

**T.C.
BURDUR MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KOBALT(II) FTALOSİYANİN İLE
FONKSİYONELLEŞTİRİLMİŞ SİLİKA TABANLI
HETEROJEN KATALİZÖRÜN HAZIRLANMASI,
KARAKTERİZASYONU VE BENZİL ALKOL
OKSİDASYONUNDAKİ AKTİVİTESİNİN
İNCELENMESİ**

Recep ERDEM

Danışman: Prof. Dr. Halil Zeki GÖK

BURDUR, 2025

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca **Yüksek Lisans** Tezi olarak sunduğum “**Kobalt(II) Ftalosiyanın ile Fonksiyonelleştirilmiş Silika Tabanlı Heterojen Katalizörün Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Benzil Alkol Oksidasyonundaki Aktivitesinin İncelenmesi**” başlıklı bu tezin;

- Kendi çalışmam olduğunu,
- Sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi,
- Bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi,
- Kullandığım verilerde değişiklik yapmadığımı,
- Tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı,
- Bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı,

bildirir, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

13/08/2025

(İmza)

Recep ERDEM

ÖNSÖZ

Bu araştırma için beni yönlendiren, karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesi ile aşmamda yardımcı olan değerli danışman hocam **Prof. Dr. Halil Zeki GÖK**'e; deneyimlerimi yapmam ve bu süreçte kendimi geliştirmemi sağlamak üzere laboratuvarlarını bana açan ve araştırmalarımnda hiçbir yardımı esirgemeyen değerli hocam **Prof. Dr. Yaşar GÖK**'e teşekkürlerimi sunarım.

Araştırmalarım sırasında her türlü yardımı ile destekleyip tecrübeleri ile deneyim kazandıran laboratuvar arkadaşım **Osman Tayyar ARLI**'a teşekkür ederim. 1043-YL-24 No'lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim. 124Z085 No'lu TÜBİTAK-1001 projesi kapsamındaki yüksek lisans bursiyerliğim için TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Eğitim hayatımın her aşamasında beni her anlamda destekleyen aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Eylül, 2025

Recep ERDEM

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Ftalosiyanın Keşfi ve İlk Çalışmalar.....	4
2.2. "Ftalosiyanın" Teriminin Ortaya Çıkışı ve Yapısının Aydınlatılması	4
2.3. Ftalosiyanın yapısı	5
2.4. Ftalosiyanın adlandırılması.....	11
2.5. Ftalosiyanın uygulama alanları	12
2.6. Katalizörler.....	17
2.6.1. Homojen katalizörler	18
2.6.2. Heterojen katalizörler	19
3. MATERYAL VE YÖNTEM	23
3.1. Kullanılan ekipmanlar	23
3.2. Kullanılan Kimyasallar.....	24
3.3. Başlangıç bileşiklerinin sentezi.....	24
3.3.1. 4-(1,2-di([1,1'-bifenil]-4-il)-2-hidroksietoksi)ftalonitril (2) sentezi	25
3.3.2. CoPc (3) bileşiğinin sentezi.....	25
3.4. Heterojen Katalizörün Sentezi (MCM-41-CoPc-Ph(p)).....	26
3.4.1. MCM-41'in Sentezi	26
3.4.2. MCM-41-Cl Sentezi	27
3.4.3. MCM-41-CoPc-Ph(p) Sentezi	27
3.5. Benzil Alkolün Oksidasyonu için Genel Yöntem	28
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	31
4.1. MCM-41-CoPc-Ph(p) Heterojen Katalizörünün Karakterizasyonu.....	31
4.2. MCM-41-CoPc-Ph(p) Heterojen Katalizörünün Katalitik aktivitesinin incelenmesi.....	42
4.2.1. Çözücü Miktarının Katalitik Aktivite Üzerindeki Etkisi.....	43
4.2.2. Farklı Çözücülerin Katalitik Aktivite Üzerindeki Etkisi.....	44
4.2.3. Farklı oksidanların Katalitik Aktivite Üzerindeki Etkisi.....	45
4.2.4. Reaksiyon Süresinin Katalitik Aktivite Üzerindeki Etkisi	46
4.2.5. Reaksiyonun Optimum Substrat/Katalizör ve oksidan/Katalizör Oranlarının Belirlenmesi.....	47
4.2.6. MCM-41-CoPc-Ph(p) katalizörünün farklı susbtratlar üzerindeki katalitik aktivitesinin belirlenmesi.....	50
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	54
KAYNAKLAR	57
EKLER.....	66

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 a) Ftalosiyanin ve b) Metalloftalosiyanin Molekülü	4
Şekil 2.1 Ftalosiyaninlerde 18 π elektron ve delokalizasyon sistemi	5
Şekil 2.2 Porfirin ve Ftalosiyanin Molekülleri	6
Şekil 2.3 Ftalosiyaninlerde görülen istiflenme türleri.....	7
Şekil 2.4 Ftalosiyaninlerde görülen geometrik şekiller, a) 6 koordinasyonlu oktahedral b) 5 koordinasyonlu kare piramit c) 4 koordinasyonlu kare düzlem	8
Şekil 2.5 Ftalosiyanin sentezi sırasında kullanılan öncül bileşiklerden bazıları.....	9
Şekil 2.6 Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumları.....	10
Şekil 2.7 Ftalosiyanin metal komplekslerinin detaylı adlandırılması.....	11
Şekil 2.8 Heterojen katalizör sentezinde kullanılan çeşitli immobilizasyon teknikleri..	20
Şekil 3.1 CoPc sentezi için sentez şeması.....	24
Şekil 3.2 MCM-41 sentez şeması	26
Şekil 3.3 MCM-41-Cl sentez şeması	27
Şekil 3.4 MCM-41 sentezi sonrası heterojen katalizör için sentez şeması	28
Şekil 3.5 Benzil alkol oksidasyonu reaksiyon şeması	29
Şekil 4.1 MCM-41-CoPc-Ph(p) Heterojen katalizörünün sentez şeması	31
Şekil 4.2 (a) Öncül ftalonitril ve (b) CoPc-Ph(p)'nin FT-IR spektrumları.....	31
Şekil 4.3 CoPc-Ph(p)'nin farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumları.....	32
Şekil 4.4 MCM-41 için (a) SEM görüntüsü, (b) EDS analizi (c) TEM görüntüsü ve (d-f) element hizalanması.	33
Şekil 4.5 MCM-41 için: (a) Düşük açılı XRD deseni, (b) N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve (c) gözenek boyutu dağılımı	34
Şekil 4.6 MCM-41 ve MCM-41-Cl için FT-IR Spektrumu.....	35
Şekil 4.7 MCM-41-Cl'nin SEM-EDX analizi.....	35
Şekil 4.8 MCM-41 ve MCM-41-Cl için: (a) Düşük açı XRD desenleri, (b) N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve (c) gözenek boyutu dağılım grafikleri	36
Şekil 4.9 MCM-41 ve MCM-41-Cl için TGA eğrileri	37
Şekil 4.10 Sentez öncesi ve sonrası renk değişimi. a) MCM-41, b) MCM-41-CoPc- Ph(p).....	37
Şekil 4.11 MCM-41, MCM-41-Cl, CoPc-Ph(p) ve MCM-41-CoPc-Ph(p) için UV-Vis spektrumları.	38

Şekil 4.12 MCM-41, MCM-41-Cl, CoPc-Ph(p) ve MCM-41-CoPc-Ph(p) için (a) Düşük açı XRD desenleri, (b) N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve (c) gözenek boyutu dağılımı	39
Şekil 4.13 MCM-41-CoPc-Ph(p) için: (a) SEM görüntüsü (b) EDS spektrumları, (c-i) element haritalaması ve j) TEM görüntüsü.....	41
Şekil 4.14 MCM-41, MCM-41-Cl ve MCM-41-CoPc-Ph(p) için TGA eğrileri	42
Şekil 4.15 a) Kullanımdan önce ve üçüncü çalışmadan sonra MCM-41-CoPc-Ph(p)'nin FT-IR spektrumu. b) Üçüncü çalışmadan sonra MCM-41-CoPc-Ph(p)'nin SEM görüntüsü.....	52
Şekil 4.16 MCM-41-CoPc-Ph(p) için sıcak süzme testi.....	53
Ek 1 - Şekil 3.5 Benzil alkol, benzoik asit, benzaldehit ve benzokinon karışımının GC kromatogramı; çözücü: asetonitril	66
Ek 2 - Şekil 4.2 Başlangıç malzemeleri ve heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p) için sıcaklık farkı ile benzil alkolün ilgili ürünlere oksidasyonu reaksiyonlarına ait kromatogramlar. Çözücü: asetonitril, 25°C ve 80 °C; oksidan: TBHP, reaksiyon süresi: 2 saat (Çizelge 4.2).	67
Ek 3 – Şekil 4.3 Heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p) varlığında benzil alkol oksidasyonu üzerinde çözücü miktarının etkisi reaksiyonlarına ait kromatogramlar. Çözücü: asetonitril (1,25 mL), 80 °C; oksidan: TBHP, reaksiyon süresi: 2 saat (Çizelge 4.3).....	68
Ek 4 – Şekil 4.4 Heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p) varlığında çözücünün benzil alkol oksidasyonu üzerindeki etkisi reaksiyonlarına ait kromatogramlar. Çözücü 1,25 mL, 80 °C; oksidan: TBHP, reaksiyon süresi: 2 saat (Çizelge 4.4).....	69
Ek 5 – Şekil 4.5 Heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p) varlığında benzil alkol oksidasyonunda oksidan tipinin etkisi reaksiyonlarına ait kromatogramlar. Çözücü: asetonitril (1,25 mL), 80 °C; oksidan: TBHP, reaksiyon süresi: 2 saat (Çizelge 4.5)	70
Ek 6 – Şekil 4.6 Heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p) varlığında benzil alkol oksidasyonu üzerinde reaksiyon süresinin etkisi reaksiyonlarına ait kromatogramlar. Çözücü: asetonitril (1,25 mL), 80 °C; oksidan: TBHP (Çizelge 4.6).	71
Ek 7 – Şekil 4.7 Heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p)a varlığında benzil alkol oksidasyonu üzerinde substrat/katalizör oranının etkisine ait kromatogramlar.	

Çözücü: asetonitril (1,25 mL), 80 °C; oksidan: TBHP, reaksiyon süresi: 4 saat (Çizelge 4.7).....	72
Ek 8 – Şekil 4.8 MCM-41-CoPc-Ph(p) varlığında benzil alkolün ilgili ürünlere oksidasyonu için GC kromatogramı; çözücü: asetonitril (1,25 mL), 80 °C; oksidan: TBHP, reaksiyon süresi: 4 saat, O/C: 600/1 (Çizelge 4.8).	73
Ek 9 – Şekil 4.9 Benzil alkol türevlerine ait referans alınan karışım kromatogramları.	74
Ek 10 – Şekil 4.10 Heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p)a varlığında benzil alkol türevlerinin karşılık gelen aldehitlere oksidasyonlarına ait kromatogramlar. Çözücü: asetonitril (1,25 mL), 80 °C; oksidan: TBHP, reaksiyon süresi: 1 saat ve 4 saat, S/C: 600/1; O/C: 8000/1 (Çizelge 4.9)	75
Ek – Şekil 4.11 Heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p) ^a varlığında benzil alkol türevlerinin karşılık gelen aldehitlere oksidasyonlarına ait kromatogramlar. Çözücü: asetonitril (1,25 mL), 80 °C; oksidan: TBHP, reaksiyon süresi: 1 saat ve 4 saat, S/C: 600/1; O/C: 8000/1 (Çizelge 4.9) (Devam).	76
Ek 12 – Şekil 4.12 Nitrobenzil alkol ve 4-bromobenzaldehit karışımının HPLC kromatogramı; çözücü: asetonitril.	77
Ek 13 – Şekil 4.13 MCM-41-CoPc-Ph(p) varlığında 4-nitrobenzil alkolün ilgili ürünlere oksidasyonu için HPLC kromatogramı; çözücü: asetonitril (1,25 mL), 80 °C; oksidan: TBHP, reaksiyon süresi: 1 saat, 4 saat ve 8 saat, S/C: 600/1; O/C: 8000/1 (Çizelge 9, Deneme 4.10).....	77
Ek 14 – Şekil 4.14 MCM-41-CoPc-Ph(p) varlığında benzil alkolün ilgili ürünlere oksidasyonu için GC kromatogramı; çözücü: asetonitril (1,25 mL), 80 °C; oksidan: TBHP, reaksiyon süresi: 4 saat, S/C: 300/1; O/C: 8000/1; üçüncü çalışma (Çizelge 4.10, Deneme 3).	78

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. MCM-41, MCM-41-Cl ve MCM-41-CoPc-Ph(p)'nin yapısal parametreleri	38
Çizelge 4.2. Başlangıç malzemeleri ve heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p) için sıcaklığın benzil alkol oksidasyonu üzerindeki etkisi ^[a]	43
Çizelge 4.3. Heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p) varlığında benzil alkol oksidasyonu üzerinde çözücü miktarının etkisi ^[a]	44
Çizelge 4.4. Heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p) varlığında çözücünün benzil alkol oksidasyonu üzerindeki etkisi ^[a]	45
Çizelge 4.5. Heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p) varlığında benzil alkol oksidasyonunda oksidan tipinin etkisi ^[a]	46
Çizelge 4.6. Heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p) varlığında benzil alkol oksidasyonu üzerinde reaksiyon süresinin etkisi ^[a]	47
Çizelge 4.7. Heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p) varlığında benzil alkol oksidasyonu üzerinde substrat/katalizör oranının etkisi ^[a]	48
Çizelge 4.8. Heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p) varlığında benzil alkol oksidasyonunda oksidan miktarının etkisi ^[a]	49
Çizelge 4.9. Heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p) varlığında benzil alkol türevlerinin karşılık gelen aldehitlere oksidasyonu ^[a]	50
Çizelge 4.10. Heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p) için yeniden kullanılabilirlik testi ^[a]	52
Çizelge 5.1. MCM-41-CoPc-Ph(p)'nin benzil alkolün oksidasyonundaki katalitik verimliliğinin literatürde daha önce bildirilen katalizörlerin sonuçlarıyla karşılaştırılması	55

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Pc	: Ftalosiyanin
CoPc	: Kobalt(II) ftalosiyanin
CuPc	: Bakır(II) ftalosiyanin
H₂Pc	: Metalsiz ftalosiyanin
O₂	: Moleküler oksijen
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Spektroskopisi
XRD	: X-Işını Kırınımı Analizi
TGA	: Termogravimetrik Analiz
BET	: Brunauer-Emmett-Teller Yüzey Alanı Analizi
BJH	: Barrett-Joyner-Halenda Gözenek Boyutu Dağılımı Analizi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	: Enerji Dağılımı Spektroskopisi
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
GC	: Gaz Kromatografisi
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
FID	: Alev İyonizasyon Dedektörü
DAD	: Diyot Dizi Dedektörü
rpm	: Devir/dakika (karıştırma hızı)
°C	: Santigrat derece (sıcaklık birimi)
mL	: Mililitre
µL	: Mikrolitre
mmol	: Milimol
m²/g	: Yüzey Alanı Birimi
cm³/g	: Gözenek Hacmi Birimi
DSSC	: Boya Duyarlı Güneş Hücreleri
EPR	: Geliştirilmiş Geçirgenlik ve Tutma
OLED	: Işık Yayan Organik Diyot

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Kobalt(II) Ftalosiyanin ile Fonksiyonelleştirilmiş Silika Tabanlı Heterojen Katalizörün Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Benzil Alkol Oksidasyonundaki Aktivitesinin İncelenmesi

Recep ERDEM

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Halil Zeki Gök

Eylül, 2025

Bu tez çalışmasında, benzil alkollerin aldehitlere seçici oksidasyonu için heterojen bir katalizör geliştirilmiştir. Bunun için C_2 -simetrik diol süstitüe kobalt(II) ftalosiyanin, mezogözenekli MCM-41 silika yüzeyine kovalent olarak bağlanarak MCM-41-CoPc-Ph(p) katalizörü sentezlenmiştir. Katalizörün yapısı ve yüzey özellikleri FT-IR, XRD, UV-Vis, SEM-EDS, TEM, TGA ve N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri ile detaylı olarak karakterize edilmiştir.

Katalitik performansı değerlendirmek için benzil alkolün oksidasyonu model reaksiyon olarak seçilmiş ve sıcaklık, çözücü, oksidan türü, reaksiyon süresi, substrat ve oksidan oranları gibi parametrelerin dönüşüm ve seçicilik üzerindeki etkileri incelenmiştir. En iyi koşullarda, katalizör %100 benzaldehit seçiciliği ile %82,8'e varan dönüşüm oranları göstermiştir. Çeşitli benzil alkol türevleriyle yapılan deneylerde, katalizör geniş bir substrat yelpazesinde yüksek verim ve seçicilik sergilemiştir. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği incelenmiş ve en az üç döngü boyunca yapısal veya morfolojik bozulma göstermeden yüksek aktivitesini koruduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, MCM-41-CoPc-Ph(p) katalizörünün, katalizör olarak benzil alkol oksidasyonlarında etkili ve sürdürülebilir bir alternatif olduğunu göstermektedir. Geliştirilen katalizör, yeşil kimya prensiplerine uygun olarak, tekrar kullanılabilir, çevre dostu ve yüksek seçiciliğe sahip bir sistem sunarak, endüstriyel ve akademik açıdan önemli bir potansiyele sahiptir.

Anahtar Kelimeler: Heterojen katalizör, Oksidasyon, Yeşil Kimya, Ftalosiyanin

Hazırlanan bu yüksek lisans tezi Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından **1043-YL-24** proje numarası ile desteklenmiştir.

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

Preparation, Characterization and Investigation of the Catalytic Activity of A Silica-Based Heterogeneous Catalyst Functionalized with Cobalt(II) Phthalocyanine in Benzyl Alcohol Oxidation

Recep ERDEM

**Burdur Mehmet Akif Ersoy University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

Supervisor: Prof. Dr. Halil Zeki GÖK

Month, 2025

In this thesis, a heterogeneous catalyst was developed for the selective oxidation of benzylic alcohols to aldehydes. For this purpose, C_2 -symmetric diol substituted cobalt(II) phthalocyanine was covalently bonded to the mesoporous MCM-41 silica surface to synthesize MCM-41-CoPc-Ph(p) catalyst. The structure and surface properties of the catalyst were characterized in detail by FT-IR, XRD, UV-Vis, SEM-EDS, TEM, TGA and N_2 adsorption-desorption analyses.

In order to evaluate the catalytic performance, the oxidation of benzyl alcohol was selected as a model reaction and the effects of parameters such as temperature, solvent, oxidant type, reaction time, substrate and oxidant ratios on conversion and selectivity were investigated. In the best conditions, the catalyst showed conversion rates up to 82.8% with 100% benzaldehyde selectivity. In experiments with various benzylic alcohol derivatives, the catalyst exhibited high efficiency and selectivity over a wide range of substrates. The reusability of the catalyst was investigated and it was found that it maintained its high activity without structural or morphological deterioration for at least three cycles. The results obtained in this study indicate that the MCM-41-CoPc-Ph(p) catalyst is an effective and sustainable alternative catalyst for benzylic alcohol oxidation. The developed catalyst has significant potential in industrial and academic terms by providing a reusable, environmentally friendly and highly selective system in accordance with the principles of green chemistry.

Keywords: Heterogeneous catalyst, Oxidation, Green Chemistry, Phthalocyanine

The present M.Sc. Thesis was supported by Burdur Mehmet Akif Ersoy University Scientific Research Projects Unit under the project number of **1043-YL-24**.

1. GİRİŞ

Organik sentezlerde oksidasyon reaksiyonları, karbon-temelli bileşiklerin fonksiyonelleştirilmesi ve daha karmaşık yapılara dönüştürülmesi açısından kritik bir öneme sahiptir. Oksidasyon reaksiyonları, özellikle kimya endüstrisinde çevre dostu, seçici ve verimli katalizörlerin kullanılmasıyla daha sürdürülebilir hale getirilmektedir. Benzilik alkollerin oksidasyonu, karbonil bileşiklerinin elde edilmesi için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir ve özellikle farmasötik, polimer ve ince kimyasallar endüstrilerinde büyük bir rol oynamaktadır (Bähn vd., 2011). Geleneksel oksidasyon süreçleri genellikle yüksek sıcaklık, ağır metal katalizörleri veya agresif oksitleyiciler gerektirirken, son yıllarda heterojen katalizörler kullanılarak daha çevreci ve ekonomik süreçler geliştirilmektedir.

Son yıllarda, heterojen katalizörler üzerine yapılan çalışmalar, kataliz verimliliğini artırmak ve süreçleri daha çevre dostu hale getirmek amacıyla büyük bir ivme kazanmıştır. Destek malzemesi bağlanmış metalloftalosiyanın katalizörleri, hem kararlı yapıları hem de yüksek yüzey alanları sayesinde oksidasyon reaksiyonlarında dikkat çeken bir performans sergilemektedir. Özellikle mezogözenekli silika yapıları, metal komplekslerinin homojen dağılmasını sağlayarak katalitik aktiviteyi artırmakta ve katalizörün geri kazanılabilirliğini sağlamaktadır. Metalloftalosiyanın içeren sistemler, oksijen transferi ve yüzey reaksiyonları açısından avantajlı olup, oksidatif süreçlerde oldukça etkili oldukları çeşitli çalışmalarda rapor edilmiştir (Chal vd., 2010).

Ftalosiyanın bazlı katalizörler, oksijen aktivasyonu mekanizmalarına dayanarak, özellikle organik sentezlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Metal-ftalosiyanın (MPc) kompleksleri, redoks kararlılıkları ve geniş elektron transfer yetenekleri sayesinde benzilik alkol oksidasyonu gibi reaksiyonlarda yüksek verim sağlamaktadır. Literatürde yapılan çalışmalar, MPc'nin metal-organik iskeletlere bağlanarak stabilitesinin ve aktivitesinin arttığını göstermektedir. Ayrıca, ftalosiyanın türevlerinin farklı fonksiyonel gruplarla modifiye edilerek katalitik özelliklerinin geliştirilmesi yönünde birçok çalışma mevcuttur.

Benzilik alkollerin oksidasyonu, çeşitli oksidanlarla gerçekleştirilebilir. Yaygın olarak kullanılan oksidanlar arasında moleküler oksijen, hidrojen peroksit, peroksimonosülfat ve azot oksit türevleri bulunmaktadır (Li vd., 2003). Bu süreçte katalizör seçimi büyük önem taşımakta olup, kullanılan katalizörün aktivitesi ve seçiciliği reaksiyon verimini doğrudan etkilemektedir. Özellikle MPc katalizörleri, metal

merkezinin oksijen ile etkileşimi ve elektron transfer mekanizmaları sayesinde benzil alkollerin seçici olarak benzaldehitlere dönüşmesini sağlamaktadır.

Metalloftalosiyanın katalizörlerinin kullanıldığı önceki çalışmalar, oksidasyon süreçlerinde yüksek verim ve seçicilik sağladığını göstermektedir. Bazı çalışmalarda destek malzemesi ile heterojenleştirilmiş MPc sisteminin oksidasyon reaksiyonlarında %80'in üzerinde seçicilik oranı sağladığı bildirilmiştir. Ftalosiyanın fotokimyasal özellikleri de oksidasyon süreçlerinde avantaj sağlamakta olup, ışık ile aktive edilebilen katalitik sistemler geliştirilmesine olanak tanımaktadır (Nyokong, 2006). Bu tez çalışmasında, ftalosiyanın bileşiklerinin kataliz alanındaki rolü üzerine yoğunlaşmış ve benzil alkol oksidasyonu model reaksiyonundaki etkinliği araştırılmıştır. Ftalosiyanın katalitik aktivitesi, metal merkezleri sayesinde oksidasyon reaksiyonlarını etkin bir şekilde katalize edebilmelerine dayanır. Elektron transfer mekanizmaları ve ligand yapıları, bu bileşiklerin yüksek seçicilik, termal stabilite ve kimyasal dayanıklılık göstermesini sağlar (Liao ve Scheiner, 2001). Bu özellikler, ftalosiyanın hem akademik hem de endüstriyel açıdan değerli katalizörler haline getirmektedir.

Mezogözenekli silika destekli ftalosiyanın sistemleri, katalizör stabilitesini ve tekrar kullanılabilirliğini artırarak heterojen kataliz alanında büyük bir avantaj sağlamaktadır. Homojen kataliz sistemlerinde görülen çözücülerde çözünme ve katalizör kaybı gibi dezavantajlar, desteklenmiş ftalosiyanın kompleksleri ile büyük ölçüde giderilmektedir (Bata vd., 2012). Bu çalışmada kullanılan MCM-41 destekli metalloftalosiyanın katalizörü, organik oksidasyon reaksiyonlarında yüksek verim sağlamanın yanı sıra tekrar kullanılabilirliği ile de dikkat çekmektedir. Bu özellik, sürdürülebilir kimya ve yeşil kimya yaklaşımlarına uygun bir katalizör tasarımı sunmaktadır.

Ayrıca, bu tez kapsamında gerçekleştirilen araştırmalar, ftalosiyanın oksidasyon katalizörleri olarak geleneksel metal komplekslerine alternatif oluşturabileceğini göstermektedir. Ftalosiyanın, kararlı makrosiklik yapıları sayesinde daha düşük enerji gerektiren ve daha uzun süre etkinliğini koruyabilen katalizörler sunmaktadır. Katalizörün kimyasal stabilitesi, özellikle yüksek sıcaklıklarda ve oksidatif koşullarda bile reaktifliğini kaybetmemesi, endüstriyel uygulamalarda büyük bir avantajdır (McKeown, 1998).

Bu tez çalışması, ftalosiyanın bazı heterojen katalizörlerin organik sentezdeki potansiyelini ortaya koymak, sürdürülebilir kataliz yöntemleri geliştirmek ve katalizörün

tekrar kullanılabilirliğini artırmak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Literatürde ftalosiyanimler farklı sistemlerde katalizör olarak değerlendirilmiş olmakla birlikte, benzil alkol oksidasyonunda katalitik aktivitesi incelenmiş olan C₂-simetrik diol süstitüe kobalt(II) ftalosiyanim, bu çalışmada MCM-41 yüzeyine kovalent olarak bağlanarak heterojen bir katalizör formunda tasarlanmış ve benzil alkol oksidasyonundaki katalitik etkinliği incelenmiştir (Gök vd., 2020). Bu kapsamda elde edilen bulgular, geliştirilen heterojen katalizörün seçicilik, verimlilik ve tekrar kullanılabilirlik açısından umut verici bir performans sergilediğini göstermektedir.

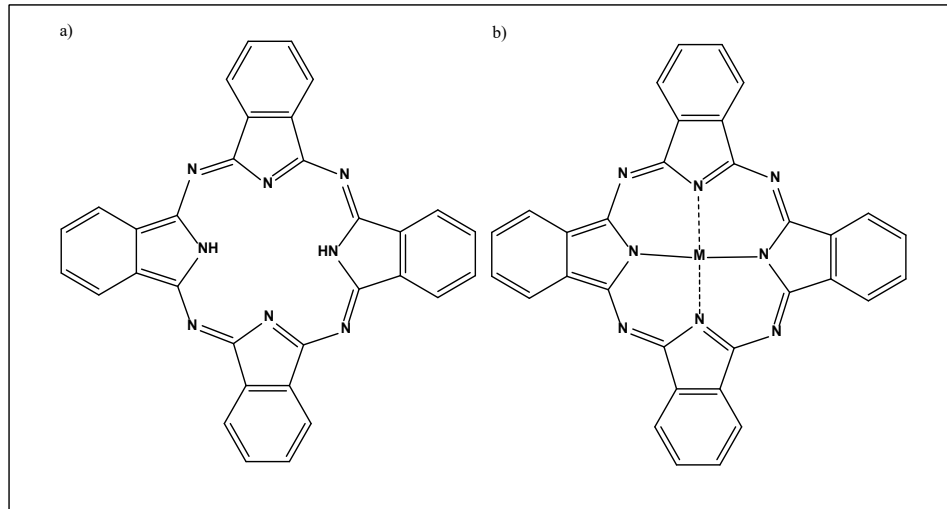
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyaninlerin Keşfi ve İlk Çalışmalar

Ftalosiyanin bileşikleri, kimya tarihindeki en önemli organik makrosiklik bileşiklerden biri olarak kabul edilmektedir. İlk olarak 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından o-siyanobenzamid reaksiyonu sırasında tesadüfen keşfedilmiş, ancak kimyasal yapıları 1933 yılına kadar tam olarak aydınlatılamamıştır. Bu süre zarfında, 1927 yılında De Diesbach ve Von der Weid, o-dibromobenzen ile bakır siyanürün reaksiyonundan mavi renkli bir bileşik elde etmişler, ancak yapısını tanımlayamamışlardır. Daha sonra yapılan analizler, bu bileşiğin $C_{26}H_{18}N_6Cu$ formülüne sahip bakır ftalosiyanin (CuPc) olduğunu göstermiştir. Aynı dönemde, Drescher ve Dunswoth tarafından ftalimid sentezi sırasında oluşan bir safsızlığın demir(II) ftalosiyanin (FePc) olduğu keşfedilmiştir. Bu keşif, ftalosiyaninlerin endüstride kullanım potansiyelini ortaya çıkarmış ve ilerleyen yıllarda birçok araştırmacının ilgisini çekmiştir (Lomax, 2005).

2.2. "Ftalosiyanin" Teriminin Ortaya Çıkışı ve Yapısının Aydınlatılması

Ftalosiyanin terimi, ilk olarak 1933 yılında İngiliz kimyager R.P. Linstead ve ekibi tarafından literatüre kazandırılmıştır. Linstead'in araştırmaları, bu bileşiklerin planar, konjuge ve aromatik bir yapı sergilediğini ortaya koymuştur. X-ışını kristalografi analizleri kullanılarak yapılan çalışmalar, ftalosiyaninlerin ortasında metal iyonlarının koordine olduğu büyük bir aromatik halka sistemi içerdiğini göstermiştir (Linstead vd. 1937).



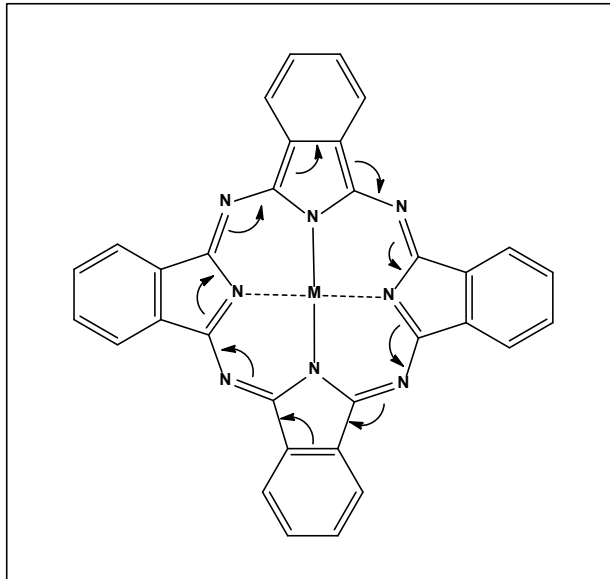
Şekil 1.1 a) Ftalosiyanin ve b) Metalloftalosiyanin Molekülü

Bu bulgular, ftalosiyaninlerin sadece boya ve pigment sanayisinde değil, aynı zamanda elektronik, kataliz ve biyomedikal alanlarda kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Elektron delokalizasyonu sayesinde yüksek kararlılık gösteren bu bileşikler, çeşitli metal iyonları ile birleştirilerek farklı reaktivitelere sahip katalizörler haline getirilebilmektedir.

Ftalosiyaninlerin yapısının tam olarak aydınlatılması, bu bileşiklerin endüstriyel ve akademik araştırmalarda daha yaygın kullanımına zemin hazırlamış ve ilerleyen yıllarda özellikle organik elektronik, kataliz ve yenilenebilir enerji alanlarında büyük önem kazanmasına katkıda bulunmuştur.

2.3.Ftalosiyaninlerin yapısı

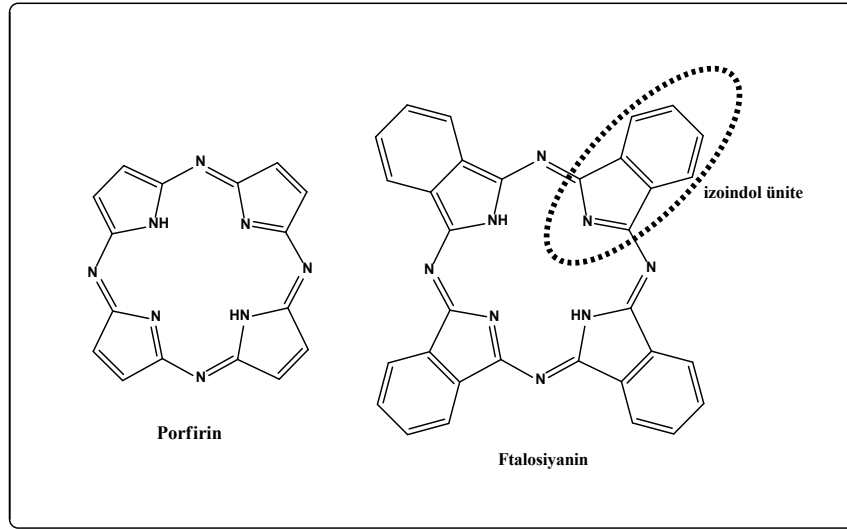
Ftalosiyaninler (Pc'ler), dört izoindolin biriminin kondenzasyonu ile oluşan, düzlemsel ve aromatik bir makrosiklik yapıya sahip bileşiklerdir. Yapısal olarak, merkezi 16 üyeli halka (8 karbon ve 8 azot atomu içerir) 18 π elektrondan oluşan geniş bir konjuge sistem barındırır. Bu 18 π -elektronlu aromatik yapı, Hückel kuralına ($4n+2$, $n=4$) uygundur ve ftalosiyanine güçlü bir aromatik kararlılık kazandırır (Chandra vd. 2000).



Şekil 2.1 Ftalosiyaninlerde 18 π elektron ve delokalizasyon sistemi

Elektronik açıdan ftalosiyanin halkası, porfirin molekülünün bir analogudur; porfirinler de benzer şekilde 18 π elektronlu aromatik yapıya sahiptir. Fakat porfirinlerdeki metil köprüleri ve pirol halkaları, Şekil 2.2.de gösterildiği gibi ftalosiyaninlerde imin köprüleri ve izoindol halkaları ile yer değiştirmiştir. Bu farklılık,

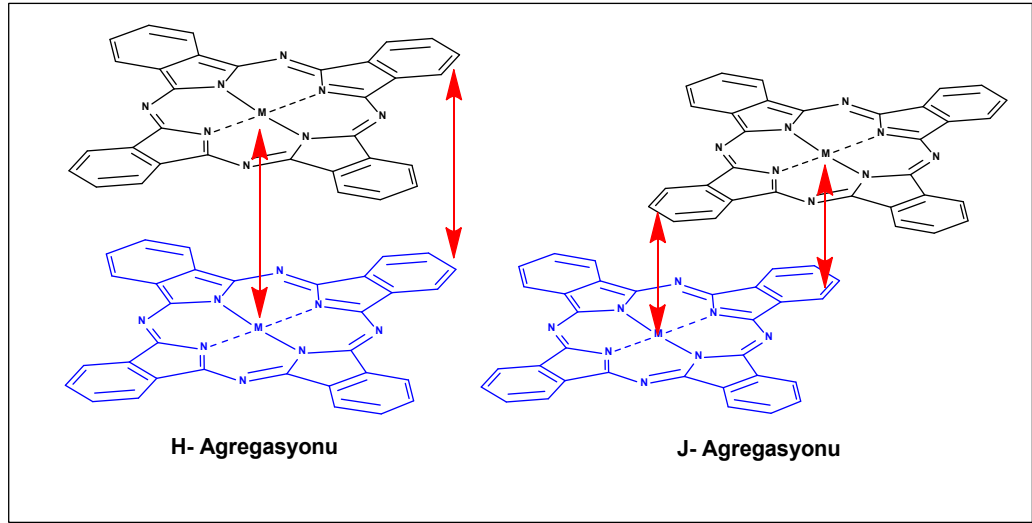
ftalosiyaninlerin elektronik yapısına benzersiz özellikler katarak, görünür bölgedeki kuvvetli absorpsiyon bantları (Q-bandı ~600–700 nm) ile karakteristik yoğun renklere (genellikle mavi-yeşil tonlar) sahip olmalarını sağlar. Sonuç olarak ftalosiyanin molekülleri, geniş delokalize π sistemi sayesinde kararlı bir elektronik yapıya ve belirgin optik özelliklere sahiptir (Hamad vd., 2024).



Şekil 2.2 Porfirin ve Ftalosiyanin Molekülleri

Ftalosiyaninlerin delokalize π -elektron yapısı, onlara sıra dışı bir termal ve kimyasal stabilite kazandırır. Bu bileşikler 500°C'nin üzerindeki sıcaklıklara dayanabilir ve birçoğu güçlü asit ve baz ortamlarında dahi bozunmadan kalabilir. Aromatik 18 π -elektron bulutu, halkayı termodinamik olarak oldukça kararlı hale getirmekte ve kimyasal reaksiyonlara karşı direnç sağlamaktadır. Örneğin bakır ftalosiyanin (CuPc) pigmenti, yüksek ışık ve ısı duyarlılığı nedeniyle endüstride yaygın bir boyar madde olarak kullanılır; bu da ftalosiyaninlerin kimyasal stabilitesinin bir göstergesidir (Şafařík ve Šafaříková, 1997). Bununla birlikte, düzlemsel ve aromatik yapılarından dolayı ftalosiyanin molekülleri arası güçlü π - π etkileşimleri gözlenir. Eş düzlemlı ftalosiyanin molekülleri, delokalize elektron bulutları nedeniyle agregasyon olarak bilinen üst üste istiflenme eğilimindedir. Şekil 2.3'deki gibi H-tipinde (yüz yüze) veya J-tipinde (uç uca kaymış) olabilen bu agregasyon türleri, çözünürlüklerinin düşmesine ve optik özelliklerinin (absorpsiyon ve fluoresans) değişmesine yol açar. Agregasyon istenmeyen bir durum olup, ftalosiyaninlerin pratik uygulamalarında kısıtlayıcı bir faktördür. Bu nedenle, ftalosiyaninlerin kimyasal stabilitesi yüksek olmakla birlikte, uygulamalarda tek tek moleküller halinde kalmalarını sağlamak için agregasyonunun kontrol edilmesi

önemlidir. Sonuç olarak, delokalize π sistemleri ftalosiyanimlere yüksek aromatiklik ve kararlılık sağlarken, aynı zamanda moleküller arası istiflenme eğilimini de beraberinde getirmektedir (Piechocki vd., 1982).

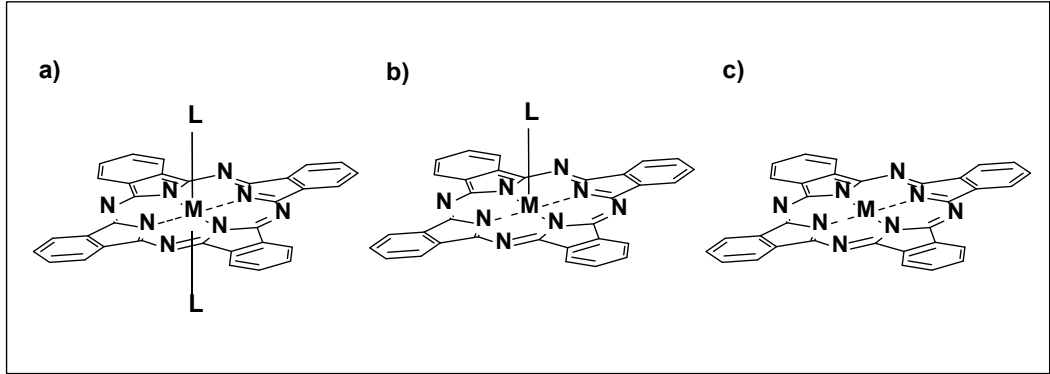


Şekil 2.3 Ftalosiyanimlerde görülen istiflenme türleri

Ftalosiyanimlerin merkezinde dört adet aza ($-N=$) grubunun oluşturduğu bir koordinasyon boşluğu bulunur ve bu boşluk, uygun boyuttaki metal iyonlarını koordine edebilmektedir. Metal içermeyen ftalosiyanim (H_2Pc) molekülünde halka merkezindeki iki hidrojen atomu, bir metal katyonu ile yer değiştirebilir. Böylece metalin +2 yükseltgenme basamağındaki iyonu, dört azot atomuna bağlanarak kare-düzlemsel koordinasyon geometrisinde metal-ftalosiyanim kompleksini oluşturur. Örneğin bakır(II), demir(II), kobalt(II) gibi yarıçapı küçük divalent metal iyonları ftalosiyanim kavitesine kolayca yerleşerek kararlı kompleksler verir (Schmitt vd., 2011). Ftalosiyanim ligantı temel olarak dört koordinasyonlu bir düzlem içinde metali tutar ve çoğu geçiş metali ile nötr kompleksler oluşturur (örneğin $CuPc$, $FePc$, $CoPc$ vb. nötrdür, ligant 2- yük taşır ve M^{+2} iyonunu bağlar).

Merkez metal iyonunun boyutu ile ftalosiyanim kavitesinin uyumu, kompleksin kararlılığı açısından kritiktir. Metal iyonu kaviteden çok büyükse, halka yapısını zorlayarak distorsiyona ve kompleksin kararlılığının azalmasına neden olur; çok küçükse de koordinasyon boşluğunda yeterince tutulamaz ve kolayca yerinden çıkar. Uygun boyutlu metal iyonları ise ftalosiyanim komplekslerinin termal ve kimyasal stabilitesini artırır. Çoğu metal-ftalosiyanim kompleksi düzlemsel (kare düzlem, 4 koordinasyonlu) geometriye sahip olsa da bazı metaller daha yüksek koordinasyon sayısına ihtiyaç duyar. Örneğin, +3 oksidasyon basamağındaki demir(III), mangan(III) veya +4 basamaktaki

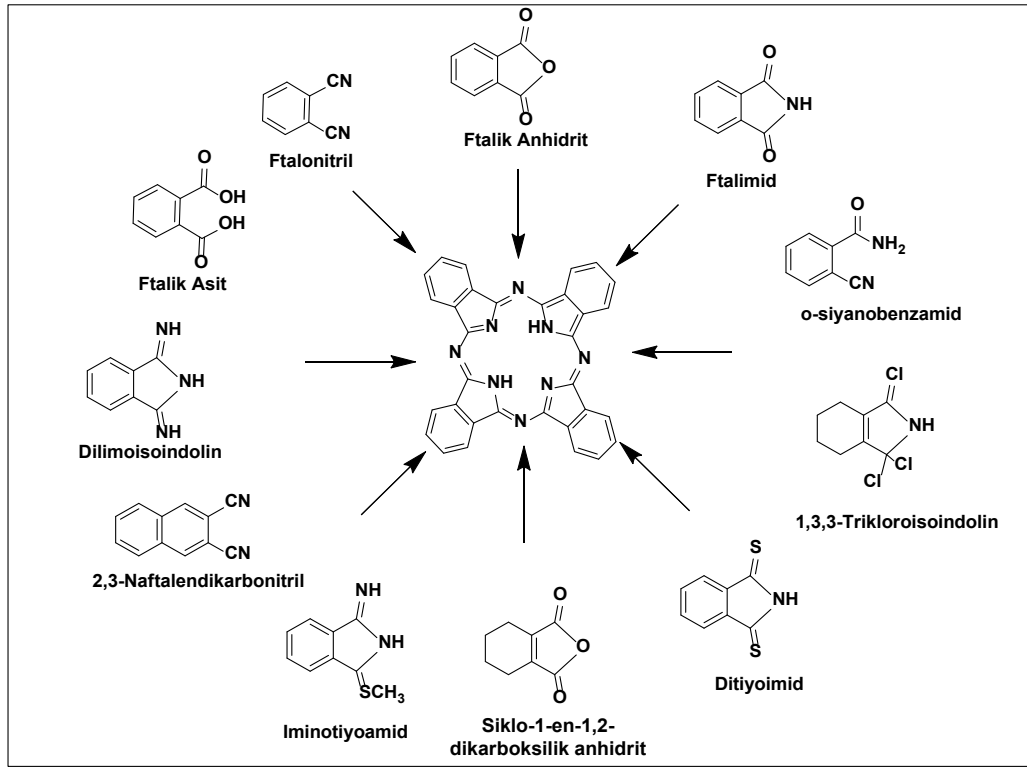
silikon(IV), germanyum(IV) gibi metalleri içeren ftalosiyanın komplekslerinde, merkezi metal iki aksiyal konumda ekstra ligandlar (örneğin halojen veya alkoksi gruplar) bağlayarak kare-piramidal ya da oktahedral geometri kazanabilir (Lessard vd., 2015). Bu durumda metal, ftalosiyanın düzlemine koordinasyonunu korurken aynı zamanda düzlemin üstünde ve altında ligandlara bağlanır. Nitekim silikon(IV) ftalosiyanınlar genellikle iki aksiyal klor veya organik grubuyla sekiz koordinasyonlu kompleksler oluştururlar.



Şekil 2.4 Ftalosiyanınlerde görülen geometrik şekiller, a) 6 koordinasyonlu oktahedral b) 5 koordinasyonlu kare piramit c) 4 koordinasyonlu kare düzlem

Sonuç olarak, ftalosiyanın kimyasal bağlanma mekanizması, merkezdeki metal iyonunun yükseltgenme durumu ve boyutuyla yakından ilişkilidir. Uygun şartlarda, hemen hemen tüm geçiş metalleri ve bazı ana grup metalleri ftalosiyanın halkasına kompleksleşebilir ve bu sayede ftalosiyanın çok sayıda metal kompleks türevi oluşturabilir. Metal iyonlarının ftalosiyanın halkası ile koordinasyonu, ftalosiyanın kimyasının en önemli özelliklerinden biri olup, farklı metallere bağlı olarak değişen özellikte zengin bir bileşik kütüphanesi oluşturulmasını sağlamaktadır.

Ftalosiyanın-metal komplekslerinin sentezi, genellikle Şekil 2.5’deki gibi uygun bir öncül bileşiğin siklotetramerizasyonu yoluyla gerçekleştirilir (Piantek vd. 2014). Tipik bir yöntem olarak, 1,2-disiyanobenzen türevleri, yüksek kaynama noktalı bir çözücü içinde baz (ör. DBU) ve uygun bir metal tuzu varlığında ısıtılarak metal-ftalosiyanın kompleksi elde edilir.



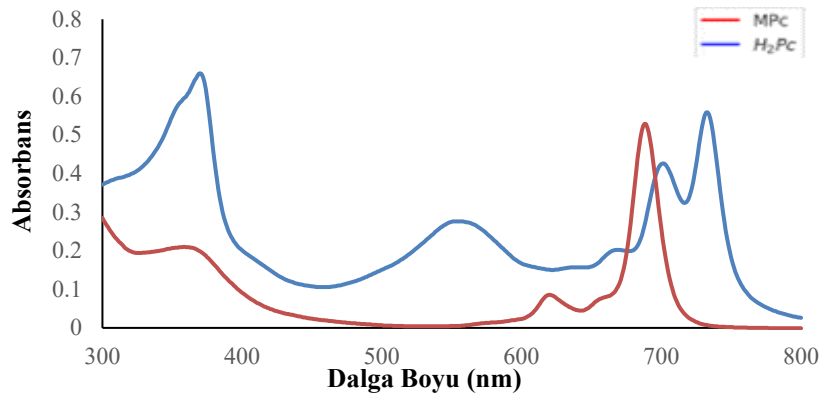
Şekil 2.5 Ftalosiyanin sentezi sırasında kullanılan öncül bileşiklerden bazıları

Örneğin, 4-(3,3-difenilpropoksi)ftalonitril, n-pentanol ortamında DBU eşliğinde 160 °C’de CuCl₂ veya MnCl₂ tuzları varlığında reaksiyona sokularak periferel tetra-(3,3-difenilpropoksi) sübtitüe bakır(II) ve mangan(III) ftalosiyenin kompleksleri sentezlenebilmektedir (Konarev vd., 2014). Benzer şekilde, metalsiz ftalosiyenin (H₂Pc) sentezlendikten sonra, uygun bir metal tuzu (örneğin Zn(OAc)₂, CoCl₂, NiCl₂ vb.) ile ısıtılarak metallasyon gerçekleştirilebilir (Yılmaz, 2007). Daha modern sentez yöntemleri arasında mikrodalga destekli sentez, çözücü kullanılmayan katı-hal sentezleri ve elektrokimyasal yöntemler de yer almaktadır. Sübtitüent içeren ftalosiyeninlerin sentezinde, öncül bileşikler olarak sübtitüe ftalonitriller veya ftalimid türevleri kullanılarak, istenen fonksiyonel gruplar halka yapısına kazandırılabilir (Aranyos vd., 1999).

Ftalosiyanin-metal komplekslerinin sentezi sonrasında, yapı analizi ve saflaştırma işlemleri çeşitli analitik yöntemlerle gerçekleştirilir. UV-Vis spektroskopisi, ftalosiyeninlerin karakteristik Q bandı (~600-700 nm civarında) sayesinde, kompleks oluşumunu belirlemekte önemli bir rol oynar. Ftalosiyaninlerin spektrumundaki Q bandının konumu ve şiddeti; kullanılan çözücünün özellikleri, agregasyon durumu, ftalosiyenin molekülüne eklenen sübtitüe gruplar, merkezdeki metal katyonunun türü ve

çözelti konsantrasyonu gibi birçok faktöre bağlı olarak değişebilir (Alwash ve Khalil, 2021). Büyük metal katyonlarının ftalosiyanın yapısına dahil edilmesi veya elektron verici grupların eklenmesi, UV-Vis spektrumunda kırmızıya kaymaya neden olur (Cao vd., 2022).

Metalloftalosiyanın kompleksleri, 650-800 nm aralığında keskin ve tek bir absorpsiyon bandı gösterirken, metallsiz ftalosiyanınlar Şekil 2.6'da görüldüğü gibi iki eşit şiddette çift bant oluşturur. Bunun nedeni, metalloftalosiyanınlerde halka merkezindeki metal atomunun, dört azot atomu ile eşdeğer bağlar oluşturması ve bu durumun D_{4h} simetrisini sağlamasıdır. Bu simetri, HOMO-LUMO enerji seviyeleri arasındaki tek bir elektronik geçişe yol açar (Zarei ve Mohajeri, 2020). Buna karşın, metallsiz ftalosiyanın bileşiklerinde halka merkezinde bulunan iki NH protonu nedeniyle molekül simetrisinde bozulma meydana gelir ve D_{2h} simetrisi oluşur. Simetri değişikliği, LUMO enerji seviyesinde bölünmelere yol açarak, HOMO-LUMO geçişleri sonucunda biri diğerinden daha düşük şiddette olan iki absorpsiyon bandının (Q bandı) oluşmasına sebep olur. Ftalosiyanın moleküllerinin UV-Vis spektrumlarında gözlenen iki karakteristik bandtan biri B bandıdır. B bandı, spektrumda yaklaşık 300 nm civarında bir absorpsiyon bandı oluştururken, Q bandı ise 650-800 nm aralığında gözlenen diğer belirgin absorpsiyon pikidir (Wei vd., 1992).



Şekil 2.6 Metalli ve metallsiz ftalosiyanınların UV-Vis spektrumları

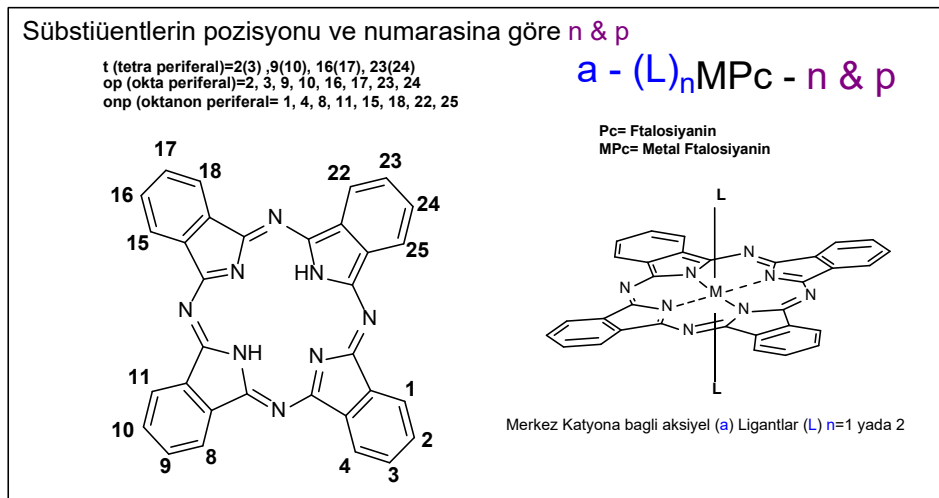
IR spektroskopisi, özellikle öncül bileşiklerden olan ftalonitrillerden sentez yapıldığında, nitril bantlarının kaybolması ve ftalosiyanın iskeletine özgü aromatik titreşim bantlarının ortaya çıkmasıyla tanımlama sağlar (Fukui vd. 1991). NMR spektroskopisi, diamanyetik komplekslerde (örneğin Zn(II), Cu(II) genellikle paramanyetik olsa da substitüe türevlerde proton NMR alınabilir) yapı hakkında bilgi verebilir, ancak ftalosiyanınların agregasyon eğilimi NMR sinyallerini genişletip

zayıflatabilir. Kütle spektrometrisi yöntemlerinden MALDI-TOF, yüksek molekül ağırlıklı ftalosiyanin komplekslerinin doğrulanmasında etkilidir. Kristalli örnekler için X-ışını kristalografisi, metalin koordinasyon geometrisi ve sübstitüentlerin konumları hakkında kesin yapısal bilgi sağlayabilir. Ayrıca, güncel çalışmalarda sentezlenen ftalosiyanin komplekslerinin karakterizasyonu için XRD (toz kristalografisi), SEM/TEM mikroskopi (morfoloji incelemesi), elementel analiz ve termogravimetrik analiz (TGA) gibi teknikler de kullanılmaktadır. Bütün bu teknikler bir arada, ftalosiyanin-metal kompleksinin başarılı şekilde sentezlendiğini, yapısının hedeflenen formda olduğunu ve saflığını doğrulamaya hizmet eder (Tackley vd., 2001).

2.4.Ftalosiyaninlerin adlandırılması

Ftalosiyaninlerin adlandırmaları, temel olarak çekirdek yapısına bağlı olarak ve taşıdıkları metal merkezlerine göre yapılmaktadır. Ftalosiyanin ismi, Yunanca “phthalo” (naftalin türevi) ve “cyan” (mavi) kelimelerinden türetilmiş olup, bileşiğin karakteristik mavi-yeşil renk özelliğini vurgulamaktadır. Ftalosiyaninlerin sistematik adlandırılmasında, çekirdek yapısında bulunan merkez atomu (eğer varsa) belirtilerek "metal-ftalosiyanin" şeklinde adlandırılır. Örneğin, kobalt içeren ftalosiyanin bileşiği "Kobalt(II) ftalosiyanin (CoPc)", bakır içeren formu ise "Bakır(II) ftalosiyanin (CuPc)" olarak isimlendirilir. Eğer merkez atomu içermiyorsa, metalsiz ftalosiyanin (H₂Pc) olarak adlandırılır (Moser ve Thomas, 1964).

Ftalosiyanin-metal komplekslerinin detaylı adlandırılması, $a - (L)_n MPc - n \text{ ve } p$ genel formülü ile ifade edilir.



Şekil 2.7 Ftalosiyanin metal komplekslerinin detaylı adlandırılması

Burada M, merkezde bulunan metal katyonunu; Pc, ftalosiyenin halkasını; (L)n, merkez katyona bağılı ligantları; n vep, sübstitüentlerin konumlarını ve S, benzo halkasına bağılı sübstitüentleri temsil etmektedir. Ftalosiyenin bileşiklerinde merkez katyonuna bağılı ligant sayısı n ile gösterilir ve bu ligantlar genellikle klorür (Cl⁻), hidroksil (HO⁻) veya florür (F⁻) gibi iyonlardan oluşur. Halkaya bağılı sübstitüentler, periferik konumlarına göre tetra-periferik (t), okta-periferik (op) veya oktanon-periferik (onp) sistemlerine göre sınıflandırılır. Tetra-periferik sistemde, sübstitüentler ftalosiyenin halkasının 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) konumlarında yer alırken; okta-periferik sistemde, sübstitüentler 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 konumlarına bağlanmıştır. Oktanon-periferik sistemde ise sübstitüentler 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22 ve 25 numaralı karbon atomlarına yerleşmiştir. Bu sübstitüentlerin konumu ve sayısı, ftalosiyenin elektronik yapısını ve kimyasal reaktivitesini önemli ölçüde etkileyebilir (Moss, 1987).

2.5. Ftalosiyaninlerin uygulama alanları

Ftalosiyaninler, geniş konjuge yapıları ve güçlü ışık soğurma özellikleri sayesinde organik elektronik ve fotovoltaiik uygulamalarda önemli malzemelerdir. Özellikle organik güneş pillerinde (organik fotovoltaiik, OPV) küçük molekülü yarıiletken olarak ftalosiyanin türevleri uzun süredir araştırılmaktadır. Tarihsel olarak, bakır ftalosiyanin (CuPc) ve türevleri, ilk organik heteroyapı güneş pillerinde ışık hasat eden p-tip yarıiletken tabaka olarak kullanılmış ve fulleren bazlı alıcı katmanlarla eşleştirilerek fotovoltaiik dönüşüm sağlanmıştır. Modern çalışmalarda ise, daha yüksek verimli organik güneş pilleri için çeşitli periferik sübstitüentlerle fonksiyonelleştirilmiş ftalosiyaninler veya ftalosiyanin içeren boyar maddeler geliştirilmiştir. Örneğin, Zn(II) ftalosiyanin türevleri, geniş spektral absorpsiyonları ve yüksek kararlılıkları nedeniyle OPV cihazlarında verici (donör) malzeme olarak kullanılmış ve %5-7 mertebesinde güç dönüşüm verimlerine ulaşılmasında rol oynamıştır (Zeng vd., 2010). Ftalosiyanin moleküllerinin karbon nanoyapılar (grafen, karbon nanotüp vb.) ile kovalent veya zayıf etkileşimli birleşimleri de incelenmiştir. Bu tür hibrit sistemler, fotoyükseltgenme ile etkin yük transferine imkan tanıyarak moleküler fotovoltaiik uygulamalarda performansı arttırabilmektedir. Örneğin, bir çalışmada fulleren türevleri ile non-kovalent olarak birleştirilen ftalosiyaninlerin güneş pili etkinliğini belirgin biçimde iyileştirdiği gösterilmiştir (Yuen vd., 2012). Ayrıca, boya-duyarlı güneş hücreleri (DSSC) alanında da ftalosiyaninler önem kazanmıştır. Özellikle silikon ftalosiyaninler veya uzun alkil sübstitüeli ZnPc gibi bileşikler, TiO₂ elektrotları üzerinde boya olarak kullanılarak geniş

dalga boyu aralığında ışık soğurup elektrona dönüştürme kabiliyeti sergilemiştir (Imahori vd., 2009). Ftalosiyenin fotovoltaiik uygulamalardaki rolü, hem aktif yarıiletken katman olarak elektron/boşluk taşıma ve ışık soğurma işlevleriyle, hem de diğer malzemelerle hibrit yapılar oluşturarak cihaz performansını iyileştirmeleriyle çift yönlü malzemelerdir.

Ftalosiyenin yarıiletken ve optik özellikleri, onları çeşitli sensör uygulamaları için cazip kılar. Gaz sensörleri konusunda, ftalosiyenin ince filmleri veya nanokristalleri, gaz molekülleriyle etkileştiklerinde elektriksel iletkenliklerinde veya optik spektrumlarında değişim meydana getirebilirler. Örneğin, metalloftalosiyeninler tek veya çok katmanlı kristal filmler halinde sensör cihazlarında kullanılabilir ve özellikle elektron verici özellikteki süstitüentlere sahip olanlar, gaz algılama performansında başarılı bulunmuştur. Literatürde, periferel pozisyonlarında dört flor atomu içeren ftalosiyenin komplekslerinin, NO₂ gibi elektron çekici gazları algılamada yüksek duyarlılık gösterdiği ve bu florlu ftalosiyeninlerin polar aprotik çözücülerde iyi çözüldüğü rapor edilmiştir (Klyamer vd., 2021). Gaz sensör mekanizmasında, hedef gaz molekülü ftalosiyenin filmine adsorbe olduğunda, ftalosiyenin iletim bandında veya yapısında küçük değişimler olur ve bu da direnç değişimi veya optik absorbans kayması olarak saptanabilir. Örneğin, nikel ftalosiyenin ince filmleri, amonyak gazına maruz kaldığında direnç artışı sergilemesi nedeniyle amonyak sensörü olarak incelenmiştir (Zhuhua vd., 2015). Benzer şekilde kobalt ftalosiyenin filmleri, uçucu organik bileşikleri algılama çalışmalarında yer almıştır. Genel olarak, ftalosiyenin bazlı gaz sensörleri, oda sıcaklığında çalışabilmeleri ve farklı metal merkezleri seçerek gaz seçiciliğinin ayarlanabilmesi avantajlarına sahiptir.

Biyosensörler alanında ise ftalosiyeninler, optik veya elektro-kimyasal transdüser elemanlar olarak değerlendirilmektedir. Özellikle suda çözünürlüğü artırılmış ftalosiyenin türevleri (örneğin sülfonatlı ftalosiyeninler), biyomoleküler tanıma olaylarında işaretleyici olarak kullanılabilir. Ftalosiyeninlerin yoğun absorbans ve fluoresans özellikleri, DNA veya protein etkileşimlerinde sinyal üretmek için kullanılabileceği anlamına gelir. Örneğin, bir Zn(II) ftalosiyenin türevinin, çift sarmallı DNA'ya interkalasyon yoluyla bağlanarak, belirli bir dalga boyunda fluoresans verdiği ve böylece DNA tespitinde kullanılabileceği gösterilmiştir (Castano vd., 2004). Ayrıca, ftalosiyeninlerin peroksidaz benzeri katalitik aktivite gösterebilen bazı türevleri (özellikle Fe ve Co içerenler), glikoz veya kolesterol gibi biyomoleküllerin tespitinde kullanılan enzimatik sensör platformlarında, enzim yerine yapay katalizör olarak

değerlendirilmiştir. Örneğin, kobalt ftalosiyanın tetrasülfonat, H_2O_2 'nin elektrokimyasal tespitinde aktif bir bileşen olarak kullanılmış; glikoz sensörlerinde ise sinyal yükseltimini destekleyici bir rol üstlenmiştir (Wang vd., 2015). Biyosensör uygulamalarında ftalosiyanınların avantajı, ışığa duyarlılıkları sayesinde fotodinamik etkiyle de sinyal üretmeleridir; örneğin hedef biyomolekül varlığında ftalosiyanınin ürettiği singlet oksijen, bir boyanın luminesansını değiştirebilmektedir (DeRosa, 2002).

Çevresel izleme ve katalitik arıtma uygulamalarında da ftalosiyanınlar değerlidir. Özellikle su ve atıksu arıtımında, ışık altında aktifleşen ftalosiyanın foto-katalizörler organik kirleticilerin bozunmasını sağladığı ortaya konmuştur. (Wang vd., 2020). Bazı çalışmalarda, titanyum dioksit gibi fotokatalizörlerin yüzeyine ftalosiyanın boyaları bağlanarak görünür ışıktaki etkin hale getirildiği rapor edilmiştir. Ftalosiyanın duyarlılığındaki TiO_2 nanopartikülleri, metilen mavisi gibi organik boyaları su içinde bozundurarak arıtabilmiştir (Gorduk vd., 2017). Bunun yanı sıra, çevresel gaz izleme sistemlerinde (ör. hava kalitesi ölçümü için NO_2 ve SO_2 sensörleri) ftalosiyanın kaplı algılayıcılar kullanılmaktadır. Ftalosiyanınların nükleer radyasyona karşı dayanıklı olmaları ve kimyasal sensör olarak kullanılabilmeleri, nükleer tesislerdeki gaz kaçaklarının tespitinde veya askeri amaçlı kimyasal ajan sensörlerinde de potansiyel kullanım alanları olduğuna işaret etmektedir (Chen vd., 2024). Ftalosiyanınlar sensör teknolojilerinde hem gaz hem biyolojik hedeflerin saptanmasında hem de çevresel kirleticilerin izlenmesi ve giderilmesinde çok yönlü bir araç takımı sunmaktadır. Bu uygulamalarda asıl önemli olan, ftalosiyanınin uygun şekilde fonksiyonelleştirilerek ortama uyumlu hale getirilmesi (örneğin suda çözünürlüğünün sağlanması veya ince film şeklinde cihaz içine entegre edilmesi) ve hedef moleküle özgüllüğünün artırılmasıdır.

Ftalosiyanın türevleri, güçlü absorpsiyonları (özellikle kırmızı bölgeye kayan Q-bandları $\sim 650-700$ nm) ve yüksek triplet durum verimleri sayesinde fotodinamik terapide (PDT) ikinci nesil ışık duyarlayıcılar (fotosensitizer) olarak geniş bir kullanım alanı bulmuşlardır. Fotodinamik terapi, kanser hücrelerini seçici olarak yok etmede kullanılan bir yöntemdir: Hastaya ışığa duyarlı bir ilaç verilir, bu ilaç (örneğin bir ftalosiyanın molekülü) tümörlü dokuda birikir ve daha sonra belirli dalga boyunda ışıqla aydınlatılarak aktiflenir. Uyarılmış ftalosiyanın molekülü, çevresindeki oksijen molekülüne enerji transfer ederek tekli (singlet) oksijen oluşumunu katalize eder. Singlet oksijen ise son derece reaktif olup hücre içerisindeki biyomolekülleri (lipidler, proteinler, nükleik asitler) okside ederek kanser hücresinin ölümüne yol açar (Allen vd., 2001). Bu mekanizma, ftalosiyanınların triplet haldeki enerji düzeyleri ve uzun ömürlü

uyarılmış hallerinden yararlanılır. Özellikle bazı metal içermeyen ftalosiyeninler (H_2Pc) veya $Zn(II)$ gibi diamanyetik metal içerenler, yüksek verimli singlet oksijen üreteçleri olarak öne çıkar. Klinikte kullanılan ilk nesil fotosensitizerler (örneğin porfirin karışımı olan Photofrin) yerine, ftalosiyeninler daha saf ve tek bileşenli yapıları, daha uzun dalga boyunda ışık absorplamaları ve yan etki profilinin daha kontrollü olması nedeniyle avantajlıdır (Chatterjee vd., 2018). Örneğin, suda çözünebilir bir alüminyum ftalosiyenin tetrasülfonat ($AlPcS_4$) türevi, çeşitli ülkelerde cilt ve pankreas kanseri gibi vakalarda PDT ajanı olarak denenmiştir (Ben-Hur ve Rosenthal, 1986). Ftalosiyeninlerin tümörlere pasif hedeflenmesi, EPR (enhanced permeability and retention) etkisiyle, yüksek hidrofobisiteyi sayesinde tümör dokusunda birikmeleriyle kolaylaşır. Ancak özgül olarak tümör hücrelerine yönlendirmek amacıyla, ftalosiyenin moleküllerine antikör, peptit veya şeker gibi biyolojik hedefleyici gruplar da eklenebilmektedir. Güncel çalışmalarda, ftalosiyeninlerin nanopartikül taşıyıcı sistemlere yüklenmesi de yaygınlaşmıştır. Örneğin, altın nanopartiküller, lipozomlar veya polimerik nanopartiküller üzerine ftalosiyenin türevleri bağlanarak hem dolaşımda stabil kalmaları hem de tümöre etkin şekilde ulaşmaları sağlanmaktadır (Lim vd., 2012). Bu sayede ftalosiyenin bazı fotosensitizerlerin klinik etkinliği ve güvenliği arttırılmaya çalışılmaktadır. Ftalosiyeninlerin biyomedikal uygulamaları PDT ile sınırlı değildir. Floresans özellikleri sayesinde, bu moleküller biyogörüntüleme için prob olarak da kullanılabilirler. Örneğin, bazı $Zn(II)$ ftalosiyenin türevleri, kızılötesi bölgede floresans yayarak derin doku görüntülemesinde kontrast ajanı olarak hizmet verebilir (Claessens vd., 2008). Ayrıca anti-mikrobiyal fotodinamik inaktivasyon uygulamalarında (örneğin ilaç dirençli bakterilerin ışık ile öldürülmesi) ftalosiyenin fotosensitizerler başarıyla kullanılmaktadır. Nanotıp alanında, son çalışmalar ftalosiyeninlerin yenilikçi tasarımlarla birleştirilmesine odaklanmıştır; örneğin dendrimerik ftalosiyenin kompleksleri veya supramoleküler ftalosiyenin agregatları, hücrede farklı lokalizasyonlar hedefleyerek sadece belirli organellere zarar verebilen sistemler olarak geliştirilmektedir (Figueira vd., 2014).

Organik elektronik alanında, ftalosiyeninler klasik ve iyi bilinen p-tipi organik yarıiletkenlerdir. Özellikle organik ışık yayan diyot (OLED) teknolojisinde, metalloftalosiyeninler delik enjeksiyon tabakası veya delik taşıyıcı tabaka olarak yaygın biçimde kullanılmaktadır. Bakır ftalosiyenin ($CuPc$), yüksek termal/kimyasal kararlılığı ve uygun enerji seviyeleri sayesinde, ITO anot ile aktif katman arasında delik enjeksiyonunu kolaylaştıran bir tampon katman işlevi görür (Kao vd., 2006). Ticari OLED yapılarında, anottan gelen delikleri etkin biçimde organik aktif katmana aktarmak

ve cihaz ömrünü uzatmak amacıyla ince bir CuPc tabakası bu arayüzde yer alır. Literatürde, CuPc ile dopant olarak MoO₃ birleşiminin, delik enjeksiyonunu iyileştirerek OLED’lerde daha düşük eşik gerilimi ve yüksek parlaklık sağladığı belirtilmiştir (Wang vd., 2008).

Metalloftalosiyeninler, iyi bir cam oluşturabilen amorf ince film yapısı sunmaları ve vakum biriktirme teknikleriyle yüksek kaliteli filmler elde edilebilmesi nedeniyle de OLED üreticileri tarafından tercih edilmektedir. Nitekim ftalosiyeninlerin zayıf çözünürlüğü, genellikle termal buharlaştırma yöntemiyle saf filmler halinde işlenmesini gerektirir; bu da cihazlarda yüksek saflıkta ara katmanlar elde edilmesini sağlar (El-Nahass vd., 2004).

Ftalosiyeninlerin yarıiletken özellikleri, yalnızca OLED ile sınırlı olmayıp organik alan etkili transistörler (OFET) ve fotodetektörler gibi cihazlarda da kullanılmaktadır. İnce film transistörlerde, örneğin vakum yatırılmış CuPc katmanları, kanal malzemesi olarak çalışarak μ A mertebelerinde akım taşıyabilen ve belirli bir alan etkili hareketliliğe sahip aktif katmanlar oluşturmuştur. Bu tür transistörler, kimyasal sensörler ile birleştirildiğinde, gaz varlığında akım değişimine dayalı dedeksiyon yapan aygıtlara dönüşebilmektedir. Yine, organik fotodedektörlerde, geniş spektrum soğurma özelliği ile ftalosiyeninler ışık algılayıcı katman olarak kullanılarak UV-vis bölgede yüksek duyarlılıklı dedektörler geliştirilmiştir (Morimune vd., 2006).

Diğer yandan, ftalosiyeninlerin elektrokromik ve optik veri depolama uygulamalarında da rol aldığı bilinmektedir. Bazı ftalosiyenin ince filmleri, uygulanan voltaja göre görünür bölgede renk değişimi sergileyerek elektrokromik ekranlarda kullanılabilir. Özellikle lantanit (nadir toprak) metalleriyle komplekslenmiş ftalosiyeninlerin birden fazla kararlı redoks durumu bulunur ve bu durumlar farklı absorpsiyon spektrumları verdiğinden, elektro-kromik pencerelerde bu tür malzemeler değerlendirilmiştir (Zhang vd., 1988). Optik veri depolamada ise, organik DVD ve CD’lerin kayıt katmanlarında ftalosiyenin boyaları (genellikle hem kayıt hem de okuma ışığına duyarlı olması istenen) kullanılmıştır. Örneğin, bazı alkoksi süstitüe ftalosiyeninler, 700 nm civarında güçlü absorpsiyonları sayesinde CD-R medyalarında lazer yazma/okuma için ideal performans göstermektedir (Long, 1995). Bu uygulama, ftalosiyeninlerin fotostabilitesinin ve yarıiletken niteliğinin pratik bir sonucudur.

Son yıllarda yapılan çalışmalar, ftalosiyeninlerin gelişmiş biyomedikal uygulamalarda kullanımı üzerine odaklanmıştır. Özellikle nanoteknoloji ile birleşen ftalosiyenin türevleri, hedeflenmiş ilaç taşıyıcı sistemlerde ve biyosensörlerde kullanım

potansiyeline sahiptir. Ayrıca, çevre dostu kimya uygulamalarında fotokatalitik su arıtımı, hava temizleme ve sürdürülebilir enerji üretimi gibi alanlarda yeni nesil ftalosiyanın bazı malzemeler geliştirilmektedir. Tüm bu gelişmeler, ftalosiyanın bilim ve teknolojiye geniş bir uygulama yelpazesine sahip olduğunu ve ilerleyen yıllarda daha fazla araştırma konusu olmaya devam edeceğini göstermektedir.

2.6. Katalizörler

Katalizörler, kimyasal reaksiyonların başlamasını veya hızlanmasını sağlayan, ancak reaksiyon sonunda değişmeden kalan ya da çok az miktarda değişime uğrayan maddelerdir. Bu maddeler, reaksiyon mekanizmasını değiştirerek aktivasyon enerjisinin düşmesini sağlar ve böylece reaksiyonun daha düşük sıcaklık ve basınç koşullarında gerçekleşmesine imkân tanır. Katalizörlerin bu temel işlevi, kimyasal reaksiyonların daha verimli, kontrollü ve ekonomik olarak gerçekleştirilmesine olanak sunar. Genellikle reaksiyonun sonunda geri kazanılabilir olmaları, katalizörlerin uygulamalarda tekrar tekrar kullanılmasını mümkün kılar (Climent vd., 2011).

Kimyasal süreçlerde katalizörlerin oynadığı rol, yalnızca reaksiyon hızını artırmakla sınırlı değildir. Aynı zamanda reaksiyon yolunu değiştirerek istenmeyen yan ürünlerin oluşumunu azaltabilir, reaksiyonun yönünü belirleyebilir ve ürün dağılımında seçicilik sağlayabilir (Van Deelen vd., 2019). Bu nedenle katalizörler, modern sentez kimyasının ayrılmaz bir parçası haline gelmiştir. Reaksiyonların daha çevre dostu hale getirilmesi ve enerji gereksinimlerinin azaltılması açısından da büyük öneme sahiptirler.

Katalizörlerin kimya endüstrisindeki kullanımı oldukça geniştir. Petrokimya endüstrisinde petrol ürünlerinin işlenmesinde, ilaç endüstrisinde hassas bileşiklerin seçici sentezinde, boya ve pigment üretiminde, polimerizasyon reaksiyonlarında, temiz enerji sistemlerinde ve çevresel arıtma proseslerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle otomotiv sektöründe egzoz gazlarının zararsız hâle getirilmesinde kullanılan katalitik konvertörler, katalizörlerin çevre teknolojilerindeki en bilinen uygulama örneklerinden biridir. Endüstriyel ölçekte bakıldığında, katalizörlerin kullanımı sadece laboratuvar ortamlarında kalmamakta, büyük hacimli üretim süreçlerinin temel taşı hâline gelmektedir. Örneğin amonyak üretiminde kullanılan Haber-Bosch prosesi ya da metanol sentezi gibi önemli kimyasal işlemler, uygun katalizörler sayesinde sürdürülebilir ve ekonomik şekilde yürütülmektedir (Humphreys vd., 2020).

Güncel araştırmalarda, yeşil kimya ilkelerine uyumlu katalizör sistemlerinin geliştirilmesine büyük önem verilmektedir. Özellikle geçiş metallerini içeren kompleks

yapılar, nanomalzemeler, mezogözenekli katılar, karbon türevli yapılar ve biyobozunur destekler üzerine yapılan çalışmalar bu alanda yoğunlaşmaktadır. Geliştirilen bu yeni nesil katalizörler, toksik solventlerin kullanımını azaltmakta, reaksiyon süresini kısaltmakta ve ürün verimini artırmaktadır. Aynı zamanda, doğada bulunan enzimlerin işleyişine benzer şekilde çalışan biyomimetik kataliz sistemleri de, geleceğin kimyasal süreçleri açısından umut verici bir yol olarak değerlendirilmektedir.

2.6.1. Homojen katalizörler

Homojen katalizörler, reaksiyon ortamıyla aynı fazda bulunan katalizörlerdir. Genellikle sıvı fazda çözünen bu katalizörler, reaktanlarla doğrudan etkileşime girerek reaksiyonun hızını artırır. Homojen katalizde katalizör, reaktanlarla çözelti içinde karışarak moleküler düzeyde etkileşim gösterir. Bu etkileşim sayesinde, katalizör aktif merkezleri reaktanlara daha kolay ulaşabilir ve reaksiyon verimliliği yüksek olur. Bu özellikleri nedeniyle homojen katalizörler, özellikle organik sentez, farmasötik üretim ve çevresel süreçlerde önemli bir rol oynamaktadır (Davies vd., 2001).

Homojen katalizörlerin temel işleyiş prensibi, genellikle ara bileşik oluşumuna dayanır. Reaktan molekülleri, katalizör ile geçici bir kompleks oluşturarak aktif hale gelir. Bu ara kompleks, reaksiyon mekanizmasını değiştirerek aktivasyon enerjisini düşürür ve ürünlerin daha hızlı oluşmasını sağlar. Reaksiyon tamamlandığında, katalizör orijinal formuna geri dönerek başka bir reaksiyon döngüsüne katılabilir. Böylece homojen katalizörler, reaksiyon süreci boyunca tekrar tekrar kullanılabilir.

Homojen katalizörlerin etkinliği, merkez metalin kimyasal yapısına ve elektron transfer yeteneğine bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. Örneğin, kobalt(II) ftalosiyanın, Co(II)/Co(III) redoks çiftine sahip olup moleküler oksijeni aktive ederek organik substratları oksitleyebilir. Benzer şekilde, demir ftalosiyanın kompleksleri Fe(II)/Fe(III) arasındaki redoks dengesi sayesinde peroksitleri aktive ederek epoksidasyon ve hidroksilasyon reaksiyonlarını katalize edebilir (Chen vd., 2009).

Bununla birlikte, homojen kataliz sistemlerinde ftalosiyanınların agregasyon davranışı önemli bir sorun olarak ortaya çıkabilir. Ftalosiyanın molekülleri, genellikle üst üste istiflenerek çözelti ortamında büyük agregatlar oluşturabilir ve bu da katalitik aktif merkezlerin örtülmesine neden olabilir. Bu problemi çözmek için, fonksiyonelleştirme teknikleri geliştirilmiş ve ftalosiyanınların sülfonasyon, alkilasyon ve aksiyal sübstitüyon gibi yollarla modifiye edilmesiyle çözünürlükleri artırılmıştır. Örneğin, tetrasülfonat ftalosiyanınlar, suda çözünürlük göstererek elektrokataliz ve organik oksidasyon

reaksiyonlarında daha verimli hale getirilmektedir (Yang vd., 1985). Bu nedenle, ftalosiyanınlerin homojen kataliz uygulamalarındaki rolü, kimya endüstrisinde önemini korumakta ve yeni geliştirilen modifikasyon teknikleri ile daha geniş bir yelpazede uygulanabilir hale gelmektedir.

2.6.2. Heterojen katalizörler

Heterojen katalizörler, reaktanlarla farklı fazda bulunan katalizörlerdir. Genellikle katı halde olup sıvı veya gaz fazındaki reaktanlarla etkileşime girerek kimyasal dönüşümleri hızlandırırlar. Heterojen kataliz sistemlerinde reaksiyon, katalizör yüzeyinde gerçekleşir ve bu süreç, yüzey adsorpsiyonu, reaktanların aktivasyonu, reaksiyon ve ürünlerin desorpsiyonu gibi temel adımlardan oluşur. Katı yüzeyde gerçekleşen bu süreç, katalizörün stabilitesini ve yeniden kullanılabilirliğini artırarak endüstride önemli bir avantaj sağlar (Dhakshinamoorthy vd., 2012)

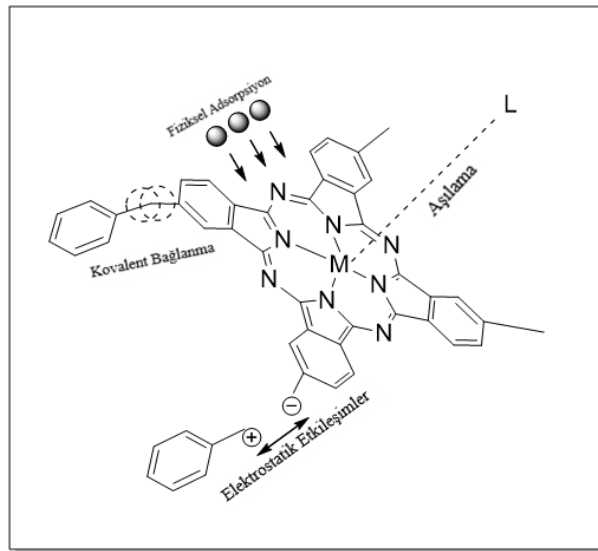
Heterojen katalizörlerin etkinliği, katalizör yüzeyinde bulunan aktif merkezlerin dağılımına, yüzey alanına ve reaktanların yüzeye ulaşım hızına bağlıdır. Zeolit içine immobilize edilen ftalosiyanın kompleksleri gibi sistemler, gaz fazında CO oksidasyonu ve organik moleküllerin seçici oksidasyonu gibi süreçlerde yüksek performans göstermektedir (Iaia vd., 2024). Bu tür desteklenmiş kataliz sistemlerinde, ftalosiyanınlerin gözenekli yapılar içinde sabitlenmesi hem katalizörün uzun süre kullanılabilmesini sağlamakta hem de çözünürlük problemlerini minimize etmektedir.

Fonksiyonelleştirme teknikleri, heterojen kataliz sistemlerinde ftalosiyanınlerin yüzey özelliklerini optimize etmek ve daha seçici katalitik süreçler geliştirmek için büyük önem taşımaktadır. Özellikle sülfonasyon, alkilasyon ve aksiyal süstitüsyon gibi yöntemler, ftalosiyanın komplekslerinin heterojen kataliz sistemlerinde daha stabil ve aktif hale gelmesini sağlamaktadır (Dolphin vd., 1997).

Sonuç olarak, heterojen kataliz sistemlerinde metalloftalosiyanınlerin kullanımı giderek artmaktadır. Özellikle destek malzemeleri ile kombine edilen ftalosiyanın kompleksleri, organik sentezlerde ve çevre dostu kataliz süreçlerinde büyük bir potansiyel taşımaktadır. Ftalosiyanınlerin fonksiyonelleştirilmesi ve uygun destek malzemeleriyle immobilize edilmesi, bu komplekslerin katalitik performansını artırarak daha verimli ve sürdürülebilir kataliz sistemleri oluşturulmasına katkı sağlamaktadır.

2.7.2.1. Ftalosiyeninlerde Heterojenleştirme Teknikleri

Literatürde, çok çeşitli heterojen katalizör türlerine ait geri-dönüştürülebilirlik ve stabilite çalışmaları mevcuttur. Ayrıca, çok sayıda organik polimer ve inorganik malzeme, heterojen katalizör oluşturabilmek için katı destek malzemesi olarak çalışılmaktadır (Pirouzmand, vd., 2013; Hamza, vd., 2009). Uygun katı destek malzemesi seçiminde, reaksiyon şartları altındaki kararlılık, fonksiyonelleştirme kolaylığı ve derecesi, kolay erişilebilirlik ve düşük maliyet gibi faktörler önemlidir. Kolay erişilebilirlikleri ve gözenekli yapılarından dolayı yüksek yüzey alanları ve yüksek katalizör yükleme oranları ile mezogözenekli silikalar yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, substrat boyutuna göre por çaplarının ayarlanabilirliği, onları katı destek malzemeleri olarak ideal kılar (Szymczak vd., 2022). Metalloftalosiyeninlerin mezogözenekli silikalara immobilizasyonunda, diğer organometalik komplekslerde sıklıkla uygulanan yöntemler kullanılabilir. Katı destek malzemesine tutturulmuş katalizörün aktif bölgelerinin destek malzemesi yüzeyinde erişilebilir halde dağıtılması, çeşitli sentez yöntemlerine bağlıdır (Sorokin, 2013). Genel olarak sentez yöntemleri, MPC'lerin katı yüzeyine fiziksel adsorpsiyonu, yüklü yüzey ile kompleks arasındaki elektrostatik etkileşimle oluşan bağlanma, metal ile koordinasyon sonucu oluşan aşılama ve destek malzemesine kovalent olarak bağlanma olarak sınıflandırılabilir. Şekil 2.8'de çeşitli immobilizasyon teknikleri gösterilmiştir.



Şekil 2.8 Heterojen katalizör sentezinde kullanılan çeşitli immobilizasyon teknikleri

MPC'lerin katı destek malzemesine fiziksel adsorpsiyonu, en kolay ve doğrudan heterojenleştirme yöntemidir. Bir MPC çözeltisinden katı malzemenin yüzeyine direkt aktarımı kapsayan bu yöntem, mecburi modifikasyonlar olmadan gerçekleştirilebilir. MPC'nin düzlemsel aromatik yapısı, katı destek malzemesinin hidrofobik yüzeyine güçlü bir afinite gösterir, fakat yüksek yükleme oranlarında iyi tanımlanamamış aktif bölgelere sebep olur. Bu, ayrıca çok tabakalı bir adsorpsiyon ile sonuçlanacağından, MPC moleküllerinin önemli bir kısmının reaksiyon için erişilemez olmasına yol açar. Ayrıca, fiziksel olarak adsorplanmış MPC içeren bir katı destek malzemesi, çözücü ile etkileşim sonucu aşınacağından, reaksiyon ortamı için uygun olmayabilir. Bu problemlere rağmen, MPC içeren çeşitli heterojen katalizörler bu yöntemle sentezlenerek kullanılmaktadır (Sorokin, 2013). Diğer etkileşimleri içeren sentez yöntemlerinde ise genellikle sentez öncesi katı destek malzemesinin veya MPC'nin modifikasyonu gereklidir.

2.7.2.2. Destek malzemeleri

Heterojen katalizör sistemlerinde kullanılan destek malzemeleri, katalizörlerin yüzey alanını artırarak reaktanlarla daha iyi etkileşime girmelerini sağlar. Destek malzemeleri, katalizörlerin mekanik dayanıklılığını güçlendirirken, aynı zamanda stabilite ve tekrar kullanım açısından önemli avantajlar sunar. Destek malzemelerinin seçiminde yüzey alanı, gözenek yapısı, kimyasal kararlılık ve yüzey modifikasyonu gibi faktörler büyük rol oynar (Zhao ve Lu, 1998). Özellikle mezogözenekli malzemeler, karbon bazlı destekler ve metal oksitler, heterojen katalizörlerin immobilizasyonu için yaygın olarak kullanılan destek malzemeleri arasındadır.

Karbon bazlı destekler, elektrokatalitik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan bir diğer malzeme grubudur. Aktif karbon, karbon nanotüpler (CNT) ve grafen gibi karbon türevleri, yüksek elektrik iletkenliği ve kimyasal kararlılığı nedeniyle katalizör destek malzemeleri olarak büyük avantaj sağlar. Karbon nanotüpler ve grafen bazlı destekler, ftalosiyanın kompleksleri ile kombine edilerek oksijen indirgeme reaksiyonları gibi elektrokatalitik uygulamalarda verimli bir şekilde kullanılmaktadır (Wang ve Blau, 2008).

Metal oksit bazlı destekler de heterojen kataliz sistemlerinde sıkça tercih edilmektedir. Alümina (Al_2O_3), titanya (TiO_2), zirkonya (ZrO_2) ve manyetit (Fe_3O_4) gibi metal oksitler, yüksek termal stabilite ve asidik/bazik yüzey özellikleri sayesinde katalizörlerin etkinliğini artırır. Özellikle manyetit gibi manyetik özellik gösteren metal

oksitler, katalizörlerin geri kazanımını kolaylaştırarak sürdürülebilir kataliz süreçlerine katkı sağlamaktadır (Sanusi vd., 2014).

Mezogözenekli malzemeler, düzenli gözenek yapıları ve yüksek yüzey alanları sayesinde katalitik süreçlerde önemli rol oynar. MCM-41, SBA-15 ve KIT-6 gibi mezogözenekli silikalar, ftalosiyanin bazlı katalizörlerin desteklenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yapılar arasında MCM-41 (Mobil Composition of Matter No. 41), sahip olduğu belirgin özelliklerle ön plana çıkmaktadır. Altıgen düzende dizilmiş silika tabanlı gözenek yapısıyla dikkat çeken MCM-41, 2–4 nm çapında, tekdüze ve silindirik mezogözeneklere sahiptir. Son derece yüksek yüzey alanı ($>1000 \text{ m}^2/\text{g}$) ile büyük miktarda aktif bileşiğin yüklenmesine imkân tanır. Ayrıca yüzey fonksiyonlandırmaya elverişli yapısı sayesinde metal komplekslerinin etkin bir şekilde sabitlenmesine olanak sağlar. Bu özellikleri, MCM-41'i hem akademik hem de endüstriyel uygulamalarda öne çıkan bir destek materyali hâline getirmektedir (ALothman, 2012).

SBA-15 ise triblok kopolimer yardımıyla sentezlenen, daha geniş (5–10 nm) ve kalın duvarlı mezogözeneklere sahip bir silika türevidir. Mekanik ve termal olarak MCM-41'e kıyasla daha dayanıklı olsa da gözenek yapısının daha büyük olması nedeniyle özellikle küçük moleküllerin yüzeye ulaşmasında sınırlamalar oluşturabilir (Nasirani vd., 2023). Ayrıca, yüzey fonksiyonlandırma kabiliyeti MCM-41 kadar esnek değildir. KIT-6 ise üç boyutlu kübik simetriye sahip, çok bağlantılı bir gözenek sistemi sunan mezogözenekli bir silikadır. Bu yapı, yüksek hacimli moleküllerin taşınmasında ve difüzyon kolaylığında avantaj sunsa da sentez protokolünün karmaşıklığı ve gözenek düzenliliğinin MCM-41'e kıyasla daha az kontrol edilebilir olması nedeniyle uygulamalarda sınırlamalar getirmektedir (Kleitz vd., 2010).

MCM-41'in hem gözenek boyutu kontrolü hem yüksek yüzey alanı hem de kolay işlenebilir ve fonksiyonlandırılabilir yapısı, onu ftalosiyanin bazlı katalizör sistemlerinde en uygun destek malzemelerinden biri hâline getirmektedir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan ekipmanlar

İnfrared Spektrofotometresi	Shimadzu IR Affinity-1S
UV-Vis Spektrofotometresi:	Optima SP-3000 Nano
Katı UV-Vis Spektrofotometresi:	Perkin Elmer Lambda 25
NMR Spektrofotometresi	Varian Mercury 400 MHz
Kütle Spektrofotometresi	Agilent LC/MSD ve Bruker Daltonics MALDI-TOF
Analitik terazi	Radwag Analitik Terazi
Vakumlu etüv	Jeio Tech OV-11
Vakum pompası	KNF Laboport N820.3 FT.18
Etüv	Memmert Dijital
Isıticılı manyetik karıştırıcı	IKA RCT Basic
Dönel buharlaştırıcı	IKA RV8 Model
Fırın	Nükleon
Santrifüj	NUVE NF 1200R Soğutmalı Santrifüj
Sonikatör	Elmasonic S 40
SEM-EDS	FEI QUANTA FEG 250
TEM-EDS	JEOL JEM-1400 PLUS
BET	Micrometrics Surface Area and Porosity Tristar II
XRD	PANalytical Empyrean
TGA	Seiko SII TG/DTA 7200
Gaz Kromatografisi	Shimadzu GC-2010 Plus, Alev İyonlaşmalı Dedektör ile.
Yüksek performanslı sıvı kromatografisi	Shimadzu Prominence LC-20A, DAD dedektörü ile

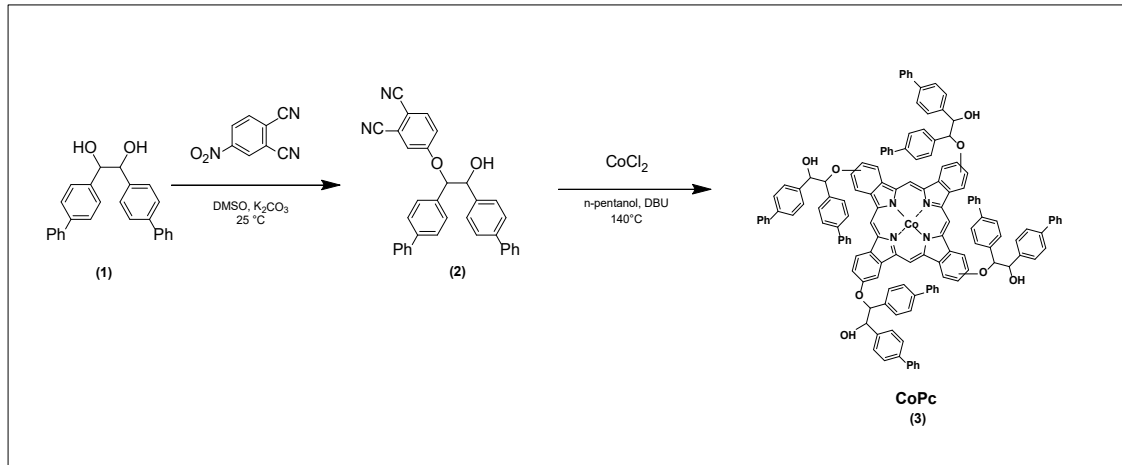
FT-IR spektrofotometresi ölçümleri, KBr pellet tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Optik spektrumlar, UV-Vis bölgesinde ve oda sıcaklığında, 1 cm yol uzunluğuna sahip kuvars küvette kaydedilmiştir. Mezogözenekli malzemelerin katı hal UV-Vis analizleri, KBr ve mezogözenekli malzemelerin öğütülmesi ile gerçekleştirilmiştir. XRD ölçümleri Cu-K α radyasyonu ($\lambda=0.154056$) kullanılarak ve 2θ saçılma açısı aralığı $1-10^\circ$ ile $10-80^\circ$ arasında olacak şekilde yapılmıştır. TGA ölçümleri 10°C/dk ısıtma hızı ve 2 mL/dk akış hızıyla azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Özgül yüzey alanları ve gözenek genişliği dağılımları, N₂ adsorpsiyon ölçümlerine dayalı olarak BET ve BJH yöntemleri kullanılarak elde edilmiştir. Katalitik aktivitelerin izlenmesi, GC veya HPLC cihazları kullanılarak yapılmıştır.

3.2. Kullanılan Kimyasallar

Azot gazı (N₂), argon gazı (Ar), trietilamin (NEt₃), tetraetilortosilikat (TEOS), hidroklorik asit (HCl), distile su, setiltrimetilamonyum bromür (CTAB), sodyum hidroksit (NaOH), dimetilsülfoksit (DMSO), etil alkol (EtOH), tetrahidrofuran (THF), metalik sodyum (Na), hekzan, etil asetat (EtOAc), N,N-dimetilformamid (DMF), aseton, diklorometan, metanol (MeOH), toluen, difosfor pentaoksit (P₂O₅), potasyum karbonat (K₂CO₃), sodyum karbonat (Na₂CO₃), silikajel (SiO₂), sodyum sülfat (Na₂SO₄), magnezyum sülfat (MgSO₄), kloroform, preparatif TLC, 3-kloropropiltrietoksisilan (CPTES), izopropil alkol (IPA), 1,2-bis(4'-fenilfenil)etan-1,2-diol, 4-nitroftalonitril, 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene (DBU), Kobalt(II) Klorür (CoCl₂), n-Pentanol, 2-metoksibenzil alkol, 3-metoksibenzil alkol, 4-metoksibenzil alkol, 2-klorobenzil alkol, 3-klorobenzil alkol, 4-klorobenzil alkol, 2-bromobenzil alkol, 4-bromobenzil alkol, 4-nitrobenzil alkol, n-Benzil alkol, diklorometan (DCM).

3.3. Başlangıç bileşiklerinin sentezi

Bu çalışmada kullanılan CoPc bileşiği, iki basamaklı bir sentez yöntemi ile hazırlanmıştır (Gök vd., 2020). İlk aşamada 4-(1,2-di([1,1'-bifenil]-4-il)-2-hidroksietoksi)ftalonitril (2) bileşiği elde edilmiş, ardından CoCl₂ varlığında siklotetramerizasyon reaksiyonu ile CoPc (3) bileşiği sentezlenmiştir. Uygulanan sentez basamakları Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.1 CoPc sentezi için sentez şeması

3.3.1. 4-(1,2-di([1,1'-bifenil]-4-il)-2-hidroksietoksi)ftalonitril (2) sentezi

İki boyunlu bir balonda 1,2-bis(4'-fenilfenil)etan-1,2-diol (**1**) (0,775 g, 2,11 mmol) ve DMSO (7 mL) konularak argon ortamı altında oda sıcaklığında karıştırılarak çözüldü. Karışmakta olan reaksiyon içeriğine 4-nitroftalonitril (0,36 g; 2,11 mmol) eklenerek 15 dakika karıştırıldı. Daha sonra K₂CO₃ (0,291 g; 2,11 mmol) reaksiyon ortamına tek seferde ilave edildi. Oda sıcaklığında karışmakta olan reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edildi. 2 saat sonunda reaksiyonun sonlandırıldı. Reaksiyon içeriği su-buz (1:3 v/v) karışımı içerisine döküldü. Daha sonra su-buz karışımı diklorometan ile ekstrakte edildi. Elde edilen organik faz Na₂SO₄ ile kurutularak, süzüldü ve çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün flash kolon kromatografisi ile silikajel üzerinden diklorometan/etil asetat (95:5) çözücü sistemi ile saflaştırıldı. 0,745 g (Verim: %72) saf beyaz renkli katı elde edildi. Elde edilmiş bileşiğe ait karakterizasyon verileri aşağıda verilmiştir.

Formül	: C ₃₄ H ₂₄ N ₂ O ₂
Molekül ağırlığı	: 492,18 g/mol
¹ H-NMR	: (400 MHz, CDCl ₃) δ: 7,62-7,12 (m, 21H), 5,30 (d, <i>J</i> = 7,3 Hz, H), 5,10 (d, <i>J</i> = 7,3 Hz, H), 2,95 (br, OH) ppm.
¹³ C-NMR	: (100 MHz, CDCl ₃) δ: 160,8, 141,9, 141,4, 140,4, 139,9, 137,0, 135,2, 133,8, 128,9, 127,8, 127,7, 127,5, 127,4, 127,0, 126,9, 121,1, 120,6, 117,4, 115,4, 115,1, 108,1, 86,1, 76,1 ppm.
IR (KBr)	: 3465, 3031, 2954, 2918, 2871, 2231, 1597, 1488, 1313, 1249, 1092, 837, 696 cm ⁻¹

3.3.2. CoPc (3) bileşiğinin sentezi

Sentez için (**2**) numaralı bileşik (0,5 g, 1 mmol) bir Schlenk tüpüne aktarıl原因 üzerine argon ortamı altında kuru n-pentanol (6 mL) eklendi ve sıcaklık 40 °C'ye çıkarıldı. Bir süre karıştıktan sonra reaksiyon ortamına CoCl₂ (0,065 g, 0,5 mmol) argon ortamı altında eklendi ve sıcaklık 60 °C'ye çıkarıldı. Karıştırma hızı 1000 rpm'e çıkarılarak reaksiyon ortamına 10 damla DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene) argon ortamı altında eklendi ve sıcaklık 140 °C'ye çıkarıldı. Sıcaklık 140 °C'ye gelince

Schlenk tüpü argon ortamı altında arındırıldı ve karıştırma hızı 600 rpm'e getirilerek 24 saat karışmaya bırakıldı. 24 saatin sonunda sıcaklık kapatıldı. Reaksiyon ortamı diklorometan ile çözülerek bir balona aktarıldı ve düşük basınç altında çözücü uçuruldu. Elde edilmiş ham ürün üzerine 20 mL saf su ve 20 mL etanol eklenerek bir süre karıştırıldı ve çözünen kısım süzüldü. Bu işlem iki kez daha tekrarlandı. Süzölmüş ham ürün flash kolon kromatografisi ile silikajel üzerinden sırasıyla hekzan/etil asetat (7/3), hekzan etil/asetat (5/5), diklorometan/metanol (98/2) ve diklorometan/metanol (95/5) çözücü sistemleri ile saflaştırıldı. 165 mg koyu mavi renkli katı elde edildi (Verim: %32). Elde edilmiş bileşiğe ait karakterizasyon verileri aşağıda verilmiştir (Gök vd. 2020).

Formül : $C_{136}H_{96}N_8O_8Co$

Molekül ağırlığı : 2027,66 g/mol

IR (KBr) : 3545, 3425, 3055, 3028, 2950, 1747, 1720, 1600, 1485, 1381, 1280, 1228, 1091, 1064, 1006, 840, 763, 696 cm^{-1} .

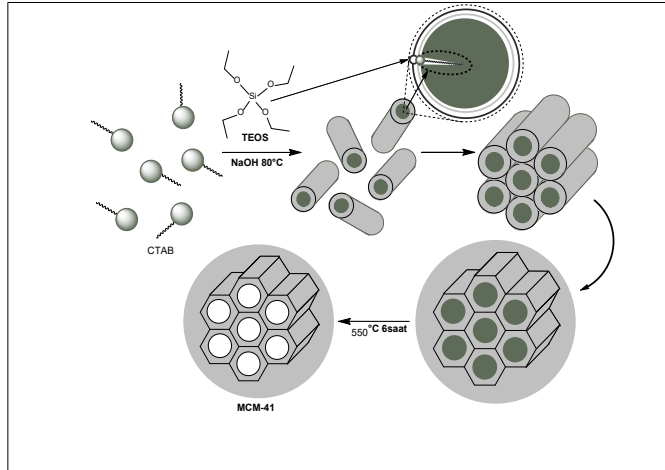
UV-Vis. (DMF) : 326 (4,83), 612 (4,42), 672 (4,89)

λ_{max} , nm (log ϵ)

3.4. Heterojen Katalizörün Sentezi (MCM-41-CoPc-Ph(p))

3.4.1. MCM-41'in Sentezi

Destek malzemesi olan mezogözenekli MCM-41'in sentezi için literatürde kayıtlı olan yöntem kullanılmıştır (Gök vd., 2023). Uygulanan sentez basamakları ise Şekil 3.2'de şematik olarak gösterilmektedir.

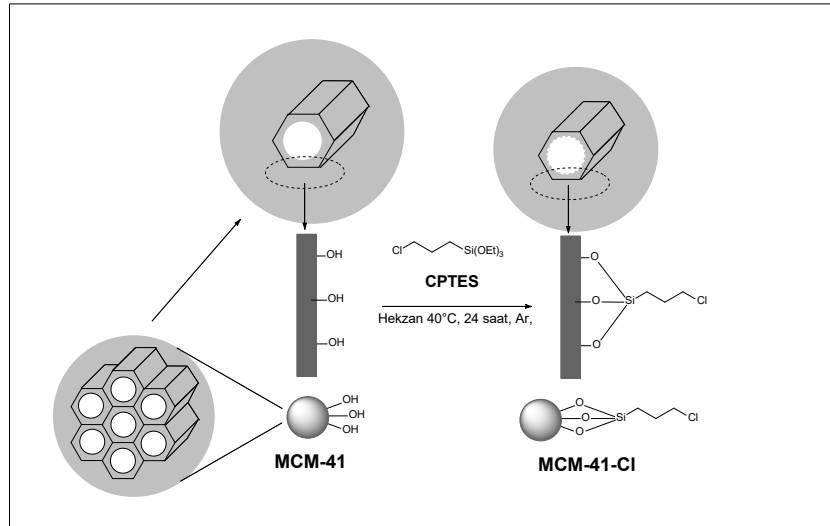


Şekil 3.2 MCM-41 sentez şeması

3 gram setiltrimetilamonyumbromür (CTAB) 1440 mL ultra saf suda çözülerek 40 °C’de berrak çözelti oluşuncaya kadar karıştırıldı. Çözelti berraklaşınca 10,5 mL 2M NaOH çözeltisi eklendi. Bir süre karıştıktan sonra sıcaklık 80 °C’ye getirilerek 15 mL tetraetilortosilikat (TEOS) reaksiyon ortamına eklendi. 3 saat karıştıktan sonra reaksiyon içeriği süzülerek katı kısım ayrıldı. Elde edilen katı kısım saf su ile yıkayıp 55 °C’de 48 saat kurutularak, kül fırınında 550 °C’de 6 saat fırınlanarak yakıldı. Yakma sonrası 3,08 g MCM-41 elde edilmiştir.

3.4.2. MCM-41-Cl Sentezi

MCM-41’in 3-kloropropiltrietoksisilan (CPTES) ile fonksiyonelleştirilmesi literatürde kayıtlı olan yöntem kullanılarak yapılmıştır (Nikoorazm vd., 2016). Uygulanan sentez basamakları ise Şekil 3.3’de şematik olarak gösterilmektedir.



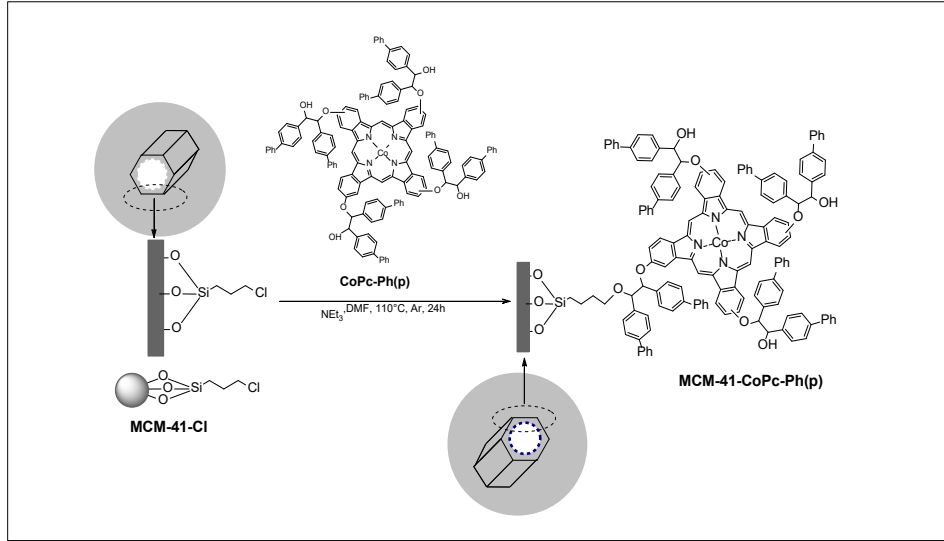
Şekil 3.3 MCM-41-Cl sentez şeması

5 mL CPTES, argon atmosferi altında bir damlatma hunisi yardımıyla hekzan içinde 40 °C’de karıştırılan 4,8 g MCM-41 üzerine damlatılmıştır. Elde edilen tepkime içeriği, 40 °C’de 24 saat daha karıştırılmıştır. Gerekli süzme, yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra 5,67 g MCM-41-Cl malzemesi elde edilmiştir.

3.4.3. MCM-41-CoPc-Ph(p) Sentezi

MCM-41-CoPc-Ph(p) katalizörü, daha önce hazırlanan MCM-41-Cl ara ürünü ile CoPc-Ph(p) bileşiğinin kovalent bağ ile birleştirilmesi sonucu elde edilmiştir. Bu yöntemle ftalosiyanın yapısı mezogözenekli silika yüzeyine immobilize edilerek,

katalizörün hem yapısal kararlılığı hem de tekrar kullanılabilirliği artırılmıştır. Uygulanan sentez basamakları Şekil 3.4'te şematik olarak gösterilmektedir.

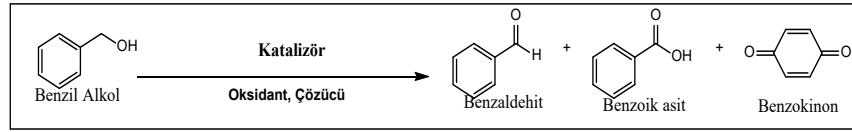


Şekil 3.4 MCM-41 sentezi sonrası heterojen katalizör için sentez şeması

1,5 g MCM-41-Cl, çift boyunlu bir balon içerisine yerleştirildi ve 110 °C'de vakum altında 2 saat aktive edildi. Ardından, argon atmosferi altında 30 mL kuru N,N-dimetilformamid eklenerek balon sıcaklığı 80 °C'ye getirildi. Bu sıcaklıkta, balon içeriğine 0,2 mL trietilamin ilave edildi. Kobalt(II) ftalosiyanın (0,150 g; 0,075 mmol) kuru toluende çözülerek bir damlatma hunisine aktarıldı. Hunideki çözelti, argon atmosferi altında ve 80°C'de karıştırılan reaksiyon karışımına yavaşça damlatıldı. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra, karışım aynı sıcaklıkta 24 saat boyunca karıştırılmaya devam edildi. Süre sonunda, balon içeriği süzülerek katı kısım kroze yardımı ile ayrıldı. Krozede kalan katı kısım, sırasıyla N,N-dimetilformamid, tetrahidrofuran ve etanol ile renksiz süzüntü elde edilene kadar yıkandı. Son olarak, katı kısım 80 °C'de bir gece boyunca etüvde kurutuldu. Heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p) açık yeşil renkli bir katı olarak elde edilmiştir. Elde edilen miktar 1,48 g olarak kaydedilmiştir.

3.5. Benzil Alkolün Oksidasyonu için Genel Yöntem

MCM-41-CoPc-Ph(p) heterojen katalizörünün katalitik performansını belirlemek amacıyla benzil alkolün benzaldehite seçici oksidasyonu model reaksiyon olarak seçilmiştir. Takip edilen genel yöntem aşağıdaki Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5 Benzil alkol oksidasyonu reaksiyon şeması

Her reaksiyondan önce, MCM-41-CoPc-Ph(p) heterojen katalizörü bir Schlenk tüpüne aktararak 110 °C’de 2 saat boyunca vakum altında aktive edilmiştir. Daha sonra, başlangıç maddelerinin aktivesi incelenip sırası ile çözücü hacimi, çözücü türü, substrat miktarı, oksidan türü ve oksidan miktarı gibi parametreleri belirlemek için 300 rpm’de karıştırılarak belirlenen süre boyunca reaksiyon devam ettirilmiştir.

Belirlenen sürenin sonunda, reaksiyon ortamından bir örnek enjektör ile alınıp mikro filtre yardımıyla süzülerek 1 mL izopropanol (IPA) ile seyreltilmiştir. Elde edilen bu çözelti, Shimadzu GC-2010 model gaz kromatografisi (GC) cihazında Rxi-5 ms kolonu kullanılarak veya Shimadzu Prominence LC-20A model yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) cihazında DAD dedektörü ile analiz edilmiştir. Toplam dönüşüm ve aldehit seçiciliği, kromatogramda görünen sinyallerin altındaki alanların integrasyonu ile hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.2-4.9’da verilmiştir.

Benzil alkol oksidasyonu için GC koşulları şu şekilde belirlenmiştir; Kolon: 30 m × 0,25 µm × 0,25 µm kapiler kolon (Rxi-5 ms, %95 difenil, %95 dimetil polisiloksan) enjeksiyon hacmi: 1 µL, split oranı: 1/10, enjeksiyon sıcaklığı: 250 °C, kolon sıcaklık programı: 100 °C’den 160 °C’ye 5 °C/dk hızında, taşıyıcı gaz: helyum, gaz akış hızı: 1,04 mL/dk, dedektör (FID) sıcaklığı: 300 °C, alıkonma zamanları; benzokinon: 5,71 dk, Benzaldehit: 6,70 dk, benzil alkol: 8,23 dk, benzoik asit: 11,04 dk olarak belirlenmiştir.

MCM-41-CoPc-Ph(p) katalizörünün farklı benzilik alkol türevleri üzerindeki katalitik aktivitesi de incelenmiştir. Farklı benzolik alkol türevlerinin oksidasyon reaksiyonları, benzil alkol için en yüksek dönüşüm ve aldehit seçiciliğin elde edildiği koşullarda gerçekleştirilmiştir. Kullanılan alkol türevleri şunlardır: 2-metoksibenzil alkol, 3-metoksibenzil alkol, 4-metoksibenzil alkol, 2-klorobenzil alkol, 3-klorobenzil alkol, 4-klorobenzil alkol, 2-bromobenzil alkol, 4-bromobenzil alkol, 4-nitrobenzil alkol.

4-Nitrobenzil alkolün oksidasyonu reaksiyonu sonuçları hariç diğer benzilik alkollerin oksidasyon sonuçları GC analizi ile belirlenmiştir. 4-Nitrobenzil alkolün oksidasyon reaksiyonuna ait sonuçlar ise HPLC analizi ile belirlenmiştir. Benzilik alkol türevleri için GC koşulları; kolon: 30 m × 0,25 µm × 0,25 µm kapiler kolon (Rxi-5 ms,

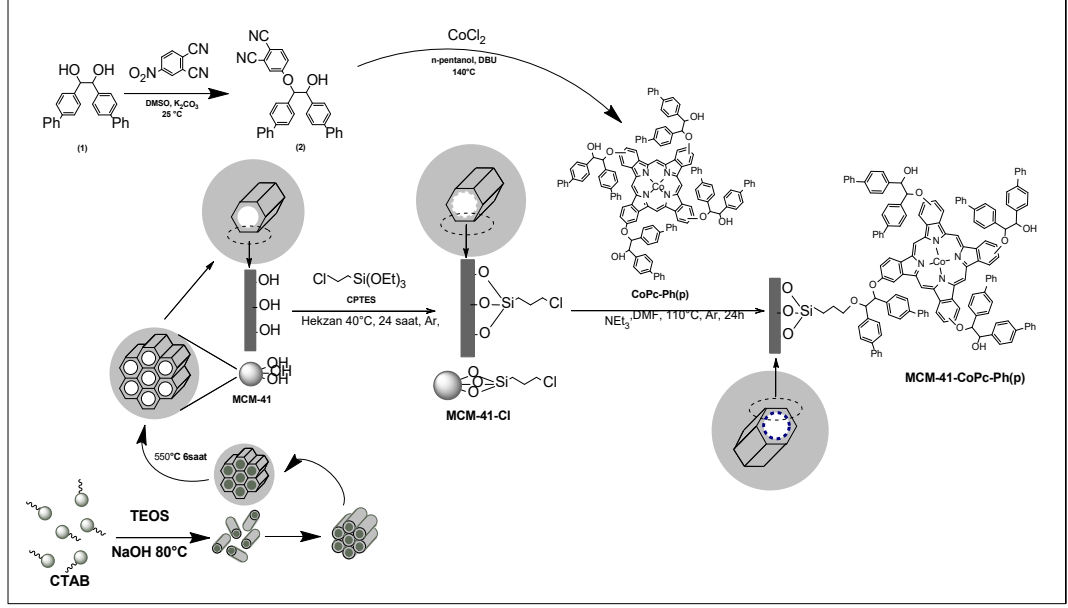
%95 difenil, %95 dimetil polisiloksan), enjeksiyon hacmi: 1 µL, split oranı: 1/10, Enjeksiyon sıcaklığı: 250 °C, kolon sıcaklık programı: 150 °C'den 160 °C'ye 2 °C/dk hızında, 160 °C'den 220 °C'ye 20 °C/dk hızında, 220 °C'de 2 dakika bekleme, taşıyıcı gaz: helyum, gaz akış hızı: 1,04mL/dk, dedektör (FID) sıcaklığı: 300 °C olarak belirlenmiştir. Alıkonma zamanları; 2-bromobenzaldehit: 6,95 dk, 2-bromobenzil alkol: 7,93 dk, 2-klorobenzaldehit: 5,74 dk, 2-klorobenzil alkol: 6,80 dk, 2-metoksibenzaldehit: 7,12 dk, 2-metoksibenzil alkol: 7,30 dk, 3-klorobenzaldehit: 5,69 dk, 3-klorobenzil alkol: 7,11 dk, 3-metoksibenzaldehit: 6,66 dk, 3-metoksibenzil alkol: 7,59 dk, 3-metoksibenzoik asit: 8,62 dk, 4-bromobenzaldehit: 7,02dk, 4-bromobenzil alkol: 8,25 dk, 4-klorobenzaldehit: 5,75 dk, 4-klorobenzil alkol: 7,08 dk, 4-metoksibenzaldehit: 7,38 dk, 4-metoksibenzil alkol: 7,60 dk, 4-metoksibenzoik asit: 8,99 dk olarak belirlenmiştir.

HPLC koşulları için; kolon: 250 mm × 4,6 mm (I.D) Amylose-C kolonu (partikül boyutu: 5 µm), mobil Faz: n-heksan/IPA (5:5), akış hızı: 0,5 mL/dk, dedektör: DAD (λ = 254 nm), kolon fırın sıcaklığı: 40 °C belirlenmiştir. Alıkonma zamanları: 4-nitrobenzil alkol: 7,99 dk, 4-nitrobenzaldehyt: 14,67 dk, 4-nitrobenzoik asit: 8,17 dk olarak belirlenmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

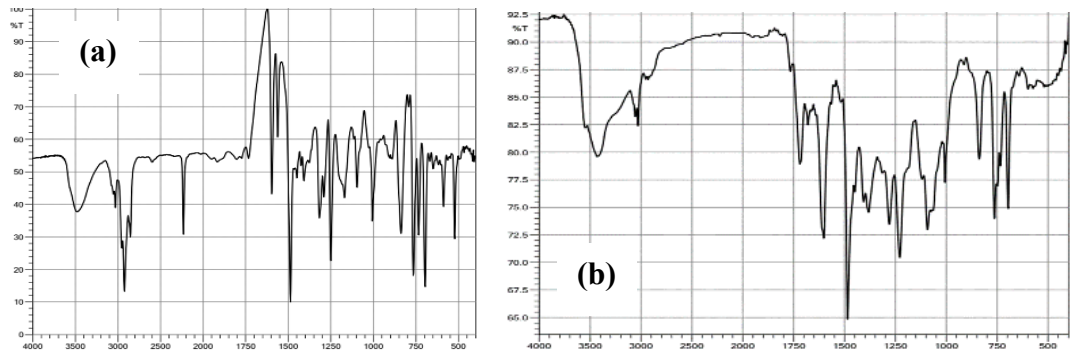
4.1. MCM-41-CoPc-Ph(p) Heterojen Katalizörünün Karakterizasyonu

Sentez aşamaları ayrıntılı olarak açıklanan MCM-41-CoPc-Ph(p) heterojen katalizörünün sentez basamakları Şekil 4.1’de özetlenmekle beraber, bu bölümde elde edilen katalizörün karakterizasyonuna ilişkin bulgular sunulmuştur.



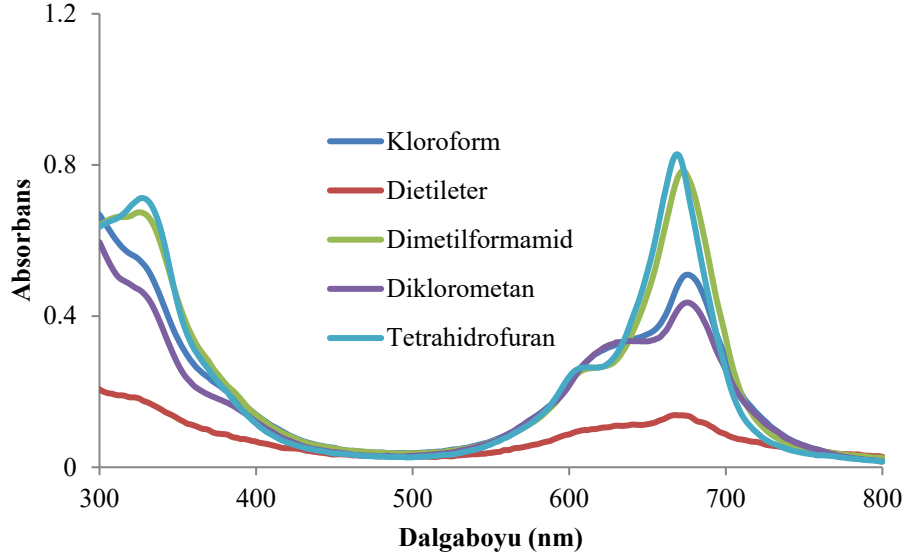
Şekil 4.1 MCM-41-CoPc-Ph(p) Heterojen katalizörünün sentez şeması

Şekil 4.2’de gösterildiği üzere, literatürdeki yöntemler takip edilerek sentezlenen (Gök vd., 2020) öncül ftalonitril bileşiğinin FT-IR spektrumunda 2230 cm^{-1} dalga boyunda gözlemlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ grubunun gerilme titreşiminin, CoPc-Ph(p) bileşiğinin FT-IR spektrumunda kaybolması; siklotetramerizasyon reaksiyonunun başarılı olduğunu göstermektedir.



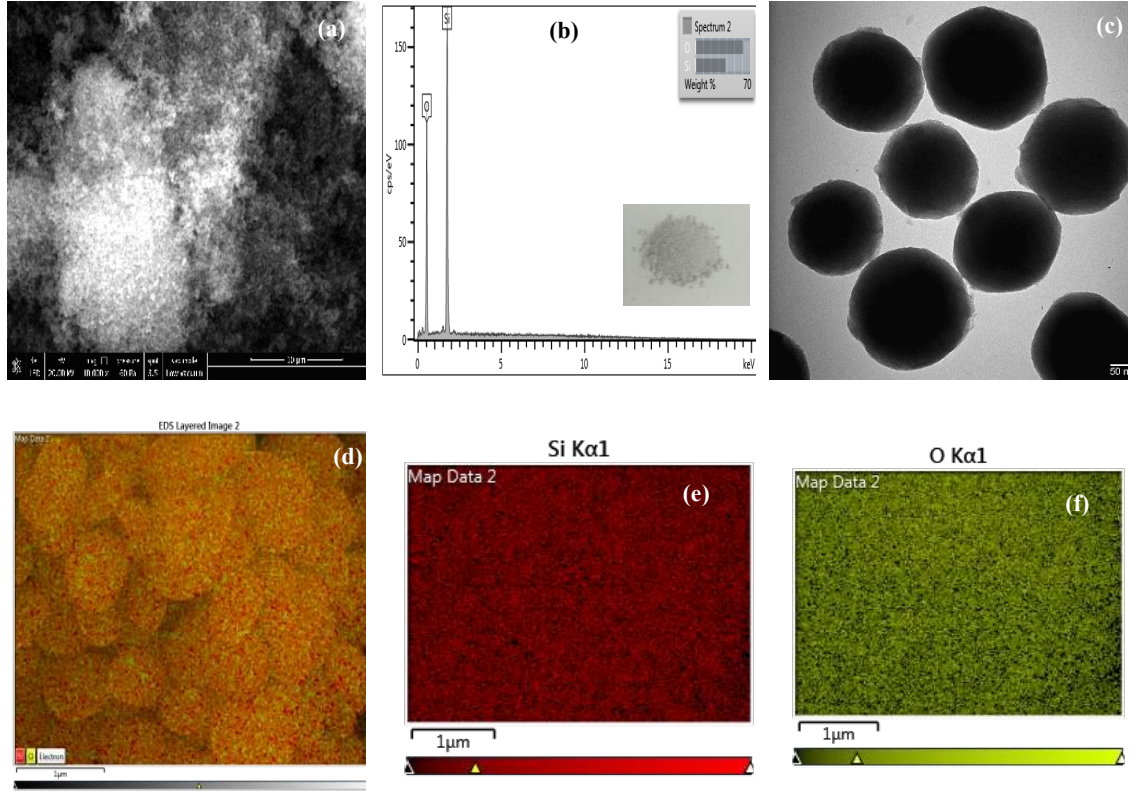
Şekil 4.2 (a) Öncül ftalonitril ve (b) CoPc-Ph(p)'nin FT-IR spektrumları.

CoPc-Ph(p) bileşiminin farklı çözücülerde alınan UV-Vis tarama spektrumları Şekil 4.3.'de verilmiştir. Ftalosiyanimler için karakteristik B ve Q bantlarının CoPc-Ph(p)'nin UV-Vis spektrumunda ortaya çıkması, hedeflenen ftalosiyanim bileşiminin literatüre uygun şekilde elde edildiğini destekleyen bir diğer kanıt olarak değerlendirilebilir (Gök vd., 2020).



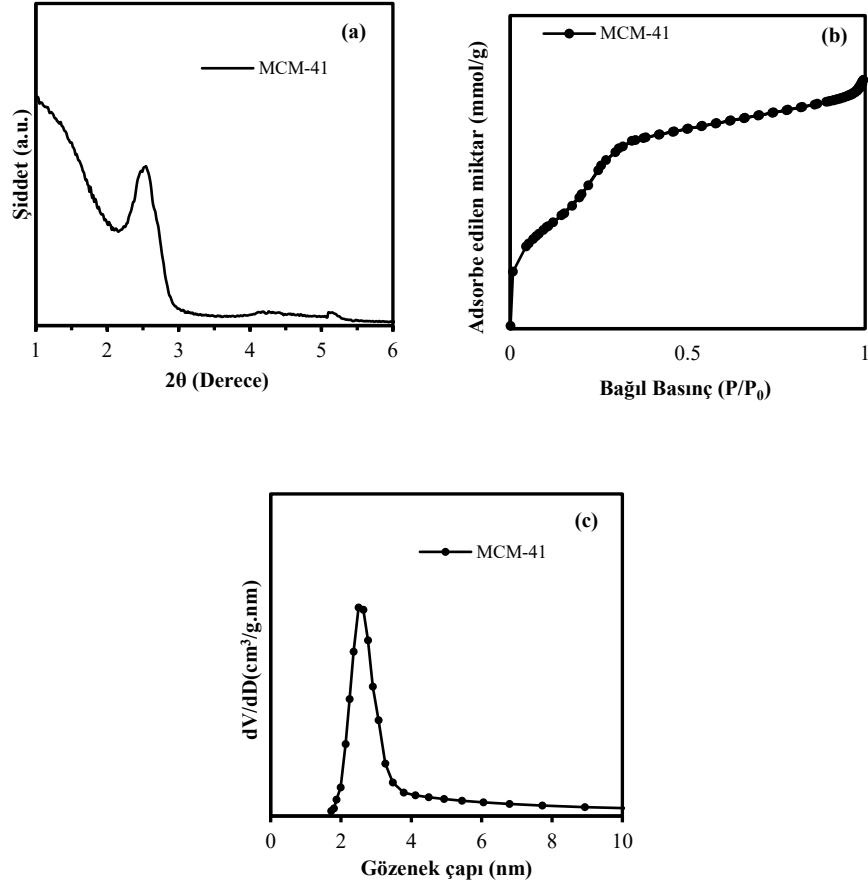
Şekil 4.3 CoPc-Ph(p)'nin farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumları

Heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p)'nin hazırlanması için, ilk olarak destek malzemesi MCM-41 ve fonksiyonelleştirilmiş destek malzemesi MCM-41-Cl literatürde bilinen sentez yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır (Gök ve Gök, 2024). Daha sonra heterojen destek malzemelerinin SEM-EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüsü, sentezlenen MCM-41 destek malzemesinin homojen küresel bir morfolojiye sahip olduğunu göstermektedir (Şekil 4.4). EDS ve element haritalama analizleri, MCM-41'in yapısında yalnızca Si ve O atomlarının bulunduğunu göstermiştir. MCM-41'in TEM görüntüsü, Si ve O atomları tarafından oluşturulan düzenli mezokanalları ve bunların bal peteği düzenini net olarak göstermektedir.



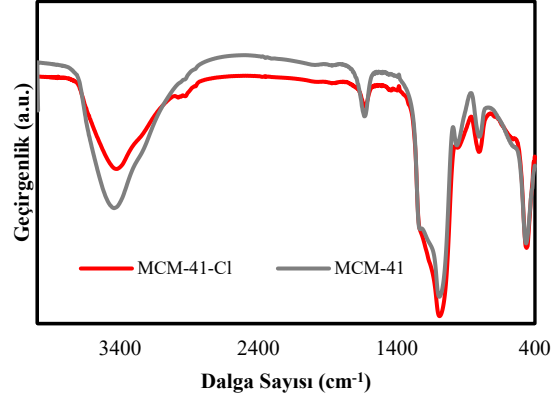
Şekil 4.4 MCM-41 için (a) SEM görüntüsü, (b) EDS analizi (c) TEM görüntüsü ve (d-f) element hizalanması.

MCM-41'in düşük açılı XRD analizinde $2\theta = 2,6^\circ$ 'da gözlenen şiddetli yansıma, sentezlenen MCM-41'in düzenli mezogözenekli kanallara sahip olduğunu göstermekte olup, bu değer literatürde bildirilen $2,4 - 2,6$ derece aralığıyla uyumludur (Zhao ve Lu, 1998; Tahmasbi vd., 2022; Nikoorazm vd., 2023). N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon analizi ile MCM-41'in yüzey alanı $1208 \text{ m}^2/\text{g}$ ve gözenek çapı $2,94 \text{ nm}$ olarak hesaplanmıştır (Gök vd., 2024).



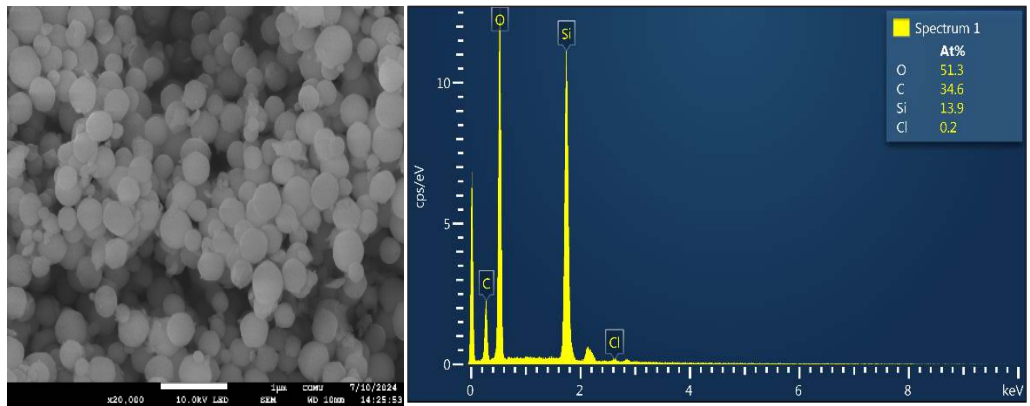
Şekil 4.5 MCM-41 için: (a) Düşük açılı XRD deseni, (b) N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve (c) gözenek boyutu dağılımı

MCM-41'in eldesi ve karakterizasyonundan sonra, MCM-41-Cl mezogözenekli malzemesinin hazırlanmasına geçilmiştir. Bunun için, literatürde verilen yöntem takip edilmiştir (Tahmasbi vd. 2022). Yönteme göre MCM-41 ile 3-kloropropiltrietoksilanın hekzan içindeki reaksiyonunda MCM-41-Cl malzemesi elde edilmiştir. Elde edilen MCM-41-Cl karakterizasyonu için ilk olarak FT-IR analizi yapılmıştır. MCM-41-Cl ve MCM-41'in üst üste çakıştırılmış FT-IR spektrumları Şekil 4.6'da verilmiştir.



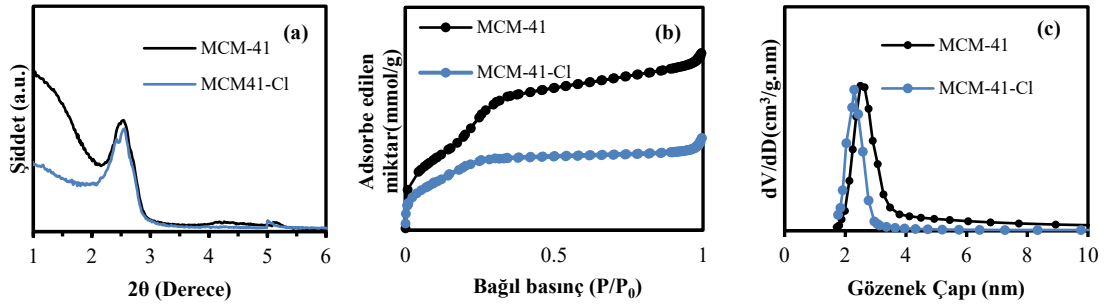
Şekil 4.6 MCM-41 ve MCM-41-Cl için FT-IR Spektrumu

Her iki mezo-gözenekli malzemenin FT-IR spektrumlarında, Si-O bağının gerilme ve bükülme titreşimleri sırasıyla 1085 cm^{-1} ve 805 cm^{-1} dalga boylarında gözlemlenmiş olup, bu değerlerin literatürde bildirilen $1080\text{--}1090\text{ cm}^{-1}$ ve $800\text{--}810\text{ cm}^{-1}$ aralıklarıyla uyumlu olduğu görülmüştür. (Arlı vd., 2023; Yang vd., 2024; Bibak vd., 2024). MCM-41'in spektrumundan farklı olarak, MCM-41-Cl'nin FT-IR spektrumunda $\sim 690\text{ cm}^{-1}$ civarında yeni bir titreşim bandı ortaya çıkmış, bu bandın C-Cl gerilme titreşimine karşılık geldiği belirlenmiştir. Bu gözlem, MCM-41'in CPTES ile başarılı şekilde modifiye edilerek klor fonksiyonlu türevine dönüştürüldüğünü göstermektedir (Tahmasbi vd., 2022; Gök vd., 2024; Bibak vd., 2024). Ayrıca 2900 cm^{-1} civarında gözlenen bantlar, CPTES'in alifatik C-H titreşimlerinden kaynaklanmakta olup, modifikasyonu destekleyen ek bir bulgu sağlamaktadır. MCM-41'in Şekil 4.7.'deki EDX analizinde, Cl atomlarına ait sinyalin gözlenmesi, CPTES'in MCM-41 yapısına dahil olduğunun bir diğer kanıtı olarak değerlendirilmiştir.



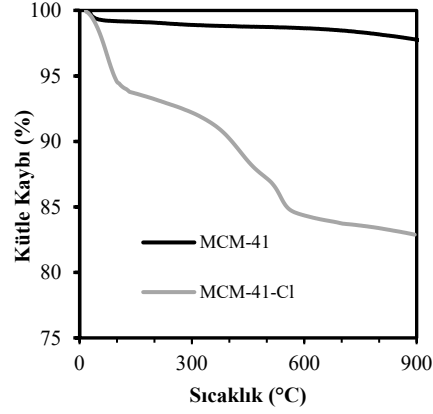
Şekil 4.7 MCM-41-Cl'nin SEM-EDX analizi

MCM-41-Cl için gerçekleştirilen düşük açı XRD analizinde, MCM-41 için $2\theta = 2,6$ 'da gözlenen yansımanın MCM-41-Cl için $2\theta = 2,55$ 'e kayması, mezogözenekli malzemelerin boşluklarına yeni organik grupların girmesi sonrası karşılaşılan bir durum olup, literatürde sıklıkla rapor edilmektedir (Zhao vd., 1998; Hoffmann vd., 2006; Xie vd., 2018; Arlı vd., 2023; Gök vd., 2024; Yang vd., 2024). XRD analizinde gözlenen bu kayma, MCM-41'den MCM-41-Cl malzemesinin elde edildiğinin diğer bir kanıtı olarak kabul edilebilmektedir.



Şekil 4.8 MCM-41 ve MCM-41-Cl için: (a) Düşük açı XRD desenleri, (b) N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve (c) gözenek boyutu dağılım grafikleri

Şekil 4.8'de verilen düşük açılı XRD desenleri, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılım grafikleri, MCM-41'in yapısal özelliklerini ve CPTES ile modifikasyon sonrası oluşan değişimleri göstermektedir. MCM-41'in tipik altıgen düzenine işaret eden (100) düzlemi piki korunmuş olmakla birlikte, MCM-41-Cl'de bu pikin şiddetinde azalma gözlenmiştir. Bu durum, yüzey modifikasyonunun gözenek yapısını kısmen etkilediğini göstermektedir. BET yüzey alanı hesaplamalarına göre, MCM-41 için 1208 m²/g olan değer, MCM-41-Cl için 647 m²/g'a düşmüştür. Benzer şekilde, BJH yöntemine göre hesaplanan ortalama gözenek çapı MCM-41 için 2,94 nm iken, MCM-41-Cl için 2,88 nm olarak belirlenmiştir. Yüzey alanındaki düşüş ve gözenek çapındaki küçülme, CPTES moleküllerinin MCM-41'in gözeneklerine başarıyla dâhil olduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 4.9 MCM-41 ve MCM-41-Cl için TGA eğrileri

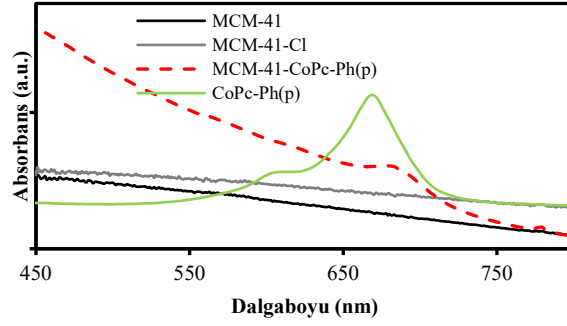
TGA analizlerine göre, MCM-41-Cl'in 200-600 °C aralığındaki kütle kaybı, MCM-41'inkine kıyasla %9,3 daha fazla olarak kaydedilmiştir ve bu miktar, MCM-41-Cl içindeki organik madde miktarına karşılık gelmektedir. Sonuç olarak, gerçekleştirilen XRD, SEM-EDS, TGA, FT-IR ve N₂ adsorpsiyon analizleri, MCM-41'in CPTES ile fonksiyonelleştirilmesinin başarılı olduğunu doğrulamaktadır.

Hedeflenen heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p), CoPc-Ph(p) ile MCM-41-Cl'nin DMF içinde baz varlığında karıştırılmasıyla elde edilmiştir. CoPc-Ph(p)'nin MCM-41-Cl'ye bağlanmasının ardından, MCM-41-CoPc-Ph(p) yeşil renkte elde edilmiştir.



Şekil 4.10 Sentez öncesi ve sonrası renk değişimi. a) MCM-41, b) MCM-41-CoPc-Ph(p)

MCM-41, MCM-41-Cl ve MCM-41-CoPc-Ph(p)'in UV-Vis absorpsiyon spektrumları Şekil 4.11'de verilmiştir. CoPc-Ph(p)'nin DMF içinde kaydedilen UV-Vis spektrumu bu üç heterojen malzemenin katı-hal UV-Vis yöntemi ile elde edilen spektrumları ile üst üste bindirilerek şekil 4.11'de gösterilmiştir.



Şekil 4.11 MCM-41, MCM-41-Cl, CoPc-Ph(p) ve MCM-41-CoPc-Ph(p) için UV-Vis spektrumları.

MCM-41 ve MCM-41-Cl'nin görünür bölgede absorpsiyon bandı vermediği gözlemlenmiştir. Ancak, CoPc-Ph(p)'nin yaklaşık 670 nm'de güçlü bir absorpsiyon bandına sahip olduğu, heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p)'nin ise 686 nm'de bir absorpsiyon bandı gösterdiği belirlenmiştir. Bu absorpsiyon bandı, CoPc-Ph(p)'nin destek malzemeye başarıyla bağlandığını kanıtlayan açık bir gösterge olarak kabul edilebilir.

N₂ adsorpsiyon analizine göre, MCM-41-CoPc-Ph(p) için hesaplanan yüzey alanı 547 m²/g olup, başlangıç malzemelerine kıyasla daha düşük bulunmuştur.

Çizelge 4.1. MCM-41, MCM-41-Cl ve MCM-41-CoPc-Ph(p)'nin yapısal parametreleri

Numuneler	S_{BET} (m ² /g) ^a	D_p (nm) ^b	V_p (cm ³ /g) ^c
MCM-41*	1208	2.94	0.75
MCM-41-Cl*	682	2.88	0.35
MCM-41-CoPc-Ph(p)	547	3.15	0.27

^a SBET = yüzey alanı, hesaplanan BET yöntemi.

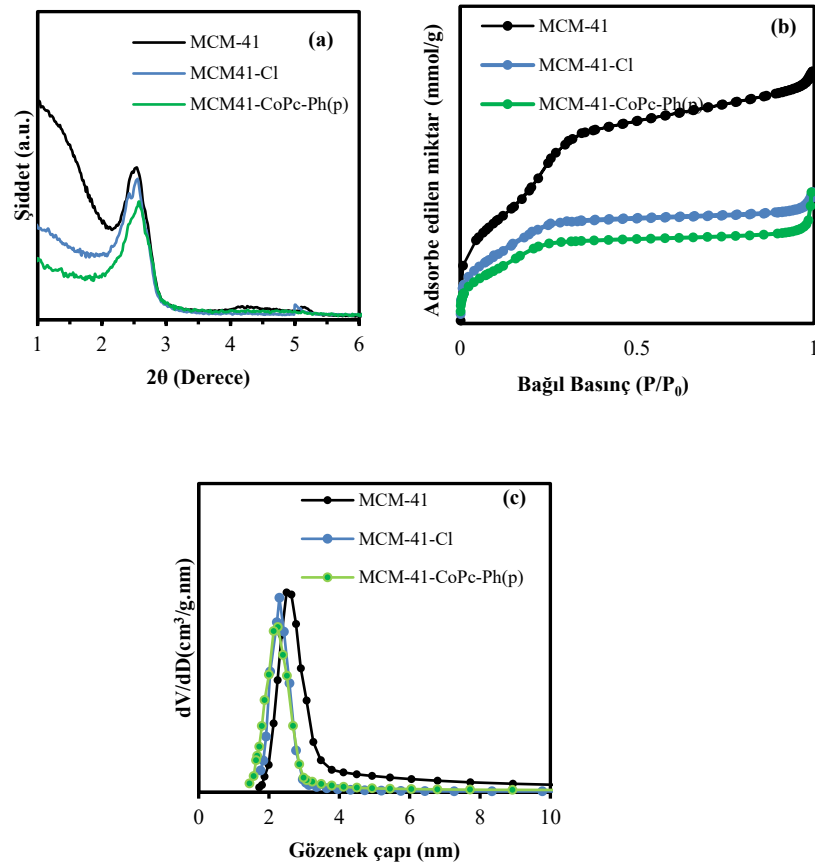
^b D_p = gözenek çapı, hesaplanan BJH yöntemi.

^c V_p = gözenek hacmi (Gök vd., 2024).

* Referans'a göre (Gök vd., 2024).

MCM-41-CoPc-Ph(p)'nin toplam gözenek hacmi 0,27 cm³ olarak hesaplanmış ve MCM-41 ile MCM-41-Cl'nin toplam gözenek hacimlerinden daha küçük bir değere sahip olduğu Çizelge 4.1'den görülebilmektedir. Bu durum, CoPc-Ph(p)'nin MCM-41-Cl'nin fonksiyonelleştirildiğinin bir diğer kanıtı olarak kabul edilebilir. Mezogözenekli malzemelere organik grupların bağlanması sonucunda yüzey alanı ve gözenek hacminde

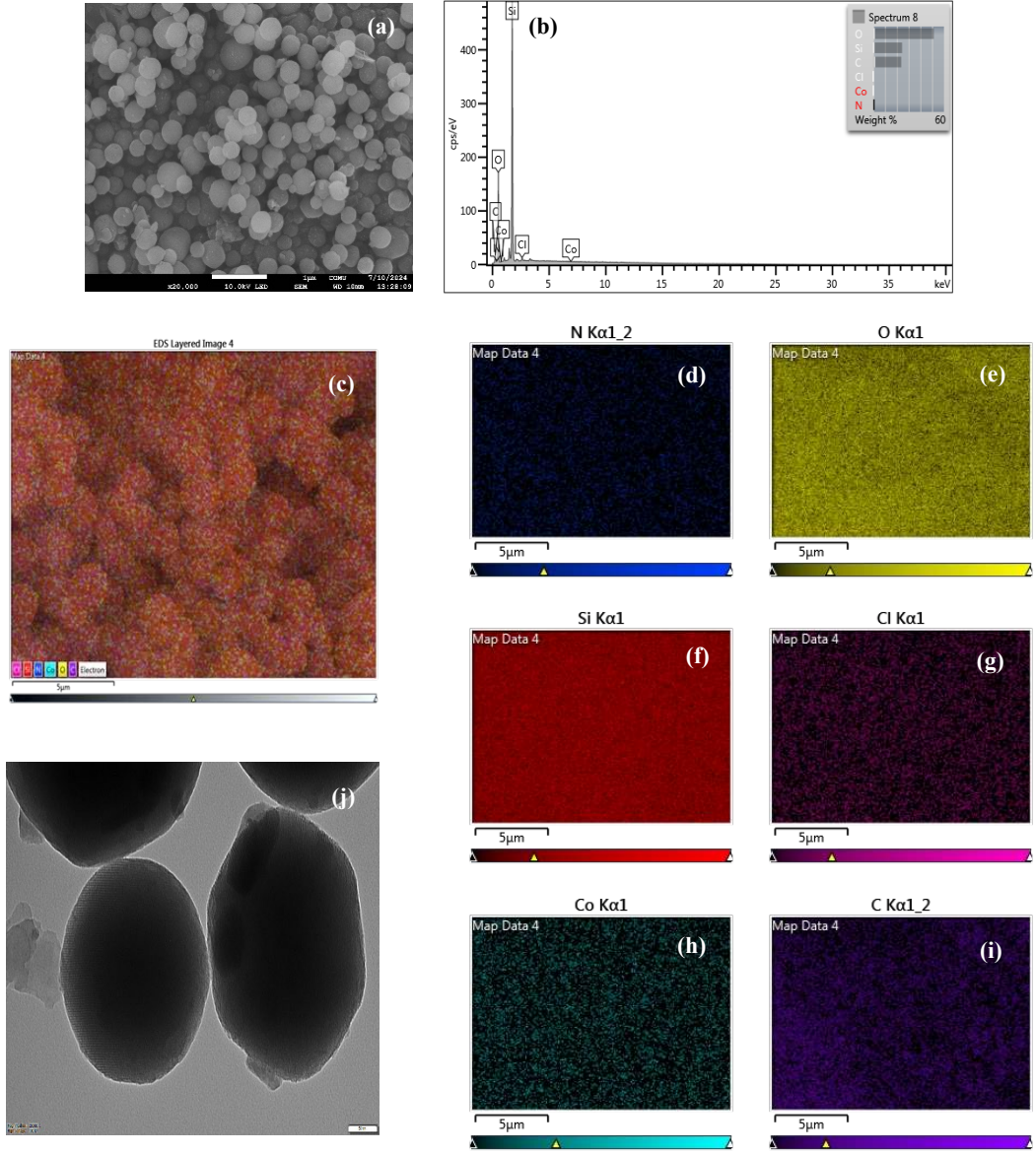
azalma meydana gelmesi beklenen bir durumdur ve literatürde sıkça rapor edilmiştir (Tahmasbi vd., 2022; Gök vd., 2024; Zhao vd., 1998, Nikoorazm vd., 2018; Bibak vd., 2024). Ancak, MCM-41-CoPc-Ph(p) için toplam yüzey alanı ve gözenek hacmi değerlerinden farklı olarak, gözenek çapı, hem MCM-41 hem de MCM-41-Cl'ye kıyasla daha büyük olarak ölçülmüştür. Literatürde, mezogözenekli malzemelerin zayıf bazlarla 24 ila 48 saat süreyle muamele edilmesi durumunda, gözeneklerin hidrolitik aşınmaya uğradığı ve gözenek çaplarının arttığı bildirilmiştir (Choi vd., 2020; Zhou vd., 2017). MCM-41-CoPc-Ph(p) için daha büyük gözenek çapının, CoPc-Ph(p)'nin MCM-41-Cl'ye bağlanması sırasında ortamda baz bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. N₂ adsorpsiyon analizlerine göre, MCM-41, MCM-41-Cl ve MCM-41-CoPc-Ph(p) malzemelerinin tamamının, IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izoterm gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu izoterm tipi, malzemenin mezogözenekli olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.12 MCM-41, MCM-41-Cl, CoPc-Ph(p) ve MCM-41-CoPc-Ph(p) için (a) Düşük açı XRD desenleri, (b) N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve (c) gözenek boyutu dağılımı

Buna ek olarak, heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p)'nin düşük açılı toz XRD analizinde $2\theta = 2.54^\circ$ 'te gözlenen yansıması, elde edilen malzemenin düzenli mezogözenekli yapıya sahip olduğunu kanıtlamaktadır.

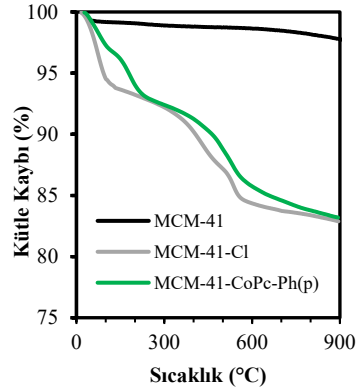
MCM-41-CoPc-Ph(p) morfolojisini ve elementel bileşimini belirlemek amacıyla SEM-EDS ve element haritalama analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.13'da elde edilen SEM görüntüsü, MCM-41-CoPc-Ph(p)'nin morfolojik olarak MCM-41 ve MCM-41-Cl'ye benzediğini ve homojen küresel partiküllerden oluştuğunu göstermektedir. EDS ve element haritalama analizlerine göre, MCM-41-CoPc-Ph(p)'ün yapısında Si, O, N, C, Cl ve Co elementlerini içerdiği belirlenmiştir. EDS analizinde Co elementinin gözlemlenmesi, CoPc-Ph(p)'nin destek malzeme yapısında bulunduğunu destekleyen bir kanıt olarak değerlendirilmiştir. Son olarak, MCM-41-CoPc-Ph(p) katalizörünün TEM görüntüsü, katalizörün MCM-41'e benzer şekilde düzenli mezokanallara ve bal peteği benzeri bir yapıya sahip olduğunu doğrulamıştır.



Şekil 4.13 MCM-41-CoPc-Ph(p) için: (a) SEM görüntüsü (b) EDS spektrumları, (c-i) element haritalaması ve j) TEM görüntüsü

Heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p)'nin 200–600 °C aralığındaki kütle kaybının, aynı aralıktaki MCM-41-Cl malzemesinin kütle kaybından %1,1 daha fazla olduğu TGA analizi ile belirlenmiştir (Şekil 4.14). Bu kütle kaybı değerinden, MCM-41-Cl'ye bağlı CoPc-Ph(p) miktarının 0,006 mmol/g olduğu hesaplanmıştır. Tüm malzemeler için 600–900 °C aralığında gözlenen yaklaşık %2'lik ek kütle kaybı, silanol

gruplarının kondenzasyonundan kaynaklanmakta olup, literatürde bildirilen %1,5–2,5 aralığındaki değerlerle uyumlu bulunmuştur (Nikooarazm vd., 2016; Xie vd., 2020).



Şekil 4.14 MCM-41, MCM-41-Cl ve MCM-41-CoPc-Ph(p) için TGA eğrileri

4.2. MCM-41-CoPc-Ph(p) Heterojen Katalizörünün Katalitik aktivitesinin incelenmesi

MCM-41-CoPc-Ph(p) heterojen katalizörünün katalitik aktivitesini test etmek amacıyla, benzil alkolün benzaldehite oksidasyonu model reaksiyon olarak seçilmiştir. MCM-41-CoPc-Ph(p) heterojen katalizörünün en yüksek aktiviteyi gösterdiği koşulları belirlemek için reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, çözücü türü ve miktarı, substrat/katalizör oranı ve oksidan/katalizör oranı gibi parametreler ayrıntılı olarak incelenmiştir. MCM-41-CoPc-Ph(p) heterojen katalizörü kullanılarak farklı koşullarda elde edilen dönüşüm ve seçicilik değerleri Çizelge 4.2’de verilmiş olup bu değerlere karşılık gelen GC analizlerine ait kromatogramlar Ek 2 – Şekil 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Başlangıç malzemeleri ve heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p) için sıcaklığın benzil alkol oksidasyonu üzerindeki etkisi^[a]

Deneme	Katalizör	Sıcaklık (°C)	Toplam Dönüşüm(%) ^[b]	Aldehit Seçiciliği (%)
1	Kör	25	0,55	100
2	Kör	80	9,64	100
3	MCM-41-Cl	25	3,94	100
4	MCM-41-Cl	80	11,42	100
5	MCM-41-CoPc-Ph(p)	25	6,62	100
6	MCM-41-CoPc-Ph(p)	80	42,60	100

^[a]Tepkime koşulları: çözücü: asetonitril (2,5 mL), benzil alkol (3×10^{-5} mol), oksidan: TBHP (8×10^{-4} mol), katalizör ($4,8 \times 10^{-5}$ mmol), ^[b]Dönüşümler benzil alkole dayalı GC ile belirlendi. Tepkimeler 25 °C ve 80 °C'de 2 saat boyunca gerçekleştirildi.

İlk olarak, reaksiyon sıcaklığının katalitik aktivite üzerindeki etkisini incelemek için bir dizi test reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlarda çözücü olarak asetonitril, oksidan olarak TBHP, reaksiyon süresi 2 saat ve sıcaklık 25 °C ve 80 °C olarak belirlenmiştir. Substrat/katalizör ve oksidan/katalizör oranları sırasıyla 300/1 ve 8000/1 olarak alınmıştır. Çizelge 4.2'de yer alan 1-6 numaralı denemelerden elde edilen sonuçlar, reaksiyonların daha yüksek sıcaklıkta yürütülmesinin daha yüksek dönüşüm sağladığını göstermiştir. Katalizör varlığında (Çizelge 4.2, deneme 5-6) ve katalizörsüz (Çizelge 4.2, deneme 1-4) gerçekleştirilen deneyler, en yüksek dönüşüm değerinin MCM-41-CoPc-Ph(p) heterojen katalizörü varlığında %42,60 ile elde edildiğini göstermiştir (Çizelge 4.2, deneme 6).

4.2.1. Çözücü Miktarının Katalitik Aktivite Üzerindeki Etkisi

Çözücü miktarının MCM-41-CoPc-Ph(p) heterojen katalizörünün katalitik aktivitesi üzerine etkisini belirlemek amacıyla, aynı model reaksiyon 80 °C'de ve farklı asetonitril miktarları ile tekrar edilmiştir. Bu deneylerde, Çizelge 4.2'deki koşullar sabit tutulmuştur. Elde edilen dönüşüm ve seçicilik değerleri Çizelge 4.3'de verilmiş olup bu değerlere karşılık gelen GC analizlerine ait kromatogramlar Ek 3 – Şekil 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p) varlığında benzil alkol oksidasyonu üzerinde çözücü miktarının etkisi^[a]

Deneme	Hacim (mL)	Toplam Dönüşüm (%) ^[b]	Benzaldehit (%)	Benzoik asit (%)	Aldehit Seçiciliği (%)
1	5 mL	39,82	39,82	-	100
2	2.5 mL	42,60	42,60	-	100
3	1.25 mL	49,46	49,46	-	100
4	0.625 mL	95,46	33,13	62,33	35

^[a]Tepkime koşulları: çözücü: asetonitril (0.625 mL ila 5 mL), benzil alkol (3×10^{-5} mol), oksidan: TBHP (8×10^{-4} mol), katalizör ($4,8 \times 10^{-5}$ mmol), ^[b]Dönüşümler benzil alkole dayalı GC Metodu ile belirlendi. Tepkimeler 80 °C'de 2 saat boyunca gerçekleştirildi.

Gerçekleştirilen deneyler, çözücü hacminin azalmasıyla dönüşüm değerlerinin arttığını göstermiştir. En yüksek dönüşüm oranı olan %95, çözücü hacminin 0,625 mL olduğu koşulda elde edilmiştir (Çizelge 4.3, deneme 1). Ancak, bu koşullarda en düşük aldehit seçiciliği de kaydedilmiştir.

En yüksek aldehit seçiciliği ve en yüksek dönüşüm oranı, 1,25 mL asetonitril kullanıldığı koşullarda (Çizelge 4.3, deneme 2) elde edilmiştir. Bu durumda, 2 saatlik reaksiyon sonunda benzil alkolün benzaldehite dönüşüm oranı %49,46 olarak kaydedilmiştir.

4.2.2. Farklı Çözücülerin Katalitik Aktivite Üzerindeki Etkisi

Çizelge 4.3'te en yüksek dönüşüm ve seçicilik değerlerinin elde edildiği koşullar sabit tutularak, MCM-41-CoPc-Ph(p) katalizörünün katalitik aktivitesi üzerindeki çözücü etkisi farklı çözücüler kullanılarak araştırılmıştır. Farklı çözücüler kullanıldığında elde edilen dönüşüm değerleri Çizelge 4.4'te verilmiş olup bu değerlere karşılık gelen GC analizlerine ait kromatogramlar Ek 4 – Şekil 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p) varlığında çözücünün benzil alkol oksidasyonu üzerindeki etkisi^[a]

Deneme	Çözücü	Toplam Dönüşüm (%) ^[b]	Benzaldehit (%)	Benzoik asit (%)	Aldehit Seçiciliği (%)
1	Asetonitril	49,46	49,46	-	100
2	İzopropil alkol	13,80	13,80	-	100
3	Etil asetat	16,77	16,77	-	100
4	Dimetilformamid	10,27	10,27	-	100
5	Diklorometan	65,44	20,13	45,31	31
6	Su	24,73	21,37	3,36	86
7	Toluen	57,05	31,83	25,22	56

^[a]Tepkime koşulları: çözücü: asetonitril (2,5 mL), benzil alkol (3×10^{-5} mol), oksidan: TBHP (8×10^{-4} mol), katalizör ($4,8 \times 10^{-5}$ mmol), ^[b]Dönüşümler benzil alkole dayalı GC Metodu ile belirlendi. Tepkimeler 80 °C'de 2 saat boyunca gerçekleştirildi.

Asetonitril, izopropanol, etil asetat ve N,N-dimetilformamid çözücülerinin varlığında aldehit seçiciliği %100 olarak kaydedilmiştir (Çizelge 4.4, deneme 1-4). Bu çözücüler arasında en yüksek benzaldehit dönüşüm değeri %49,5 ile asetonitril çözücüsünde elde edilmiştir (Çizelge 4.4, deneme 1). Diklorometan çözücü olarak kullanıldığında, daha yüksek bir dönüşüm değeri (%65) elde edilmiş olmasına rağmen, aldehit seçiciliği (%31) daha düşük bulunmuştur (Çizelge 4.4, deneme 5). Sonuç olarak, test edilen çözücüler arasında benzil alkolden benzaldehitin en yüksek seçicilik ve verimle elde edilebildiği çözücü olarak asetonitril öne çıkmıştır. Bu nedenle, MCM-41-CoPc-Ph(p) katalizörünün katalitik aktivite testlerinde reaksiyon çözücüsü olarak asetonitril kullanılmıştır.

4.2.3. Farklı oksidanların Katalitik Aktivite Üzerindeki Etkisi

Bir sonraki adımda, MCM-41-CoPc-Ph(p) katalizörünün katalitik aktivitesi üzerinde kullanılan oksidan türünün etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, TBHP dışında üç farklı oksidan ile test reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5'te verilmiş olup bu değerlere karşılık gelen GC analizlerine ait kromatogramlar Ek 5 – Şekil 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p) varlığında benzil alkol oksidasyonunda oksidan tipinin etkisi^[a]

Deneme	oksidan	Toplam Dönüşüm (%) ^[b]	Benzaldehit (%)	Benzoik asit (%)	Aldehit Seçiciliği (%)
1	TBHP	9,27	9,27	-	100
2	H ₂ O ₂	1,37	1,37	-	100
3	m-CPBA	26,97	18,53	3,1	69
4	O ₂	0,17	0,17	-	100

^[a]Tepkime koşulları: çözücü: asetonitril (2,5 mL), benzil alkol (3×10^{-5} mol), oksidan: TBHP (8×10^{-4} mol), katalizör ($4,8 \times 10^{-5}$ mmol), ^[b]Dönüşümler benzil alkole dayalı GC Metodu ile belirlendi. Tepkimeler 80 °C'de 2 saat boyunca gerçekleştirildi.

Reaksiyon süresi 2 saat olarak belirlendiğinde, en yüksek dönüşüm %26,97 ile m-CPBA oksidanı varlığında elde edilmiştir, ancak bu durumda seçicilik düşük bulunmuştur (Çizelge 4.5, deneme 3). Diğer oksidanların varlığında ise elde edilen dönüşüm değerleri şu şekilde kaydedilmiştir: TBHP: %9,27 (Çizelge 4.5, deneme 1), H₂O₂ %1,37 (Çizelge 4.5, deneme 2), O₂: %0,17 (Çizelge 4.5, deneme 4), Test reaksiyonları sonucunda, kullanılan oksidanlar arasında hem yüksek seçicilik hem de yüksek dönüşüm sağlayan en uygun oksidanın TBHP olduğu belirlenmiştir.

4.2.4. Reaksiyon Süresinin Katalitik Aktivite Üzerindeki Etkisi

MCM-41-CoPc-Ph(p) katalizörünün maksimum katalitik performansını sağlayan çözücü, sıcaklık, oksidan ve çözücü hacmi parametreleri belirlendikten sonra, optimum reaksiyon süresinin belirlenmesine yönelik bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresinin dönüşüm ve aldehit seçiciliği üzerindeki etkisi Çizelge 4.6'da verilmiş olup bu değerlere karşılık gelen GC analizlerine ait kromatogramlar Ek 6 – Şekil 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p) varlığında benzil alkol oksidasyonu üzerinde reaksiyon süresinin etkisi^[a]

Deneme	Zaman (saat)	Toplam Dönüşüm (%) ^[b]	Benzaldehit (%)	Benzoik asit (%)	Aldehit Seçiciliği (%)
1	0,5s	23,37	23,37	-	100
2	1s	40,70	40,70	-	100
3	2s	49,46	49,46	-	100
4	4s	58,89	58,89	-	100
5	5s	73,02	41,07	31,95	56
6	6s	75,77	37,97	37,80	50
7	8s	85,4	23,39	62,01	27

^[a]Tepkime koşulları: çözücü: asetonitril (2,5 mL), benzil alkol (3×10^{-5} mol), oksidan: TBHP (8×10^{-4} mol), katalizör ($4,8 \times 10^{-5}$ mmol), ^[b]Dönüşümler benzil alkole dayalı GC Metodu ile belirlendi. Tepkimeler 80 °C'de farklı zaman dilimlerinde gerçekleştirildi.

Çalışılan reaksiyon süreleri arasında, en yüksek dönüşüm ve aldehit seçiciliği 4 saatlik reaksiyon süresinde elde edilmiştir (Çizelge 4.6, deneme 4). Reaksiyon süresi 4 saatten daha uzun tutulduğunda, dönüşüm değerleri artsa da aldehit seçiciliği azalmış ve ileri oksidasyon ürünleri oluşmaya başlamıştır (Çizelge 4.6, deneme 5-7). Bu çalışmaların sonucunda, MCM-41-CoPc-Ph(p) heterojen katalizörü için ideal reaksiyon süresi 4 saat olarak belirlenmiştir.

4.2.5. Reaksiyonun Optimum Substrat/Katalizör ve oksidan/Katalizör Oranlarının Belirlenmesi

Daha sonra, ideal substrat/katalizör ve oksidan/katalizör oranlarını belirlemek amacıyla deneyler gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.7’de görüldüğü üzere substrat/katalizör oranı 300/1 ile 9600/1 arasında değiştirilmiş ve elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. Substrat/katalizör oranı azaldıkça dönüşüm değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu eğilim literatürde bildirilen bulgularla da uyumludur; Öztürmen ve arkadaşları çalışmalarında optimum dönüşümün 500/1–1000/1 aralığında sağlandığını, Farahmand ve arkadaşları ise düşük substrat/katalizör oranlarında dönüşüm veriminin anlamlı derecede arttığını rapor etmiştir (Öztürmen vd., 2023; Farahmand vd., 2023).

Çizelge 4.7. Heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p) varlığında benzil alkol oksidasyonu üzerinde substrat/katalizör oranının etkisi^[a]

Deneme	Substrat/Katalizör Oranı	Toplam Dönüşüm (%) ^[b]	Benzaldehit (%)	Benzoik asit (%)	Aldehit Seçiciliği (%)
1	300/1	66,49	53,82	12,67	81
2	600/1	58,89	58,89	-	100
3	1200/1	53,37	53,16	-	100
4	2400/1	55,80	45,53	10,27	82
5	4800/1	51,76	43,92	7,84	85
6	9600/1	46,78	38,98	7,80	83

^[a]Tepkime koşulları: çözücü: asetonitril (1.25 mL), benzil alkol (3×10^{-5} mol), oksidan: TBHP (8×10^{-4} mol), katalizör ($4,8 \times 10^{-5}$ mmol), ^[b]Dönüşümler benzil alkole dayalı GC Metodu ile belirlendi. Tepkimeler 80°C'de 4 saat boyunca gerçekleştirildi.

En yüksek dönüşüm değeri %66,49 olarak kaydedilmiş olup, bu değer substrat/katalizör oranının 300/1 olduğu koşullarda elde edilmiştir (Çizelge 4.7, deneme 1). Ancak, bu koşullarda aldehit seçiciliği %81 olarak belirlenmiştir. Substrat/katalizör oranının 600/1 ve 1200/1 olduğu reaksiyon koşullarında, daha düşük dönüşüm değerleri (%58,89 ve %53,37) elde edilmiş olmasına rağmen, aldehit seçiciliği %100 olarak kaydedilmiştir (Çizelge 4.7, deneme 2-3). Daha yüksek substrat/katalizör oranları kullanıldığında hem dönüşüm değerlerinde hem de aldehit seçiciliğinde azalma gözlemlenmiştir. En iyi dönüşüm ve en yüksek aldehit seçiciliği, 600/1 substrat/katalizör oranında elde edildiğinden, oksidan/katalizör oranının belirlenmesine yönelik çalışmalarda bu substrat/katalizör oranı kullanılmıştır.

Oksidan/katalizör oranının 600/1 ile 24000/1 arasında değiştiği reaksiyonlardan elde edilen dönüşüm değerleri ve aldehit seçicilikleri Çizelge 4.8'de özetlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, oksidan oranının artmasıyla dönüşüm oranlarının da arttığını göstermiştir.

Çizelge 4.8. Heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p) varlığında benzil alkol oksidasyonunda oksidan miktarının etkisi^[a]

Deneme	Oksidan/Katalizör Oranı	Toplam Dönüşüm (%) ^[b]	Benzaldehit (%)	Benzoik asit (%)	Aldehit Seçiciliği (%)
1	600/1	25,78	25,78	-	100
2	1200/1	33,12	33,12	-	100
3	2400/1	43,49	43,49	-	100
4	4800/1	47,92	47,92	-	100
5	8000/1	58,89	58,89	-	100
6	12000/1	63,96	52,66	11,30	82
7	16000/1	68,76	50,12	18,64	73
8	24000/1	71,88	51,58	20,30	72

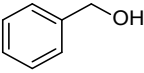
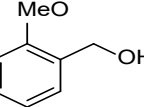
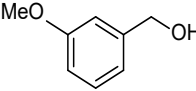
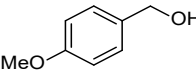
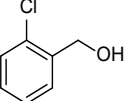
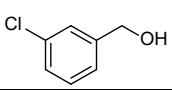
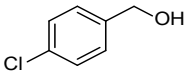
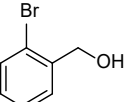
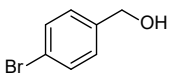
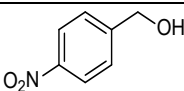
^[a]Tepkime koşulları: çözücü: asetonitril (1.25 mL), benzil alkol (3×10^{-5} mol), oksidan: TBHP (8×10^{-4} mol), katalizör ($4,8 \times 10^{-5}$ mmol), ^[b]Dönüşümler benzil alkole dayalı GC Metodu ile belirlendi. Tepkimeler 80 °C'de 4 saat boyunca gerçekleştirildi.

GC analizine göre, oksidan/katalizör oranının 600/1 ile 8000/1 arasında olduğu koşullarda (Çizelge 4.8, deneme 1-5) aldehit seçiciliği %100 olarak belirlenmiştir. Ancak, oksidan/katalizör oranının 8000/1'in üzerine çıkmasıyla aldehit seçiciliği düzenli olarak azalmış ve 24000/1 oksidan/katalizör oranında %72'ye düşmüştür. GC analizi sonuçları, oksidan oranının artmasıyla reaksiyon ortamında ileri oksidasyon ürünlerinin oluştuğunu ve bu durumun literatürdeki sonuçlarla benzerlik gösterdiğini ortaya koymuştur (Öztürmen vd., 2023; Farahmand vd., 2023). Gelişmiş oksidasyon ürünlerinin oluşmadığı, en yüksek aldehit seçiciliği ile en iyi dönüşümü sağlayan 8000/1 oksidan/katalizör oranı, MCM-41-CoPc-Ph(p) heterojen katalizörü için en uygun oksidan/katalizör oranı olarak belirlenmiştir.

4.2.6. MCM-41-CoPc-Ph(p) katalizörünün farklı susbtratlar üzerindeki katalitik aktivitesinin belirlenmesi

Farklı alkol türevlerinin oksidasyonunda ilgili aldehitin yüksek seçicilikle oluşup oluşamayacağını belirlemek büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla, MCM-41-CoPc-Ph(p) katalizörünün optimize edilmiş reaksiyon koşulları altında farklı alkol türevlerinin oksidasyon reaksiyonundaki katalitik davranışı da incelenmiştir. Çizelge 4.9’da farklı alkollerin oksidasyonunda MCM-41-CoPc-Ph(p) katalizörünün performansını özetlemektedir.

Çizelge 4.9. Heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p) varlığında benzil alkol türevlerinin karşılık gelen aldehitlere oksidasyonu^[a]

Deneme	Substrat	Zaman (saat)	Toplam Dönüşüm (%) ^[b]	Aldehit (%)	Asit (%)	Aldehit Seçiciliği (%)
1		1	40,7	40,7	-	100
		4	58,89	58,89	-	100
2		1	42,3	42,3	-	100
		4	55,17	55,17	-	100
3		1	46,7	46,7	-	100
		4	66,54	58,69	7,85	88
4		1	53,39	46,8	6,59	87,65
		4	69,95	43,62	26,33	62
5		1	40,2	40,2	-	100
		4	52,69	52,69	-	100
6		1	47,7	47,7	-	100
		4	74,53	74,53	-	100
7		1	45,8	45,8	-	100
		4	68,50	68,50	-	100
8		1	35,5	35,5	-	100
		4	60,91	60,91	-	100
9		1	42,46	42,46	-	100
		4	66,24	66,24	-	100
10 ^c		1	53,83	53,83	-	100
		4	82,83	61,75	21,08	74

^[a]Tepkime koşulları: çözücü: asetonitril (1.25 mL), benzil alkol (3×10^{-5} mol), oksidan: TBHP (8×10^{-4} mol), katalizör ($4,8 \times 10^{-5}$ mmol), ^[b]Dönüşümler benzil alkole dayalı GC ve HPLC Metodları ile belirlendi. Tepkimeler 80 °C’de 1 ve 4 saat boyunca gerçekleştirildi.

Reaksiyonun 1. saatinin sonunda GC analizleri, dönüşüm oranlarının orta seviyede olduğunu (%34-%55), ancak aldehit seçiciliklerinin yüksek olduğunu (%100) göstermiştir (Çizelge 4.9, deneme 1-10). En yüksek dönüşüm değeri %53,83 ile, 4-nitrobenzil alkolün MCM-41-CoPc-Ph(p) varlığında oksidasyonu sonucunda elde edilmiştir (Çizelge 4.9, deneme 10). Benzil alkol türevlerinin oksidasyon reaksiyonları optimize edilmiş 4 saatlik reaksiyon süresi boyunca devam ettirildiğinde, dönüşüm oranlarının %52,7 ile %82,8 arasında değiştiği belirlenmiştir. 3-metoksibenzil alkol, 4-metoksibenzil alkol ve 4-nitrobenzil alkol dışındaki benzil alkol türevlerinin oksidasyonunda aldehit seçiciliği %100 olarak bulunmuştur (Çizelge 4.9, deneme 1-2, 5-9). 4 saatlik reaksiyon süresinin sonunda, en düşük aldehit seçiciliği %62 ile 4-metoksibenzil alkolün oksidasyonunda elde edilmiştir (Çizelge 4.9, deneme 4).

Benzil alkol türevlerinin oksidasyon reaksiyonlarındaki davranışı elektron çekici veya verici gruplarla süstitüe edilmiş benzil alkol türevlerinin oksidasyon reaksiyonlarında elde edilen dönüşüm değerlerinin, benzil alkolün oksidasyonunda elde edilen dönüşüm değerlerinden genellikle daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, benzil alkolün para konumunda güçlü bir elektron çekici veya verici grubun varlığında, reaksiyon süresinin artmasıyla birlikte aldehit seçiciliğinde azalma ve asit türlerinin oluşumunda artış meydana geldiğini göstermektedir. Çizelge 4.9'daki sonuçlar bütün olarak incelendiğinde, benzen halkasındaki süstitüentlerin konumunun reaksiyon hızına kısmen etki ettiği daha net bir şekilde gözlemlenmiştir. Benzil alkolün orto konumuna bağlanan süstitüentler durumunda, oksidasyon reaksiyonunda elde edilen dönüşüm değerlerinin, meta ve para konumunda süstitüe edilmiş benzil alkol türevlerinin oksidasyonunda elde edilen dönüşüm değerlerine kıyasla daha düşük olduğu belirlenmiştir.

4.2.7. Heterojen Katalizörün Yeniden Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

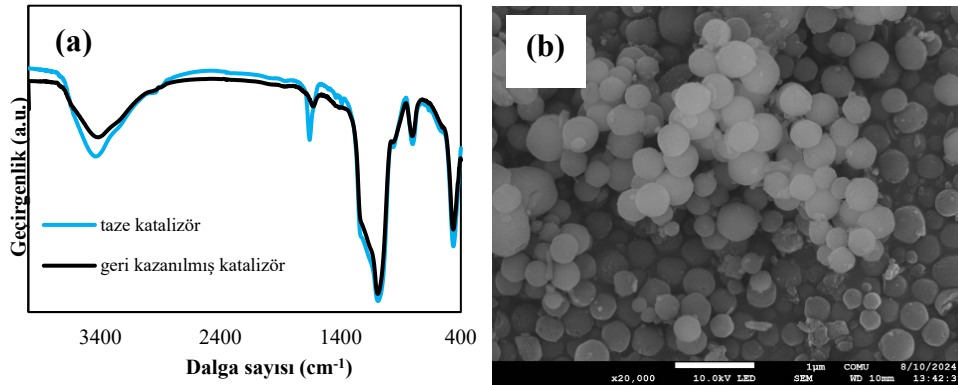
Bu çalışmada elde edilen MCM-41-CoPc-Ph(p) katalizörünün performansının sürdürülebilir olup olmadığını belirlemek amacıyla, katalizör reaksiyon ortamından ayrılarak aynı reaksiyonda yeniden kullanılabilirliği incelenmiştir. Bu amaçla, benzil alkolün benzaldehite oksidasyon reaksiyonunun tamamlanmasının ardından, MCM-41-CoPc-Ph(p) katalizörü reaksiyon ortamından süzülmüş, reaksiyon çözücüsü ile yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur. Bu şekilde geri kazanılan MCM-41-CoPc-Ph(p) katalizörü, benzil alkolün oksidasyon reaksiyonunda 3 döngü boyunca tekrar kullanılmıştır. Çizelge 4.10'da verilen sonuçlar, MCM-41-CoPc-Ph(p) katalizörünün ardışık 3 döngü boyunca yaklaşık olarak aynı dönüşüm oranlarını sağladığını göstermektedir.

Çizelge 4.10. Heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p) için yeniden kullanılabilirlik testi^[a]

Kullanım	Toplam Dönüşüm (%) ^[b]	Benzaldehit (%)	Benzoik asit (%)	Aldehit Seçiciliği (%)
1.	58.89	58.89	-	100
2.	57.11	54.53	2.58	95
3.	58.66	55.02	3.64	97

^[a]Tepkime koşulları: çözücü: asetonitril (1.25 mL), benzil alkol (3×10^{-5} mol), oksidan: TBHP (8×10^{-4} mol), katalizör ($4,8 \times 10^{-5}$ mmol), ^[b]Dönüşümler benzil alkole dayalı GC Metodu ile belirlendi. Tepkimeler 80 °C'de 4 saat boyunca gerçekleştirildi.

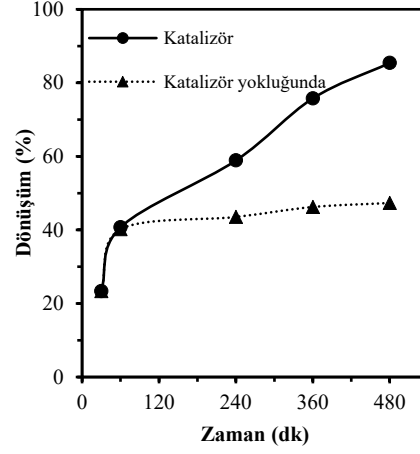
İlk döngüde %100 olan aldehit seçiciliği, 3. döngünün sonunda %95 olarak kaydedilmiştir. İlk döngü haricinde reaksiyon ortamında eser miktarda benzoik asit oluştuğu gözlemlenmiştir. Geri kazanılan katalizörün herhangi bir yapısal ve morfolojik değişime uğrayıp uğramadığını belirlemek amacıyla, FT-IR ve SEM analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen veriler taze katalizörle karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.15 a) Kullanımdan önce ve üçüncü çalışmadan sonra MCM-41-CoPc-Ph(p)'nin FT-IR spektrumu. b) Üçüncü çalışmadan sonra MCM-41-CoPc-Ph(p)'nin SEM görüntüsü.

Şekil 4.15'de yer alan geri kazanılan katalizör ile taze katalizörün FT-IR spektrumları üst üste bindirildiğinde, titreşimlerin ve konumlarının neredeyse aynı olduğu gözlemlenmiştir. Katalizörün ilk kullanım öncesi ve sonrası kaydedilen SEM görüntüleri, katalizörün kullanım öncesi ve sonrası aynı morfolojik yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar, geri kazanılan katalizörün 3 döngü sonrasında herhangi bir

yapısal ve morfolojik değişime uğramadığını ve katalitik etkisini kaybetmediğini doğrulamaktadır. Ek olarak Şekil 4.16’da gösterildiği gibi 1. saat sonunda MCM-41-CoPc-Ph(p) katalizörünün reaksiyon ortamından ayrılması ile gerçekleştirilen sıcak filtrasyon testi, MCM-41-CoPc-Ph(p) katalizörü olmadan reaksiyonun ilerlemediğini göstermiştir.



Şekil 4.16 MCM-41-CoPc-Ph(p) için sıcak süzme testi.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, çevresel konumlarında C₂ simetrik diol grubu taşıyan kobalt(II) ftalosiyanın bileşiğinin, MCM-41-Cl destek malzemesine kovalent bağlanmasıyla heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p)'nin sentezlenmesi ve elde edilen heterojen katalizörün karakterizasyonu sunulmuştur.

Elde edilen katalizörün katalitik performansı, benzil alkol türevlerinin oksidasyon reaksiyonlarında test edilmiştir. MCM-41 destek malzemesi sayesinde, katı katalizör reaksiyon ortamından basit bir filtrasyon veya santrifüj işlemiyle ayrılabilmiş ve böylece yeniden kullanılabilir hale gelmiştir.

On farklı benzil alkol türevinin oksidasyon reaksiyonlarında elde edilen dönüşüm oranları %52,7 ile %82,8 arasında değişmiştir. En yüksek dönüşüm oranı %82,8 ile MCM-41-CoPc-Ph(p) katalizörünün 4-nitrobenzil alkolün oksidasyon reaksiyonundaki kullanımıyla elde edilmiştir. 4-nitrobenzil alkol, 4-metoksibenzil alkol ve 3-metoksibenzil alkol dışında kalan benzil alkol türevlerinde aldehit seçiciliği %100 olarak belirlenmiştir. MCM-41-CoPc-Ph(p) katalizörünün yeniden kullanılabilirliği üzerine yapılan testler, katalizörün üç ardışık döngü boyunca katalitik aktivitesini kaybetmediğini ve tekrar kullanılabilir olduğunu göstermiştir.

MCM-41-CoPc-Ph(p) katalizörünün literatürdeki heterojen katalizörlerle karşılaştırılması değerlendirildiğinde, literatürde geniş bir heterojen katalizör yelpazesi ve bunların çeşitli uygulama alanları bulunduğu görülmektedir. Benzil alkol oksidasyon reaksiyonunda kullanılan katalizörler ve bunların performansları literatürde kayıtlı olmasına rağmen, sonuçların farklı şekillerde sunulması nedeniyle katalizör performanslarını karşılaştırmak oldukça zordur. Çizelge 5.1'de literatürde bugüne kadar benzil alkol oksidasyonu için rapor edilen yüksek aktivite gösteren bazı heterojen katalizörlerin katalitik performansları ile bu çalışmada sentezlenen MCM-41-CoPc-Ph(p) heterojen katalizörünün katalitik performansının karşılaştırması sunulmuştur.

Çizelge 5.1. MCM-41-CoPc-Ph(p)'nin benzil alkolün oksidasyonundaki katalitik verimliliğinin literatürde daha önce bildirilen katalizörlerin sonuçlarıyla karşılaştırılması

Katalizör	Zaman (saat)	Sıcaklık (°C)	Çözücü	Oksidan	Dönüşüm (%)	Seçicilik (%)	Referans
CoPc-MCM-41	6	80	Asetonitril	TBHP	56,5	97	Gök vd., 2024
TACoPc-Ph(p)/Si-Cl	6	25	Asetonitril	H ₂ O ₂	60	98	Farahmand vd., 2023
CoPc-Ph(p)/g-C ₃ N ₄	0,33	30	Asetonitril	O ₂	26,8	99	Chu vd., 2022
CoPc-Ph(p)/MWCNTs	6	80	Toluen	TBHP	50,02	89	Qui vd., 2022
mCoPc/Cu-BDC-2	4	80	Asetonitril	H ₂ O ₂	61	100	Yin vd., 2020
CoPc-Ph(p)-MWCNTs	8	60	Dimetilformamid	TBHP	84,11	47,85	Wang vd., 2021
CoPc-ZnO	8	80	-	TBHP	70,5	100	Ebadi vd., 2017
MCM-41-CoPc-Ph(p)	4	80	Asetonitril	TBHP	59	100	Bu çalışma

Çizelge 5.1’de sunulan veriler, MCM-41-CoPc-Ph(p) heterojen katalizörünün tekrar kullanılabilirlik, dönüşüm oranı ve aldehit seçiciliği açısından literatürde bildirilen çoğu katalizörden daha iyi katalitik performans sergilediğini göstermektedir. MCM-41-CoPc-Ph(p) katalizörü; %100 aldehit seçiciliği, kısa reaksiyon süresi (4 saat) ve yüksek dönüşüm oranı (%59) ile dikkat çekmektedir. Özellikle seçicilik açısından, %100 değerine ulaşan az sayıdaki sistemden biri olması ve bunu sürdürülebilir şekilde gerçekleştirebilmesi önemli bir avantajdır.

Literatürde daha yüksek dönüşüm oranlarına (örn. %84,11 CoPc-Ph(p)/MWCNTs) ulaşılmış olsa da bu sistemlerde seçicilik değerinin oldukça düşük (%47,85) olduğu görülmektedir. Bu da ürün saflığı açısından büyük bir dezavantaj oluşturmaktadır.

Literatürde Gök ve arkadaşları tarafından rapor edilen C₂-simetrik diol süstitüe kobalt(II) ftalosiyanın [CoPc-Ph(p)] kompleksi, homojen ortamda benzil alkol oksidasyonunda %94 dönüşüm ve %82 seçicilik sağlamıştır (Gök vd., 2020). Aynı çalışmada farklı ftalosiyanın türevleri de incelenmiş ve bu türevlerde seçiciliğin %40–60 seviyelerine kadar düştüğü rapor edilmiştir. Bu durum, homojen CoPc katalizörlerinin yüksek dönüşüm değerlerine ulaşabilmesine karşın, yan ürün oluşumundan kaynaklanan seçicilik kayıplarına açık olduğunu göstermektedir. Bu tez kapsamında ise literatürde homojen ortamda test edilen aynı kompleks, MCM-41 yüzeyine kovalent olarak immobilize edilerek heterojen bir katalizör formunda değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, dönüşüm oranının %82,8 ile homojen sisteme göre bir miktar daha düşük

kaldığını; buna karşılık, seçiciliğin %100 benaldehit yönünde gerçekleşerek homojen sistemlerde görülen kayıpların tamamen ortadan kalktığını ortaya koymuştur. Ayrıca geliştirilen katalizörün üç döngü boyunca yapısal bozulma olmadan tekrar kullanılabilmesi, homojen sistemlere kıyasla sürdürülebilirlik açısından önemli bir avantaj sağlamaktadır. Bu bulgular, heterojenleştirilmiş ftalosiyanın katalizörlerinin organik oksidasyon reaksiyonlarında yalnızca seçiciliği artırmakla kalmadığını, aynı zamanda tekrar kullanılabilirlik özellikleri sayesinde yeşil ve sürdürülebilir kataliz yaklaşımlarına katkı sunduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Allen, C. M., Sharman, W. M., ve Van Lier, J. E. (2001). Current status of phthalocyanines in the photodynamic therapy of cancer. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 05(02), 161–169. <https://doi.org/10.1002/jpp.324>.
- ALothman, Z. (2012). A review: Fundamental Aspects of Silicate mesoporous Materials. *Materials*, 5(12), 2874–2902. <https://doi.org/10.3390/ma5122874>.
- Aranyos, V., Castaño, A. M., Grennberg, H., Hawthorne, M. F., Sjöberg, S., Tallec, A., Shono, T., ve Toftlund, H. (1999). An application of the Stille coupling for the preparation of arylated phthalonitriles and phthalocyanines. *Acta Chemica Scandinavica*, 53, 714–720. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.53-0714>.
- Arlı, O. T., Gök, Y., ve Gök, H. Z. (2023). pH responsive curcumin released from urea-amine group functionalized mesoporous organosilica nanoparticles. *Turkish Journal of Chemistry*, 47(6), 1518–1528. <https://doi.org/10.55730/1300-0527.3632>.
- Bähn, S., Imm, S., Neubert, L., Zhang, M., Neumann, H., ve Beller, M. (2011). The catalytic amination of alcohols. *ChemCatChem*, 3(12), 1853–1864. <https://doi.org/10.1002/cctc.201100255>.
- Bata, P., Demjén, A., Notheisz, F., ve Zsigmond, Á. (2012). Comparative Study of Immobilized Phthalocyanines in Oxidative Degradation. *The Open Catalysis Journal*, 5(1), 50–55. <https://doi.org/10.2174/1876214x01205010050>.
- Ben-Hur, E., ve Rosenthal, I. (1986). Photohemolysis of human erythrocytes induced by aluminum phthalocyanine tetrasulfonate. *Cancer Letters*, 30(3), 321–327. [https://doi.org/10.1016/0304-3835\(86\)90057-1](https://doi.org/10.1016/0304-3835(86)90057-1).
- Bibak, S., Marjani, A. P., ve Aslaheh, H. S. (2024). MCM-41 supported 2-aminothiophenol/Cu complex as a sustainable nanocatalyst for Suzuki coupling reaction. *Scientific Reports*, 14(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-024-69101-3>.
- Cao, H., Gong, M., Wang, M., Tang, Q., Wang, L., ve Zheng, X. (2022). Steady/transient state spectral researches on the solvent-triggered and photo-induced novel properties of metal-coordinated phthalocyanines. *RSC Advances*, 12(10), 5964–5970. <https://doi.org/10.1039/d1ra08345g>.
- Castano, A. P., Demidova, T. N., ve Hamblin, M. R. (2004). Mechanisms in photodynamic therapy: part one—photosensitizers, photochemistry and cellular localization. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 1(4), 279–293. [https://doi.org/10.1016/s1572-1000\(05\)00007-4](https://doi.org/10.1016/s1572-1000(05)00007-4).
- Chal, R., Gérardin, C., Bulut, M., ve Van Donk, S. (2010). Overview and Industrial Assessment of Synthesis Strategies towards Zeolites with Mesopores. *ChemCatChem*, 3(1), 67–81. <https://doi.org/10.1002/cctc.201000158>.

- Chandra, R., Tiwari, M., Kaur, P., Sharma, M., Jain, R., ve Dass, S. (2000). Metalloporphyrins—Applications and clinical significance. *Indian Journal of Clinical Biochemistry*, 15(S1), 183–199. <https://doi.org/10.1007/bf02867558>.
- Chatterjee, D. K., Fong, L. S., ve Zhang, Y. (2008). Nanoparticles in photodynamic therapy: An emerging paradigm. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60(15), 1627–1637. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2008.08.003>.
- Chen, D., Zheng, Z., Zhang, C., Luo, Y., Xiao, S., Miao, Q., Liu, K., ve Xiao, B. (2024). Adsorption and sensing characteristics of insulating gas C4F7N on 3d late transition metal-phthalocyanine: Theoretical and experimental study. *High Voltage*, 9(4), 870–878. <https://doi.org/10.1049/hve2.12437>.
- Chen, R., Li, H., Chu, D., ve Wang, G. (2009). Unraveling oxygen reduction reaction mechanisms on Carbon-Supported Fe-Phthalocyanine and Co-Phthalocyanine catalysts in alkaline solutions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(48), 20689–20697. <https://doi.org/10.1021/jp906408y>.
- Choi, E., Lim, D., ve Kim, S. (2020). Hydrolytic surface erosion of mesoporous silica nanoparticles for efficient intracellular delivery of cytochrome c. *Journal of Colloid and Interface Science*, 560, 416–425. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.10.100>.
- Chu, X., Liu, H., Yu, H., Bai, L., Yang, F., Zhao, L., Zhao, Z., Jiao, Y., Li, W., Zhang, G., ve Jing, L. (2022). Improved visible-light activities of ultrathin CoPc/g-C3N4 heterojunctions by N-doped graphene modulation for selective benzyl alcohol oxidation. *Materials Today Energy*, 25, 100963. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2022.100963>.
- Claessens, C. G., Hahn, U., ve Torres, T. (2008). Phthalocyanines: From outstanding electronic properties to emerging applications. *The Chemical Record*, 8(2), 75–97. <https://doi.org/10.1002/tcr.20139>.
- Climent, M. J., Corma, A., ve Iborra, S. (2011). Homogeneous and heterogeneous catalysts for multicomponent reactions. *RSC Advances*, 2(1), 16–58. <https://doi.org/10.1039/c1ra00807b>.
- Davies, I. W., Matty, L., Hughes, D. L., ve Reider, P. J. (2001). Are heterogeneous catalysts precursors to homogeneous catalysts? *Journal of the American Chemical Society*, 123(41), 10139–10140. <https://doi.org/10.1021/ja016877v>.
- DeRosa, M. (2002). Photosensitized singlet oxygen and its applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 233–234, 351–371. [https://doi.org/10.1016/s0010-8545\(02\)00034-6](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(02)00034-6).
- Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M., ve Garcia, H. (2012). Commercial metal–organic frameworks as heterogeneous catalysts. *Chemical Communications*, 48(92), 11275. <https://doi.org/10.1039/c2cc34329k>.

- Dolphin, D., Traylor, T. G., ve Xie, L. Y. (1997). Polyhaloporphyrins: unusual ligands for metals and Metal-Catalyzed oxidations. *Accounts of Chemical Research*, 30(6), 251–259. <https://doi.org/10.1021/ar960126u>.
- Ebadi, A., ve Shojaei, S. (2017). Synthesis, characterization and catalytic performance in the selective oxidation of alcohols by metallophthalocyanines supported on zinc oxide nanoparticles. *Journal of Nanostructures*. 7(1), 57-63 <https://doi.org/10.22052/jns.2017.01.007>.
- El-Nahass, M., Zeyada, H., Aziz, ve El-Ghamaz, N. (2004). Structural and optical properties of thermally evaporated zinc phthalocyanine thin films. *Optical Materials*, 27(3), 491–498. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2004.04.010>.
- Farahmand, S., Ayazi-Nasrabadi, R., ve Zolfigol, M. A. (2023). Amino-cobalt(II)phthalocyanine supported on silica chloride as an efficient and reusable heterogeneous photocatalyst for oxidation of alcohols. *Tetrahedron Letters*, 118, 154403. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2023.154403>.
- Figueira, F., Pereira, P., Silva, S., Cavaleiro, J., ve Tome, J. (2014). Porphyrins and Phthalocyanines Decorated with Dendrimers: Synthesis and Biomedical Applications. *Current Organic Synthesis*, 11(1), 110–126. <https://doi.org/10.2174/15701794113106660089>.
- Fukui, M., Katayama, N., Ozaki, Y., Araki, T., ve Iriyama, K. (1991). Structural characterization of phthalocyanine Langmuir—Blodgett multilayer assemblies by FT-IR spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 177(3), 247–251. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(91\)85024-q](https://doi.org/10.1016/0009-2614(91)85024-q).
- Gorduk, S., Avciata, O., ve Avciata, U. (2017). Photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation by non-peripherally tetra substituted phthalocyanine-TiO₂ nanocomposites. *Inorganica Chimica Acta*, 471, 137–147. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.11.004>.
- Gök, H. Z., ve Yilmaz, M. K. (2019). Peripherally 1,2-dinaphthyl ethanediol substituted phthalocyanine complexes:synthesis, characterization, aggregation, and application in benzyl alcoholoxidation at room temperature. *Turkish Journal of Chemistry*. 43(4), 1017–1029. <https://doi.org/10.3906/kim-1903-71>.
- Gök, H. Z., Gök, Y., ve Yılmaz, M. K. (2020). Oxidation of benzyl alcohol by novel peripherally and non-peripherally modular C₂-symmetric diol substituted cobalt (II) phthalocyanines. *Applied Organometallic Chemistry*, 34(8). <https://doi.org/10.1002/aoc.5669>.
- Gök, Y., ve Gök, H. Z. (2024). Preparation of mesoporous silica and organosilica nanostructures functionalized with C₂-symmetric diol and their catalytic performance in diethylzinc addition to aromatic aldehydes. *Applied Organometallic Chemistry*, 38(3). <https://doi.org/10.1002/aoc.7359>.
- Gök, Y., Arlı, O. T., Gök, H. Z., ve Erdem, R. (2024). Preparation of mesoporous silica nanostructure functionalized with hydrobenzoin substituted phthalocyanine and

- its catalytic performance in benzyl alcohol oxidation. *Applied Organometallic Chemistry*. <https://doi.org/10.1002/aoc.7925>.
- Gök, Y., Aykut, İ. T., ve Gök, H. Z. (2020). Readily accessible mesoporous silica nanoparticles supported chiral urea-amine bifunctional catalysts for enantioselective reactions. *Applied Organometallic Chemistry*, 34(12). <https://doi.org/10.1002/aoc.6015>.
- Hamad, O.A., Kareem R.O. ve Omer, P.K. (2024). Recent developments in synthesis, properties, characterization, and application of phthalocyanine and metal phthalocyanine, *Journal of Chemical Reviews*, 6(1), (2024). <https://doi.org/10.48309/jcr.2024.412899.1250>.
- Hamza, A., ve Srinivas, D. (2008). Selective oxidation of benzyl alcohol over copper phthalocyanine immobilized on MCM-41. *Catalysis Letters*, 128(3–4), 434–442. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9770-4>.
- Humphreys, J., Lan, R., ve Tao, S. (2020). Development and recent progress on ammonia synthesis catalysts for Haber–Bosch process. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2(1). <https://doi.org/10.1002/aesr.202000043>.
- Iaia, E. P., Rana, G. R., Soyemi, A., Shrestha, A. B., Martin, M. E. S., Groeber, J. L., Diemer, C. R., Szilvási, T., Bakker, M. G., ve Harris, J. W. (2024). Metal phthalocyanines encapsulated in faujasite zeolites for Gas-Phase CO oxidation. *ACS Applied Nano Materials*, 7(16), 18824–18840. <https://doi.org/10.1021/acsanm.4c02406>.
- Imahori, H., Umeyama, T., ve Ito, S. (2009). Large Π -Aromatic molecules as potential sensitizers for highly efficient Dye-Sensitized solar cells. *Accounts of Chemical Research*, 42(11), 1809–1818. <https://doi.org/10.1021/ar900034t>.
- Kao, P., Chu, S., Liu, S., You, Z., ve Chuang, C. (2006). Improved performance of organic Light-Emitting diodes using a Metal-Phthalocyanine Hole-Injection layer. *Journal of the Electrochemical Society*, 153(6), H122. <https://doi.org/10.1149/1.2189267>.
- Kleitz, F., Bérubé, F., Guillet-Nicolas, R., Yang, C., ve Thommes, M. (2010). Probing adsorption, pore condensation, and hysteresis behavior of pure fluids in Three-Dimensional cubic mesoporous KIT-6 silica. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(20), 9344–9355. <https://doi.org/10.1021/jp909836v>.
- Klyamer, D., Bonegardt, D., ve Basova, T. (2021). Fluoro-Substituted metal phthalocyanines for active layers of chemical sensors. *Chemosensors*, 9(6), 133. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9060133>.
- Konarev, D. V., Kuzmin, A. V., Faraonov, M. A., Ishikawa, M., Khasanov, S. S., Nakano, Y., Otsuka, A., Yamochi, H., Saito, G., ve Lyubovskaya, R. N. (2014). Synthesis, Structures, and Properties of Crystalline Salts with Radical Anions of Metal-Containing and Metal-Free Phthalocyanines. *Chemistry - A European Journal*, 21(3), 1014–1028. <https://doi.org/10.1002/chem.201404925>.

- Lessard, B. H., White, R. T., Al-Amar, M., Plint, T., Castrucci, J. S., Josey, D. S., Lu, Z., ve Bender, T. P. (2015). Assessing the Potential Roles of Silicon and Germanium Phthalocyanines in Planar Heterojunction Organic Photovoltaic Devices and How Pentafluoro Phenoxylation Can Enhance π - π Interactions and Device Performance. *ACS Applied Materials veInterfaces*, 7(9), 5076–5088. <https://doi.org/10.1021/am508491v>.
- Li, C., Zheng, P., Li, J., Zhang, H., Cui, Y., Shao, Q., Ji, X., Zhang, J., Zhao, P., ve Xu, Y. (2003). The dual roles of oxodiperoxovanadate both as a nucleophile and an oxidant in the green oxidation of benzyl alcohols or benzyl halides to aldehydes and ketones. *Angewandte Chemie*, 115(41), 5217–5220. <https://doi.org/10.1002/ange.200351902>.
- Liao, M., ve Scheiner, S. (2001). Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, Metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg. *The Journal of Chemical Physics*, 114(22), 9780–9791. <https://doi.org/10.1063/1.1367374>.
- Lim, C., Shin, J., Lee, Y., Kim, J., Oh, K. S., Yuk, S. H., Jeong, S. Y., Kwon, I. C., ve Kim, S. (2012). Phthalocyanine-Aggregated polymeric nanoparticles as Tumor-Homing Near-Infrared absorbers for photothermal therapy of cancer. *Theranostics*, 2(9), 871–879. <https://doi.org/10.7150/thno.4133>.
- Linstead, R. P., Noble, E. G., ve Wright, J. M. (1937). 187. Phthalocyanines. Part IX. Derivatives of thiophen, thionaphthen, pyridine, and pyrazine, and a note on the nomenclature. *Journal of the Chemical Society*, 911. <https://doi.org/10.1039/jr9370000911>.
- Lomax, S. Q. (2005). Phthalocyanine and quinacridone pigments: their history, properties and use. *Studies in Conservation*, 50, 19–29. <https://doi.org/10.1179/sic.2005.50.supplement-1.19>.
- Long, N. J. (1995). Organometallic Compounds for Nonlinear Optics—The search for en-light-enment! *Angewandte Chemie International Edition*, 34(1), 21–38. <https://doi.org/10.1002/anie.199500211>.
- McKeown, N. B. (1998). *Phthalocyanine materials: Synthesis, structure and Function*. Cambridge, Cambridge University Press.
- Morimune, T., Kajii, H., ve Ohmori, Y. (2006). Photoresponse properties of a High-Speed organic photodetector based on Copper–Phthalocyanine under red light illumination. *IEEE Photonics Technology Letters*, 18(24), 2662–2664. <https://doi.org/10.1109/lpt.2006.887786>.
- Moser, F. H., ve Thomas, A. L. (1964). Phthalocyanine compounds. *Journal of Chemical Education*, 41(5), 245. <https://doi.org/10.1021/ed041p245>.
- Moss, G. P. (1987). Nomenclature of tetrapyrroles (Recommendations 1986). *Pure and Applied Chemistry*, 59(6), 779–832. <https://doi.org/10.1351/pac198759060779>.

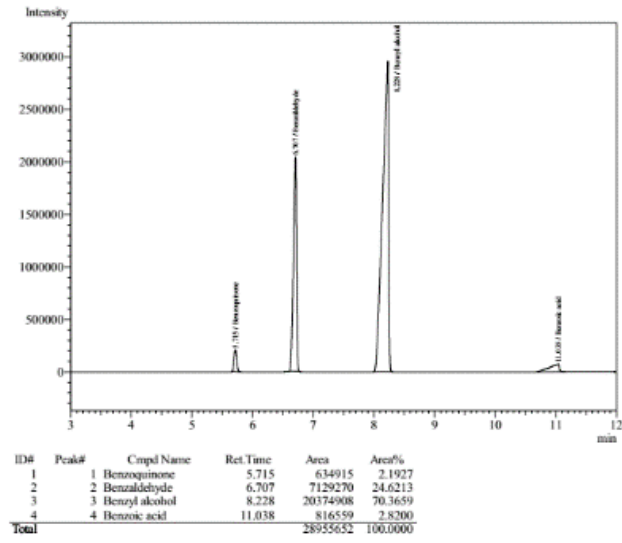
- Nasiriani, T., Nazeri, M. T., ve Shaabani, A. (2023). Cobalt phthalocyanine conjugated SBA-15 mesoporous silica via the Ugi four-component reaction: A potential heterogeneous catalytic nanocomposite for CO₂ fixation reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*, 354, 112514. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112514>.
- Nikoorazm, M., Ghorbani-Choghamarani, A., Khanmoradi, M., ve Moradi, P. (2018). Synthesis and characterization of Cu(II)-Adenine-MCM-41 as stable and efficient mesoporous catalyst for the synthesis of 5-substituted 1H-tetrazoles and 1H-indazolo [1,2-b]phthalazine-triones. *Journal of Porous Materials*, 25(6), 1831–1842. <https://doi.org/10.1007/s10934-018-0597-0>.
- Nikoorazm, M., Ghorbani-Choghamarani, A., Noori, N., ve Tahmasbi, B. (2016). Palladium 2-mercapto-N-propylacetamide complex anchored onto MCM-41 as efficient and reusable nanocatalyst for Suzuki, Stille and Heck reactions and amination of aryl halides. *Applied Organometallic Chemistry*, 30(10), 843–851. <https://doi.org/10.1002/aoc.3512>.
- Nyokong, T. (2006). Effects of substituents on the photochemical and photophysical properties of main group metal phthalocyanines. *Coordination Chemistry Reviews*, 251(13–14), 1707–1722. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.11.011>.
- Öztürmen, B. A., Akkol, Ç., Saka, E. T., ve Biyiklioglu, Z. (2023). Synthesis of water soluble cobalt(II), copper(II) phthalocyanines and their usage as a catalyst in the photooxidation of benzyl alcohol in biphasic catalysis. *Inorganic Chemistry Communications*, 158, 111647. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111647>.
- Piantek, M., Serrate, D., Moro-Lagares, M., Algarabel, P., Pascual, J. I., ve Ibarra, M. R. (2014). Manganese phthalocyanine derivatives synthesized by On-Surface cyclotetramerization. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(31), 17895–17899. <https://doi.org/10.1021/jp506652j>.
- Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, A., Guillon, D., ve Weber, P. (1982). Annelides. 7. Discotic mesophases obtained from substituted metallophthalocyanines. Toward liquid crystalline one-dimensional conductors. *Journal of the American Chemical Society*, 104(19), 5245–5247. <https://doi.org/10.1021/ja00383a050>.
- Pirouzman, M., Amini, M. M., Safari, N., ve Hamoule, T. (2013). Immobilization of Cobalt Phthalocyanine and Tetrasulfophthalocyanine onto MCM-41 and MCM-48: Effect of Immobilization Method on Catalytic Activity. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130233>.
- Šafařík, I., ve Šafaříková, M. (1997). Copper Phthalocyanine Dye Immobilized on Magnetite Particles: An Efficient Adsorbent for Rapid Removal of Polycyclic Aromatic Compounds from Water Solutions and Suspensions. *Separation Science and Technology*, 32(14), 2385–2392. <https://doi.org/10.1080/01496399708000775>.

- Sanusi, K., Stone, J. M., ve Nyokong, T. (2014). Nonlinear optical behaviour of indium-phthalocyanine tethered to magnetite or silica nanoparticles. *New Journal of Chemistry*, 39(3), 1665–1677. <https://doi.org/10.1039/c4nj01619j>.
- Schmitt, F., Sauther, J., Lach, S., ve Ziegler, C. (2011). Characterization of the interface interaction of cobalt on top of copper- and iron-phthalocyanine. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 400(3), 665–671. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-4691-2>.
- Sing, K. S. W. (1982). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional). *Pure and Applied Chemistry*, 54(11), 2201–2218. <https://doi.org/10.1351/pac198254112201>.
- Sorokin, A. B. (2013). Phthalocyanine Metal complexes in Catalysis. *ChemInform*, 44(48). <https://doi.org/10.1002/chin.201348213>.
- Tackley, D. R., Dent, G., ve Smith, W. E. (2001). Phthalocyanines: structure and vibrations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3(8), 1419–1426. <https://doi.org/10.1039/b007763l>.
- Tahmasbi, B., Nikoorazm, M., Moradi, P., ve Tyula, Y. A. (2022). A Schiff base complex of lanthanum on modified MCM-41 as a reusable nanocatalyst in the homoselective synthesis of 5-substituted 1H-tetrazoles. *RSC Advances*, 12(53), 34303–34317. <https://doi.org/10.1039/d2ra05413b>.
- Van Deelen, T. W., Mejía, C. H., ve De Jong, K. P. (2019). Control of metal-support interactions in heterogeneous catalysts to enhance activity and selectivity. *Nature Catalysis*, 2(11), 955–970. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0364-x>.
- Wang, F., Qiao, X., Xiong, T., ve Ma, D. (2008). The role of molybdenum oxide as anode interfacial modification in the improvement of efficiency and stability in organic light-emitting diodes. *Organic Electronics*, 9(6), 985–993. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2008.07.009>.
- Wang, H., Bu, Y., Dai, W., Li, K., Wang, H., ve Zuo, X. (2015). Well-dispersed cobalt phthalocyanine nanorods on graphene for the electrochemical detection of hydrogen peroxide and glucose sensing. *Sensors and Actuators B Chemical*, 216, 298–306. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.04.044>.
- Wang, J., ve Blau, W. J. (2008). Linear and nonlinear spectroscopic studies of phthalocyanine-carbon nanotube blends. *Chemical Physics Letters*, 465(4–6), 265–271. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.09.073>.
- Wang, L., Pan, D., Zhou, M., Liang, Q., ve Li, Z. (2021). Effect of phthalocyanines supported carbon nanotube for the catalytic oxidation of benzyl alcohol. *Solid State Sciences*, 113, 106546. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106546>.

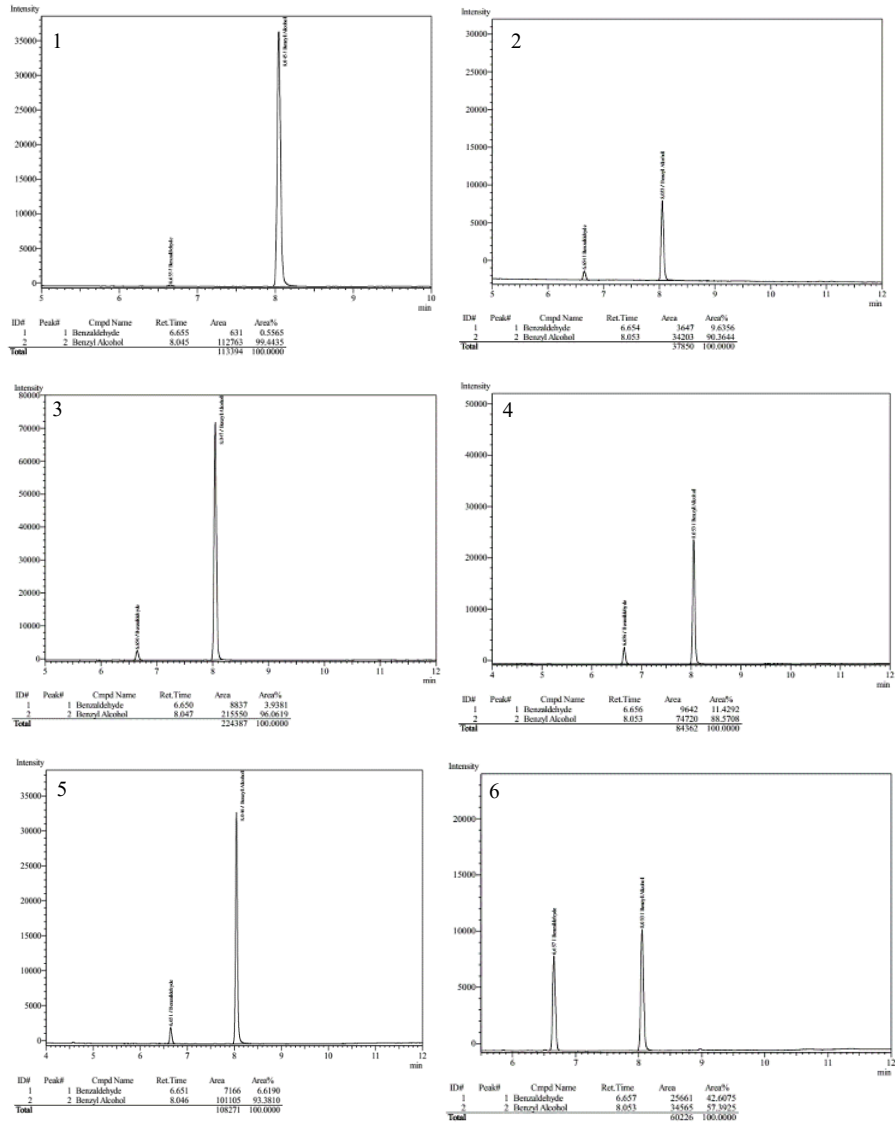
- Wang, R., Liu, Y., Zuo, P., Zhang, Z., Lei, N., ve Liu, Y. (2020). Phthalocyanine-sensitized evolution of hydrogen and degradation of organic pollutants using polyoxometalate photocatalysts. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(15), 18831–18842. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08425-9>.
- Wei, T. H., Hagan, D. J., Sence, M. J., Van Stryland, E. W., Perry, J. W., ve Coulter, D. R. (1992). Direct measurements of nonlinear absorption and refraction in solutions of phthalocyanines. *Applied Physics B*, 54(1), 46–51. <https://doi.org/10.1007/bf00331733>.
- Xie, W., ve Wang, H. (2020). Immobilized polymeric sulfonated ionic liquid on core-shell structured Fe₃O₄/SiO₂ composites: A magnetically recyclable catalyst for simultaneous transesterification and esterifications of low-cost oils to biodiesel. *Renewable Energy*, 145, 1709–1719. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.092>.
- Xie, W., Han, Y., ve Wang, H. (2018). Magnetic Fe₃O₄/MCM-41 composite-supported sodium silicate as heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Renewable Energy*, 125, 675–681. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.03.010>.
- Yang, J., Zhao, X., Qi, X., Wen, J., ve Zhang, H. (2024). Potassium-promoted Ru-MCM-41 catalyst via in situ loading for effective low-temperature ammonia decomposition. *New Journal of Chemistry*, 48(18), 8195–8202. <https://doi.org/10.1039/d3nj05953g>.
- Yang, Y. C., Ward, J. R., ve Seiders, R. P. (1985). Dimerization of cobalt(II) tetrasulfonated phthalocyanine in water and aqueous alcoholic solutions. *Inorganic Chemistry*, 24(12), 1765–1769. <https://doi.org/10.1021/ic00206a011>.
- Yilmaz, I. (2007). In situ monitoring of metallation of metal-free phthalocyanine via UV-Vis and steady-state fluorescence techniques. Thin-layer UV-Vis and fluorescence spectroelectrochemistry of a new non-aggregating and electrochromic manganese(3+) phthalocyanine. *New Journal of Chemistry*, 32(1), 37–46. <https://doi.org/10.1039/b709520a>.
- Yin, Y., Yang, H., Xin, Z., Zhang, C., Xu, G., Wang, Y., Dong, G., ve Zhang, X. (2020). β -mCoPc/Cu-BDC composites for oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde. *Journal of Coordination Chemistry*, 73(10), 1503–1515. <https://doi.org/10.1080/00958972.2020.1784406>.
- Yuen, A. P., Jovanovic, S. M., Hor, A., Klenkler, R. A., Devenyi, G. A., Loutfy, R. O., ve Preston, J. S. (2012). Photovoltaic properties of M-phthalocyanine/fullerene organic solar cells. *Solar Energy*, 86(6), 1683–1688. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2012.03.019>.
- Zeng, W., Yong, K. S., Kam, Z. M., Zhu, F., ve Li, Y. (2010). Effect of blend layer morphology on performance of ZnPc:C60-based photovoltaic cells. *Applied Physics Letters*, 97(13). <https://doi.org/10.1063/1.3493177>.

- Zhang, W., Kuo, K., Hou, Y., ve Ni, J. (1988). Direct observation of molecular images of lanthanide phthalocyanines. *Journal of Solid State Chemistry*, 74(2), 239–246. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90351-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90351-9).
- Zhihua, L., Xucheng, Z., Jiyong, S., Xiaobo, Z., Xiaowei, H., Tahir, H. E., ve Holmes, M. (2015). Fast response ammonia sensor based on porous thin film of polyaniline/sulfonated nickel phthalocyanine composites. *Sensors and Actuators B Chemical*, 226, 553–562. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.10.062>.
- Zhou, M., Du, X., Li, W., Li, X., Huang, H., Liao, Q., Shi, B., Zhang, X., ve Zhang, M. (2017). One-pot synthesis of redox-triggered biodegradable hybrid nanocapsules with a disulfide-bridged silsesquioxane framework for promising drug delivery. *Journal of Materials Chemistry B*, 5(23), 4455–4469. <https://doi.org/10.1039/c6tb03368g>.

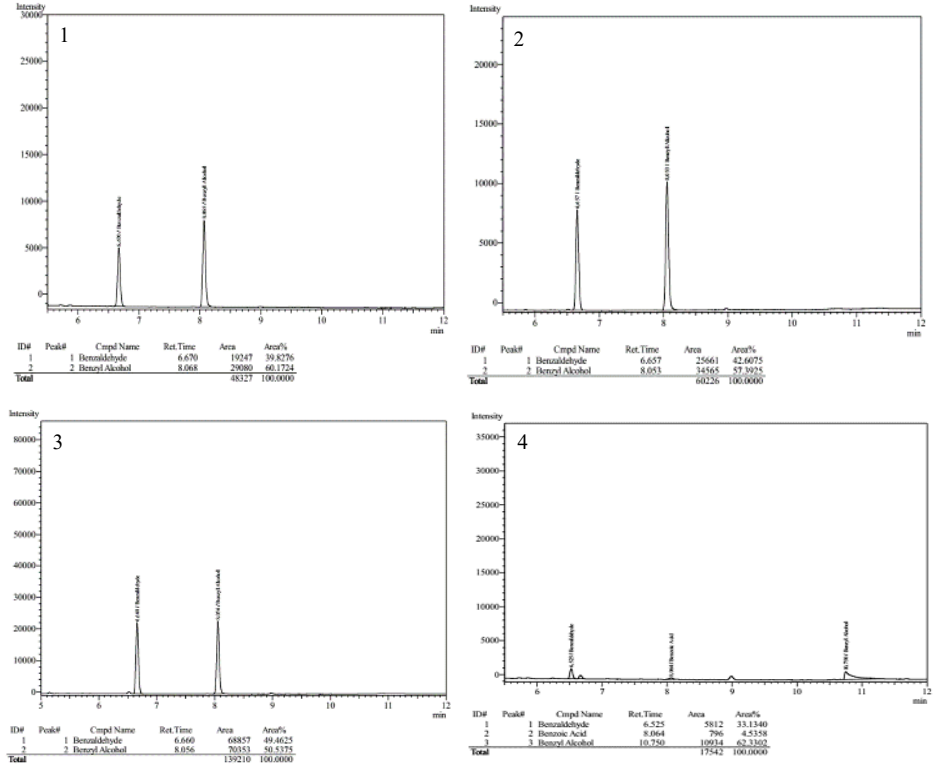
EKLER



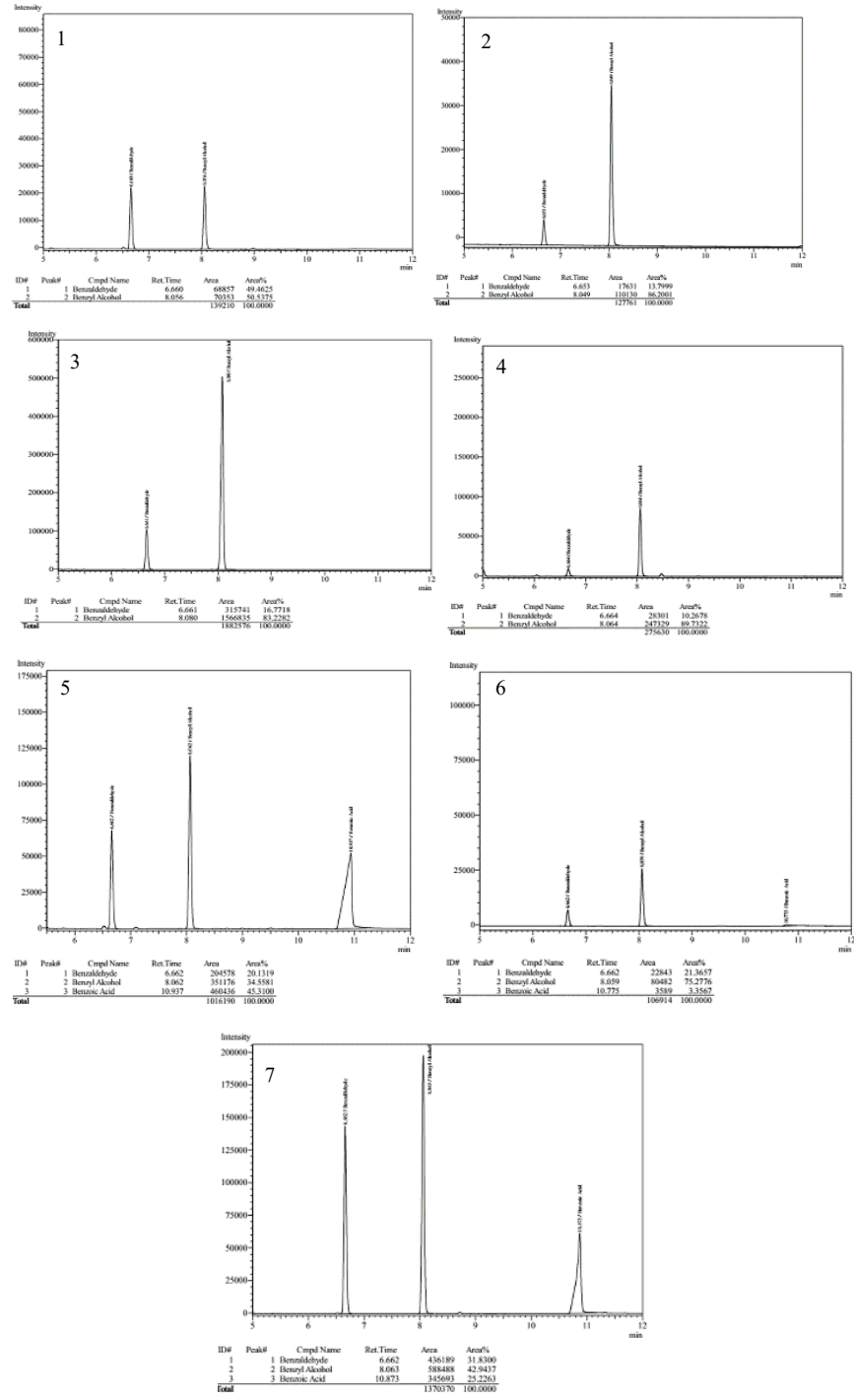
Ek 1 - Şekil 3.5 Benzil alkol, benzoik asit, benzaldehit ve benzokinon karışımının GC kromatogramı; çözücü: asetonitril



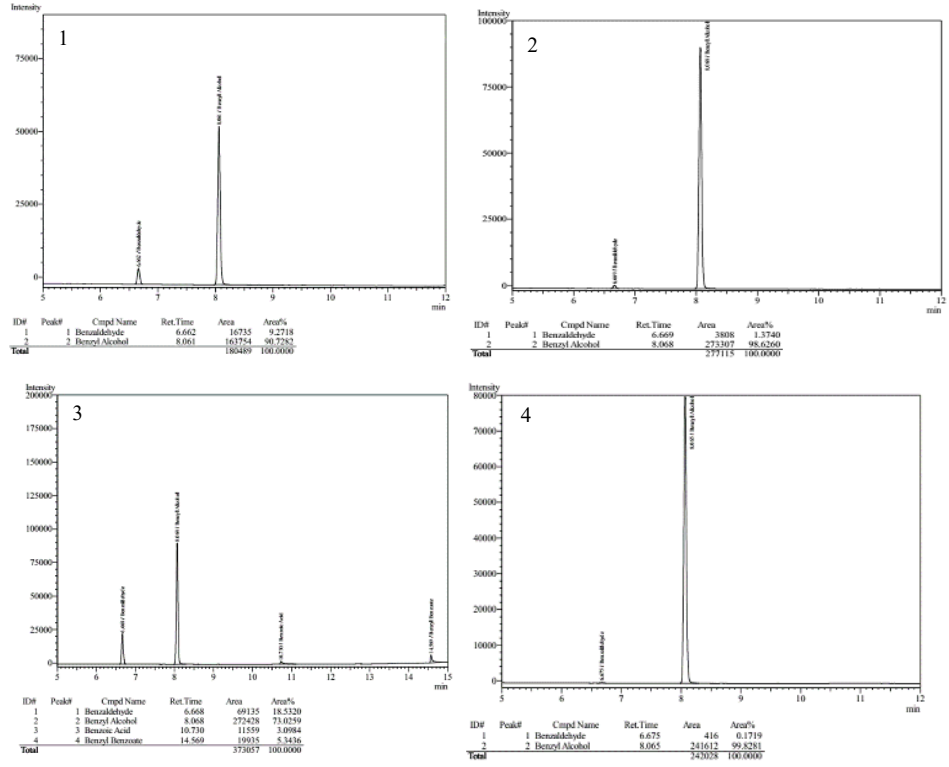
Ek 2 - Şekil 4.2 Başlangıç malzemeleri ve heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p) için sıcaklık farkı ile benzil alkolün ilgili ürünlere oksidasyonu reaksiyonlarına ait kromatogramlar. Çözücü: asetonitril, 25°C ve 80 °C; oksidan: TBHP, reaksiyon süresi: 2 saat (Çizelge 4.2).



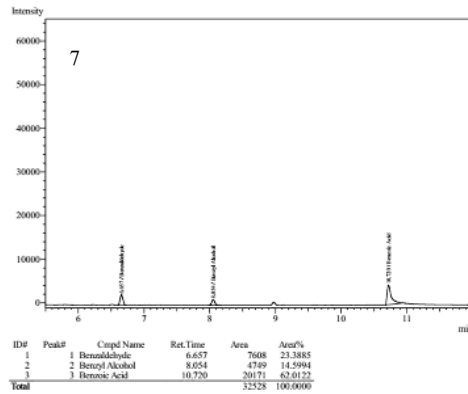
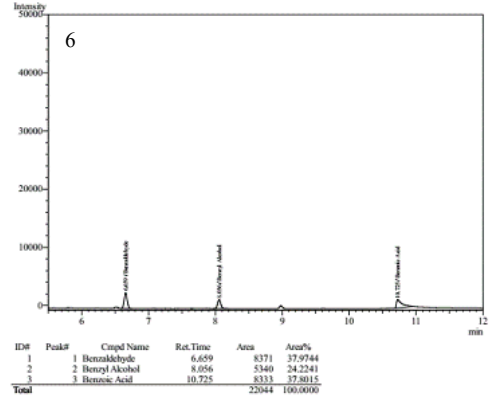
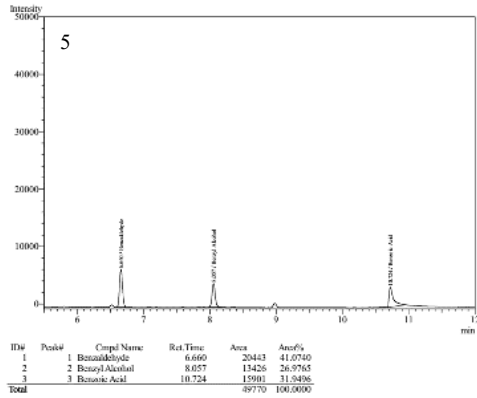
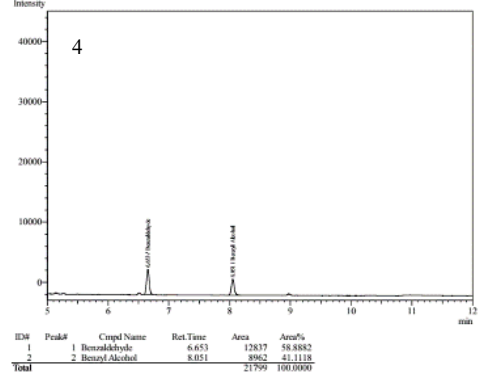
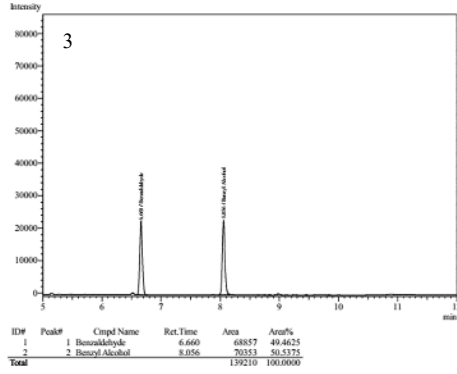
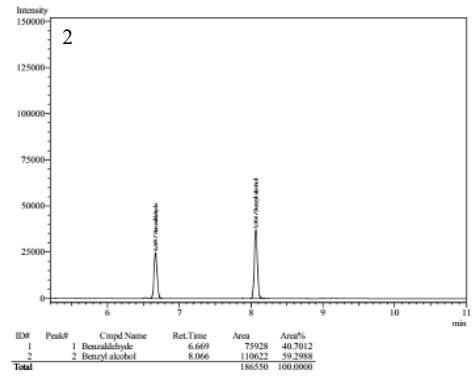
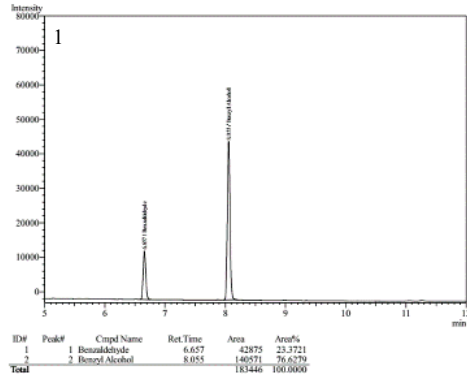
Ek 3 – Şekil 4.3 Heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p) varlığında benzil alkol oksidasyonu üzerinde çözücü miktarının etkisi reaksiyonlarına ait kromatogramlar. Çözücü: asetonitril (1,25 mL), 80 °C; oksidan: TBHP, reaksiyon süresi: 2 saat (Çizelge 4.3).



Ek 4 – Şekil 4.4 Heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p) varlığında çözücünün benzil alkol oksidasyonu üzerindeki etkisi reaksiyonlarına ait kromatogramlar. Çözücü 1,25 mL, 80 °C; oksidan: TBHP, reaksiyon süresi: 2 saat (Çizelge 4.4)

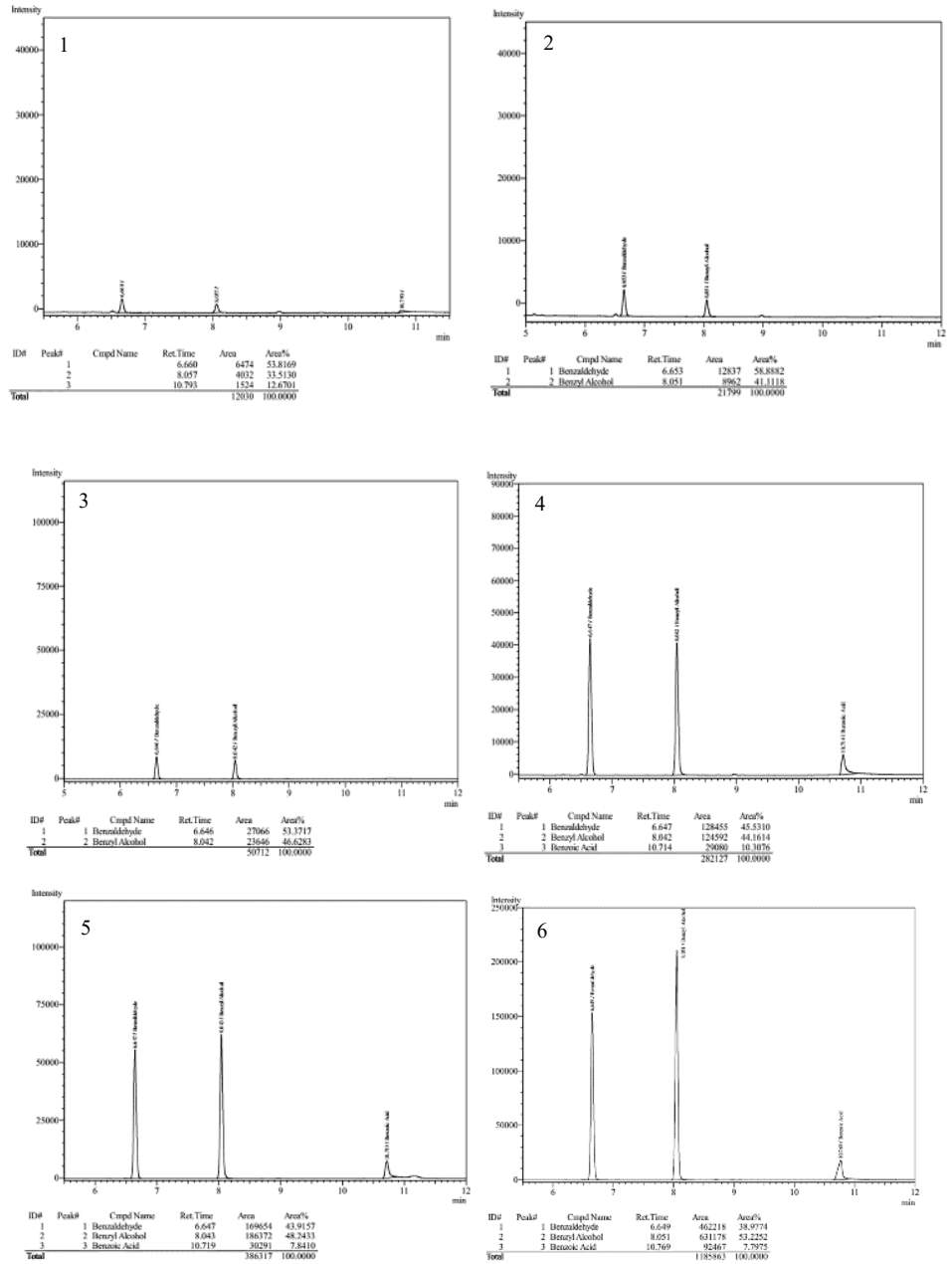


Ek 5 – Şekil 4.5 Heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p) varlığında benzil alkol oksidasyonunda oksidan tipinin etkisi reaksiyonlarına ait kromatogramlar. Çözücü: asetonitril (1,25 mL), 80 °C; oksidan: TBHP, reaksiyon süresi: 2 saat (Çizelge 4.5)

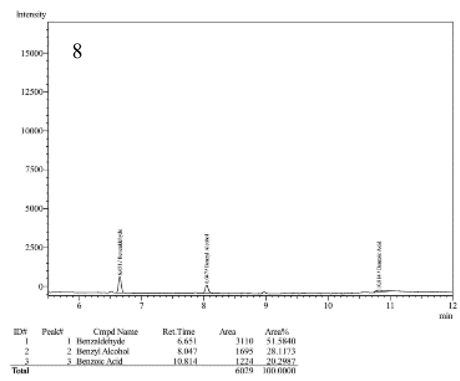
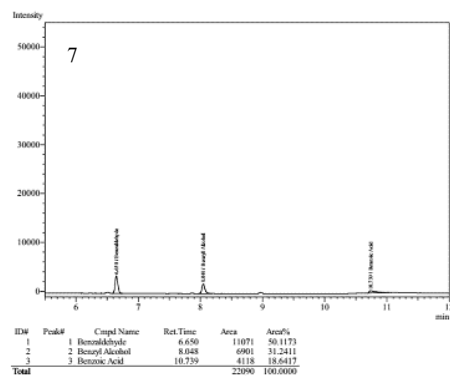
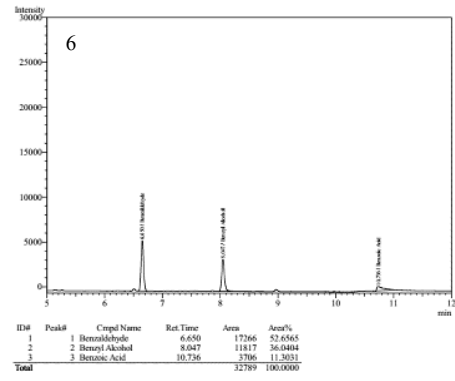
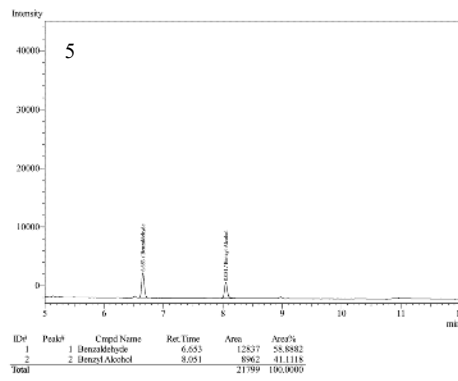
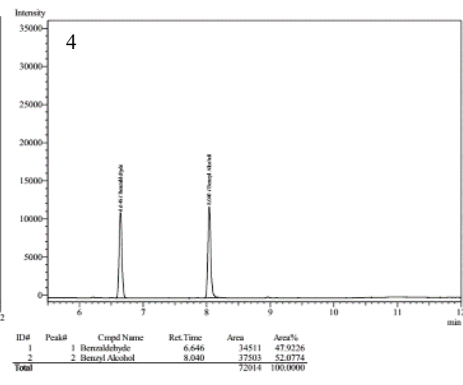
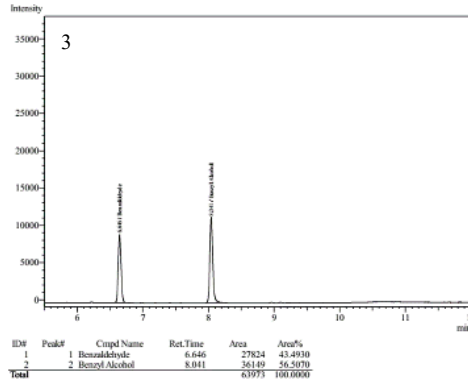
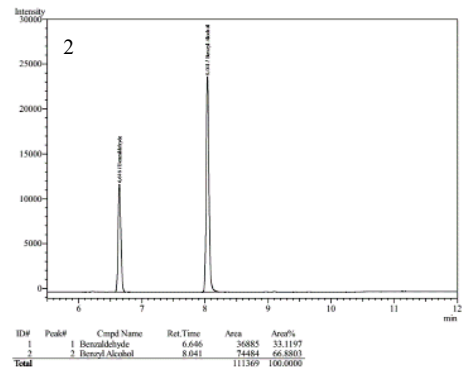
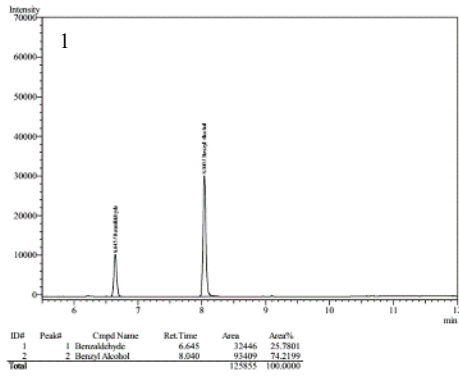


Ek 6 – Şekil 4.6 Heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p) varlığında benzil alkol oksidasyonu üzerinde reaksiyon süresinin etkisi reaksiyonlarına ait kromatogramlar.

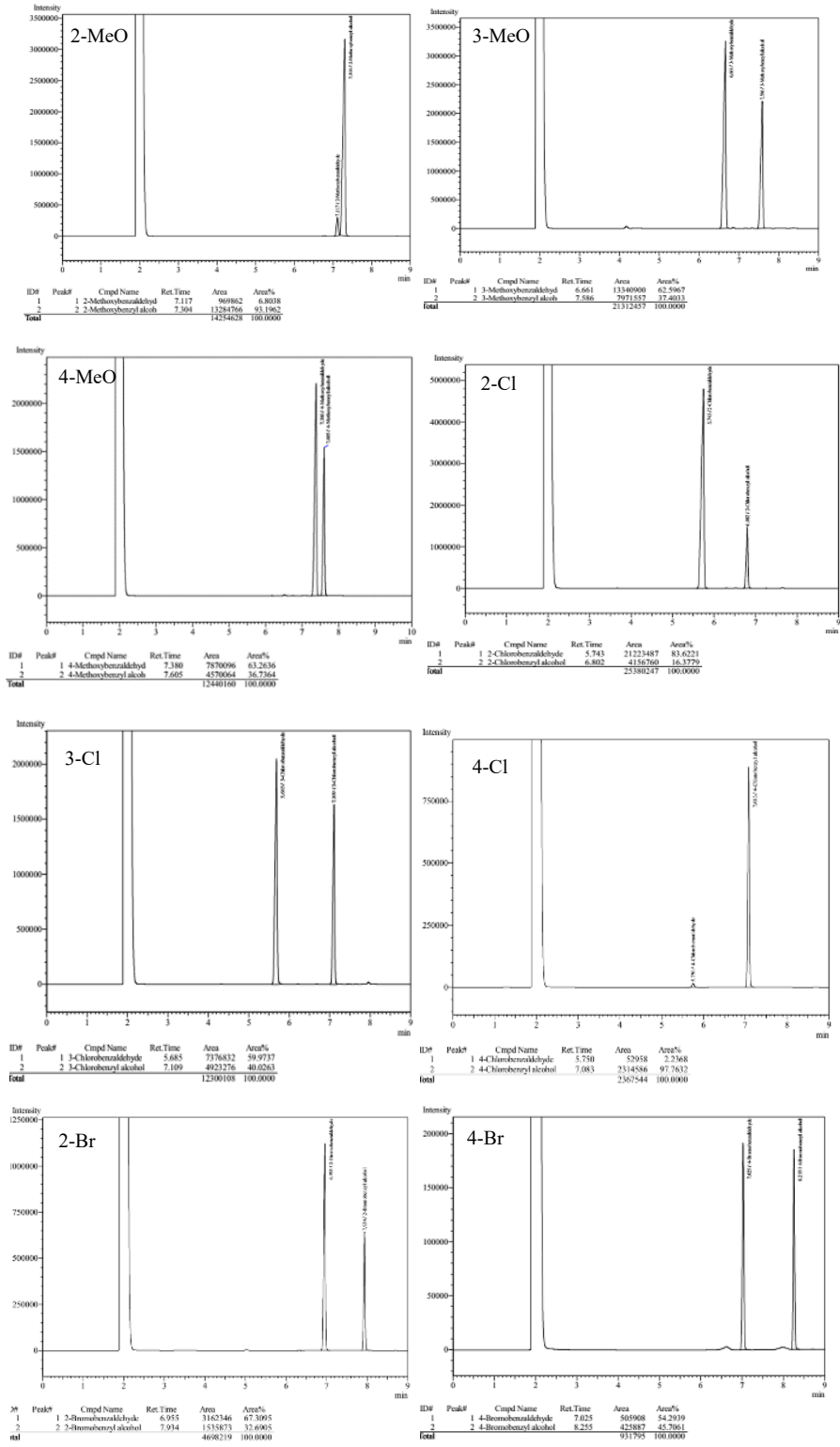
Çözücü: asetonitril (1,25 mL), 80 °C; oksidan: TBHP (Çizelge 4.6).



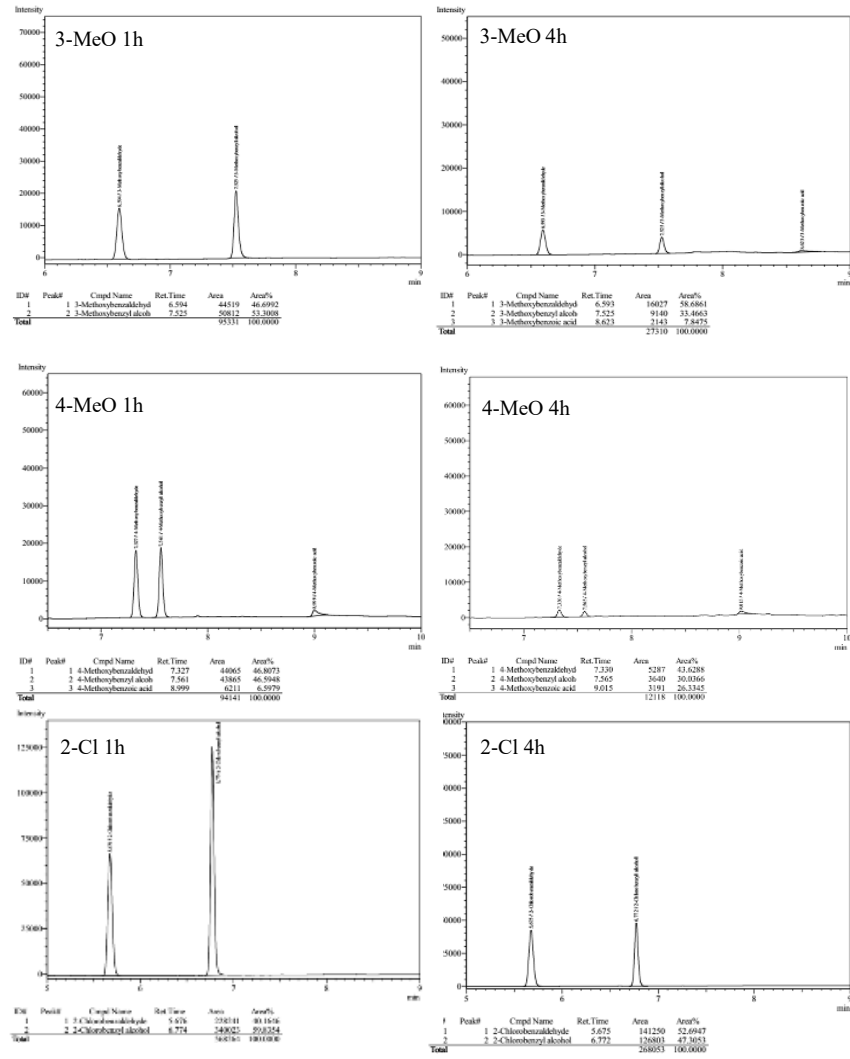
Ek 7 – Şekil 4.7 Heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p)a varlığında benzil alkol oksidasyonu üzerinde substrat/katalizör oranının etkisine ait kromatogramlar. Çözücü: asetonitril (1,25 mL), 80 °C; oksidan: TBHP, reaksiyon süresi: 4 saat (Çizelge 4.7).



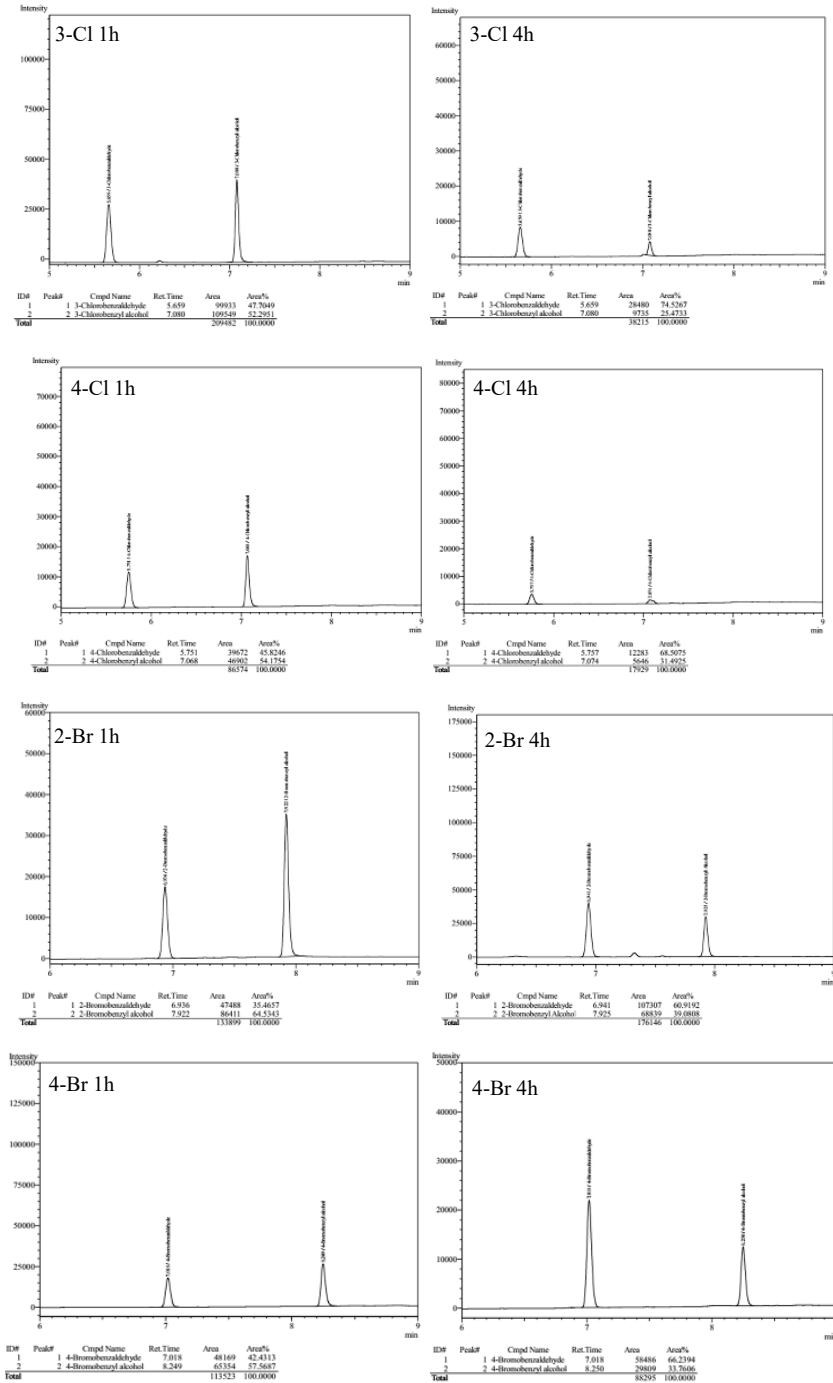
Ek 8 – Şekil 4.8 MCM-41-CoPc-Ph(p) varlığında benzil alkolün ilgili ürünlere oksidasyonu için GC kromatogramı; çözücü: asetonitril (1,25 mL), 80 °C; oksidan: TBHP, reaksiyon süresi: 4 saat, O/C: 600/1 (Çizelge 4.8).



Ek 9 – Şekil 4.9 Benzil alkol türevlerine ait referans alınan karışım kromatogramları.

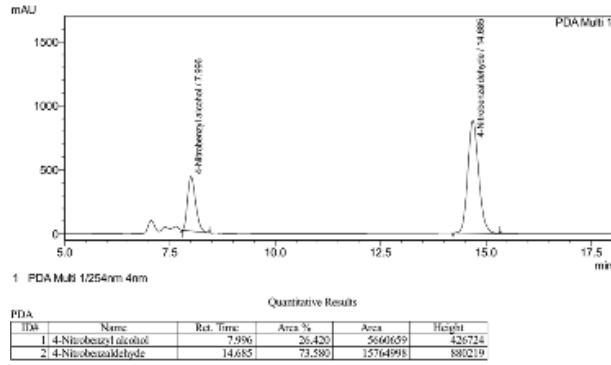


Ek 10 – Şekil 4.10 Heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p)a varlığında benzil alkol türevlerinin karşılık gelen aldehitlere oksidasyonlarına ait kromatogramlar. Çözücü: asetonitril (1,25 mL), 80 °C; oksidan: TBHP, reaksiyon süresi: 1 saat ve 4 saat, S/C: 600/1; O/C: 8000/1 (Çizelge 4.9)

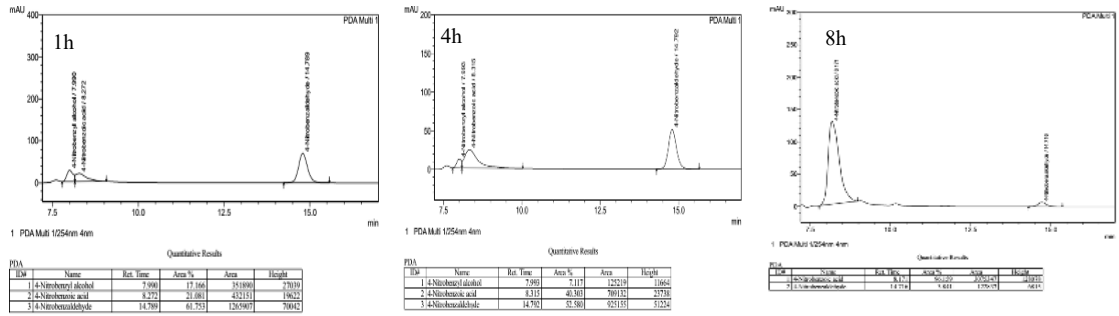


Ek – Şekil 4.11 Heterojen katalizör MCM-41-CoPc-Ph(p)^a varlığında benzil alkol türevlerinin karşılık gelen aldehitlere oksidasyonlarına ait kromatogramlar.

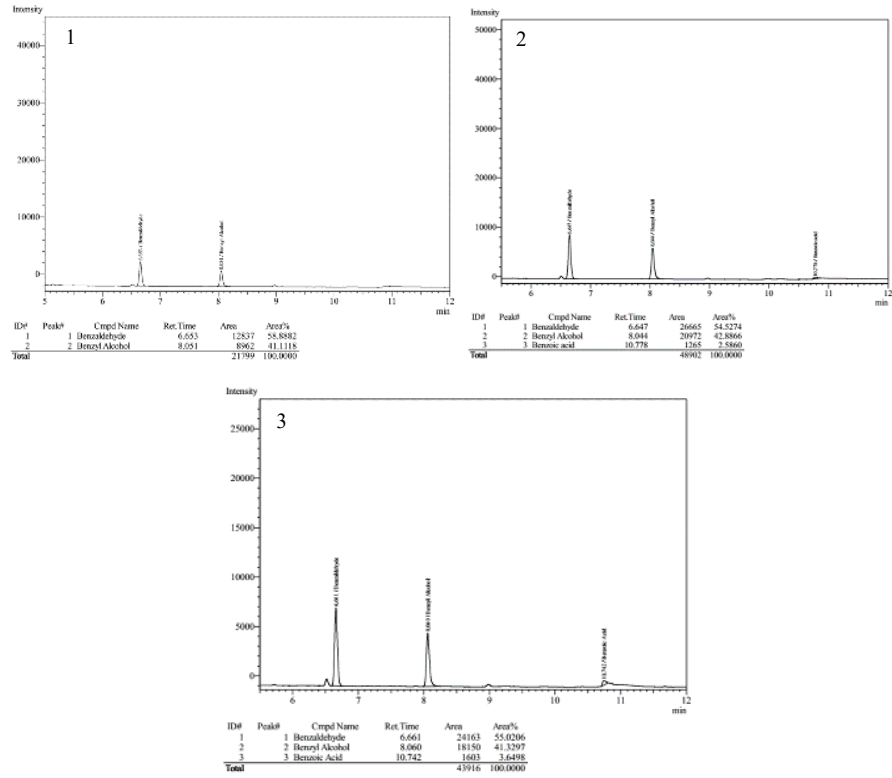
Çözücü: asetonitril (1,25 mL), 80 °C; oksidan: TBHP, reaksiyon süresi: 1 saat ve 4 saat, S/C: 600/1; O/C: 8000/1 (Çizelge 4.9) (Devam).



Ek 12 – Şekil 4.12 Nitrobenzil alkol ve 4-bromobenzaldehit karışımının HPLC kromatogramı; çözücü: asetonitril.



Ek 13 – Şekil 4.13 MCM-41-CoPc-Ph(p) varlığında 4-nitrobenzil alkolün ilgili ürünlere oksidasyonu için HPLC kromatogramı; çözücü: asetonitril (1,25 mL), 80 °C; oksidan: TBHP, reaksiyon süresi: 1 saat, 4 saat ve 8 saat, S/C: 600/1; O/C: 8000/1 (Çizelge 9, Deneme 4.10).



Ek 14 – Şekil 4.14 MCM-41-CoPc-Ph(p) varlığında benzil alkolün ilgili ürünlere oksidasyonu için GC kromatogramı; çözücü: asetonitril (1,25 mL), 80 °C; oksidan: TBHP, reaksiyon süresi: 4 saat, S/C: 300/1; O/C: 8000/1; üçüncü çalışma (Çizelge 4.10, Deneme 3).