Konjuge 18π elektron sistemleri sayesinde, görünür aralıkta 400–450 nm'de B bandı, 500–700 nm'de Q bandı olmak üzere çok güçlü bir absorpsiyon göstermektedirler [Gottfried, 2015], [Shi et al., 2021].

Porfirinin yapısı, çeşitli klorofil ve hem türleri gibi doğada bulunabilmektedir. Bunların en önemli örnekleri demir ve magnezyum içeren porfirin bileşikleridir (Şekil 2.2). Klorofiller, hem ışık hasat eden antenler hem de yük ayırma reaksiyon sistemleri olarak fotosentezde çok önemli roller oynarlar. Hemler, kandaki biyokatalizörler ve oksijen taşıyıcıları için anahtar bileşenlerden biridir. Eğer bunlar olmasaydı yeryüzünde yaşam olmayabilirdi [Hiroto et al., 2017].



Şekil 2.2: Hemoglobin ve klorofilin molekül yapıları.

Porfirinler, fotosentez dahil olmak üzere P-450 ile ilgili biyokataliz, organik fotovoltaiik hücreler, fotodinamik terapi ajanları, biyolojik görüntüleme, kemosensörler, iletken organik malzemeler, ışık yayan malzemeler, güneş pilleri gibi bilimsel araştırmanın pek çok çeşitli alanlarını kapsayan uygulamalara sahiptirler [Hiroto et al., 2017]. Porphirin ve türevlerinin en önemli uygulama alanlarından birisi de; alkenlerin epoksidasyonunda [Groves and Myers, 1983], oksidasyon katalizörü tepkimelerinde [Labat and Meunier, 1989], hidroksilasyon tepkimelerinde [Halterman

and Jan, 1997] ve siklopropanasyon tepkimelerinde [Chen et al., 2004] katalizör olarak kullanımı oluşturmaktadır. Porfirinlerin sentetik olarak elde edilmesi 1930'lı yıllardan itibaren başlamıştır. 1935 yılında Fischer and Gleim tarafından ilk kez formik asit varlığında pirol ve aldehitin reaksiyonundan porfirin elde edilmiştir. Aynı yıl içerisinde porfirin, Rothmund tarafından piridin-metanol çözeltisinde pirol ile benzaldehitin reaksiyonu sonucu elde edilmiştir (Şekil 2.3), [Rothmund, 1936].

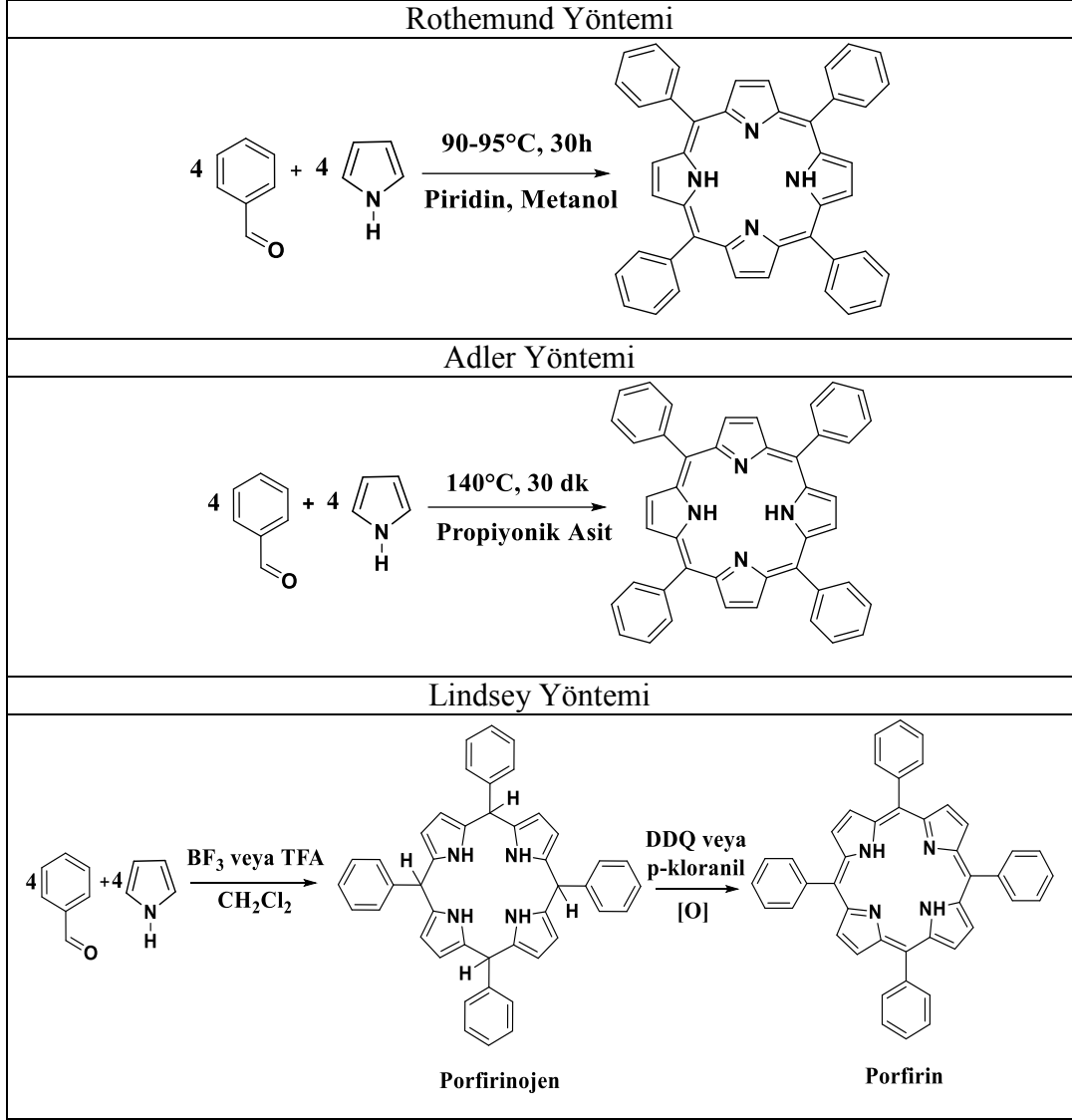
Daha sonra Adler tarafından 1964 yılında aynı molar oranlardaki pirol ve benzaldehitin asidik ortamda reaksiyonu gerçekleştirildiğinde verimin önemli ölçüde iyi olduğu fark edilmiştir. Bu metot günümüzde tercih edilen yöntemlerden birisidir (Şekil 2.3), [Adler et al., 1964].

Bir diğer sentez yöntemi olan Lindsey metodu 1987 yılında geliştirilmiştir. Reaksiyon şartlarının daha ılımlı koşullarda gerçekleştiği iki adımlı bir yöntemdir. İlk adımda gerçekleşen kondenzasyon reaksiyonundan sonra; bu reaksiyonu oksidasyon aşaması takip etmektedir (Şekil 2.3), [Lindsey et al., 1987].

Literatürde çeşitli metaloporfirin türleri ve ilgili bileşiklerinin sentezleri rapor edilmiştir:

I) Porfirinin asidik bir ortamda metal bir tuzla reaksiyonu, II) Porfirinin bazik bir ortamda metal bir tuzla reaksiyonu, III) Porfirinin nötr bir ortamda spesifik bir organometalik bileşik ile reaksiyonu.

Bu reaksiyonların hepsinin başarılı olmakla beraber, sentez yöntemleri olarak birtakım eksiklikler bulunduğu, asidik yöntemlerde reaksiyonun ürün yönünde ilerleyebilmesi için büyük oranlarda metalik tuzların ilavesinin gerekli olduğu vurgulanmıştır. Buradaki problemin metalsiz porfirin için uygun olan çözücülerin metal tuzları için zayıf çözücü olduğu yönündedir. Bu nedenle hem porfirin hem de metal iyonları için iyi bir çözünürlük sağlayacak etanol, metanol, propanol, butanol, DMSO, fenol, THF ve *N,N*-dimetilformamit gibi çeşitli solventlerin reaksiyon ortamındaki çözünürlükleri araştırılmıştır. Çok çeşitli porfirinik materyal ve metal iyonları için en uygun reaksiyon ortamının yüksek dielektrik sabitine sahip olması nedeniyle evrensel bir çözücü olan *N,N*-dimetilformamit çözücüsü ile sağlandığı rapor edilmiştir [Adler et al., 1970].



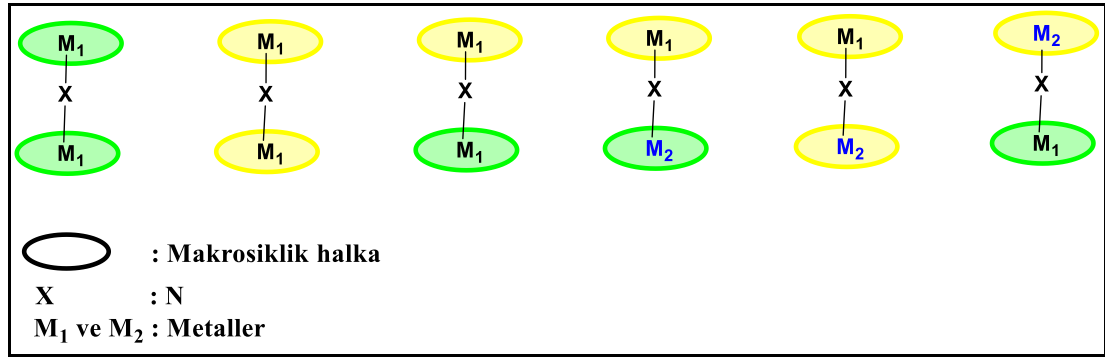
Şekil 2.3: Porfirin elde etme yöntemleri.

3. KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

3.1. μ -Nitrido Porfirinoidler

μ -nitrido porfirinoidler, bir veya iki monomerik porfirinoidin sodyum azit (NaN_3) varlığında 1-kloronaftalen veya ksilen çözücüsü içerisinde doğrudan ısıtılması ile hazırlanabilir. Diğer bir yöntem ise; porfirinoidin azid (M-N_3) veya nitrido ($\text{M}\equiv\text{N}$) kompleksinin hazırlanması ve ardından ikinci bir metali porfirinoid ile reaksiyonundan oluşabilmektedir [İşçi et al., 2014b].

Aynı ya da farklı porfirinoidler (ftalosiyenin, porfirin, porfirazin, vb.) ve geçiş metalleri kullanılarak porfirinoidlerin çeşitli kombinasyonları mümkündür (Şekil 3.1) [Sorokin and Kudrik, 2011].



Şekil 3.1: μ -nitrido porfirinoidlerin olası kombinasyonları.

Buna istinaden; μ -nitrido porfirinoidleri 4 başlık altında inceleyebiliriz:

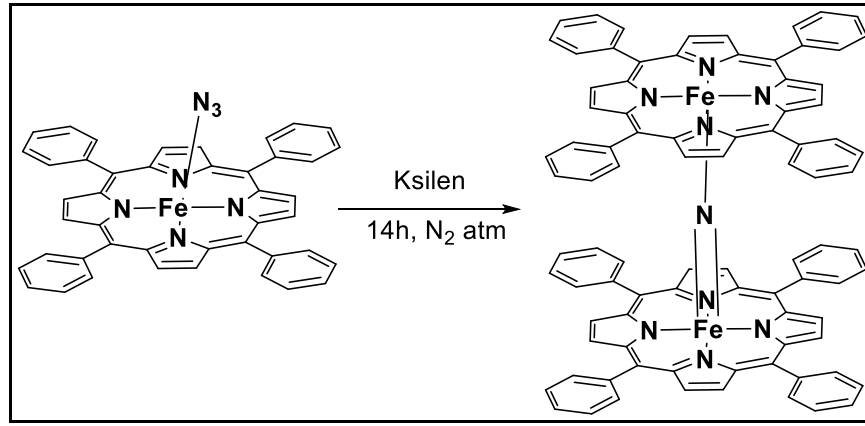
- Homoleptik-homometalik μ -nitrido porfirinoidler
- Heteroleptik-homometalik μ -nitrido porfirinoidler
- Homoleptik-heterometalik μ -nitrido porfirinoidler
- Heteroleptik-heterometalik μ -nitrido porfirinoidler

3.1.1. Homoleptik-Homometalik μ -Nitrido Porfirinoidler

Bu yapıdaki porfirinoidler, aynı tür ftalosiyenin, porfirin veya porfirazin halkası ve aynı metal atomundan oluşmaktadırlar. Bu bölümü homoleptik-homometalik μ -nitrido porfirinler, homoleptik-homometalik μ -nitrido porfirazinler ve homoleptik-homometalik μ -nitrido ftalosiyeninler olmak üzere 3 başlık altında toplayabiliriz.

3.1.1.1. Homoleptik-Homometalik μ -Nitrido Porfirinler

μ -nitrido porfirinoid türünün ilk örneği olan μ -nitrido demir tetrafenilporfirin $[(\text{TPP})\text{Fe}-\text{N}=\text{Fe}(\text{TPP})]$ kompleksi bu gruba girmektedir. 1976 yılında Summerville ve Cohen tarafından sentezlenmiş, manyetik ve kinetik çalışmaları incelenmiştir. Monomerik demir tetrafenil porfirin azid kompleksinin (TPPFeN_3) argon atmosferi altında termal veya fotokimyasal olarak ayrışmasıyla ilk μ -nitrido demir porfirin kompleksi $(\text{TPPFe})_2\text{N}$ elde edilmiştir (Şekil 3.2) [Summerville and Cohen, 1976].



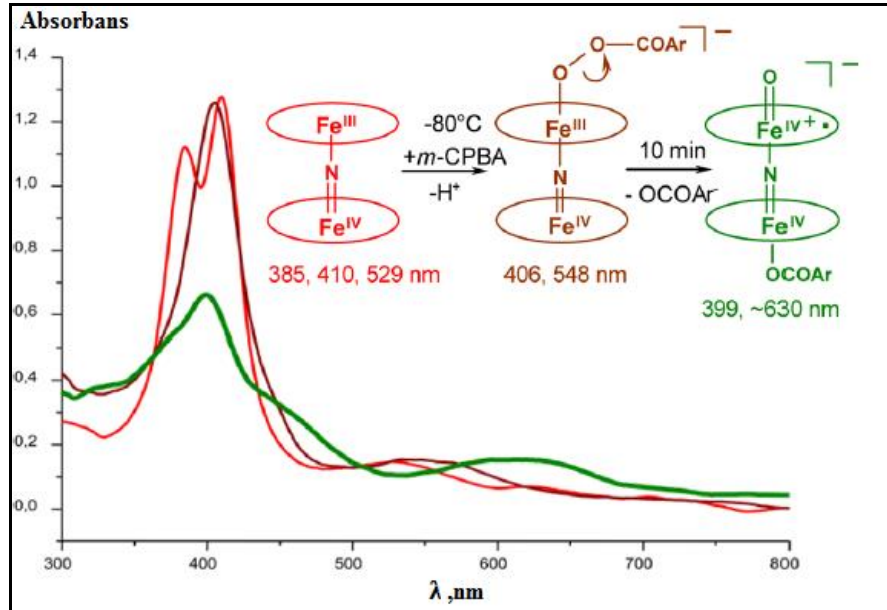
Şekil 3.2: $(\text{TPPFe})_2\text{N}$ sentez yöntemi.

Reaksiyon azot atmosferi altında gerçekleşmiştir. Atmosfer şartlarında gerçekleşmesi halinde okso kompleksinin $(\text{TPPFe})_2\text{O}$ safsızlık olarak ortaya çıkacağı belirtilmiştir. Saf haldeki $(\text{TPPFe})_2\text{N}$ kompleksin katı halde veya çözelti halinde oldukça kararlı bir yapı sergilediği gözlenmiştir [Summerville and Cohen, 1976]. Molekül, yapısı ve özellikleri nedeniyle birçok araştırma grubunun odak noktası olmuştur. Aynı yıl içerisinde aynı grup tarafından bu kompleksin moleküler stereokimyası incelenmiştir [Scheidt et al., 1976]. Farklı gruplar tarafından da X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS) [Kadish et al., 1980], Raman spektroskopisi [Schick and Bocian, 1983], Nükleer manyetik rezonans (NMR) [Kadish et al., 1981] ve elektron paramanyetik rezonans (EPR) spektroskopisi [Bocian et al., 1984], [Schick et al., 1982] gibi karakterizasyon teknikleri kullanılarak kompleksin yapısı aydınlatılmıştır. Normalde simetrik μ -nitrido demir porfirinoidler $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{IV}}$ oksidasyon basamağına sahiptir. Spektroskopik çalışmalar ile bu iki demir merkezinin

kuvvetli elektron delokalizasyonu nedeniyle tek bir demir atomu gibi $\text{Fe}^{+3.5}\text{-Fe}^{+3.5}$ davrandığı kabul edilmektedir.

Li ve arkadaşları tarafından demir (IV) porfirin türeği, tetratolilporfirin kompleksi $[\text{Fe}(\text{TTP})]_2\text{N.SbCl}_6$ sentezlenmiştir. Sentezlenen kompleksin yapısal parametreleri, oksidasyon basamağının +3,5 olduğu bilinen nötral pozisyonundaki $(\text{TPPFe})_2\text{N}$ kompleksi ile karşılaştırılmıştır. Hem ekvatorial (Fe-Np) hem de aksiyal bağ mesafelerinin (Fe-N) önemli ölçüde değiştiği tespit edilmiştir [Li et al., 2000].

Literatürde μ -nitrido demir ftalosiyanın kompleksinin $(\text{FePc}^t\text{Bu}_4)_2\text{N-H}_2\text{O}_2$ sisteminden türetilen aktif türlerin çok güçlü oksitleyici özellikler gösterdiği ve bu türlerin oda sıcaklığında bile metanı oksitlediğine dair çalışma mevcuttur. Bu çalışma baz alınarak porfirin ligandının da okso türlerinin üretimi için uygun olabileceği düşünülmüştür. Bu amaçla 2012 yılında Kudrik ve grubu tarafından $(\text{TPPFe})_2\text{N}$ kompleksinin ilk kez metanın oksidasyonu üzerine katalitik özellikleri araştırılmıştır [Kudrik et al., 2012].

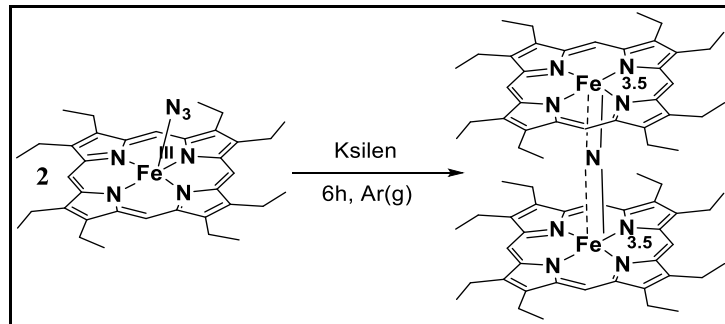


Şekil 3.3: μ -nitrido demir-okso porfirinin oluşum mekanizması ve UV spektrumunda gözlenen değişimler.

Kudrik ve grubu düşük sıcaklıklarda $(\text{TPPFe})_2\text{N}$ kompleksinin oksidan kaynağı olan meta-kloroperoksibenzoik asit (m-CPBA) ile heterolitik bölünmesi sonucu demir(IV) okso porfirin radikal kompleksi hazırlamışlar. Oksidanın ilavesi ile kısa süre içerisinde renk değişimleri gözlenmiş ve bu değişim UV-Vis spektrumu ile takip edilmiştir (Şekil

3.3). Oluşan demir porfirin katyon radikali UV-Vis spektrumunda 399 nm’de geniş bir Soret bandı ve yaklaşık 630 nm’de çok geniş bir Q bandı sergilemiştir. Oluşan radikalın yapısı EPR, ESI-MS ve Mössbauer spektroskopileri ile karakterize edilmiştir. Çok etkili bir oksidasyon katalizörü olduğu ve güçlü -C-H bağlarına okso transferi yapabilen dimerik demir-okso kompleksinin porfirin üzerindeki ilk örneği olduğu belirtilmiştir [Kudrik et al., 2012].

Literatürde sınırlı sayıda μ -nitrido demir kompleksleri mevcuttur. Monomerik porfirin ve ftalosiyanın komplekslerinin katalitik kimyası çok geniş bir literatüre sahipken μ -nitrido porfirinoidlerin özellikle de μ -nitrido porfirin komplekslerinin katalitik uygulamaları üzerine daha az yoğunlaşmıştır. Kudrik ve arkadaşlarının yürüttüğü çalışmada μ -nitrido oktaetil demir porfirin (OEPFe)₂N kompleksi sentezlenmiştir. Katalitik potansiyeli siklohekzen ve siklohekzanın oksidasyonunda değerlendirilmiştir. Monomerik oktaetil demir porfirin azid kompleksinin (OEPFeN₃) termal olarak ayrışmasıyla μ -nitrido oktaetil demir porfirin kompleksi elde edilmiştir (Şekil 3.4). Molekülün yapısı çeşitli spektroskopik teknikler ile değerlendirilmiş, periferik konumlardaki sübstituentlerin sterik engel teşkil etmemesinden dolayı iki demir atomu arasındaki mesafenin μ -nitrido türlerinin arasındaki en kısa mesafe olduğu belirtilmiştir. Fe-N-Fe yapısının çok kararlı bir yapıda olduğu ve elektronca zengin etil gruplarının bulunmasının oksidasyonu kolaylaştırdığı sonucuna varılmıştır. (OEPFe)₂N kompleksi ve ^tBuOOH oksidanının reaksiyonu ile oluşan okso kompleksinin siklohekzan ve siklohekzenin oksidasyonunda ümit verici katalitik etkinlik sergilediği bulunmuştur [Kudrik et al., 2013].

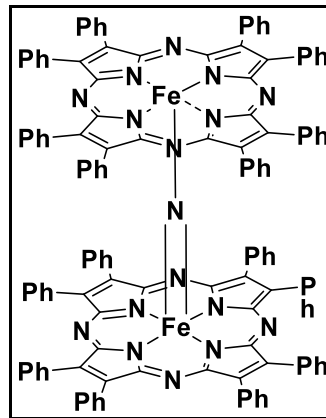


Şekil 3.4: (OEPFe)₂N sentez yöntemi.

Li ve Scheidt μ -nitrido oktaetilporfirin kompleksinin elektronik yapısını daha iyi anlayabilmek için molekülün kristal yapısı ORTEP diyagramı ile aydınlatılmıştır. Bu diyagrama göre iki porfirin halkasının birbirine yakın olduğu ve etil gruplarının çoğunun yönünün dimerik yapıdan dışarı doğru olduğu görülmüştür. İlgili birçok türevlerinden farklı olarak molekülün simetrik olmadığı ve Fe-N-Fe açısının tam olarak doğrusal olmadığı tespit edilmiştir [Li and Scheidt, 2014].

3.1.1.2. Homoleptik-Homometalik μ -Nitrido Porfirazinler

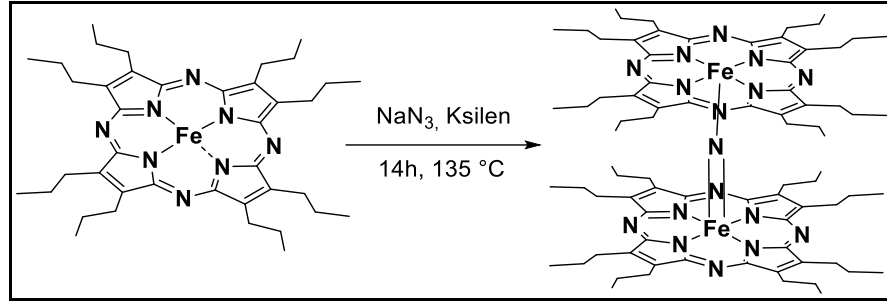
Porfirazinler, porfirinler ve ftalosiyeninler arasındaki sınır çizgide yer alan çok makul ligandlar olarak önerilmiştir. Latos ve Jezierski tarafından μ -nitrido demir oktafeniltetraaza porfirininin (porfirazin) [(OPTAP)Fe₂N] fizikokimyasal özellikleri incelenmiş ve bu özellikleri [(TPP)Fe]₂N ve [(Pc)Fe]₂N kompleksleri ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen analiz sonuçlarının benzer olduğu ve [(OPTAP)Fe₂N]'nin paramanyetik yapıda olduğu belirtilmiştir. β -pirol konumlarında bulunan 8 adet fenil sübstitüe grupları ile çözünürlüğün artırılması amaçlanmıştır. (Piridin)₂Fe(OPTAP) kompleksinin benzen içerisinde çözünüp, çözeltinin rengi kırmızı-kahverengi olana kadar perklorik asit ile çalkalanmıştır. Ardından amonyak çözeltisi ile etkileşiminden sonra, reaksiyonun renginin kırmızı-kahverengiden yeşil renge dönüşümü ile ürün oluşumu gerçekleşmiştir (Şekil 3.5). Elemental analiz verilerine göre kompleksin oluşumu doğrulanmıştır [Latos and Jezierski, 1989].



Şekil 3.5: [(OPTAP)Fe₂N] moleküler yapısı.

Colomban ve arkadaşları tarafından, monomerik demir oktapropil porfirazinin NaN₃ varlığındaki reaksiyonu sonucu μ -nitrido oktapropil porfirazin elde edilmiştir

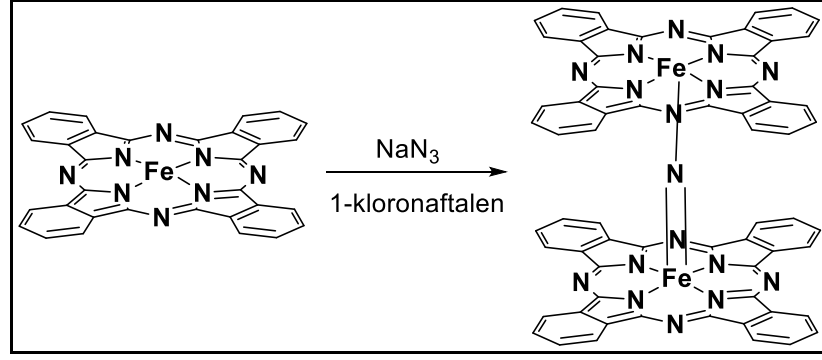
(Şekil 3.6). UV-vis, EPR, X-ışını absorpsiyon spektroskopisi, elektrokimyasal yöntemlerle yapıları karakterize edilmiştir. Bu çalışma ile köprü oluşturan C, N ve O atomlarının, komplekslerin yapısal ve elektronik özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Komplekslerin benzen-asetonitril çözücüsü içerisinde kristal yapıları elde edilmiş, veriler incelendiğinde μ -okso kompleksinin aksine μ -nitrido ve μ -karbido komplekslerinde porfirazin düzlemlerine paralel iki dimer molekül arasında bir benzen molekülünün kristalleştiği görülmüştür. Bu durumun benzen halkasındaki π sistemi ile Fe atomu arasındaki etkileşimden dolayı olduğu düşünülmektedir. μ -nitrido porfirin ve ftalosiyanin kompleksleri etkili katalitik özellikler gösterdiğinden, porfirazin türlerinin de katalizör uygulamalarında kullanılabileceği öngörülmüştür [Colomban et al., 2015].



Şekil 3.6: $(\text{FePzPr}_8)_2\text{N}$ sentez yöntemi.

3.1.1.3. Homoleptik-Homometalik μ -Nitrido Ftalosiyaninler

Ftalosiyanin çalışma kapsamında homoleptik-homometalik grubuna giren ilk tür, sübstituent içermeyen μ -nitrido demir ftalosiyanin $(\text{PcFe})_2\text{N}$ kompleksidir. 1984 yılında Goedken ve Ercolani tarafından sentezlenmiştir [Goedken and Ercolani, 1984]. Bu kompleksin sentez aşamasında porfirinde olduğu gibi ilk basamakta oluşan demir azid ftalosiyanininin (PcFeN_3) kararsız bir ara ürün olduğu için oluşmadığı belirtilmiştir. Monomerik demir ftalosiyanininin (FePc) ya da μ -okso demir ftalosiyanininin $(\text{PcFe})_2\text{O}$ NaN_3 ile reaksiyonu sonucu elde edilmiştir (Şekil 3.7).

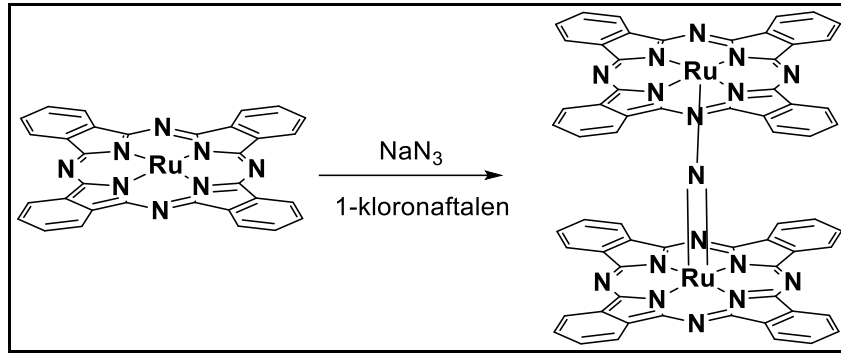


Şekil 3.7: (PcFe)₂N sentez yöntemi.

Farklı karakteristik yöntemlerle kompleksin yapısı ve elektronik özellikleri incelenmiştir. ESR spektrumunda görülen sinyallerin iki eş değer demir merkezi üzerindeki elektron delokalizasyonundan kaynaklandığı belirtilmiştir [Goedken and Ercolani, 1984]. (PcFe)₂N kompleksinin Bottomley ve grubu tarafından fizikokimyasal özellikleri ve elektrokimyası [Bottomley et al., 1985], Kennedy ve grubu tarafından manyetik özellikleri [Kennedy et al., 1987] araştırılmıştır. (TPPFe)₂N kompleksi ile benzer elektronik özellikler gösterdiği bulunmuştur. Sübstitüent içermeyen μ -nitrido (PcFe)₂N, μ -okso (PcFe)₂O, μ -karbido (PcFe)₂C komplekslerin yapıları teorik hesaplamaların yanısıra; X-ışını absorpsiyonu ve emisyon spektroskopileri ile araştırılmıştır. Bu komplekslerin düşük çözünürlükleri nedeniyle kristal yapıları tam olarak belirlenememiştir. Üç kompleksin yapısı ilk kez DFT ve EXAFS çalışmaları ile tespit edilmiş, nitrido ligandının güçlü trans etkisi sebebiyle Fe-X arası mesafesinin en kısa olduğu ve diğerleriyle karşılaştırıldığında sıralamanın Fe-O > Fe-C > Fe-N şeklinde olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçların yükseltgenme basamaklarının Fe^(IV)CFe^(IV), Fe^(III)NFe^(IV), Fe^(III)OFe^(III) yapıları ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Fe-C arasındaki düşük kovalent etki sebebiyle oluşacak okso türlerinin reaktivitesinin az olması beklenirken, Fe-N nitrido yapısının okso kompleksinin en yüksek oksidatif güce sahip olması beklenmektedir [Colomban et al., 2014b].

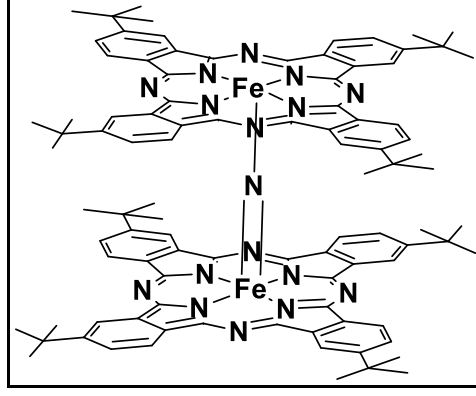
Başka bir çalışmada, μ -nitrido demir ftalosiyaninin farklı türler ile yeni serisi tasarlanmıştır. 4-metilpiridin, piridin, piperidin ve metilimidazolden (L) oluşan türevler ile [(L)PcFe)₂N](PF₆); farklı seriler sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Bu komplekslerin Fe(IV) yükseltgenme basamağına sahip olmasının hem veya hem benzeri sistemler için ilgi çekici olduğu öngörülmüştür [Ercolani et al., 1988].

μ -nitrido porfirin veya porfirin benzeri makrosiklik yapılar içeren rutenyum kompleksleri ile ilgili literatürde şimdiye kadar bir çalışmaya rastlanılmadığı belirlenmiş, ilk kez Rutenyum içerikli μ -nitrido ftalosiyanın sentezlenmiş, $(\text{PcFe})_2\text{N}$ kompleksinin sentezine benzer şekilde hazırlanmıştır. Monomerik rutenyum ftalosiyanın (RuPc) ile NaN_3 'in reaksiyonundan $(\text{RuPc})_2\text{N}$ μ -nitrido rutenyum ftalosiyanın elde edilmiştir (Şekil 3.8). Elektronik absorpsiyon, manyetik ölçümler, FT-IR spektrum ve ESR data sonuçlarına göre eşleşmemiş elektronların Ru atomlarında lokalize olduğu sonucuna varılmıştır. Bu nedenle $(\text{RuPc})_2\text{N}$ kompleksi $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{IV}}$ olarak tanımlanmıştır [Rossi et al., 1989], [Floris et al., 2003].



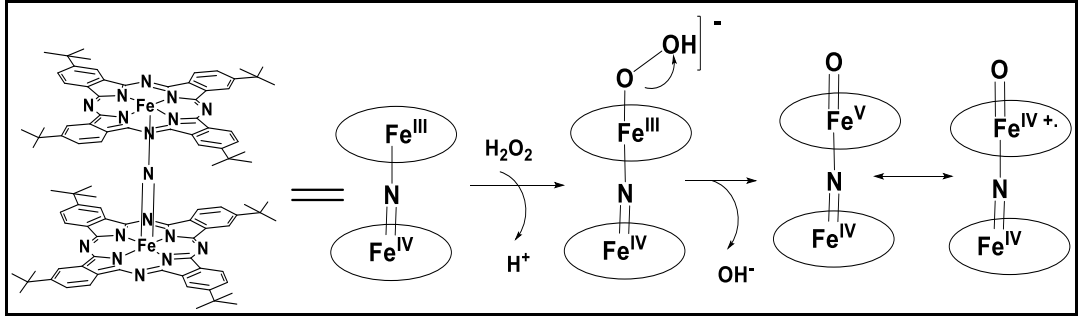
Şekil 3.8: $(\text{RuPc})_2\text{N}$ sentez yöntemi.

$(\text{PcFe})_2\text{N}$ kompleksi organik çözücülerde çözünmediği için saflaştırma işleminin oldukça zor olduğu ve bu durumda kompleksin katalizör uygulaması kullanımının zorlaştırdığı ifade edilmiştir. Çözünürlük problemini ortadan kaldırmak için 2008 yılında ilk defa Sorokin ve arkadaşları tarafından μ -nitrido tetra-*tert*-butil demir ftalosiyanın $(\text{FePc}^t\text{Bu}_4)_2\text{N}$ sentezlenmiştir. Monomerik $(\text{FePc}^t\text{Bu}_4)$ ftalosiyanın NaN_3 ile ksilen içerisinde argon atmosferi altındaki reaksiyonundan $(\text{FePc}^t\text{Bu}_4)_2\text{N}$ elde edilmiştir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9: (FePc^tBu₄)₂N kompleksinin moleküler yapısı.

İlk μ -nitrido porfirin 1976 yılında sentezlenmesine rağmen ilk kez bu çalışmada (FePc^tBu₄)₂N kompleksi oksidasyon katalizörü olarak kullanılmıştır. Makrosiklik halkadaki elektron verici *tert*-bütil gruplarının bulunduğu (FePc^tBu₄)₂N kompleksinin H₂O₂ ile etkileşime girdiği, H₂O₂ 'yi aktive ederek çok güçlü bir oksitleyici tür açığa çıkardığı ve hidroperokso kompleksindeki O-O bağının heterolitik yarılmaları yolu ile Fe^{IV}-N-Fe^V=O okso kompleksinin oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 3.10).



Şekil 3.10: (FePc^tBu₄)₂N-H₂O₂ demir-okso türlerinin oluşumu için önerilen mekanizma.

(FePc^tBu₄)₂N'nin H₂O₂ ile etkileşim ürününün katı halde hazırlandığı belirtilen çalışmada ilk kez (Pc)Fe^{IV}-N-Fe^{III} (Pc)-H₂O₂ sisteminden üretilen oksijen ligandı ile ilk dimerik Fe^(IV) ftalosiyanın kompleksi hazırlanmıştır. Mevcut spektroskopik (Mössbauer, EPR, XANES ve EXAFS), izotopik etiketleme ve reaktivite verileri güçlü oksitleyici özelliklere sahip yüksek değerli dimerik demir okso türlerinin (Pc)Fe^{IV}N-Fe^{IV}(Pc)-OH oluşumunu desteklemektedir [Afanasiev et al., 2011].

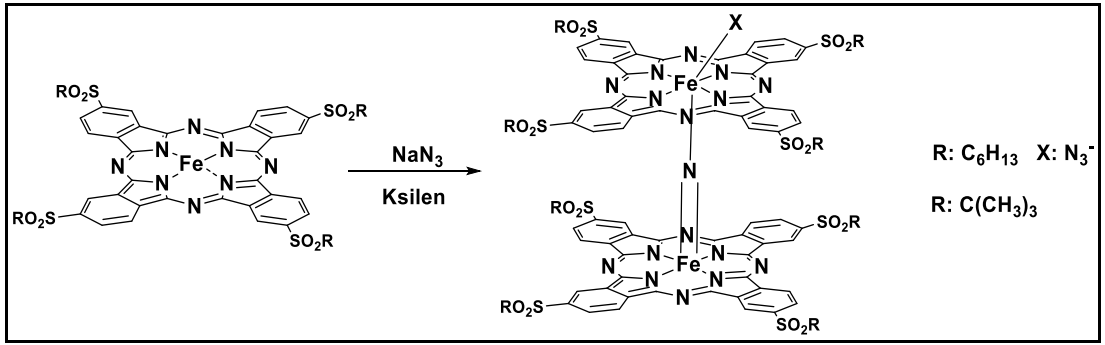
μ -nitrido porfirinoidlerin temel yapısını oluşturan Fe-N-Fe yapısının, katalitik aktivitelerin gerçekleşmesi için gerekli olduğu önemle vurgulanmıştır. Monomerik

demir ftalosiyenin (FePc^tBu_4), μ -okso (Fe-O-Fe) ve μ -karbido (Fe-C-Fe) kompleksleri aynı reaksiyon koşullarında katalizör olarak kullanıldığında H_2O_2 ilavesi ile yapının bozulduğu ve reaksiyon karışımında oksitlenme ürününe rastlanmadığı belirtilmiştir. μ -nitrido porfirinoidlerin bu kararlılığı Fe-N-Fe arasında gerçekleşen elektron delokalizasyonundan kaynaklanmaktadır. Bu etkin katalitik sistem ilk kez metanın oksidasyonunda test edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleşen oksidasyon reaksiyonları sonucunda, oda sıcaklığında bile etkili bir katalizör olduğu saptanmıştır. Metanın ılımlı koşullarda gerçekleşen bu oksidasyonu, oksidasyon alanında bir dönüm noktası olmuştur [Sorokin et al., 2008], [Kudrik et al., 2008b], [Sorokin et al., 2010], [Forde et al., 2012], [Kudrik et al., 2012], [Quesne et al., 2016]. $(\text{FePc}^t\text{Bu}_4)_2\text{N}$ kompleksi birçok araştırmacı tarafından alkan, alken, aromatik ve alkil aromatiklerin oksidasyonunda [Kudrik et al., 2008a], [Alvarez and Sorokin, 2015], [Seo et al., 2017], [Kudrik and Sorokin, 2017], [Cho et al., 2019] olefinlerin açılmasında C-C bağı oluşum reaksiyonlarında [Alvarez et al., 2011], aromatik C-F bağlarının dönüşümünde [Colomban et al., 2014a], [Colomban and Sorokin, 2018] katalizör olarak kullanılmış ve etkin bir performans sergilemiştir [Kudrik and Sorokin, 2011], [Sorokin, 2017].

Afanasiev ve grubu tarafından Cl^- ve Br^- ligandlarını içeren $(\text{X})\text{PcFe}^{\text{IV}}\text{-N-Fe}^{\text{IV}}\text{Pc}^+(\text{X})$ kompleksler hazırlanmış, karakterize edilmiş ve bu türdeki örnek ilk kez oksidasyon katalizörü olarak kullanılmıştır. Makrosiklik ligand üzerinde katyon radikali taşıyan makrosiklik türlerin genellikle kararsız türler olduğu belirtilmiştir. Yine de alışılmışın dışında bir örnek olan bu çalışma ile $(\text{Cl})\text{PcFe}^{\text{IV}}\text{-N-Fe}^{\text{IV}}\text{Pc}^+(\text{Cl})$ kompleksin tiollerin ve hidrokinonun katalitik oksidasyonunda ümit verici bir katalitik aktivite sergilediği bulunmuştur [Afanasiev et al., 2009].

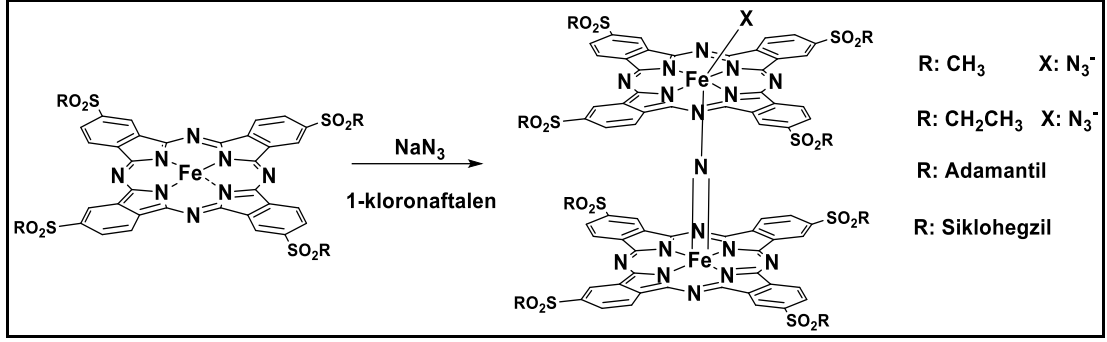
μ -nitrido komplekslerine dair katalitik kimya alanındaki araştırmaların geliştirilmesi amacıyla elektron çekici gruplar içeren kompleksler hazırlanmış, ESI-MS, UV-Vis, FT-IR, EPR, Mössbauer analizlerine ek olarak X-Işını absorpsiyon spektroskopisi (XANES, EXAFS, yüksek çözünürlüklü KB emisyon spektroskopisi) gibi tekniklerle molekülün yapısı çok detaylı karakterize edilmiştir. İşçi ve arkadaşları tarafından ksilen çözücüsü ile NaN_3 varlığında elektron çekici *tert*-butil ve hegzil alkilsülfonil gruplarını ($-\text{SO}_2\text{R}$) içeren μ -nitrido demir ftalosiyenler sentezlenmiştir (Şekil 3.11). Her iki kompleksteki yapıların tek çeşit demir atomu içerdiği fakat demir değerliklerinin farklı olduğu bulunmuştur. *n*-hegzil sülfonil grubunu içeren kompleks katyonik $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-N-Fe}^{\text{IV}}$ yapıda iken *tert*-butilsülfonil grubunu içeren $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-N-Fe}^{\text{III}}$

birimine sahip kompleks nötral konumdadır. Nötral konumdaki $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-N-Fe}^{\text{III}}$ kompleksin hızlı elektron delokalizasyonundan dolayı her iki demir atomu eş değer yükseltgenme basamağından oluşmuş ve $\text{Fe}^{+3,5}\text{-N-Fe}^{+3,5}$ olarak tanımlanmıştır. Komplekslerin alkilaromatik bileşiklerin oksidasyonundaki katalitik özellikleri incelenmiştir. Komplekslerin $t\text{BuOOH}$ ile etkileşimi sonucu p-ksilen ve toluenin oksidasyonunda yüksek seçicilik sergilediği, aromatik zincirlerin oksidasyonundan ziyade alkilik oksidasyon türünün oldukça seçici olduğu sonucuna varılmıştır [İşci et al., 2009].



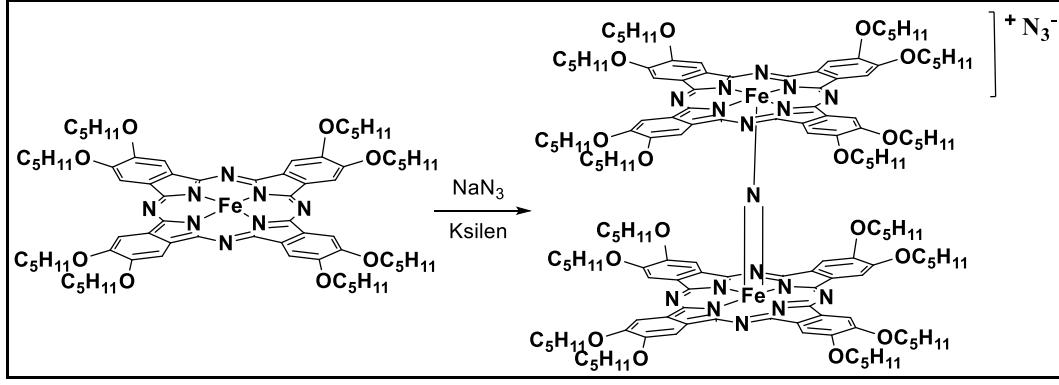
Şekil 3.11: n-hekzil ve tertbütil sülfonil gruplarını içeren μ -nitrido ftalosiyenin sentez yöntemi.

Aynı grup tarafından yürütülen bir diğer çalışmada, farklı hacimlerde elektron çekici gruplar bulunduran ftalosiyeninler tasarlanmıştır. Ftalosiyenin ligandına bağlanan yapıların uygun seçimi, yapıların çözünürlükleri katalitik özellikleri etkileyebileceği görüşünden yola çıkılarak; küçük hacimli metil, etil grupları ile büyük hacimli siklohegzil ve adamantil gruplarını ihtiva eden μ -nitrido demir ftalosiyeninler sentezlenmiştir (Şekil 3.11). Her bir kompleksin monomerik formlarının 1-kloronaftalen içerisinde NaN_3 varlığında reaksiyonları gerçekleşmiştir. Dimerik yapıda olan ftalosiyeninlerin UV-Vis ölçümleri monomerik formları ile karşılaştırıldığında Q bandlarının güçlü π - π etkileşimlerinden dolayı mavi bölgeye doğru kaydığı gözlenmiştir. Siklohegzil ve adamantil gruplarını içeren μ -nitrido ftalosiyeninlerde FT-IR spektrumunda görülen farklılıkların geometrik konformasyondan ve sterik faktörlerden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Ftalosiyanine bağlı olan substitue grupların büyüklüğünün, iki ftalosiyenin arasındaki uzaklık ve açılarının önemli olduğu, μ -nitrido komplekslerinin özelliklerini etkilediği ve katalitik özelliklerini etkileyebileceği sonucuna varılmıştır [İşci et al., 2010].



Şekil 3.12: Farklı alkil gruplarını içeren sülfonilalkil μ -nitrido ftalosiyanınların sentez yöntemi.

Kudrik ve arkadaşları tarafından yürütülen çalışmada diğer çalışmalardan farklı olarak elektron verici grupları bulunduran μ -nitrido demir ftalosiyanınlar hazırlanmış, elektronca zengin olan bu grupların μ -nitrido ftalosiyanınların özellikleri üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Monomerik [FePc(OC₅H₁₁)₈] ftalosiyanının NaN₃ ile ksilen içerisindeki reaksiyonundan okta n-pentoksi μ -nitrido demir ftalosiyanın [FePc(OC₅H₁₁)₈]₂N elde edilmiştir (Şekil 3.13). Kompleksin hem katyonik formda hem de indirgenmiş nötral formda spektroskopik özellikleri araştırılmıştır. Fe-K kenar XANES, UV-Vis ve H-NMR çalışmaları sonucunda kompleksin solventlere karşı duyarlı olduğu ve güçlü bir solvatokromik etki gösterdiği açığa çıkmıştır. μ -nitrido makrosiklik komplekslere, uygun substitue gruplarının katılmasıyla ve elektronik özelliklerinin konformasyonun değiştirilmesi yoluyla modifiye edilmesi, bu komplekslerin katalitik özelliklerinin optimizasyonu için faydalı olabileceği belirtilmiştir. Ayrıca kompleksin kararlılığı ve yüksek çözünürlüğü ile birlikte gözlenen solvatokromik etkinin sensörler ve biyosensörlerdeki potansiyel uygulamalar için iyi bir aday olabileceği ve bu alanda daha fazla araştırmaya gerek duyulduğu sonucuna varılmıştır [Kudrik et al., 2011].

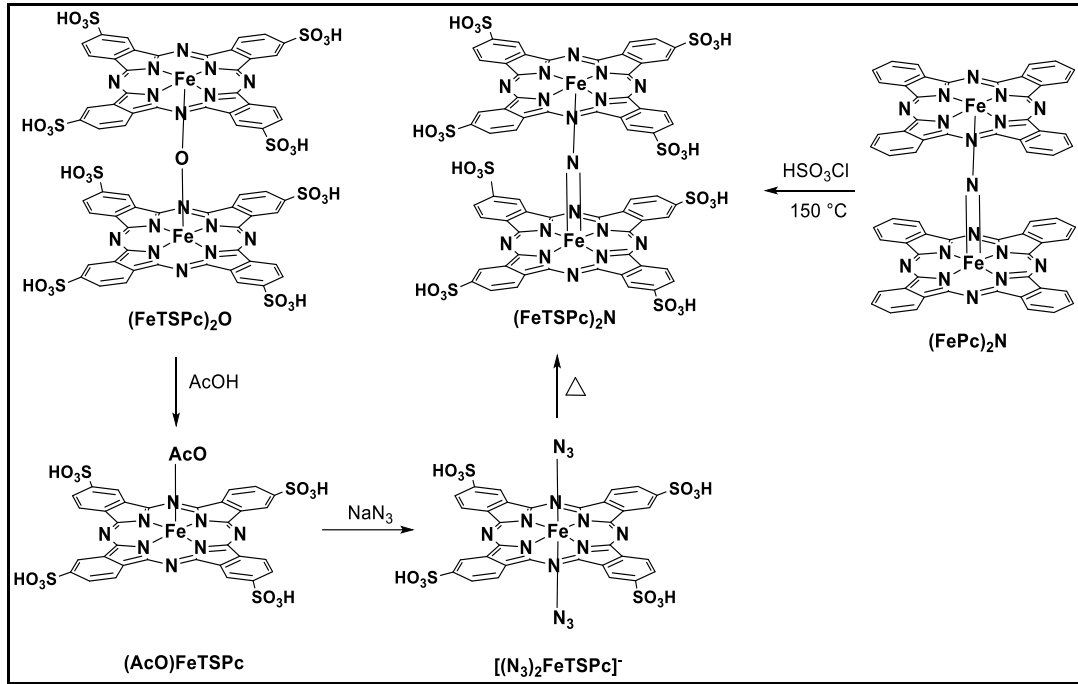


Şekil 3.13: $[\text{FePc}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_8]_2\text{N}$ sentez yöntemi.

Stuzhin ve arkadaşları tarafından ilk kez suda çözünen μ -nitrido demir tetrasülfoftalosiyenin (FeTSPc)₂N hazırlanmış, UV-Vis, ESR, NMR yöntemleriyle yapısı karakterize edilmiştir. Bu kompleksin sentezi için iki alternatif yol önerilmiştir (Şekil 3.14). İlki; μ -okso (FeTSPc)₂O kompleksinin asetik asit içerisinde çözünmesiyle monomerik asetat kompleks (AcO) FeTSPc oluşmuş ve oluşan komplekse NaN_3 veya hidrazoik asit (HN_3) ilavesi bis-azido demir (III) tetrasülfoftalosiyenin $[(\text{N}_3)_2\text{FeTSPc}]^-$ oluşumuna yol açmıştır. Bu kompleksinde asetik asit içerisinde termal olarak ayrışması yoluyla μ -nitridotetrasülfoftalosiyenin (FeTSPc)₂N elde edilmiştir. İkinci alternatif ise; (PcFe)₂N kompleksinin klorosülfonik asit ile sülfolanması yoluyla (FeTSPc)₂N elde edilmiştir. Elemental analiz ve ESI kütle spektroskopisi, demir ftalosiyenin birimi başına dört sülfonil grubunun varlığını göstermiştir. (FeTSPc)₂N kompleksinin spektral özellikleri üzerine oksidanın etkisi incelenmiş fakat H_2O_2 varlığında, sulu çözeltide UV-vis spektrumunda değişikliğe rastlanmamıştır [Stuzhin et al., 2012].

Aynı grup tarafından suda çözünen μ -nitrido (FeTSPc)₂N ve μ -okso (FeTSPc)₂O tetrasülfoftalosiyenin katalitik aktivitelerinin karşılaştırmalı bir çalışması sunulmuştur. Oranj-II azo boyasının oksidasyonu üzerine gerçekleştirilen çalışmada, μ -okso dimerin katalitik aktivitesinin yüksek olmasına rağmen düşük kararlılık sergilerken, μ -nitrido dimerin hem yüksek katalitik aktivite hem de güçlü kararlılık sergilediği belirtilmiştir. tBuOOH varlığında Oranj-II 'nin etkili bir şekilde oksidasyonu gerçekleşmiş ve her iki katalizörün kullanımı ile Oranj-II 'nin toksik olmayan, biyolojik olarak parçalanabilen organik ürünlere ayrıştığı rapor edilmiştir. O-O bağının heterolitik bölünmesi μ -okso dimer için tercih edilen bir durum iken

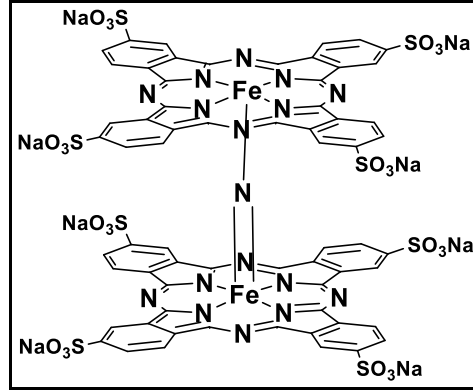
homolitik bölünmenin μ -nitrido dimeri için daha olası olduğu vurgulanmıştır [Makarova et al., 2014].



Şekil 3.14: $(\text{FeTSPc})_2\text{N}$ sentez aşamaları.

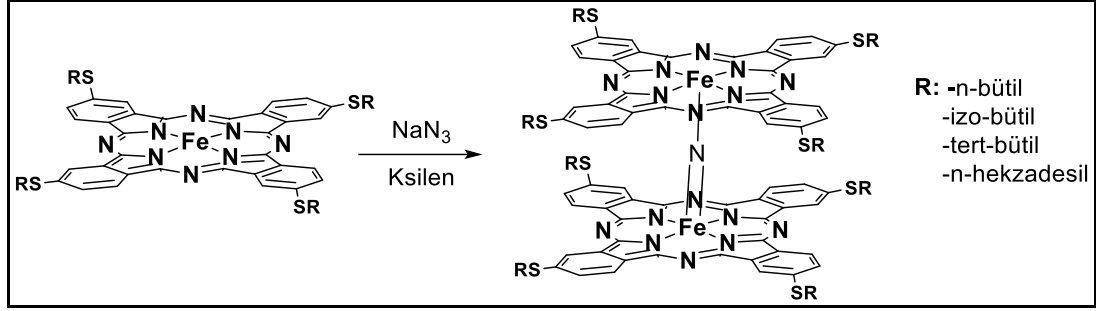
Çevrenin biyositler, solventler, yağlayıcılar gibi biyobozunmaya karşı yüksek stabilitesi olan klorlu aromatik bileşikler tarafından kirletilmesi ciddi bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır. Klorlu aromatik bileşiklerin bozunması için önemli olan gereklilikler; aromatik döngünün bozulması, organik klorlu substituentlerin klorlu dibenzodioksinler ve dibenzofuranlar gibi daha tehlikeli ürünler oluşmadan inorganik klorürlere dönüştürülmesidir. μ -nitrido demir tetrasülfo ftalosiyeninler $(\text{FePcS})_2\text{N}$ bir önceki çalışmaya benzer şekilde sentezlenmiştir [Stuzhin et al., 2012]. Bu çalışmada monomerik tetrasülfoftalosiyeninler (FePcS) ile dimerik demir tetrasülfo ftalosiyeninlerin $(\text{FePcS})_2\text{N}$ (Şekil 3.15) 2,6 diklorofenol ve 2,4,6 diklorofenol gibi bileşiklerin oksidatif bozunmasındaki substrat dönüşümleri, toplam organik karbon miktarındaki azalış, dönüştürülen substrat başına oluşan klorür miktarı gibi mineralizasyon verimleri karşılaştırılmıştır. Mekanik incelemeler sonucunda; $(\text{FePcS})_2\text{N}-\text{H}_2\text{O}_2$ katalitik sisteminde metal merkezli okso ve perokso türlerinin olduğu ancak $\text{FePcS}-\text{H}_2\text{O}_2$ sisteminin aktif olmadığı, reaksiyon şartları altında kararsız olduğu belirtilmiştir. Suda çözünen $(\text{FePcS})_2\text{N}$ kompleksin FePcS formuna

göre iyi katalitik özellikler sergilediği, ucuz ve çevre dostu bir endüstriyel oksidan olan H_2O_2 ile saf sudaki klorlu fenollerin oksidatif bozunmasında etkin bir katalizör olduğu sonucuna varılmıştır [Colomban et al., 2014c].



Şekil 3.15: $(FePcS)_2N$ moleküler yapısı.

İşçi ve arkadaşları tarafından μ -nitrido alkil-tiyotetrademir ftalosiyanınler; monomerik demir ftalosiyanınlerin ksilen içerisinde NaN_3 varlığında argon atmosferinde kaynatılması ile elde edilmiştir (Şekil 3.16). Oluşan yapı; kütle, FT-IR, UV-vis, ESR spektroskopileri ile karakterize edilmiştir. İlk defa bu komplekslerin spektroeletrokimyasal çalışmaları gerçekleştirilmiş ve kompleksler amonyak tespiti için kemosenör olarak kullanılmıştır. Spektroeletrokimyasal çalışmaların sonucunda kompleksin tüm redoks basamaklarında kararlı olduğu ve gerçekleşen ilk iki indirgenmenin metal merkezinde olduğu görülmüştür. Elektriksel ölçümlerde zincir uzunluğu ne olursa olsun komplekslerin yüksek dirençli davranış sergiledikleri belirtilmiştir. Kompleksin yarıiletken olan lütesyum bisftalosiyanın ile birleştirilmesiyle amonyağa karşı yüksek hassasiyet oluşturan heteroeklemler oluşturulmuştur [Sahin et al., 2020].

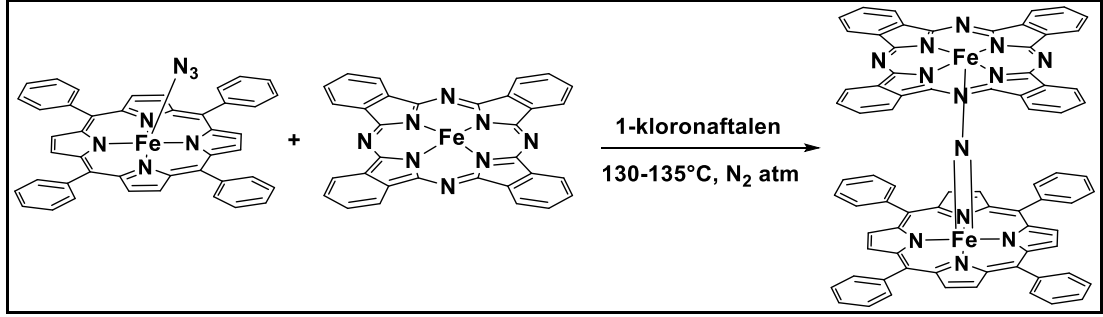


Şekil 3.16: $[\text{FePc}(\text{SR})_4]_2\text{N}$ sentez yöntemi.

3.1.2. Heteroleptik- Homometalik μ -Nitrido Porfirinoidler

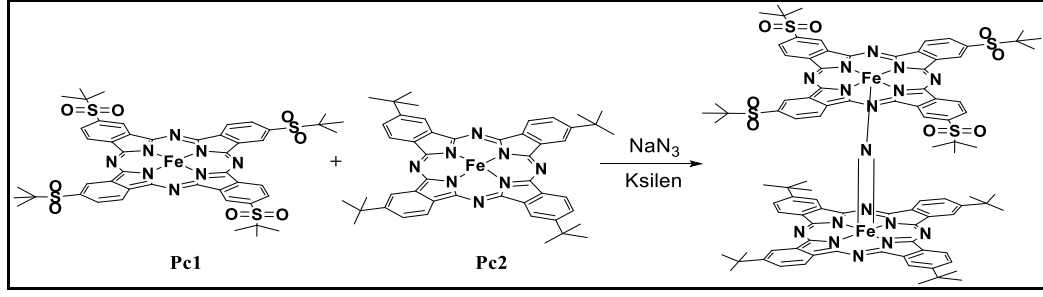
Bu tür porfirinoidlerde her iki yapıda aynı metal atomu bulunurken farklı iki makrosiklik halka mevcuttur. Bu yapılar ftalosiyanın-porfirin ya da porfirazin gibi iki farklı makrosiklik halkadan oluşacağı gibi makrosiklik halkanın aynı olması durumunda farklı substitue gruplardan da oluşabilmektedir.

Bu türden gruba giren ilk örnek TPPFe-N-FePc kompleksidir. Bu kompleksin oluşumunda; düşük verimlerden kaçınmak için sıcaklığın 120°C 'nin altında olması gerektiği, $[(\text{TPP})\text{Fe-N-Fe}(\text{TPP})]$ kompleksinin oluşumunu önlemek için $140\text{-}150^\circ\text{C}$ gibi yüksek sıcaklıklara çıkılmaması gerektiğinin ve $[(\text{TPP})\text{Fe-O-Fe}(\text{TPP})]$, $[\text{PcFe-O-FePc}]$ gibi μ -okso türlerinin oluşumunu engellemek için reaksiyon ortamının inert olması gerektiği gibi önemli hususlardan bahsedilmiştir. İlk reaksiyon 120°C sıcaklıkta ve 8 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Oluşan kompleksin normal oda koşullarında kararlı olduğu ve azot atmosferinde 350°C sıcaklığa çıkıldığında bile kararlılığını koruduğu rapor edilmiştir [Floris et al., 2003], [Ercolani et al., 1993]. Azit bağlı monomerik demir porfirin kompleksi (FeTPPN_3) ve demir ftalosiyanınin (FePc) 22 saat süren reaksiyon sonunda heteroleptik TPPFe-N-FePc kompleksi elde edilmiş (Şekil 3.17); IR, Raman, Mössbauer ve EPR spektrumları ile yapı karakterize edilmiştir [Ercolani et al., 1995].



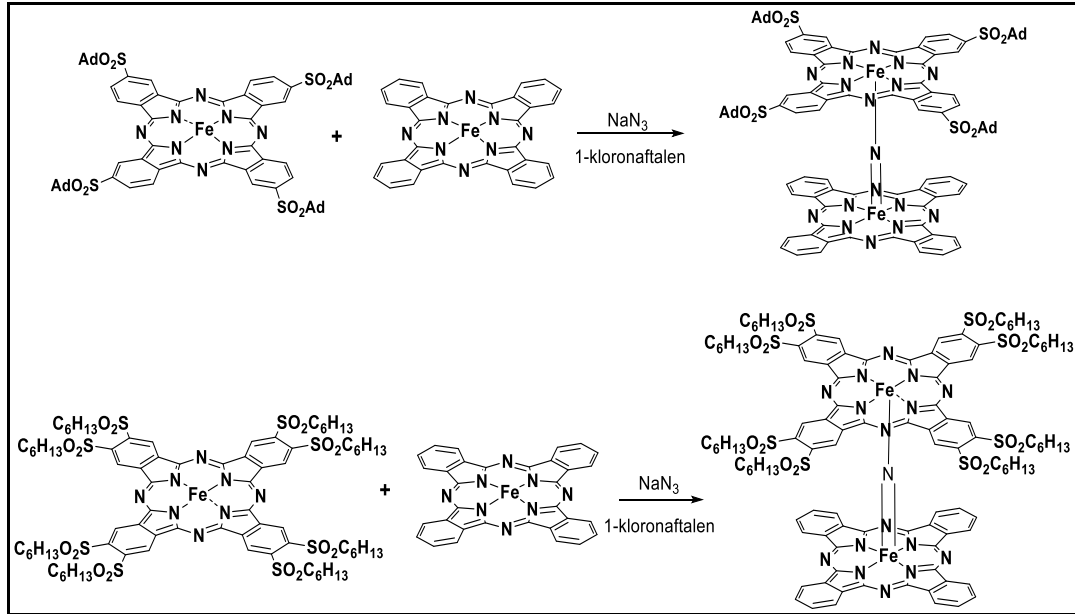
Şekil 3.17: Heteroleptik (TPPFe-N-FePc) sentez yöntemi.

Ftalosiyenin halkalarındaki substituentlerin etkisini incelemek ve non-lineer özellikte yeni bir molekül elde etmek için İşci ve arkadaşları tarafından elektron itici ve elektron çekici özelliklere sahip yeni bir molekül tasarlanmıştır (Şekil 3.18). Ftalosiyenin halkalarından biri ^tBu grubu içerirken, diğer ftalosiyenin halkası SO₂^tBu grubu içermektedir. İki monomerik ftalosiyenin reaksiyonu 3 farklı μ -nitrido kompleks oluşumuna yol açabilmektedir. Bu nedenle ftalosiyenlerden biri diğerinin 10 kat eşdeğer oranda alınıp ftalosiyenlerden birinin homoleptik dimer oluşumu engellenebilmektedir. Pc1 kompleksinden 1 kat ve Pc2 kompleksinden 10 kat alınarak NaN₃ varlığında ksilen çözücüsü içerisinde gerçekleştirilen reaksiyondan istenilen heteroleptik μ -nitrido kompleksi elde edilmiştir. Ayrıca oluşan homoleptik dimer de polarite farkıyla heteroleptik dimerden ayrılmıştır. Kompleksin başarılı bir şekilde hazırlanması MALDI-TOF, FT-IR, UV ve EPR analizleri ile kanıtlanmıştır. Analiz sonuçları; homoleptik [FePc(^tBu)₄]₂N ve heteroleptik komplekslerin aynı yükseltgenme basamağına sahip olduğunu Fe(III)–N–Fe(IV) doğrulamaktadır. μ -nitrido heteroleptik ftalosiyenin aseton çözücüsü içerisinde iken 1000 kat oranda H₂O₂ ilave edilerek stabilitesi incelenmiştir. Reaksiyonunun akışı UV-Vis spektroskopisi takip edilerek, Q bandındaki değişimler gözlenmiştir. Hatta aşırı miktarlarda H₂O₂ ilavesinde bile heteroleptik ftalosiyenin yüksek kararlılık gösterdiği belirtilmiştir. Bu mükemmel kararlılık eşleşmemiş delokalize elektron sistemine atfedilmektedir. Heteroleptik kompleksin non-lineer optik uygulamalarında kullanılabileceği öngörülmüştür [İşci, 2013].



Şekil 3.18: Heteroleptik (^tBu₄SO₂Fe-N-Fe^tBu₄Pc) sentez yöntemi.

İşci ve grubu tarafından yürütülen diğer bir çalışmada her bir demir atomunun farklı elektronik özelliklere sahip makrosiklik ligandlarla tasarımı yapılmıştır. Makrosiklik yapılardan biri periferel konumlarda dört veya sekiz elektron çekici alkilsülfonil grubu içerirken diğer yapı elektron verici sübstituent içermeyen ftalosiyaninden oluşmaktadır. Heteroleptik μ -nitrido, bir önceki çalışmaya benzer şekilde sentezlenmiştir. FePc'nin diğer ftalosiyanine göre 10 kat fazlasının kullanılmasıyla 1-kloronaftalen içerisindeki reaksiyonundan heteroleptik μ -nitrido ftalosiyaninler elde edilmiştir (Şekil 3.19).

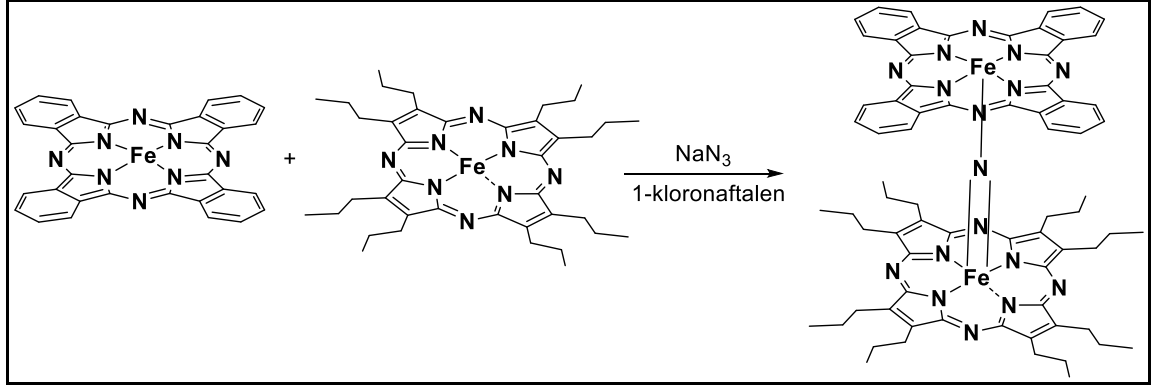


Şekil 3.19: Heteroleptik demir porfirinodlerin sentez yöntemi.

FT-IR, UV-Vis, EPR, ESI-MS çalışmalarıyla kompleksler karakterize edilmiştir. Sentezlenen heteroleptik μ -nitridolar güçlü oksitleme yeteneğine sahip yüksek değerlikli okso aktif türlerinin hazırlanmasında kullanılmıştır. EXAFS, XANES, ESI-

MS ve DFT çalışmalarının sonuçları değerlendirildiğinde diokso türlerin oluşumunun μ -nitrido kompleksinin elektronca zengin olan bölgesinde meydana geldiği yani elektron verici grupları taşıyan yapının daha iyi katalitik özellik sergileyeceği rapor edilmiştir. Bu çıkarılan sonuç metanın katalitik oksidasyonu ile doğrulanmıştır. Farklı ftalosiyanın ligandlarına sahip homoleptik μ -nitrido ftalosiyanınlar metanın oksidasyonunda heterojen katalizörler olarak kullanılmıştır. Demir bölgelerindeki elektron yoğunluğunun artması ile katalitik verimlilikte önemli artışlar gözlenmiştir. $[\text{FePc}(\text{SO}_2^t\text{Bu})_4]_2\text{N} < (\text{FePc})_2\text{N} < [\text{FePc}(^t\text{Bu})_4]_2\text{N}$ [İşci et al., 2015].

Süstituent içermeyen ftalosiyanın ve oktapropil porfirazin ligandlarından oluşan yeni μ -nitrido heteroleptik (PcFeNFePz) kompleksi tasarlanmıştır. Demir ftalosiyanınin aşırısı kullanılarak demir oktapropil porfirazin ile 2 saat gerçekleşen reaksiyondan istenilen heteroleptik PcFeNFePz kompleksi elde edilmiştir (Şekil 3.20). Kompleksin başarılı bir şekilde hazırlanması FT-IR, UV-Vis, ESI-MS analizleriyle doğrulanmıştır. Bu çalışmanın amacı benzer elektronik özelliklere ve farklı ligandlara sahip heteroleptik kompleksin okso türünün bölgesel seçiciliğini belirlemektir. Oksijen verici olarak m-CPBA kullanılıp okso komplekslerinin oluşumu sağlanmış, okso türlerinin moleküler iyonlarının bombardıman edilmesi ile elde edilen parçacıklar CID- MS/MS tekniği ile analiz edilmiştir. Analiz sonucuna göre nitrojen atomunun elektronca zengin demir oktapropilporfirazin monomerik birimini tercih ettiği görülmüştür. Okso gubunu içeren fragmanların ise hem porfirazin hem de ftalosiyanın platformlarında gözleendiği ama yine de az bir farkla ftalosiyanın fragmanını tercih ettiği görülmüştür. PcFeNFePz 'in katalitik potansiyeli, hekzaflorobenzen ve perfloro (alilbenzen)'in oksidatif dönüşümünde değerlendirilmiştir. Hekzaforobenzenin oksidasyonunda $\text{PcFeNFePz}-^t\text{BuOOH}$ katalitik sisteminin aktif olmadığı, $\text{PcFeNFePz}-\text{H}_2\text{O}_2$ sisteminin etkin olduğu rapor edilmiştir. Hekzaflorobenzenin aksine perfloro (alilbenzen)'in oksidasyonunda her iki katalitik sisteminin de aktif olduğu hatta iki sistem karşılaştırıldığında $\text{PcFeNFePz}-^t\text{BuOOH}$ sisteminin yüksek dönüşümlerle daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. İlk defa bu makalede (PcFeNFePz)=O türlerinin PcFeNFePz ile reaksiyonu sonucu (PcFeNFePz)=O– (PcFeNFePz) μ -nitrido, μ -okso tetra iyon kompleksi oluşmuştur [Colomban and Sorokin, 2017].

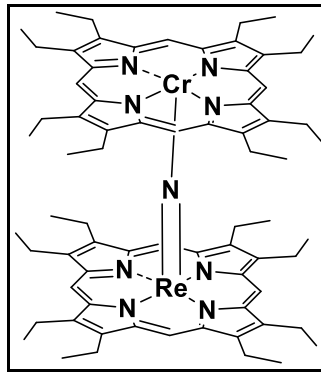


Şekil 3.20: (PcFeNFePz) sentez yöntemi.

3.1.3. Homoleptik-Heterometalik μ -Nitrido Porfirinoidler

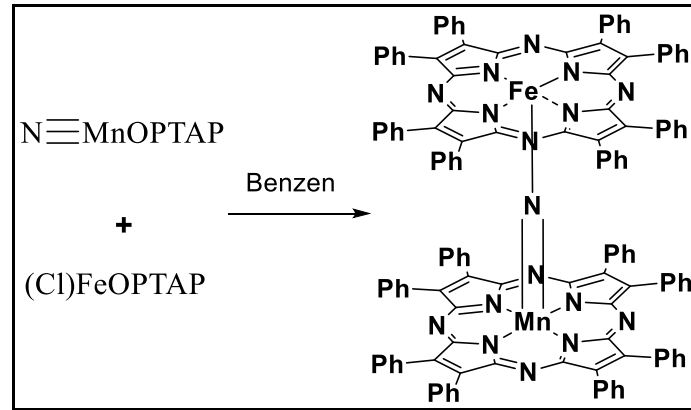
Bu yapıdaki porfirinoidler, farklı metaller içeren aynı tür ftalosiyanın, porfirin veya porfirazin halkasından oluşmaktadır.

Nitridorenyum(V) ile klorokromyum(III) arasında nitrojen atom transferi yolu ile gerçekleşen reaksiyon bu türdeki yapının ilk örneğidir (Şekil 3.21). Renyumoktaetil porfirin (ReOEP) öncelikle $\text{Re}\equiv\text{N}$ formuna dönüştürülmüştür. Oluşan nitridorenyumoktaetilporfirinin $\text{N}\equiv\text{Re}(\text{OEP})$ klorokromyum oktaetilporfirin $\text{ClCr}(\text{OEP})$ ile reaksiyonundan heterometalik μ -nitrido $[(\text{OEP})\text{ReNCr}(\text{OEP})]^+$ kompleksi oluşmuştur. IR spektrumunda $\text{N}\equiv\text{ReOEP}$ kompleksindeki $\text{N}\equiv\text{Re}$ 'ye ait güçlü bir absorpsiyon piki görülmüştür. Yine benzer şekilde oluşan $[(\text{TPP})\text{ReNCr}(\text{TPP})]^+$ μ -nitrido kompleksinde IR spektrumunda $\text{N}\equiv\text{Re}$ 'ye ait pikin şiddetinin azalarak, asimetrik $\text{Re}=\text{N}\rightarrow\text{Cr}$ 'ye ait yeni şiddetli bir pikin ortaya çıkması oluşan yapıyı doğrulamaktadır [Floris et al.,2003], [Tong and Bottomley, 1996].



Şekil 3.21: Heterometalik porfirinin moleküler yapısı.

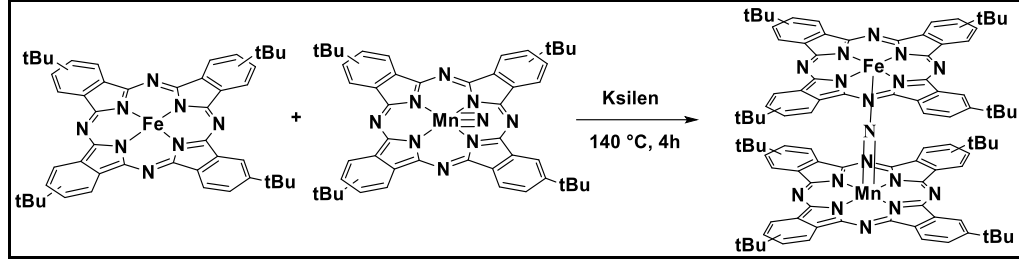
Diğer çalışmalardan farklı olan bu çalışma porfirazin içeriklidir. Stuzhin ve grubu tarafından nitrido oktafeniltetraaza porfirin mangan (V) ($N\equiv MnOPTAP$) ile demir (III) klor kompleksinin $(Cl)FeOPTAP$ aşırısının benzen içerisinde kaynatılmasıyla μ -nitrido oktafeniltetraaza porfirin $MnNFe(OPTAP)_2$ kompleksi elde edilmiştir (Şekil 3.22). ($N\equiv FeTPP$) nitrido oktafeniltetraaza porfirin demir (V) kompleksinin yüksek kararsızlığı nedeniyle μ -nitrido kompleksinin oluşumuna, son derece kararlı bir yapıya sahip olan nitrido mangan (V) kompleksi katılmıştır. $MnNFe$ yapısının asimetrik mi ($Mn^{III}-N=Fe^{IV}$, $Mn^{IV}=N-Fe^{III}$) yoksa simetrik bir yapıda mı ($Mn=N=Fe$) olup olmadığının belirsiz olduğu ve kompleksin oluşum mekanizmasının inceleme altında olduğu belirtilmiştir. Aynı zamanda $N\equiv MnOPTAP$ kompleksinin $(Br)FeOPTAP$, $(AcO)FeOPTAP$ ve μ -okso $(FeOPTAP)_2$ oktafeniltetraazaporfirin türevleri ile reaksiyonu sonucunda da $MnNFe(OPTAP)_2$ aynı kompleksin elde edildiği doğrulanmıştır. [Stuzhin et al., 1997].



Şekil 3.22: Heterometalik porfirazin kompleksinin sentez yöntemi.

Kudrik ve grubu tarafından mangan-demir ftalosiyeninler sentezlenmiştir. Öncelikle mangan (III) asetat tetra-4-terciyer bütıl ftalosiyaninden ($OAcMn(^tBu)_4Pc$), nitrido mangan (V) tetra-4-terciyer bütıl ftalosiyanin ($N\equiv Mn(^tBu)_4Pc$) sentezlenmiştir. Nitrido kompleksi ile (Fe^tBu_4Pc) ftalosiyaninin aşırısı kullanılarak argon atmosferi altında gerçekleşen reaksiyonda μ -nitrido ($MnNFe$)($^tBu_4Pc$)₂ heterometalik kompleksi sentezlenmiştir (Şekil 3.23). μ -nitrido heterometalik kompleksin oluşması için kesinlikle +2 değerlikteki ftalosiyaninin kullanılması gerektiği vurgulanmıştır. +3 değerlikteki $^tBuPcFe^{III}$ ftalosiyanin kullanıldığında UV-Vis ve TLC verileriyle kompleksin oluşmadığı kanıtlanmıştır. Oluşan heterometalik yapı FT-IR, EPR, UV-

Vis karakterizasyon yöntemleri ile desteklenmiştir. Verilerden elde edilen sonuçlara göre, nötr $Mn^{IV}=N-Fe^{III}$ kompleksin oksijen tarafından kolayca oksitlendiği ve tek bir eşleşmemiş elektrona sahip yeşil renkte kararlı katyonik radikal olduğu, katyonik radikal kompleksinin oluşumunun nadir görülen bir durum olduğu belirtilmiştir. Bu kompleks; oksidasyon reaksiyonları, kimyasal sensörler ve non-lineer optik uygulamaları için potansiyel bir aday olarak gösterilmiştir [Kudrik et al., 2010].

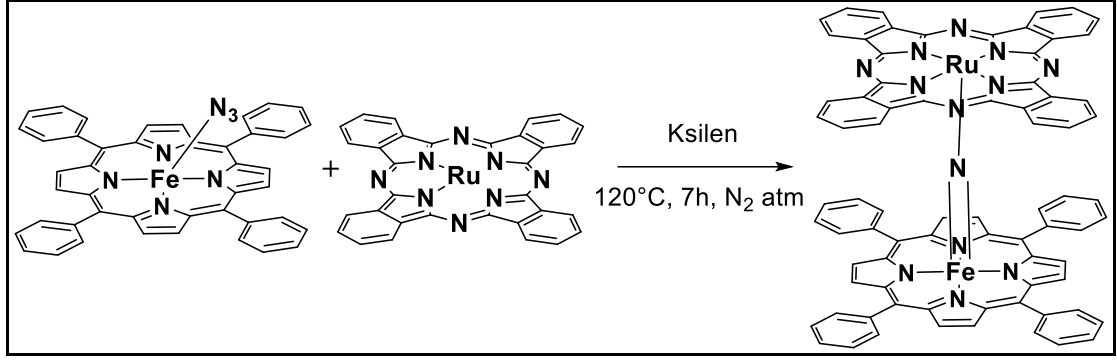


Şekil 3.23: Heterometalik ftalosiyanin sentez yöntemi.

3.1.4. Heteroleptik – Heterometalik μ -Nitrido Porfirinoidler

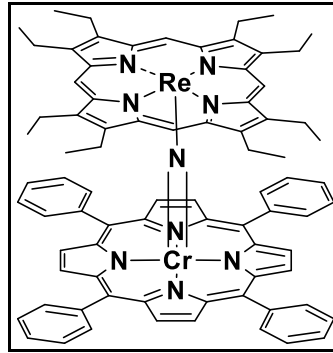
Bu yapıdaki porfirinoidler, farklı metaller içeren iki farklı türdeki ftalosiyanin ya da porfirin halkasından oluşmaktadırlar.

Heteroleptik-heterometalik μ -nitrido porfirinoidin ilk örneği [(TPP)Fe-N-RuPc] kompleksidir. Azido demir tetrafenil porfirinin (TPP)FeN₃ aşırısı kullanılarak rutenyum ftalosiyanin (RuPc) ile azot gazı altında gerçekleşen reaksiyon sonucu [(TPP)Fe-N-RuPc] kompleksi elde edilmiştir (Şekil 3.24). FT-IR, Raman, Mössbauer ve EPR teknikleri ile yapı aydınlatılmış ve redoks özellikleri incelenmiştir. Mössbauer verilerine göre kompleksin formülasyonunun [(TPP)Fe^{IV}-N-Ru^{III}Pc] olduğu tespit edilmiştir [Ercolani et al., 1995].



Şekil 3.24: [(TPP)Fe-N-RuPc] sentez yöntemi.

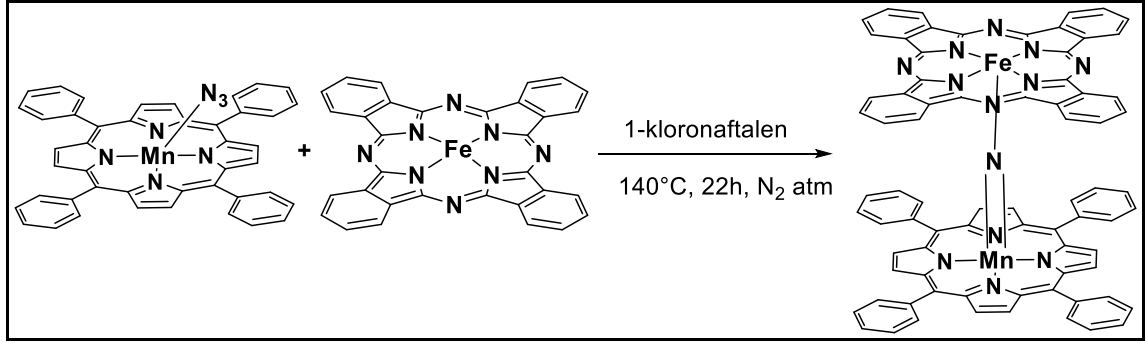
Diğer bir çalışmada, klorokromiyumtetrafenil porfirin ($\text{ClCr}^{\text{III}}\text{TPP}$) ile $\text{NRe}(\text{OEP})$ komplekslerinin miktarlarının sistematik olarak değiştirilmesiyle UV spektrumundaki değişimler gözlenerek azot transferi aktiviteleri değerlendirilmiştir. $\text{NCr}(\text{TPP})$ için karakteristik olan Soret bandının kaybolması ile beklenen ürünlerdeki azot transferinin tamamlandığı ve ürünün oluştuğu belirtilmiştir (Şekil 3.25). IR spektrumunda $\text{N}\equiv\text{Re}$ ye ait güçlü gerilme titreşiminin azalarak $\text{Re}\equiv\text{N}\rightarrow\text{Cr}'$ ye ait yeni bir pik ortaya çıkmıştır [Tong and Bottomley, 1996].



Şekil 3.25: $[\text{ClCr}(\text{TPP})\text{NRe}(\text{OEP})]$ moleküler yapısı.

Mangan porfirin ve demir ftalosiyaninden oluşan çalışmada, azido mangan tetrafenil porfirinin $(\text{TPP})\text{MnN}_3$ aşırısı kullanılarak FePc ile 1-kloronaftalen içerisinde gerçekleşen reaksiyonundan TPPMn-N-FePc kompleksi elde edilmiştir (Şekil 3.26). Moleküler ve elektronik yapısı EPR, IR, UV-Vis, Mössbauer ve X-Ray çalışmaları, elektrokimyasal ölçümler ile incelenmiştir. Elektrokimyasal çalışmalarda döngüsel ve voltametrik çalışmalar gerçekleştirilmiş. Kompleks piridin içerisinde indirgendiğinde Fe-N-Mn bağı bozulmadan 4 adet redoks döngüsünün oluştuğu gözlenmiştir. Elde edilen verilere göre komplekste tek türde bir demir atomunun varolduğu, tek elektron

oksidasyonunun ligand merkezli olmaktan ziyade metal merkezli olduğu ve eşleşmemiş elektronun Mn iyonu üzerinde yoğunlaştığı belirtilmiştir [Floris et al., 2003], [Donzello et al., 1998].



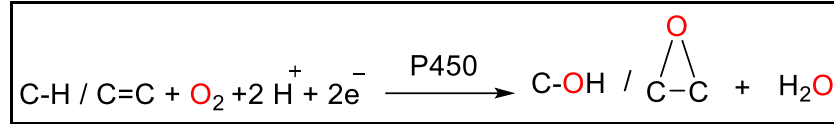
Şekil 3.26: (FePcNMnTPP) sentez yöntemi.

3.2. Porfirinoidler: Oksidasyon Katalizörü

Kataliz, yeşil kimyanın önemli bir bileşenidir ve en yetenekli yeşil kimya, zor kimyasal proseslerin sayısız örneğini sunan doğadır [Sorokin, 2013b]. Doğa, geçiş metal iyonlarında $^3\text{O}_2$ 'yi aktive ederek O_2 'nin güçlü oksitleme kabiliyetinden yararlanabilmektedir. O_2 'nin bol ve çevreye zarar vermeyen bir oksidan olarak kullanılması biyoilhamlı sentetik katalitik oksidasyon sistemlerinin tasarımında büyük ilgi görmektedir. Oksidasyon prosesi kimyasal araştırmanın önemli bir dalıdır, organik sentezlerde ve kimya endüstrisinde büyük önem taşımaktadır. Molekülün uç zincirindeki oksidanın yapısı oksidasyon reaksiyonlarının ve oksijen transfer reaktiflerinin etkinliği için çok önemlidir. Oksijen transfer reaktifleri arasında; alkil hidroperoksitler, iyodosil benzen (PhIO), peroksikarboksilik asitler, oksijen, monopersülfatlar yer almaktadır [Srou et al., 2013].

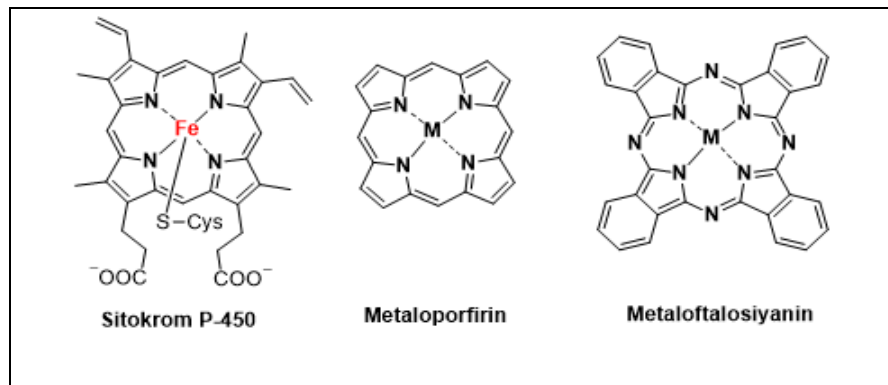
Biyokimyadaki oksidasyon reaksiyonlarının büyük çoğunluğuna demir içeren enzimler aracılık etmektedir. Çözünür metan monooksijenaz (sMMO), bütün monooksijenaz ve sitokrom P450 gibi doğal katalizörler, bağ ayrışma enerjisi yüksek olan C-H bağlarını oksitleme yetenekleriyle nedeniyle taklit edilmesi zor olan enzimlerdir. Bu enzimler güçlü oksidanlar olan yüksek değerlikli demir-okso türlerini oluşturmak için O_2 'yi aktive ederek, alkanların düşük sıcaklıkta verimli bir şekilde oksidasyonunu sağlamaktadır [Sorokin, 2017]. Bu örnekler, araştırmacıları çeşitli biyomimetik demir-okso türleri üretmeye ve demir-okso bazlı moleküler sistemler için

zengin bir araştırma alanı geliştirmeye teşvik etmektedir. Hem içeren peroksidazlar, oksijenazlar ve katalazlar, sırasıyla bir sistein, tirozin veya histidin parçalarına koordine edilmiş mononükleer demir protoporfirin IX aktif bölgelerini içermektedir. Sitokrom P450, bir oksijen atomunun dioksijenden transferini katalize eden sistein tiolat bağlı hem grubu içeren monooksijenaz enzim ailesindendir, ikinci oksijen atomu iki elektron tarafından bir su molekülüne indirgenmektedir (Şekil 3.27) [Costas, 2011].



Şekil 3.27: Sitokrom P450 tarafından katalizlenen hidroksilasyon ve epoksidasyon reaksiyonları.

P450 enziminin aktif bölge özelliklerini taklit etmek için, porfirin iskeletinin modifikasyonları ile aktif türlerin oksidatif gücünü artırmak amacıyla yıllar boyunca sentetik demir porfirinler üzerinde çalışmalar yapılmıştır [Quesne et al., 2016]. Groves ve çalışma arkadaşlarının sitokrom P450 taklitleri üzerine yaptığı öncü çalışmalar, oksidasyon için metaloporfirin sistemlerinin geliştirilmesini başlatmıştır [Groves et al., 1979], [Costas, 2011], [Nam, 2007], [Che et al., 2011], [Lu and Zhang, 2011]. Şekil 3.28’de görüldüğü gibi yapısal olarak benzerlik gösteren sentetik metaloporfirinlerle yapılan çalışmalar, bu enzimde meydana gelen oksidasyon reaksiyonlarının anlaşılmasına yardımcı olmuş ve aynı zamanda verimli ve seçici C-H oksidasyon katalizörlerinin geliştirilmesine de yol açmıştır [Costas, 2011].



Şekil 3.28: Sitokrom P-450 ile yapısal benzerlikler gösteren metaloporfirin ve metaloftalosiyinin.

Ftalosiyenin metal kompleksleri, porfirinler, porfirazinler, geniş bir makrosiklik porfirinoid kompleks ailesine aittirler [Sorokin, 2013a]. Metaloporfirinler, çeşitli organik bileşiklerin oksidasyonunda sitokrom P450 enzimlerinin etkili ve iyi bilinen biyomimetik katalizörleridir (Şekil 3.28). Biyo-oksidasyon reaksiyonlarında yer alan birçok enzimin aktif bölgeleri demir protoporfirin IX içerdiğinden, metal porfirin komplekslerini katalizör olarak kullanımının uygun olduğu öngörülmüştür. Fakat metaloporfirinlerin yüksek maliyeti ile birlikte reaksiyon koşullarında bozunabildikleri için protoporfirin IX ve diğer doğal olarak oluşan ligandlara genellikle bir tetrafenilporfirin iskelesinin gerekli olduğu vurgulanmıştır [Sorokin, 2013b]. Metaloftalosiyenin kompleksleri metaloporfirinlerle benzer yapıya sahiptirler ayrıca bozulmaya karşı yapıları daha karardır. Bu sebeplerden dolayı katalizör olarak metaloporfirinden ziyade metaloftalosiyeninler daha çok tercih edilmektedirler [Sorokin, 2013b], [Gonzalez et al., 2006]. Metaloporfirinlerin olefin epoksidasyonları, alkan hidroksilasyonları, DNA bölünmesi, ilaç metabolizması gibi birçok farklı oksidasyon reaksiyonunda kullanılabilen çok yönlü oksidasyon katalizörleri olduğu belirtilmiştir [Meunier, 1992]. Demir, mangan ve rutenyum bazlı metaloporfirinler oldukça seçici oksidanları oluşturabilen benzersiz bir katalizör ailesi oluşturmakta ve böylece C-H bağlarının seçici oksidasyonlarına mükemmel bir şekilde aracılık edebilmektedirler [Costas, 2011].

Metaloftalosiyenin komplekslerinin, porfirinlerle benzer makrosiklik yapıya sahip olması, ucuz ve kolay hazırlanmaları, kimyasal ve termal kararlılığa sahip olmalarından dolayı potansiyel bir oksidasyon katalizörü olarak ilgi görmektedirler [Sorokin, 2013a], [Sorokin, 2013b], [Gonzalez et al., 2006]. Metaloftalosiyeninlerin tek dezavantajı ise organik çözücüler içerisindeki çözünürlük problemidir. Ftalosiyeninleri çözünür ve kataliz için uygun hale getirmek için molekülün çevresine süstituentler eklenerek bu sorunun giderildiği belirtilmiştir.

En önemli uygulamalarından biri endüstriyel süreçte kullanılmasıdır. Merox prosesi; Sülfonatlı kobalt ftalosiyeninlerin varlığında petrol arıtma ile kükürtün büyük bir kısmının petrolden uzaklaştırmak için merkaptanların katalitik oksidasyonunu içermektedir [Sorokin, 2013a]. Ftalosiyenin metal kompleksleri, seçici oksidasyon ve ağartma reaksiyonları için çok yönlü katalizörler olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır [Sorokin and Kudrik, 2011]. İndirgenme, nitrojen içeren bileşiklerin hazırlanması ve çeşitli C-C bağ oluşum reaksiyonları dahil olmak üzere çok çeşitli

dönüşümler, metaloftalosiyeninler tarafından verimli bir şekilde katalize edilebilir. Katalitik özellikler, metalin çeşidi ve kompleksin yapısına bağlı olmakla birlikte uygun yapısal modifikasyonlarla ayarlanabilmektedir. Sorokin tarafından ftalosiyenin metal komplekslerinin katalitik kimyasının farklı yönleri ele alınmıştır. Ftalosiyeninlerin fiziksel adsorbsiyon, grafting yöntemi, zıt yüklü kompleksler ile yüzeyler arasındaki elektrostatik etkileşim, enkapsülasyon gibi metotlarla heterojen katalizörler elde edilmiş, katalitik uygulamaları tartışılmıştır. Alifatik ve aromatik C-H bağlarının oksidasyonu ile alkanların, olefinlerin, fenollerin, alkollerin homojen ve heterojen katalizörler ile çeşitli çalışmalarına yer verilmiştir. Merkezinde 70'den fazla metal atomu ihtiva edebilen ftalosiyenin kompleksi tanımlanmış olmasına rağmen, kataliz için en ilginç metalli ftalosiyeninlerin Fe, Co, Cu, Ru, Mn, Cr, Al ve Zn içerenler olduğu belirtilmiştir. 2012 yılına kadar olan tüm katalizör ile ilgili çalışmalar Sorokin tarafından bu derleme ile incelenmiştir [Sorokin, 2013a].

19. yüzyılın ortalarından bu yana metaloftalosiyenin ve metaloporfirinlerle ilgili oksidasyon katalizörü araştırmaları üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır. Tez kapsamında bu çalışmalar kısıtlanarak mangan-demir ftalosiyeninler ve mangan-demir porfirinler üzerine literatürde olan çalışmalar incelenecek ve bu katalizörlerin stiren, siklohekzen, 2-metil naftalen ve 2,3,5-trimetil fenolün oksidasyonu üzerine katalitik aktivite çalışmalarına bu tez çalışmasında yer verilecektir.

3.2.1. Stirenin Oksidasyonu

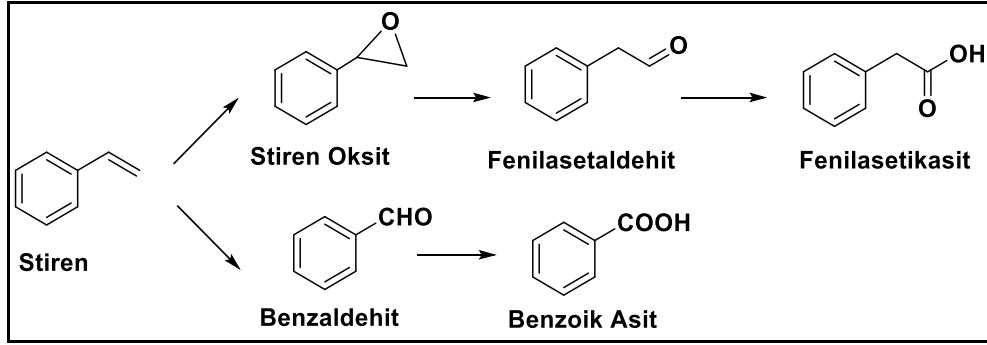
Olefinlerin oksidasyonu ile endüstriyel anlamda önemli ürünler elde edilebilmektedir. Çift bağların seçici oksidasyonu epoksitler ve dioller sağlarken, alilik pozisyonların oksidasyonu alilik alkollerin ve ketonların oluşumuna yol açmaktadır. Çoğu durumda olefinlerin oksidasyonu, karşılaştırılabilir miktarlarda birkaç ürünün oluşumuyla sonuçlanabilmektedir. Bu nedenle önemli olan husus, yüksek seçicilikle epoksitler veya alilik oksidasyon ürünleri elde etmektir. [Sorokin, 2013a].

Stirenin yan zincirinde gerçekleşen oksidasyon ve oksidasyon sonucu ana ürünler olarak oluşan benzaldehit ve stiren oksit üretimi katalitik çalışmalarda büyük ilgi görmektedir [Li et al., 2018]

Benzaldehit, genellikle benzil klorürün hidrolize edilmesiyle sentezlenen ve atık klor nedeniyle gıda veya tıbbi endüstrilerde sınırlı bir şekilde kullanılan bir malzemedir. Benzaldehitin oluşumunda çevreye bırakılan zararlı atık oluşumunun

önüne geçilmesi stirenin oksidasyonu ile sağlanabilmektedir. Farmasötikler, boyalar, reçine katkı maddeleri, aromalar gibi birçok endüstriyel alanda ve organik sentezlerde yaygın olarak kullanılan yararlı bir başlangıç malzemesidir [Zhang et al., 2017].

Stiren oksit, epoksidasyon reaksiyonu ile stirenin içerdiği ikili bağının açılıp oksijen atomunun bağlanmasıyla oluşan halka kapanması reaksiyonu ürünüdür. Epoksidasyon reaksiyonları özellikle polimer ve ilaç endüstrisinde önemli olan kimyasal ara ürünleri elde etmek amacıyla başlangıç maddesi olarak kullanılan kimya endüstrisi için vazgeçilmez reaksiyonlardır. Stirenin oksidasyonu sırasında epoksit halkasının açılarak hidrolize veya izomerizasyona uğraması sonucu aldehitler aromatik asitler gibi yan ürünler de oluşabilmektedir (Şekil 3.29) [Choudray et al., 2005], [Zhang et al., 2017].



Şekil 3.29: Stirenin oksidasyonu sonucu oluşabilecek olası ürünler.

3.2.1.1. Porfirin Katalizörler

Organik sentezlerde epoksidasyonlar, oksidasyon reaksiyonlarında önemli yere sahiptir. Üç tür katalizör sistemi, bir dizi alkeni epoksitleyebilmektedir. Titanyum (IV) kompleksleri, optik olarak aktif bir tartarat ester (Sharpless katalizör) varlığında, alilik alkoller yüksek verim ve seçicilikle epoksidize edebilmektedir. İkinci olarak tuzlarla kompleks haline getirilmiş mangan salenler (Jacobsen katalizörü), çok çeşitli alkenlerin epoksidasyonu için oldukça etkili asimetric katalizörlerdir. Son olarak da, metaloporfirinler, alken epoksidasyonu için tartışmasız bir katalizör ailesi üyesidir. Demir ve mangan porfirinlerinin stiren sistemlerin epoksidasyonunda yüksek seçicilik sağladığı da bilinmektedir [Brule and Miguel, 2006].

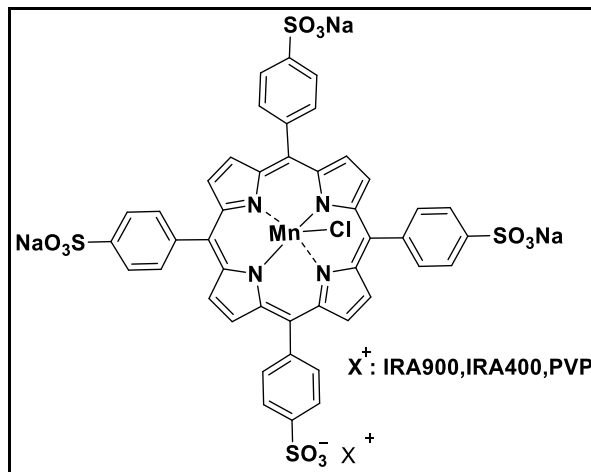
Porfirin ligandının oksidasyondaki rolünü belirlemek için, porfirin ve porfirin olmayan demir komplekslerinin katalizör olarak kullanıldığı alkenlerin

oksidasyonlarındaki katalitik etkiler karşılaştırılmıştır. Aerobik ve anaerobik koşullar altında demir kompleksleri tarafından katalize edilen PhIO ile alkenlerin oksidasyonu üzerine çalışma gerçekleştirilmiştir. Alken: katalizör: PhIO oranlarının 50:1:5 olduğu şartlarda Fe(TPP)Cl kompleksi ile gerçekleşen reaksiyonda %50 dönüşüm ile stiren oksit, %2 dönüşümle ise fenilasetaldehit elde edilmiştir. Porfirin ligandının, alken epoksidasyonunun demir katalizi için gerekli olmadığı, reaksiyonların bölgesel seçiciliğinin ve stereospesifikliğin kontrolünde önemli bir rol oynadığı belirtilmiştir. [Fontecave and Mansuy, 1984].

Su:metanol (1:1) reaksiyon ortamında metaloporfirinlerin yapısının, merkezi iyonların, oksidanların, reaksiyon ortamının pH'ının, eksenel ligandların yapısının metaloporfirinler tarafından katalize edilen stirenin oksidasyonu üzerine katalitik aktiviteleri araştırılmıştır. pH'ın etkisini incelemek için meso-tetrakis (p-sulfonafenil) mangan porfirin (MnTPPS₄) ve oksidan olarak KHSO₅ sistemi kullanılmıştır. KHSO₅ alkali çözeltide stabil olmadığından, yalnızca iki pH değeri 3.0 ve 7.0 incelenmiştir. İki pH ortamı karşılaştırıldığında toplam dönüşüm oranı ve stiren oksitin seçiciliğinin asidik ortama göre nötral ortamda daha yüksek olduğu bulunmuş ve nötral ortamda benzaldehit oluşumu gözlenmemiştir. Aynı çalışmada farklı yapılara sahip Mn-porfirinler ile MnTPP, MnTPPS₄, MnTTMAP (meso-tetrakis-4-N-trimetil-aminofenil mangan porfirin), MnTMPyP (meso-tetrakis-4-N-metilpiridinyum mangan porfirin) çeşitli oksidanların (KHSO₅, NaClO, NaIO₄ H₂O₂) stirenin oksidasyonundaki katalitik etkileri değerlendirilmiş. Tüm porfirin yapıları için KHSO₅ sisteminin stiren oksit oluşumunda yüksek dönüşüm gösterdiği gözlemlenirken H₂O₂'nin etkin bir oksidan olmadığı bulunmuştur. Piridinyum süstitueli MnTMPyP kompleksinin farklı ligand ve elektronik yapısından dolayı diğer porfirinlere oranla yüksek dönüşüm ile sonuçlanmıştır. Çeşitli oksidanlar ile farklı merkezi metal iyonlara sahip fenil süstitue metaloporfirinlerin (MnTTMAP, FeTTMAP, CoTTMAP ve CuTTMAP) katalitik etkisine bakıldığında MnTTMAP için hem KHSO₅ hem de NaClO etkili bir oksidan olduğu saptanırken NaIO₄ oksidanının FeTTMAP için etkili olduğu rapor edilmiştir. Farklı eksenel ligandların çeşitli oksidanlar ile katalitik etkileri araştırıldığında, KHSO₅ ve NaClO oksidan olarak kullanımının piridinli metaloporfirinlerin aktivitesini önemli ölçüde arttırdığı gözlemlenmiştir. Tüm bulunan sonuçların açıklamasının reaksiyon mekanizması ile ilgili olduğu düşünülmektedir [Liu et al., 2002].

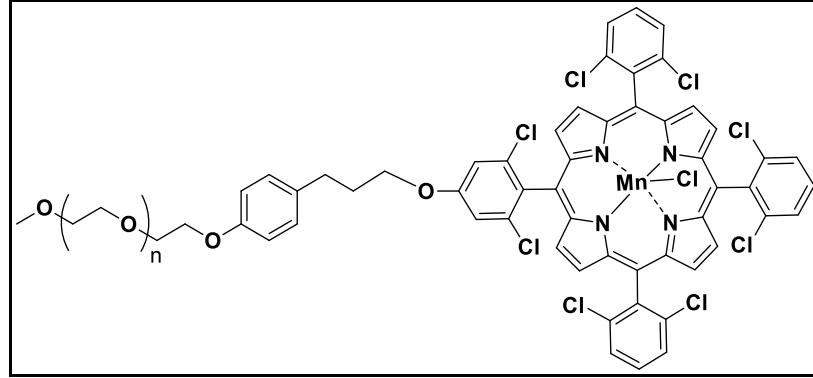
Literatürde; iyonik sıvılar içerisinde, metaloporfirin katalizörlüğünde alkanların oksidasyonu ile ilgili çalışma yer almadığı için çeşitli alkan ve alkenlerin iyonik sıvı içerisinde oksidasyon çalışmalarına yer verilmiştir. MnTPPCl ve suda çözünür MnTPPS₄ komplekslerinin katalitik seçiciliği hakkında fikir edinebilmek için oda sıcaklığında iyonik bir sıvı içerisinde porfirinlerin iyodobenzen diasetat PhI(OAc)₂ ile kombinasyonu gerçekleştirilip, stiren de dahil olmak üzere çeşitli alkenlerin epoksidasyonunda katalitik etkileri değerlendirilmiştir. PhI(OAc)₂:substrat:katalizör (225:150:1) molar oranlarda DCM iyonik sıvısı içerisinde gerçekleşen oksidasyon reaksiyonu ile MnTPPS₄'ün alkenlerin epoksidasyonunda MnTPPCl'den daha verimli ve seçici bir katalizör olduğu görülmüştür. Katalizörlerin etkinliğinin ve seçiciliğinin organik çözücü ve eksenel ligandın çeşidine bağlı olduğu sonucuna varılmıştır [Li and Xia, 2004].

Brule ve Miguel'in çalışmasında, metaloporfirinlerin heterojen katalizör olarak kullanımı ile ilgili çalışmaya yer verilmiştir. İyonik değişim reçineleri üzerinde kuaterner amonyum fonksiyonlu makrogözenekli IRA-900, mikrogözenekli IRA-400 ve polivinilpiridin PVP (Şekil 3.30) sabitlenmiş simetrik anyonik mangan porfirinin stirenin epoksidasyonundaki NaIO₄ oksidan varlığında katalitik etkisi değerlendirilmiştir. Stirenin her iki iyon değişim reçinesi ile %94-95 arasında yüksek verimle epoksitlendiği, PVP'nin varlığı ile verimin %75'e düştüğü belirtilmiştir [Brule and Miguel, 2006].



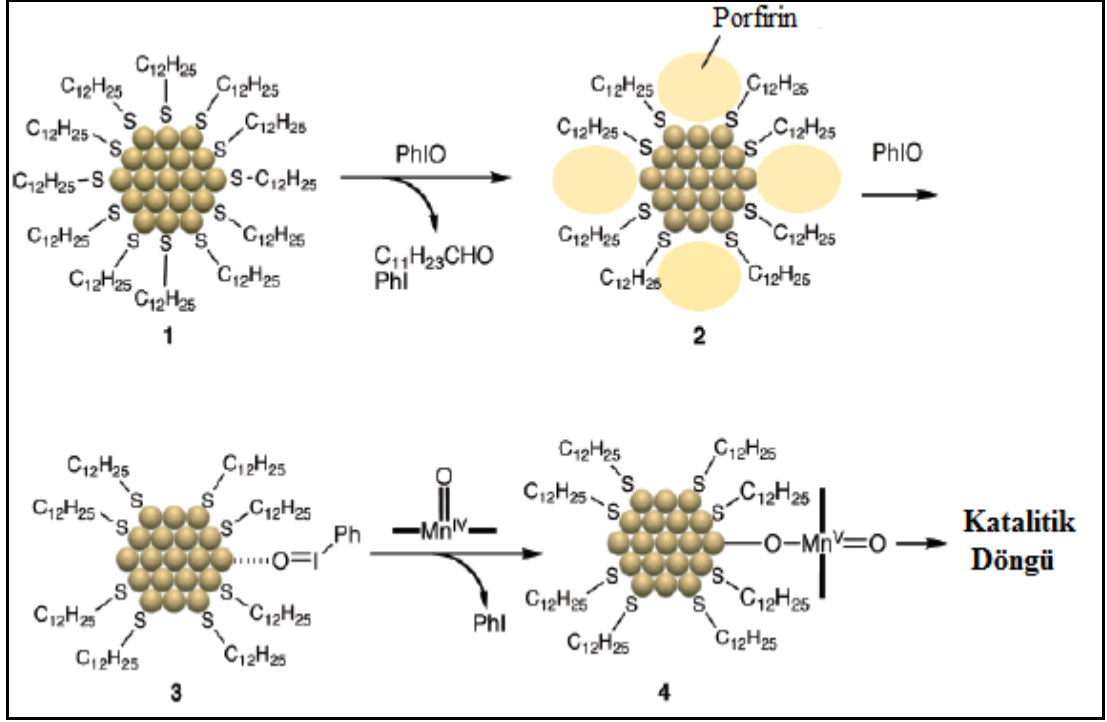
Şekil 3.30: Katyonik değişim reçinelerine ve polimere bağlı mangan porfirin.

Benaglia ve arkadaşları tarafından, PEG zincirine mangan porfirinin kovalent olarak bağlanması ile katalizör elde edilmiş (Şekil 3.31), alken epoksidasyonunda katalitik etkileri incelenmiştir. PEG zincirinin bağlanmasının avantajı, çoğu organik çözücüde çözünebilmesidir. %0.2 mol oranda katalizörün kullanılması ile iyodobenzen oksidanı varlığında %85 dönüşüm ve %80 seçicilikle stiren oksit oluşumu gözlenmiştir [Benaglia et al., 2003].



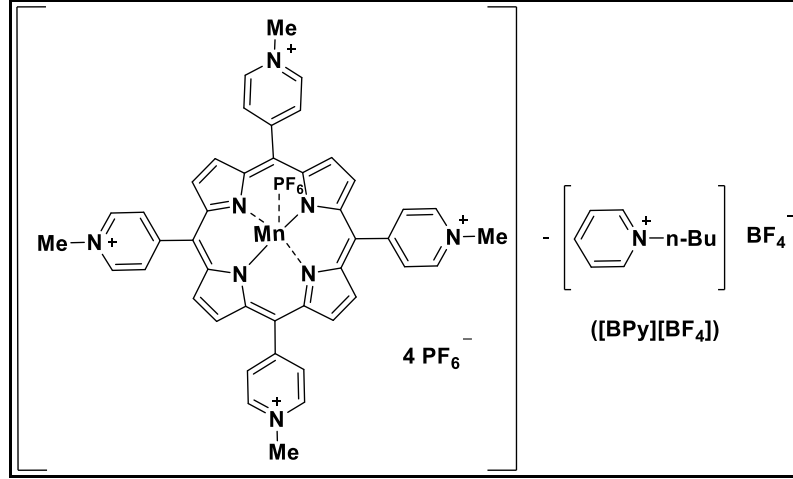
Şekil 3.31: PEG destekli mangan porfirin.

İlk kez ko-katalizör etkisi gözlenen altın (Au: SC12), gümüş (Ag: SC12), paladyum (Pd: SC12) ve platin (Pt: SC12) dodekantiyolat korumalı metalik nanokümelerin Mn(TPP)Cl'ün katalitik aktivitesi üzerine PhIO ile stiren oksidasyonu incelenmiştir. Önerilen katalitik mekanizmada PhIO'nun altın yüzeyle yaptığı zayıf Au...O etkileşimi görülmektedir. Sonrasında katalitik döngüde üretilen Mn(IV) türleri, Mn(V) türlerini vermek üzere küme üzerindeki aktive edilmiş oksidan tarafından oksitlenebileceği görülmektedir (Şekil 3.32). Metal nanokümelerinin yokluğunda, reaksiyonun ilk aşamada hızlı bir şekilde gerçekleştiği ancak kısa süre sonra yavaşlayarak % 17'lik dönüşüm sergilediği bulunmuştur. Dört metal kümesi arasında yalnızca Au:SC12/Mn(TPP)Cl sistemi, katalitik reaksiyonda önemli bir hızlanmaya yol açmıştır. Reaksiyon, 1.4 nm ortalama çekirdek çapına sahip dodekantiyolat kaplı Au kümesinin varlığında gerçekleştirildiğinde, TON değerinin 7 saat sonra 700'e, stiren dönüşümün %70'e ulaştığı bu değer sadece Mn(TPP)Cl ile olan değerden 4 kat daha büyük olduğu, stiren oksit/fenil asetaldehit ürün dağılım oranının 75/25 oranda olduğu bulunmuştur. Ürün dağılımının metal merkezi çevreleyen ligandların elektronik karakterine bağlı olduğu bildirilmiştir [Murakami and Konishi, 2007].



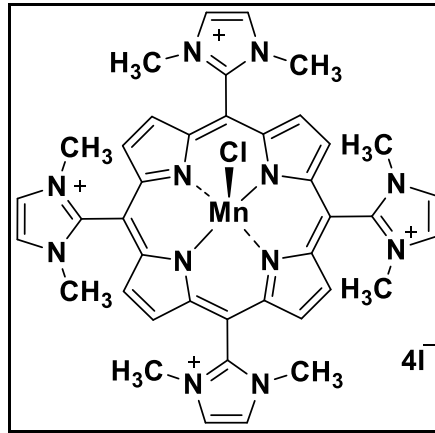
Şekil 3.32: Au:SC12/Mn(TPP)Cl sisteminin olası katalitik mekanizma şeması.

Piridinyum bazlı N-butil-piridinyum tetrafloroborat (BPy)(BF₄) iyonik sıvı ortamındaki piridinyum ligandlı mangan porfirin (Şekil 3.33) tarafından katalize edilen PhIO oksidan ile stiren ve türevlerinin oksidasyonu incelenmiştir. 30°C sıcaklıkta gerçekleşen 1.6:400:600 (katalizör:substrat:oksidan) mol oranlarındaki reaksiyon koşullarında, piridin eksenel ligand ve organik çözücü kullanılmadan, 1 saat sonunda %96 dönüşüm ile, stiren oksit ve fenilasetaldehit ürünleri %90 ve %10 seçicilikle elde edilmiştir. 5 geri dönüşümlü kullanımdan sonra bile katalizörün yüksek aktivite sağladığı sonucu çıkarılmıştır. Bu mükemmel stabilitenin; piridinyum iyonunun elektron çekici özelliğinden ötürü porfirin zincirindeki elektron yoğunluğunun azalışına, iyonik yapı ve porfirinin [BPy][BF₄] arasındaki benzer konjuge özellik nedeniyle π - π yığılmasına atfedilmiştir [Liu et al., 2007].



Şekil 3.33: N-butil-piridinyum tetrafloroborat (BPy)(BF₄) mangan porfirin.

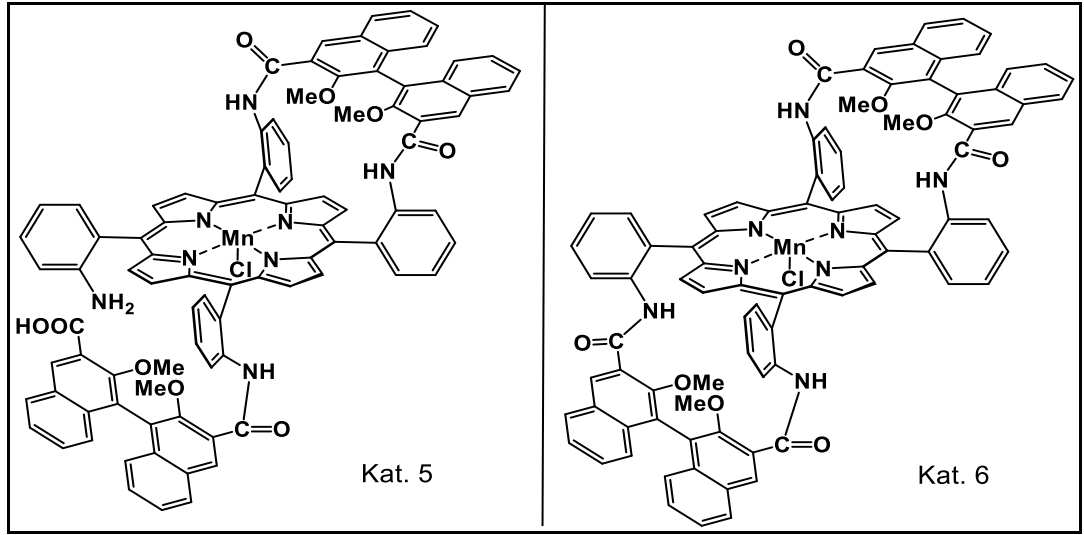
Kloro dimetilimidazolyum mangan porfirin tetraiyodid katyonik kompleksinin [Mn(TDMImP)Cl]I₄ oksidan olarak H₂O₂ varlığında alkenlerin homojen katalitik epoksidasyonunda katalitik özellikleri tarif edilmiştir (Şekil 3.34). Stirenin oksidasyonunda 75:1 (substrat:katalizör) molar oran ve ko-katalizör olarak asetik asitin kullanımı ile asetonitril içerisinde %100 dönüşüm gerçekleşmiş, fenilasetaldehit oluşumunun yanı sıra stiren oksit %95 seçicilikle ana ürün olarak elde edilmiştir [Paula et al., 2008].



Şekil 3.34: [Mn (TDMImP)Cl]⁴⁺ kompleksinin moleküler yapısı.

Chatel ve grubu tarafından hazırlanan yeni kiral mangan porfirinler (Şekil 3.35), olefinlerin enantiyoselektif epoksidasyonu için kullanılmıştır. Enantiyoselektif epoksidasyonunun ultrasonik aktivasyonu altında iyonik sıvılarda gerçekleştirilebileceği ilk kez sunulmuştur. Porphirin 5 ve 6'nın katalitik aktivitesi

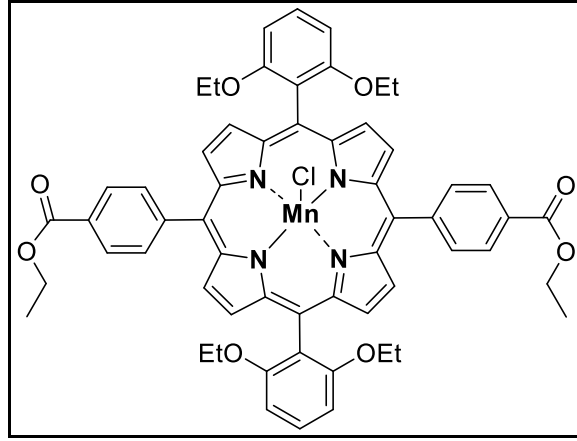
diklorometan içerisinde, PhIO varlığında, stireni sırasıyla %82 ve %95 verimle etkili bir şekilde epokside etmiştir. Enantiyometrik fazlalıkları sırasıyla %32 ve %64 olarak ölçülmüştür. Ultrasonikasyon yöntemi ile iyonik sıvı içerisinde 2.5 kat H_2O_2 / 0.12 kat $NaHCO_3$ / %1.5 mol imidazol sistemi kullanılarak epoksidasyon şartlarında farklı sıcaklıklarda ve zamanlarda gerçekleşen reaksiyon incelemelerinde reaksiyon süresi 5 dakikaya düşürüldüğünde ve sıcaklık $7^\circ C$ 'de tutulduğunda, katalizör 6 için enantiyometrik fazlalığın %40'a ulaştığı stiren epoksit veriminin %16 olduğu rapor edilmiştir. Bu gözlem ile epoksidasyonun porfirin katalizör yoluyla ilerlediği doğrulanmıştır. (S)-stiren oksitin elde edilen esas enantiyomer olduğu belirtilmiştir [Chatel et al., 2012].



Şekil 3.35: Kiral mangan porfirinlerin moleküler yapısı.

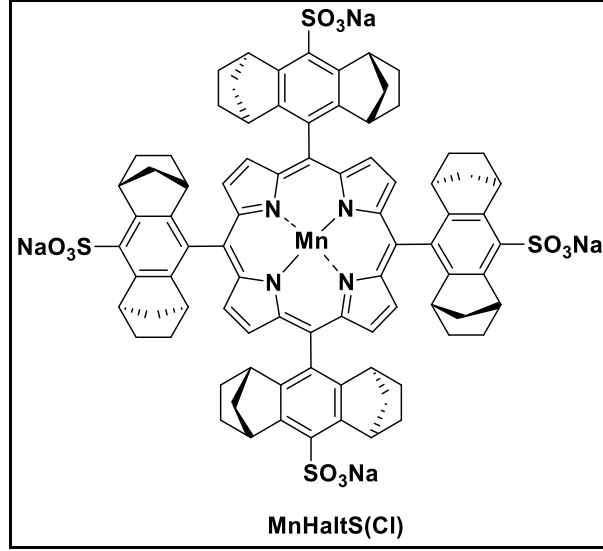
MOF çubuklar; kataliz, gaz depolama, moleküler tanıma ve optikteki potansiyel uygulamaları nedeniyle büyük ilgi görmektedirler. Lee ve grubu tarafından Mn(III)-porfirin biskarboksilik asit (Şekil 3.36) ve $In(NO_3)_3$ ile hegzaganol MOF çubuklar hazırlanmıştır. In^{3+} seçilmesinin nedeni; karboksilatlarla güçlü etkileşim verebilen koordinatif güçlü ağlar oluşturabilmesidir. Hazırlanan Mn(III)-porfirin-MOF çubukların olefin oksidasyonunda katalitik davranışları açıklanmıştır. 2000:1000:1 (stiren:oksidan:MOF çubukları) oranlardaki mol değerlerine sahip katalitik sistem, 2-tertbutilsülfonil iyodosilbenzenin oksidan olarak kullanılması ile DCM içerisinde sürenin artışı ile TON değerlerinde önemli artışlar gözlenmiştir. Katalitik aktivitenin önemli ölçüde iyileştirildiği ve katalizörlerin kendi kendine bozunmasının Mn(III)-

porfirinin MOF oluşumu ile başarılı bir şekilde engellendiği rapor edilmiştir. Ayrıca MOF çubukları, 5 çalışmadan sonra katalitik aktivitelerini kaybetmeden iyi geri dönüştürülebilirlik sergilemiştir [Lee et al., 2012].



Şekil 3.36: Mn(III)–porfirin biskarboksilik asitin yapısı.

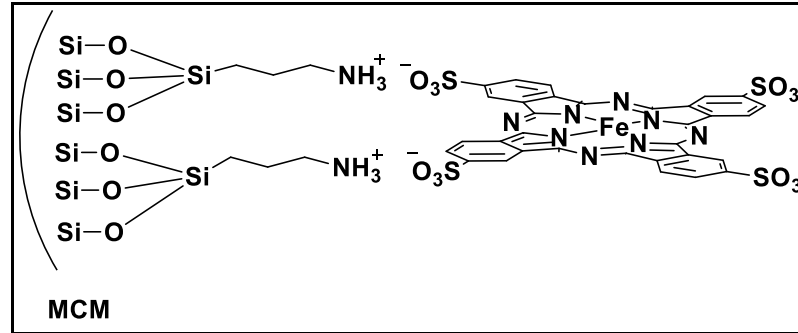
Srouer ve grubu tarafından yeni optikçe aktif suda çözünebilen mangan porfirinler hazırlanmıştır (Şekil 3.37). Su/metanol çözücülerinde gerçekleşen H_2O_2 oksidan varlığında alkenlerin asimetrik epoksidasyonu ve arilalkenlerin hidroksilasyonu sonucu optikçe aktif epoksit ürünler elde edilmiştir. Katalizörün metanol içerisindeki yüksek çözünürlüğünden dolayı stirenin epoksidasyonu ilk olarak imidazol ko-katalizörü varlığında metanol içerisinde gerçekleştirilmiş, %6’lık bir dönüşüm gözlenmiştir. Metanol-su ortamında gerçekleşen reaksiyonların başarılı olduğu, bazik fosfat tamponlu çözeltilerin sistemin katalitik verimliliğini arttırdığı görülmüştür. Anaerobik koşullar altında pH 7 ortamında (MeOH/tampon çözelti) 1:1 (metanol:su) içerisinde gerçekleşen reaksiyonda 1 saat sonunda %100 dönüşüm ile enantiyomerik fazlalığın %41 olduğu bulunmuştur. Ortamın pH etkisine bakıldığında artan pH ile reaksiyon hızının arttığı pH=10.5 değerinde %100 dönüşüme ulaşıldığı belirtilmiştir. Oksidanın türünün katalitik etkisine bakıldığında MnHaltS / imidazol / oksidan / stiren (1/24/40/40) mol oranlardaki şartlarda, diğer oksidanlarla karşılaştırıldığında en verimli artışın iyodobenzen diasetat varlığında olduğu görülmüştür. Aynı katalizör ile farklı stirenlerin epoksidasyonu incelendiğinde 1,2-dihidronaftalenin epoksidasyonu ile en yüksek enantiyometrik fazlalığa (%68) ulaşılmıştır [Srouer et al., 2012].



Şekil 3.37: Suda çözünür kiral mangan porfirin.

3.2.1.2. Ftalosiyenin Katalizörler

MCM-48 ve MCM-41 silikalarının amino silan gruplarına kovalent olarak bağlanmasıyla oluşan yapıların amin gruplarının asidik protonlarının ftalosiyenin ile güçlü etkileşimi silika yüzeyinde FePcS'nin tutulmasına neden olmuştur. Böylece FePcS/NH₂-MCM-48 ve FePcS/NH₂-MCM-41 silika destekli yapılar hazırlanmıştır (Şekil 3.38).

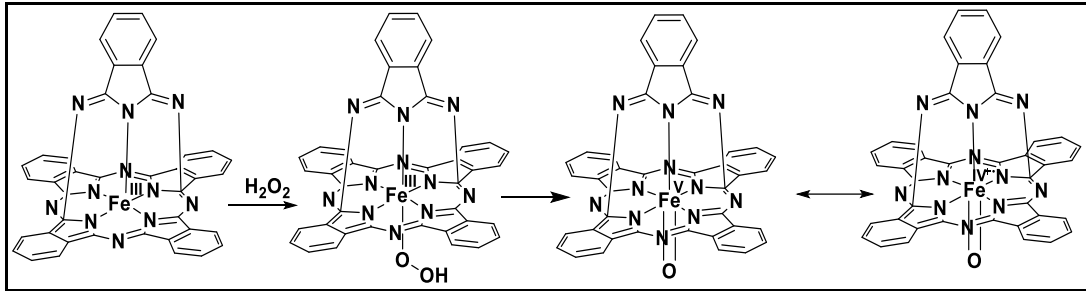


Şekil 3.38: Amin grupları ile FePcS ftalosiyenin kimyasal bağ yapısı.

Bu yapılar ^tBuOOH varlığında metanol/su ortamında oda sıcaklığında stirenin oksidasyonunda heterojen katalizör olarak kullanılmıştır. FePcS'nin homojen ve heterojen sistemlerde katalitik performansları karşılaştırılmıştır. Homojen sistemlerin %36 ve %37 seçiciliklerle benzoik asit seçiciliğine daha duyarlı olduğu sonucuna varılmıştır. FePcS/NH₂-MCM48'in %65 dönüşümle diğer katalizörlerden daha etkin

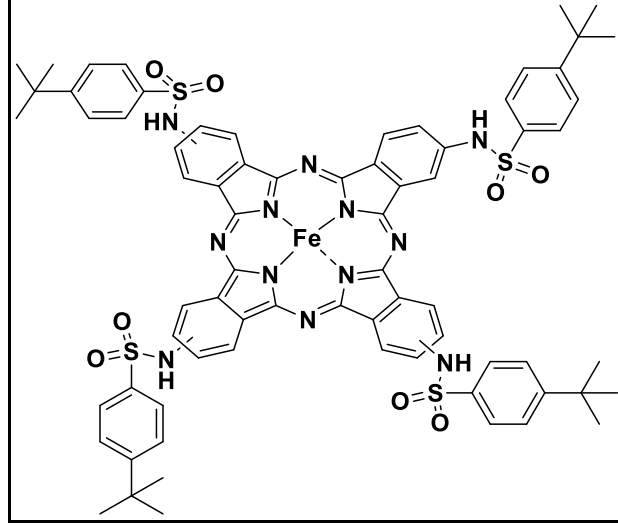
bir aktivite sergilediği bulunmuştur. MCM-41 iki boyutlu altıgen gözenek kanallarına sahipken MCM-48 üç boyutlu gözenek ağı ile daha geniş yüzey alanına sahiptir. MCM-48 (%16 w/w), MCM-41'den (%8 w/w) iki kat daha fazla demir tetrasülfoftalosiyenin absorblayabilmektedir. MCM-48'in üç boyutlu farklı gözenek yapısına sahip olması ve gözenek boyutunun büyüklüğünün stirenin adsorbsiyonunu desteklediği ve buna bağlı olarak da daha yüksek katalitik aktivite ile sonuçlandığı belirtilmiştir [Pirouzmand et al., 2008].

Demir ftalosiyeninlerin aracılık ettiği H_2O_2 ile olefinlerin epoksidasyonu ilk kez incelenmiştir ve ilk kez modifiye edilmiş ftalosiyenin çekirdeğine dayalı hidroperokso türlerin oluşumu tespit edilmiştir (Şekil 3.39). 14,28-[1,3-diiminoisoidolin] ftalosiyenin ligand- H_2O_2 katalitik sistemi olefinlerin oksidasyonunda değerlendirilmiştir. $[H_2O_2] : [Stiren] = 2:1$ oranda %1 mol demir ftalosiyenin, 0.3 M substrat, oda sıcaklığı şartlarında elektron verici ve elektron çekici süstitüentler taşıyan katalizör %100 dönüşüm sergilemiş, %95 seçicilikle epoksit oluşmuş, benzaldehit oluşumu gözlenmemiştir [Skobelev et al., 2013].



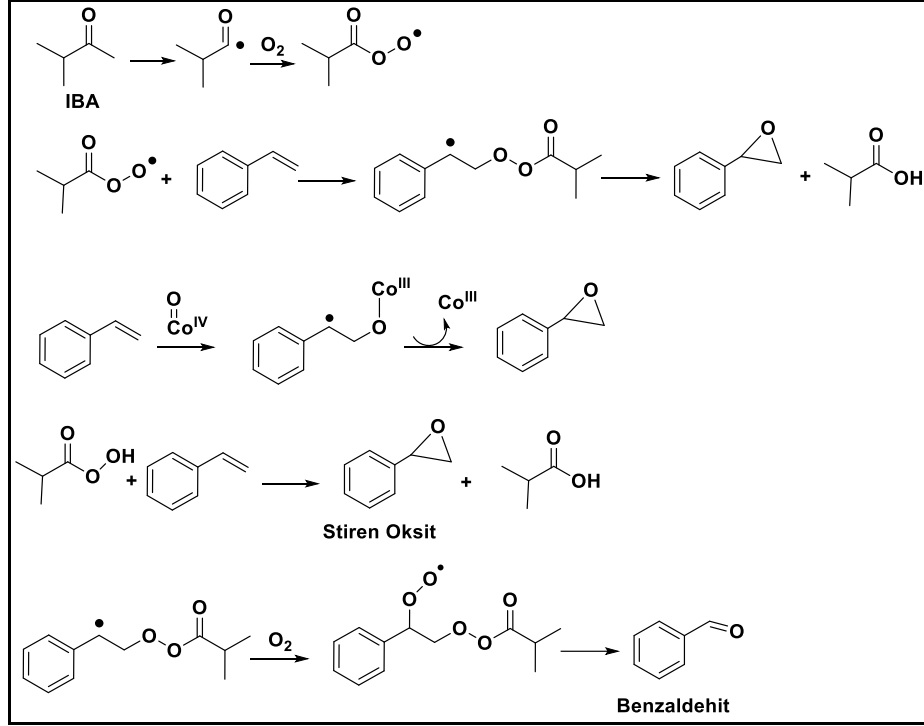
Şekil 3.39: Yüksek değerlikli demir okso türlerinin oluşumu için önerilen mekanizma.

İşçi ve arkadaşları tarafından sülfonamid süstitüe gruplarını içeren demir ftalosiyeninler tasarlanmıştır (Şekil 3.40). 4-*tert*-butilbenzensülfonamit ftalosiyenin olefinlerin katalitik oksidasyon denemelerinde katalizör olarak kullanılmıştır. Denemeler H_2O_2 varlığında asetonitril içerisinde gerçekleştirilmiştir. Stirenin oksidasyonu %60 dönüşümle elde edilmiş, %38 seçicilikle ana oksidasyon ürünü olan benzaldehite ve %22 seçicilikle stiren okside dönüşüm gözlenmiştir [İşçi et al., 2014a].



Şekil 3.40: Sülfonamit içeren demir ftalosiyanin.

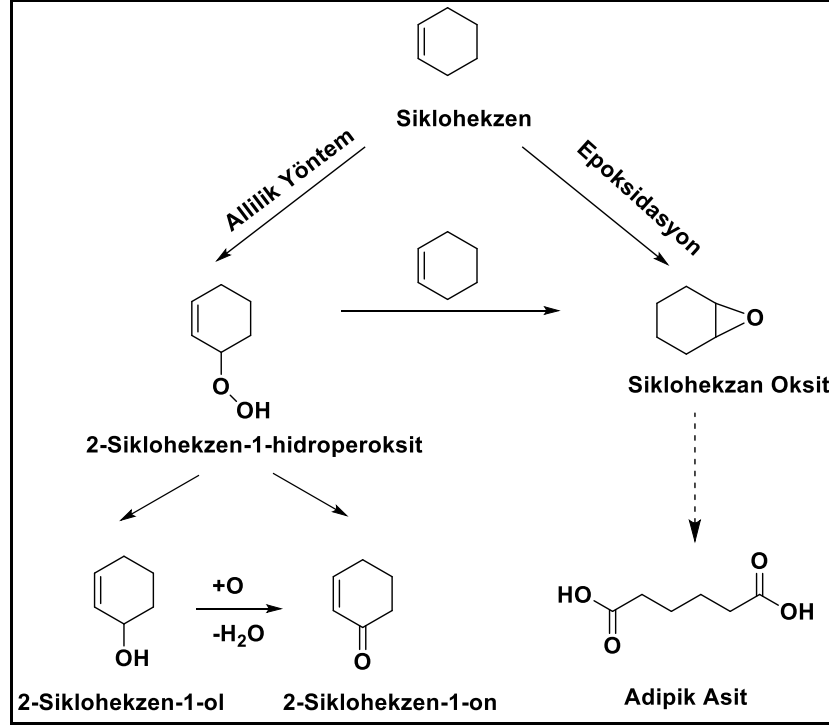
Katmanlı çift hidroksitler (LDH) ara katmanlarında anyonları olan ve çeşitli reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılabilen malzemelerdir. He ve arkadaşları tarafından tetrasülfonik metaloftalosiyaninler ZnAl-LDH'lerin ara katmanına eklenerek çift hidroksilli hibrit ftalosiyaninler hazırlanmıştır. Hazırlanan hibritlerin izobütiraldehit varlığında IBA/O₂ sisteminde stirenin oksidasyonunda katalitik aktiviteleri değerlendirilmiştir. Değerlendirmeler sonucunda CoPcTs-Zn₂Al-LDH/IBA/O₂'ın en yüksek katalitik aktivite sergilediği ve katalitik aktivitenin Cu > Mn > Fe sıralaması boyunca azalış gösterdiği tespit edilmiştir. Bu farklılık metaloftalosiyaninlerin sahip olduğu redoks potansiyellerine ve izobütiril radikalının farklı hız aktivitesine bağlanmaktadır. Epoksit oluşumu ve aldehit oluşumu için sunulan reaksiyon mekanizmaları şekilde gösterilmiştir (Şekil 3.41) [Zhou et al., 2017].



Şekil 3.41: IBA/O₂ sisteminde epoksit ve aldehit oluşumu için önerilen reaksiyon mekanizmaları.

3.2.2. Siklohekzenin Oksidasyonu

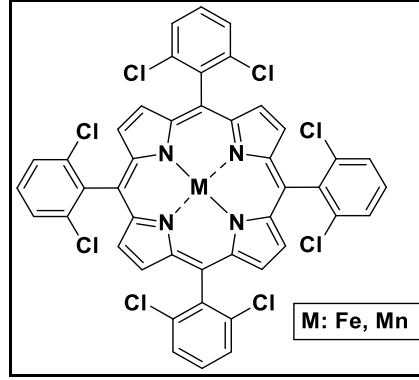
Siklohekzen oksidasyonu, naylon-6,6 üretimi için önemli bir monomer olan adipik asit dahil olmak üzere birçok önemli kimyasal ürüne erişim sağlamaktadır. Adipik asit genelde KA yağı olarak bilinen siklohekzanol ve siklohekzanon karışımının nitrik asit ile oksitlenmesiyle üretilmektedir. Alilik C-H merkezindeki oksidasyon, ara ürün olan 2-siklohekzen-1-hidroperoksit oluşumuna, ara ürünün de ayrışmasıyla 2-siklohekzen-1-ol ve 2-siklohekzen-1-on oluşumuna yol açmaktadır (Şekil 3.42). Ayrıca oksidasyon olefinik C=C bağında da gerçekleşebilmekte ve bu da siklohekzen-oksit oluşumuna yol açabilmektedir. Halka açılma reaksiyonu yolu ile siklohekzen-oksit adipik asite dönüşebilmektedir ama yüksek seçiciliğe ulaşmanın karmaşık ve zor olduğu bilinmektedir [Büker et al., 2020]. Bu ürünler organik sentez, tıbbi kimya, pestisit kimyası, malzeme bilimi gibi alanlarda yaygın olarak kullanılan endüstriyel ara ürünler olduğundan hem akademi hem de endüstrideki uygulamalar için değerlidir [Cao et al., 2018].



Şekil 3.42: Sikloheksen oksidasyonu için reaksiyon şeması.

3.2.2.1. Porfirin Katalizörler

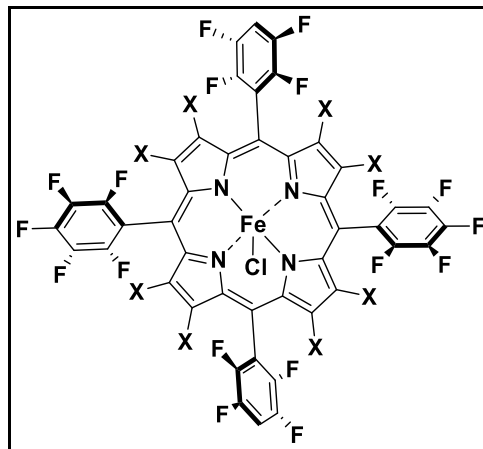
Demir (III) ve mangan (III) tetra (2,6-diklorofenil) porfirinlerin (Şekil 3.43) katalizör olarak kullanılması ile iyodosilbenzen varlığında DCM içerisinde oksidasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Her iki katalizör için de sikloheksen oksidasyonu dönüşümlerinin çok iyi olduğu, epoksidasyon reaksiyonlarının baskın olduğu ve bir miktar allilik oksidasyon ürün oluşumları da gözlenmiştir. Demir porfirin kullanıldığında azot ve hava ortamında gerçekleşen oksidasyon reaksiyonlarında elde edilen ürün dağılımlarının ve verimlerin oksijene karşı duyarsız olduğu, bunun aksine mangan porfirinlerin oksijene karşı duyarlı olduğu ve oksijen olmadığında ürün dağılımı, verimlerde belirgin düşüşler olduğu (epoksidasyon verimi %84'ten %53'e düşüş) saptanmıştır [Appleton et al., 1995].



Şekil 3.43: Fe(III) ve Mn(III) tetra-(2,6 diklorofenil) porfirin katalizörler.

Agarwala ve Bandyopadhyay tarafından siklohekzenin (200mM) oksidasyon reaksiyonları $F_{20}TPPFeCl$ (Şekil 3.43) katalizörünün (50 μM) kullanıldığı TBHP (2mM) varlığında CH_3CN-H_2O (%9.0) solventi içerisinde argon ve oksijen altında oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon argon altında yapıldığında ana ürün olarak 2-siklohekzen-1-ol ürünü oluşmuş ve reaksiyon 10 dakikada tamamlanmıştır [Agarwala and Bandyopadhyay, 2008].

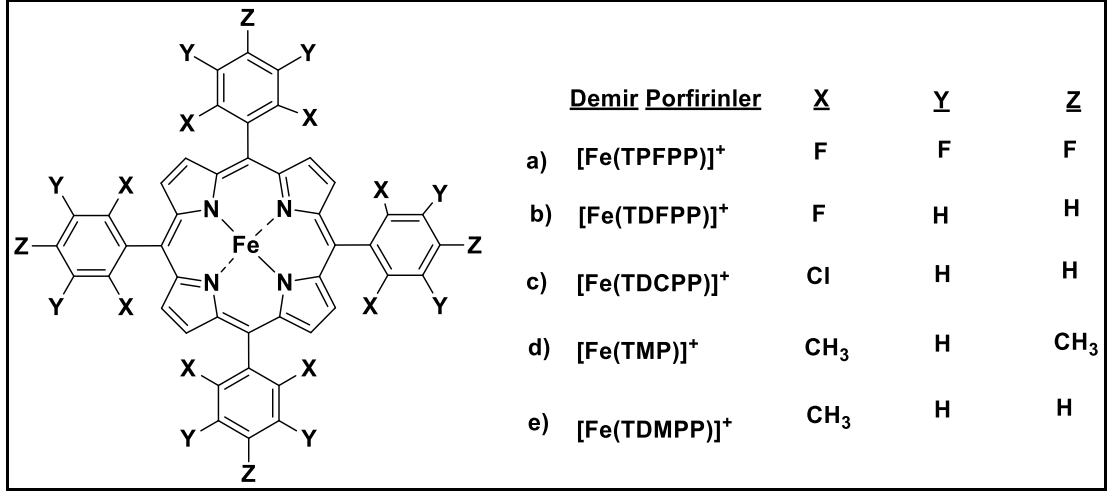
Halojenlenmiş demir porfirinler (Şekil 3.44a ve Şekil 3.44b) tarafından katalize edilen süperkritik karbondioksit içerisinde siklohekzenin oksidasyonu araştırılmıştır. $Fe(TFPP)Cl$ ve $Fe(TFPPBr_8)Cl$ her iki katalizör için de sıcaklık ve oksidan oranının artmasıyla siklohekzen oksit üretimi de artmıştır. Siklohekzenin epoksidasyon seçiciliğinin organik çözücülere göre süperkritik karbondioksit içerisinde daha yüksek olduğu bulunmuştur [Birnbaum et al., 1999].



Şekil 3.44: Demir porfirin katalizörler a) $Fe(TFPPCl)$ [X:H] b) $Fe(TFPPBr_8)Cl$ [X:Br].

Nam ve arkadaşları tarafından elektronca fakir sübstitüent grup taşıyan demir (III) porfirin kompleksinin, $\text{Fe}(\text{TF}_4\text{TMAP})(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5$ [TF_4TMAP :meso-tetrakis (2,3,5,6-tetrafloro-N,N,N-trimetil-4-anilinyumil) porfirin dianyon], iki farklı oksidan varlığında (2-metil-1-fenil-2-propil hidroperoksit (MPPH) ve Bu^tOOH) sıcaklığa bağlı siklohekzen epoksidasyonu üzerine katalitik etkileri araştırılmıştır. Araştırmalar sonucunda ürün dağılımının reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak değiştiği, reaksiyon sıcaklığı düştükçe, siklohekzen oksit verimi artarken, alilik oksidasyon ürün veriminin azaldığı ve demir (III) porfirin kompleksinin Bu^tOOH ile reaksiyonunun sıcaklığa duyarlı olduğu sonucuna varılmıştır. Asetonitril ve metanol-diklorometan karışımı içerisinde gerçekleşen reaksiyonlarda, metanol-diklorometan varlığında oluşan siklohekzen oksit verimlerinin asetonitril ile elde edilenlerden daha yüksek olduğu belirtilmiştir [Nam et al., 2000].

Song ve arkadaşları tarafından yürütülen çalışmada elektronca zengin ve elektronca fakir gruplar taşıyan demir-okso katyonik porfirinlerin farklı sıcaklıklarda $\text{C}=\text{C}$ epoksidasyona karşı alilik C-H hidroksilasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.45). Siklohekzen oksijenasyonu, elektron eksikliği olan porfirin ligandları (a, b, c) taşıyan okso-demir porfirin katyon radikalleri ile gerçekleştirildiğinde, alilik C-H hidroksilasyona karşı $\text{C}=\text{C}$ epoksidasyonunun bölge seçiciliği üzerine sıcaklığın etkisi olmamış ve sıcaklıklardan bağımsız olarak siklohekzen oksit ana ürün olarak elde edilmiştir. Bunun aksine elektronca zengin olan sübstitüentleri taşıyan (d,e) katyonik porfirinler ile yüksek sıcaklıklarda ana ürün olarak siklohekzen oksit oluşmuş, reaksiyon sıcaklığı düştükçe siklohekzen oksit verimlerinin azaldığı, ancak siklohekzen-3-ol verimlerinin arttığı -100°C gibi çok düşük sıcaklıkta siklohekzen-3-ol ürünün baskın olduğu bulunmuştur. $\text{C}=\text{C}$ ve C-H oksidasyon seçiciliklerinin sıcaklığa bağımlı olduğu sonucuna varılmıştır [Song et al., 2005].



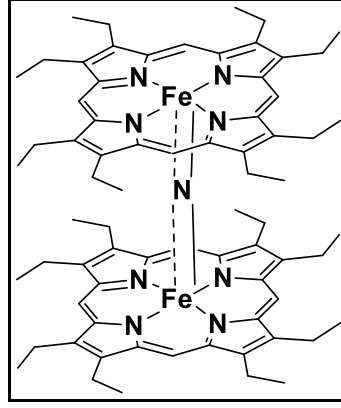
Şekil 3.45: Demir porfirin komplekslerinin moleküler yapıları.

Nam ve arkadaşlarının diğer çalışmasında [(TDCPP)Mn^V=O]⁺ mangan-okso porfirin kompleksi hazırlanmış, PhIO varlığında oda sıcaklığında diklorometan ve asetonitril karışımı içerisinde gerçekleşen siklohekzenin oksidasyonunda ana ürün olarak siklohekzen oksit, küçük miktarlarda siklohekzenol ve siklohekzenon alilik oksidasyon ürünleri de elde edilmiştir [Song et al., 2007].

MCM-41 gözenekli materyal desteğine tutturulan demir, mangan ve kobalt porfirinler (FeTPP/MCM-41, MnTPP/Cl/MCM-41, CoTPP/MCM-41) hazırlanmış, H₂O₂ varlığında asetonitril içerisinde siklohekzenin oksidasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Katalizörler sırasıyla %46, %46, %39 alilik oksidasyon ürünlerini destekleyen siklohekzenole seçicilik göstermiştir. Siklohekzenin doğrudan oksidasyonunda 1.54x10⁵ TON değeri ile en aktif katalizörün MnTPP/Cl/MCM-41, en yüksek dönüşümün ise %25.8 değeri ile FeTPP/MCM-41 katalizörü ile elde edildiği saptanmıştır [Costa et al., 2008].

Moleküler oksijen varlığında gerçekleşen siklohekzen epoksidasyon çalışmasında, farklı metaloporfirinlerin MnTPP/Cl, FeTPP/Cl, CoTPP/Cl, RuTPP/Cl katalitik aktiviteleri değerlendirilmiştir. Siklohekzen (2 mmol), izobütiraldehit (0.01 mol), katalizör (2x10⁻⁶ mmol) ve O₂ varlığında yürütülen reaksiyon şartlarında katalizörlerin katalitik aktiviteleri karşılaştırıldığında, mangan porfirinin en etkili olduğu ve 4 saat içerisinde siklohekzenin tamamen ürüne dönüştüğü bulunmuştur. Metaloporfirinlerin katalitik aktivitelerinin, muhtemelen elektrik potansiyellerinden ve metal atomlarının sahip olduğu farklı valans değerlerinin kararlılığından etkilendiği düşünülmüştür [Zhou and Ji, 2010].

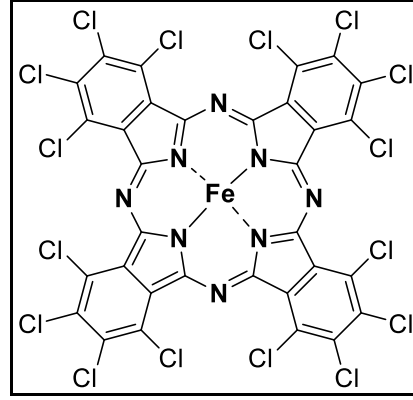
Kudrik ve arkadaşları tarafından hazırlanan μ -nitrido oktaetil demir porfirinin (OEPFe)₂N (Şekil 3.46) katalitik aktivitesi ^tBuOOH varlığında siklohekzenin oksidasyonunda değerlendirilmiştir. Katalizör: substrat: oksidan oranlarının 1:1640:3280 olduğu molar oranlarda çalışılmış ve reaksiyon asetonitril içerisinde gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon %41 dönüşüm ile gerçekleşmiş olup, allilik oksidasyon ürünlerinin baskın olduğu görülmüş ve %82 seçicilikle siklohekzen-1-on elde edilmiştir [Kudrik et al., 2013].



Şekil 3.46: μ -nitrido oktaetilporfirin katalizörü.

3.2.2.2. Ftalosiyanın Katalizörler

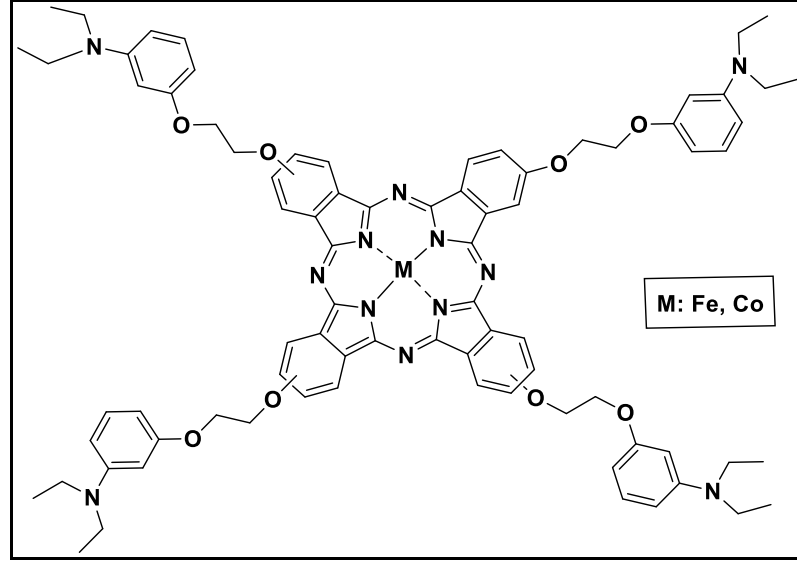
Ftalosiyanın bileşiklerinin oksidasyon tepkimesinde kullanılmasının en önemli çalışmalarından biri 2004 yılında gerçekleştirilmiştir. Nyokong ve Sehlotho'nun bu çalışmasında, ürün seçiciliğini iyileştirmek ve ürün çeşitliliğini arttırmak amacıyla polikloroftalosiyanın FePcCl₁₆ katalizör olarak kullanılmıştır (Şekil 3.47). Katalitik aktivitesi süstitüe içermeyen FePc ile karşılaştırılmıştır. FePcCl₁₆ katalizörü kullanıldığında %72 seçicilikle 2-siklohekzen-1-on oluşumu gözlenirken, FePc katalizörü kullanıldığında %71 seçicilikle 2-siklohekzen-1-ol oluşumu gözlenmiştir [Sehlotho and Nyokong, 2004].



Şekil 3.47: FePcCl₁₆ polikloroftalosiyenin moleküler yapısı.

Kasuga ve arkadaşları tarafından rapor edilen Mn(III), Co(II) ve Fe(II) tetra-*tert*-bütil ftalosiyanimler varlığında siklohekzenin oksidasyonu sonucu, siklohekzan oksit ve 2-siklohekzen-1-on oluşmuştur [Kasuga et al., 1999].

Saka ve arkadaşları tarafından dietilaminofenoksietoksi sübstitue gruplarını ihtiva eden yeni Fe ve Co ftalosiyanimler sentezlenmiş, homojen katalizörler olarak kullanılmıştır (Şekil 3.48). Siklohekzenin maksimum dönüşümünü elde etmek için substrat, sıcaklık ve oksidan etkileri de tartışılmıştır. 25-90°C arası sıcaklıklarda gerçekleşen Oksidan:Substrat:Katalizör oranının (500:200:1) olduğu, TBHP varlığında DMF içerisinde gerçekleşen oksidasyon reaksiyonlarında sıcaklık arttıkça katalitik aktivitenin arttığı ve demir ftalosiyanim kompleksi ile dönüşümün en yüksek (%99) olduğu gözlenmiştir. %68'lik en yüksek verim ana ürün olan; 2-siklohekzen-1-ol ile elde edilmiştir. 2-siklohekzen-1-on %23 seçicilikle, siklohekzan oksit %20 seçicilikle oluşmuştur. Oksijen kaynağı olarak TBHP, m-CPBA, oksijen ve H₂O₂ oksidanlarının etkisi araştırılmış, en yüksek dönüşüm TBHP varlığında %90 oranda demir ftalosiyanim ile olduğu belirlenmiştir [Saka et al., 2013].



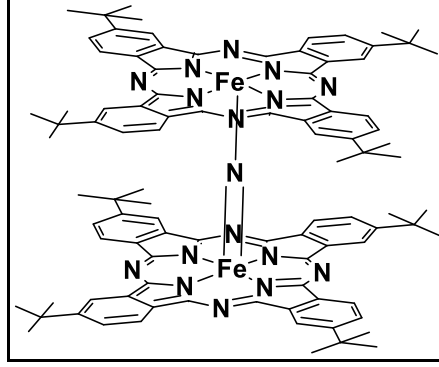
Şekil 3.48: Dietilaminofenoksietoksi içeren ftalosiyanın.

Sorokin ve arkadaşları tarafından silika destekli demir sülfotftalosiyanın (FePcS-SiO₂) katalizörü ile TBHP oksidan varlığında siklohekzenin allilik oksidasyon üzerine katalitik etkisi incelenmiştir. Oksidan/siklohekzen oranı, katalizör miktarı, sıcaklık ve çözücü tipinin 2-siklohekzen-1-on verimine etkileri karşılaştırılmıştır. Karşılaştırmalar sonucunda 3 saat gibi kısa bir süre içerisinde ana ürünün 2-siklohekzen-1-on olduğu görülmüştür. %43 seçicilikle en uygun koşulların %1 mol katalizör oran ile 1.3 mmol TBHP varlığında asetonitril içerisindeki koşullar altında gerçekleştiği tespit edilmiştir [Gonzalez et al.,2006].

Demir ftalosiyanın-H₂O₂ sisteminde siklohekzenin 2 katı oranda oksidan kullanımı ile siklohekzenin oksidasyonu değerlendirilmiştir. Optimal koşullar altında (%1 mol demir ftalosiyanın ve 0.3 M substrat), oda sıcaklığında siklohekzenin %97 dönüşüm ve %92 seçicilik ile epoksite oksitlendiği saptanmış, siklohekzen-2-ol ve siklohekzen-2-on verimleri ise sırasıyla %4 ve %1 olarak bulunmuştur [Skobelev et al., 2013].

Sorokin ve grubu tarafında μ -nitrido (FePc^tBu₄)₂ katalizörü (Şekil 3.49) kullanılarak ^tBuOOH oksidanı ile O₂ varlığında ve argon atmosferinde siklohekzenin oksidasyon ürünlerinin verim değerleri karşılaştırılmıştır. Oluşan ana ürünler 2-siklohekzen-1-ol, 2-siklohekzen-1-on, 3-tert-bütilperoksosiklohekzen ve siklohekzenil radikallerin birleşmesiyle oluşan 3,3 bi-siklohekzenil ürünleridir. Ayrıca çok az miktarda da epoksit oluşumu gözlenmiştir. Oksijen varlığında allilik alkol (%23.3) ve keton (%68.7) ana oksidasyon ürünleri olarak oluşurken, 3-tert-

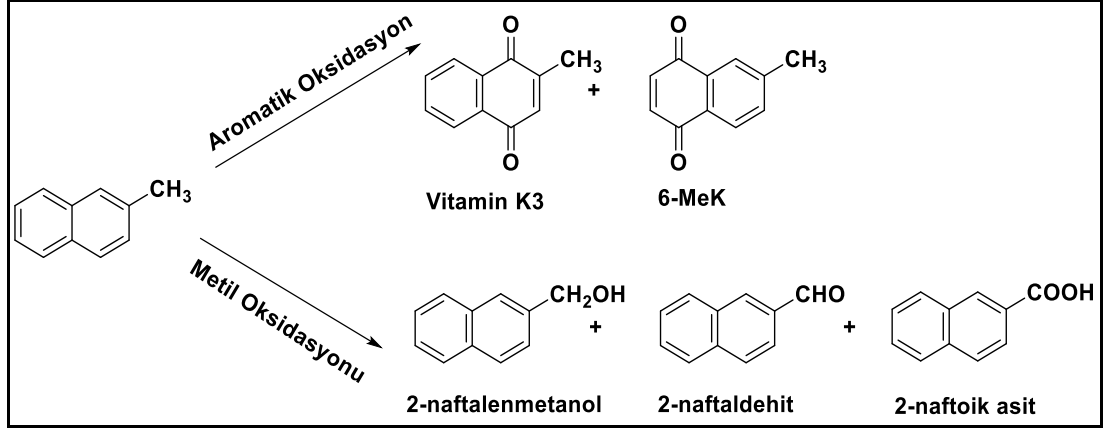
bütilperoksosiklohekzen (%6.8) ve 3,3 bi-siklohekzenil (%1.2) az miktarlarda oluşmuştur. İnert atmosfer altında oluşan ürünler ise allilik peroksit (%53.9), allilik alkol (%11.1), allilik keton (%19.2) ve 3,3 bi-siklohekzenil (%15.8) oranlarında elde edilmiştir [Kudrik and Sorokin, 2017].



Şekil 3.49: μ -nitrido (FePc^tBu_4)₂ katalizörü.

3.2.3. 2-Metilnaftalenin Oksidasyonu

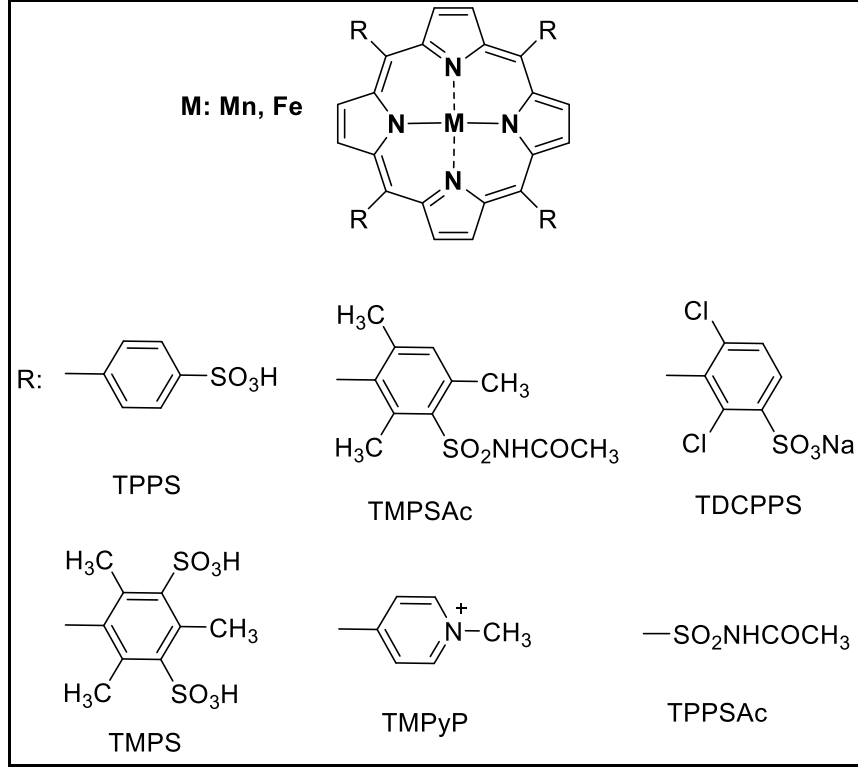
Aromatik bileşiklerin kinonlara oksidasyonu, vitamin ve ilaç uygulamalarında önemli bir sentetik dönüşümdür. 2-metil naftalenin (2-MN), 2-metil-1,4-naftakinona (Vitamin K₃) dönüşümü endüstride $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ sisteminde %40-50 verimle hazırlanmakta ve krom içeren toksik atık üretmektedir. Temiz oksidanları içeren katalitik yöntemlerin geliştirilmesi bu nedenle önemlidir. 2-MN'nin oksidasyonu, metil grubunda veya aromatik halkalarda meydana gelebilmektedir. 2-naftol, 2-naftaldehit, 2-naftoik asit, menadion ya da Vitamin K₃ olarak da adlandırılan 2-metil-1,4-naftokinon ve 6-metil-1,4-naftokinon (6MeK) ürünleri meydana gelmektedir (Şekil 3.50). İdeal bir katalizörün, maksimum VK₃ verimi sağlamak için tercihen metil içeren halkada aromatik bir oksidasyon gerçekleştirmesi tercih edilmektedir [Sorokin et al., 2000]



Şekil 3.50: 2-metil naftalenin oksidasyonu sonucu oluşabilecek ürünler.

3.2.3.1. Porfirin Katalizörler

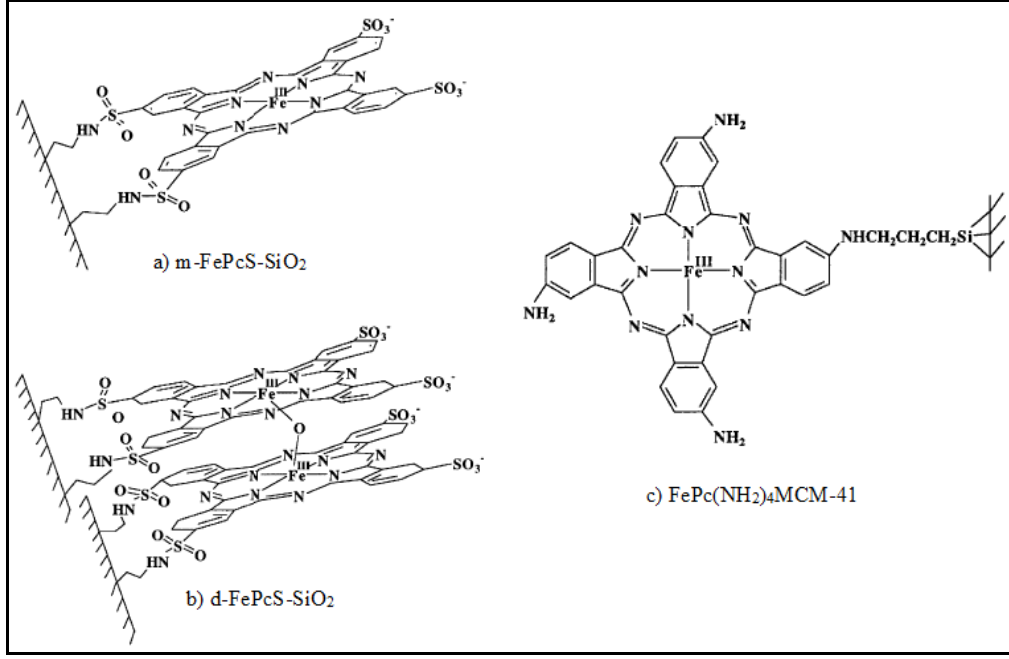
İki farklı kategorideki çeşitli suda çözünür metaloporfirinlerin katalizör olarak kullanıldığı potasyum monopersülfat oksidan varlığında 2-metilnaftalenin oksidasyonu değerlendirilmiştir. Tetrasodyum meso-tetrakis-(p-sulfonatofenil) porfirin (TPPS), oktasodyum mesotetrakis (3,5-disulfonatomesitil) porfirin (TMPS), tetrasodyum meso-tetrakis (2,6-dikloro-3-sulfonatofenil) porfirin (TDCPPS), meso-tetrakis 4-(N-metilpiridinyumil) porfirin (TMPyP) gibi polianyonik suda çözünen porfirinler ile meso-tetrakis (4-(asetamidosulfonil)fenil)-porfirin (TPPSAc) ve meso-tetrakis (3-(asetamidosulfonil) mesitil) porfirin (TMPSAc) gibi zayıf asidik porfirinlerin (Şekil 3.51) katalitik aktiviteleri değerlendirilmiştir. Farklı katalizörler arasında MnTPPS, FeTMPS, FeTMPSAc katalizörleri 1 ya da 2 saat içerisinde %5 mol katalizör oranla oda sıcaklığında 2-metilnaftaleni sırasıyla %86, %100 ve %95 dönüşümlerle kinonlara oksitlemiştir. Bu üç katalizör için K3 vitamini verimleri sırasıyla %46, %40 ve %42'dir. Katyonik bir kompleks olan MnTMPyP katalizörünün de ürün dönüşüm yüzdesinin çok etkili olduğu fakat seçiciliğin düşük olduğu belirtilmiştir. Mangan komplekslerine kıyasla demir porfirin katalizörler ile daha iyi katalitik dönüşümler elde edildiği rapor edilmiştir [Song et al., 1997].



Şekil 3.51: Çeşitli suda çözünür metaloporfirin katalizörler.

3.2.3.2. Ftalosiyenin Katalizörler

Komplekslerin katalitik aktivitelerinin ftalosiyenin yapısına bağlı olduğu (elektron verici, elektron çekici grup bulunduran yapılar) göz önüne alındığında Sorokin ve Tuel tarafından 3 farklı demir ftalosiyenin; tetrasulfoftalosiyenin (FePcS), tetraaminoftalosiyenin $\text{FePc}(\text{NH}_2)_4$ ve heksakloroftalosiyenin (FePcCl_6) kompleksleri (Şekil 3.52) hazırlanmıştır. Katalitik aktivite üzerindeki metalin etkisini kontrol edebilmek için de MnPcS ve CoPcS katalizörleri hazırlanmıştır. Silika (SiO_2) ve amino (MCM-41) destekli malzemeler, hazırlanan katalizörlerle modifiye edilmiştir. 2MN oksidasyonunun ana ürünleri VK3, 6MeK ve metil grubunun oksidasyon ürünleri olarak da 2-naftaldehit, naftoik asit ve bazı tanımlanamayan ürünlerin oluşumu gözlenmiştir [Sorokin and Tuel 2000].

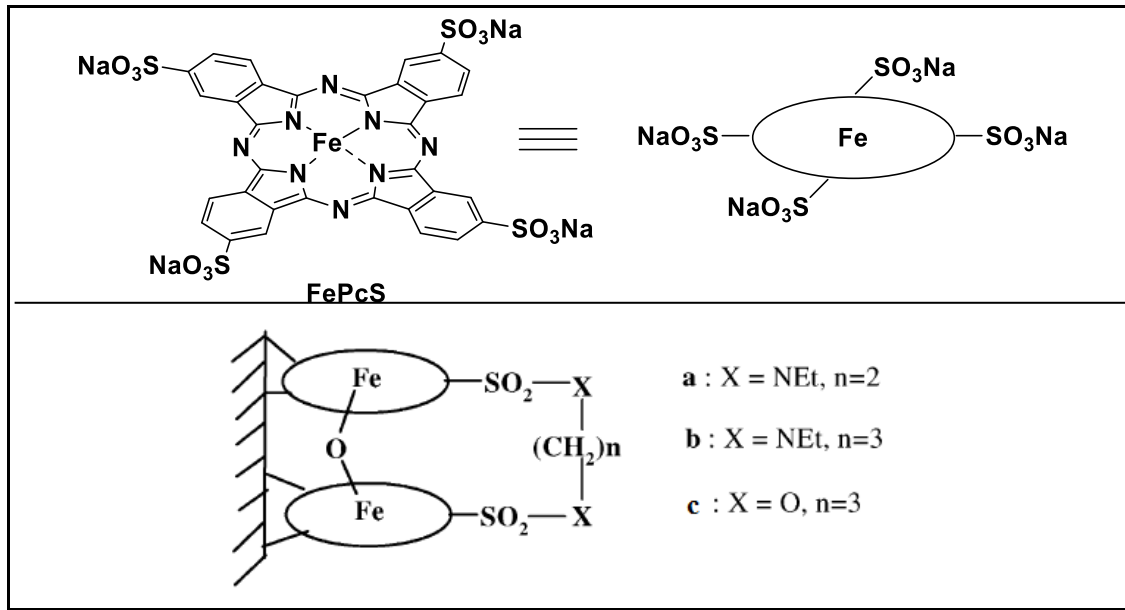


Şekil 3.52: Silika ve MCM-41 destekli ftalosiyanın katalizörler.

Mezogözenekli, amorf SiO₂ yüzeyine bağlanan ve MCM-41 modifiye edilerek hazırlanan demir, mangan ve kobalt ftalosiyanınlar 2-metilnaftalenin TBHP ile oksidasyonunda karşılaştırılmıştır. μ -okso dimer formundaki silika destekli d-FePcS-MCM-41 ve monomerik m-FePcS-MCM-41 katalizörlerinin 24 saat sonunda %81 ve %61 dönüşümle en etkin katalizörler olduğu tespit edilmiştir. Heksakloro- ve tetraaminoftalosiyanın ligandlarına sahip diğer demir içeren katalizörlerin %40-45 dönüşümle daha az aktif olduğu, MnPcS-MCM-41 katalizörünün de benzer dönüşümle sonuçlandığı görülmüştür. CoPcS-MCM-41 katalizörü ise en az aktif olan katalizördür. d-FePcS-SiO₂ katalizörü, monomerik destekli katalizörlere kıyasla 7 saat sonunda %34 verimle vitamin K3 seçiciliği ile üstün katalitik özellikler göstermiştir. MCM-41'e bağlanan aynı katalizör, daha düşük dönüşüm ve seçicilik sergilemiştir. Bunun nedeninin MCM-41'in gözenekli yüzeyde fazla kalıp aşırı oksidasyon reaksiyonu sonucundan dolayı düşük olabileceği açıklanmıştır [Sorokin and Tuel 2000].

Aromatik oksidasyonlarda komplekslerin daha aktif ve seçici olması ve dimerik yapının daha kararlı olabilmesi için *N,N*-dietiletilendiamin (Şekil 3.53a), *N,N*-diethyl-1,3-propandiamin (Şekil 3.53b) ve 1,3-propandioller (Şekil 3.53c) dimerik μ -okso ftalosiyanınlara kovalent olarak bağlanmıştır. Bu katalizörler, TBHP varlığında 40°C sıcaklıkta ve asetonitril içerisinde 2-metilnaftalenin oksidasyonu için test edilmiştir.

Modifiye edilmemiş FePcS, m-FePcS-SiO₂ ve d-FePcS-SiO₂ destekli katalizörlerin katalitik performansları ile karşılaştırılmıştır. *N,N*-dietiletilendiamin modifiye edilmiş dimerik katalizör kullanıldığında VK3 verimi %45, kinonların toplam seçiciliği %65 olarak bulunmuştur. *N,N*-dietil-1,3-propandiamin ve 1,3-propandiol ile destekli olanların katalitik özellikleri çok da etkilemediği belirtilmiştir. Destekli MnPcS katalizörünün dietil-1,3-propandiamin ile işlem görmesi dönüşümü %3'den %32'ye yükseltmiştir [Sorokin et al., 2002].

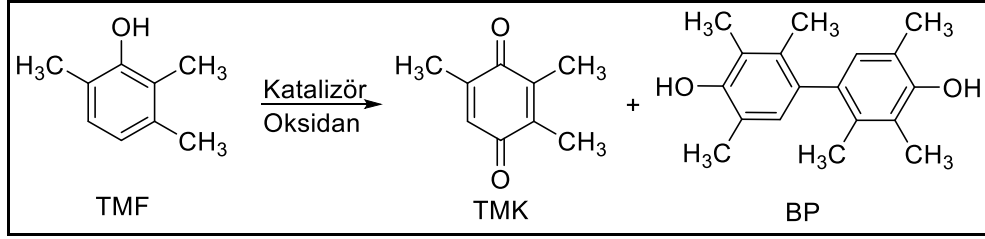


Şekil 3.53: FePcS ve destekli ftalosiyenin katalizörlerin yapıları.

3.2.4. 2,3,6-Trimetil Fenolün Oksidasyonu

Fenolik bileşikler potansiyel bir kanserojen maddesi olmakla birlikte çevreyi kirleten malzemeler olarak ön sırada yer almaktadırlar. Plastiklerin, boyaların, ilaçların, pestisitlerin ve kağıtların üretim süreçlerinde yaygın kullanım alanlarına sahiptirler. Bunların bertaraf edilmesi toprağı ve suyu kirleterek çevreye zarar verebilir. Bu toksik malzemelerin zararsız türlerine dönüştürülmesi gerekmektedir [Saka ve Çağlar, 2017]. Fenollerin kinonlara oksidasyonu birçok değerli öncüllerin hazırlanması önemli bir çıkış noktasıdır. Kinonların belirgin biyoaktiviteye sahip olduğu ve dolayısıyla tıbbi uygulamalar için önemli malzemeler olduğu iyi bilinmektedir. E Vitamini sentezlemek için önemli bir ara ürün olan 2,3,6-Trimetil-1,4-benzokinon (TMK) kullanılmakta ve bu benzokinon 2,3,5-trimetilfenol veya

2,3,6-trimetilfenolün (TMF) oksidasyonundan kaynaklanmaktadır. Yan ürün olarak 2,2',3,3',5,5'-hekzametil-4,4'-bifenol (BP) de oluşabilmektedir (Şekil 3.54). [Li et al., 2007].



Şekil 3.54: 2,3,6-TMF'nin oksidasyonu sonucu oluşabilecek ürünler.

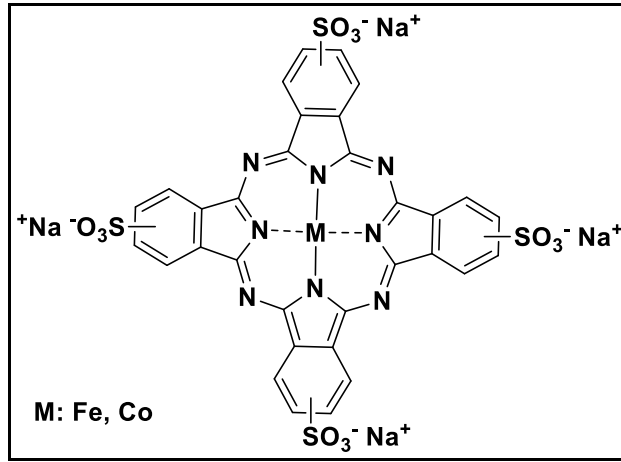
3.2.4.1. Ftalosiyanın Katalizörler

Sorokin ve Tuel tarafından hazırlanan 3 farklı demir ftalosiyanın; tetrasulfoftalosiyanın (FePcS), tetraaminoftalosiyanın FePc(NH₂)₄ ve heksakloroftalosiyanın (FePcCl₁₆) katalizörlerinin TMF'nin oksidasyonu için de katalitik etkileri değerlendirilmiştir. 2-MN'nin reaksiyonunda asetonitril en uygun çözücü iken TMF'nin oksidasyonunda dikloroetan en uygun çözücü olarak belirlenmiştir. Homojen FePcS, amino ve silika destekli m-FePcS kullanıldığında TMK verimlerinin oldukça düşük olduğu, d-FePcS-SiO₂ destekli dimerik katalizörler de %77-80 verimle TMK verimi gözlenmiştir. En düşük TMK verimi ise %16 ile d-FePcS-MCM-41 katalizörü ile sağlanmıştır. Düşük seçiciliğin sebebinin de TMK ile birlikte oluşan bifenol yan ürününden kaynaklı olduğu açıklanmıştır. Hem Co hem de Mn bazlı katalizörlerin aromatik substratların oksidasyonunda Fe katalizörlere kıyasla aktif olmadığı gözlemlendi [Sorokin and Tuel 2000].

Sorokin'in diğer bir çalışmasında *N,N*-dietiletilendiamin, *N,N*-dietil-1,3-propandiamin ve 1,3-propandiollerin dimerik μ -okso ftalosiyaninlere kovalent olarak bağlanmasıyla katalizörler hazırlanmıştır. Ayrıca MnPc-SiO₂ destekli ftalosiyanın katalizörün *N,N*-dietil-1,3-propandiamin ile işlemi sonrası hazırlanan katalizör ve diğer katalizörler TBHP varlığında 30°C sıcaklıkta ve dikloroetan içerisinde TMF'nin oksidasyonu için test edilmiştir. Diaminlerle işleme tabi tutulan destekli katalizörlerin %91 ve %97 dönüşümler ile diğer katalizörlere oranla daha seçici olduğu ve sırasıyla %82 ve %87 kinon verimiyle sonuçlandığı bulunmuştur. Destekli MnPcS katalizörünün dietil-1,3-propandiamin ile işlem görmesi katalitik aktiviteyi

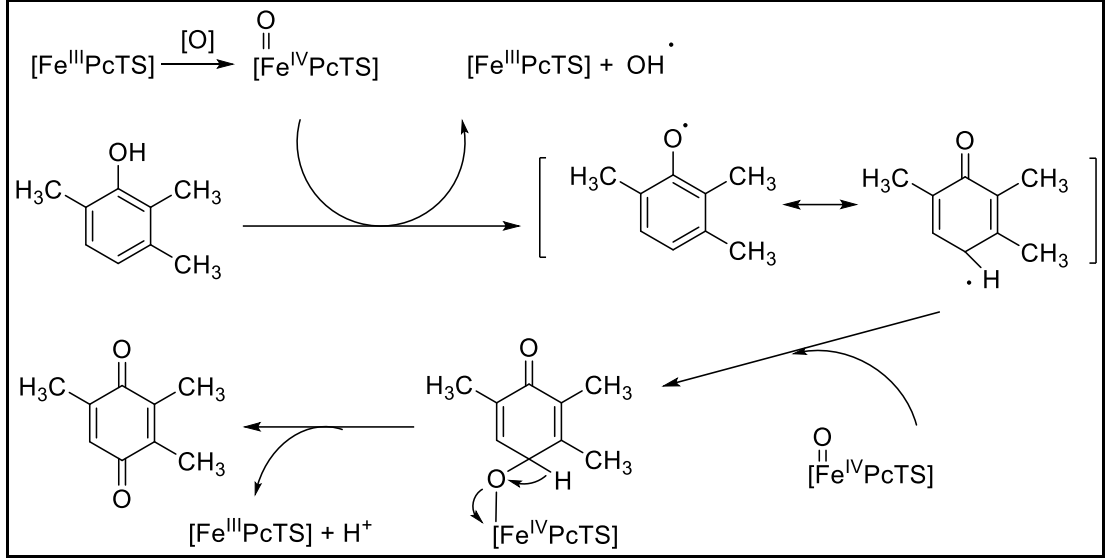
arttırmıştır. Kinon seçicilikleri düşük olmasına rağmen dönüşüm %36'dan %98'e yükselmiştir [Sorokin et al., 2002].

Çimen ve Türk tarafından yapılan çalışmada TMF'nin oksidasyon reaksiyonları diğer çalışmalardan farklı olarak 8:1 oranda metanol:su karışımı içerisinde gerçekleşmiştir. Oksidasyon çalışmaları FePcTS (demir tetrasülfonat ftalosiyanın) ve CoPcTS (Şekil 3.55) tarafından katalizlenen potasyum peroksimonosülfat (KHSO_5) varlığında oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.



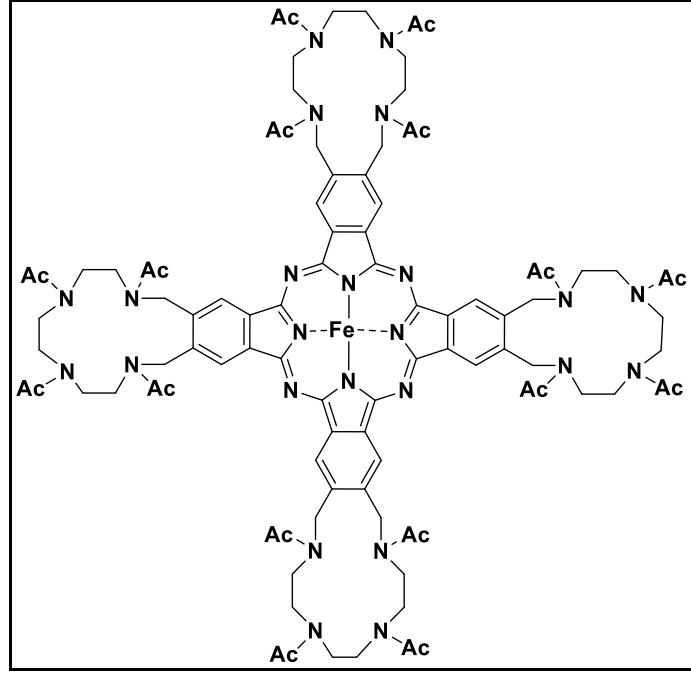
Şekil 3.55: Tetrasülfonat metaloftalosiyanınin kimyasal yapısı.

Oksidan:substrat:katalizör molar oranları 1200:300:1 olduğu şartlarda, TMF'nin 5 dakika içerisinde %100 dönüşümü gerçekleşmiş ve hedef ürün olan TMK %100 verim ile elde edilmiştir. CoPcTS oksidasyon reaksiyonunun FePcTS katalizöre oranla daha yavaş ilerlediği sonucuna varılmıştır. Oksidan:substrat molar oranı 3'ten küçük olduğunda yan ürün olarak BP oluşumu gözlenmiştir. Şekil 3.56' da FePcTS/ KHSO_5 katalizör:oksidan sistemi tarafından katalizlenen TMP'ün oksidasyonu için önerilen mekanizma yer almaktadır [Çimen and Türk, 2008].



Şekil 3.56: FePcTS tarafından katalizlenen TMP'ün oksidasyonu için önerilen mekanizma.

İşci ve grubu tarafından ilk kez tetraaza makrosiklik gruplarını taşıyan ftalosiyanın rapor edilmiştir (Şekil 3.57). TBHP varlığında DMF ve DMSO içerisinde gerçekleşen reaksiyonlarda DMSO kullanıldığında 40°C sıcaklıkta %61 ile en yüksek dönüşüm gerçekleşmiş, TMK %14 verimle elde edilmiş olup, oksidasyon seçiciliği %23 olarak bulunmuştur. Düşük TMK veriminin, TMF'nin oksidatif eşleşme ürünü sonucu BP'nin oluşumu ile açıklanabileceği belirtilmiştir. Hazırlanan katalizörün oksidasyon şartları altında kararsız olduğu ve bu durumun tetraaza döngüsünden kaynaklanabileceği sonucuna varılmıştır. Kompleksin oksidasyona karşı stabilitesini arttırmak ve tek elektronlu oksidasyon yolunu daha uygun olan çok elektronlu bir sürece değiştirmek için tetraaza bölgelerinin metalize edilmesi gerektiği vurgulanmıştır [İşci et al., 2009].

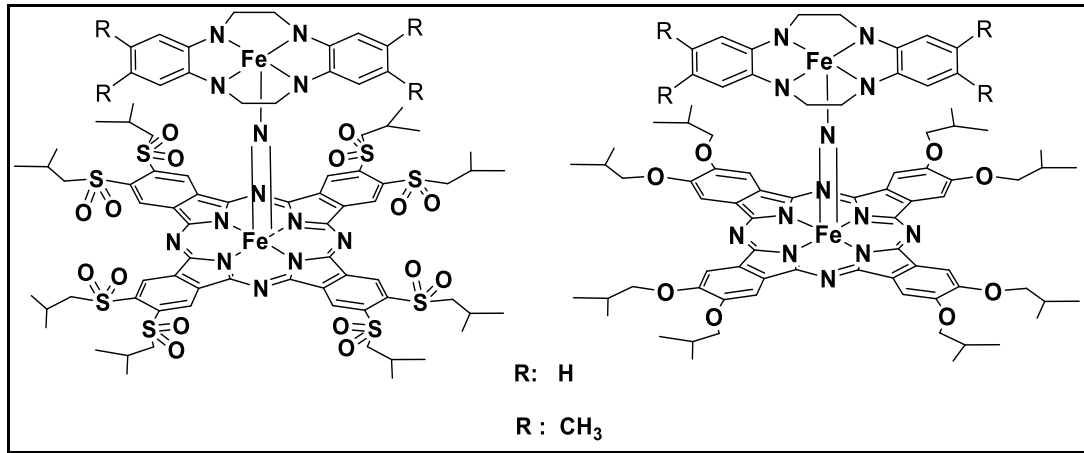


Şekil 3.57: Tetraaza makrosiklik grubunu ihtiva eden demir ftalosiyanın.

4. TASARIM

4.1. μ -nitrido Nonhem/Ftalosiyenin Demir Komplekslerin Tasarımı

Literatür bilgileri incelendiğinde sınırlı sayıda μ -nitrido demir ftalosiyenin komplekslerinin mevcut olduğu görülmektedir [İşci et al., 2014b]. Bu nedenle tez çalışması kapsamında non-hem demir komplekslerin yüksek seçiciliği; demir ftalosiyeninlerin kolay sentezlenmeleri, termal ve kimyasal kararlılıkları bir araya getirilerek ilk defa yeni μ -nitrido nonhem/ftalosiyenin demir komplekslerin sentezlenmesi amaçlanmıştır (Şekil 4.1). Literatüre bakıldığında μ -nitrido demir ftalosiyeninlerin katalizör uygulaması alanında güçlü ve kararlı oksidasyon katalizörleri oldukları bilinmektedir [Sorokin, 2017]. μ -nitrido kompleksleri alanında katalizör uygulamalarına katkı sağlayabilmek adına hedeflenen bu moleküllerin oksidasyon reaksiyonu denemelerinde test edilmesi amaçlanmıştır.



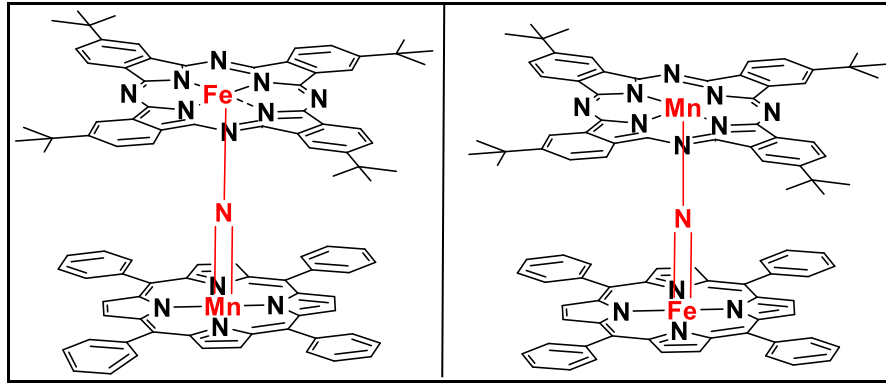
Şekil 4.1: Tasarlanan μ -nitrido nonhem-ftalosiyenin demir komplekslerin moleküler yapısı.

μ -nitrido nonhem-ftalosiyenin demir komplekslerini sentezleyebilmek için öncelikle monomerik demir ftalosiyeninlerin ve non-hem demir komplekslerin sentezleri gerçekleştirildi. Monomerik komplekslerin başarılı bir şekilde sentezlenmesine rağmen nonhem demir komplekslerinin çözünürlük sorunundan dolayı hedeflenen son basamaktaki reaksiyonlar gerçekleşmediği için μ -nitrido nonhem-ftalosiyenin demir kompleksleri elde edilemedi. Bu nedenle oksidasyon

denemeleri de gerçekleştirilemedi. Bunun üzerine daha önceki çalışmalarda sentezlenmemiş, literatüre katkı sağlayacak yeni μ -nitrido heteroleptik/heterometalik porfirinoidlerin tasarımı önerildi.

4.2. μ -Nitrido Heteroleptik/Heterometalik Porfirinoidlerin Tasarımı

Literatüre bakıldığında Fe-Mn metalllerinden oluşan homoleptik/heterometalik μ -nitrido komplekslerinin sentezine ait sadece 2 adet makale, heteroleptik/heterometalik μ -nitrido kompleksine ait sadece 1 adet makale bulunmaktadır ve bu makalede dimeri oluşturan ftalosiyanın halkası sübstitue grubu içermemektedir [İşci et al., 2014b].



Şekil 4.2: Tasarlanan μ -nitrido heteroleptik/heterometalik porfirinoidlerin moleküler yapısı.

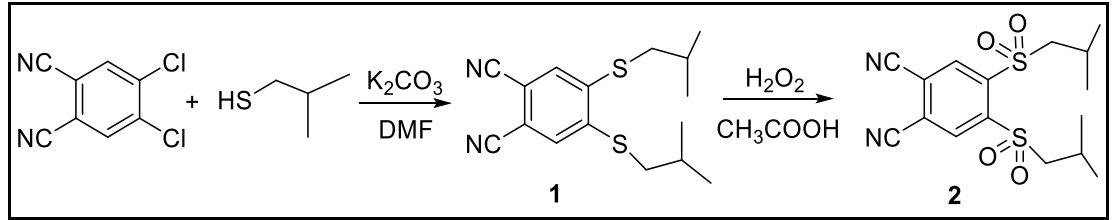
Bu nedenle ilk defa Fe-Mn metal içerikli halkalarında substitue gruplar bulunan heteroleptik/heterometalik μ -nitrido porfirinoid kompleksleri önerildi (Şekil 4.2). Şu ana kadar literatürde Fe-Mn metali içeren heteroleptik/heterometalik μ -nitrido komplekslerinin oksidasyon katalizörü olarak kullanımına dair çalışma bulunmamaktadır ve bu durum oldukça ilgi çekicidir. Bu tez çalışmasında heteroleptik/heterometalik μ -nitrido porfirinoid komplekslerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Metalin etkisini ve makrosiklik yapının etkisini gözlemleyebilmek için önerilen μ -nitrido porfirinoidlerin oksidasyon reaksiyonları üzerine katalitik etkileri araştırılacak ve sonuçlar birbirleriyle kıyaslanacaktır.

5. BULGULAR ve TARTIŞMA

5.1. Ftalonitriller

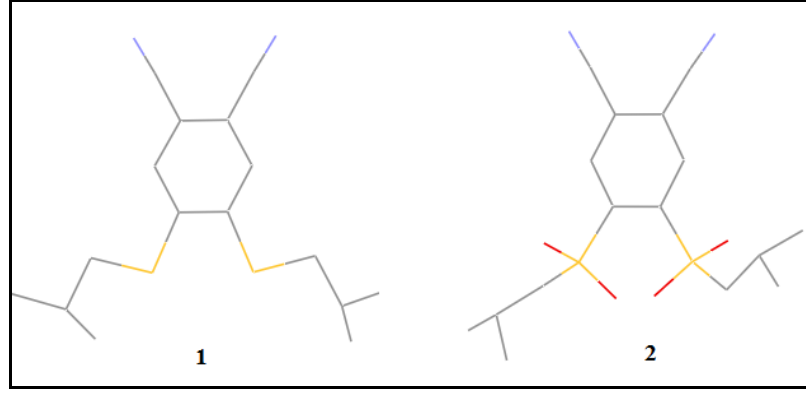
5.1.1. 4,5-bis(izobütantiyo) ve 4,5-bis(izobütilsülfonil) Ftalonitril

Elektron çekici alkil sülfonil gruplarını içeren okta izobütilsülfonil demir ftalosiyanın elde etmek amacıyla, başlangıç maddesi olarak kullanılan 4,5-dikloroftalonitrilden yola çıkılarak, izobütantiyol ile potasyum karbonat (K_2CO_3) varlığında ve dimetilformamit (DMF) çözücüsü içerisinde 4,5-bis(izobütantiyo) ftalonitril (1) sentezlendi (Şekil 5.1). 4,5-bis(izobütantiyo) ftalonitrilin de H_2O_2/CH_3COOH varlığında oksidasyonu sonucu 4,5-bis(izobütilsülfonil) ftalonitril (2) elde edilmiştir (Şekil 5.1). Bu ftalonitriller etanolde kristallendirilip, saflaştırıldı. Literatürde altı karbonlu zincir uzunluğuna sahip alkiltiyo ve alkilsülfonil ftalonitrillerin mevcut olduğu yayın baz alınarak benzer şekilde 1 ve 2 numaralı ftalonitrillerin sentezleri gerçekleştirilmiştir [İşci et al., 2009, İşci et al., 2015].



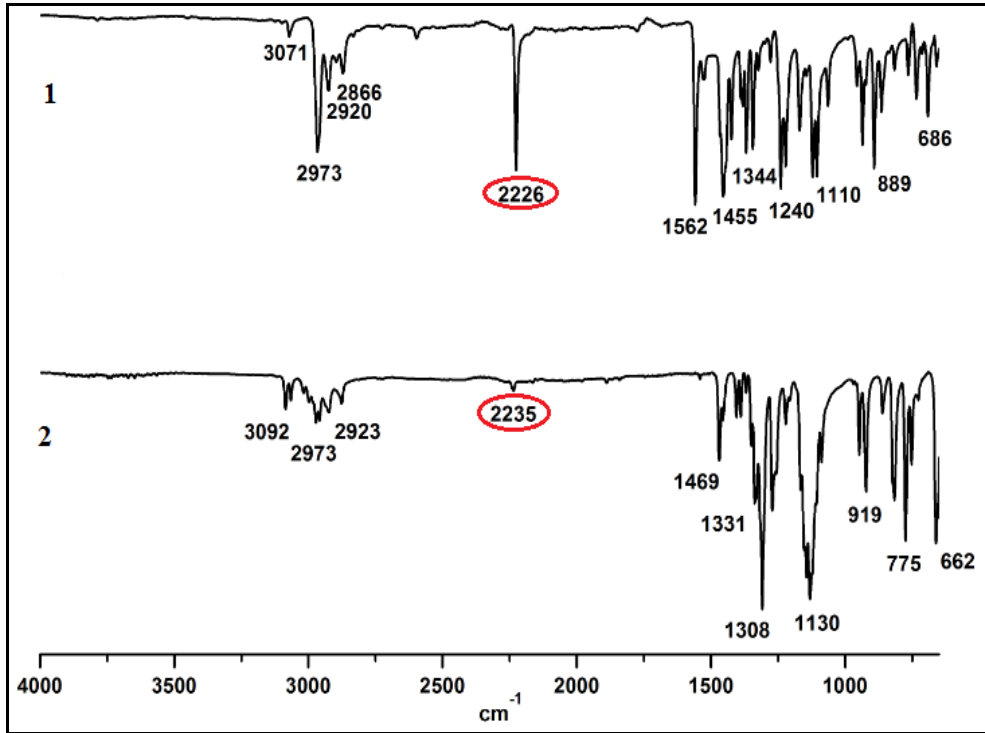
Şekil 5.1: Ftalonitril 1 ve 2' nin sentez yöntemi.

Ftalonitril 1 ve 2 sırasıyla %82 ve %55 verimle sentezlenmiştir. Erime noktası değerleri ise $141^\circ C$ ve $201^\circ C$ olarak belirlenmiştir. X-ışını kristal yapı analizi ile aydınlatılan moleküler yapılar Şekil 5.2'de gösterilmiştir. 1 numaralı ftalonitrilde gri renk C atomlarını, mavi renk N atomlarını, sarı renk S atomlarını temsil etmektedir. 2 numaralı ftalonitrilin 1 numaralı ftalonitrilden farkı ise yükseltgenme sonucu oluşan kükürt atomuna bağlı kırmızı renkteki O atomlarıdır. Ftalonitrillerin x-ray sonucu yapıları desteklemektedir.



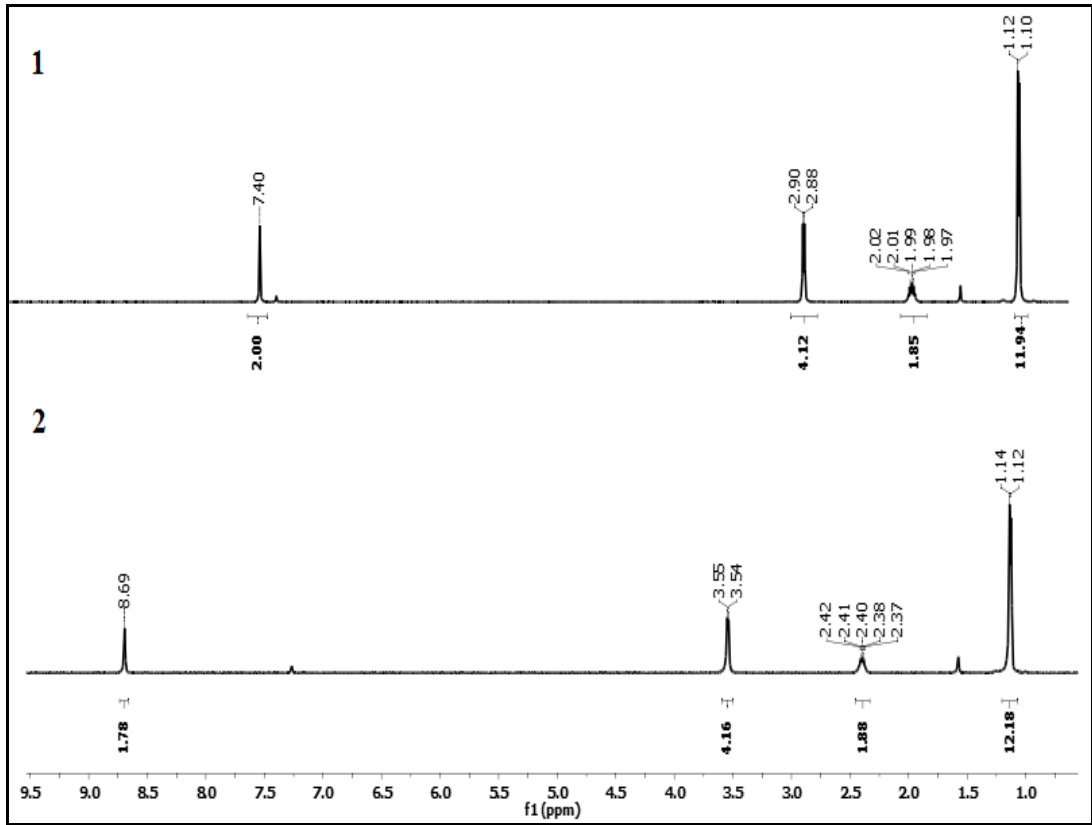
Şekil 5.2: Ftalonitril 1 ve 2'ye ait X-Ray yapıları.

Ftalonitril 1 ve 2'nin FT-IR spektrumları incelendiğinde aromatik -C-H- gerilmelerine ait pikler 3071 ve 3092 cm^{-1} 'de, alifatik -C-H- gerilmelerine ait pikler 2866 ve 2973 cm^{-1} arasında, $\text{-C}\equiv\text{N}$ gerilmelerine ait pikler sırasıyla 2226 ve 2235 cm^{-1} 'de ve aromatik -C=C- gerilmelerine ait pikler 1562 ve 1469 cm^{-1} 'de görülmektedir (Şekil 5.3). 1 ve 2 numaralı ftalonitrillere ait bu pikler yapı ile uyumludur. Ftalonitril 2'nin alkilsülfonil grubundaki -SO_2 grubunun germe titreşimlerine ait simetrik pik 1130 cm^{-1} 'de ve asimetrik pik 1308 cm^{-1} 'deki keskin piklerdir. Keskin olan bu pikler, 2235 cm^{-1} 'deki $\text{-C}\equiv\text{N}$ gerilmesine ait pikin zayıf çıkmasına neden olmuştur.



Şekil 5.3: Ftalonitril 1 ve 2' nin FT-IR spektrumları.

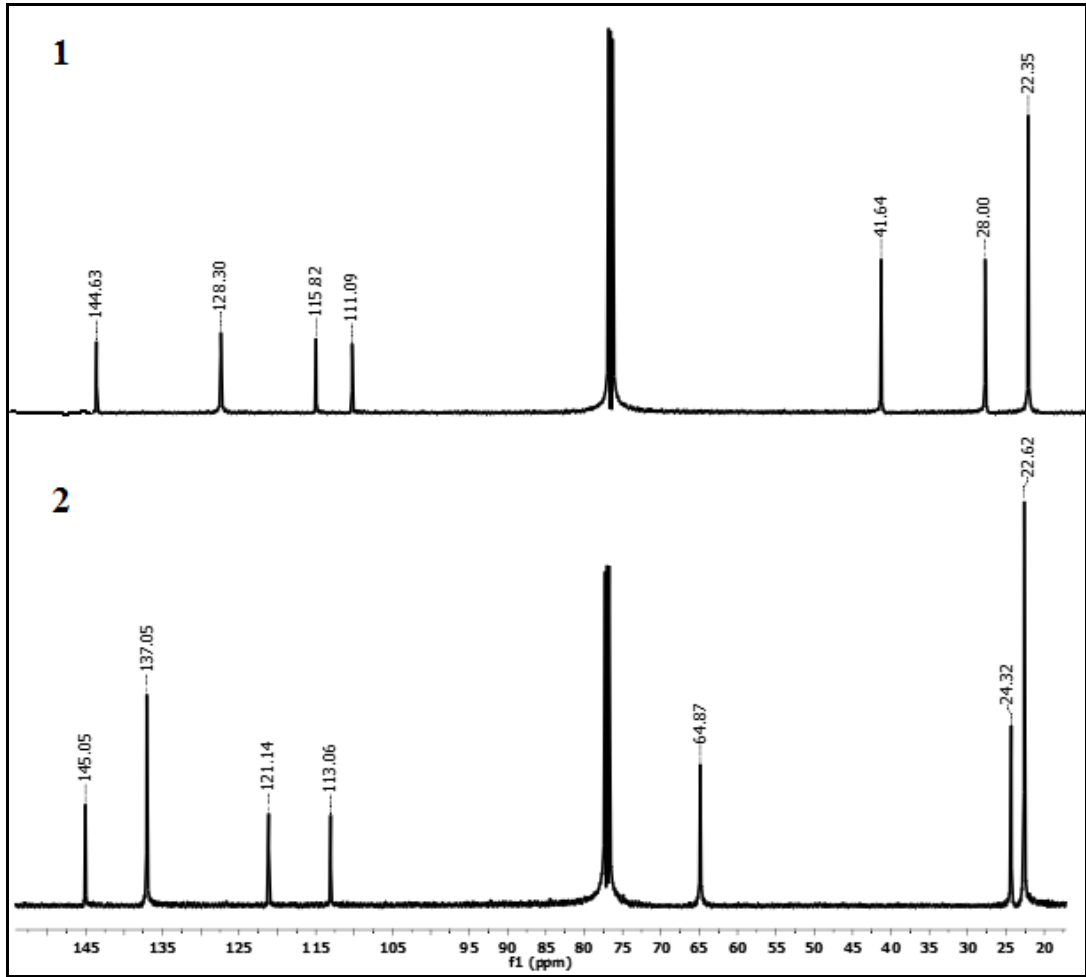
Elde edilen 1 ve 2 numaralı ftalonitrillerin CDCl_3 çözücüsü içerisinde alınan ^1H NMR spektrumları Şekil 5.4'te görülmektedir. Spektrumlar incelendiğinde hem alifatik bölgede hem de aromatik bölgede pikler gözlenmiştir. Alifatik bölgelerdeki sırasıyla 1.10, 1.12 ve 1.12, 1.14 ppm'de görülen ikili pik $-\text{CH}_3$ protonlarına aittir. $-\text{S}-\text{CH}_2-$ birimindeki kükürt atomuna bağlı $-\text{CH}_2$ protonlarına ait 2.90, 2.88 ppm'deki piklerin 3.54, 3.55 ppm'e kaydığı, aromatik bölgedeki protonların ise 7.40 ppm'den 8.69 ppm'e kaydığı görülmektedir. Alifatik ve aromatik bölgelerdeki protonların yüksek alandan düşük alana doğru kayması elektron çekici $-\text{SO}_2$ grubundan dolayıdır. Aromatik ve alifatik protonların integral değerleri 1 ve 2 numaralı ftalonitrillerin yapılarını desteklemektedir.



Şekil 5.4: Ftalonitril 1 ve 2' nin ^1H NMR spektrumları (CDCl_3).

Elde edilen 1 ve 2 numaralı ftalonitrillerin CDCl_3 çözücüsü içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumları Şekil 5.5'te görülmektedir. Spektrumlar incelendiğinde her iki spektrum için de 3 tanesi alifatik bölgede 4 tanesi aromatik bölgede olmak üzere toplam 7 adet farklı karbon piki gözlenmektedir. İki nitril için de alifatik bölgedeki karbonlara ait pikler 22.35 ppm ve 64.87 ppm arasında gözlemlendi. 22.35 ppm ve 22.62

ppm'deki pikler uç $-CH_3$ gruplarındaki karbonlara ait piklerdir. 1 numaralı ftalonitrile ait alifatik bölgedeki $-S-CH_2-$ grubundaki kükürt atomuna bağlı karbona ait 41.64 ppm'deki pikin, 64.87 ppm'e kayması 2 numaralı ftalonitrilin $-SO_2$ grubu içerdiğini doğrulamaktadır. Aromatik bölgedeki karbonların pikleri ise 111.09 ppm ve 145.05 ppm aralığında çıkmıştır. Nitrillere ait $C\equiv N$ karbon pikleri sırasıyla 115.82 ppm'de ve 113.06 ppm'de gözlenmiştir. Alifatik ve aromatik karbonlara ait tüm bu pikler 1 ve 2 numaralı ftalonitril yapıları ile uyumludur.



Şekil 5.5: Ftalonitril 1 ve 2' nin ^{13}C NMR spektrumları ($CDCl_3$).

1 ve 2 numaralı ftalonitrilin yapısı aynı zamanda Q-TOF yüksek çözünürlüklü kütle spektroskopisi tekniği ile de aydınlatılmıştır. Analiz sonucu değerlendirildiğinde 1 numaralı ftalonitrile ait 304.29643'te gözlenen molekül iyon pikinin yanı sıra; 305.11405'de $[M+H]^+$ piki de gözlenmiştir. 2 numaralı ftalonitrile ait 369.21170'te

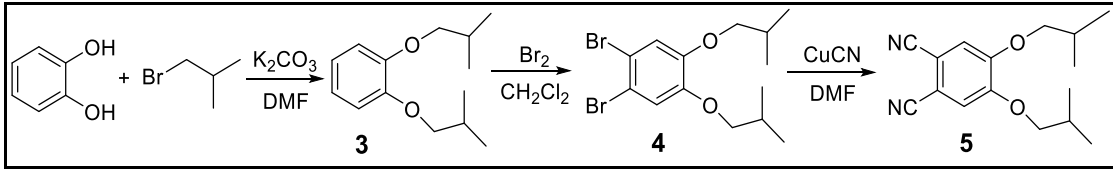
molekül iyon piki görülmektedir. Bileşiklere ait hesaplanan ve teorik değerler Tablo 5.1 'de verilmiştir.

Tablo 5.1: 4,5-bis(izobütantiyo) ftalonitrilin (1) ve 4,5-bis(izobütilsülfonil) ftalonitrilin (2) yüksek çözünürlüklü kütle analiz değeri.

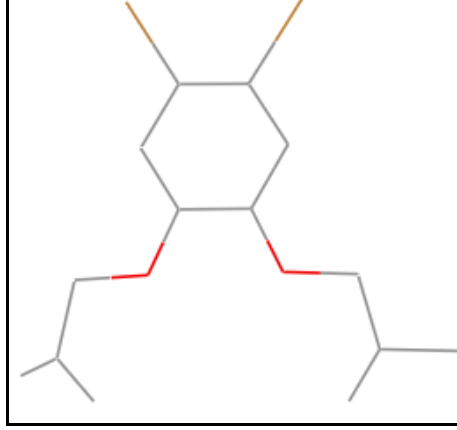
Ftalonitril	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (g/mol)	Teorik Değer (m/z)
1	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ S ₂	304.470	304.29643 [M] ⁺ , 305.11405 [M+H] ⁺
2	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₄ S ₂	368.466	369.21170 [M] ⁺

5.1.2. 4,5-diizobütoksi Ftalonitril ve Sentez Aşamaları

Elektron verici izobütoksi gruplarını içeren okta izobütoksi demir ftalosiyanın elde etmek amacıyla, katekolden başlayarak üç aşamada ftalonitril sentezlendi (Şekil 5.6). İlk aşamada katekolün K₂CO₃ ve DMF varlığında izobütil bromür ile reaksiyonu sonucu 1,2-diizobütoksibenzen (3) bileşiği elde edildi. İkinci aşamada 1,2-diizobütoksibenzenin, bromür (Br₂) ile diklorometan (DCM) içerisinde reaksiyonundan 1,2-dibromo-4,5-diizobütoksibenzen (4) bileşiği sentezlendi. Son aşamada ise 1,2-dibromo-4,5-diizobütoksibenzenin bakır(I) siyanür (CuCN) varlığında ve DMF içerisindeki reaksiyonundan istenilen 4,5-diizobütoksi ftalonitril (5) bileşiği elde edildi. Uygun çözücü sistemleri kullanılarak kolon kromatografisi yöntemi ile bileşikler saf olarak elde edildi. 1,2-dibromo-4,5-diizobütoksibenzen (4) ve 4,5-diizobütoksi ftalonitril (5) bileşiği literatüre benzer şekilde sentezlenmiştir [Yanagisawa et al., 2004].



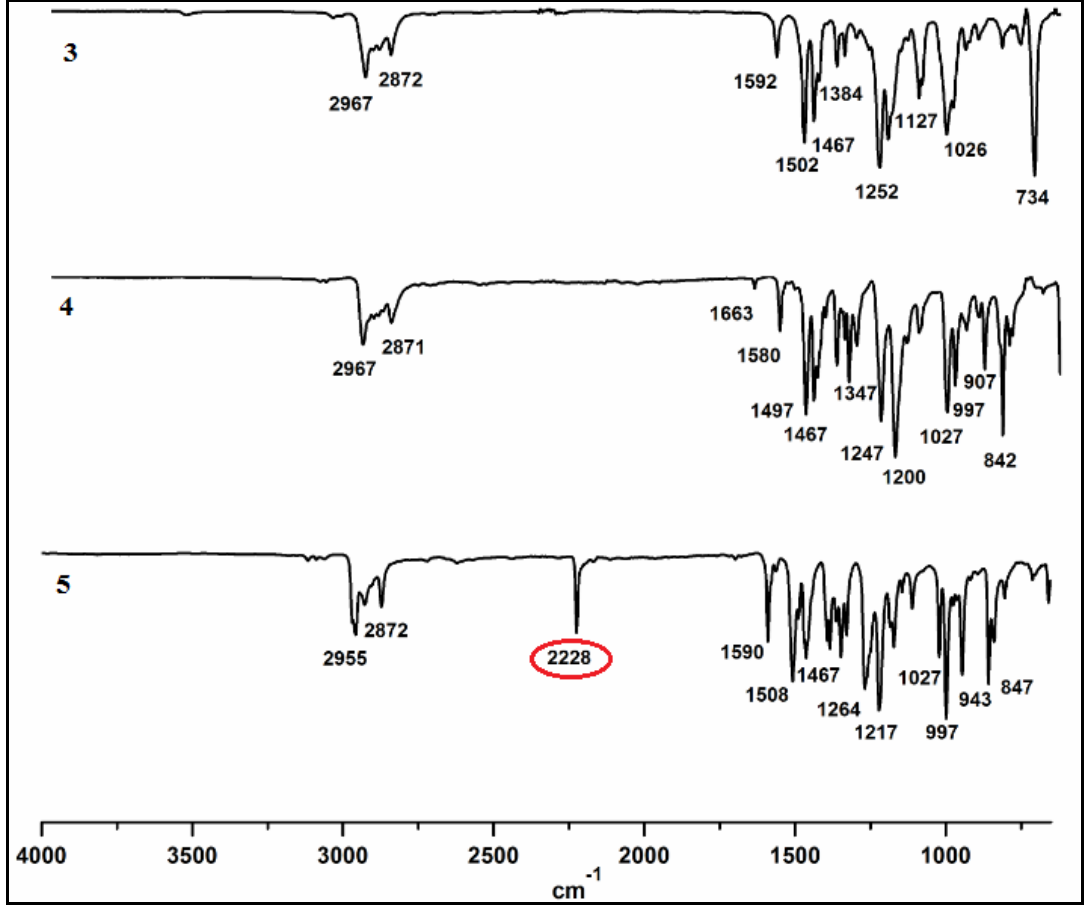
Şekil 5.6: 3-5 numaralı bileşiklerin sentez yöntemi.



Şekil 5.7: 4 numaralı bileşiğe ait X-Ray yapısı.

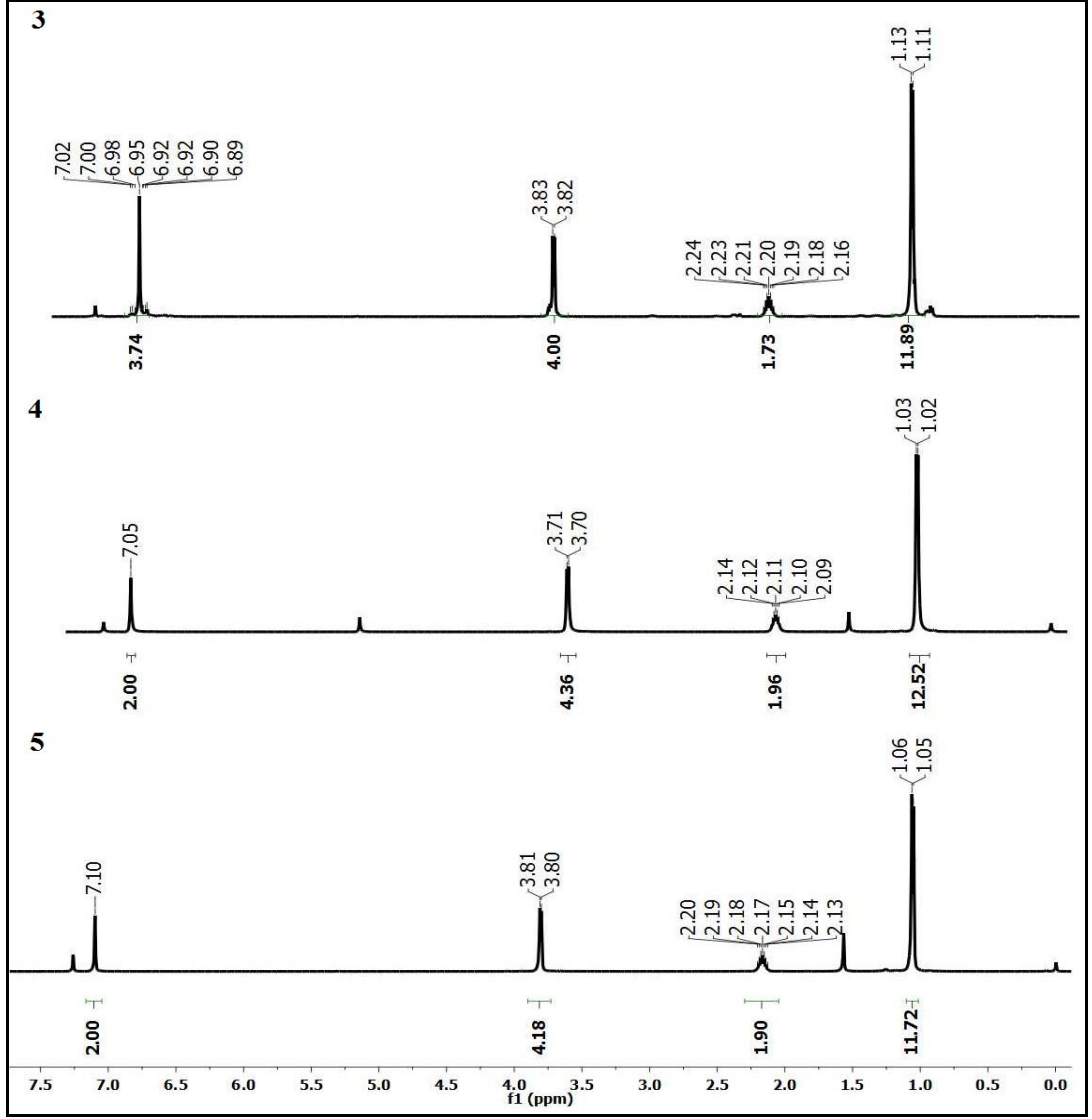
3 numaralı bileşik %75 verimle, 4 numaralı bileşik %70 verimle sentezlenmiştir. 5 numaralı ftalonitril %40 verimle sentezlenmiş olup, erime noktası 115-119°C olarak ölçülmüştür. Literatürde yer alan 5 karbonlu düz zincirli alkoksi ftalonitril ise %47 verimle sentezlenmiştir [Yanagisawa et al., 2004]. Verim değeri literatür ile uyumludur. X-ışını kristal yapı analizi ile aydınlatılan 4 numaralı bileşiğin moleküler yapısı Şekil 5.7’de gösterilmiştir. Gri renk C atomlarını, koyu sarı renk Br atomlarını, kırmızı renk ise O atomlarını temsil etmektedir. Bileşiğin x-ray sonucu yapıyı desteklemektedir.

Bileşik 3, 4 ve ftalonitril 5’e ait FT-IR spektrumları incelendiğinde aromatik -C-H- gerilmelerine ait pikler sırasıyla 2967, 2967 ve 2955 cm^{-1} ’de, alifatik -C-H- gerilmelerine ait pikler sırasıyla 2872, 2871 ve 2872 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. Bileşik 4’te -C $\equiv$ N pikinin olmayışı ve ftalonitril 5’te -C $\equiv$ N gerilmesine ait pikin 2228 cm^{-1} ’de ortaya çıkması ftalonitril oluşumunu desteklemektedir. Bileşiklerin aromatik -C=C- gerilmelerine ait piklerin 1580, 1590 ve 1592 cm^{-1} ’ de, -C-O- gerilmesine ait piklerin 1252-1026 cm^{-1} arasında görülmesi yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.8). Bileşiklere ait tüm bu pikler yapı ile uyumludur.



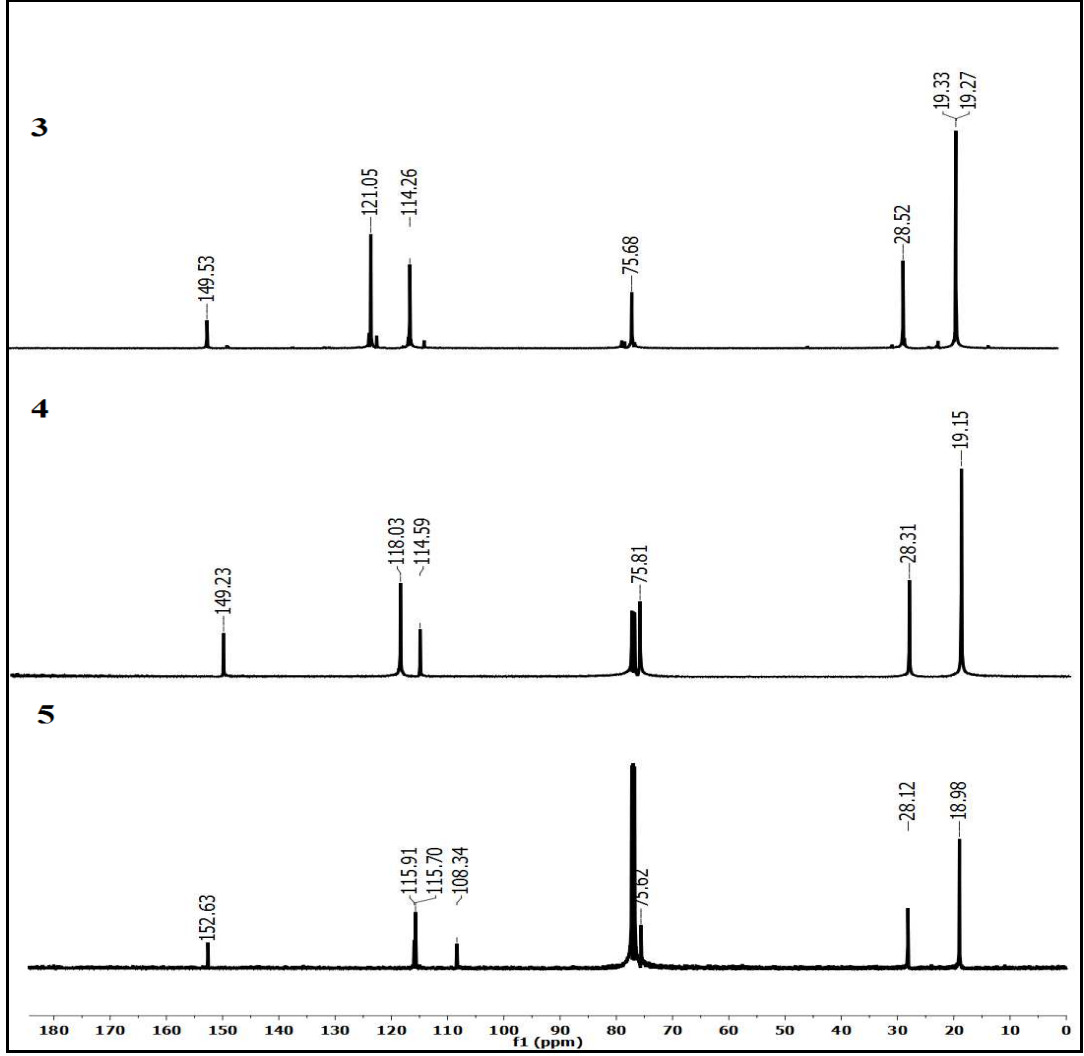
Şekil 5.8: 3-5 numaralı bileşiklerin FT-IR spektrumları.

Elde edilen 3, 4 ve 5 numaralı bileşiklerin CDCl_3 çözücüsü içerisinde alınan ^1H NMR spektrumları Şekil 5.9’da görülmektedir. Spektrumlar incelendiğinde hem alifatik bölgede hem de aromatik bölgede pikler gözlenmiştir. Alifatik bölgelerdeki 1.02-1.13 ppm arasında görülen ikili pikler $-\text{CH}_3$ protonlarına aittir. $-\text{O}-\text{CH}_2-$ birimindeki oksijen atomuna bağlı CH_2 protonlarına ait ikili pikler 3.70-3.83 ppm arasındadır. 3 numaralı bileşiğin aromatik bölgesine ait protonlar 6.89-7.02 ppm arasında pik çokluğu şeklinde gözlenmiştir. 4 ve 5 numaralı bileşiklerin aromatik bölgelerine ait pikler ise 7.05 ve 7.10 ppm’de gözlemlendi. Aromatik ve alifatik protonların integral değerleri 3, 4 ve 5 numaralı bileşiklerin yapılarını desteklemektedir.



Şekil 5.9: 3-5 numaralı bileşiklerin ^1H NMR spektrumları (CDCl_3).

Elde edilen 3, 4 ve 5 numaralı bileşiklerin CDCl_3 çözücüsü içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumları Şekil 5.10'da görülmektedir. Spektrumlar incelendiğinde 3 ve 4 numaralı bileşikler için 3 tanesi alifatik bölgede 3 tanesi aromatik bölgede olmak üzere toplam 6 adet farklı karbon piki, 5 numaralı ftalonitril için de 3 tanesi alifatik bölgede 4 tanesi aromatik bölgede olmak üzere toplam 7 adet farklı karbon piki gözlenmektedir. Alifatik bölgedeki karbonlara ait pikler 18.98-75.81 ppm arasındaki geniş bir aralıkta gözlemlendi. Aromatik bölgedeki karbonların pikleri ise 108.34-152.63 ppm aralığında çıkmıştır. 5 numaralı ftalonitrile ait $\text{C}\equiv\text{N}$ karbon piki 108.34 ppm'de gözlenmiştir. Alifatik ve aromatik karbonlara ait tüm bu pikler 3, 4 ve 5 numaralı bileşiklerin yapıları ile uyumludur.



Şekil 5.10: 3-5 numaralı bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumları (CDCl_3).

1,2-diizobütoksi benzen (3) ve 1,2-dibromo-4,5-diizobütoksibenzen (4) bileşiklerinin yapısı aynı zamanda MALDI-TOF tekniği ile aydınlatılmıştır. Analiz sonucu değerlendirildiğinde 3 numaralı bileşiğe ait 241.933'te $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}]^+$ piki, 4 numaralı bileşiğe ait 381.455'te $[\text{M}+\text{H}]^+$ piki gözlenmiştir. Bileşiklere ait hesaplanan ve teorik değerler Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.2: 3 ve 4 numaralı bileşiklerinin kütle analiz değerleri.

Ftalonitril	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (g/mol)	Teorik Değer (m/z)
3	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$	222.328	241.933 $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}]^+$
4	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{O}_2$	380.120	381.445 $[\text{M}+\text{H}]^+$

4,5-diizobütoksi ftalonitrilin (5) yapısı da Q-TOF yüksek çözünürlüklü kütle spektroskopisi tekniği ile aydınlatılmıştır. 273.15945'te $[M+H]^+$ piki gözlenmiştir. Bileşiğe ait hesaplanan ve teorik değerler Tablo 5.3'te verilmiştir

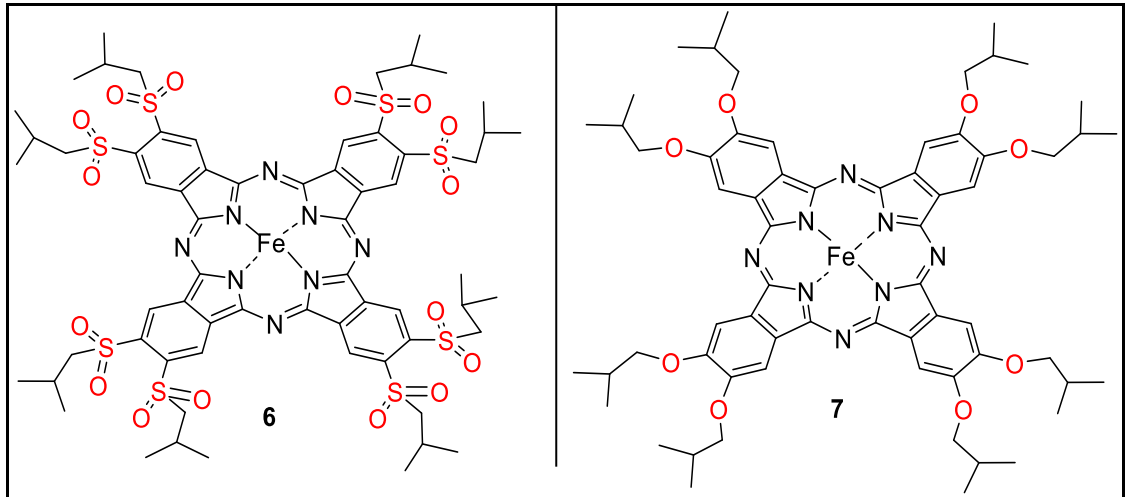
Tablo 5.3: 5 numaralı ftalonitrilin yüksek çözünürlüklü kütle analiz değeri.

Ftalonitril	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (g/mol)	Teorik Değer (m/z)
5	$C_{16}H_{20}N_2O_2$	272.348	273.15945 $[M+H]^+$

5.2. Monomerik Demir Ftalosiyaninler

Okta-izobütilsülfonil demir (II) ftalosiyanin (6) bileşiği 4,5-bis(izobütilsülfonil) ftalonitrilin $FeCl_2$ varlığında DMF/o-DCB (2:1) çözücü karışımı içerisindeki tetramerizasyonundan %20 verimle elde edilmiştir (Şekil 5.11). Literatüre benzer şekilde sentezlenmiş olup verim değeri literatür ile uyumludur [İşci et al., 2009, İşci et al., 2015].

Okta-izobütoksi demir (II) ftalosiyanin (7) bileşiği ise $Fe(CO)_5$ varlığında etilen glikol içerisinde 4,5-diizobütoksi ftalonitrilin tetramerizasyonu sonucu %15 verimle literatüre benzer şekilde sentezlenmiştir (Şekil 5.11) [Kudrik et al., 2011]. Bileşiklerin moleküler yapıları MALDI-TOF kütle, FT-IR ve UV-vis spektroskopileri ile aydınlatılmıştır.



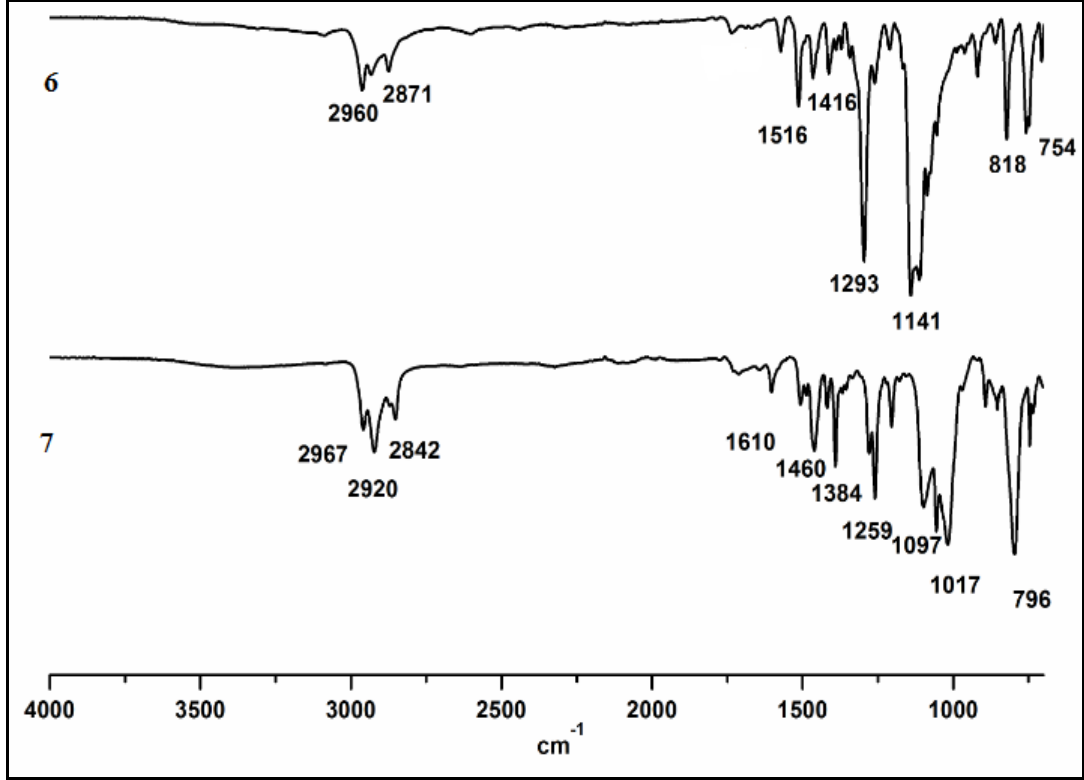
Şekil 5.11: 6 ve 7 numaralı demir ftalosiyaninlerin moleküler yapıları.

6 ve 7 numaralı ftalosiyeninlerin MALDI-TOF analiz sonucu değerlendirildiğinde 6 numaralı ftalosiyanine ait 1548.355'te $[M+4H]^+$ piki, 7 numaralı ftalosiyanine ait 1151.809'da $[M+6H]^+$ piki gözlenmiştir. Ftalosiyeninlere ait hesaplanan ve teorik değerler Tablo 5.4'te verilmiştir.

Tablo 5.4: 6 ve 7 numaralı demir ftalosiyeninlerin kütle analiz değerleri.

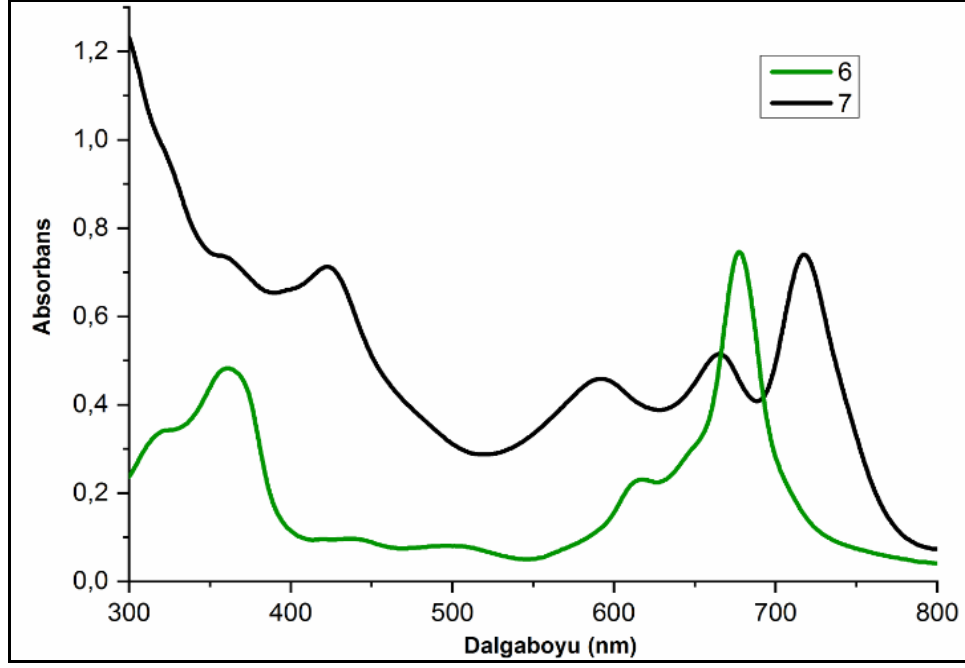
Ftalosiyenin	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (g/mol)	Teorik Değer (m/z)
6	$C_{65}H_{83}FeN_8O_{16}S_8$	1544.744	1548.355 $[M+4H]^+$
7	$C_{64}H_{80}FeN_8O_8$	1145.237	1151.809 $[M+6H]^+$

6 ve 7 numaralı ftalosiyeninlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde aromatik C-H gerilmelerine ait pikler 2960 ve 2920 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilmelerine ait pikler 2871 ve 2842 cm^{-1} 'de ve aromatik -C=C- gerilmelerine ait pikler 1516 ve 1610 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Ftalonitrillere özgü 2235 ve 2228 cm^{-1} 'deki $-C\equiv N$ grubuna ait piklerin kaybolması 6 numaralı ftalosiyenin ve 7 numaralı ftalosiyenin oluşumunu desteklemektedir. 6 numaralı ftalosiyeninde 1293 ve 1141 cm^{-1} 'deki pikler $-SO_2$ grubuna ait germe titreşimleridir. 7 numaralı ftalosiyeninde 1259 ve 1097 cm^{-1} 'de $-C-O-$ gerilmesine ait pikler görülmektedir (Şekil 5.12). Ftalosiyeninlere ait tüm bu pikler yapı ile uyumludur.



Şekil 5.12: 6 ve 7 numaralı demir ftalosiyanınların FT-IR spektrumları.

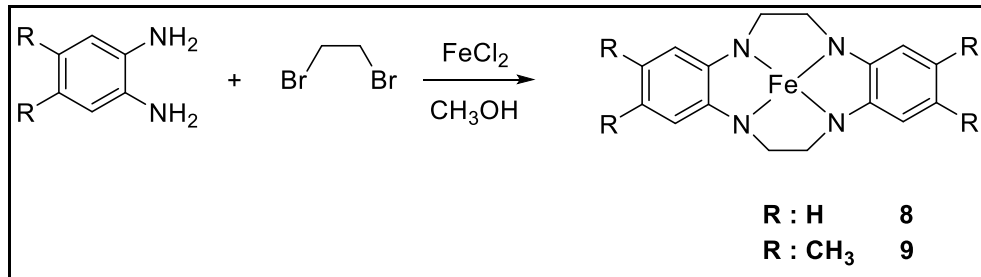
6 ve 7 numaralı ftalosiyanınların kloroform (CHCl_3) içerisinde 1×10^{-5} M derişimde alınan UV- Vis spektrumları üstüste çakıştırıldığında grafiklerde farklılıklar açığa çıkmıştır (Şekil 5.13). 6 numaralı ftalosiyanınin spektrumuna bakıldığında, 679 nm'de $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait Q bandı, 365 nm'de $n-\pi^*$ geçişlerine ait soret bandı (B) ve 616 nm'de küçük bir omuz gözlenmiştir. 7 numaralı ftalosiyanıninde ise, 721 nm'de Q bandı, 423 nm'de B bandı ve agregasyon nedeniyle 592 ve 666 nm'de omuzlar gözlenmiştir. 6 numaralı ftalosiyanınin içerdığı elektron çekici $-\text{SO}_2$ gruplarının ftalosiyanın halkası üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltmasıyla Q bandının mavi bölgeye doğru kaydığı, 7 numaralı ftalosiyanınin içerdığı elektron verici $-\text{OR}$ gruplarının ftalosiyanın halkası üzerindeki elektron yoğunluğunu artırarak Q bandının kırmızı bölgeye doğru kaydığı gözlenmektedir. Spektrumlar yapılar ile uyumludur.



Şekil 5.13: 6 ve 7 numaralı demir ftalosiyeninlerin CHCl_3 içerisindeki UV-vis spektrumları.

5.3. Non-Hem Demir Kompleksler

o-fenilen diamin ile dibromoetanın FeCl_2 ile metanol içerisindeki reaksiyonu sonucunda 8 numaralı tetraaza makrosiklik ligand (TAML) demir kompleksi literatüre göre elde edildi [Malik et al., 1983]. Aynı sentez yöntemi ile 4,5-Dimetil-1,2-fenilendiaminin dibromoetan ile FeCl_2 varlığında metanol içerisindeki reaksiyonundan 9 numaralı tetrametil tetraaza makrosiklik ligand (TTAML) demir kompleksi elde edildi (Şekil 5.14).



Şekil 5.14: 8 ve 9 numaralı demir komplekslerin sentez yöntemi.

8 ve 9 numaralı demir komplekslerinin yapısı aynı zamanda MALDI-TOF tekniği ile aydınlatıldı. Analiz sonucuna bakıldığında 8 numaralı kompleksin molekül

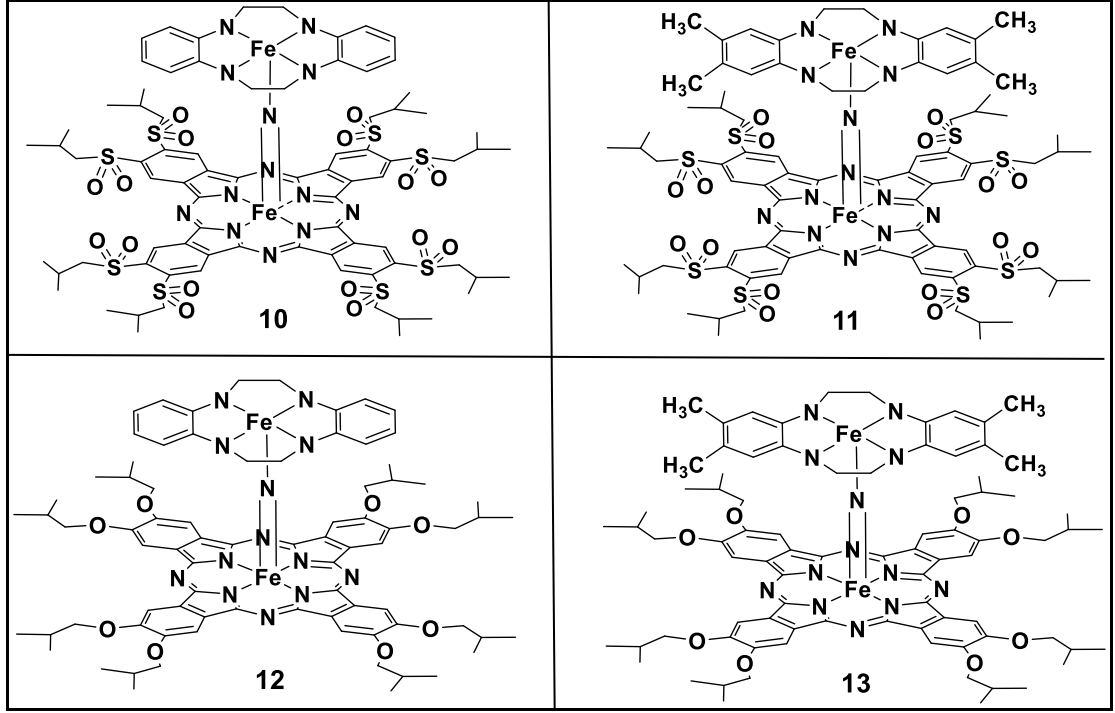
iyon pikine ek olarak 347.323'te $[M+Na+3H]^+$ piki de gözlenmiştir. 9 numaralı komplekse ait 378.314'te $[M+2H]^+$ piki gözlenmiştir. Komplekslere ait hesaplanan ve teorik değerler Tablo 5.5'te verilmiştir.

Tablo 5.5: 8 ve 9 numaralı demir komplekslerin kütle analiz değerleri.

Demir Kompleks	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (g/mol)	Teorik Değer (m/z)
8	$C_{16}H_{16}FeN_4$	320.177	320.170 $[M]^+$, 347.323 $[M+Na+3H]^+$
9	$C_{20}H_{24}FeN_4$	376.285	378.314 $[M+2H]^+$

5.4. Heteroleptik μ -nitrido Nonhem/Demir Ftalosiyanın Kompleksler

Demir ftalosiyanın 6 ve demir ftalosiyanın 7'nin; nonhem demir kompleksi 8 ve nonhem demir kompleksi 9 ile NaN_3 varlığında 1-kloronaftalen içerisinde ayrı ayrı reaksiyonlar gerçekleştirildi (Şekil 5.15). Saflaştırma işlemleri literatürde belirtildiği gibi yapıldı [İşci et al., 2015]. Ancak kromatografi işlemiyle saflaştırma yapmadan önce alınan MALDI kütle spektrumunda ve saflaştırma işleminden sonra da alınan MALDI kütle spektrumunda sadece demir ftalosiyaninlere ait pikler gözlenmiştir. Alınan FT-IR spektrumunda da $Fe-N=Fe$ pikine ait karakteristik gerilme pikine rastlanmadı. Bunun üzerine demir ftalosiyanınların ve nonhem demir komplekslerinin oranları değiştirilerek birçok reaksiyon denenmiştir, 1-kloronaftalen yerine çözücü olarak ksilen kullanılmıştır. Nonhem demir komplekslerinin çözünürlük sorunundan dolayı hedeflenen μ -nitrido nonhem/ftalosiyanın demir kompleksleri (10, 11, 12, 13) elde edilememiştir.

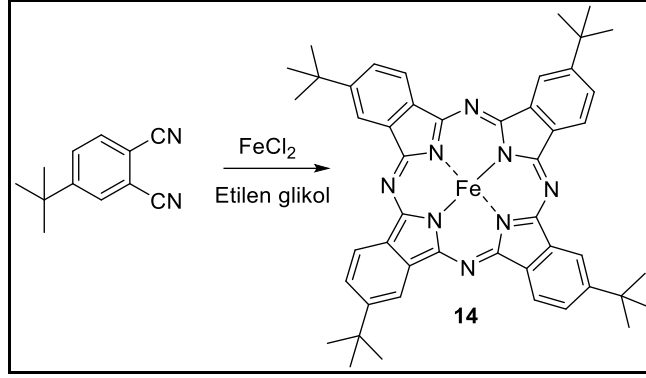


Şekil 5.15: 10, 11, 12 ve 13 numaralı μ -nitrido nonhem/ftalosiyenin demir komplekslerinin moleküler yapıları.

5.5. μ -Nitrido Heteroleptik/Heterometalik Porfirinoidlerin Sentez Basamakları

5.5.1. Monomerik (2,9,16,23-Tetra *tert*-bütıl Ftalosiyanimato) Demir (II)

Ticari olarak satın alınan 4-*tert*bütıl ftalonitrilin FeCl_2 varlığında etilen glikol çözücüsü içerisinde argon gazı altında 150°C sıcaklıkta gerçekleşen reaksiyonu sonucu kolon kromatografisi yöntemi ile 75:1-DCM:Etanol çözücü sisteminde saflaştırılıp (2,9,16,23-tetra *tert*-bütıl ftalosiyanimato) demir (II) ürünü % 40 verim ile elde edildi (Şekil 5.16). Literatüre benzer şekilde sentezlendi, verim değeri literatür ile uyumludur [Metz et al., 1984]. Elde edilen ftalosiyaninin yapısı MALDI-TOF kütle, FT-IR ve UV-vis spektroskopileri ile aydınlatıldı.



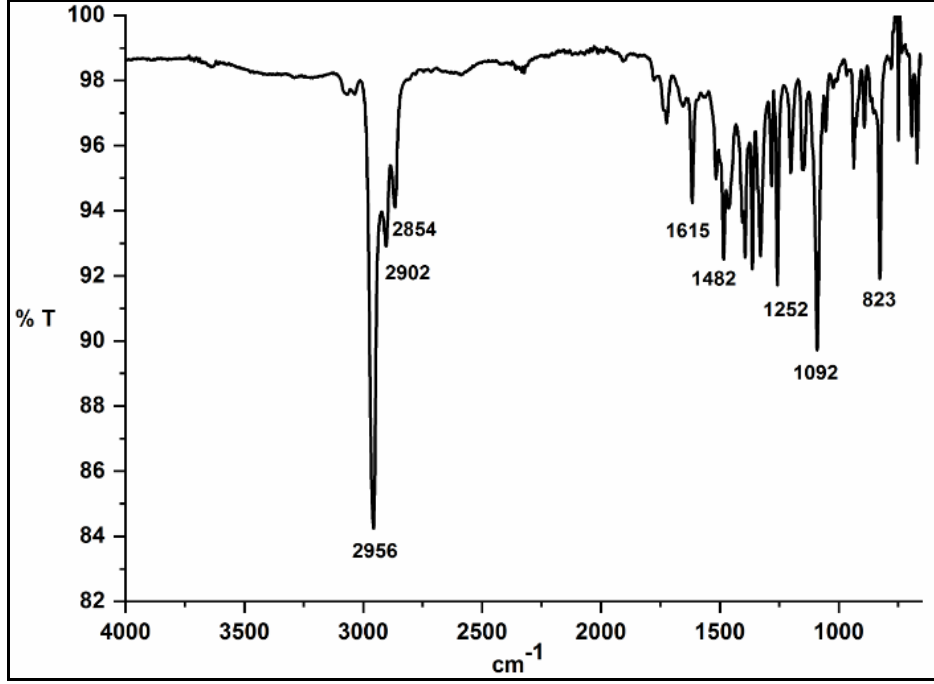
Şekil 5.16: Monomerik tetra *tert*-bütil demir ftalosiyininin (14) sentezi.

14 numaralı demir ftalosiyininin MALDI-TOF analiz sonucuna bakıldığında molekül iyon piki görülmektedir. Ftalosiyanine ait hesaplanan ve teorik değerler Tablo 5.6’da verilmiştir.

Tablo 5.6: Monomerik tetra *tert*-bütil demir ftalosiyininin (14) kütle analiz değeri.

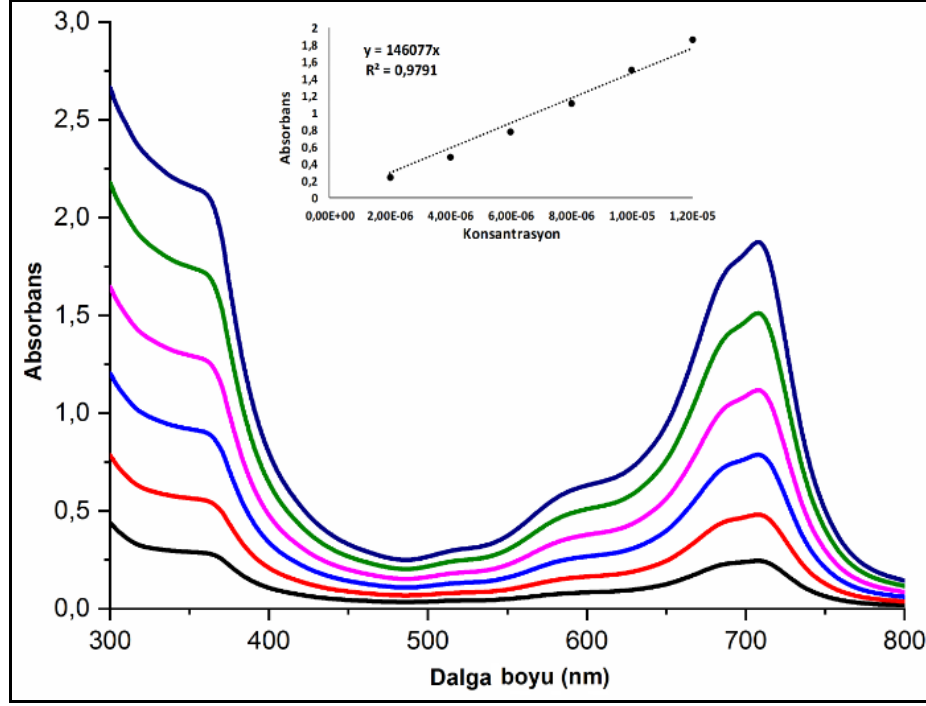
Demir Ftalosiyinin	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (g/mol)	Teorik Değer (m/z)
14	$\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{FeN}_8$	792.813	792.075 $[\text{M}]^+$

14 numaralı demir ftalosiyininin FT-IR spektrumları incelendiğinde aromatik C-H gerilmelerine ait pikler 2956 ve 2902 cm^{-1} ’de, alifatik C-H gerilmelerine ait pik 2854 cm^{-1} ’de ve aromatik $\text{C}=\text{C}$ - gerilmelerine ait pik 1615 cm^{-1} ’de gözlenmiştir (Şekil 5.17). Ftalonitrildeki $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesine ait pikin bulunmaması ftalosiyinin oluşumunu desteklemektedir. Ftalosiyanine ait tüm bu pikler yapı ile uyumludur.



Şekil 5.17: Monomerik tetra *tert*-bütil demir ftalosiyaninin (14) FT-IR spektrumu.

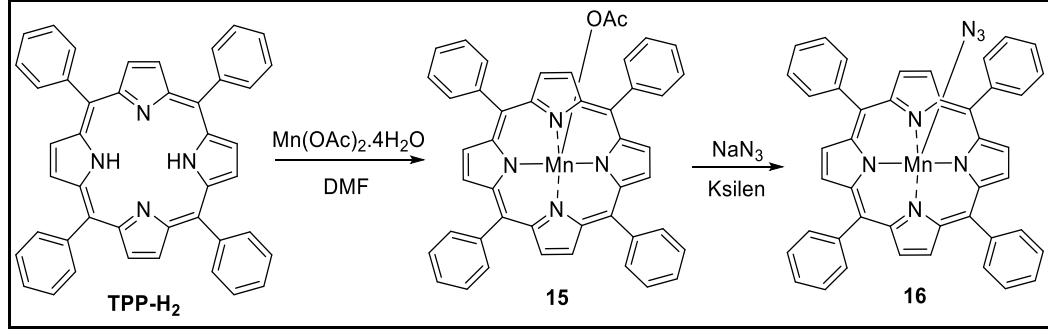
14 numaralı bileşiğin CHCl_3 içerisinde 1-10 μM farklı derişimlerde alınan UV-Vis spektrumunda 711 nm’de ftalosiyanine ait karakteristik Q bandı ve 363 nm’de B bandı gözlemlendi (Şekil 5.18). Derişimlere karşı Q bandının maksimum olduğu absorbans değerine karşı konsantrasyon-absorbans grafiğı çıkarılarak doğrusal grafiğı çizilip R^2 değeri 0.98 olduğu bulundu. Gözlenen spektrumların da yapı ile uyumlu olduğu bulundu.



Şekil 5.18: 14 numaralı bileşiğin CHCl_3 içerisindeki farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları (1-10 μM).

5.5.2. Monomerik Asetato ve Monomerik Azido (Tetrafenilporfirinato) Mangan (III)

Metalsiz tetrafenilporfirin (TPPH_2), mangan tuzu ve DMF varlığında argon gazı altında literatür baz alınarak gerçekleşen reaksiyonda 15 numaralı ürün % 41 verim ile elde edildi [Lomova et al., 2014]. Elde edilen 15 numaralı bileşiğin aşırı miktarda NaN_3 ile oksijeni giderilmiş ksilen çözücüsü içerisinde argon atmosferinde gerçekleşen reaksiyonu sonucu %75 verimle 16 numaralı ürün elde edildi (Şekil 5.19). Reaksiyon ortamından oksijeni uzaklaştırmak için ısıtmaya başlamadan önce de reaksiyon içerisinden 15 dk boyunca argon gazı geçirildi. Elde edilen monomerik azido ve monomerik asetato mangan porfirinlerin yapıları MALDI-TOF kütle, FT-IR ve UV-vis spektroskopileri ile aydınlatıldı.



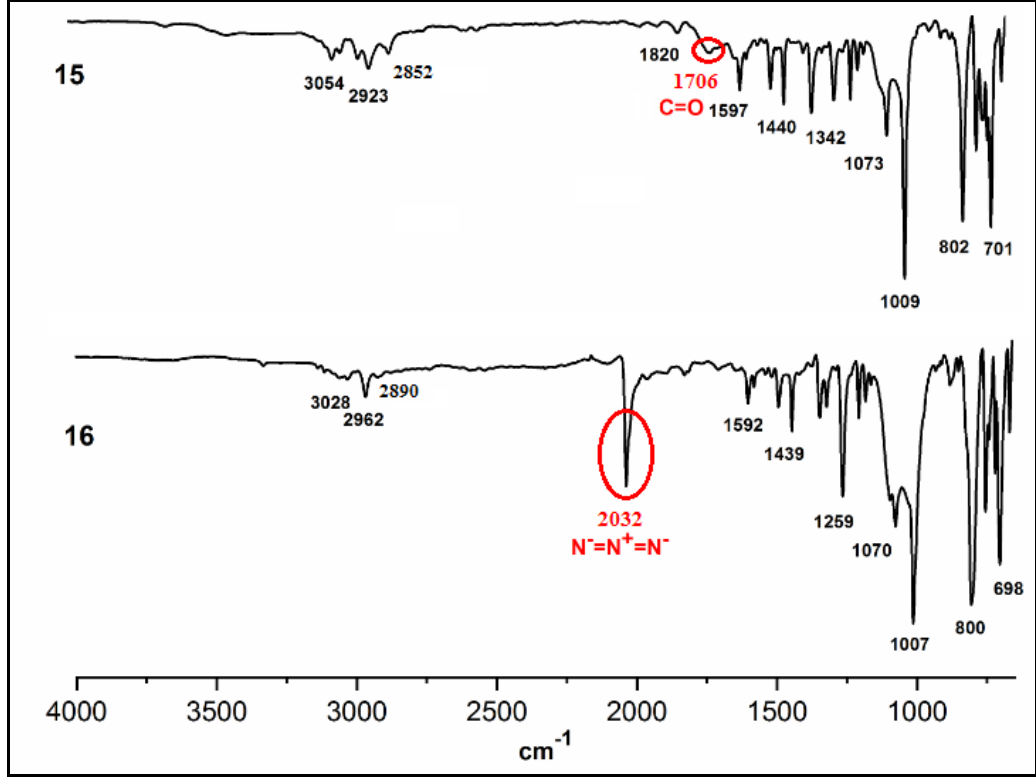
Şekil 5.19: 15 ve 16 numaralı mangan porfirinlerin sentez yöntemi.

15 numaralı mangan porfirin asetatın MALDI-TOF analiz sonucuna bakıldığında asetat grubu kopmuş ve 667.598'te [M-OAc]⁺ piki görülmüştür. 16 numaralı mangan porfirin azitin MALDI-TOF analiz sonucuna bakıldığında azit grubu koparak 667.510'da [M-N₃]⁺ piki görülmüştür. Porfirinlere ait hesaplanan ve teorik değerler Tablo 5.7'de verilmiştir.

Tablo 5.7: 15 ve 16 numaralı bileşiklerin kütle analiz değerleri.

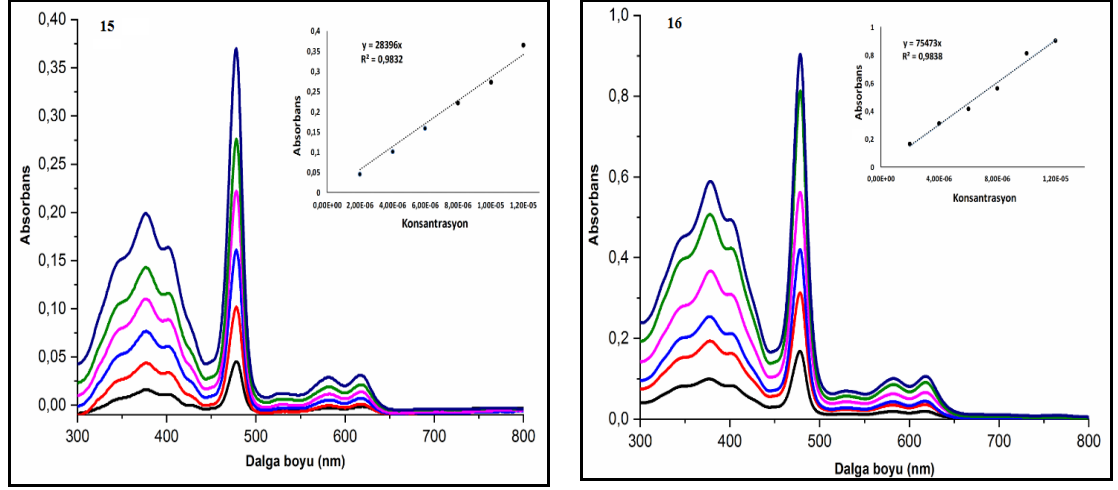
Porfirin	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (g/mol)	Teorik Değer (m/z)
15	C ₄₆ H ₃₁ MnN ₄ O ₂	726.718	667.598 [M-OAc] ⁺
16	C ₄₄ H ₂₈ MnN ₇	709.695	667.510 [M-N ₃] ⁺

15 ve 16 numaralı porfirinlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde; aromatik C-H gerilmelerine ait pikler sırasıyla 3054, 2923 cm⁻¹ arasında, alifatik C-H gerilmelerine ait pikler 2852 ve 2890 cm⁻¹'de ve aromatik -C=C- gerilmelerine ait pikler 1597 ve 1592 cm⁻¹'de gözlenmiştir. 15 numaralı porfirinde asetat grubuna ait C=O piki 1706 cm⁻¹'de, 16 numaralı porfirindeki azit grubuna N₃ ait pik 2032 cm⁻¹'de gözlendi (Şekil 5.20). C=O pikinin kaybolması ve azit pikinin ortaya çıkması 16 numaralı bileşiğin oluşumunu desteklemektedir. Porfirinlere ait tüm bu pikler yapılar ile uyumludur.



Şekil 5.20: 15 ve 16 numaralı mangan porfirinlerin FT-IR spektrumları.

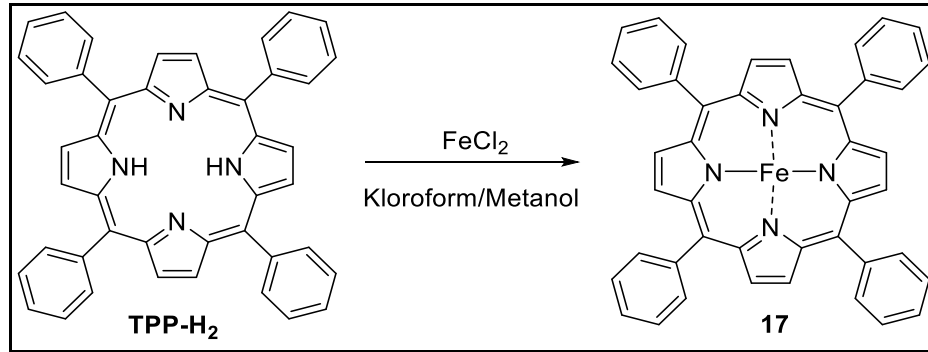
15 ve 16 numaralı bileşiğin CHCl_3 içerisinde 1-10 μM farklı derişimlerde alınan UV-vis spektrumunda 620, 584 ve 479 nm’lerde porfirinlerin karakteristik Q bandı, 377 nm’de karakteristik B bandı görölmektedir (Şekil 5.21). Derişimlere karşı Q bandının maksimum olduğu absorbands değeri karşı konsantrasyon-absorbands grafiği çıkarılarak doğrusal grafiği çizilip R^2 değeri 0.98 olduğu bulundu. Gözlenen spektrumların da yapı ile uyumlu olduğu bulundu.



Şekil 5.21: 15 ve 16 numaralı bileşiğin CHCl_3 içerisindeki farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları (1-10 μM).

5.5.3. Monomerik (5, 10, 15, 20-tetrafenilporfinato) Demir (II)

TPPH₂ ile 1:1.25 oranda kloroform metanol çözücü karışımı içerisinde FeCl_2 varlığında argon gazı altında gerçekleşen reaksiyonda oluşan 17 numaralı ürün 75:1-DCM:Etanol çözücü sisteminde saflaştırılıp % 44 verimle elde edildi (Şekil 5.22). Ürünün yapısı MALDI-TOF kütle, FT-IR ve UV-vis spektroskopileri ile aydınlatıldı.



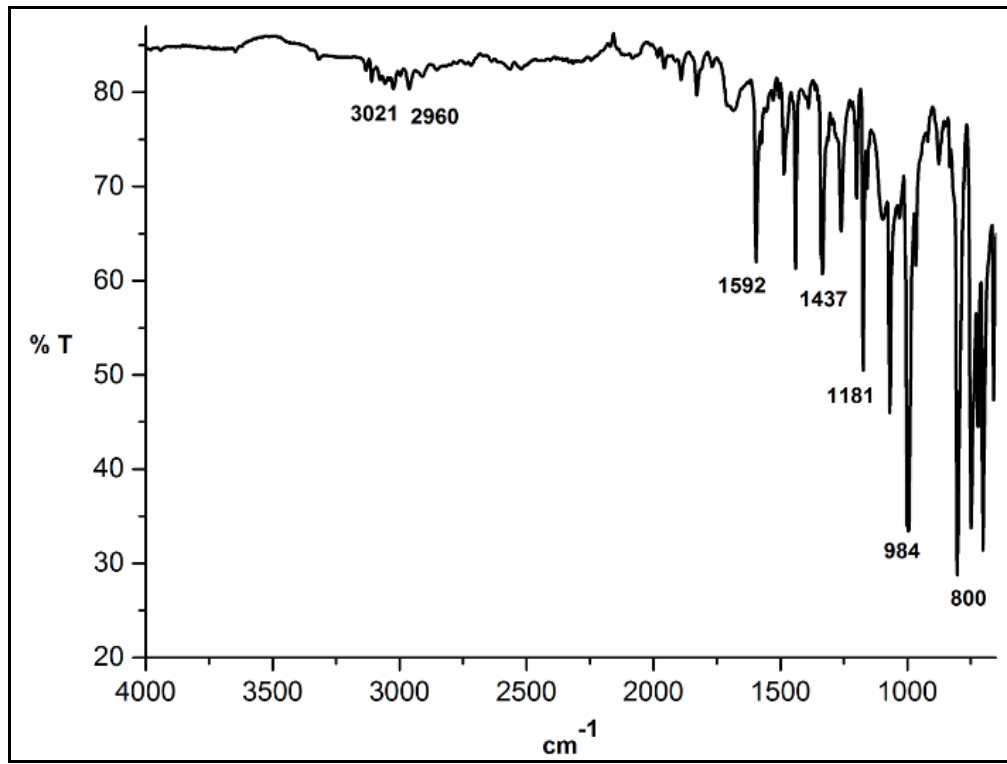
Şekil 5.22: Monomerik tetrafenil demir porfirinin (17) sentez yöntemi.

17 numaralı demir porfirinin MALDI-TOF analiz sonucuna bakıldığında molekül iyon pikinin yanında bileşiğe klorür iyonu eklenmiş 703.940'da $[\text{M}+\text{Cl}]^+$ piki görülmüştür. Porfirine ait hesaplanan ve teorik değerler Tablo 5.8'de verilmiştir.

Tablo 5.8: 17 numaralı bileşiğin kütle analiz değeri.

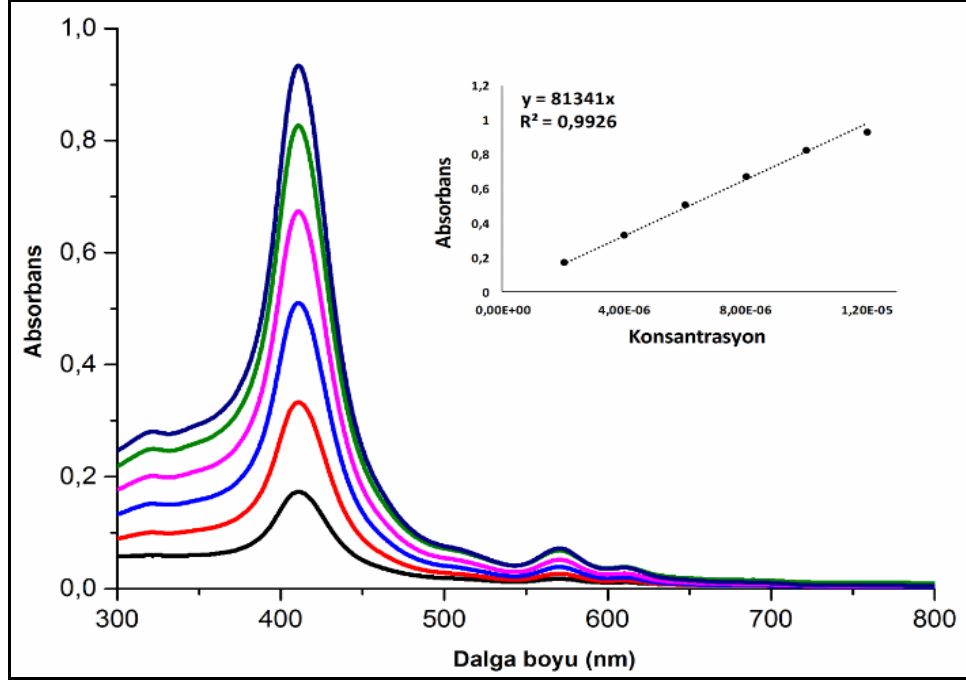
Demir Porfirin	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (g/mol)	Teorik Değer (m/z)
17	C ₄₄ H ₂₈ FeN ₄	668.581	668.870 [M] ⁺ 703.940 [M+Cl] ⁺

17 numaralı demir porfirinin FT-IR spektrumu incelendiğinde; aromatik C-H gerilmelerine ait pikler sırasıyla 3021 cm⁻¹ 'de, alifatik C-H gerilmelerine ait pikler 2960 cm⁻¹'de ve aromatik -C=C- gerilmelerine ait pikler 1592 cm⁻¹'de gözlenmiştir (Şekil 5.23). Demir porfirine ait tüm bu pikler yapı ile uyumludur.



Şekil 5.23: Monomerik tetrafenil demir porfirinin (17) FT-IR spektrumu.

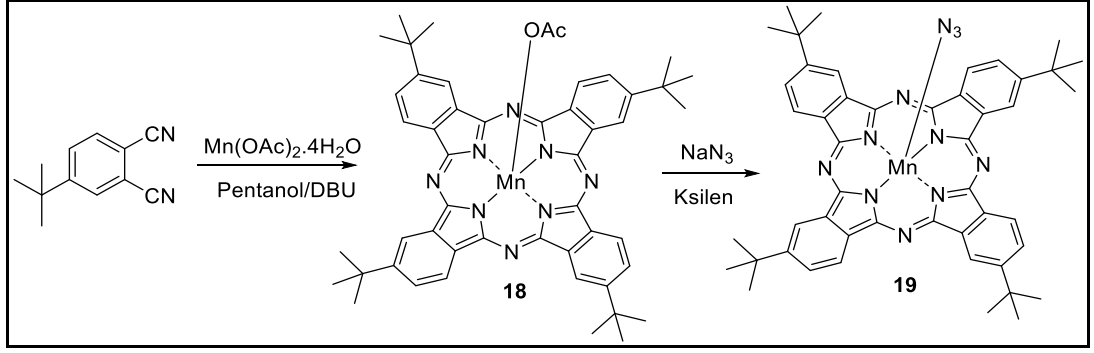
17 numaralı demir porfirinin CHCl₃ içerisinde 1-10 µM farklı derişimlerde alınan UV-vis spektrumunda 610 ve 567 nm'lerde porfirinlerin Q bandı, 411 nm'de karakteristik B bandı görölmektedir (Şekil 5.24). Derişimlere karşı Q bandının maksimum olduğu absorbens değeri karşı konsantrasyon-absorbens grafiği çıkarılarak doğrusal grafiği çizilip R² değeri 0.99 olarak bulundu. Gözlenen spektrumun da yapı ile uyumlu olduğu bulundu.



Şekil 5.24: 17 numaralı bileşiğin CHCl_3 içerisindeki farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları (1-10 μM).

5.5.4. Monomerik Asetato ve Monomerik Azido (Tetra *tert*-bütil Ftalosiyaninato) Mangan (III)

Ticari olarak satın alınan 4-*tert*bütil ftalonitril ile mangan tuzu ve pentanol/DBU varlığında argon gazı altında literatüre benzer şekilde sentezlenen reaksiyonda 18 numaralı ürün %40 verimde elde edildi [Paradine et al., 2015]. Elde edilen 18 numaralı bileşiğin aşırı miktarda NaN_3 kullanılarak oksijeni giderilmiş ksilen çözücüsü içerisinde argon gazı altında gerçekleşen reaksiyonu sonucu %60 verimle 19 numaralı ürün elde edildi (Şekil 5.25). Reaksiyon ortamından oksijeni uzaklaştırmak için ısıtmaya başlamadan önce de reaksiyon içerisinden 15 dk boyunca argon gazı geçirildi. Literatürde azit metale $\text{Mn}\equiv\text{N}$ şeklinde bağlanmış olup nitrido mangan +5 yükseltgenme basamağına sahiptir ve %84 verimle sentezlenmiştir. Monomerik azido mangan ftalosiyanın de metot olarak literatüre benzer şekilde sentezlendi [Kudrik et al., 2010]. Elde edilen monomerik asetato ve monomerik azido mangan ftalosiyanınların yapıları MALDI-TOF kütle, FT-IR ve UV-vis spektroskopileri ile aydınlatıldı.



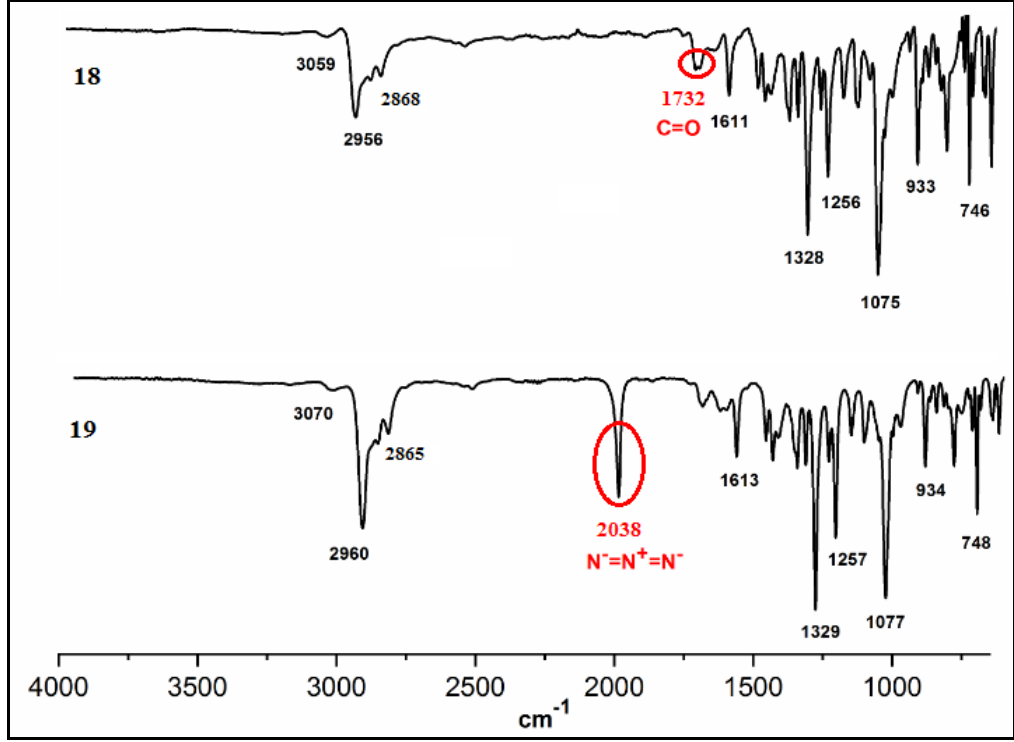
Şekil 5.25: 18 ve 19 numaralı bileşiklerin sentezi.

18 numaralı bileşiğin MALDI-TOF analiz sonucuna bakıldığında asetat grubu kopmuş ve 792.702'de $[M-OAc+H]^+$ piki görülmüştür. 19 numaralı bileşiğinMALDI-TOF analiz sonucuna bakıldığında azit grubu koparak 792.741'de $[M-N_3+H]^+$ piki görülmüştür. Ftalosiyaniinlere ait hesaplanan ve teorik değerler Tablo 5.9'da verilmiştir.

Tablo 5.9: 18 ve 19 numaralı bileşiklerin kütle analiz değerleri.

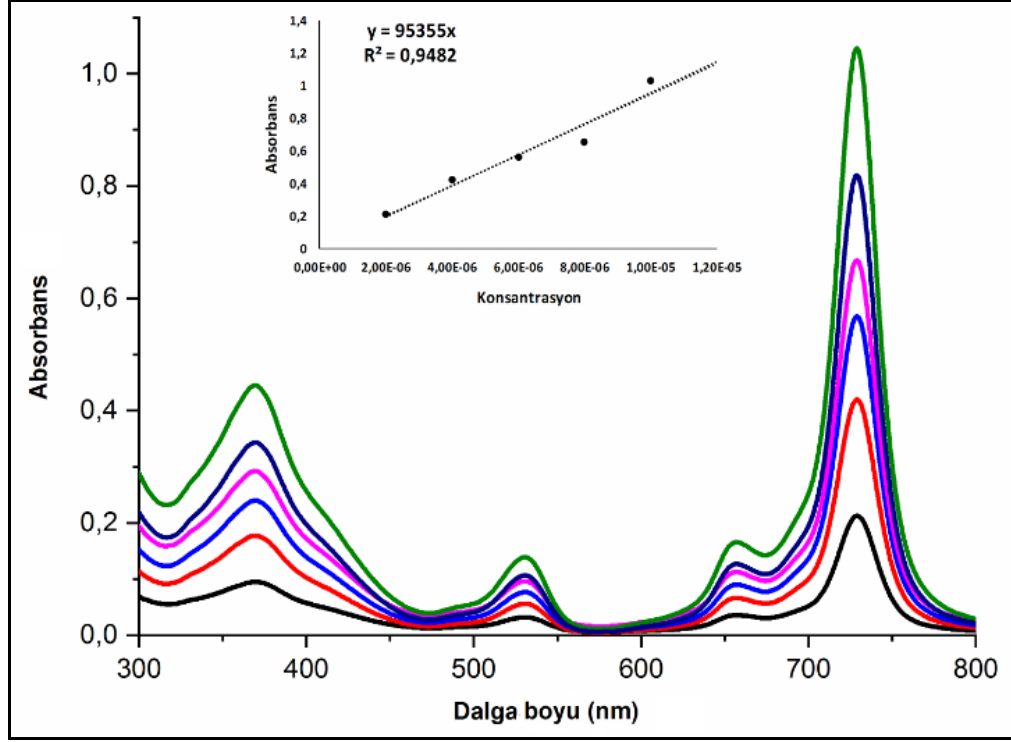
Mangan Ftalosiyaniin	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (g/mol)	Teorik Değer (m/z)
18	$C_{50}H_{51}MnN_8O_2$	850.950	792.702 $[M-OAc+H]^+$
19	$C_{48}H_{48}MnN_{11}$	833.927	792.741 $[M-N_3+H]^+$

18 ve 19 numaralı bileşiklerin FT-IR spektrumları incelendiğinde; aromatik C-H gerilmelerine ait pikler sırasıyla 3059 ve 2956 cm^{-1} arasında, alifatik C-H gerilmelerine ait pikler 2868 ve 2865 cm^{-1} 'de ve aromatik -C=C- gerilmelerine ait pikler 1611 ve 1613 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Şekil 5.26). 18 numaralı ftalosiyaniinde asetat grubuna ait C=O piki 1732 cm^{-1} 'de, 19 numaralı ftalosiyaniindeki azit grubuna N_3 ait pik 2038 cm^{-1} 'de gözlendi. C=O pikinin kaybolması ve azit pikinin ortaya çıkması 19 numaralı bileşiğin oluşumunu desteklemektedir. Ftalosiyaniinlere ait tüm bu pikler yapılar ile uyumludur.



Şekil 5.26: 18 ve 19 numaralı bileşiklerin FT-IR spektrumları.

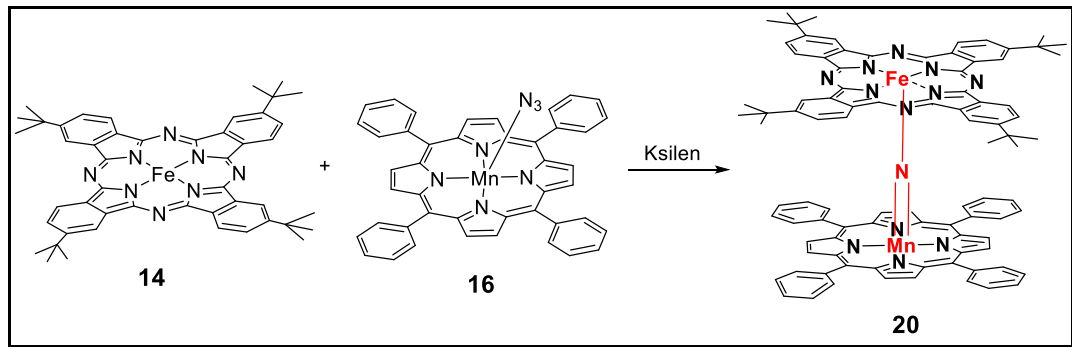
18 numaralı bileşiğin CHCl_3 içerisinde 1-10 μM farklı derişimlerde alınan UV-vis spektrumunda 731 nm’de Q bandı, 373 nm’de karakteristik B bandı görölmektedir (Şekil 5.27). Derişimlere karşı Q bandının maksimum olduğı absorbens değeri karşı konsantrasyon-absorbens grafiğı çıkarılarak doğrusal grafiğı çizilip R^2 değeri 0.95 olduğı bulundu. Gözlenen spektrumların da yapı ile uyumlu olduğı bulundu.



Şekil 5.27: 18 numaralı bileşiğin CHCl_3 içerisindeki farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları (1-10 μM).

5.5.5. Heteroleptik-Heterometalik μ -Nitrido Dimer [(TPP)Mn-N-Fe($^t\text{Bu}_4\text{Pc}$)]

Monomerik demir ftalosiyenin (14) ve monomerik azido mangan porfirinin (16) oksijeni giderilmiş ksilen çözücüsü içerisinde, argon atmosferinde 1 gece boyunca 150 $^\circ\text{C}$ sıcaklıkta kaynatılması sonucu ilk defa 20 numaralı μ -nitrido dimer elde edildi (Şekil 5.28). Dimerin yapısı MALDI-TOF kütle, FT-IR, UV-vis, elektron paramanyetik rezonans (EPR) spektroskopileri ile karakterize edilmiştir.



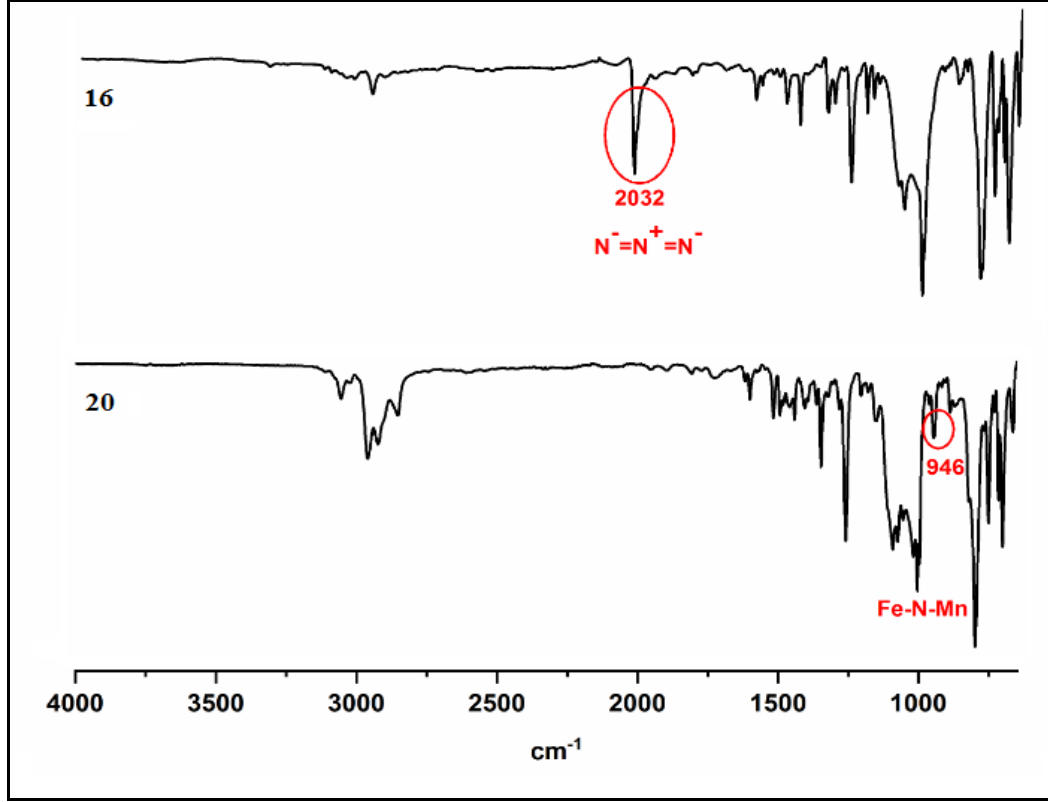
Şekil 5.28: 20 numaralı μ -nitrido kompleksinin sentez yöntemi.

20 numaralı bileşimin Q-TOF yüksek çözünürlüklü kütle spektroskopisi analiz sonucuna bakıldığında 1474.50580'de sadece molekül iyon piki görülmektedir. Heteroleptik dimer kompleksine ait hesaplanan ve teorik değerler Tablo 5.10'da verilmiştir.

Tablo 5.10: 20 numaralı μ -nitrido kompleksinin yüksek çözünürlüklü kütle analiz değeri.

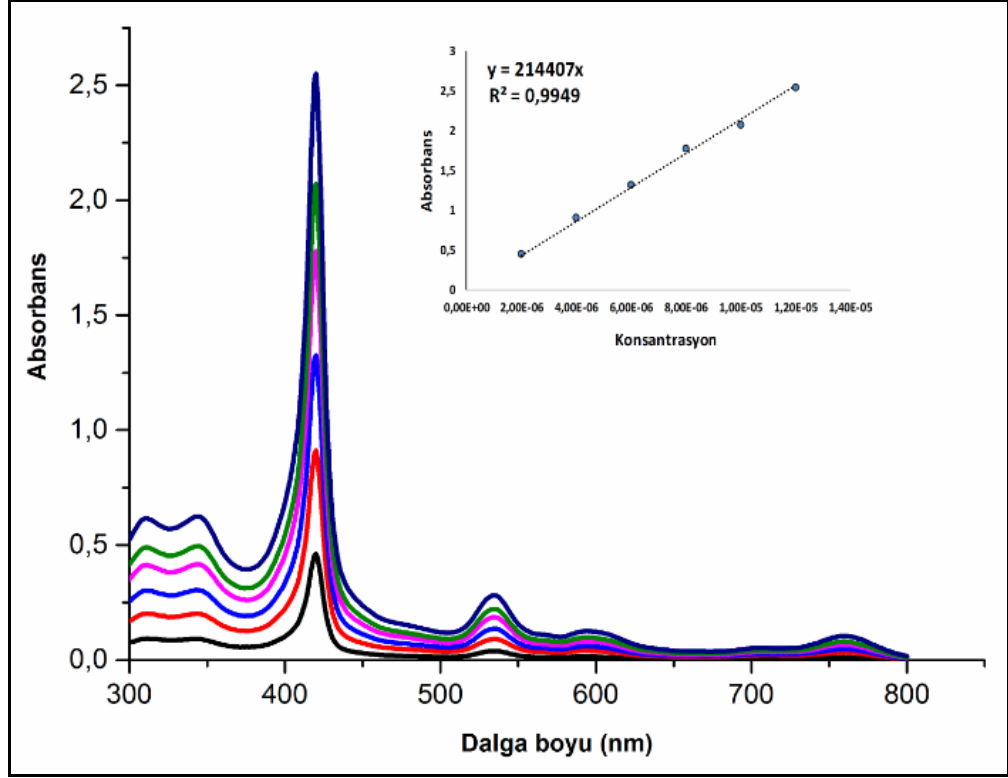
μ -nitrido kompleksi	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (g/mol)	Teorik Değer (m/z)
20	$C_{92}H_{76}FeMnN_{13}$	1474.494	1474.50580 $[M]^+$

20 numaralı μ -nitrido kompleksinin FT-IR spektrumu incelendiğinde; aromatik C-H gerilmelerine ait pikler sırasıyla 3055, 2960 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilmelerine ait pikler 2860 cm^{-1} 'de ve aromatik -C=C- gerilmelerine ait pikler 1600 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Şekil 5.29). μ -nitrido kompleksleri monomerik türlerinden ayıran en önemli pik Fe-N-Mn antisimetrik gerilme pikidir. 16 numaralı MnTPPN₃ porfirindeki 2032 cm^{-1} 'deki azit grubuna ait pikin kaybolması Fe-N=Mn grubuna ait 946 cm^{-1} ' de yeni karakteristik pikin ortaya çıkması μ -nitrido kompleksinin varlığını ortaya koymaktadır. Gözlemlenen tüm pikler yapı ile uyumludur.



Şekil 5.29: 16 ve 20 numaralı bileşiklerin FT-IR spektrumları.

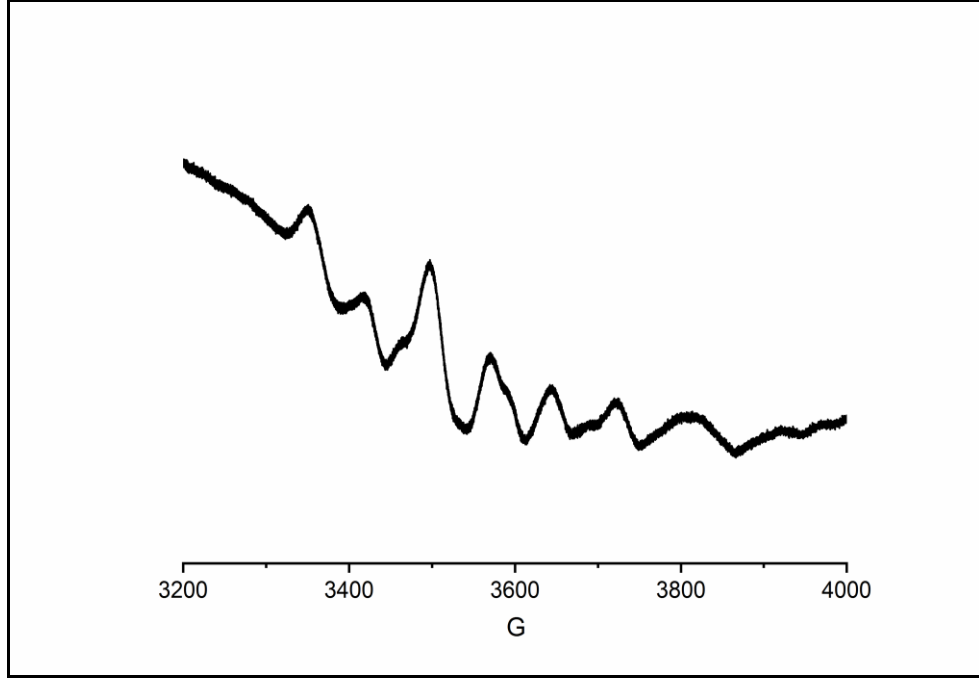
20 numaralı μ -nitrido kompleksine ait CHCl_3 içerisinde 1-10 μM farklı derişimlerde alınan UV-vis spektrumunda, 760 nm’de karakteristik Q bandı, 340 nm’de ftalosiyanın karakteristik B bandı görölmektedir (Şekil 5.30). 450 nm de ise porfirinlere ait karakteristik B bandı gözlenmiştir. μ -nitrido kompleksinin yapısında bulunan hem porfirin hem de ftalosiyanine ait karakteristik bandlar spektrumda görölmektedir ve yapı ile uyumludur. Derişimlere karşı bandın maksimum olduğu absorbans değeriine karşı konsantrasyon-absorbans grafiği çıkarılarak doğrusal grafiği çizilip R^2 değeriinin 0.99 olduğu bulundu. Gözlenen spektrumların da yapı ile uyumlu olduğu bulundu.



Şekil 5.30: 20 numaralı μ -nitrido kompleksinin CHCl_3 içerisindeki farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları (1-10 μM).

EPR spektroskopisi paramanyetik komplekslerin manyetik ve elektronik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan spektroskopi tekniğidir. Bileşikte bulunan metalin spin ve oksidasyon durumunu belirlemeye yardımcı olan eşleşmemiş elektronların varlığını kanıtlamak için kullanılan önemli bir tekniktir.

Şekil 5.31’de görülen 20 numaralı μ -nitrido kompleksine ait spektrumda, Mn-N-Fe köprüsü boyunca hareket eden eşleşmemiş elektronun esas olarak Mn iyonu üzerinde bulunduğu ve Mn atomunun nükleer spini (nükleer spin: $5/2$) ile güçlü bir etkileşime girdiği sonucuna varılabilir. Literatürdeki [TPPMn-N-FePc] kompleksin EPR spektrumuna benzer şekilde EPR sonucu elde edildi [Donzello et al., 1998].



Şekil 5.31: 20 numaralı μ -nitrido kompleksinin EPR spektrumu.

5.5.6. Homoleptik-Homometalik μ -Nitrido Dimer [FePc(^tBu₄)]₂N

Monomerik demir ftalosiyenin (14) ve monomerik azido mangan porfirinin (16) reaksiyonu sonucu oluşan 20 numaralı μ -nitrido heteroleptik dimerin yanısıra 21 numaralı homoleptik μ -nitrido-bis [tetra (tert-butil) demir ftalosiyenin] [FePc(^tBu₄)]₂N kompleksi de elde edilmiştir. Homoleptik μ -nitrido dimerin yapısı MALDI-TOF kütle ve FT-IR spektroskopileri ile karakterize edilmiştir.

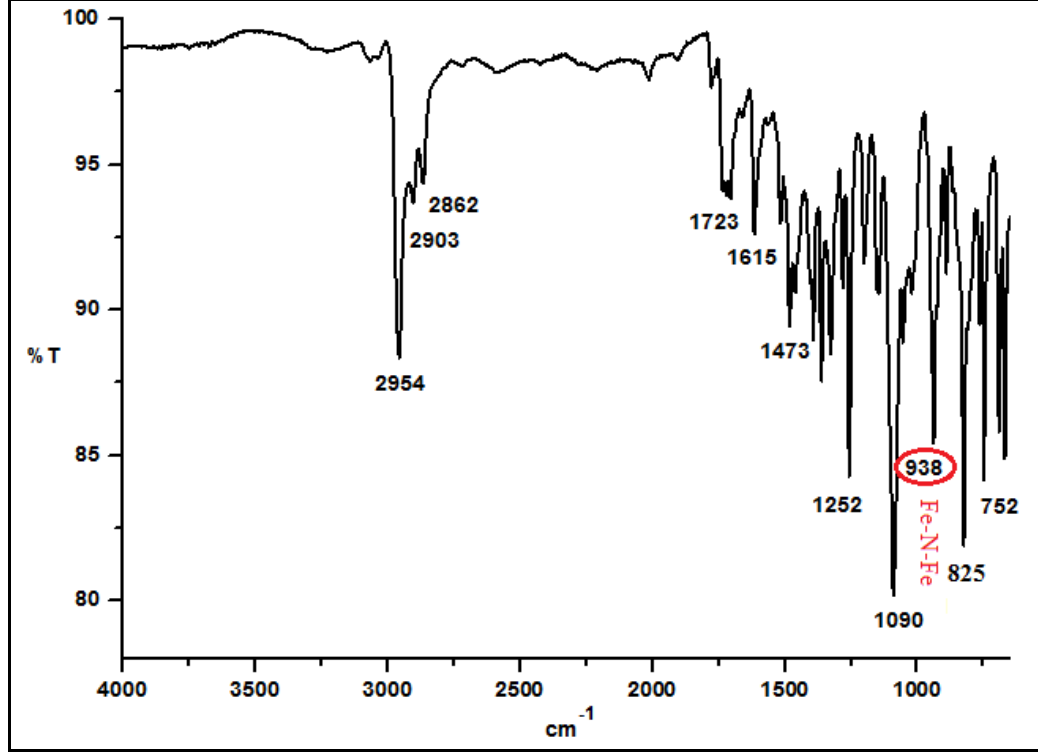
21 numaralı bileşiğin MALDI-TOF analiz sonucuna bakıldığında 1599.461 'de molekül iyon piki görülmüştür ve yapı ile uyumludur. Homoleptik dimer kompleksine ait hesaplanan ve teorik değerler Tablo 5.11 'de verilmiştir.

Tablo 5.11: 21 numaralı bileşiğin kütle analiz değeri.

μ -nitrido kompleksi	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (g/mol)	Teorik Değer (m/z)
21	C ₉₆ H ₉₆ Fe ₂ N ₁₇	1599.633	1599.461 [M] ⁺

21 numaralı homoleptik μ -nitrido kompleksinin FT-IR spektrumu incelendiğinde; aromatik C-H gerilmelerine ait pikler sırasıyla 2954, 2903 cm⁻¹ 'de, alifatik C-H gerilmelerine ait pikler 2862 cm⁻¹ 'de ve aromatik -C=C- gerilmelerine ait

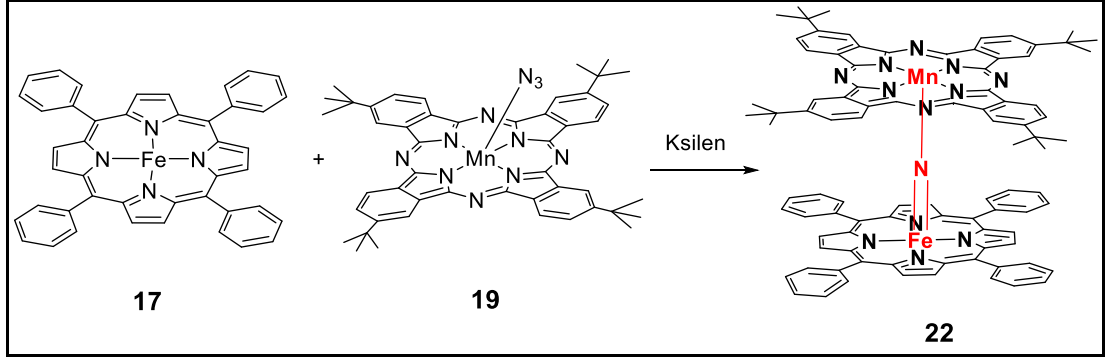
pikler 1615 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Fe-N=Fe grubuna ait 938 cm^{-1} 'de yeni karakteristik pikin ortaya çıkması 21 numaralı homoleptik μ -nitrido kompleksinin varlığını ortaya koymaktadır. Gözlemlenen tüm pikler yapı ile uyumludur.



Şekil 5.32: 21 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.

5.5.7. Heteroleptik-Heterometalik μ -Nitrido Dimer [(TPP)Fe-N-Mn(^tBu₄Pc)]

Monomerik demir porfirin (17) ve monomerik azido mangan ftalosiyanın (19) oksijeni giderilmiş ksilen çözücüsü içerisinde, argon atmosferinde 1 gece boyunca kaynatılması sonucu ilk defa 22 numaralı μ -nitrido dimer elde edildi (Şekil 5.33). Dimerin yapısı MALDI-TOF kütle, FT-IR, UV-vis, EPR spektroskopileri ile karakterize edilmiştir.



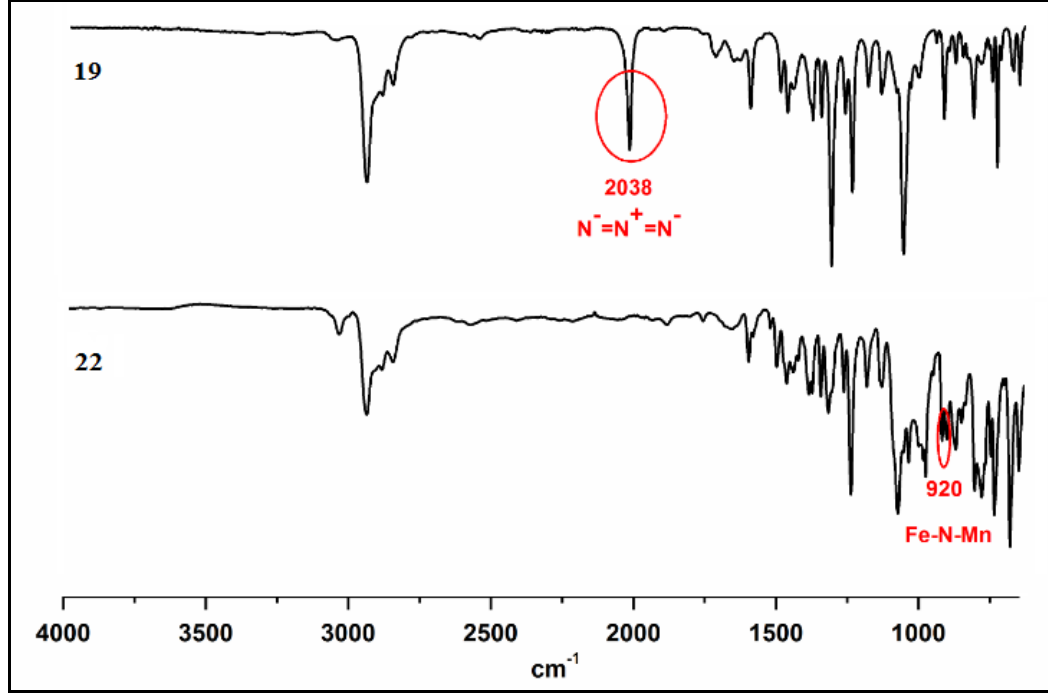
Şekil 5.33: 22 numaralı μ -nitrido kompleksinin sentez yöntemi.

22 numaralı μ -nitrido kompleksinin MALDI-TOF analiz sonucuna bakıldığında 1475.956'da $[M+H]^+$ iyon piki görülmüştür. Heteroleptik dimer kompleksine ait hesaplanan ve teorik değerler Tablo 5.12'de verilmiştir.

Tablo 5.12: 22 numaralı μ -nitrido kompleksinin kütle analiz değeri.

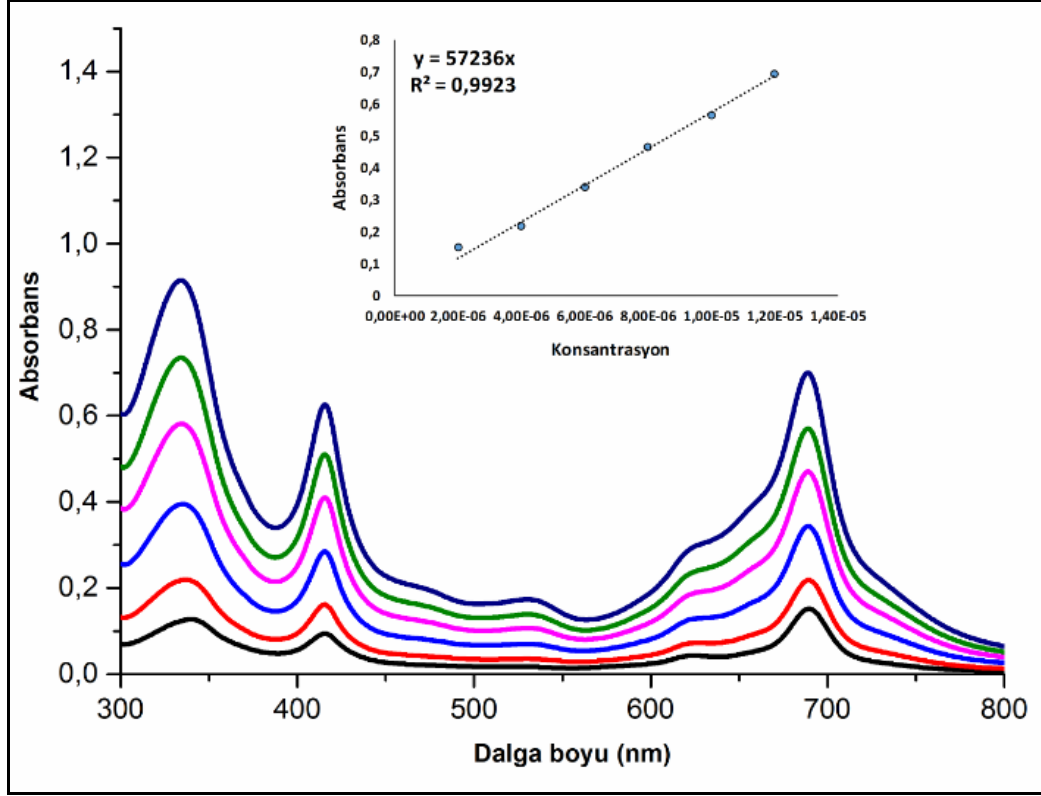
μ -nitrido kompleksi	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (g/mol)	Teorik Değer (m/z)
22	$C_{92}H_{76}FeMnN_{13}$	1474.494	1475.956 $[M+H]^+$

22 numaralı μ -nitrido kompleksinin FT-IR spektrumu incelendiğinde; aromatik C-H gerilmelerine ait pikler sırasıyla 3053, 2955 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilmelerine ait pikler 2860 cm^{-1} 'de ve aromatik -C=C- gerilmelerine ait pikler 1615 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Şekil 5.34). 19 numaralı $Mn(^tBu_4Pc)N_3$ ftalosiyanindeki 2038 cm^{-1} 'deki azit grubuna ait pikin kaybolması Fe-N=Mn grubuna ait 920 cm^{-1} ' de yeni karakteristik pikin ortaya çıkması μ -nitrido kompleksinin varlığını ortaya koymaktadır. Gözlemlenen tüm bu pikler yapı ile uyumludur.



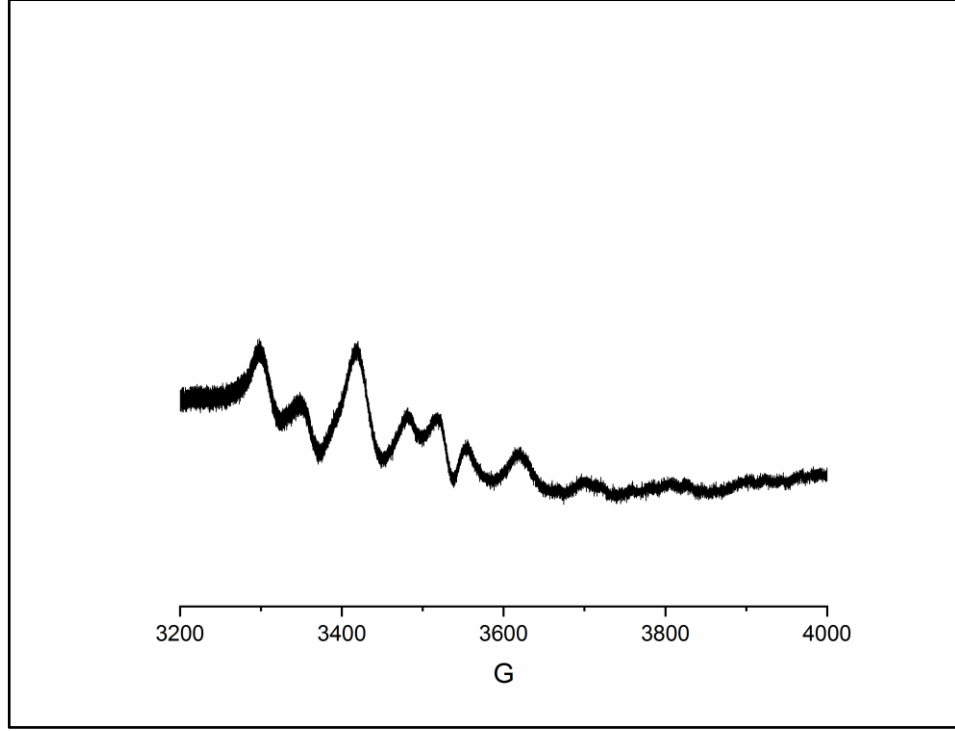
Şekil 5.34: 19 ve 22 numaralı bileşiklerin FT-IR spektrumları.

22 numaralı μ -nitrido kompleksine ait CHCl_3 içerisinde 1-10 μM farklı derişimlerde alınan UV-vis spektrumunda, 691 nm'de karakteristik Q bandı, 336 nm'de ftalosiyanınların karakteristik B bandı görölmektedir (Şekil 5.35). 417 nm de ise porfirinlere ait karakteristik B bandı gözlenmiştir. μ -nitrido kompleksinin yapısında bulunan hem porfirin hem de ftalosiyanine ait karakteristik bandlar spektrumda görölmektedir ve yapı ile uyumludur Derişimlere karşı bandın maksimum olduğu absorbans değeriine karşı konsantrasyon-absorbans grafiği çıkarılarak doğrusal grafiği çizilip R^2 değeriinin 0.99 olduğu bulundu. Gözlenen spektrumların da yapı ile uyumlu olduğu bulundu.



Şekil 5.35: 22 numaralı μ -nitrido kompleksinin CHCl_3 içerisindeki farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumları (1-10 μM).

22 numaralı μ -nitrido kompleksine ait Şekil 5.36’da görülen EPR spektrumunda Şekil 5.31’de görülen 20 numaralı μ -nitrido kompleksine ait spektrumuna benzer bir spektrum elde edilmiştir. Mn-N-Fe köprüsü boyunca hareket eden eşleşmemiş elektronun esas olarak Mn iyonu üzerinde bulunduğu ve Mn atomunun nükleer spini (nükleer spin : 5/2) ile güçlü bir etkileşime girdiği sonucuna varılabilir. Literatürdeki [TPPMn-N-FePc] kompleksin EPR spektrumuna benzer şekilde EPR sonucu elde edildi [Donzello et al., 1998].



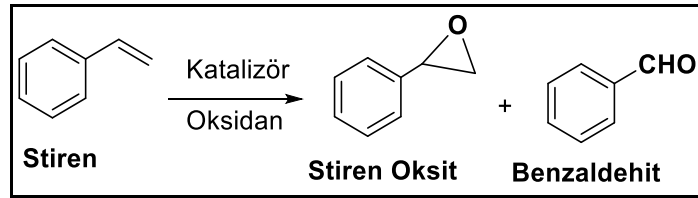
Şekil 5.36: 22 numaralı μ -nitrido kompleksinin EPR spektrumu.

6. OKSİDASYON TESTLERİ

Sentezlenen monomer ftalosiyanınlar, monomer porfirinler ve μ -nitrido kompleksleri olefinlerin ve aromatik bileşiklerin oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanıldı. Stirenin, siklohekzenin, 2,3,5-trimetilfenolün ve 2- metil naftalenin oksidasyon reaksiyonlarında test edilen bu katalizörlerin katalitik aktiviteleri değerlendirildi ve sonuçlar birbirleriyle karşılaştırıldı.

6.1. Stirenin Oksidasyonu

10 mL'lik reaksiyon balonu içerisine 5 mL asetonitril, 0.1 M stiren ve 3.75 μ mol katalizör ilave edildi. Reaksiyon öncesinde ısıtıcı istenilen sıcaklıklara kontrollü şekilde ısıtıldı. Reaksiyon sistemi dengeye ulaştıktan sonra 0.2 M TBHP reaksiyon karışımına eklendi. İlk başta çalışılan katalizör:substrat:oksidanın molar oranı 1.5:200:400'dür. Reaksiyon karışımı optimizasyon çalışmalarında istenilen süre ve sıcaklıkta karıştırıldı. Substrat:oksidan (1:2) oranı sabit tutulup optimum koşulları belirleyebilmek için hedeflenen koşullarda karışımdan alınan örnekler GC cihazı ile analiz edildi. Substrat dönüşümü ve oluşan ürünlerin seçicilikleri hesaplandı. Stirenin oksidasyonu sonucu oluşabilecek ana ürünler stiren oksit ve benzaldehitir (Şekil 6.1).



Şekil 6.1:Stirenin oksidasyon ürünleri.

Stirenin oksidasyon çalışmalarında en uygun reaksiyon koşullarını belirleyebilmek için 20 numaralı $\text{Fe}(\text{tBu})_4\text{Pc-N=MnTPP}$ heteroleptik μ -nitrido kompleksi katalizörlüğünde optimizasyon çalışmaları yapıldı. Farklı zamanlarda, farklı çözücülerde, farklı molar oranlarda ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen katalitik reaksiyonlarda optimum koşullar belirlendi.

Literatür incelendiğinde stirenin oksidasyonunda katalitik çalışmalar için en uygun çözücünün asetonitril olduğu görülmektedir. Bu nedenle ilk optimizasyon çalışmalarında asetonitril kullanıldı [İşçi et al., 2014a]. İlk olarak en uygun süreyi

belirleyebilmek amacıyla optimizasyon çalışmalarına başlandı. 40°C sıcaklıkta asetonitril çözücüsü içerisinde substrat:oksidan oranının sabit olup %1 katalizör oranda çalışılan şartlarda 1 saat sonunda en az dönüşümün %14 ile gerçekleştiği gözlenirken, 3 saat sonunda en yüksek dönüşümün %30 dönüşümle gerçekleştiği gözlemlendi. Ana ürünün %54 seçicilikle benzaldehit olduğu bulundu (Tablo 6.1). 5 saat ve 24 saat süren oksidasyon çalışmaları da yapıldı, fakat bu sürelerde ürün dönüşümlerinde önemli bir fark gözlenmedi. Bu nedenle 3 saat çalışması en uygun süre olarak belirlendi.

Tablo 6.1: Stirenin 20 numaralı heteroleptik μ -nitrido katalizörlüğünde TBHP ile oksidasyonunda reaksiyon süresinin etkisi.

Reaksiyon Süresi (h)	Dönüşüm (%)	Benzaldehit Seçicilik (%)	Stiren Oksit Seçicilik (%)
1	14	68	32
2	20	62	38
3	30	54	46

En uygun reaksiyon süresi tespit edildikten sonra çözücü seçimi için 6 farklı çözücü kullanılarak optimizasyon çalışmaları gerçekleştirildi. 40°C sıcaklıkta substrat:oksidan oranının sabit olup %1 katalizör oranının kullanıldığı şartlarda çözücüler değiştirilerek 3 saat süren denemeler yapıldı. 6 farklı çözücünün kullanıldığı çözücü optimizasyonunda asetonitril ile %30 dönüşüm sağlanmıştır. Etanol ise %3 ile dönüşümün en az olduğu çözücü olarak bulunmuştur. Tablo 6.2'den elde edilen veriler kapsamında asetonitril stirenin oksidasyonu için en uygun çözücüdür. THF haricinde diğer bütün çözücü sistemlerinde seçiciliklere bakıldığında ana ürün benzaldehit iken THF çözücüsünde gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda ana ürünün %55 seçicilikle stiren oksit olduğu bulunmuştur.

Tablo 6.2: Stirenin 20 numaralı heteroleptik μ -nitrido katalizörlüğünde TBHP ile oksidasyonunda çözücü etkisi.

Çözücü	Dönüşüm (%)	Benzaldehit Seçicilik (%)	Stiren Oksit Seçicilik (%)
Asetonitril	30	54	46
Etil asetat	18	58	42
THF	17	45	55
Aseton	15	58	42
Asetonitril/DCM (1:1)	5	69	31
Etanol	3	52	48

Çözücü optimizasyonundan sonra en uygun katalizör oranını belirlemek için optimizasyon çalışmaları yapıldı. Bunun için farklı oranlarda (%0.5, %1.5 ve %2) katalizör kullanılarak asetonitril çözücü içerisinde 40 °C sıcaklıkta 3 saat boyunca gerçekleşen oksidasyon reaksiyonlarında dönüşüm ve seçicilikler hesaplandı. Tablo 6.3'te görüldüğü gibi %1.5 katalizör oranı kullanıldığı yani molar katalizör:substrat:oksidan oranının 1.5:200:400 olduğu zaman en iyi dönüşüm değerinin elde edildiği ve benzaldehit için seçiciliğin %56, stiren epoksit için ise %44 olduğu bulunmuştur. Ana ürünün benzaldehit olduğu saptandı.

Tablo 6.3: Stirenin 20 numaralı heteroleptik μ -nitrido katalizörlüğünde TBHP ile oksidasyonunda katalizör oranı etkisi.

Katalizör oranı (%)	Dönüşüm (%)	Benzaldehit Seçicilik (%)	Stiren Oksit Seçicilik (%)
0.5	13	60	40
1.5	37	56	44
2	25	59	41

Daha sonra, sıcaklığın stirenin oksidasyonu üzerine etkisi araştırılmıştır. Bunun için asetonitrilin çözücü olarak kullanıldığı ve substrat:oksidan oranının sabit olup %1.5 katalizör oranı kullanıldığında üç farklı sıcaklıkta (20°C, 40°C ve 60 °C) gerçekleştirilen oksidasyonların reaksiyon sonuçları Tablo 6.4'te verilmiştir. Tablodan da görüleceği gibi en etkili sonuç 40 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir. Dönüşüm %37, benzaldehit için seçicilik %56, stiren

epoksit için ise %44 olarak bulunmuştur. 60 °C sıcaklığa çıkıldığında stiren dönüşümünde azalma gözlenmiştir. Sıcaklık arttıkça oksidanın bozulması sebebiyle stiren dönüşümü azalmış olabilir.

Tablo 6.4: Stirenin 20 numaralı heteroleptik μ -nitrido katalizörlüğünde TBHP ile oksidasyonunda sıcaklık etkisi.

Sıcaklık (°C)	Dönüşüm (%)	Benzaldehit Seçicilik (%)	Stiren Oksit Seçicilik (%)
20	17	64	36
40	37	56	44
60	24	63	37

Reaksiyon süresi, çözücü, katalizör oranı ve sıcaklık optimizasyonları ile en uygun şartlar (asetonitril, 40 °C, 3 saat, %1.5 katalizör oranı) tespit edildi. Sentezlenen çeşitli monomerik ve dimerik katalizörler ile bu şartlarda oksidasyon çalışmaları gerçekleştirildi. Monomerik okta-izobütillsülfonil demir (II) ftalosiyanin (6), okta-izobütoksi demir (II) ftalosiyanin (7), tetraaza makrosiklik ligand kompleksi (8), monomerik tetra *tert*-bütül demir ftalosiyaninin (14), monomerik asetato (tetrafenilporfirinato) mangan (III) (15), monomerik (5, 10, 15, 20-tetrafenilporfirinato) demir (II) (17), monomerik asetato (tetra *tert*-bütül Ftalosiyaninato) mangan (III) (18), heteroleptik mü-nitrido dimer [(TPP)Mn-N-Fe(^tBu₄Pc)](20), heteroleptik mü-nitrido dimer [(TPP)Fe-N-Mn(^tBu₄Pc)] (22) ve homoleptik μ -nitrido tetra *tert*-bütül demir ftalosiyanin (FePc^tBu₄)₂N (21) katalizörleri kullanıldı.

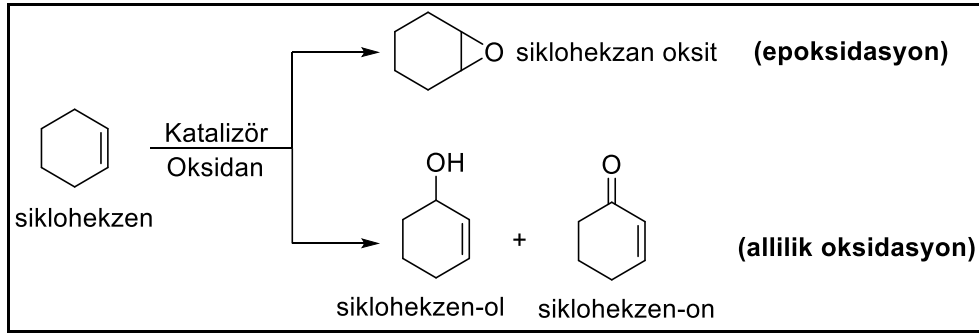
Tablo 6.5: Stirenin farklı katalizörler ile TBHP varlığında oksidasyonu.

Katalizör	Dönüşüm (%)	Benzaldehit Seçicilik (%)	Stiren Oksit Seçicilik (%)
FeCl ₂	3	76	24
Mn(OAc) ₄ H ₂ O	4	55	45
6	12	83	17
7	18	66	34
8	1	61	39
14	7	82	18
15	12	60	40
17	15	72	28
18	7	79	21
20	37	56	44
21	17	70	30
22	22	65	35

Reaksiyon karışımına katalizör ilave etmeden aynı reaksiyon koşulları altında oksidasyon reaksiyonları gerçekleştirildi ve beklendiği gibi hiçbir ürün dönüşümü gözlenmedi. Demir, mangan tuzları ve TAML kompleksi (8) katalizör olarak kullanıldığında düşük miktarlarda ürün dönüşümü gözlemlendi. Monomerik FePc^tBu₄ (14) ve homoleptik (FePc^tBu₄)₂N kompleksi (21) karşılaştırıldığında dimerik kompleksin monomer türevine göre yüksek dönüşüm sergilediği gözlemlendi. 15, 17 ve 18 monomerik ftalosiyanın ve porfirin bileşiklerinin de dönüşümleri düşüktür. Demir ftalosiyanın (6), demir ftalosiyanın (7), heteroleptik 20 ve heteroleptik 22 katalizörlerinin sonuçlarına bakıldığında heteroleptik 20 katalizörü %37 dönüşüm ile heteroleptik 22 katalizörü %22 dönüşüm ile en iyi katalizörler olarak görülmektedir. Heteroleptik 20 ve 22 katalizörlerinin, monomerik demir ftalosiyanın 6 ve 7'den çok daha etkili olduğu ortaya çıkmıştır. Seçiciliklere bakıldığında ise benzaldehitin ana ürün olduğu görülmektedir (Tablo 6.5).

6.2. Siklohekzenin Oksidasyonu

10 mL'lik reaksiyon balonu içerisine 5 mL asetonitril, 0.1 M siklohekzen ve 2.4 μ mol katalizör ilave edildi. Reaksiyon sıcaklığı dengeye ulaştıktan sonra 0.2 M TBHP reaksiyon karışımına eklendi. İlk başta çalışılan katalizör:substrat:oksidanın molar oranı 1:1640:3280'dir. Reaksiyon karışımı, optimizasyon çalışmalarında istenilen süre ve sıcaklıkta karıştırıldı. Substrat:Oksidan (1:2) oranı sabit tutulup optimum koşulları belirleyebilmek için hedeflenen koşullarda karışımdan alınan örnekler GC cihazı ile analiz edildi. Substrat dönüşümü ve oluşan ürünlerin seçicilikleri hesaplandı. Siklohekzen oksidasyonu sonucu oluşabilecek ana ürünler siklohekzen oksit, siklohekzen-ol ve siklohekzen-on ürünleridir (Şekil 6.2). Tablolarda ürün seçicilikleri siklohekzen-on (%ON), siklohekzen-ol (%OL) ve siklohekzen oksit (%E) olarak belirtilmiştir.



Şekil 6.2:Siklohekzenin oksidasyon ürünleri.

Siklohekzenin oksidasyon çalışmalarında en uygun reaksiyon koşullarını belirleyebilmek amacıyla okta-izobütilsülfonil demir (II) ftalosiyanın $\text{Fe}(\text{SO}_2\text{R})_8\text{Pc}$ (6) katalizörlüğünde optimizasyon çalışmaları gerçekleştirildi. Farklı zamanlarda, farklı çözücülerde, farklı molar oranlarda ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen katalitik reaksiyonlarda optimum koşullar belirlendi.

Öncelikle çözücü seçimi için optimizasyon denemeleri gerçekleştirilmiştir (Tablo 6.6). Substrat:Oksidan (1:2) oranı sabit tutulup %1 katalizör oranda, oda sıcaklığında ve 5 saat gerçekleşen reaksiyonda 6 farklı çözücü kullanılarak denemeler yapılmıştır. Çözücü optimizasyonunda asetonitril ile en yüksek %64 dönüşüm sağlanmıştır. Seçicilik ise siklohekzen-on için %49, siklohekzen-ol için %22 ve siklohekzen oksit için %2 bulunmuştur. Kalan %27'lik kısımda oluşabilecek diğer

oksidasyon ürünlerini kapsamaktadır. Oksidasyon reaksiyonu sonucunda seçicilik göz önüne alındığında allilik oksidasyon baskındır ve ana ürün siklohekzen-on dur. DMF ise %1.5 ile dönüşümün en az olduğu çözücü olarak bulunmuştur. Tablo 6.6'dan elde edilen bilgiler kapsamında asetonitril siklohekzenin oksidasyonu için en uygun çözücüdür.

Tablo 6.6: Siklohekzenin 6 numaralı $\text{Fe}(\text{SO}_2\text{R})_8\text{Pc}$ katalizörlüğünde TBHP ile oksidasyonunda çözücü etkisi.

Çözücü	Dönüşüm (%)	ON (%)	OL (%)	E (%)	Diğer (%)
Asetonitril	64	49	22	2	27
Etil asetat	56	69	10	4	17
Dikloroetan	48	52	25	2	21
Toluen	53	19	9	3	69
Etanol	5	1	13	4	82
Dimetilformamid	1.5	25	10	7	58

İkinci olarak, sıcaklığın ve zamanın siklohekzenin oksidasyonu üzerine etkisi araştırılmıştır. Bunun için asetonitrilin çözücü olarak kullanıldığı, Substrat: Oksidan (1:2) oranı sabit tutulup %1 katalizör oranda ve üç farklı sıcaklıkta (20°C, 40°C ve 60 °C) 1 saat, 3 saat ve 5 saat gerçekleştirilen oksidasyon reaksiyon sonuçları Tablo 6.7' de verilmiştir. Tablo 6.7'de de görüleceği gibi en etkili sonuç 5 saat süre ile 40 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir. 5 saat sonunda gözlenen %64'lük dönüşüm ile en uygun sürenin 5 saat olduğuna karar verilmiştir.

Tablo 6.7: Siklohekzenin 6 numaralı Fe(SO₂R)₈Pc katalizörlüğünde TBHP ile oksidasyonunda sıcaklık ve süre etkisi.

Reaksiyon Süresi (h)	20 °C Dönüşüm (%)	40 °C Dönüşüm (%)	60 °C Dönüşüm (%)
1	50	56	50
3	54	62	58
5	63	64	57

Seçicilik yüzdelere bakıldığında ise siklohekzen-on için %50, siklohekzen-ol için %22 ve siklohekzen oksit için %2 bulunmuştur (Tablo 6.8). Oksidasyon reaksiyonu sonucunda seçicilik göz önüne alındığında allilik oksidasyon baskındır ve ana ürün siklohekzen-on'dur.

Tablo 6.8: Siklohekzenin 6 numaralı Fe(SO₂R)₈Pc katalizörlüğünde TBHP ile oksidasyonunda ürün seçicilikleri.

Sıcaklık (°C)	Dönüşüm (%)	ON (%)	OL (%)	E (%)	Diğer (%)
20	63	55	20	2	23
40	64	50	22	2	26
60	57	53	20	3	24

Çözücü, sıcaklık ve reaksiyon süresi optimizasyonundan sonra en uygun katalizör oranını belirlemek için optimizasyon çalışmaları yapıldı (Tablo 6.9). Bunun için farklı oranlarda (%0.05, %0.1, %0.25, %0.5 ve %1) katalizör kullanılarak asetonitrilde 40 °C sıcaklıkta 5 saat boyunca oksidasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Tablo 6.9'da da görüldüğü gibi en iyi dönüşüm değeri %0.5 katalizör oranı kullanıldığı zaman (Katalizör:substrat:oksidanın molar oranı 1:205:410) elde edilmiştir. Dönüşüm %83 ve ana ürün olan siklohekzen-on için seçicilik %51 olarak bulunmuştur. Katalizör miktarı arttıkça aktif türlerin de miktarı artabileceğinden dolayı %ON değeri de artmaktadır.

Tablo 6.9: Siklohekzenin 6 numaralı Fe(SO₂R)₈Pc katalizörlüğünde TBHP ile oksidasyonunda katalizör oranı etkisi.

Katalizör oranı (%)	Dönüşüm (%)	ON (%)	OL (%)	E (%)	Diğer (%)
0.05	64	50	22	2	26
0.1	78	45	24	6	25
0.25	79	52	23	3	22
0.5	83	51	18	2	29
1	73	52	21	2	25

Çözücü, sıcaklık ve katalizör oranlarının optimizasyonundan sonra en uygun şartlarda (asetonitril, 40°C, 5 saat, %0.5 katalizör) demir ftalosiyenin 6, demir ftalosiyenin 7, heteroleptik 20 ve heteroleptik 22 katalizörleri ile oksidasyon çalışmaları yapıldı (Tablo 6.10). Monomerik FePc(SO₂R)₈ (6) en iyi katalizör olarak görülmektedir. Elektron çekici grup taşıyan FePc(SO₂R)₈ (6) katalizörü elektron verici grup taşıyan FePc(OR)₈ (7) katalizörüne göre daha yüksek siklohekzen dönüşümü sergiledi. Bununla birlikte heteroleptik kompleksler arasında ilgi çekici sonuçlar elde edilmiştir. Heteroleptik komplekslerde demir ftalosiyenin bulunduğu heteroleptik 20, mangan ftalosiyenin bulunduğu heteroleptik 22'den neredeyse iki kat daha etkilidir. Bu fark makrosiklik halka ve metal etkisinden kaynaklanmaktadır. Seçicilikler göz önüne alındığında kullanılan 6, 7, 20 ve 22 nolu katalizörlerin hepsinde ana ürün siklohekzen-on ve seçicilikleri ise sırasıyla %51, %46, %22, %14 olarak bulunmuştur.

Tablo 6.10: Siklohekzenin farklı katalizörler ile TBHP varlığında oksidasyonu.

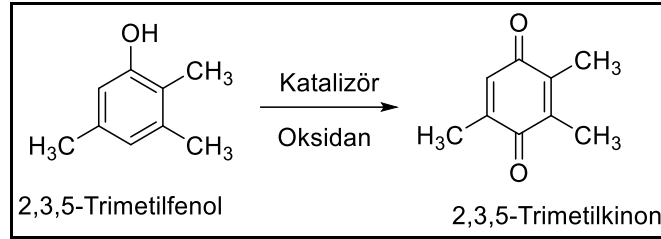
Katalizör	Dönüşüm (%)	ON (%)	OL (%)	E (%)	Diğer (%)
6	83	51	18	2	29
7	77	46	22	2	30
20	44	22	16	6	56
22	28	14	6	8	72

Kudrik ve arkadaşlarının siklohekzenin oksidasyonunda katalizör olarak hazırladıkları μ -nitrido oktaetil demir porfirin kompleksinin 60°C sıcaklıkta, katalizör:substrat:oksidan oranlarının 1:1640:3280 olduğu reaksiyon şartlarında

siklohekzenin oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Dönüşüm %41 ve ana ürün olan siklohekzen-on için seçicilik %82 olarak bulunmuştur. Tez kapsamında hazırlanan μ -nitrido 20 katalizörü ile benzer katalitik etkinlik göstermişler [Kudrik et al.,2013].

6.3. 2,3,5- Trimetilfenolün Oksidasyonu

10 mL’lik reaksiyon balonu içerisine 5 mL dikloroetan, 160 μ mol 2,3,5 trimetilfenol ve 1.6 μ mol katalizör ilave edildi (Katalizör/Substrat: %1). Reaksiyon sıcaklığı dengeye ulaştıktan sonra 0.176 M TBHP reaksiyon karışımına eklendi. Çalışılacak olan şartlara göre karışımdan alınan örnekler GC cihazı ile analiz edildi. Substrat dönüşümü ve oluşan ürünlerin seçicilikleri hesaplandı [Zalomeava et al.,2009].



Şekil 6.3: 2,3,5-trimetil fenolün oksidasyon ürünleri.

Optimizasyon çalışmalarında literatürde var olan homoleptik μ -nitrido dimer ($\text{FePc}^t\text{Bu}_4)_2\text{N}$ (21) kullanılmıştır. Siklohekzen ve stirenin oksidasyonuna benzer şekilde 2,3,5-trimetil fenolün oksidasyonu için optimizasyon çalışmaları homoleptik μ -nitrido dimer ($\text{FePc}^t\text{Bu}_4)_2\text{N}$ (21) katalizörlüğünde gerçekleşmiştir.

Öncelikle çözücü seçimi için çalışmalar gerçekleştirildi (Tablo 6.11). Oda sıcaklığında farklı çözücüler içerisinde %1 mol katalizör oranda 2 saat boyunca reaksiyonlar yapıldı. 5 farklı çözücünün kullanıldığı çözücü optimizasyonunda dikloroetanda %80 dönüşüm sağlanmıştır. Etanol ise %3 ile dönüşümün en az olduğu çözücü olarak bulunmuştur. Tablo 6.11’den elde edilen veriler kapsamında dikloroetan 2,3,5-trimetil fenolün oksidasyonu için en uygun çözücüdür. Oksidasyon reaksiyonu sonucunda seçici olarak 2,3,5-trimetil kinon elde edilmiştir.

Tablo 6.11: 2,3,5-Trimetil fenolün μ -nitrido dimer (FePc^tBu_4)₂N (21) katalizörlüğünde TBHP ile oksidasyonunda çözücü etkisi.

Çözücü	Dönüşüm (%)
Asetonitril	32
Dikloroetan	80
Etilasetat	25
Etanol	3
DMF	16

İkinci olarak, sıcaklığın 2,3,5-trimetil fenolün oksidasyonuna etkisi araştırılmıştır. Bunun için dikloroetanin çözücü olarak kullanıldığı ve dört farklı sıcaklıkta (20°C, 40°C, 60°C ve 80 °C) 2 saat boyunca gerçekleştirilen oksidasyonların reaksiyon sonuçları Tablo 6.12’de verilmiştir. Tablodan da görüleceği gibi en etkili sonuç 60 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon reaksiyonu sonucunda %99 dönüşümle elde edilmiştir. 2,3,5-trimetil kinon oksidasyon reaksiyonu sonucunda seçici bir şekilde elde edilmiştir.

Tablo 6.12: 2,3,5-Trimetil fenolün μ -nitrido dimer (FePc^tBu_4)₂N (21) katalizörlüğünde TBHP ile oksidasyonunda sıcaklık etkisi.

Sıcaklık	Dönüşüm (%)
20 °C	80
40 °C	83
60 °C	99
80 °C	98

Çözücü ve sıcaklık optimizasyonundan sonra en uygun katalizör oranını belirlemek için optimizasyon çalışmaları yapıldı (Tablo 6.13). Bunun için farklı oranlarda (%0.5, %1, %1.5, %2, %2.5 ve %3) katalizörler kullanılarak 60°C sıcaklıkta dikloroetanda 2 saat boyunca oksidasyon reaksiyonları gerçekleştirildi. Tablo 6.13’te görüldüğü gibi en iyi dönüşüm değeri %1 katalizör oranı kullanıldığı zaman %99 dönüşüm ile elde edilmiştir. Oksidasyon reaksiyonu sonucunda seçici olarak 2,3,5-trimetil kinon elde edilmiştir.

Tablo 6.13: 2,3,5-Trimetil fenolün μ -nitrido dimer (FePc^tBu_4)₂N (21) katalizörlüğünde TBHP ile oksidasyonunda katalizör oranı etkisi.

Katalizör Oranı (%)	Dönüşüm (%)
0,5	95
1	99
1,5	98
2	97
2,5	97
3	98

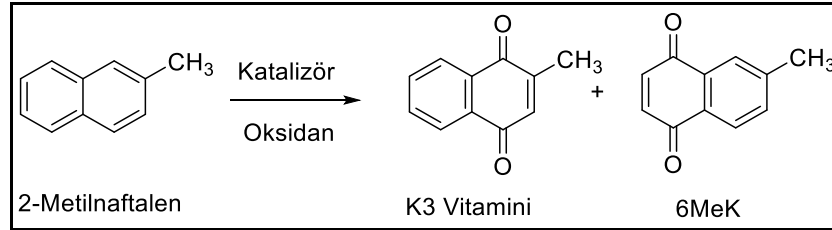
Çözücü, sıcaklık ve katalizör oranlarının optimizasyonundan sonra belirlenen en uygun şartlarda (dikloroetan, 60°C, 2 saat, %1 katalizör) monomerik tetra *tert*-bütil demir ftalosiyanınin (14), monomerik asetat (tetrafenilporfirinato) mangan (III) (15), monomerik asetat (tetra *tert*-bütil ftalosiyanınato) mangan (III) (18), heteroleptik 20 ve heteroleptik 22 katalizörleri ile oksidasyon çalışması yapıldı (Tablo 6.14). 14, 15 ve 18 monomerlerinin oksidasyon reaksiyonları düşük dönüşümlerde gerçekleşmiştir. 14 ile 21 numaralı katalizörler birbirlerinin monomer ve dimer türevleridir. Homoleptik dimer katalizörü monomer katalizöre göre oldukça yüksek katalitik aktivite sergilemiştir. Bu yüksek katalitik etkinlik homoleptik dimer katalizörün metal atomlarının arasındaki kararlılıktan kaynaklanmaktadır. Heteroleptik 20 ile %94 dönüşümle yüksek dönüşüm elde edilmiştir. Oksidasyon reaksiyonları sonucunda seçici olarak 2,3,5-trimetil kinon elde edilmiştir. Heteroleptik 20 literatürde var olan μ -nitrido dimer (FePc^tBu_4)₂N (21) ile yakın etkinlik göstermiştir ve heteroleptik 20 katalizörü fenollerin oksidasyonu için alternatif bir katalizör olarak ortaya çıkmaktadır.

Tablo 6.14: 2,3,5-Trimetil fenolün farklı katalizörler ile TBHP varlığında oksidasyonu.

Katalizör	Dönüşüm (%)
14	7
15	5
18	8
20	94
21	99
22	31

6.4. 2-Metil Naftalenin Oksidasyonu

10 mL'lik reaksiyon balonu içerisine 5 mL asetonitril, 100 μ mol 2-metilnaftalen ve 2 μ mol katalizör ilave edildi (Katalizör/ Substrat %2). Reaksiyon sıcaklığı dengeye ulaştıktan sonra 0.1 M TBHP reaksiyon karışımına eklendi. Çalışılacak olan şartlara göre karışımdan örnek alınarak GC cihazı ile analiz edildi. Substrat dönüşümü ve oluşan ürünlerin seçicilikleri hesaplandı [Sorokin and Tuel, 2000]. 2-metil naftalenin oksidasyon ürünleri 2-metil-1,4-naftokinon diğer adı menadion olan K3 vitamini ve 6-metil-naftokinon (6MeK) ürünleridir (Şekil 6.4).



Şekil 6.4: 2-metil naftalenin oksidasyon ürünleri.

2-metil naftalen oksidasyonunun optimum şartlarını bulmak için optimizasyon çalışmalarında katalizör olarak literatürde var olan homoleptik μ -nitrido dimer ($\text{FePc}^t\text{Bu}_4)_2\text{N}$ (21) kullanılmıştır. Öncelikle çözücü seçimi için oda sıcaklığında %1 katalizör oranda 5 saat boyunca çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Tablo 6.15). 5 farklı çözücünün kullanıldığı çözücü optimizasyonunda asetonitrilde %5 dönüşüm sağlanmıştır. Asetonitril 2-metil naftalenin oksidasyonu için en uygun çözücü olarak bulunmuştur. Oksidasyon reaksiyonu sonucunda seçiciliğe baktığımızda K3 vitamini ana ürün olarak elde edilmiştir.

Tablo 6.15: 2-metil naftalenin μ -nitrido dimer (FePc^tBu_4)₂N (21) katalizörlüğünde TBHP ile oksidasyonunda çözücü etkisi.

Çözücü	Dönüşüm (%)	K3 Vitamini (%)	6MeK (%)
Asetonitril	5	100	-
Dikloroetan	1	100	-
Etilasetat	1	100	-
Etanol	0.2	100	-
DMF	0.2	100	-

Daha sonra, sıcaklığın 2-metil naftalenin oksidasyonuna etkisi araştırılmıştır. Bunun için asetonitrilin çözücü olarak kullanıldığı ve üç farklı sıcaklıkta (40°C, 60°C ve 80°C) 5 saat boyunca gerçekleştirilen oksidasyon reaksiyonlarının sonucu Tablo 6.16’ da verilmiştir. Tablodan da görüleceği gibi en etkili sonuç 80 °C sıcaklıkta yapılan oksidasyon reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir. Oksidasyon reaksiyonu sonucunda 80°C’ de K3 vitamini %59 seçicilikle, 6MeK ise %30 seçicilikle elde edilmiştir. %11’ lik kısım ise oluşabilecek diğer oksidasyon ürünleridir.

Tablo 6.16: 2-metil naftalenin μ -nitrido dimer (FePc^tBu_4)₂N (21) katalizörlüğünde TBHP ile oksidasyonunda sıcaklık etkisi.

Sıcaklık (°C)	Dönüşüm (%)	K3 Vitamini (%)	6MeK (%)	Diğer (%)
40	6	100	-	-
60	5	63	26	11
80	8	59	30	11

Çözücü ve sıcaklık optimizasyonundan sonra en uygun katalizör oranını belirlemek için optimizasyon çalışmaları yapıldı (Tablo 6.17). Bunun için farklı oranlarda (%2, %3, %4, %5) katalizörler kullanılarak asetonitrilde oksidasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Tablodan da görüleceği gibi %10 olan en iyi dönüşüm değeri %2 katalizör oranı kullanıldığı zaman elde edilmiştir. K3 vitamini %62 seçicilikle, 6MeK ise %38 seçicilikle elde edilmiştir. K3 vitamini ana ürün olarak elde edilmiştir.

Tablo 6.17: 2-metil naftalenin μ -nitrido dimer (FePc^tBu_4)₂N (21) katalizörlüğünde TBHP ile oksidasyonunda katalizör oranı etkisi.

Katalizör Oranı (%)	Dönüşüm (%)	K3 Vitamini (%)	6MeK (%)
2	10	62	38
3	5	58	42
4	4	52	48
5	4	68	32

Çözücü, sıcaklık ve katalizör oranlarının optimizasyonundan sonra elde edilen en uygun şartlarda (asetonitril, 80°C, 5 saat, %2 katalizör) heteroleptik 20 ve heteroleptik 22 katalizörleri ile oksidasyon çalışmaları yapıldı (Tablo 6.18). Heteroleptik 20 ile elde edilen dönüşüm heteroleptik 22 ile elde edilenin iki katıdır ve bu durumun metalin etkisinden ve makrosiklik etkiden kaynaklandığı düşünülmektedir. Her iki katalizörün kullanıldığı oksidasyon reaksiyonu şartlarında seçicilik göz önüne alındığında K3 vitamini sırasıyla %72 ve %85 seçicilikle ana ürün olarak elde edilmiştir.

Tablo 6.18: 2-Metil naftalenin farklı katalizörler ile TBHP varlığında oksidasyonu.

Katalizör	Dönüşüm (%)	K3 Vitamini (%)	6MeK (%)
20	8	72	28
21	10	62	38
22	4	85	15

2-metilnaftalenin oksidasyonu ile elde edilen ürün dönüşümleri oldukça düşüktür. Çünkü literatürdeki çalışmalar incelendiğinde; 2-metil naftalenin oksidasyonunun oldukça zor ve genellikle heterojen katalizörler kullanılarak gerçekleştirildiği görülmektedir [Sorokin and Tuel, 2000]. Bu nedenle ilerki çalışmalarda hazırlanan katalizörler ile katalizörlerin etkinliğini arttırmak için bir destek maddesine bağlanılarak heterojen katalizörlerin hazırlanması ile yüksek ürün dönüşümleri elde edilebilir.

7. TEZ ÇALIŞMASINDA KULLANILAN CİHAZ ve MADDELER

Tez çalışması sırasında bileşiklerin sentezi, saflaştırılması ve analizleri için gerekli olan kimyasal maddelerin listesi Tablo 7.1 ' de, kullanılan cihazların listesi de Tablo 7.2' de verilmiştir.

Tablo 7.1: Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler.

Adı	Üretici Firma	Cas Numarası
DCM	Teknik	75-09-2
Etanol	Teknik	64-17-5
CuCN	Merck	841811
Amonyum Hidroksit	JT BAKER	5378
n-Hekzan	Teknik	110-54-3
Dimetilformamit (DMF)	Merck	68-12-2
Pentanol	Merck	71-41-0
1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undec-7-ene	Merck	6674-22-2
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
Asetik Asit	Sigma-Aldrich	64-19-7
Silikajel 60 (0.063-0.200)	Merck	7631-86-9
Etilen glikol	Sigma-Aldrich	107-21-1
4-tertbütil ftalonitril	Sigma-Aldrich	32703-80-3
FeCl ₂	Sigma-Aldrich	7758-94-3

Tablo 7.1: Devam.

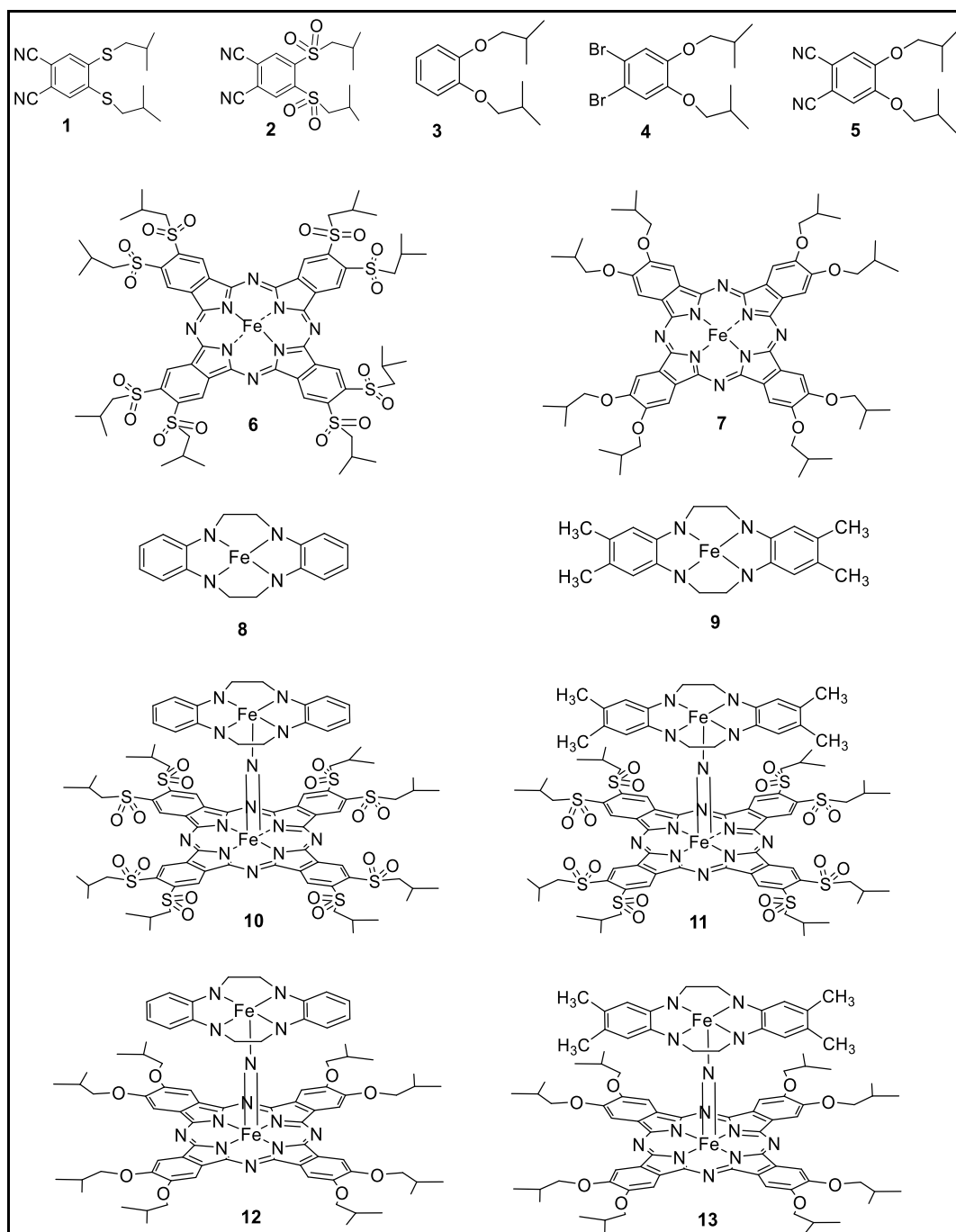
Hidrojen Peroksit	Sigma-Aldrich	7722-84-1
Brom	Sigma-Aldrich	207888
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	Sigma-Aldrich	13463-40-6
Dibromoetan	Sigma-Aldrich	106-93-4
İzobütantiyol	Sigma-Aldrich	513-44-0
İzobütil bromür	Sigma-Aldrich	78-77-3
Katekol	Sigma-Aldrich	120-80-9
Ksilen	Merck	108-38-3
Metanol	Teknik	
$\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar	6156-78-1
NaN_3	Merck	1.06688
n-Hekzan	Teknik	110-54-3
o-diklorobenzen	Sigma-Aldrich	95-50-1
o-fenilen diamin	Sigma-Aldrich	95-54-5
4,5 dimetil-o-fenilendiamin	Alfa Aesar	3171-45-7
Siklohekzen	Sigma-Aldrich	110-83-8
Stiren	Sigma-Aldrich	100-42-5
2-metil naftalen	Sigma-Aldrich	91-57-6
2,3,5-trimetilfenol	Sigma-Aldrich	697-82-5

Tablo 7.2: Tez çalışmasında kullanılan cihazlar.

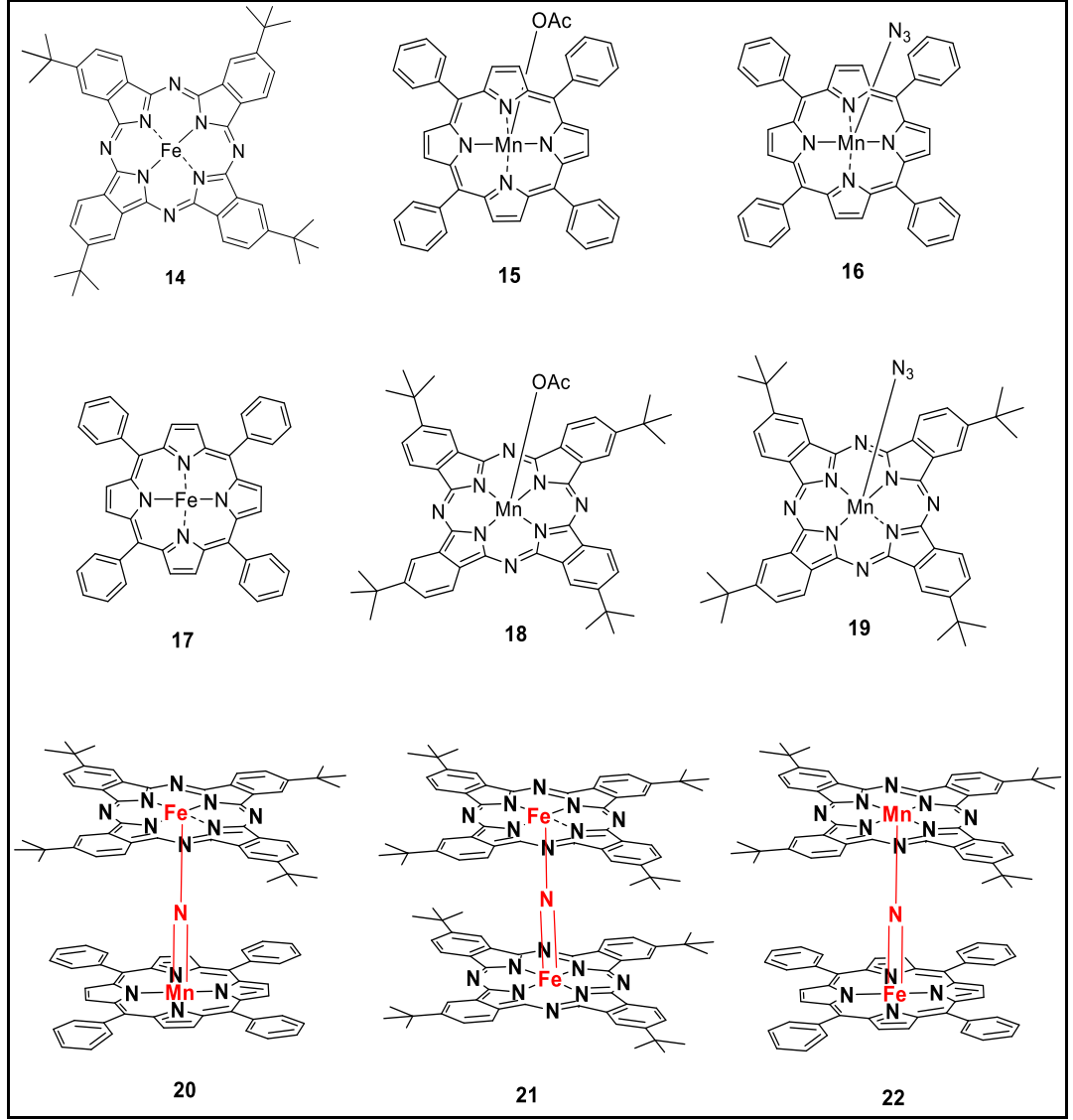
Cihazın Adı	Cihazın Modeli	Cihazın Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	BioCote	Gebze Teknik Üniversitesi
UV-vis Spektrofotometresi	Schimadzu 2101 UVPc	Gebze Teknik Üniversitesi
NMR Spektrofotometresi	Varian 500 MHz	Gebze Teknik Üniversitesi
FT-IR Spektrofotometresi	Perkin Elmer Spectrum 100	Gebze Teknik Üniversitesi
Kütle Spektrometresi	Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS	Gebze Teknik Üniversitesi
X-Işını Difraktometresi	Bruker Smart Apex II Quazar	Gebze Teknik Üniversitesi
Elektron Spin Rezonans Spektrofotometresi	Bruker ESP 300E	Gebze Teknik Üniversitesi
Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektrometresi	Agilent 6530 Accurate-Mass	Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM)
Gaz Kromatografisi	Agilent Technologies 7820A GC system	Gebze Teknik Üniversitesi

8. DENEYSEL KISIM ve SPEKTRUMLAR

8.1. Tez Kapsamında Tasarlanan Bileşiklerin Numaralandırılması



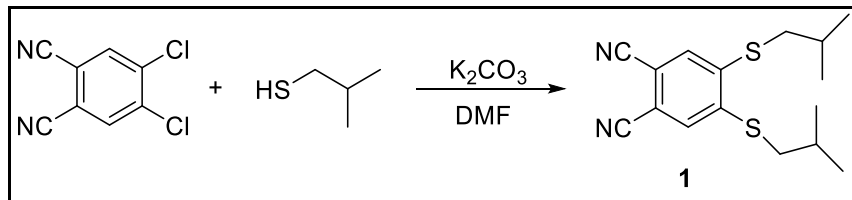
Şekil 8.1: Tez kapsamında tasarlanan kompleksler.



Şekil 8.2: Tez kapsamında sentezlenen kompleksler.

8.2. Ftalonitrillere Ait Sentez ve Spektrumlar

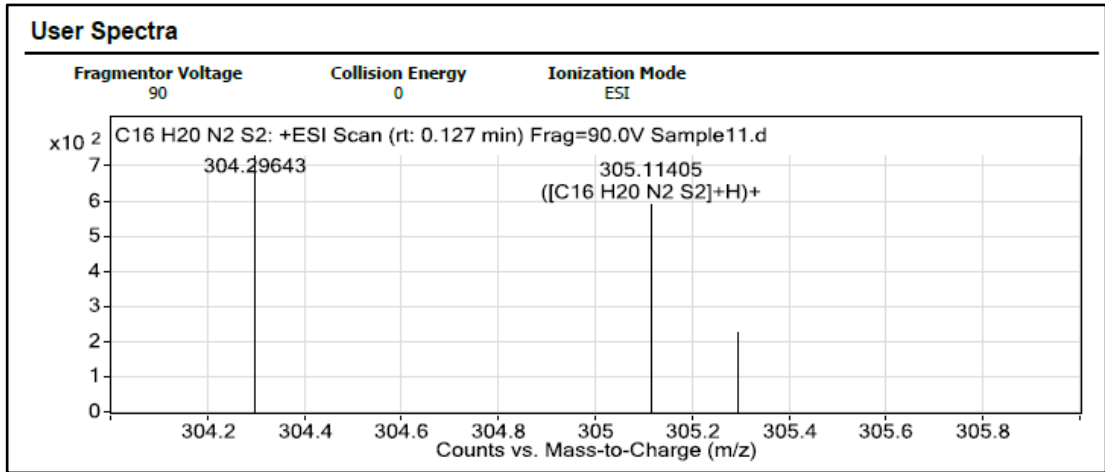
8.2.1. 4,5-bis(izobütantiyo) Ftalonitril (1) Sentezi ve Spektrumları



Şekil 8.3: 1 numaralı bileşiğin sentez yöntemi.

4,5-dikloroftalonitril (2.5 g, 12.7 mmol) 40 mL DMF içerisinde çözüldü. 10 dk oda sıcaklığında karıştıktan sonra izobütantiyol (3 mL, 27.9 mmol) ve K₂CO₃ (17 g, 127 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı 24 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. 24 saat sonunda karışım suya dökülerek çöktürüldü. Oluşan çökelti süzülüp birkaç kez su ile yıkandıktan sonra etanolde kristallendirildi. Kristaller vakum altında süzülerek, kurutuldu. 4,5-bis (izobütantiyo) ftalonitril bileşiği (**1**) saf bir şekilde elde edildi. Verim: % 82 (3.163 g).

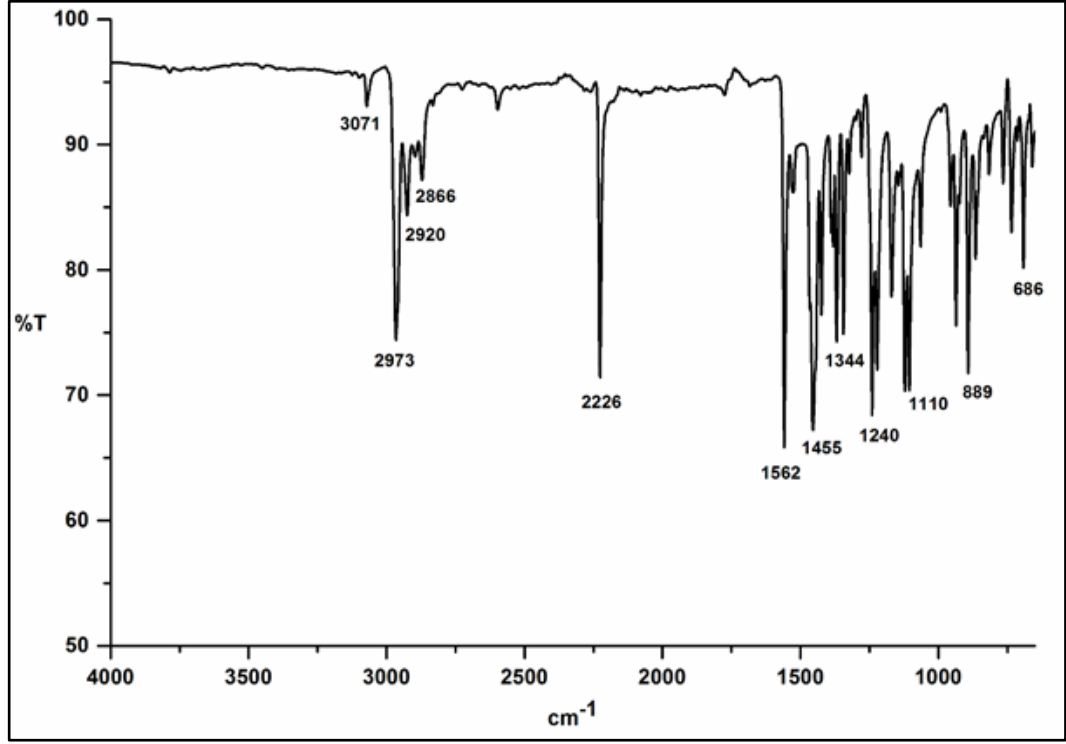
- C₁₆H₂₀N₂S₂, MA: 304.470 g/mol.
- Erime Noktası: 141 °C.
- ESI-HRMS *m/z*: 304.29643 [M]⁺, 305.11405 [M+H]⁺.
- FT-IR [ν_{max} (cm⁻¹): 3071 (Ar-H), 2973, 2920, 2866 (Alifatik-H), 2226 (C≡N), 1562 (Ar-C=C-), 1455, 1344, 1240, 1110, 889, 686.
- ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃); δ ppm: 7.40 (2H, s, Ar-H), 2.88-2.90 (4H, d, -CH₂), 1.97-2.02 (2H, m, -CH), 1.10-1.12 (12H, d, -CH₃).
- ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃); δ ppm: 22.35, 28.00, 41.64, 111.09, 115.82, 128.30, 144.63.



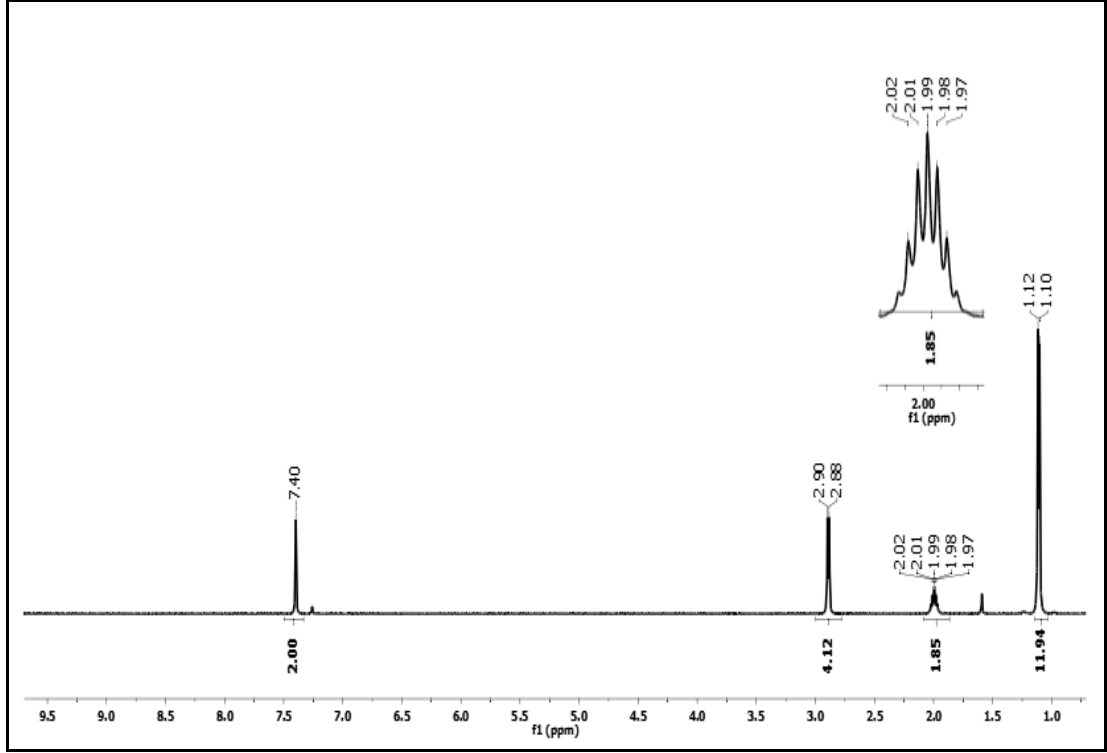
Şekil 8.4: 1 numaralı bileşiğin ESI- HRMS kütle spektrumu.

Tablo 8.1: 1 numaralı bileşik ($C_{16}H_{20}N_2S_2$) için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri.

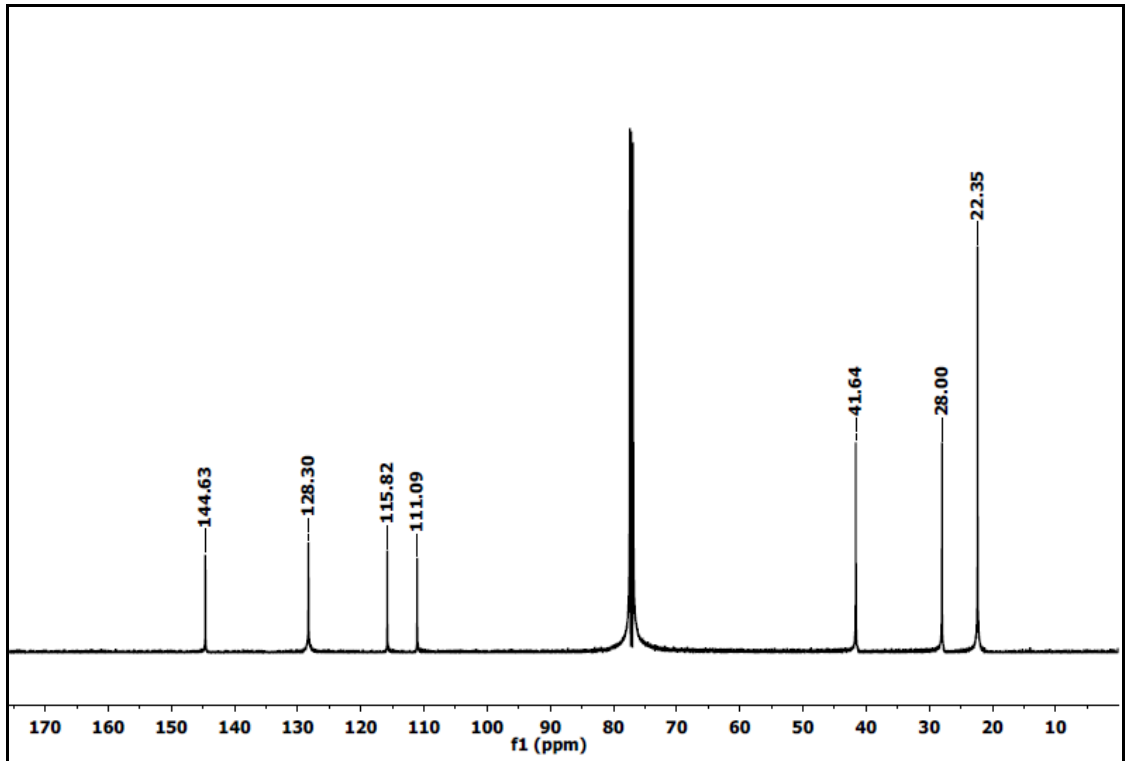
Element	%C	%H	%N	%S
Hesaplanan	63.12	6.62	9.20	21.06
Bulunan	61.30	6.525	9.279	21.15



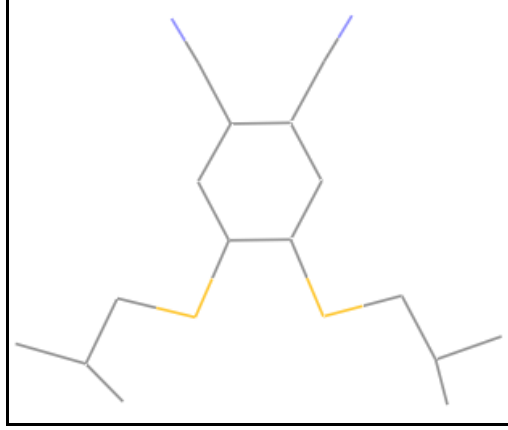
Şekil 8.5: 1 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.



Şekil 8.6: 1 numaralı bileşiğin ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).

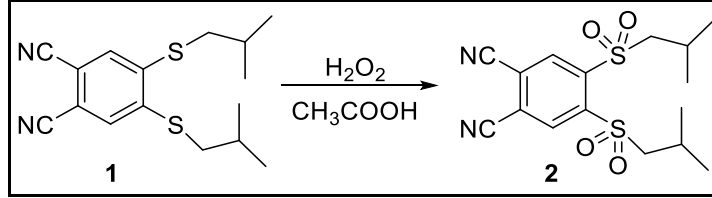


Şekil 8.7: 1 numaralı bileşiğin ¹³C NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil 8.8: 1 numaralı bileşiğe ait X-Ray yapısı.

8.2.2. 4,5-bis(izobütilsülfonil) Ftalonitril (2) Sentezi ve Spektrumları

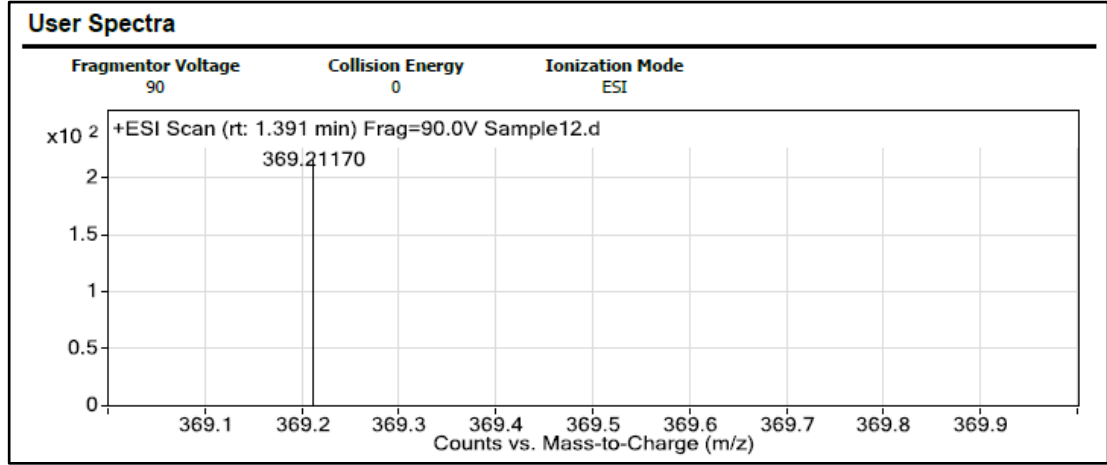


Şekil 8.9: 2 numaralı bileşiğin sentez yöntemi.

4,5-bis (izobütantiyo) ftalonitril (1) (3 g, 9.85 mmol) ve 50 mL asetik asit ilavesi ile gerçekleşen reaksiyonda, reaksiyon karışımının sıcaklığı 150 °C'ye setlendi. 1 numaralı bileşik asetik asit içerisinde kaynamaya başladıktan sonra 60 mL hidrojen peroksit (H₂O₂) yavaş yavaş 15 dakikada 3 mL olacak şekilde reaksiyon karışımına ilave edildi. Yaklaşık 5 saat sonra H₂O₂ ilavesi sona erdi. Ardından reaksiyon karışımının sıcaklığı kapatılarak reaksiyon 1 gece boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Ertesi gün reaksiyon karışımında beyaz çökeltiler gözlemlendi, suya dökülerek çökeltiler süzüldü. Elde edilen çökeltiler etanolde kristallendirildi. Kristaller vakum altında süzüldü ve kurutuldu. 4,5-bis (izobütilsülfonil) ftalonitril bileşiği (2) saf bir şekilde elde edildi. Verim: %55 (1.98 g).

- C₁₆H₂₀N₂S₂O₂, MA: 368.466 g/mol.
- Erime Noktası: 201 °C.
- ESI-HRMS *m/z*: 369.21170 [M]⁺.

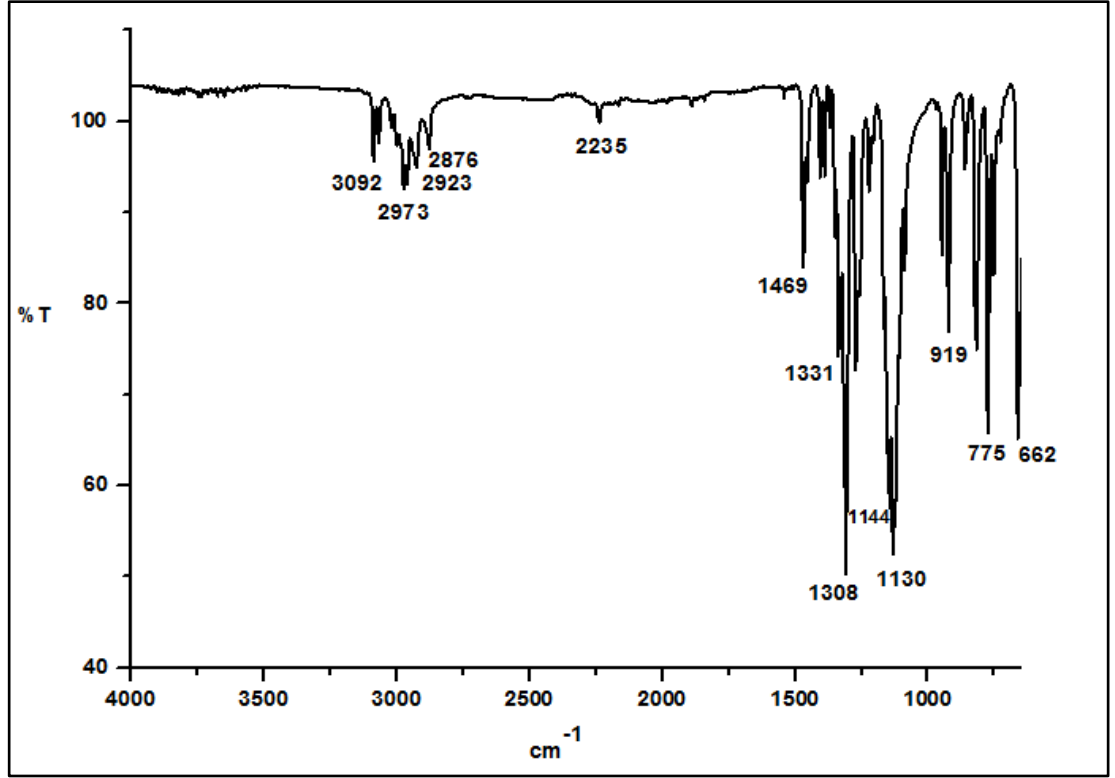
- FT-IR [ν_{max} (cm^{-1}): 3092 (Ar-H), 2973, 2923 (Alifatik-H), 2235 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1469 (Ar-C=C-), 1331, 1308, 1144, 1130, 919, 775, 662.
- ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3); δ ppm: 8.69 (2H, s, Ar-H), 3.54-3.55 (4H, d, - CH_2), 2.37-2.42 (2H, m, -CH), 1.12-1.14 (12H, d, - CH_3).
- ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3); δ ppm: 22.62, 24.32, 64.87, 113.06, 121.14, 137.05, 145.05.



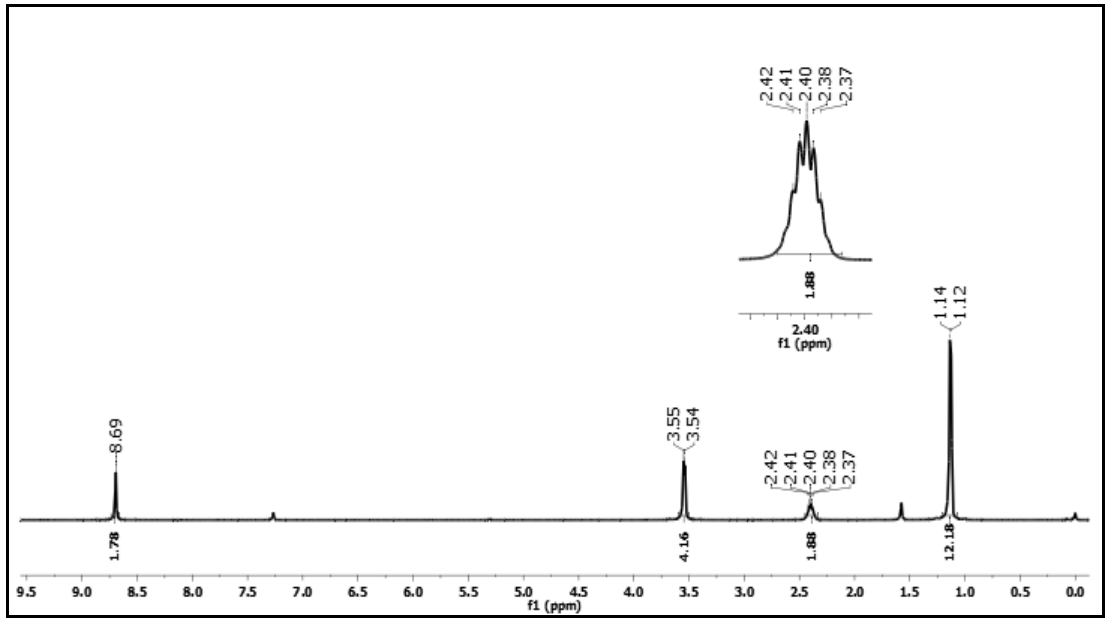
Şekil 8.10: 2 numaralı bileşiğin ESI- HRMS kütle spektrumu.

Tablo 8.2: 2 numaralı bileşik ($\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$) için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri.

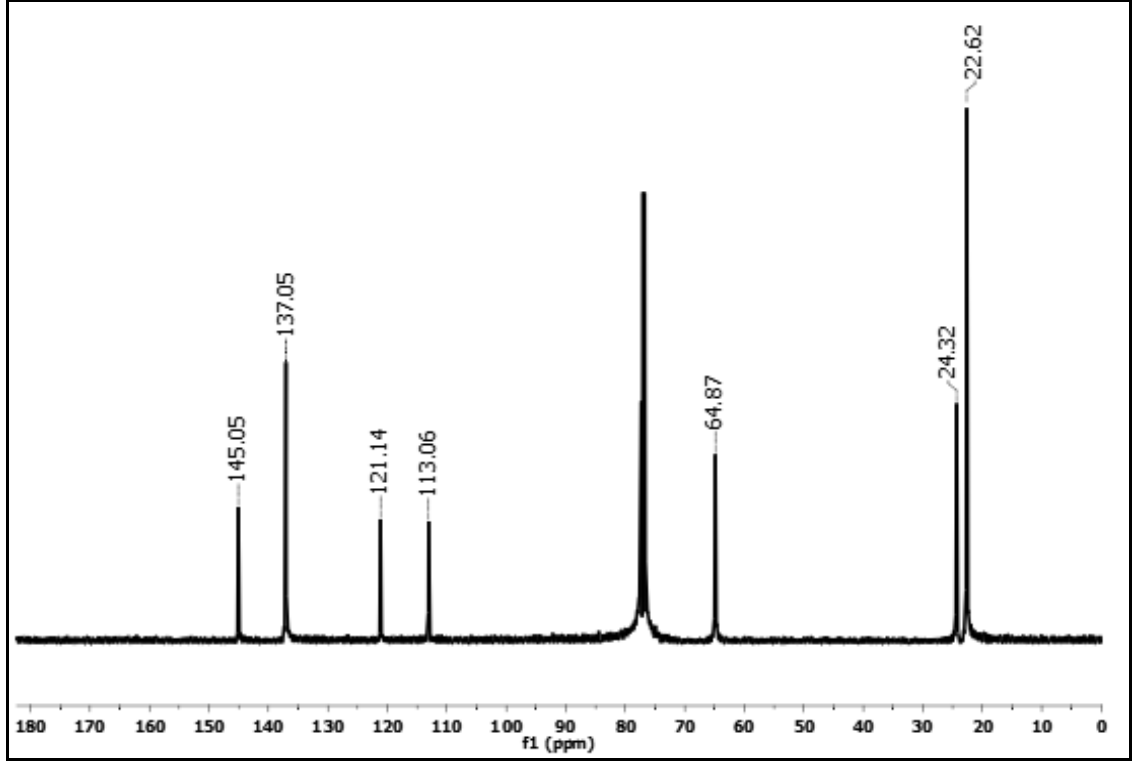
Element	%C	%H	%N	%S
Hesaplanan	52.16	5.47	7.60	17.40
Bulunan	51.59	5.898	8.059	16.74



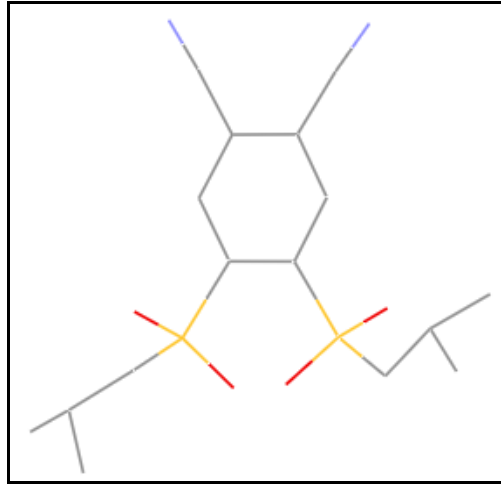
Şekil 8.11: 2 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.



Şekil 8.12: 2 numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).

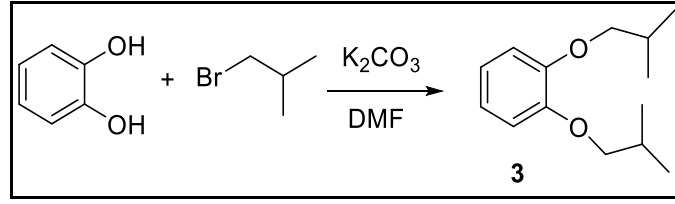


Şekil 8.13: 2 numaralı bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).



Şekil 8.14: 2 numaralı bileşiğe ait X-Ray yapısı.

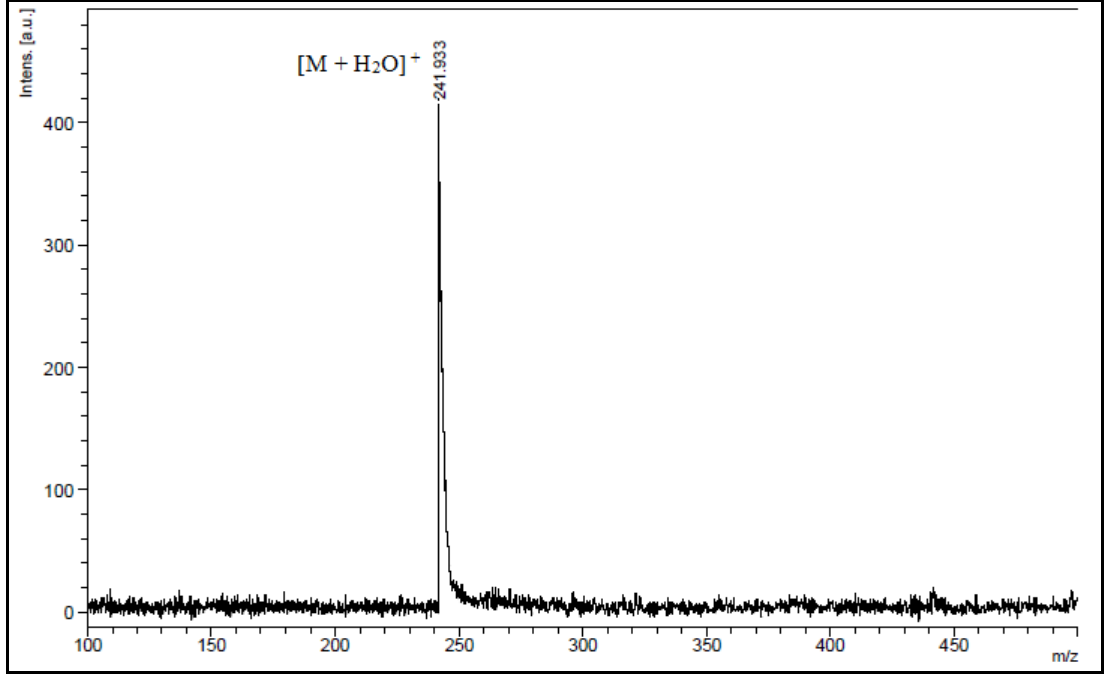
8.2.3. 1,2-diizobütoksibenzen Bileşiğinin (3) Sentezi ve Spektrumları



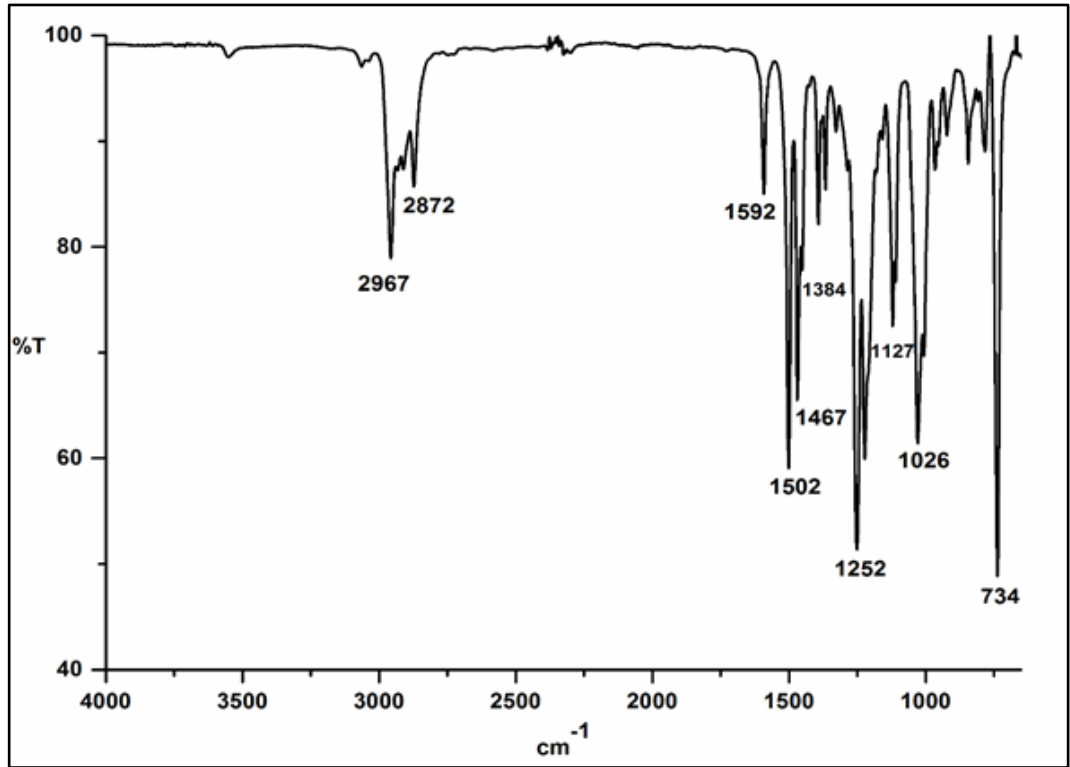
Şekil 8.15: 3 numaralı bileşiğin sentez yöntemi.

Katekol (25 g, 227 mmol) 100 mL DMF içerisinde çözüldükten sonra üzerine izobütil bromür (60 mL, 545 mmol) ve K₂CO₃ (100 g, 730 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı 3 gün boyunca 50°C’de manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. 3 gün sonunda reaksiyon oda sıcaklığına soğutuldu, 300 mL su ilavesi ile ayırma hunisine alındı. Su fazı 50 mL DCM ile 3 kez ekstrakte edildi. Organik faz bir erlene alındı, susuz sodyum sülfat (Na₂SO₄) ile kurutuldu. DCM çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Çözelti halinde kalan reaksiyon karışımından DCM:Hegzan (1:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı silikajel dolgulu kolonda istenilen 1,2-diizobütoksibenzen bileşiği (3) saf olarak elde edildi. Verim: %75 (35 g).

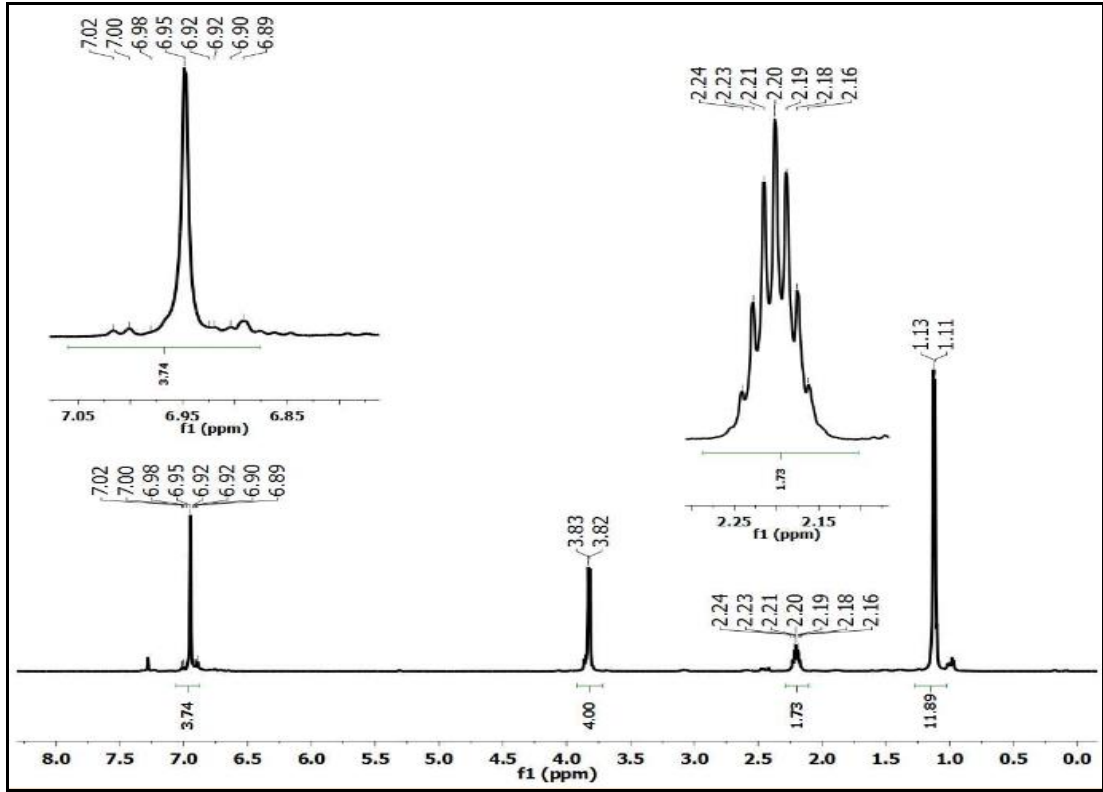
- C₁₄H₂₂O₂, MA: 222.328 g/mol.
- MALDI-TOF-MS (DHB) *m/z*: 241.933 [M+H₂O]⁺.
- FT-IR [ν_{max} (cm⁻¹): 2967 (Ar-H), 2872 (Alifatik-H), 1592 (Ar-C=C-), 1502, 1467, 1384, 1252 (C-O), 1127, 1026 (C-O), 734.
- ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃); δ ppm: 6.89-7.02 (4H, m, Ar-H), 3.82-3.83 (4H, d, -CH₂), 2.16-2.24 (2H, m, -CH), 1.11-1.13 (12H, d, -CH₃).
- ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃); δ ppm: 19.27, 19.33, 28.52, 75.68, 114.26, 121.05, 149.53.



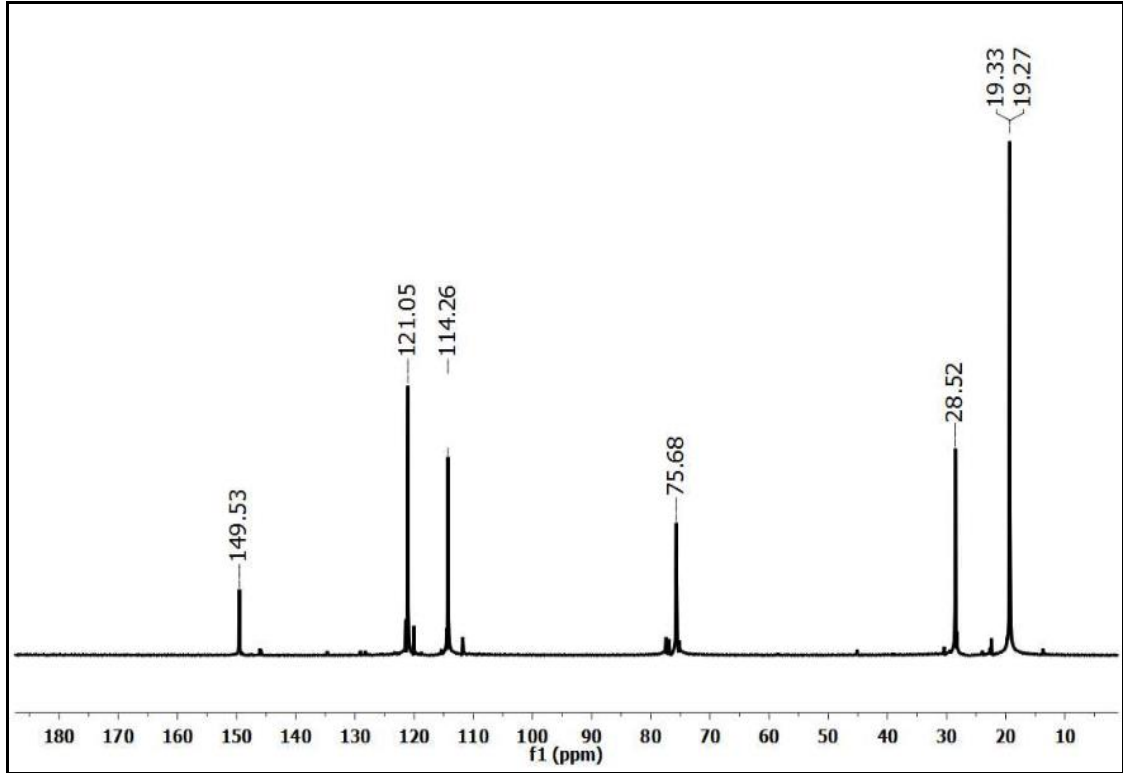
Şekil 8.16: 3 numaralı bileşiğin kütle spektrumu (DHB matriksi).



Şekil 8.17: 3 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.

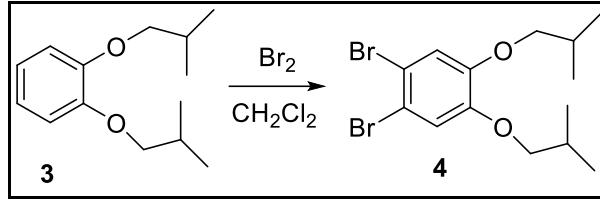


Şekil 8.18: 3 numaralı bileşiğin ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil 8.19: 3 numaralı bileşiğin ¹³C NMR spektrumu (CDCl₃).

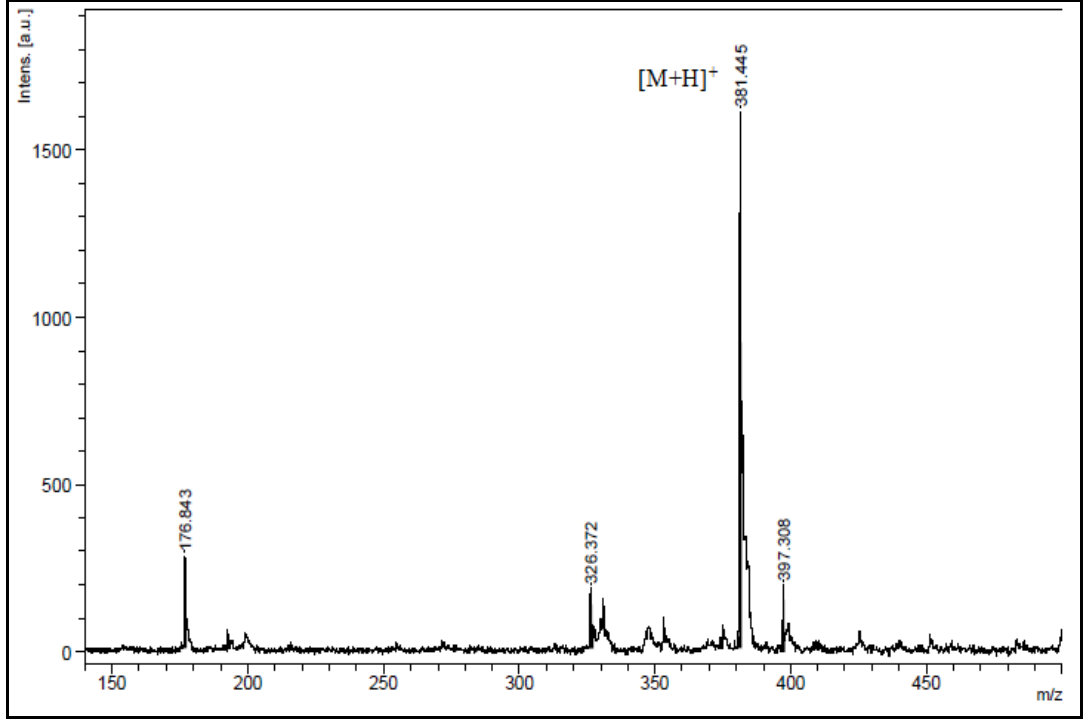
8.2.4. 1,2-dibromo-4,5-diizobütoksibenzen Bileşiğinin (4) Sentezi ve Spektrumları



Şekil 8.20: 4 numaralı bileşiğin sentez yöntemi.

1,2-diizobütoksibenzen (3) (48.6 g, 0.218 mol) ve 300 mL susuz DCM'nin eklenmesiyle oluşan reaksiyon karışımı buz banyosu içerisinde soğutuldu. 200 mL DCM içinde çözünen Br₂ (24 mL, 0.465 mol) reaksiyon balonuna yavaş yavaş ilave edildi. Ortamdan çıkan HBr gazı önceden hazırlanan NaOH çözelti tuzaklarında tutuldu. Reaksiyon 20 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon tamamlanınca önceden hazırlanan doygun metabisülfite çözelti içerisine dökülerek yıkandı. Ayırma hunisine alınarak organik faz ayrıldı ve birkaç kez su ile yıkandı. Ardından doygun NaHCO₃ çözeltisi hazırlandı ve bu çözeltiyle ekstrakte edildi. Karışımın organik faz kısmı ayrılıp susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından DCM:Hegzan (1:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı silikajel dolgululu kolonda istenilen 1,2-dibromo-4,5-diizobütoksibenzen bileşiği (4) saf olarak elde edildi. Verim: %70 (58 g).

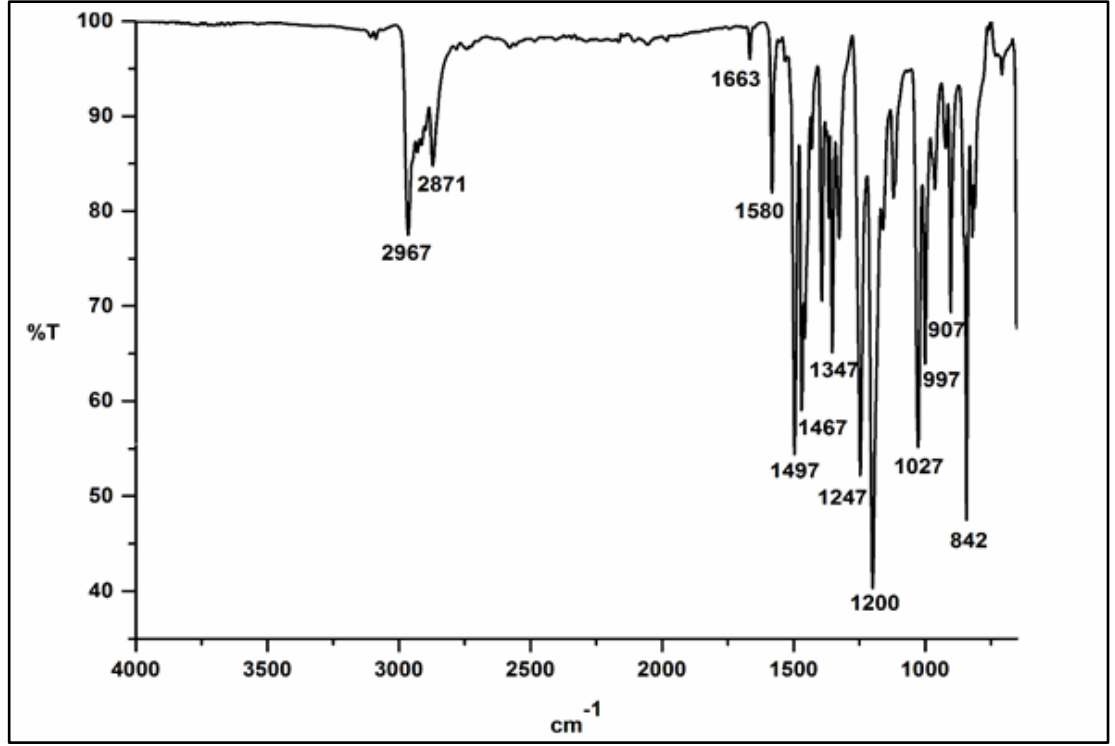
- C₁₄H₂₀Br₂O₂, MA: 380.120 g/mol.
- Erime noktası: 63-65°C.
- MALDI-TOF-MS (DHB) *m/z*: 381.445 [M+H]⁺.
- FT-IR [$\nu_{\max}$ (cm⁻¹)]: 2967 (Ar-H), 2871 (Alifatik-H), 1663, 1580 (Ar-C=C), 1497, 1467, 1347, 1247, 1200 (C-O), 1027 (C-O), 997, 907, 842.
- ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃); δ ppm: 7.05 (2H, s, Ar-H), 3.70-3.71 (4H, d, -CH₂), 2.09-2.14 (2H, m, -CH), 1.03-1.02 (12H, d, -CH₃).
- ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃); δ ppm: 19.15, 28.31, 75.81, 114.59, 118.03, 149.23.



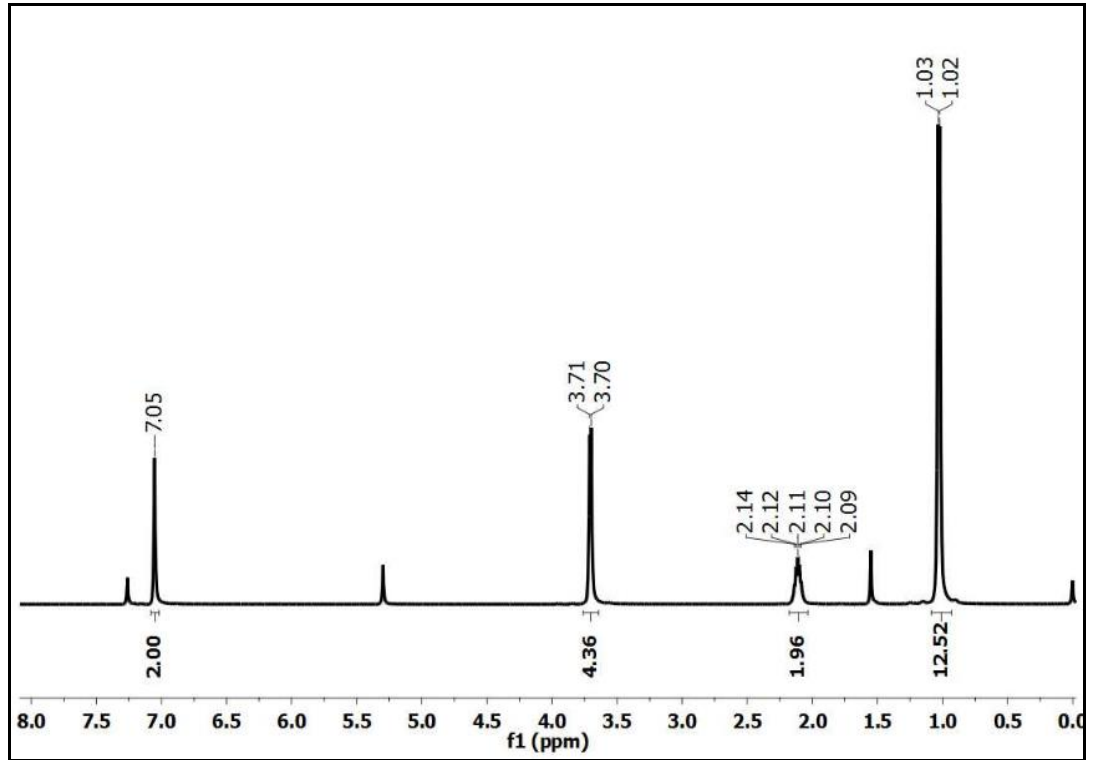
Şekil 8.21: 4 numaralı bileşiğin kütle spektrumu (DHB matriksi).

Tablo 8.3: 4 numaralı bileşik ($C_{14}H_{20}Br_2O_2$) için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri.

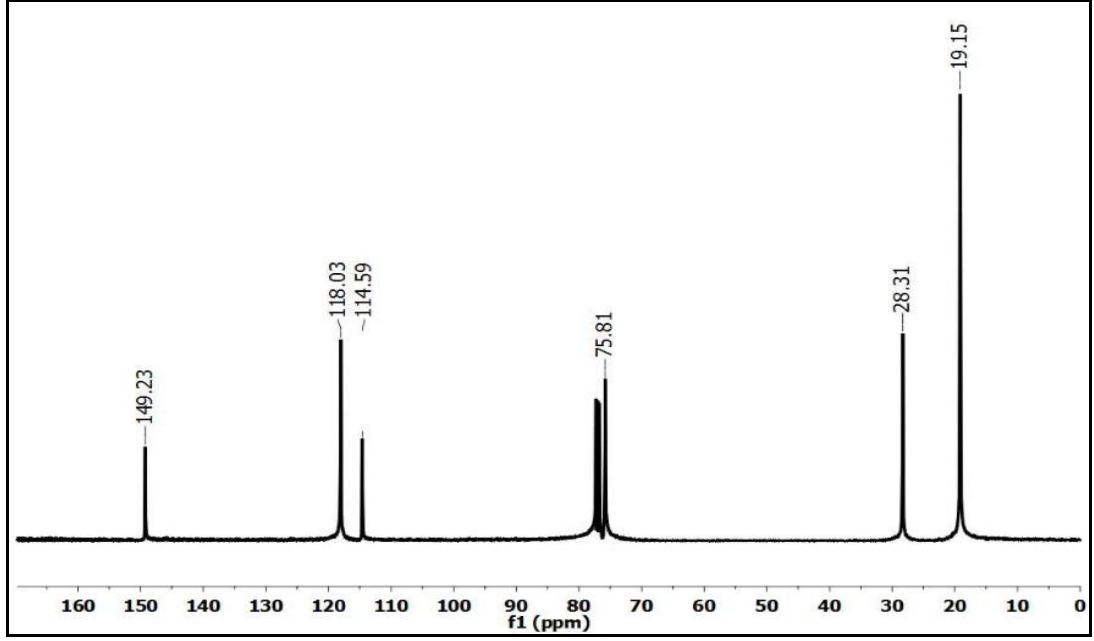
Element	%C	%H
Hesaplanan	44.24	5.30
Bulunan	43.80	5.351



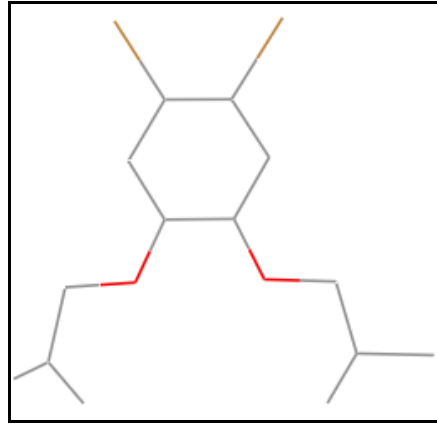
Şekil 8.22: 4 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.



Şekil 8.23: 4 numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).

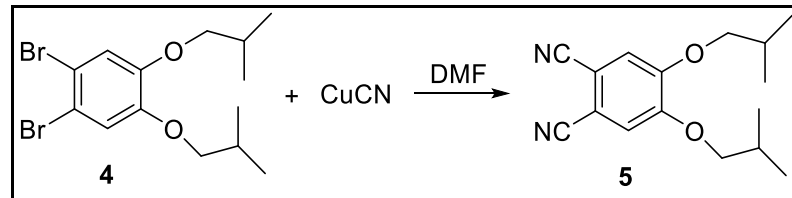


Şekil 8.24: 4 numaralı bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).



Şekil 8.25: 4 numaralı bileşiğe ait X-Ray yapısı.

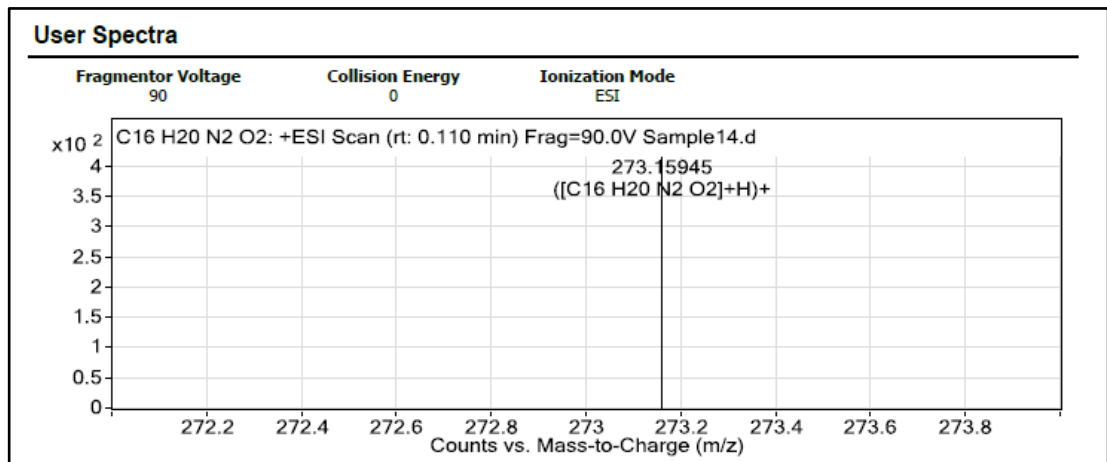
8.2.5. 4,5-diizobütoksi Ftalonitril (5) Sentezi ve Spektrumları



Şekil 8.26: 5 numaralı bileşiğin sentez yöntemi.

1,2-dibromo-4,5-diizobütoksibenzen (4) (25 g, 65.8 mmol), 200 mL DMF içerisinde çözüldü. Ardından CuCN (10.7 g, 119 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 140°C’de Ar(g) atmosferinde geri soğutucu altında 20 saat karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon oda sıcaklığına soğutuldu. 1 L’lik mezür içerisinde 300 mL amonyum çözeltisi konuldu ve balonun içerisindeki karışım 1 L’lik mezür içerisine aktarıldı. Bakırın aşırısından kurtulmak için mezürün içerisinde 1 gece boyunca hava geçirildi. Ardından reaksiyon karışımı vakum altında süzüldü. Filtrede kalan madde DCM ile çözülüp ardından Na₂SO₄ ile kurutuldu. DCM çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından silikajel dolgu kolon kromatografisi ile DCM çözücü sistemi kullanılıp elde edilen madde, etanolde kristallendirildi. Kristaller vakum altında süzüldü ve kurutuldu. 4,5-diizobütoksi ftalonitril (5) saf olarak elde edildi. Verim: %40 (7 g).

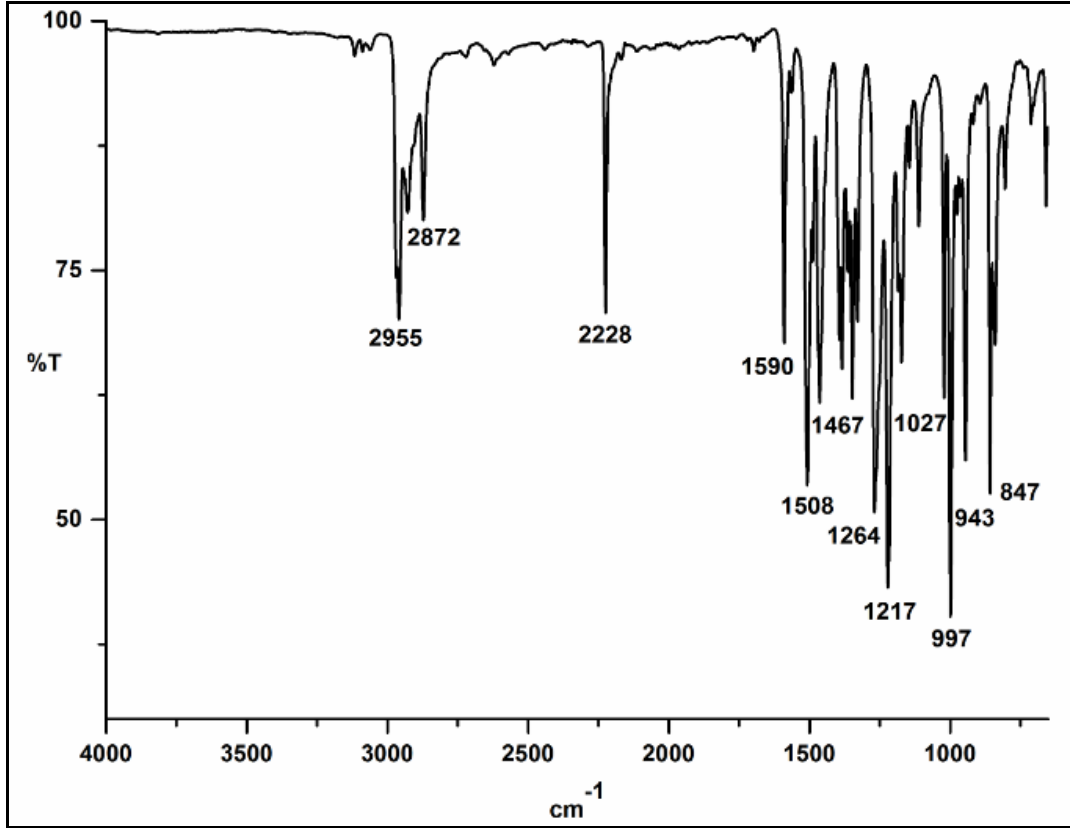
- C₁₆H₂₀N₂O₂, MA: 272.348 g/mol.
- Erime noktası: 115-119°C.
- ESI-HRMS *m/z*: 273.15945 [M+H]⁺.
- FT-IR [ν_{max} (cm⁻¹)]: 2955 (Ar-H), 2872 (Alifatik-H), 2228 (C≡N), 1590 (Ar-C=C-), 1508, 1467, 1264, 1217 (C-O), 1027 (C-O), 997, 943, 847.
- ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃); δ ppm: 7.10 (2H, s, Ar-H), 3.80-3.81 (4H, d, -CH₂), 2.13-2.20 (2H, m, -CH), 1.05-1.06 (12H, d, -CH₃).
- ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃); δ ppm: 18.98, 28.12, 75.62, 108.34, 115.70, 115.91, 152.63.



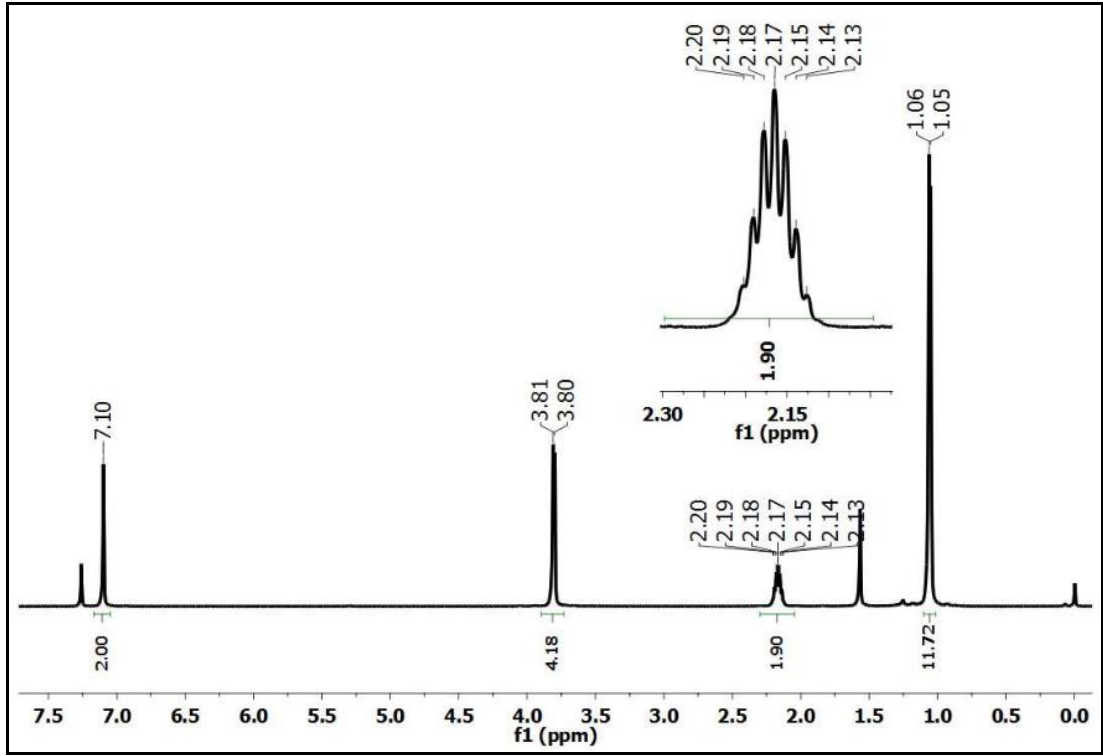
Şekil 8.27: 5 numaralı bileşiğin ESI- HRMS kütle spektrumu.

Tablo 8.4: 5 numaralı bileşik ($C_{16}H_{20}N_2O_2$) için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri.

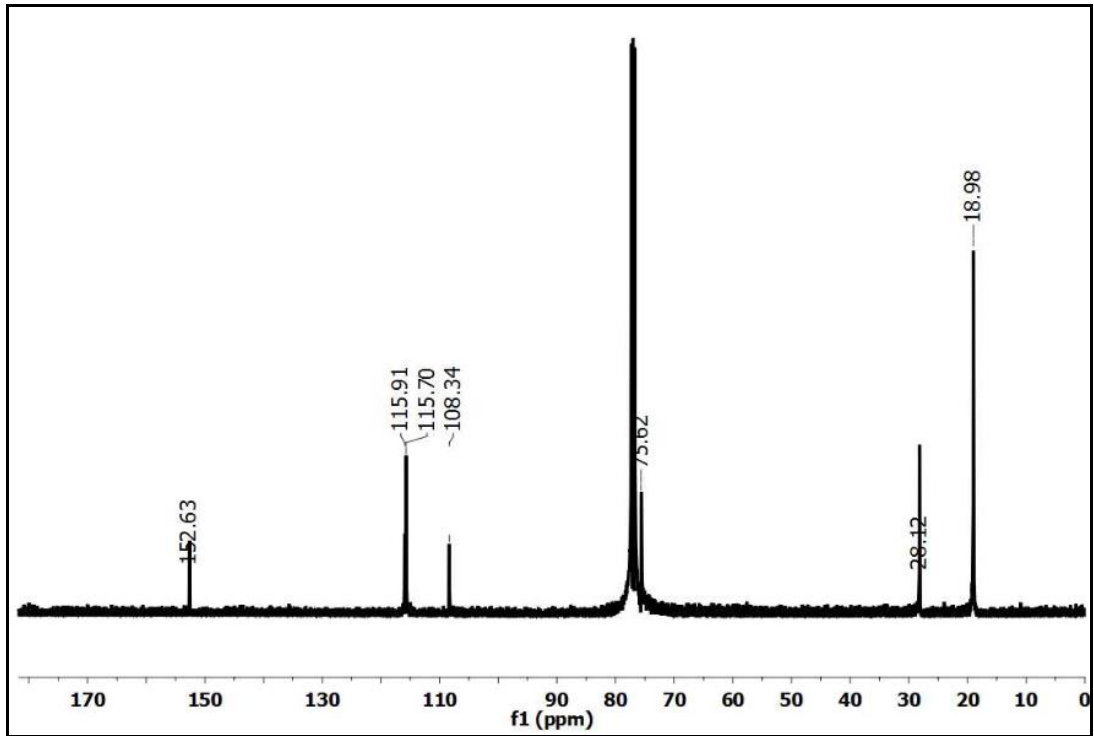
Element	%C	%H	%N
Hesaplanan	70.56	7.40	10.29
Bulunan	70.40	7.254	10.56



Şekil 8.28: 5 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.



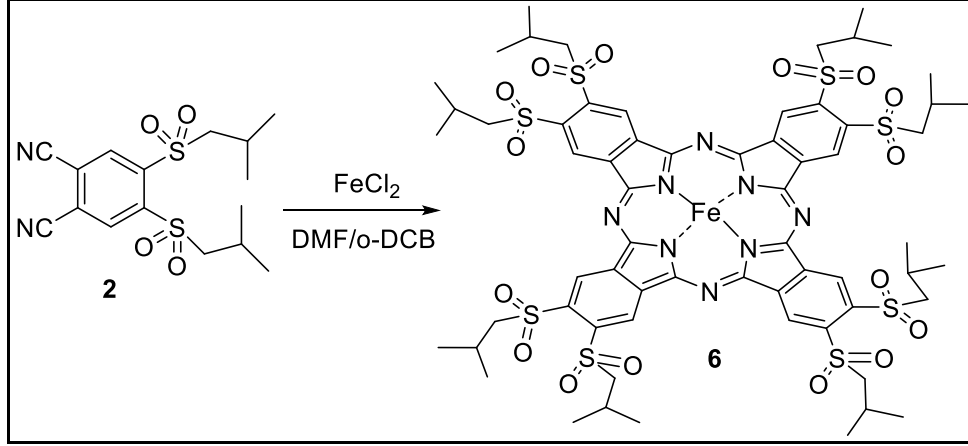
Şekil 8.29: 5 numaralı bileşiğin ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil 8.30: 5 numaralı bileşiğin ¹³C NMR spektrumu (CDCl₃).

8.3. Ftalosiyaniinlere Ait Sentez ve Spektrumlar

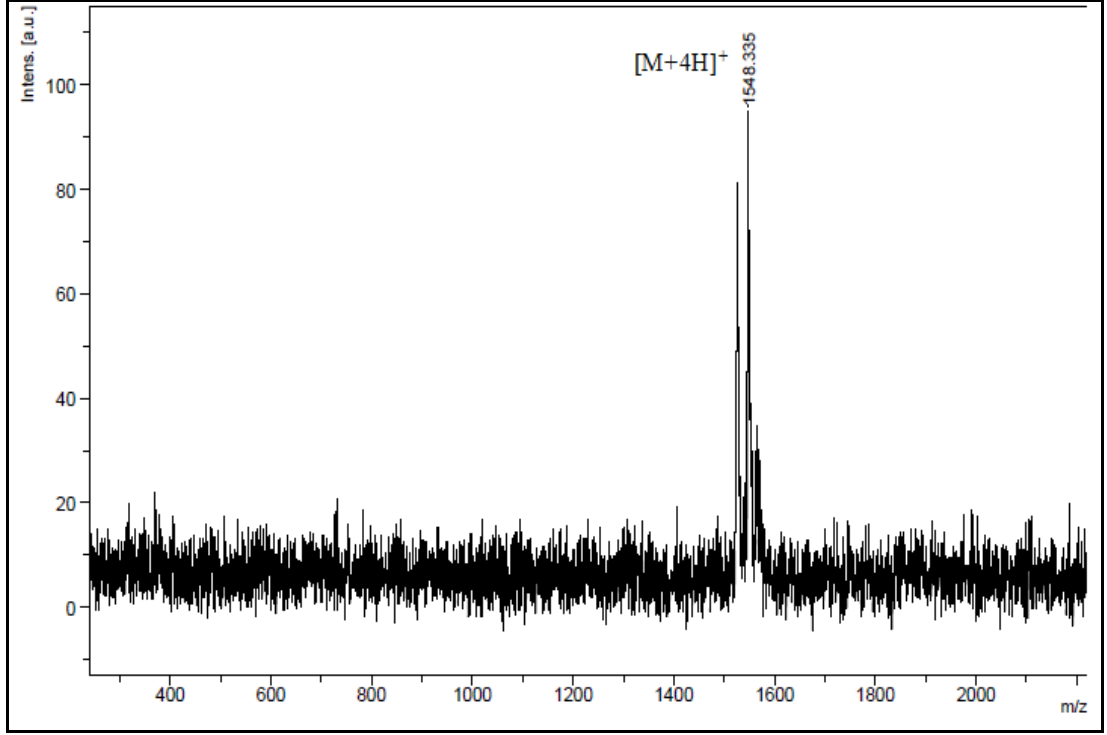
8.3.1. Okta-(İzobütilsülfonil) Demir (II) Ftalosiyanın (6) Sentezi ve Spektrumları



Şekil 8.31: 6 numaralı bileşiğin sentez yöntemi.

4,5-bis(izobütilsülfonil) ftalonitril 2 (1 g, 2.7 mmol) ve demir (II) klorür (FeCl_2) (171 mg, 1.35 mmol) DMF/*o*-DCB (2:1) içerisinde argon atmosferi altında 15 saat 135 °C sıcaklıkta karıştırıldı. Solvent karışımı yatay soğutucu ile vakum altında distillendi, su-etanol (1/5) karışımı ile karıştırıldı. Karışım süzöldükten sonra katı kısım birkaç defa su-etanol (1/5) karışımı ile yıkandı. DCM ile çözüldü, susuz Na_2SO_4 ile kurutulup ardından DCM çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından DCM:Etanol (100:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı silikajel dolgulu kolonda hedeflenen ürün (6) saf olarak elde edildi. Verim: % 20 (0.21 g).

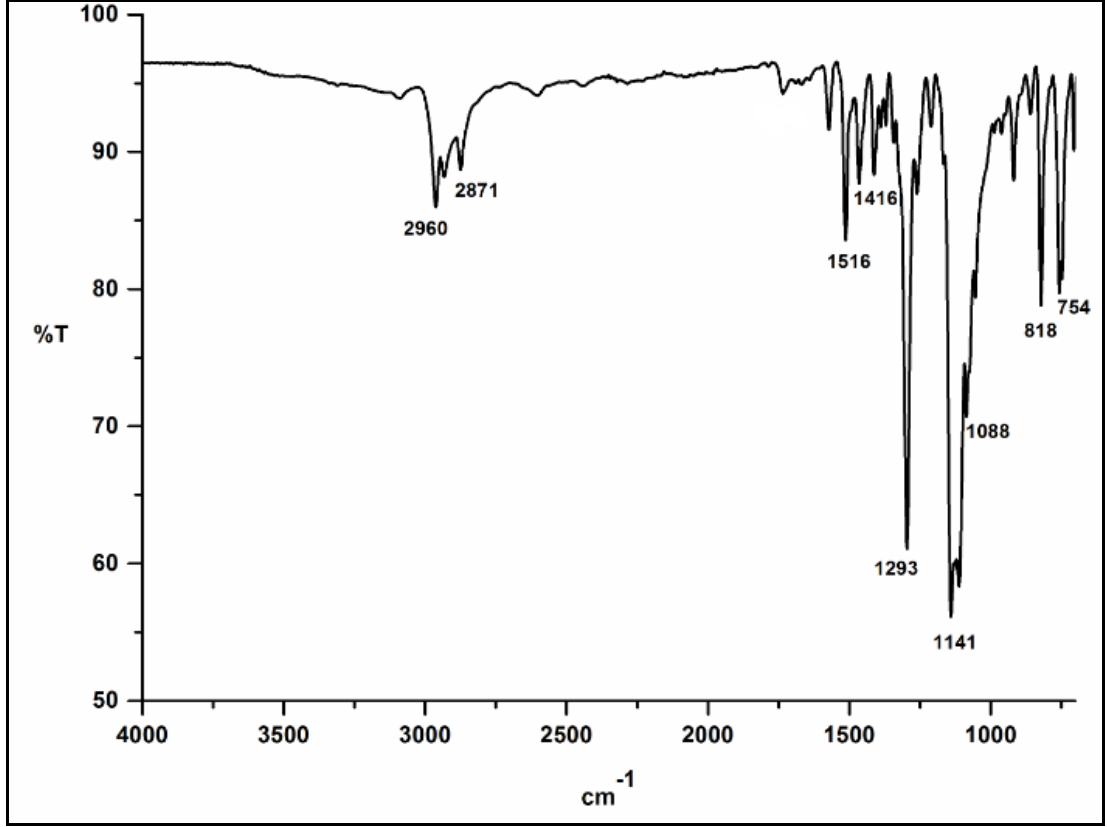
- $\text{C}_{65}\text{H}_{83}\text{FeN}_8\text{O}_{16}\text{S}_8$, MA:1544.744 g/mol.
- MALDI-TOF-MS (DIT) m/z : 1548.335 $[\text{M}+4\text{H}]^+$.
- FT-IR [ν_{max} (cm^{-1})]: 2960 (Ar-H), 2871 (Alifatik-H), 1739, 1516 (Ar-C=C), 1416, 1293, 1141, 1088, 818, 754.



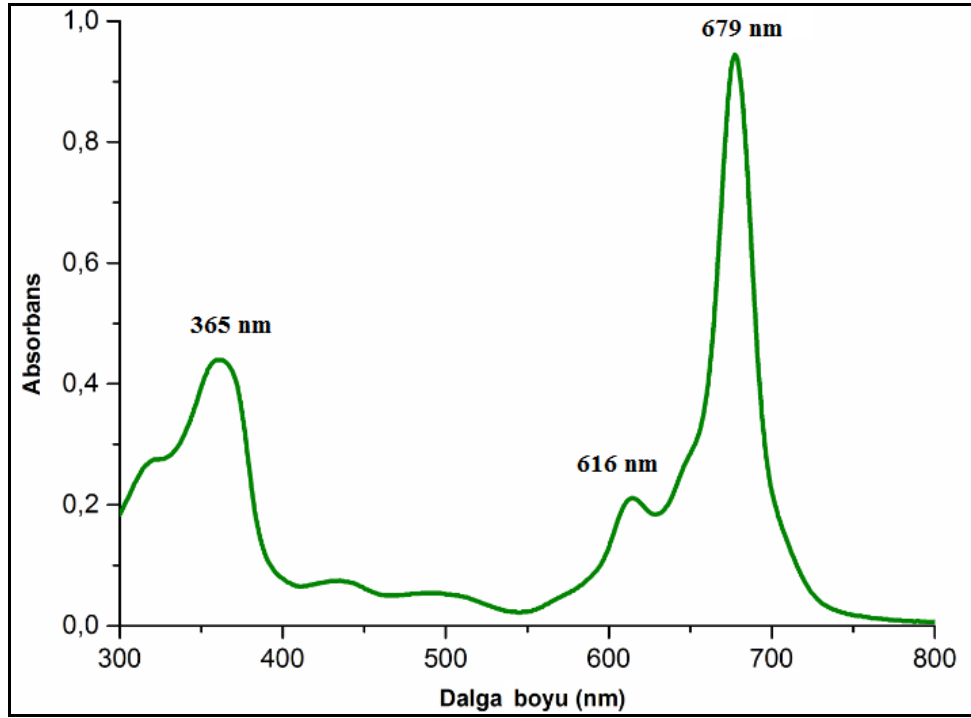
Şekil 8.32: 6 numaralı bileşiğin kütle spektrumu (DIT matriksi).

Tablo 8.5: 6 numaralı bileşik ($C_{65}H_{83}FeN_8O_{16}S_8$) için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri.

Element	%C	%H	%N	%S
Hesaplanan	50.54	5.42	7.25	16.60
Bulunan	35.25	6.216	5.864	11.23

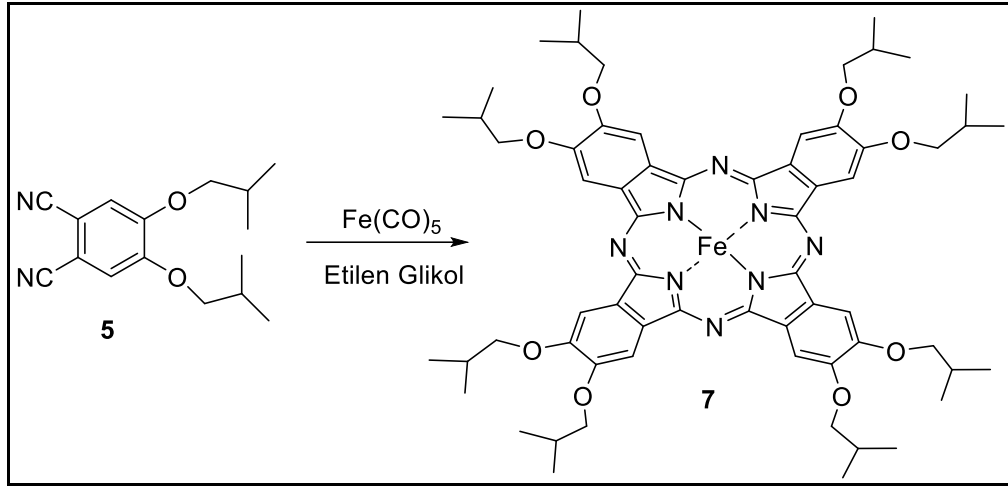


Şekil 8.33: 6 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.



Şekil 8.34: 6 numaralı bileşiğin CHCl₃ içerisindeki UV-Vis spektrumu (10 µM).

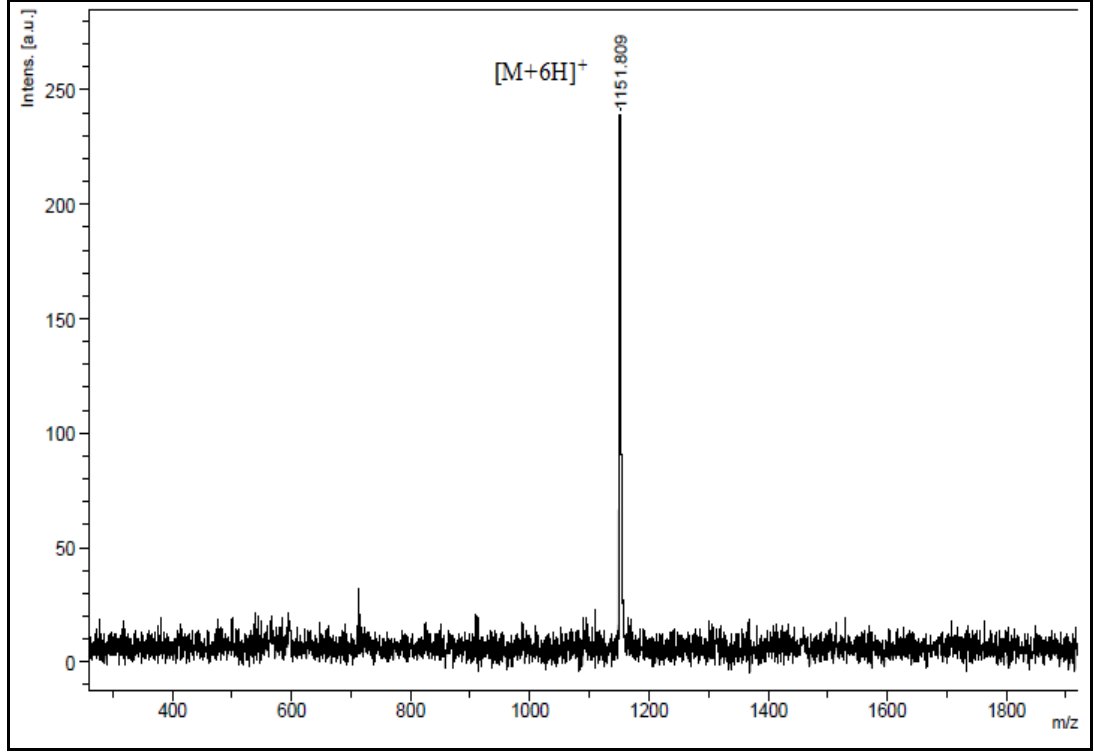
8.3.2. Okta-(İzobütoksi) Demir (II) Ftalosiyanın (7) Sentezi ve Spektrumları



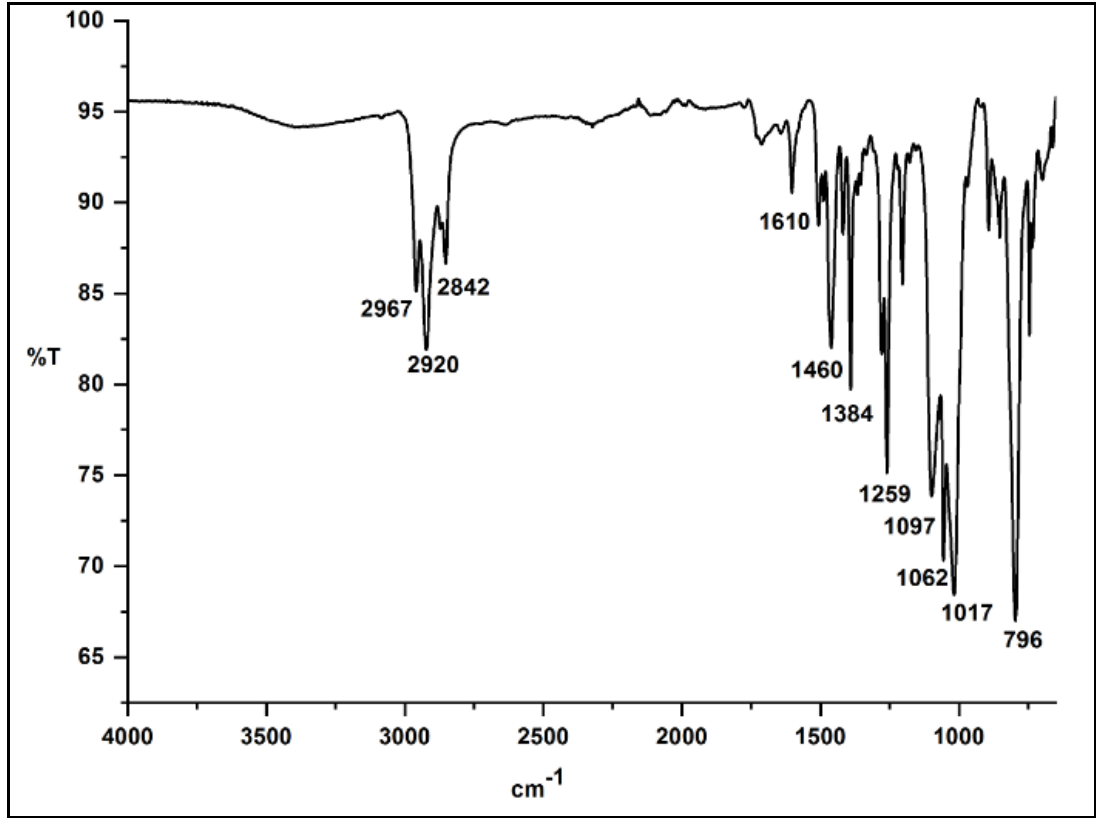
Şekil 8.35: 7 numaralı bileşiğin sentez yöntemi.

4,5-diizobütoksi ftalonitril 5 (1 g, 3.67 mmol) 15 mL kuru etilen glikol içerisinde çözüldü. Daha sonra 2 mL $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ilave edildi. Reaksiyon karışımı 140°C 'de argon atmosferinde geri soğutucu altında 1 gece boyunca karıştırıldı. Ertesi gün reaksiyon karışımına etanol eklendi ve çöken madde süzüldü. Kalan reaksiyon karışımından DCM:Etanol (50:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı silikajel dolgulu kolonda istenilen ürün (7) saf olarak elde edildi. Verim: %15 (0.16 g).

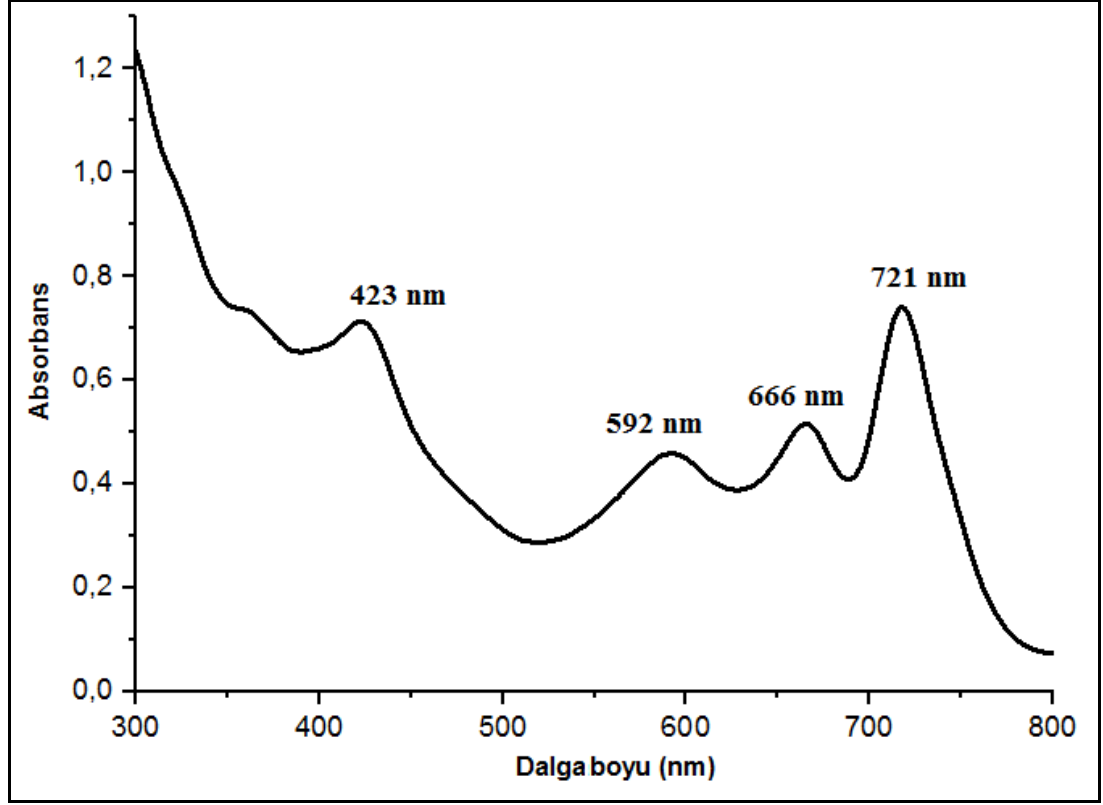
- $\text{C}_{64}\text{H}_{80}\text{FeN}_8\text{O}_8$, MA:1145.237 g/mol.
- MALDI-TOF-MS (DIT) m/z : 1151.809 $[\text{M}+6\text{H}]^+$.
- FT-IR [ν_{max} (cm^{-1})]: 2967, 2920 (Ar-H), 2842 (Alifatik-H), 1610 (Ar-C=C), 1460, 1384, 1259, 1097, 1062, 1017, 796.



Şekil 8.36: 7 numaralı bileşiğin kütle spektrumu (DHB matriksi).



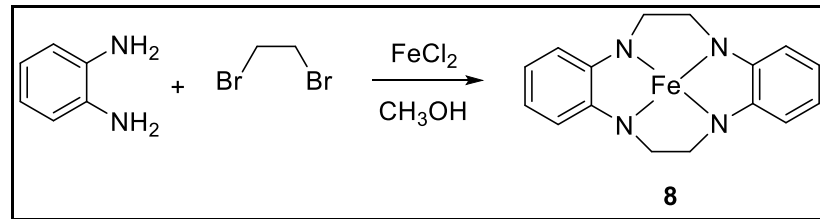
Şekil 8.37: 7 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.



Şekil 8.38: 7 numaralı bileşiğin CHCl_3 içerisindeki UV-Vis spektrumu ($10 \mu\text{M}$).

8.4. Non-Hem Demir Komplekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu

8.4.1. Tetraaza Makrosiklik Ligand (TAML) Demir Kompleksinin (8) Sentezi ve Karakterizasyonu

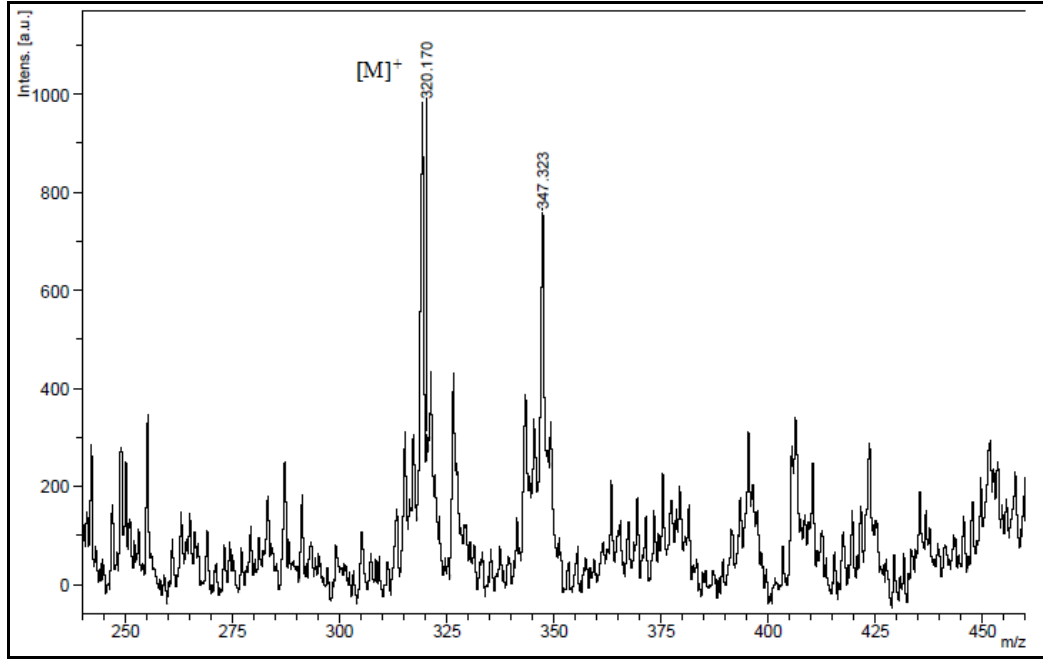


Şekil 8.39: 8 numaralı bileşiğin sentezi.

o-Fenilendiaminin (1.35 g, 0.0124 mmol) 100 mL metanol içerisinde buz banyosunda 5°C 'ye kadar soğutulup argon gazı altında çözündüğü gözlemlendi. Ardından FeCl_2 (1.69 g, 13.3 mmol) eklendi ve yarım saat boyunca karıştırıldı. Metanol ile seyreltilen dibromoetan (10.8 mL, 125 mmol) karışıma damla damla ilave edildi. 1 saat

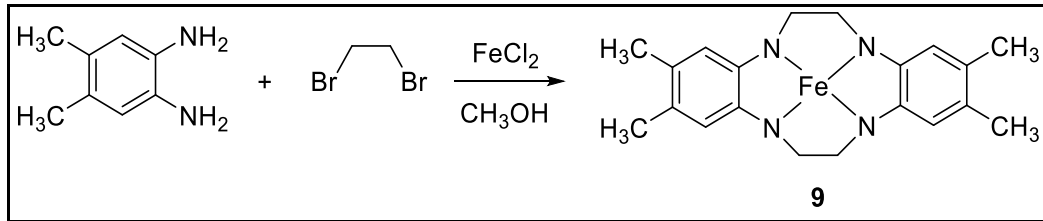
buz banyosunda karıştırılan reaksiyon 1 saat de oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra 90 °C'ye ısıtılarak argon atmosferinde geri soğutucu altında 20 saat manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon oda sıcaklığına soğutuldu ve vakum altında süzldü. TAML demir kompleks ürünü elde edildi. Verim: %37 (1.5 g).

- $C_{16}H_{16}FeN_4$, MA: 320.177 g/mol.
- MALDI-TOF-MS (DIT) m/z : 320.170 $[M]^+$, 347.323 $[M+Na+3H]^+$.



Şekil 8.40: 8 numaralı bileşiğin kütle spektrumu (DIT matriksi).

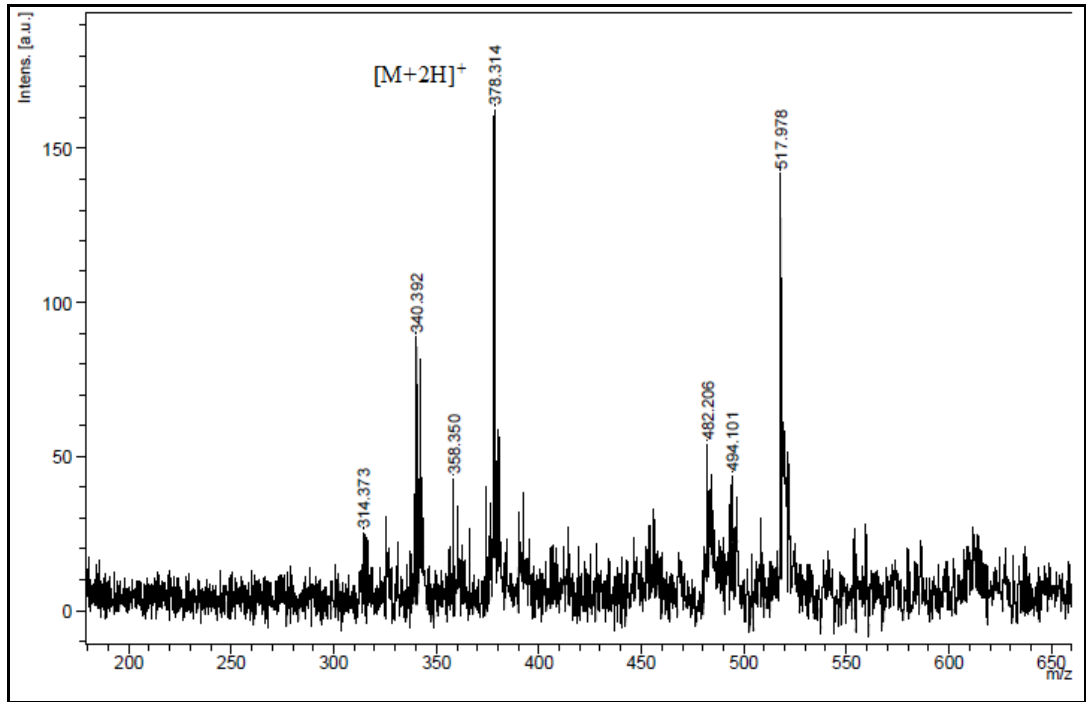
8.4.2. Tetrametil Tetraaza Makrosiklik Ligand (TTAML) Demir Kompleksinin (9) Sentezi ve Karakterizasyonu



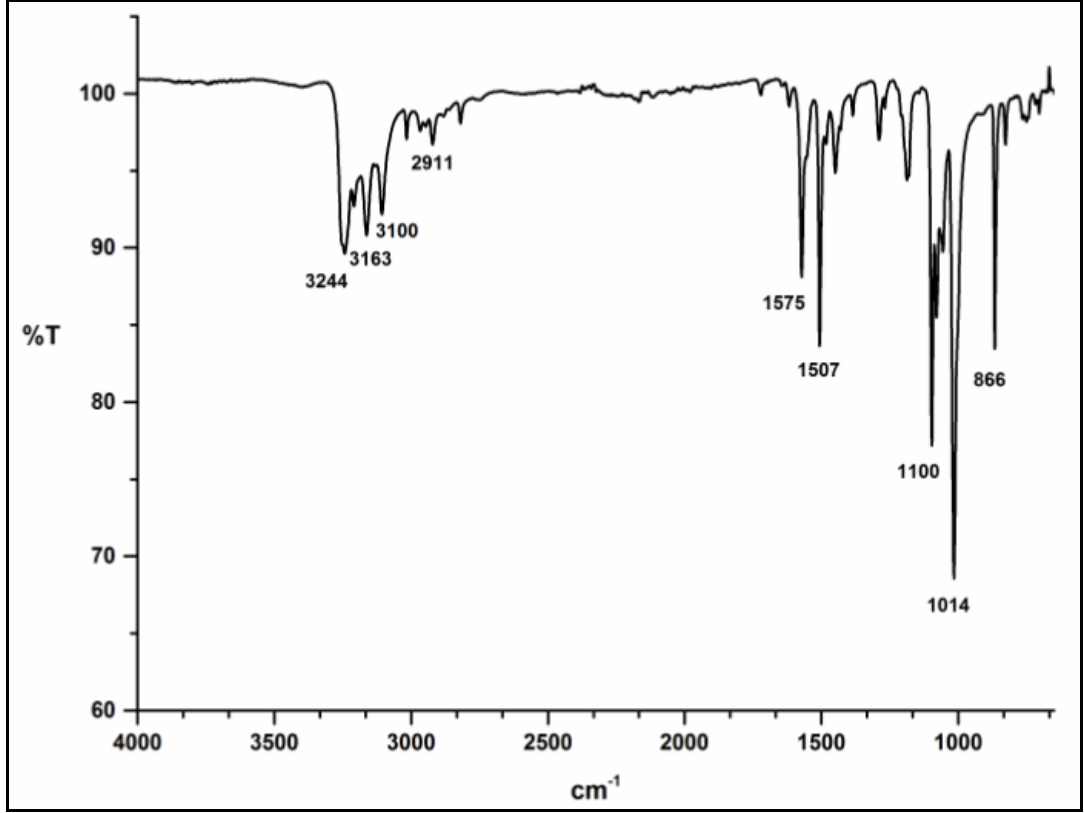
Şekil 8.41: 9 numaralı bileşiğin sentezi.

4,5-dimetil-1,2-fenilendiaminin (1.7 g, 12.5 mmol) üzerine 100 mL metanol eklenip buz banyosunda soğutularak argon gazı bubl edilip çözündüğü gözlemlendi. Ardından FeCl_2 (1.69 g, 13.3 mmol) eklendi ve yarım saat boyunca karıştırıldı. Metanol ile seyreltilen dibromoetan (10.8 mL, 125 mmol) karışıma damla damla ilave edildi. 1 saat buz banyosunda karıştırılan reaksiyon 1 saat de oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra 90 °C'ye ısıtılarak argon atmosferinde geri soğutucu altında 20 saat manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon oda sıcaklığına soğutuldu ve vakum altında süzüldü. TTAML demir kompleks ürünü elde edildi. Verim: % 43 (2.04 g).

- $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{FeN}_4$, MA: 376.285 g/mol.
- MALDI-TOF-MS (DIT) m/z : 378.314 $[\text{M}+2\text{H}]^+$.
- FT-IR [ν_{max} (cm^{-1})]: 3244, 3163, 3100 (Ar-H), 2911 (Alifatik-H), 1575 (Ar-C=C), 1507, 1100, 1014, 866.

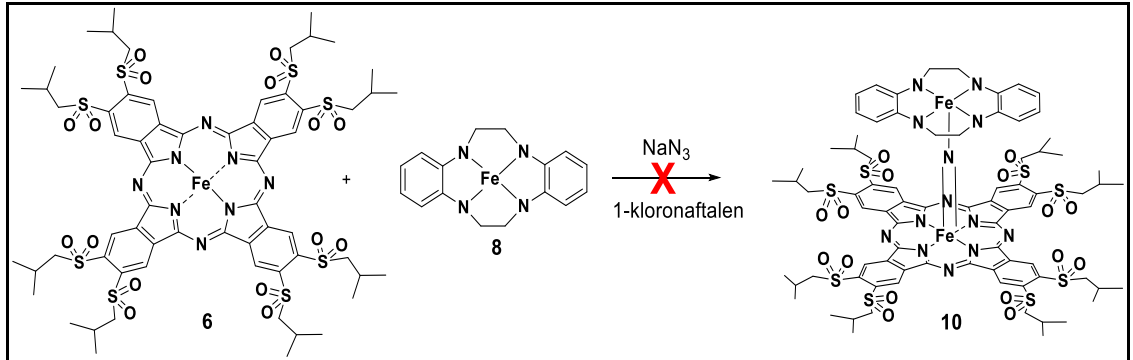


Şekil 8.42: 9 numaralı bileşiğin kütle spektrumu (DIT matriksi).



Şekil 8.43: 9 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.

8.5. Heteroleptik μ -nitrido Nonhem/Demir Ftalosiyanın Komplekslerinin Sentezi

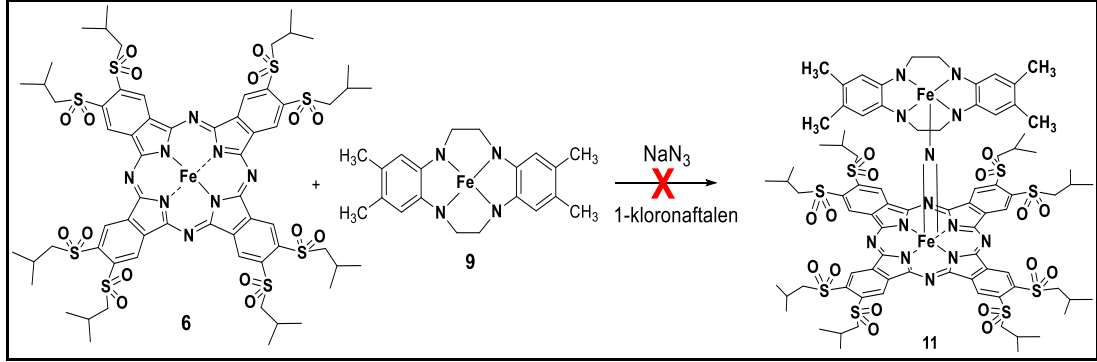


Şekil 8.44: 10 numaralı bileşiğin sentezi.

Demir ftalosiyanın 6 (15 g, 10 mmol) ve nonhem demir kompleksi 8 (320 mg, 1 mmol) NaN_3 (1 g) varlığında 1-kloronaftalen içerisinde 135°C sıcaklıkta 1 gece boyunca karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulup NaN_3 'in fazlası süzüldü. Süzüntüye 250 mL hekzan ilave edilerek madde çöktürüldü. Ancak

hedeflenen 10 numaralı heteroleptik μ -nitrido nonhem/demir ftalosiyenin kompleksi elde edilemedi.

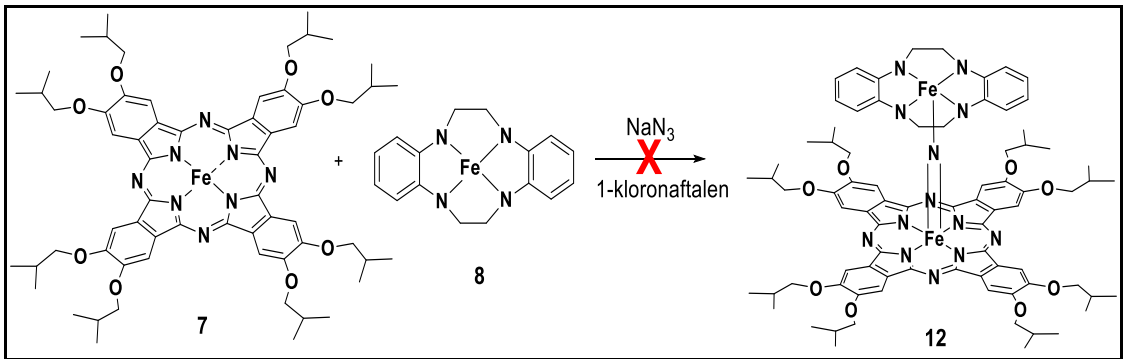
- $C_{80}H_{96}Fe_2N_{13}O_{16}S_8$, MA: 1863.893 g/mol.



Şekil 8.45: 11 numaralı bileşiğin sentezi.

Demir ftalosiyenin 6 (15 g, 10 mmol) ve nonhem demir kompleksi 9 (376 mg, 1 mmol) NaN_3 (1 g) varlığında 1-kloronaftalen içerisinde 135 °C sıcaklıkta 1 gece boyunca karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulup NaN_3 'in fazlası süzüldü. Süzüntüye 250 mL hekzan ilave edilerek madde çöktürüldü. Ancak hedeflenen 11 numaralı heteroleptik μ -nitrido nonhem/demir ftalosiyenin kompleksi elde edilemedi.

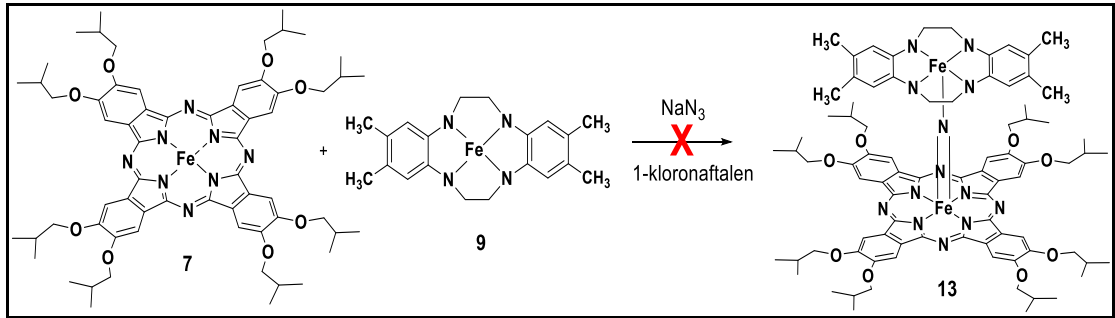
- $C_{84}H_{104}Fe_2N_{13}O_{16}S_8$, MA: 1920.001 g/mol.



Şekil 8.46: 12 numaralı bileşiğin sentezi.

Demir ftalosiyanin 7 (12 g, 10 mmol) ve nonhem demir kompleksi 8 (320 mg, 1 mmol) NaN_3 (1 g) varlığında 1-kloronaftalen içerisinde 135 °C sıcaklıkta 1 gece boyunca karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulup NaN_3 'in fazlası süzüldü. Süzüntüye 250 mL hekzan ilave edilerek madde çöktürüldü. Ancak hedeflenen 12 numaralı heteroleptik μ -nitrido nonhem/demir ftalosiyanin kompleksi elde edilemedi.

- $\text{C}_{80}\text{H}_{96}\text{Fe}_2\text{N}_{13}\text{O}_8$, MA: 1479.421 g/mol.



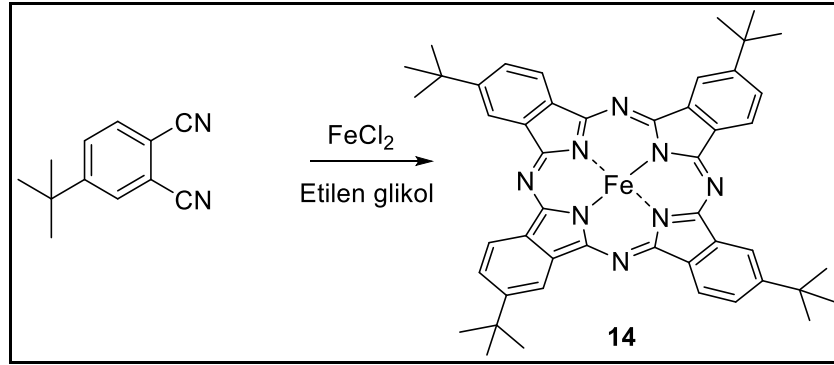
Şekil 8.47: 13 numaralı bileşiğin sentezi.

Demir ftalosiyanin 7 (12 g, 10 mmol) ve nonhem demir kompleksi 9 (376 mg, 1 mmol) NaN_3 (1 g) varlığında 1-kloronaftalen içerisinde 135 °C sıcaklıkta 1 gece boyunca karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulup NaN_3 'in fazlası süzüldü. Süzüntüye 250 mL hekzan ilave edilerek madde çöktürüldü. Ancak hedeflenen 13 numaralı heteroleptik μ -nitrido nonhem/demir ftalosiyanin kompleksi elde edilemedi.

- $\text{C}_{84}\text{H}_{104}\text{Fe}_2\text{N}_{13}\text{O}_8$, MA: 1535.529 g/mol.

8.6. Heteroleptik/Heterometalik μ -Nitrido Porfirinoidlerin Sentez Aşamaları ve Karakterizasyonu

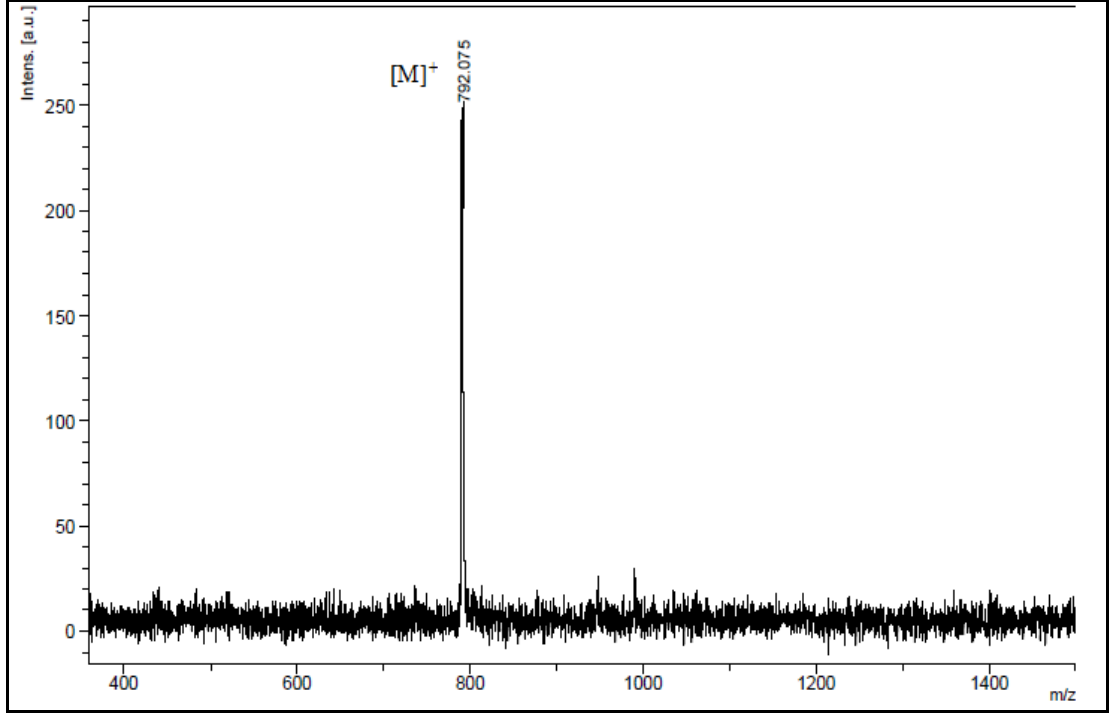
8.6.1. (2,9,16,23-Tetra *tert*-bütil Ftalosiyaninato) Demir (II) (14) Sentezi ve Spektrumları



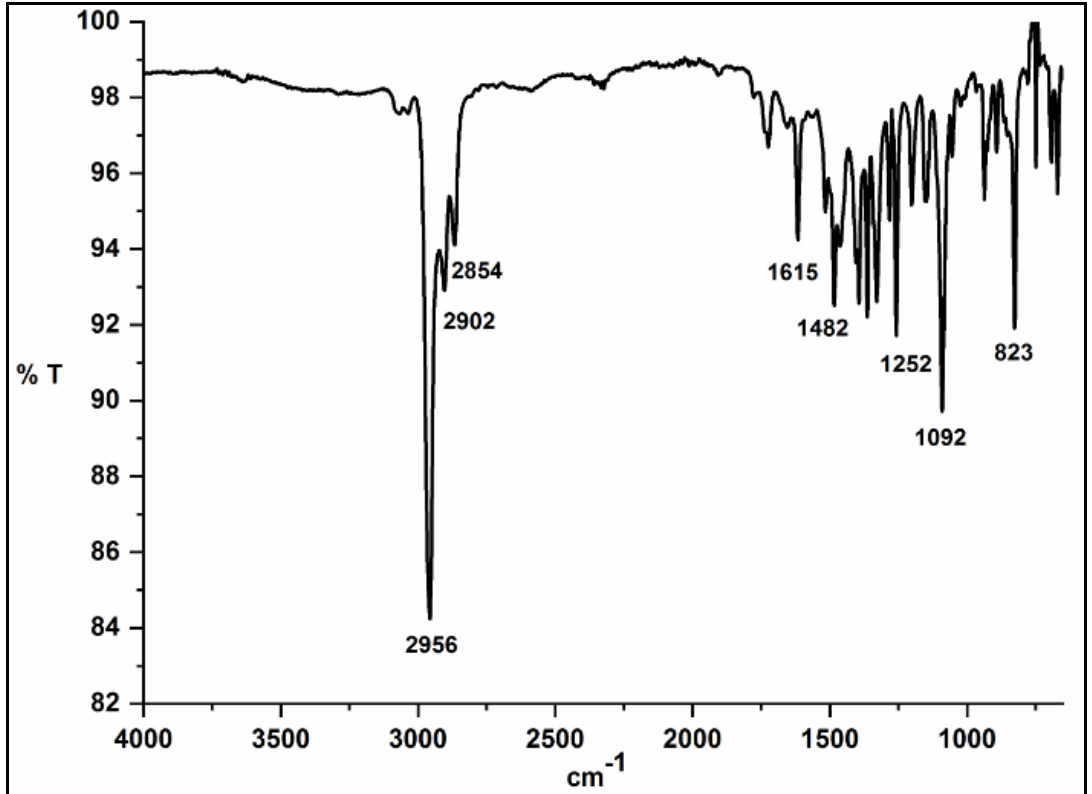
Şekil 8.48: 14 numaralı bileşiğin sentez yöntemi.

4-*tert*-bütilftalonitril (1.84 g, 10 mmol) ve demir (II) klorür (FeCl_2) (504 mg, 3.98 mmol) 30 mL kuru etilen glikol içerisinde, argon atmosferinde geri soğutucu altında 150 °C sıcaklıkta 1 gece 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 uzaklaştırıldı. Kalan katı madde DCM:Etanol (75:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı silikajel dolgululu kolonda saflaştırıldı. İstenilen ürün (14) elde edildi. Verim: % 40 (0.79 g).

- $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{FeN}_8$, MA: 792.813 g/mol.
- MALDI-TOF-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, λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$), CHCl_3 : 711 (5.16), 363 (5.22).

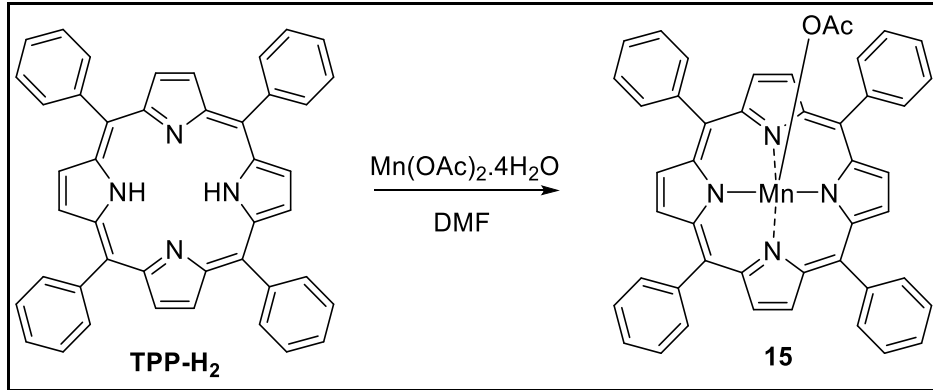


Şekil 8.49: 14 numaralı bileşiğin kütle spektrumu (DHB matriksi).



Şekil 8.50: 14 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.

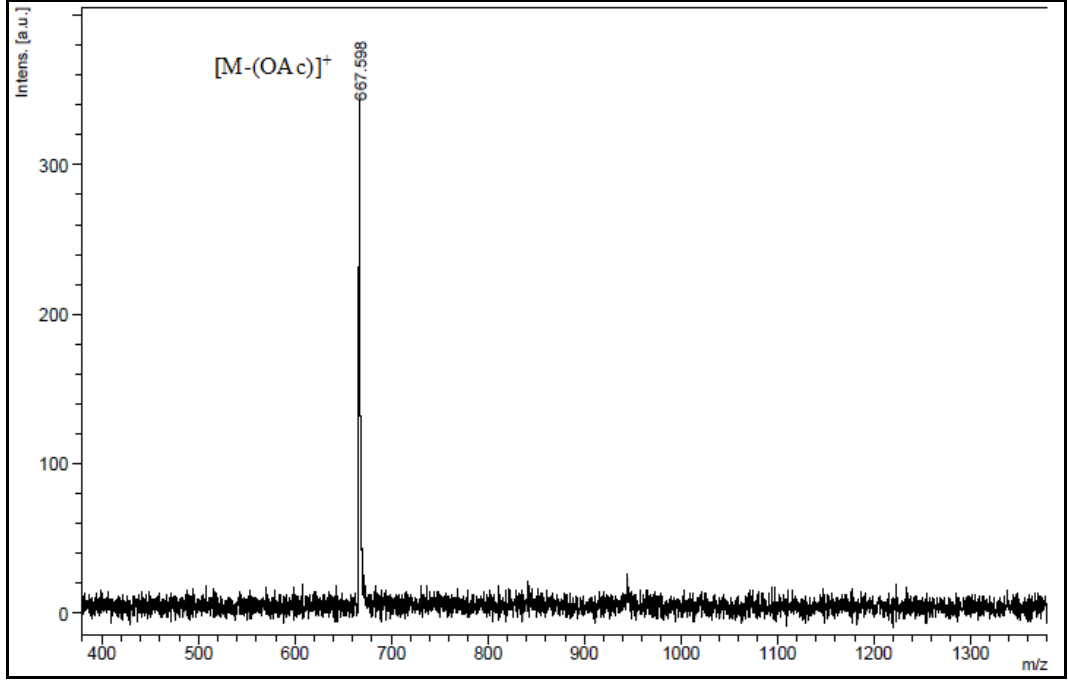
8.6.2. Asetato (5, 10, 15, 20-Tetrafenilporfirinato) Mangan (III) (15) Sentezi ve Spektrumları



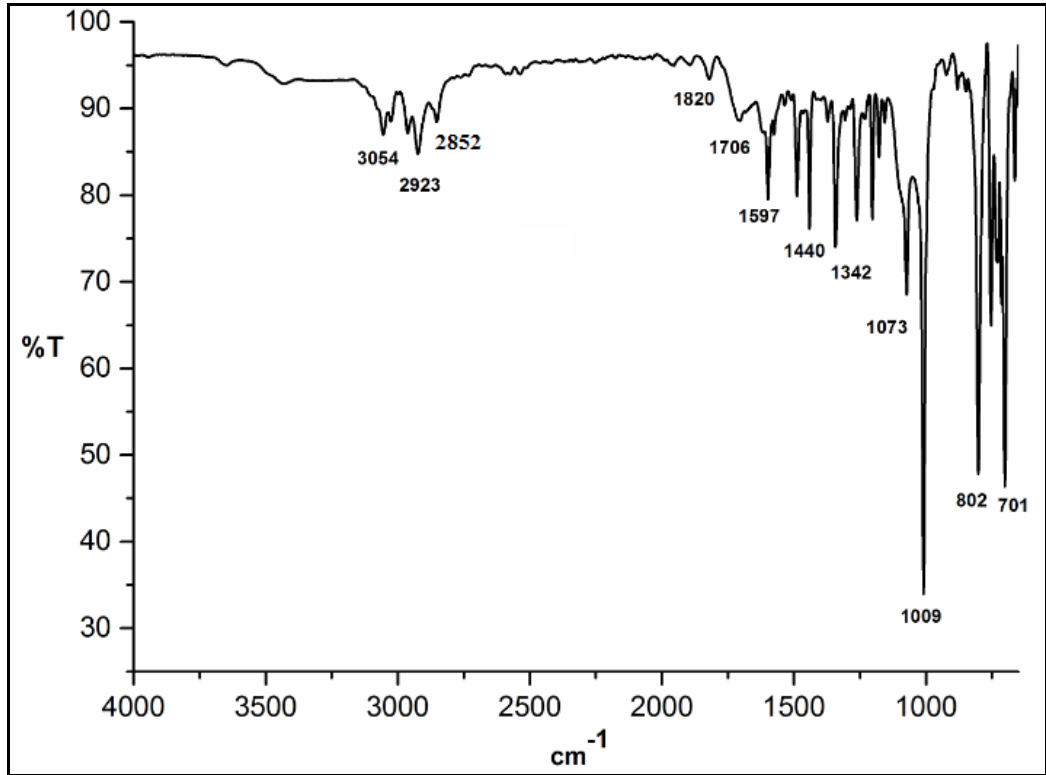
Şekil 8.51: 15 numaralı bileşiğin sentez yöntemi.

TPP-H₂ (2.2 g, 3.57 mmol) 50 mL DMF içerisinde çözüldü. Üzerine Mn(OAc)₂·4H₂O (1.88 g, 7.15 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı argon atmosferinde geri soğutucu altında 1 gece boyunca kaynatılarak manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Ertesi gün reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. Suyu dökülerek çöktürüldü ve çöken madde süzüldü. Filtredeki katı maddeler birkaç defa su ile yıkandı ardından DCM ile çözüldü. Çözünen madde susuz sodyum sülfat ile kurutuldu, DCM çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından DCM:Etanol (75:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı silikajel dolgulı kolonda istenilen ürün (15) elde edildi. Verim: %41 (2.38 g).

- C₄₆H₃₁MnN₄O₂, MA: 726.718 g/mol.
- MALDI-TOF-MS (DHB) *m/z*: 667.598 [M-(OAc)]⁺.
- FT-IR [$\nu_{\max}$ (cm⁻¹)]: 3054, 2923 (Ar-H), 2852 (Alifatik-H), 1820, 1706 (C=O), 1597 (Ar-C=C), 1440, 1342, 1073, 1009, 802, 701.
- UV-vis, $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ), CHCl₃: 620 (3.30), 584 (3.24), 479 (4.45), 377 (4.17).

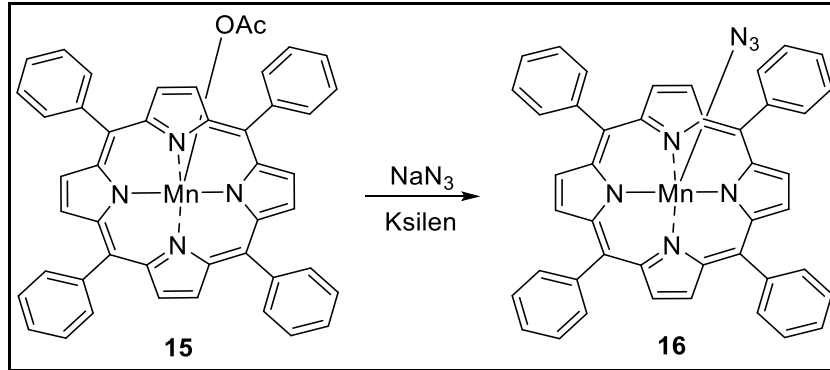


Şekil 8.52: 15 numaralı bileşiğin kütle spektrumu (DHB matriksi).



Şekil 8.53: 15 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.

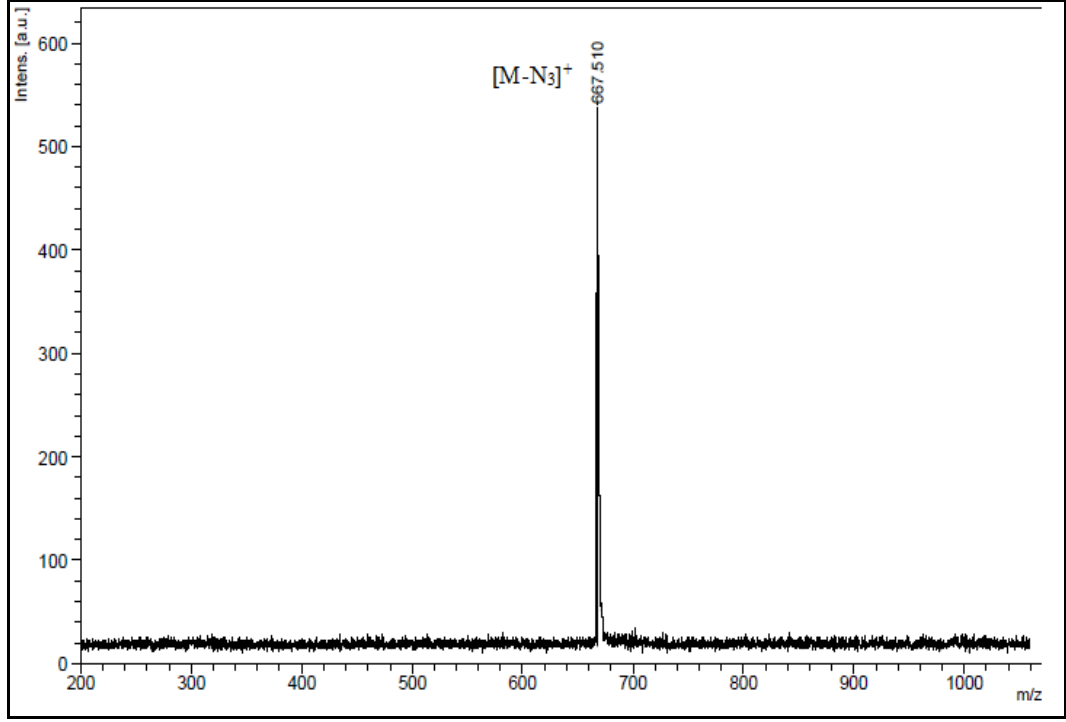
8.6.3. Azido (5, 10, 15, 20-Tetrafenilporfirinato) Manganez (III) (16) Sentezi ve Spektrumları



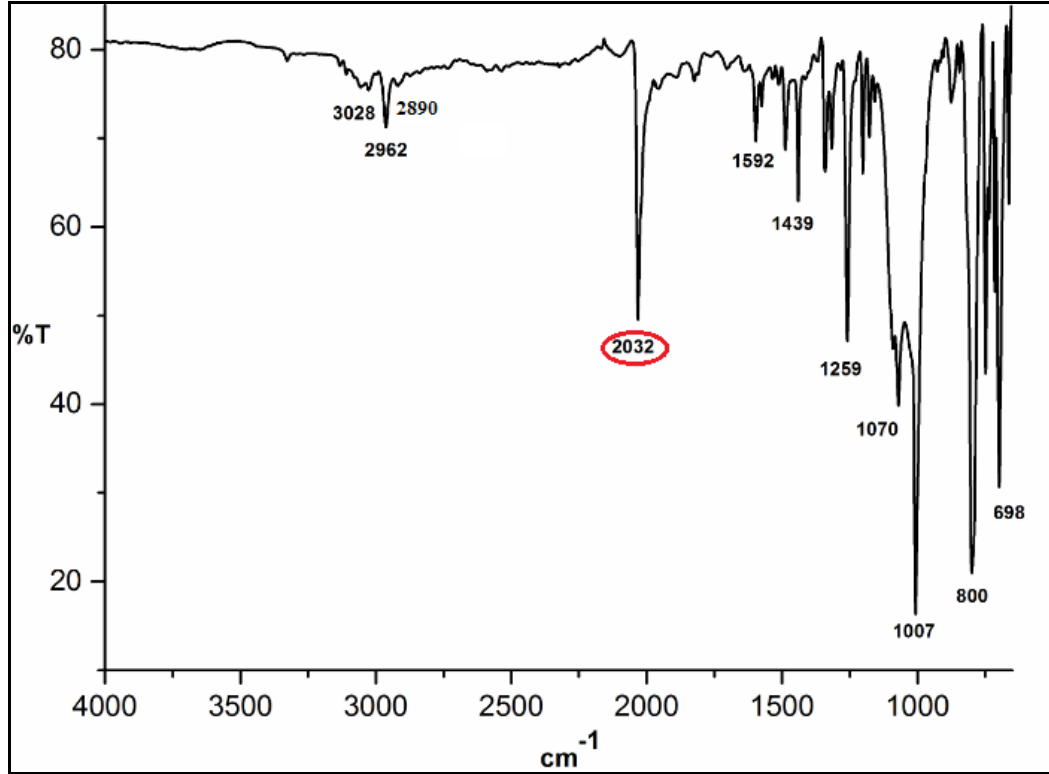
Şekil 8.54: 16 numaralı bileşimin sentez yöntemi.

15 numaralı bileşik (100 mg, 0.13 mmol), NaN₃ (1 g) varlığında 30 mL kuru ksilen içerisinde argon atmosferi altında bir gece boyunca kaynatıldı. Ertesi gün karışım oda sıcaklığına soğutuldu. NaN₃'ün fazlası ve çözünmeyen safsızlıklar filtre edilerek uzaklaştırıldı. Çözücü ksilen vakum altında uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından DCM ve Etanol (75:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı silikajel dolgu kolonda istenilen ürün (16) elde edildi. Verim: %75 (102 mg).

- C₄₄H₂₈MnN₇, MA: 709.695 g/mol.
- MALDI-TOF-MS (DHB) *m/z*: 667.510 [M-N₃]⁺.
- FT-IR [ν_{max} (cm⁻¹)]: 3028, 2962 (Ar-H), 2890 (Alifatik-H), 2032 (N₃⁻), 1592 (Ar-C=C), 1439, 1259, 1070, 1007, 800, 698.
- UV-vis, λ_{max} (nm) (log ϵ), CHCl₃: 619 (3.93), 584 (3.92), 479 (4.88), 380 (4.68).

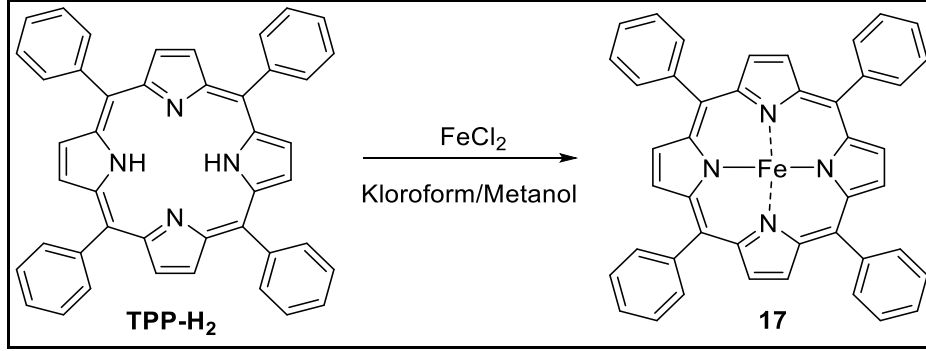


Şekil 8.55: 16 numaralı bileşiğin kütle spektrumu (DHB matriksi).



Şekil 8.56: 16 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.

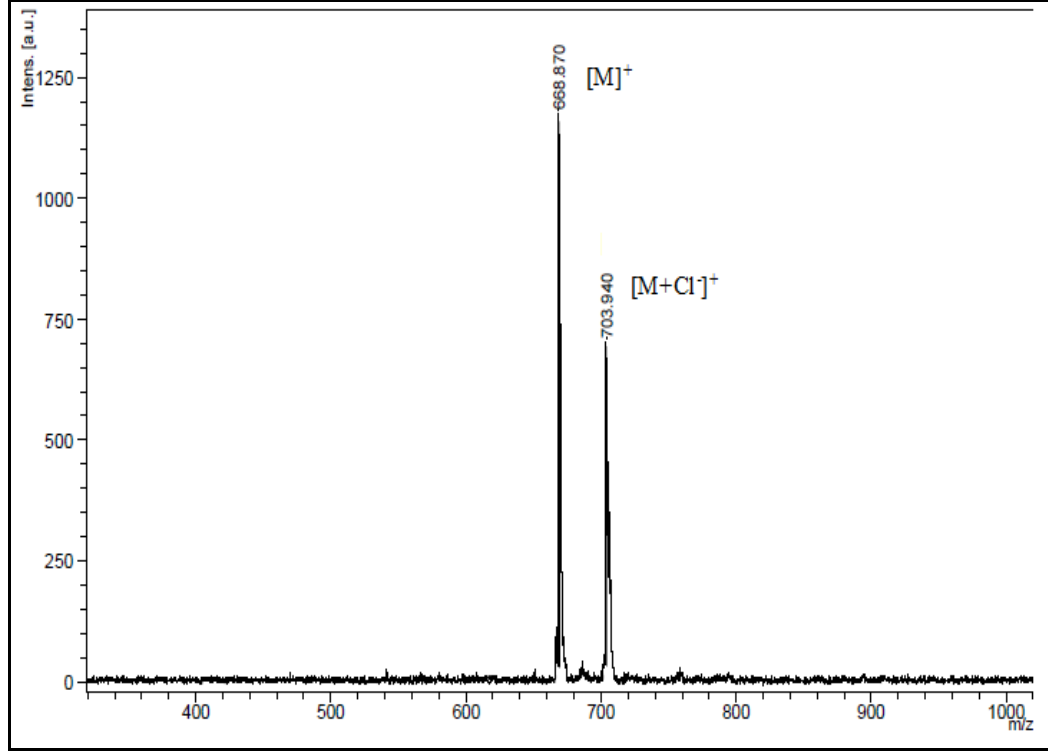
8.6.4. (5, 10, 15, 20-tetrafenilporfinato) Demir (II) (17) Sentezi ve Spektrumları



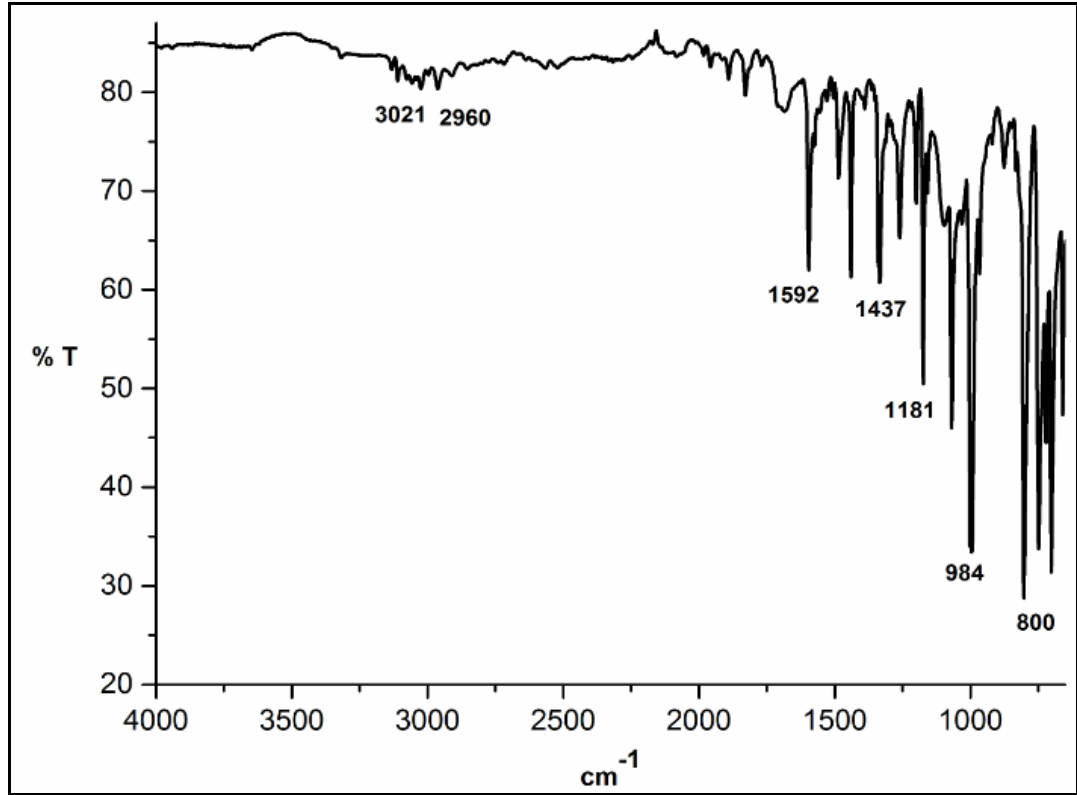
Şekil 8.57: 17 numaralı bileşiğin sentez yöntemi.

TPP-H₂ (5 g, 8.13 mmol) ve FeCl₂ (2.03 g, 16 mmol) reaksiyon balonu içerisine konuldu. Reaksiyon karışımı üzerine 48 mL kloroform ve 60 mL metanol ilave edilerek argon atmosferinde geri soğutucu altında 100 °C’de 1 gece boyunca karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. Suyu dökülerek çöktürüldü ve süzüldü. Filtredeki katı maddeler birkaç defa su ile yıkandı ardından DCM ile çözüldü. Çözünen madde susuz Na₂SO₄ ile kurutulup çözücü DCM döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan katı madde DCM:Etanol (75:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı silikajel dolgulu kolonda saflaştırıldı. Hedeflenen ürün (17) elde edildi. Verim: % 44 (2.4 g).

- C₄₄H₂₈FeN₄, MA: 668.581 g/mol.
- MALDI-TOF-MS (DIT) *m/z*: 668.870 [M]⁺, 703.940 [M+Cl]⁺.
- FT-IR [$\nu_{\max}$ (cm⁻¹)]: 3021 (Ar-H), 2960 (Alifatik-H), 1592 (Ar-C=C), 1437, 1181, 984, 800.
- UV-vis, $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ), CHCl₃: 610 (3.55), 567 (3.80), 411 (4.91).

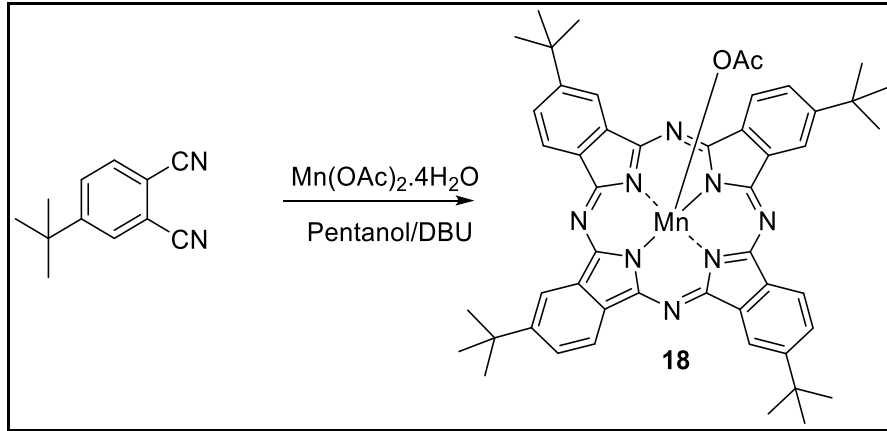


Şekil 8.58: 17 numaralı bileşiğin kütle spektrumu (DIT matriksi).



Şekil 8.59: 17 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.

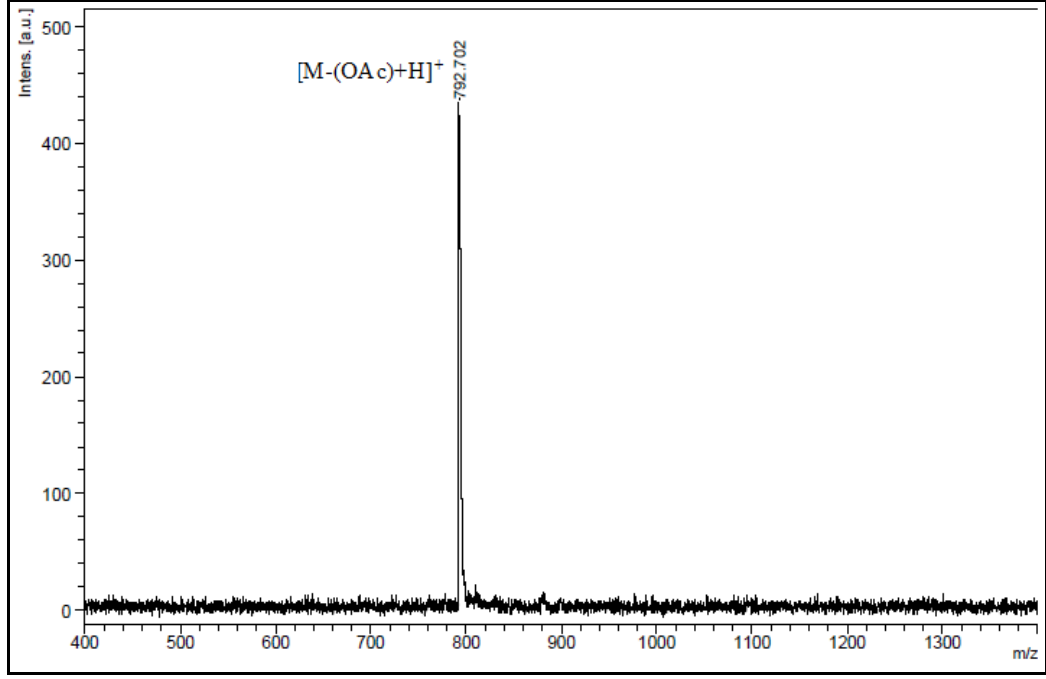
8.6.5. Asetato (Tetra *tert*-bütil Ftalosiyanimato) Mangan (III) (14) Sentezi ve Spektrumları



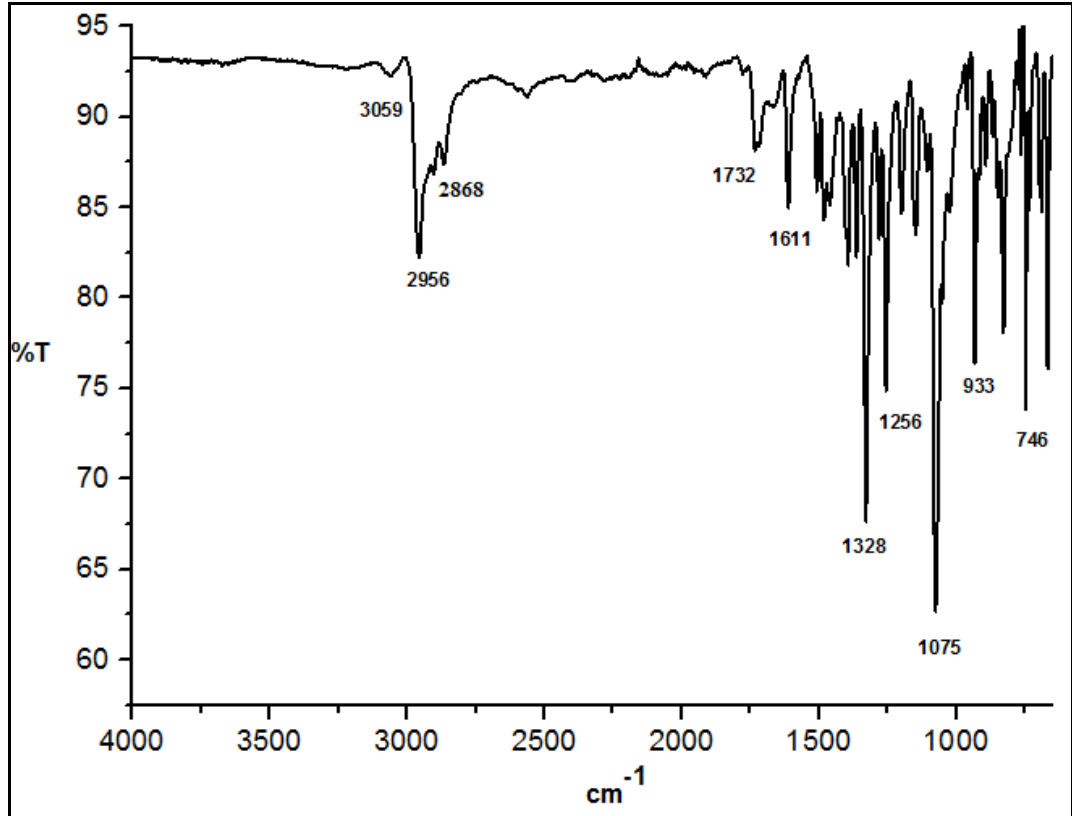
Şekil 8.60: 18 numaralı bileşiğin sentez yöntemi.

4-*tert*-bütil ftalonitril (2.2 g, 12 mmol) ve mangan asetat tetrahidrattan ($\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (519 mg, 2.12 mmol) oluşan reaksiyon karışımına argon atmosferinde 15 mL kuru pentanol ve birkaç damla DBU ilave edildi. 140°C sıcaklıkta 1 gece boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Ertesi gün oda sıcaklığına soğutularak tuzlu suya döküldü. Çöken katı süzülerek DCM ile çözüldü. Ardından susuz Na_2SO_4 ile kurutuldu ve çözücü DCM döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan katı madde DCM:Etanol (50:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı silikajel dolgulu kolonda saflaştırıldı. Hedeflenen ürün (18) elde edildi. Verim: %40 (1.02 g).

- $\text{C}_{50}\text{H}_{51}\text{MnN}_8\text{O}_2$, MA: 850.950 g/mol.
- MALDI-TOF-MS (DIT) m/z : 792.702 $[\text{M}-(\text{OAc})+\text{H}]^+$.
- FT-IR [ν_{max} (cm^{-1})]: 3059, 2956 (Ar-H), 2868 (Alifatik-H), 1732 (C=O), 1611 (Ar-C=C), 1328, 1256, 1075, 933, 746.
- UV-vis, λ_{max} (nm) (log ϵ), CHCl_3 : 731 (4.98), 656 (4.19), 373 (4.61).

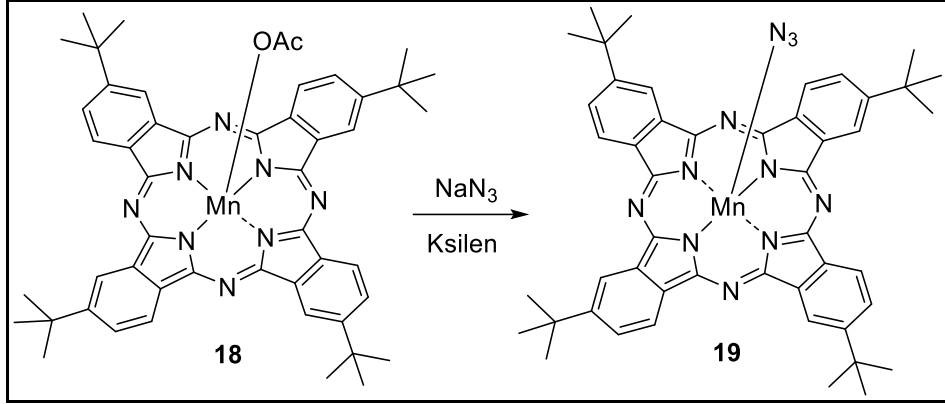


Şekil 8.61: 18 numaralı bileşiğin kütle spektrumu (DIT matriksi).



Şekil 8.62: 18 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.

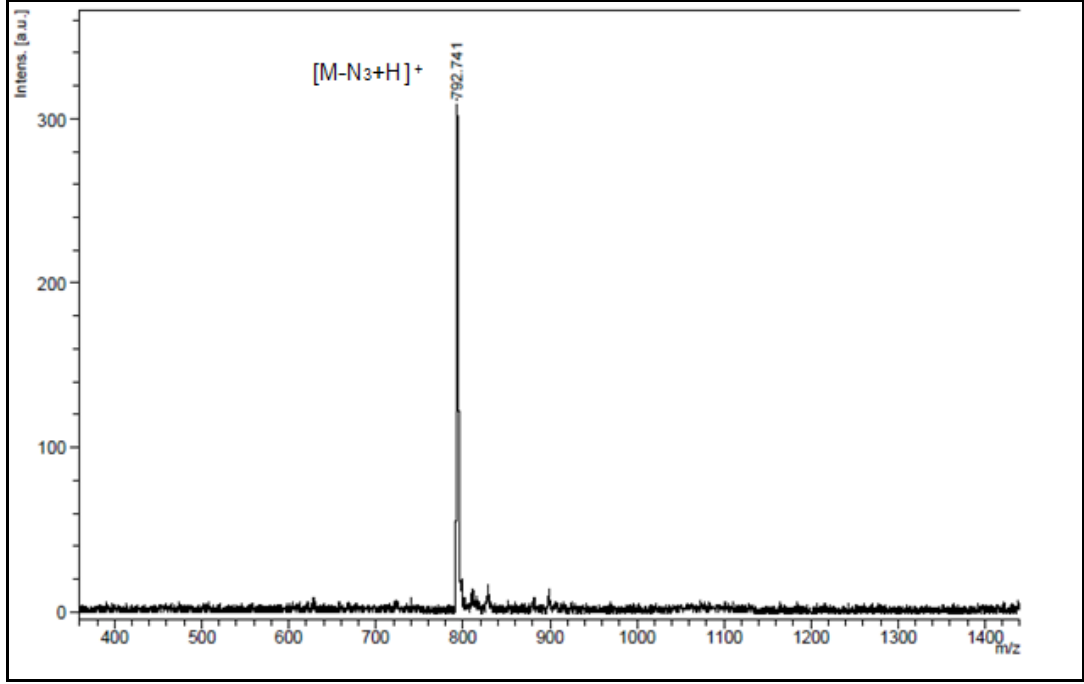
8.6.6. Azido (Tetra *tert*-bütül Ftalosiyanimato) Manganez (III) (19) Sentezi ve Spektrumları



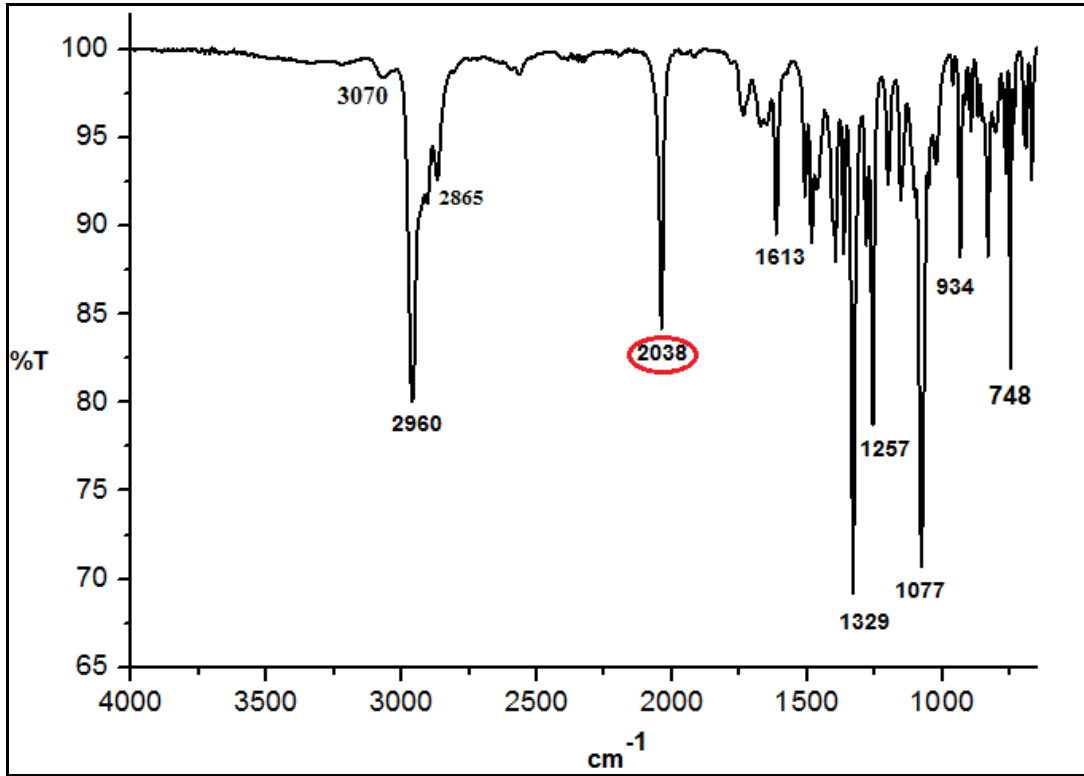
Şekil 8.63: 19 numaralı bileşiğin sentez yöntemi.

18 numaralı bileşik (156 mg, 171 mmol), NaN₃ (1 g) varlığında 30 mL kuru ksilen içerisinde argon atmosferi altında bir gece boyunca kaynatıldı. Ertesi gün karışım oda sıcaklığına soğutuldu. NaN₃' in fazlası ve çözünmeyen safsızlıklar filtre edilerek uzaklaştırıldı. Çözücü ksilen vakum altında uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından DCM:Etanol (75:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı silikajel dolgu kolonda istenilen ürün (19) elde edildi. Verim: %60 (91 mg).

- C₄₈H₄₈MnN₁₁, MA: 833.927 g/mol.
- MALDI-TOF-MS (DIT) *m/z*: 792.741 [M-N₃+H]⁺.
- FT-IR [ν_{max} (cm⁻¹): 3070, 2960 (Ar-H), 2865 (Alifatik-H), 2038 (N₃⁻), 1613 (Ar-C=C), 1329, 1257, 1077, 934, 748.

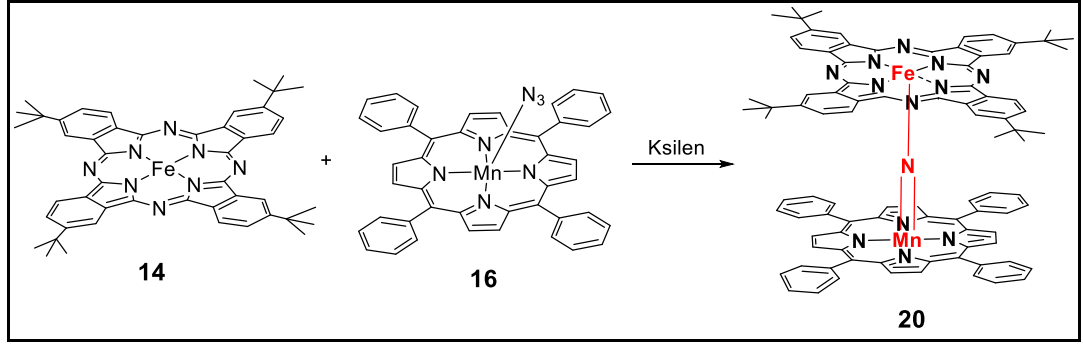


Şekil 8.64: 19 numaralı bileşiğin kütle spektrumu (DHB matrisi).



Şekil 8.65: 19 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.

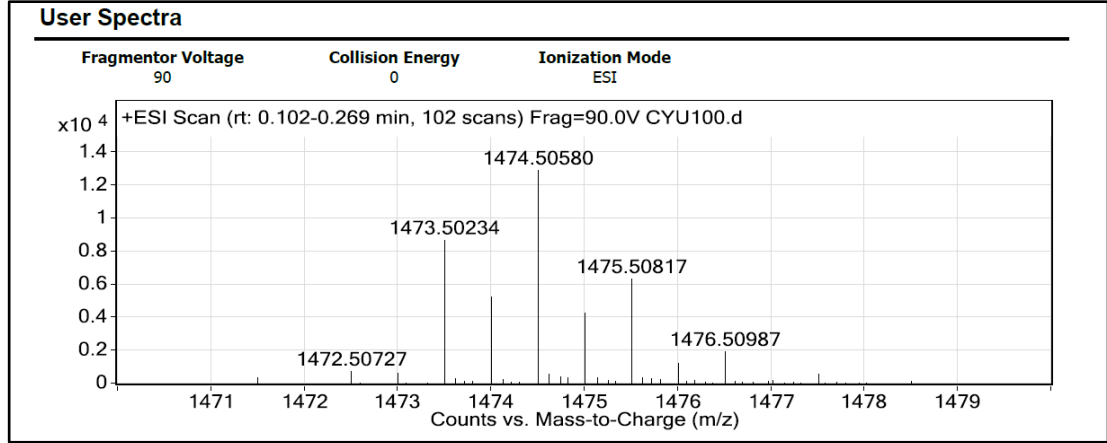
8.6.7. Heteroleptik-Heterometalik μ -Nitrido Dimer [(TPP)Mn-N-Fe(^tBu₄Pc)] (20) Sentezi ve Spektrumları



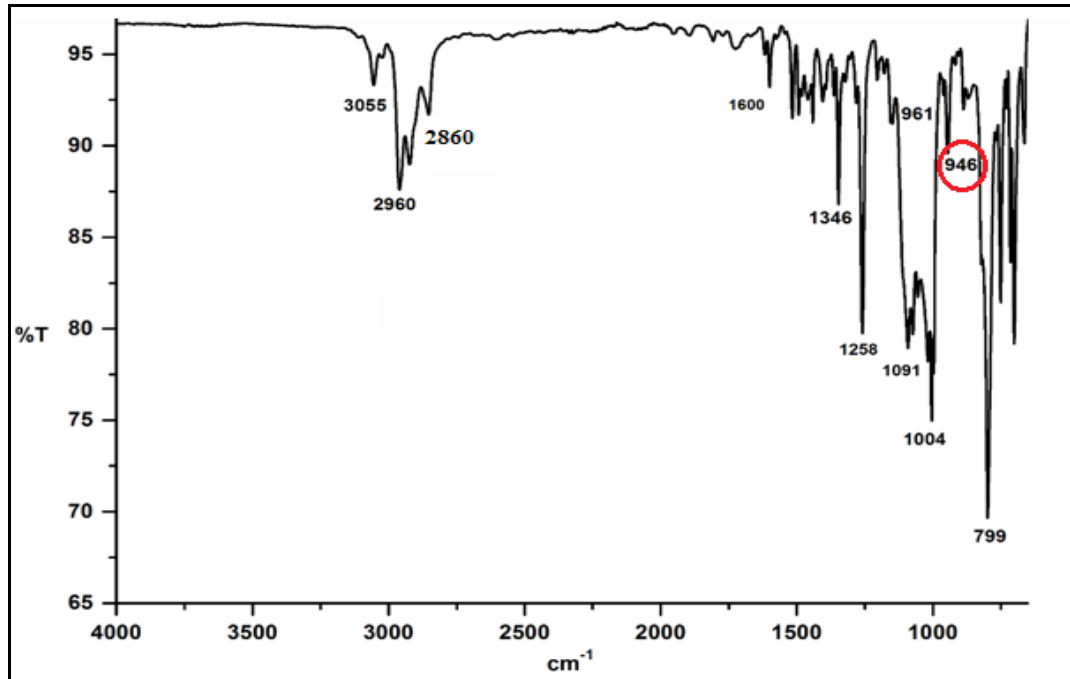
Şekil 8.66: 20 numaralı bileşiğin sentez yöntemi.

Monomerik demir ftalosiyanın (14) (586 mg, 0.74 mmol) ve azit bağlanmış monomerik mangan tetrafenil porfirin (16) (0.9 g, 1.26 mmol) 50 mL kuru ksilen içerisinde çözüldü. Reaksiyon karışımı 140°C sıcaklıkta argon atmosferi altında 1 gece boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Ertesi gün reaksiyon oda sıcaklığına soğutuldu. Çözücü ksilen vakum altında uzaklaştırıldı. Kalan katı madde DCM:Etanol (100:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı silikajel dolgulu kolonda saflaştırıldı. İstenilen ürün (20) elde edildi. Verim: %76 (830 mg).

- C₉₂H₇₆FeMnN₁₃, MA: 1474.494 g/mol.
- ESI-HRMS m/z : 1474.50580 [M]⁺.
- FT-IR [$\nu_{\max}$ (cm⁻¹)]: 3055, 2960 (Ar-H), 2860 (Alifatik-H), 1600 (Ar-C=C), 1346, 1258, 1091, 1004, 961, 946 (Fe=N-Mn), 799, 750.
- UV-vis, $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ), CHCl₃: 762 (3.92), 537 (4.35), 420 (5.33), 346 (4.71).



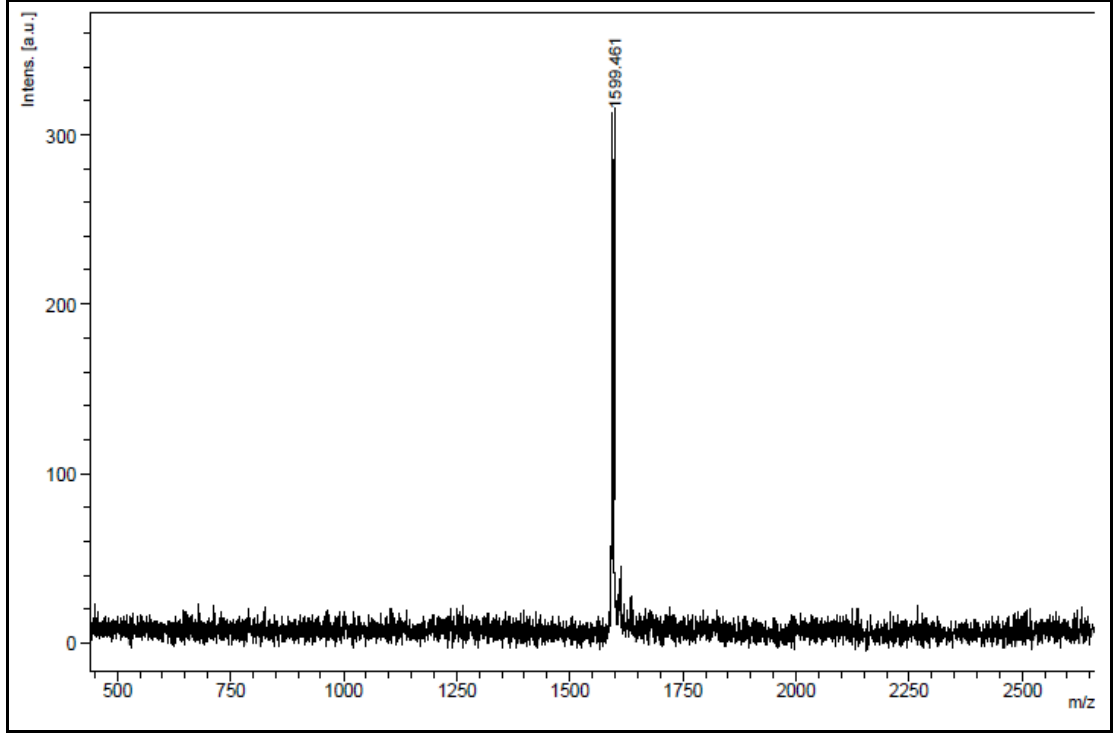
Şekil 8.67: 20 numaralı bileşiğin ESI- HRMS kütle spektrumu.



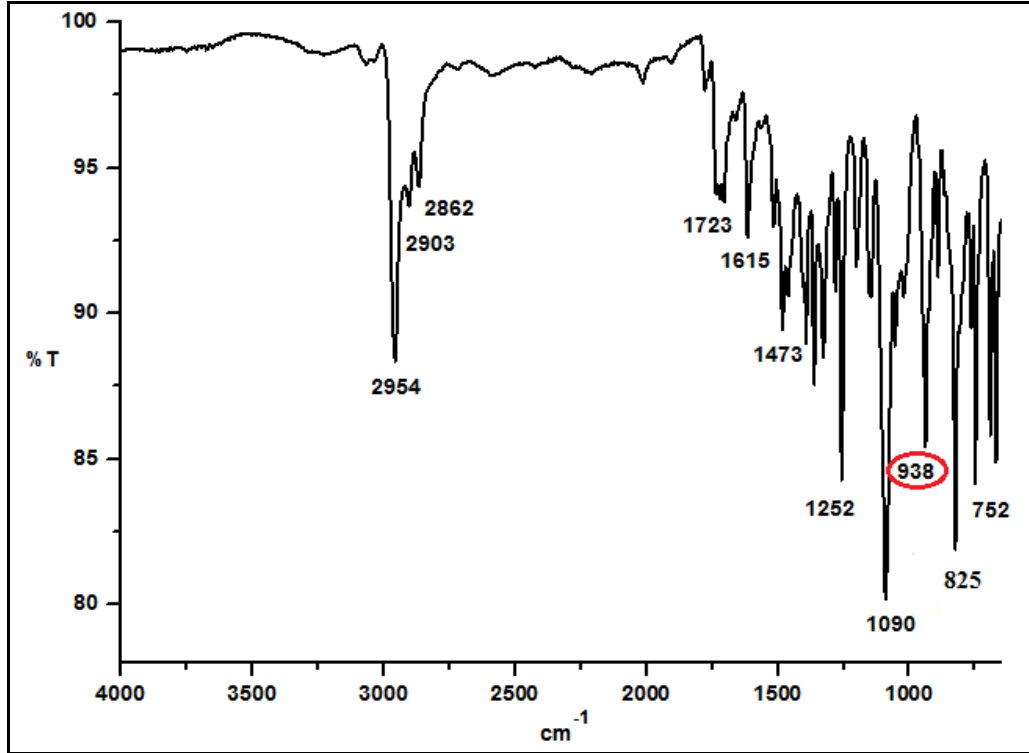
Şekil 8.68: 20 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.

Çözücü sisteminin polaritesi artırılarak DCM:Etanol (50:1) çözücü sistemi ile yan ürün olarak literatürde var olan [FePc(^tBu₄)]₂N kompleksi (21) elde edilmiştir.

- C₉₆H₉₆Fe₂N₁₇, MA: 1599.633 g/mol.
- MALDI-TOF-MS (DIT) *m/z*: 1599.461 [M]⁺.
- FT-IR [*ν*_{max} (cm⁻¹)]: 2954, 2903 (Ar-H), 2862 (Alifatik-H), 1723, 1615 (Ar-C=C), 1473, 1252, 1090, 938 (Fe=N-Fe), 825, 752.

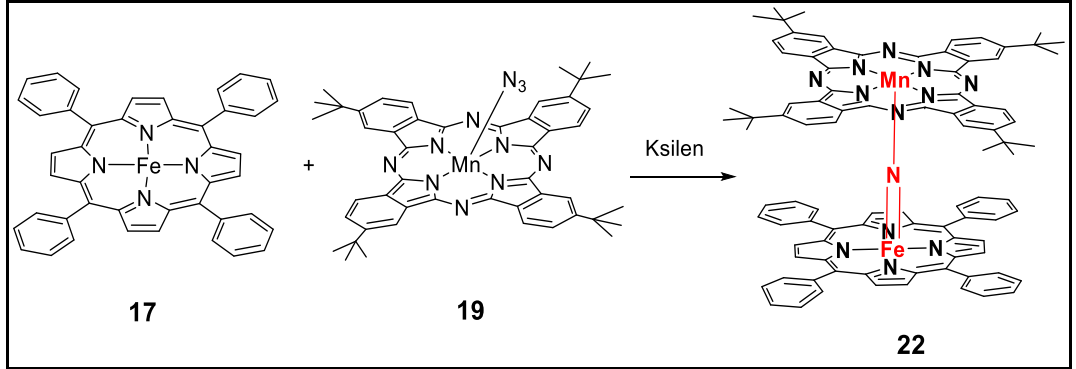


Şekil 8.69: 21 numaralı bileşiğin kütle spektrumu (DIT matriksi).



Şekil 8.70: 21 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.

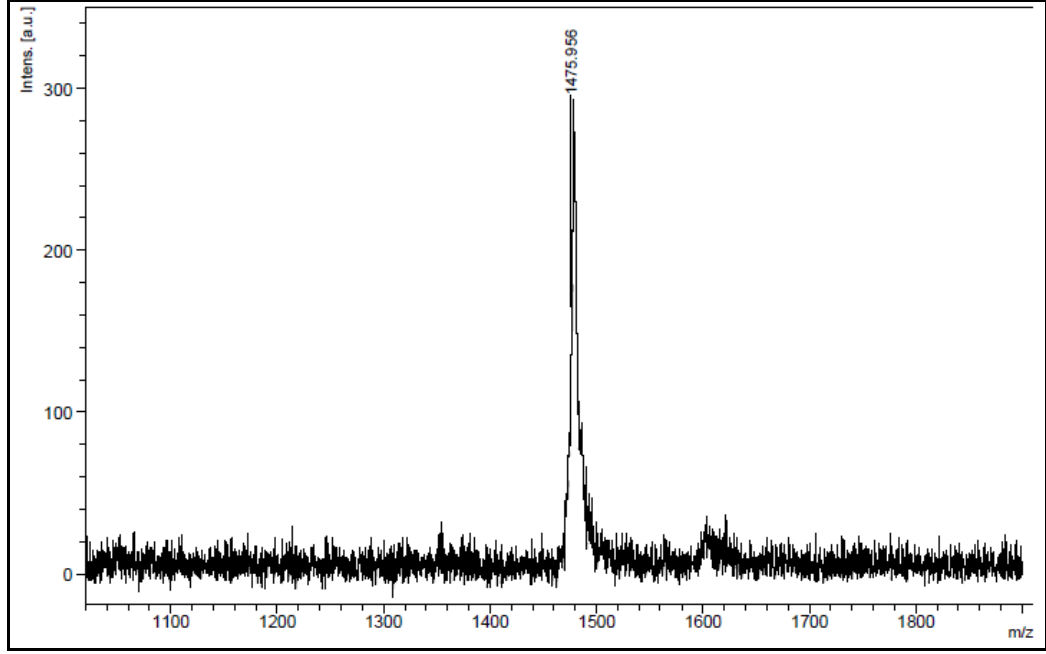
8.6.8. Heteroleptik-Heterometalik μ -Nitrido Dimer [(TPP)Fe-N-Mn(^tBu₄Pc)] (22) Sentezi ve Spektrumları



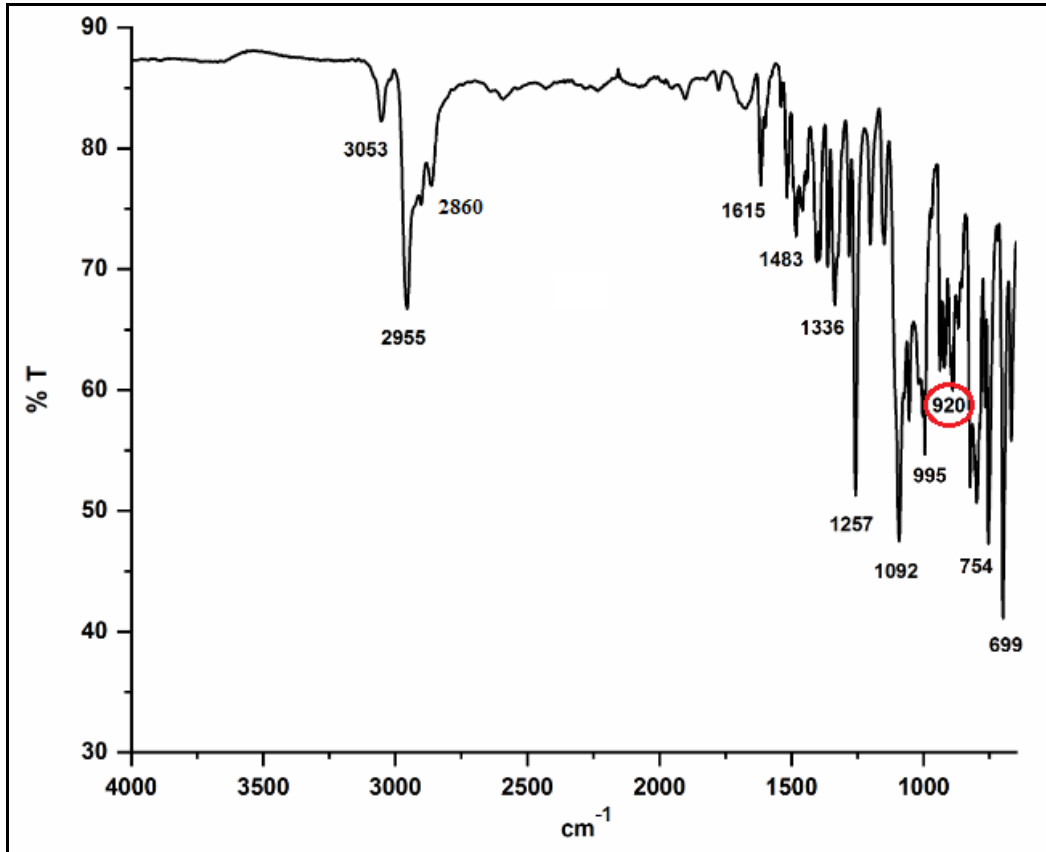
Şekil 8.71: 22 numaralı bileşiğin sentez yöntemi.

Monomerik demir tetrafenil porfirin (17) (113 mg, 0.17 mmol) ve azit bağlanmış monomerik mangan tersiyer bütıl ftalosiyanın (19) (240 mg, 0.29 mmol) 30 mL kuru ksilen içerisinde çözüldü. Reaksiyon karışımı 140°C sıcaklıkta argon atmosferi altında 1 gece boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Ertesi gün reaksiyon oda sıcaklığına soğutuldu. Çözücü ksilen vakum altında uzaklaştırıldı. Kalan katı madde, Hegzan:THF (10:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı silikajel dolgulu kolonda saflaştırıldı. İstenilen ürün (22) elde edildi. Verim: % 48 (120 mg).

- C₉₂H₇₆FeMnN₁₃, MA: 1474.494 g/mol.
- MALDI-TOF-MS (DIT) *m/z*: 1475.956 [M+H]⁺.
- FT-IR [ν_{max} (cm⁻¹): 3053, 2955 (Ar-H), 2860 (Alifatik-H), 1615 (Ar-C=C), 1483, 1336, 1257, 1092, 995, 920 (Fe=N-Mn), 754, 699.
- UV-vis, λ_{max} (nm) (log ϵ), CHCl₃: 691 (4.76), 417 (4.70), 336 (4.86).



Şekil 8.72: 22 numaralı bileşiğin kütle spektrumu (DIT matriksi).



Şekil 8.73: 22 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu.

9. SONUÇ

Tez çalışması kapsamında, demir ftalosiyeninler (6 ve 7) ve tetraaza (TAML), tetrametil tetraaza (TTAML) nonhem demir kompleksleri (8 ve 9) başarılı bir şekilde sentezlenip, komplekslerin moleküler yapıları çeşitli spektroskopik teknikler kullanılarak aydınlatıldı. 6 ve 7 nolu demir ftalosiyeninleri sentezleyebilmek için öncelikle başlangıç maddeleri olarak kullanılan monomerik ftalonitriller (2 ve 5) birkaç basamakta başarı ile sentezlenerek karakterize edildi. Ancak son sentez basamağında farklı çözücüler denenmesine rağmen nonhem demir komplekslerinin çözünürlük sorunundan dolayı istenilen 10, 11, 12 ve 13 nolu μ -nitrido kompleksleri elde edilemedi. Bunun üzerine literatürde daha önceden sentezlenmemiş, literatüre önemli ölçüde katkı sağlayacak heteroleptik/heterometalik μ -nitrido kompleksler (20 ve 22) önerildi. Bu kompleksleri oluşturan her iki monomerden birinin azido monomerleri (16 ve 19) hazırlanıp, diğer monomer ile (14 ve 17) reaksiyonları sonucunda heteroleptik/heterometalik μ -nitrido kompleksler (20 ve 22) başarılı bir şekilde sentezlendi ve yapıları aydınlatıldı.

Oksidasyon katalizör çalışmaları için stirenin, siklohekzenin, 2,3,5-trimetil fenolün ve 2-metil naftalenin hazırlanan farklı katalizörler ile oksidasyon çalışmaları gerçekleştirildi. Stirenin oksidasyonunda ana ürün benzaldehit olmakla birlikte heteroleptik 20 katalizörü %37 dönüşümle, heteroleptik 22 katalizörü %22 dönüşümle en iyi katalitik aktivite sergileyen katalizörler olarak bulunmuştur. Siklohekzenin oksidasyonunda ana ürün siklohekzen-ondur. Elektron çekici grup taşıyan monomerik $\text{FePc}(\text{SO}_2\text{R})_8$ (6) katalizörü, elektron verici grup taşıyan $\text{FePc}(\text{OR})_8$ (7) katalizörüne göre daha yüksek siklohekzen dönüşümü sergilemiştir. Heteroleptik 20 katalizörünün katalitik etkinliği, heteroleptik 22 katalizöründen neredeyse iki kat daha etkilidir. Bu farkın makrosiklik halka ve metal etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 2,3,5-trimetil fenolün oksidasyon çalışmasında heteroleptik 20 ile %94 dönüşümle yüksek dönüşüm elde edilmiştir. 2-metilnaftalenin oksidasyonunda ise elde edilen ürün dönüşümleri oldukça düşüktür. Gelecek çalışmalarda katalizörlerin etkinliğini arttırmak için bir destek maddesine bağlanması ve heterojen katalizörlerin elde edilmesi planlanmaktadır. Çünkü literatürdeki bilgiler incelendiğinde; 2-metil naftalenin oksidasyonunun oldukça zor ve genellikle heterojen katalizörler kullanılarak gerçekleştirildiği görülmektedir.

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.

Adler A.D., Longo F.R., Kampas F., Kim J., (1970), "On the Preparation of Metalloporphyrins", Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 32, 2443-2445.

Afanasiev P., Bouchu D., Kudrik E.V., Millet J.-M. M., Sorokin A.B., (2009), "Stable N-bridged diiron (IV) phthalocyanine cation radical complexes: synthesis and properties", Dalton Transactions, 9828-9836.

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 H_2O_2 ", Dalton Transactions, 40, 701–710.

Agarwala A., Bandyopadhyay D., (2008), "The Radical Versus Non-radical Reactive Intermediates in the Iron(III) Porphyrin Catalyzed Oxidation Reactions by Hydroperoxides, Hydrogen Peroxide and Iodosylarene", Catalysis Letters, 124, 256-261.

Alvarez L. X., Kudrik E. V., Sorokin A. B., (2011), "Novel reactivity of N-bridged diiron phthalocyanine in the activation of C-H bonds: hydroacylation of olefins as an example of the efficient formation of C-C bonds", Chemistry A European Journal, 17, 9298–9301.

Alvarez L. X., Sorokin A. B., (2015), "Mild oxidation of ethane to acetic acid by H_2O_2 catalyzed by supported μ -nitrido diiron phthalocyanines", Journal of Organometallic Chemistry, 793, 139–144.

Appleton A. J., Evans S., Smith J. R. L., (1995), "Allylic oxidation and epoxidation of cycloalkenes by iodosylbenzene catalysed by iron(III) and manganese(III) tetra(dichlorophenyl)- porphyrin: the marked influence of ring size on the rate of allylic oxidation", Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 3, 281-285.

Benaglia M., Danelli T., Pozzi G., (2003), "Synthesis of poly(ethylene glycol)-supported manganese porphyrins: efficient, recoverable and recyclable catalysts for epoxidation of alkenes", Organic and Biomolecular Chemistry, 1, 454-456.

Birnbaum E. V., Le Lacheur R. M., Horton A. C., Tumas W., (1999), "Metalloporphyrin-catalyzed homogeneous oxidation in supercritical carbon dioxide", Journal of Molecular Catalysis A:Chemical, 139, 11-24.

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.

Bottomley L. A., Gorce J.-N., Goedken V. L., Ercolani C., (1985), "Spectroelectrochemistry of a μ -Nitrido-Bridged Iron Phthalocyanine Dimer", *Inorganic Chemistry*, 24, 3733-3737.

Brule E., R. de Miguel Y., (2006), "Supported metalloporphyrin catalysts for alkene epoxidation", *Organic & Biomolecular Chemistry*, 4, 599-609.

Büker J., Alkan B., Fu Q., Xia W., Schulwitz J., Waffel D., Falk T., Schulz C., Wiggers H., Muhler M., Peng B., (2020), "Selective Cyclohexene Oxidation with O₂, H₂O₂ and tert-Butyl Hydroperoxide over Spray-Flame Synthesized LaCo_{1-x}Fe_xO₃ Nanoparticles", *Catalysis Science & Technology*, 10, 5196-5206.

Cailler L. P., Clemancey M., Barilone J., Maldivi P., Latour J.-M., Sorokin A. B., (2020), "Comparative study of the electronic structures of μ -oxo, μ -nitrido and μ -carbido diiron octapropylporphyrine complexes and their catalytic activity in cyclopropanation of olefins", *Inorganic Chemistry*, 59, 2, 1104-1116.

Cammidge A. N., Gopee H., (2002), "Macrodiscotic triphenylenophthalocyanines", *Chemical Communications*, 9, 966-967.

Cao H., Zhu B., Yang Y., Xu L., Yu L., Xu Q., (2018), "Recent advances on controllable and selective catalytic oxidation of cyclohexene", *Chinese Journal of Catalysis*, 39, 899-907.

Chatel G., Goux-Henry C., Mirabaud A., Rossi T., Kardos N., Andrioletti B., Draye M., (2012), "H₂O₂/NaHCO₃-mediated enantioselective epoxidation of olefins in NTf₂-based ionic liquids and under ultrasound", *Journal of Catalysis*, 291, 127-132.

Che C.-M., Kar-Yan Lo V., Zhou C.Y., Huang J.-S., (2011), "Selective functionalisation of saturated C-H bonds with metalloporphyrin catalyst", *Chemical Society Reviews*, 40, 1950-1975.

Chen Y., Fields K. B., Zhang X. P., (2004), "Bromoporphyrins as Versatile Synthons for Modular Construction of Chiral Porphyrins: Cobalt-Catalyzed Highly Enantioselective and Diastereoselective Cyclopropanation", *Journal of the American Chemical Society*, 126, 14718-14719.

Cho K., Kim H., Nhut L. M., Seo K., Kim M.-G., Kim C., (2019), "Effect of acidity of oxide support on the activity and stability of μ -nitrido diiron phthalocyanine complex", *Chemical Engineering Research and Design*, 144, 429-433.

Choudhary V. R., Patil N. S., Chaudhari N. K., Bhargava S. K., (2005), "Epoxidation of styrene by anhydrous hydrogen peroxide over boehmite and alumina catalysts with continuous removal of the reaction water", *Journal of Molecular Catalysis A*, 227, 217-222.

Cimen Y., Türk H., (2008), "Oxidation of 2,3,6-trimethylphenol with potassium peroxymonosulfate catalyzed by iron and cobalt phthalocyanine tetrasulfonates in a methanol-water mixture", *Applied Catalysis A: General*, 340, 52-58.

Colomban C., Kudrik E. V., Afanasiev P., Sorokin A. B., (2014a), "Catalytic defluorination of perfluorinated aromatics under oxidative conditions using N-bridged diiron phthalocyanine", *Journal of the American Chemical Society*, 136, 11321–11330.

Colomban C., Kudrik E. V., Briois V., Shwarbrick J. C., Sorokin A. B., Afanasiev P., (2014b), "X-ray Absorption and Emission Spectroscopies of X-Bridged Diiron Phthalocyanine Complexes (FePc)₂X (X = C, N, O) Combined with DFT Study of (FePc)₂X and Their High-Valent Diiron Oxo Complexes", *Inorganic Chemistry*, 53, 11517–11530.

Colomban C., Kudrik E. V., Sorokin A. B., (2017), "Heteroleptic μ -nitrido diiron complex supported by phthalocyanine and octapropylporphyrazine ligands: Formation of oxo species and their reactivity with fluorinated compounds", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 21, 1-9.

Colomban C., Kudrik E. V., Tyurin D. V., Albrieux F., Nefedov S. E., Afanasiev P., Sorokin A. B., (2015), "Synthesis and characterization of μ -nitrido, μ -carbido and μ -oxo dimers of iron octapropylporphyrazine", *Dalton Transactions*, 44, 2240–2251.

Colomban C., Kudrik E.V., Afanasiev P., Sorokin A.B., (2014c), "Degradation of chlorinated phenols in water in the presence of H₂O₂ and water-soluble μ -nitrido diiron phthalocyanine", *Catalysis Today*, 235, 14-19.

Colomban C., Sorokin A. B., (2018), "Comparison of μ -nitrido diiron phthalocyanine – H₂O₂ and Fenton systems in transformation of poly- and perfluorinated aromatics does not support the involvement of hydroxyl radicals", *Journal of Coordination Chemistry*, 71, 11-13, 1814-1821.

Costa A. A., Ghesti G. F., de Macedo J. L., Braga V. S., Santos M. M., Dias J. A., Dias S. C. L., (2008), "Immobilization of Fe, Mn and Co tetraphenylporphyrin complexes in MCM-41 and their catalytic activity in cyclohexene oxidation reaction by hydrogen peroxide", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 282, 149-157.

Costas M., (2011), "Selective C–H oxidation catalyzed by metalloporphyrins", *Coordination Chemistry Reviews*, 255 (23-24), 2912-2932.

De la Torre G., Claessens C. G., Torres T., (2007), "Phthalocyanines: old dyes, new materials. Putting color in nanotechnology", *Chemical Communications*, 20, 2000-2015.

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., Hewage S., Heucher R., Rossi G., (1993), "First Example of a Mixed-Ligand Bimetallic (Fe-Fe) N-Bridged Dimer: (M-Nitrido)[((tetraphenylporphyrinato)iron)- phthalocyaninato)iron]", *Inorganic Chemistry*, 32, 2975-2977.

Ercolani C., Jubb J., Pennesi G., Russo U., Trigiant 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.

Fabien J., Nakazumi H., Matsuoka M., (1992), "Near-infrared absorbing dyes" *Chemical Reviews*, 92, 1197-1226.

Floris B., Donzello M.P. ve Ercolani C., (2003), "Single-Atom Bridged Dinuclear Metal Complexes with. Emphasis on Phthalocyanine Systems", in *Porphyrin Handbook*, Vol. 18 (Eds.:K. M. Kadish, K. M. Smith and R. Guilard), Elsevier Science, San Diego, 1-62.

Fontecave M., Mansuy D., (1984), "Alkene Epoxidation by Iodosylbenzene Catalysed by Porphyrin and Non-porphyrin Iron Complexes: the Importance of the Porphyrin Ligand in Cytochrome P-450 and Heme Model Reactions", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 13, 879-881.

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", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 378-379.

Gonzalez L. M., Villa de P. A. L., Montes de C. C., Sorokin A. B., (2006), "Allylic oxidation of cyclohexene over silica immobilized iron tetrasulfophthalocyanine", *Tetrahedron Letters*, 47, 6465-6468.

Gottfried J. M., (2015), "Surface chemistry of porphyrins and phthalocyanines", *Surface Science Reports*, 70, 259–379.

Groves J. T., Nemo T.E., Myers R.S., (1979), "Hydroxylation and epoxidation catalyzed by iron-porphine complexes. Oxygen transfer from iodosylbenzene", *Journal American Chemical Society*, 101, 1032–1033.

Groves J. T., Myers R. S., (1983), "Catalytic Asymmetric Epoxidations with Chiral Iron Porphyrins", *Journal American Chemical Society*, 105, 5791-5796.

Halterman R. L., Jan S. T., (1997), "Catalytic Asymmetric Epoxidation of Unfunctionalized Alkenes Using the First D₄-Symmetric Metallotetraphenylporphyrin", *J. Org. Chem.*, 56, 5253-5254.

Hiroto S., Miyake Y., Shinokubo H., (2017), "Synthesis and Functionalization of Porphyrins through Organometallic Methodologies", *Chemical Reviews*, 117, 2910-3043.

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

Isci U., Afanasiev P., Millet J.-M. M., Kudrik E.V., Ahsen V., Sorokin A.B., (2009), "Preparation and characterization of μ -nitrido diiron phthalocyanines with electron-withdrawing substituents: application for catalytic aromatic oxidation", *Dalton Transactions*, 7410-7420.

İşci U., Caner C., Zorlu Y., Gül Gürek A., Dumoulin F., Ahsen V., (2014a), "Sulfonamide-substituted iron phthalocyanine: design, solubility range, stability and oxidation of olefins", *Dalton Transactions*, 43, 17916-17919.

Isci Ü., Dumoulin F., Ahsen V., Sorokin A.B., (2010), "Preparation of N-bridged diiron phthalocyanines bearing bulky or small electron-withdrawing substituents", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 14, 324-334.

İşci U., Dumoulin F., Sorokin A. B., Ahsen V., (2014b), "N-bridged dimers of tetrapyrroles complexed by transition metals: syntheses, characterization methods, and uses as oxidation catalysts", *Turkish Journal of Chemistry*, 38 (6), 923-949.

İşci U., Faponle A.S., Afanasiev P., F. 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.

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.

Kadish K. M., Bottomley L. A., Brace J. G., Winograd N., (1980), "X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies on Monomeric and Dimeric Iron Porphyrins", *Journal of the American Chemical Society*, 102, 4341-4344.

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.

Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R., (2003), *The Porphyrin Handbook- "Phthalocyanines: Synthesis"* Eds.; Academic Press: New York, Vol. 15. 65-116.

Kasuga K., Tsuobi K., Handa M., Sugimori T., Sogabe K., (1999), "Oxygen-oxygenation of cyclohexene catalyzed by manganese (III), iron(III) and cobalt(II) complexes of tetra-tert-butylphthalocyanine in the presence of iso-butylaldehyde", *Inorganic Chemistry Communications* 2, 10, 507-509.

Kennedy B. J., Murray K. S., Homborg H., Kalz W., (1987), “Iron (IV) phthalocyanines. Magnetic and Spectral Features of μ -Nitrido-iron-phthalocyanine, $(\text{FePc})_2\text{N}$ and of some Oxidized Derivatives”, *Inorganica Chimica Acta*, 134, 19-21.

Koeppel R., Sariciftci N. S., Troshin P. A., Lyubovskaya R. N., (2005), “Complexation of pyrrolidinofullerenes and zinc-phthalocyanine in a bilayer organic solar cell structure”, *Applied Physics Letters*, 87, 244102.

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.

Kudrik E. V., Sorokin A. B., (2008a), “N-Bridged Diiron Phthalocyanine Catalyzes Oxidation of Benzene with H_2O_2 via Benzene Oxide with NIH Shift Evidenced by Using 1,3,5-[D3]Benzene as a Probe”, *Chemistry A European Journal*, 14, 7123–7126.

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., (2012a), “An N-bridged high-valent diiron-oxo species on a porphyrin platform that can oxidize methane”, *Nature Chemistry*, 4, 1024–1029.

Kudrik E. V., Afanasiev P., Bouchu D., Millet J-M. M., Sorokin A. B., (2008b), “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., Safonova O., Glatzel P., Swarbrick J. C., Alvarez L. X., Sorokin A. B., Afanasiev P., (2012b), “Study of N-bridged diiron phthalocyanine relevant to methane oxidation: Insight into oxidation and spin states from high resolution 1s core hole X-ray spectroscopy”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 113–114, 43–51.

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., Sorokin A.B., (2011), “Solvent-dependent rotational phenomena in μ -nitrido-[2,3,9,10,16,17,23,24-octa(*n*-pentoxy) phthalocyaninato]diiron complex”, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 15, 583-591.

Labat G., Meunier B., (1989), “Factors controlling the reactivity of a ligninase model based on the association of potassium monopersulfate to manganese and iron porphyrin complexes”, *The Journal of Organic Chemistry*, 54, 5008-5011.

Latos-Grazynski L., Jezierski A., (1989), "Synthesis and properties of binuclear nitride-bridged iron octaphenyltetraazaporphyrin. E.p.r. studies of dioxygen adduct formation", *Transition Metal Chemistry*, 14, 341-346.

Lee D. H., Kim S., Hyun M. Y., Hong J-Y., Huh S., Kim C., Lee S. J., (2012), "Controlled growth of narrowly dispersed nanosize hexagonal MOF rods from Mn(III)-porphyrin and $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ and their application in olefin oxidation", *Chemical Communications*, 48, 5512-5514.

Li M., Scheidt R. W., (2014), "Structural characterization of the μ -nitrido complex $\{[\text{Fe}(\text{OEP})_2\text{N}]\}$ ", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 18, 380-384.

Li M., Shang M., Ehlinger N., Schulz C.E., Scheidt W.R., (2000), "Molecular Structure of an Fe(IV) Species: $\{[\text{Fe}(\text{TTP})_2\text{N}]\text{SbCl}_6\}$ ", *Inorganic Chemistry*, 39, 580-583.

Li Q., Ju L., Lu M., Zhang Y., Xu S., Li Z., (2018), "Significant improvement of styrene oxidation over mononuclear/binuclear carboxyl metal phthalocyanine-attapulgite composites", *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 26, 12, 791-798.

Li Y., Liu W., Wu M., Yi Z., Zhang J., (2007), "Oxidation of 2,3,5-trimethylphenol to 2,3,5-trimethylbenzoquinone with aqueous hydrogen peroxide in the presence of spinel CuCo_2O_4 ", *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, 261, 73-78.

Li Z., Xia C-G., (2004), "Oxidation of hydrocarbons with iodobenzene diacetate catalyzed by manganese(III) porphyrins in a room temperature ionic liquid", *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, 214, 95-101.

Lindsey J.S., Hsu H.C., Schreiman I.C., (1986), "Synthesis of Tetraphenylporphyrins Under Very Mild Conditions", *Tetrahedron Letters*, 27, 4969-4970.

Liu J-Y., Li X-F., Li Y-Z., Chang W-B., Huang A-J., (2002), "Oxidation of styrene by various oxidants with different kinds of metalloporphyrins", *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, 187, 163-167.

Liu Y., Zhang H-J., Lu Y., Cai Y-Q., Liu X-L., (2007), "Mild oxidation of styrene and its derivatives catalyzed by ionic manganese porphyrin embedded in a similar structured ionic liquid", *Green Chemistry*, 9, 1114-1119.

Lomova T. N., Korolev V. V., Zakharov A. G., (2014), "Central atom/substituent effects on magnetothermal properties of metal porphyrins in aqueous suspension", *Materials Science and Engineering B*, 186, 54-63.

Lu H., Zhang X. P., (2011), "Catalytic C-H functionalization by metalloporphyrins: recent developments and future directions", *Chemical Society Reviews*, 40, 1899-1909.

Mack J., Kobayashi N., (2011), "Low Symmetry Phthalocyanines and Their Analogues", *Chemical Reviews*, 111, 281-321.

Makarova A. S., Kudrik E. V., Makarov S. V., Koifman O. I., (2014), "Stability and catalytic properties of μ -oxo and μ -nitrido dimeric iron tetrasulfophthalocyanines in the oxidation of Orange II by tert-butylhydroperoxide", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 18, 604-613.

Malik W. U., Bembi R., Singh R., (1983), "Preparation and Characterisation of some New 12- and 14-Membered Dibenzotetraaza Macrocyclic Complexes of Iron(III)", *Inorganica Chimica Acta*, 68, 223-228.

Metz J., Schneider O., Hanack M., (1984), "Synthesis and Properties of Substituted (Phthalocyaninato)iron and -cobalt Compounds and Their Pyridine Adducts", *Inorganic Chemistry*, 23, 1065-1071.

Meunier B., (1992), "Metalloporphyrins as Versatile Catalysts for Oxidation Reactions and Oxidative DNA Cleavage", *Chemical Reviews*, 92, 1411-1456.

Murakami Y., Konishi K., (2007), "Remarkable Co-catalyst Effect of Gold Nanoclusters on Olefin Oxidation Catalyzed by a Manganese-Porphyrin Complex", *Journal of the American Chemical Society*, 129, 14401-14407.

Nam W., (2007), "High-Valent Iron(IV)-Oxo Complexes of Heme and Non-Heme Ligands in Oxygenation Reactions", *Accounts of Chemical Research*, 40, 522-531.

Nam W., Oh S-Y., Lim M. H., Choi M-W., Han S-Y., Jhon G-J., (2000), "Temperature effect on the epoxidation of olefins by an iron(III) porphyrin complex and tert-alkyl hydroperoxides", *Chemical Communications*, 18, 1787-1788.

Ortiz de Montellano P. R., (2010), "Hydrocarbon Hydroxylation by Cytochrome P450 Enzymes", *Chemical Reviews*, 110, 932-948.

Paradine S. M., Griffin J. R., Zhao J., Petronico A. L., Miller S. M., White M. C., (2015), "A manganese catalyst for highly reactive yet chemoselective intramolecular C(sp³)-H amination", *Nature Chemistry*, 12, 987-994.

Paula R. D., Simoes M. M. Q., Neves M. G. P. M. S., Cavaleiro J. A. S., (2008), "Homogeneous olefin epoxidation catalysed by an imidazolium-based manganese porphyrin", *Catalysis Communications*, 10, 57-60.

Pirouzmand M., Amini M. M., Safari N., (2008), "Immobilization of iron tetrasulfophthalocyanine on functionalized MCM-48 and MCM-41 mesoporous silicas: Catalysts for oxidation of styrene", *Journal of Colloid and Interface Science*, 319, 199-205.

Potje-Kamloth K., (2008), "Semiconductor Junction Gas Sensors", *Chemical Reviews*, 108, 367-399.

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, 2230-2243.

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", *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, 193-195.

Rothemund P., (1936), "A New Porphyrin Synthesis. The Synthesis of Porphin", *Journal of the American Chemical Society*, 58, 625-627.

Sahin Z., Meunier Prest R., Dumoulin F., İsci U., Bouvet M., (2020), "Alkylthio-tetrasubstituted μ -Nitrido Diiron Phthalocyanines: Spectroelectrochemistry, Electrical Properties, and Heterojunctions for Ammonia Sensings", *Inorganic Chemistry*, 59 (2), 1057-1067.

Saka E. T., Çağlar Y., (2017), "New Co(II) and Cu(II) Phthalocyanine Catalysts Reinforced by Long Alkyl Chains for the Degradation of Organic Pollutants", *Catalysis Letters*, 147, 1471-1477.

Saka E.T., Çakır D., Bıyıklıoğlu Z., Kantekin H., (2013), "New soluble peripherally tetra-substituted Co(II), Fe(II) phthalocyanines: Synthesis, spectroscopic characterization and their catalytic activity in cyclohexene oxidation", *Dyes and Pigments*, 98, 255-262.

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, 1830-1838.

Schick G. A., Findsen E. W., Bocian D. F., (1982), "Concentration- and Solvent-Dependent Electron Paramagnetic Resonance Signals from μ -Nitrido-bis [(5, 10, 15, 20-tetraphenylporphinato) iron]. Solute-Solvent and Solute-Solute Interactions", *Inorganic Chemistry*, 21, 2885-2887.

Sehlotho N., Nyokong T., (2004), "Catalytic activity of iron and cobalt phthalocyanine complexes towards the oxidation of cyclohexene using tert-butylhydroperoxide and chloroperoxybenzoic acid", *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, 209, 51-57.

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.

Shi Y., Zhang F., Linhardt R. J., (2021), "Porphyrin-based compounds and their applications in materials and medicine", *Dyes and Pigments*, 188, 1-9.

Skobelev I. Y., Kudrik E. V., Zalomaeva O. V., Albrieux F., Afanasiev P., Kholdeeva O. A., Sorokin A. B., (2013), "Efficient epoxidation of olefins by H_2O_2 catalyzed by iron "helmet" phthalocyanines", *Chemical Communications*, 49, 5577-5579.

Song R., Sorokin A., Bernadou J., Meunier B., (1997), "Metalloporphyrin-Catalyzed Oxidation of 2-Methylnaphthalene to Vitamin K3 and 6-Methyl-1,4-naphthoquinone by Potassium Monopersulfate in Aqueous Solution", *The Journal of Organic Chemistry*, 62, 673-678.

Song W. J., Seo M. S., Debeer George S., Ohta T., Song R., Kang M-J., Tosha T., Kitagawa T., Solomon E. I., Nam W., (2007), "Synthesis, Characterization, and Reactivities of Manganese(V)-Oxo Porphyrin Complexes", *Journal of the American Chemical Society*, 129, 1268-1277.

Song W.J., Ryu Y. O., Song R., Nam W., (2005), "Oxoiron(IV) porphyrin p-cation radical complexes with a chameleon behavior in cytochrome P450 model reactions", *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 10, 294-304.

Sorokin A. B., (2017), " μ -Nitrido diiron phthalocyanine and porphyrin complexes: unusual structures with interesting catalytic properties", *Advances in Inorganic Chemistry*, 70, 107-165.

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.

Sorokin A. B., Mangematin S., Pergrale C., (2002), "Selective oxidation of aromatic compounds with dioxygen and peroxides catalyzed by phthalocyanine supported catalysts", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 182-183, 267-281.

Sorokin A. B., Tuel A., (2000), "Metallophthalocyanine functionalized silicas: catalysts for the selective oxidation of aromatic compounds", *Catalysis Today* 57, 45–59.

Sorokin, A. B., (2013a), "Phthalocyanine Metal Complexes in Catalysis" *Chemical Reviews*, 113, 8152-8191.

Sorokin, A. B., (2013b), "Selective oxidations catalyzed by supported metal complexes", *Liquid Phase Oxidation via Heterogeneous Catalysis: Organic Synthesis and Industrial Applications*, Chapter 7, 321-369.

Srour H., Le Maux P., Chevance S., Simonneaux G., (2012), "Enantioselective Manganese-Porphyrin-Catalyzed Epoxidation and C–H Hydroxylation with Hydrogen Peroxide in Water/Methanol Solutions", *Inorganic Chemistry*, 51, 5850-5856.

Srour H., Le Maux P., Chevance S., Simonneaux G., (2013), "Metal-catalyzed asymmetric sulfoxidation, epoxidation and hydroxylation by hydrogen peroxide", *Coordination Chemistry Reviews*, 257 (21-22), 3030-3050.

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", *Mendeleev 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.

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.

Tanase S., Bouwman E., (2005), "Selective Conversion of Hydrocarbons with H₂O₂ Using Biomimetic Non-heme Iron and Manganese Oxidation Catalysts", *Advances in Inorganic Chemistry*, 58, 29-70.

Tinberg C. E., Lippard S. J., (2011), "Dioxygen Activation in Soluble Methane Monooxygenase", *Accounts of Chemical Research*, 44, 280-288.

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.

Turek P., Petit P., Andre J.J., Simon J., Even R., Boudjema B., Guillaud G., Maitrot M., (1987), "A new series of molecular semiconductors: phthalocyanine radicals", *Journal of the American Chemical Society*, 109, 5119-5122.

Yanagisawa M., Korodi F., Bergquist J., Holmberg A., Hagfeldt A., Akermark B., Sun L., (2004), "Synthesis of phthalocyanines with two carboxylic acid groups and their utilization in solar cells based on nanostructured TiO₂", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 8, 1228-1235.

Zalomaeva O. V., Ivanchikova I. D., Kholdeeva O. A., Sorokin A. B., (2009), "Kinetics and mechanism of the oxidation of alkyl substituted phenols and naphthols with tBuOOH in the presence of supported iron phthalocyanine", *New Journal of Chemistry*, 33, 1031-1037.

Zhang L., Zhang Z., He X., Zhang F., Zhang Z., (2017), "Regulation of the Products of Styrene Oxidation", *Chemical Engineering Research and Design*, 120, 171-178.

Zhou W., Zhou J., Chen Y., Cui A., Sun F., He M., Xu Z., Chen Q., (2017), "etallophthalocyanine intercalated layered double hydroxides as an efficient catalyst for the selective epoxidation of olefin with oxygen", *Applied Catalysis A, General*, 542, 191-200.

Zhou X., Ji H., (2010), "Biomimetic kinetics and mechanism of cyclohexene epoxidation catalyzed by metalloporphyrins", *Chemical Engineering Journal*, 156, 411-417.

ÖZGEÇMİŞ

Çiğdem YÜCEEL; ilkokul, ortaokul ve lise eğitimini Gebze’de tamamlamıştır. 2007 yılında Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümünü kazanmış ve 2011 yılında mezun olmuştur. 2015 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği bölümünde yüksek lisans öğrenimini tamamlayıp aynı yıl içerisinde Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği bölümünde doktora öğrenimine başlamıştır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayın

Yüceel Ç., Şahin Z., Işci Ü., (2021), " Substituent effect on iron phthalocyanines as cyclohexene oxidation catalysts", Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, <https://doi.org/10.1142/S1088424621501285>.