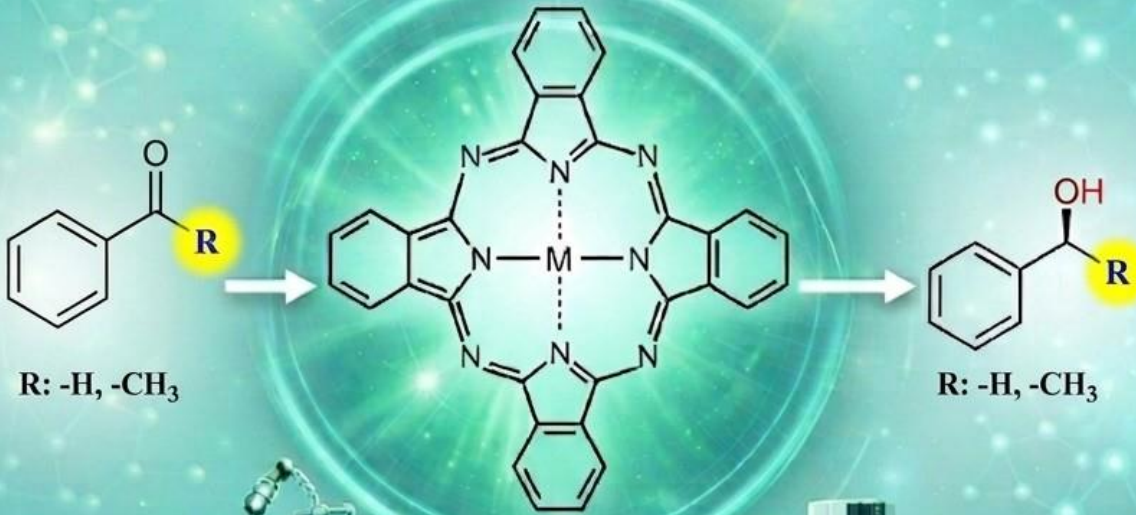


# Benzaldehit ve Asetofenonun Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonlarında Katalizör Olarak

## FTALOSİYANİNLER



Dr. Mesut NAMLI  
Dr. Uğur IŞIK  
Prof. Dr. Cihan KANTAR

ISBN: 978-625-5753-73-1  
Ankara-2026

**BENZALDEHİT VE ASETOFENONUN TRANSFER  
HİDROJENASYON REAKSİYONLARINDA KATALİZÖR  
OLARAK FTALOSİYANİNLER**

**YAZARLAR**

Öğr. Gör. Dr. Mesut NAMLI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Artvin Çoruh Üniversitesi, Tıbbi-Aromatik Bitkiler Uygulama ve  
Araştırma Merkezi, Artvin, Türkiye  
**mesutnamli@artvin.edu.tr**  
ORCID ID: 0000-0001-9929-021X

Öğr. Gör. Dr. Uğur IŞIK<sup>2</sup>

<sup>2</sup>Artvin Çoruh Üniversitesi, Tıbbi ve Aromatik Bitkiler İhtisaslaşma  
Koordinatörlüğü, Artvin, Türkiye  
**ugurisik@artvin.edu.tr**  
ORCID ID: 0000-0003-1010-9563

Prof. Dr. Cihan KANTAR<sup>3</sup>

<sup>3</sup>Recep Tayyip Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü,  
Rize, Türkiye  
**cihan.kantar@erdogan.edu.tr**  
ORCID ID: 0000-0002-5234-0782

DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.19322405>



Copyright © 2026 by UBAK publishing house  
All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, distributed or  
transmitted in any form or by  
any means, including photocopying, recording or other electronic or mechanical  
methods, without the prior written permission of the publisher, except in the case of  
brief quotations embodied in critical reviews and certain other noncommercial uses  
permitted by copyright law. UBAK International Academy of Sciences Association  
Publishing House®  
(The Licence Number of Publicator: 2018/42945)

E mail: [ubakyayinevi@gmail.com](mailto:ubakyayinevi@gmail.com)

[www.ubakyayinevi.org](http://www.ubakyayinevi.org)

It is responsibility of the author to abide by the publishing ethics rules.  
UBAK Publishing House – 2026©

**ISBN: 978-625-5753-73-1**

March / 2026

Ankara / Turkey

## ÖNSÖZ

Kimya bilimi moleküler düzeyde gerçekleşen olayları inceleyerek hem temel bilimlere hem de teknolojik gelişmelere önemli katkılar sağlamaktadır. Özellikle kataliz alanındaki çalışmalar, kimyasal reaksiyonların daha hızlı, seçici ve verimli şekilde gerçekleşmesine olanak tanınması nedeniyle hem akademik hem de endüstriyel açıdan büyük önem taşımaktadır.

Organik kimyada karbonil grubu içeren bileşiklerin indirgenmesi önemli reaksiyonlar arasında yer almaktadır. Bu reaksiyonların daha güvenli ve verimli yöntemlerle gerçekleştirilebilmesi amacıyla farklı katalitik sistemler geliştirilmektedir. Transfer hidrojenasyon reaksiyonları ise moleküler hidrojen kullanılmadan gerçekleştirilebilmesi sayesinde pratik ve güvenli bir alternatif yöntem olarak dikkat çekmektedir.

Bu kitapta, benzaldehit ve asetofenonun transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında ftalosiyanınlerin katalizör olarak kullanımına ilişkin temel bilgiler ve literatürde yer alan çalışmalar bir araya getirilmiştir. Çalışmada ftalosiyanınlerin yapısı, özellikleri ve sentez yöntemleri ile kataliz ve transfer hidrojenasyon reaksiyonları genel hatlarıyla ele alınmıştır.

Bu çalışmanın amacı, ftalosiyanın kimyası, kataliz ve transfer hidrojenasyon konularına ilgi duyan araştırmacılar ve öğrenciler için temel bir kaynak sunmak ve bu alanda yapılacak çalışmalara katkı sağlamaktır.

**29.03.2026**

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
GİRİŞ .....	1
1. Ftalosiyanimler .....	4
1.1. Ftalosiyanimlerin Keşfi ve Tarihsel Gelişimi .....	5
1.2. Ftalosiyanimlerin Kimyasal Yapısı .....	10
1.3. Ftalosiyanimlerin Oluşum Mekanizması.....	13
1.4. Ftalosiyanimlerin Çözünürlük Özellikleri .....	15
1.5. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması .....	17
1.6. Ftalosiyanimlerin Sınıflandırılması ve Çeşitleri:.....	18
1.7. Tetra ve Okta Sübstitüe Ftalosiyanimler.....	20
1.8. Ftalosiyanimlerin Sentez Yöntemleri .....	23
1.8.1. Metalsiz Ftalosiyanimlerin Sentezi.....	24
1.8.2. Metalli Ftalosiyanimlerin Sentezi .....	25
1.9. Ftalosiyanimlerin Saflaştırma Yöntemleri.....	27
1.10. Ftalosiyanimlerin Spektral Özellikleri.....	29
1.11. Ftalosiyanimlerin Uygulama Alanları .....	33
2. Kataliz .....	35
2.1. Katalize İlişkin Temel Kavramlar.....	35
2.2. Katalizör Nedir? .....	35
2.3. Homojen Kataliz.....	39
2.4. Heterojen Kataliz.....	40
2.5. Organometalik Kataliz.....	41
2.6. Katalizörlerin Özellikleri ve Kullanım Avantajları .....	43
2.7. Katalizör Bileşenleri .....	46
2.8. Katalizörlerin Çalışma Prensibi.....	46

2.9. Karbonil (C=O) Grubu İçeren Bileşiklerin İndirgenmesi.....	48
2.10. Hidrojenasyon.....	50
2.11. Moleküler Hidrojenasyon .....	51
2.12. Transfer Hidrojenasyon (TH) .....	52
2.12.1. Transfer Hidrojenasyonun Tarihçesi ve Yapılan Çalışmalar .....	55
2.12.2. TH Reaksiyonunda Hidrojen Kaynakları.....	57
2.12.3. Hidrojen Sağlayan Alkollerin TH Reaksiyonu Üzerindeki Etkisi .....	58
2.12.4. TH Reaksiyonunda Katalizör Aktive Ediciler .....	59
2.12.5. TH Reaksiyonlarında Örnek Katalizörler .....	59
2.12.6. TH Reaksiyonunda Kullanılan Substratlar .....	63
3. Katalizör Olarak Kullanılan Ftalosiyanimler .....	65
3.1. TH Reaksiyonlarında Kullanılan Ftalosiyanimler .....	69
KAYNAKÇA .....	80

## GİRİŞ

Alkoller; tarım kimyasalları, farmasötikler, aroma ve koku maddeleri gibi yüksek katma değerli ürünlerin sentezinde önemli bir bileşik sınıfını oluşturmaktadır. Bu bileşikler, kimyasal sentez süreçlerinde hem son ürün olarak hem de çok sayıda reaksiyon için öncül madde olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Cui vd., 2011). Alkollerin sentezinde en etkili ve güvenilir yöntemlerden biri, karbonil bileşiklerinin (aldehit ve ketonlar) indirgenmesidir. Bu dönüşüm, hem akademik araştırmalarda hem de endüstriyel ölçekte kimya sektörünün temel reaksiyonları arasındadır (Kelly vd., 2002).

Karbonil bileşiklerinin indirgenmesi geleneksel olarak stokiyometrik indirgeme ajanları ( $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$ , vb.) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemler her ne kadar etkili olsa da büyük miktarda atık oluşumuna yol açmaları ve çok basamaklı işleme süreçleri gerektirmeleri nedeniyle çevresel ve ekonomik açıdan dezavantajlar içermektedir (Both vd., 2023). Alternatif olarak, moleküler hidrojen ( $\text{H}_2$ ) kullanılarak yapılan doğrudan hidrojenasyon reaksiyonları atom ekonomisi açısından ideal kabul edilse de, yüksek sıcaklık ve basınç gereksinimleri, pahalı donanım ihtiyacı ve güvenlik riskleri nedeniyle pratik uygulamalarda sınırlamalara sahiptir (Melle vd., 2020).

Bu noktada, transfer hidrojenasyonu (TH), klasik hidrojenasyona önemli bir alternatif olarak öne çıkmaktadır. Transfer hidrojenasyon, moleküler hidrojen yerine uygun hidrojen vericilerin kullanıldığı bir indirgeme yöntemidir (Robertson vd., 2011). Bu yaklaşım sayesinde reaksiyonlar genellikle atmosferik basınç altında, daha düşük sıcaklıklarda ve daha güvenli koşullarda gerçekleştirilebilmektedir.

Ayrıca kolay uygulanabilirlik, yüksek seçicilik ve maliyet avantajı gibi özellikleri nedeniyle transfer hidrojenasyonu, yeşil kimya prensipleriyle de uyumludur (Wang ve Astruc, 2015). Transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında en yaygın kullanılan hidrojen kaynaklarından biri izopropil alkol (IPA)'dır. IPA; düşük maliyeti, kolay temin edilebilirliği, reaksiyon sonrası kolay uzaklaştırılabilirliği ve yan ürün olarak asetona dönüşmesi gibi avantajlar sunmaktadır (Kadafour vd., 2025).

Transfer hidrojenasyonu alanındaki ilk çalışmalar Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) reaksiyonuna kadar uzanmaktadır. Sonraki yıllarda bu alandaki gelişmeler özellikle geçiş metali katalizörlerinin kullanımıyla hız kazanmıştır (Wang ve Astruc, 2015). Uzun süre boyunca bu alanda rutenyum, rodyum ve iridyum gibi değerli metaller içeren katalizörler baskın olmuştur ve bu metaller yüksek aktivite ve verimlilikleriyle dikkat çekmiştir. Bu çalışmaların önemi, 2001 yılında Noyori'nin Nobel Kimya Ödülü ile onurlandırılmasıyla da tescillenmiştir. Ancak bu metallerin yüksek maliyetleri ve sınırlı bulunabilirlikleri, sürdürülebilir kimya açısından ciddi dezavantajlar oluşturmaktadır (Slamova vd., 2025). Bu nedenle son yıllarda, yer kabuğunda bol bulunan ve ekonomik açıdan daha erişilebilir olan Co, Fe, Cu, Ni, Mn ve Zn gibi birinci sıra geçiş metallerine olan ilgi hızla artmıştır (Yoshida vd., 2010; Namlı vd., 2025).

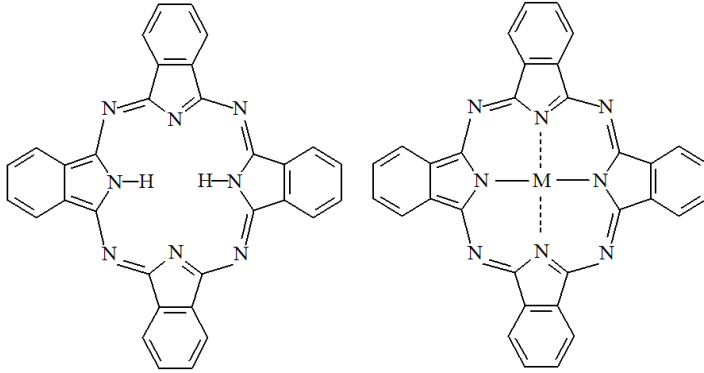
Ftalosiyanimler (Pc) ilk kez 1930'lu yıllarda tanımlanmış olup, başlangıçta pigment ve boya olarak kullanılmışlardır. Ancak zamanla, üstün termal ve kimyasal kararlılıkları, zengin elektronik özellikleri ve yapısal esneklikleri sayesinde biyomedikal uygulamalardan enerji

teknolojilerine kadar çok geniş bir kullanım alanı bulmuşlardır (Şenoğlu vd., 2020). Biyolojik aktivite, fotodinamik terapi, doğrusal olmayan optik, güneş pilleri, sensörler, yarı iletkenler ve kataliz bu alanlardan yalnızca birkaçıdır (Nyokong, 2009). Ftalosiyanınların en önemli özelliklerinden biri, merkezdeki hidrojen atomlarının 70'ten fazla farklı metal veya metaloid ile değiştirilebilmesidir. Bu durum, metal merkezinin redoks özelliklerinin ve katalitik davranışlarının ince ayarlanmasına olanak tanımaktadır (Woehrle ve Schnurpfeil, 2004).

Aldehit ve ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında ftalosiyanınların katalizör olarak uygulamaları çok sınırlı bir alan olarak kalmıştır. Bu kitap içerisinde hem konu ile ilgili bilgi verilmiş olup hem de bu sınırlı alanda yapılan çalışmalar hakkında bilgiler verilmiştir.

## 1. Ftalosiyeninler

Ftalosiyeninler, aromatik karaktere sahip makrosiklik bileşikler olarak bilinmektedir (Moser ve Thomas, 1983). Metalsiz ftalosiyenin molekülünde, merkez halkadaki azot atomlarına bağlı iki hidrojen atomu bulunmakta olup, bu hidrojenler uygun metal iyonları ile yer değiştirildiğinde metalli ftalosiyenin bileşikleri elde edilebilmektedir. Ftalosiyenin iskeletini oluşturan dört benzen halkasının periferal ve non-periferal konumları, çok sayıda organik ve inorganik grubun bağlanmasına olanak tanımakta; bu durum ftalosiyenin türevlerinin yapısal çeşitliliğini artırarak kullanım alanlarını önemli ölçüde genişletmektedir.



**Şekil 1.** Metalsiz ve metalli Pc'lerin yapıları (M: Metal, H: Hidrojen)

Doğada doğal olarak bulunmamakla birlikte, görünür bölgede güçlü ışık absorplama yeteneklerini porfirinler gibi doğal makrosiklik sistemlerle paylaşan ftalosiyeninler, yüksek kimyasal ve termal kararlılıkları ile öne çıkmaktadır. Bu özelliklerinin, görece kolay ve düşük maliyetli sentez yöntemleriyle birleşmesi sonucunda

ftalosiyenler, endüstriyel ölçekte yılda yaklaşık 90.000 ton üretimi gerçekleştirilen ve günümüzde en önemli pigment sınıflarından biri haline gelen bileşikler olmuştur (Demirbaş vd., 2018; Gao vd., 2022). Ayrıca, periyodik tabloda yer alan metallerin büyük bir kısmı ile kararlı kompleksler oluşturabilmeleri, ftalosiyenin kimyasının kapsamını daha da genişletmektedir (Miles vd., 2012; de la Torre vd., 2007).

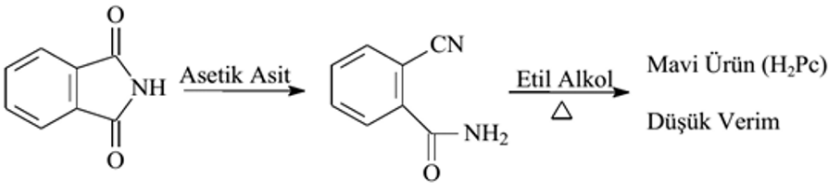
Sahip oldukları bu yapısal ve elektronik özellikler sayesinde ftalosiyenler, malzeme bilimi başta olmak üzere birçok teknolojik alanda geniş bir uygulama potansiyeline sahiptir. Çok yönlü ve uyarlanabilir yapıları, bu bileşiklerin kullanım değerini artıran önemli avantajlar arasında yer almaktadır. Makrosiklik halka üzerinde gerçekleştirilebilen kimyasal modifikasyonlar yoluyla ftalosiyenlerin fiziksel, elektronik ve optik özellikleri kontrollü bir biçimde değiştirilebilmekte; özellikle makrohalkanın çevresine eklenen farklı sübstitüentler aracılığıyla sistemin elektronik yapısı ayarlanabilmektedir. Uzun zincirli veya hacimli hidrofobik grupların eklenmesi ise ftalosiyenlerin çözünürlüğünü artırarak uygulama alanlarını daha da çeşitlendirebilmektedir (Lebedeva vd., 2015; Wohrle & Schnurpfeil, 2003).

### **1.1. Ftalosiyenlerin Keşfi ve Tarihsel Gelişimi**

Ftalosiyenin adlandırmasında yer alan “siyanin” kelimesi Yunanca kökenli olup koyu mavi anlamına gelmektedir; bu durum bileşiklerin karakteristik renk özellikleriyle de örtüşmektedir (McKeown, 1998). Ftalosiyenler (Pc), 8 karbon (C) ve 8 azot (N) atomundan oluşan 16 üyeli bir makrosiklik halka içeren, yüksek

derecede konjugasyona sahip ve  $18\pi$  elektron sistemli aromatik bileşiklerdir. Sentetik olarak hazırlanabilen bu bileşikler, zengin koordinasyon özellikleri sayesinde kataliz, malzeme bilimi, boya teknolojileri ve fotodinamik terapi uygulamaları gibi pek çok alanda yaygın biçimde araştırılmakta ve kullanılmaktadır. Yüksek kimyasal kararlılıkları, belirgin renk yoğunlukları ve metal iyonlarıyla kararlı kompleksler oluşturabilme yetenekleri, ftalosiyanınleri hem bilimsel araştırmalar hem de endüstriyel uygulamalar açısından önemli kılmaktadır.

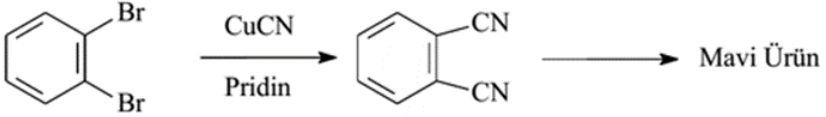
Ftalosiyanınlerin tesadüfi olarak keşfi Braun ve Tscherniac tarafından ilk kez 1907'de Londra'da bir rastlantı sonucunda gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar, o-siyanobenzamid sentezlerken rengi mavi olan bir yan ürünün oluştuğunu gözlemlemiş ve bu bileşik daha sonra ftalosiyanın olarak tanımlanmıştır (Braun & Tcherniac, 1907). Bu tesadüfi keşif, ftalosiyanın kimyasının başlangıç noktası olarak kabul edilmektedir. Keşfi takip eden yıllarda, bu bileşiklerin yapısal ve kimyasal özelliklerinin anlaşılmasına yönelik çalışmalar giderek artmıştır.



**Şekil 2.** o-siyanobenzamid sentezi sırasında Pc elde edilmesi

1927 yılında Freiburg Üniversitesi'nde Van der Weid ve Diesbach, o-dibromobenzen ile bakır siyanürün yüksek sıcaklıkta

reaksiyonundan, benzen nitrilleri elde etmeyi amaçlarken, yan ürün olarak koyu mavi renkli bakır (II) ftalosiyanın (CuPc) bileşimini sentezlemişlerdir. Bu çalışma, metalli ftalosiyanın bilinçli sentezine yönelik ilk önemli örneklerden biri olarak literatürde yerini almıştır (Dandridge, 1929).

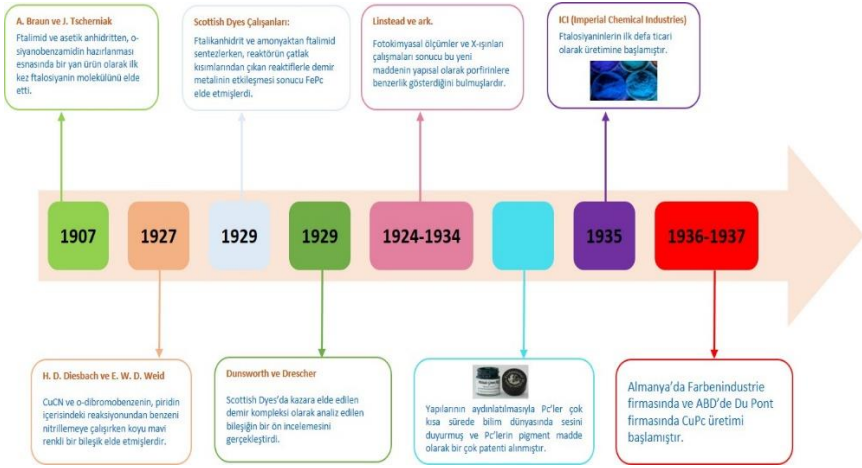


**Şekil 3.** CuCN ile o-dibromo benzen reaksiyonu sonucu CuPc sentezi

Benzer biçimde, Scottish Dyes Ltd. firmasının Grangemouth tesislerinde 1928 yılında gerçekleştirilen bir endüstriyel çalışmada, ftalik anhidrit ve amonyakın ftalimide dönüştürülmesi esnasında emaye kaplı reaktörden sızan demirin reaksiyon ortamına dâhil olmasıyla mavi-yeşil renkli bileşiklerin meydana geldiği belirlenmiştir. Bu beklenmedik oluşum, Dunsworth ve Drescher tarafından ayrıntılı olarak incelenmiş ve metal iyonlarının ftalosiyanın oluşumundaki kritik rolünün aydınlatılmasına önemli katkılar sağlamıştır (Leznoff ve Lever, 1989).

Bu gelişmeleri takiben, ftalosiyanın teknolojik ve endüstriyel açıdan taşıdığı potansiyelin anlaşılmasıyla, 1929 yılında Dandridge, Drescher ve Thomas tarafından ftalosiyanın bileşiklerine yönelik ilk patent başvurusu gerçekleştirilmiştir. Söz konusu patent, ftalosiyanın keşfi ve kullanım alanlarına ilişkin kapsamlı bir çalışmanın sonucu olarak değerlendirilmektedir. Ftalosiyanın kimyasındaki bir diğer önemli aşama ise 1933 yılında Imperial

College'dan Prof. Linstead'in çalışmalarıyla ortaya çıkmıştır. Linstead, metallsiz ve metal içeren ftalosiyanimler ile bunların türevlerini kapsayan bu bileşik grubunu tanımlamak üzere ilk kez “ftalosiyanim” terimini kullanmış ve 1934 yılında bu bileşiklerin yapısal özelliklerine ilişkin temel bilgileri literatüre kazandırmıştır (Linstead, 1934).

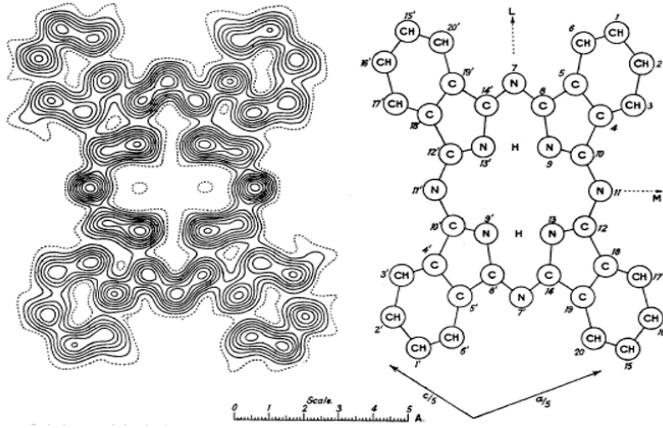


**Şekil 4.** Ftalosiyanim bileşiklerinin tarihsel durumu

1935 senesinde New York Times'da ftalosiyanimler (Pc) ile ilgili şu cümle yazılmıştı. “Asrın mavi renkli ilk pigmenti keşfedildi. Imperial Chemical Industries tarafından pigmentin üretim temeli ve kalitesi bugün açıklandı. Bu yüzyılda keşfedilen ilk boyarmadde bileşiği, Monastral Fast Blue şeklinde isimlendirilmiştir.” Monastral Fast Blue bakır ftalosiyaniminin ticari olarak kullanılan adıdır (Cronshaw, 1942).

Ftalosiyanim bileşiğinin moleküler yapısının detaylı şekilde ortaya koyulabilmesi amacıyla gerçekleştirilen X-ışını kırınımı

çalışmaları, 1933–1940 yıllarında Robertson ve ekibi tarafından gerçekleştirilmiştir (Dini ve Hanack, 2000). Bu çalışmalar sayesinde ftalosiyanın bağlanma düzenleri, moleküler geometrileri ve kristal yapıları net bir şekilde ortaya konmuş (Şekil 5); böylece bu bileşiklerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin anlaşılmasında kritik bir aşama kaydedilmiştir (Barrett vd., 1936; (Robertson, 1936; Byrne vd., 1934; Arslan, 2016; Zamiraeia vd., 2018).



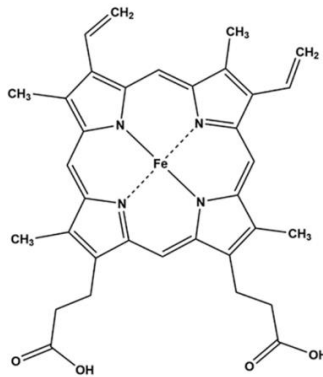
**Şekil 5.** H<sub>2</sub>Pc bileşiğinin X-ışını ile yapı analizi (Robertson, 1936)

Eley ve Vartanyan, 1948 yılında katı ftalosiyanın (Pc) örneklerinin yüksek elektrik dirençlerini ilk kez doğru biçimde ölçerek bu bileşiklerin yarı iletkenlik özelliklerine ilişkin öncü çalışmaları raporlamışlardır (Eley, 1948). Bu araştırma, ftalosiyanın yalnızca boya ve pigment olarak değil, aynı zamanda farklı teknolojik alanlarda da kullanılabileceğini ortaya koyan önemli bir başlangıç niteliği taşımıştır. Zamanla ftalosiyanın elektriksel, optik ve katalitik uygulamalarının geliştirilmesi, sentez ve saflaştırma yöntemlerinde

kaydedilen ilerlemelerle birleşerek geniş bir pratik kullanım alanının oluşmasına olanak sağlamıştır. Bu gelişmeler sonucunda, ftalosiyanimler günümüzde yüksek teknolojiye yönelik malzeme uygulamalarında en önemli organik bileşik sınıflarından biri haline gelmiştir (Bottari, 2010). Nitekim kimyaları, özellikleri ve kullanım alanları pek çok kitap ve bilimsel dergide ayrıntılı biçimde ele alınan, adına uluslararası kongreler düzenlenen ftalosiyanimler, bilim dünyasında en yoğun şekilde araştırılan fonksiyonel organik bileşikler arasında yer almaktadır (Thomas, 2024; Ozan, 2000).

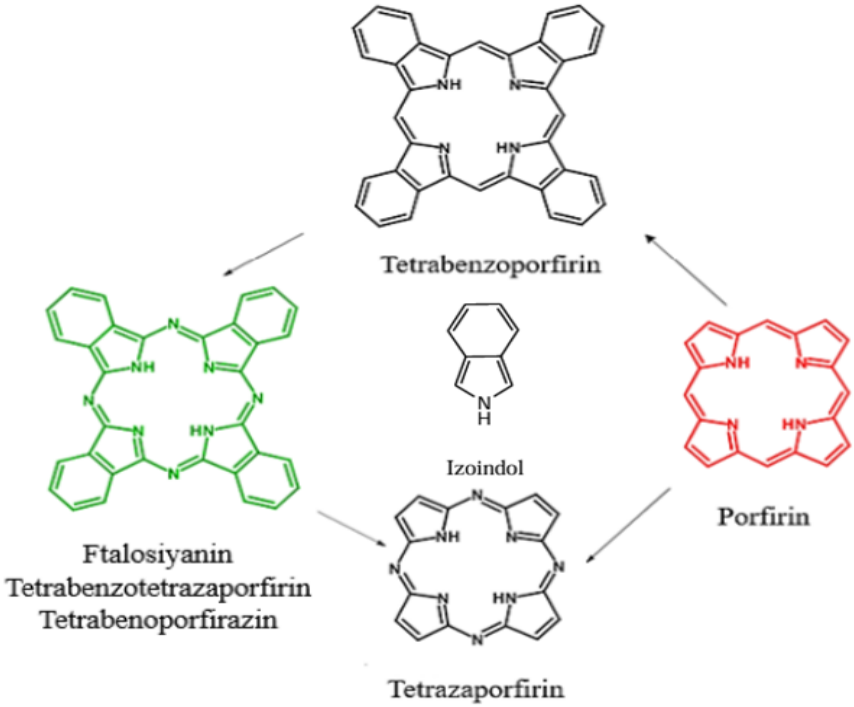
## 1.2. Ftalosiyanimlerin Kimyasal Yapısı

Ftalosiyanim (Pc) molekülleri, düzlemsel geometriye sahip makrosiklik yapılar olup, dört iminoizoidolin biriminin kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. Yapısal açıdan porfirinlerle önemli benzerlikler göstermelerine rağmen, ftalosiyanimler klorofil a veya hemoglobin gibi doğal sistemlerde bulunmazlar ve tamamen sentetik bileşiklerdir (Şekil 6).



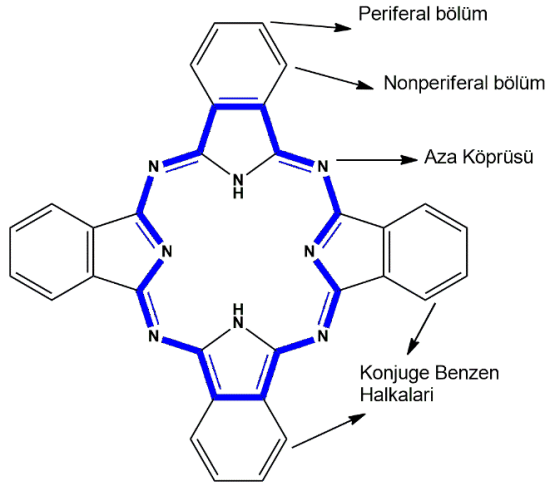
Şekil 6. Merkezinde porfirin halkası içeren “Hem” bileşiği

Pc'ler, 1,3-pozisyonlarından azot köprüleri aracılığıyla birbirine bağlanan dört izoindol biriminden oluşan makrosiklik bileşiklerdir. Yapısal açıdan porfirinlerle benzese de, porfirin sistemlerinde bulunan dört mezo-karbon atomu yerine dört aza-nitrojen atomu içermeleri nedeniyle çok daha yüksek kimyasal ve termal kararlılığa sahiptirler (Robertson, 1936). Bu ayırt edici yapısal özelliklerinden dolayı ftalosiyaninler literatürde tetrabenzotetraazaporfirinler veya tetrabenzoporfirazinler olarak da adlandırılmaktadır.



**Şekil 7.** Ftalosiyanin bileşikleri ile tetrapirrol türevli bileşiklerin ilişkisi

Bu makrosiklik bileşikler, 18 delokalize  $\pi$  elektrondan oluşur ve bu da onlara çeşitli ve benzersiz fotofiziksel, yarı iletken, manyetik ve katalitik özellikler kazandırır. Ftalosiyaninler; yüksek kimyasal ve termal stabiliteyle de bilinir. Bazı ftalosiyaninlerin dikkat çekici stabilitesi, teknolojik kullanımları için temel avantajlardan biridir (Bilgin, 2009; Ceyhan, 1997; Moser ve Thomas, 1983; McKeown, 1998). Pc'ler, bu temel avantajlarından dolayı kendilerine ait özellikleri, sentez metotları ve uygulama alanlarıyla araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Bunun bir sonucu olarak ise “ftalosiyanin kimyası” denilen bir bilim dalı oluşmuştur. Ftalosiyaninler, ( $C_{32}H_{18}N_8$ ) formülüne sahiptir. Yapılarında gözlenen belirgin  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri nedeniyle, genellikle mavi-yeşil tonlarında olmakla birlikte, moleküler yapı ve metal merkezine bağlı olarak kahverengiye kadar değişebilen koyu renklere sahip olabilmektedir (Moser & Thomas, 1983; , Diesbach & Von der Weid, 1927; Kadish, 2000).

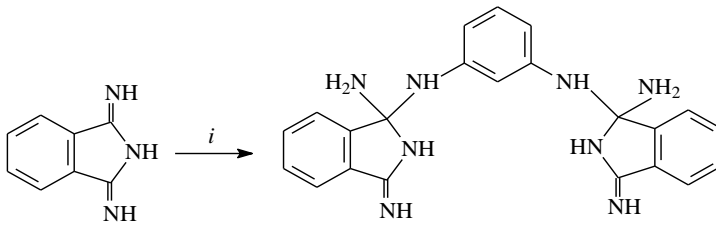


**Şekil 8.** 18-  $\pi$  elektron sistemi içeren H<sub>2</sub>Pc

Sübstitüent ve metal içermeyen ftalosiyanınların çözünürlükleri organik çözücülerde oldukça zayıftır. Bileşiğin çevresine periferik konumuna farklı grupların eklenmesi ve halkanın merkezine ise farklı metallerin modifiye edilmesi, çözünürlüklerini artırmanın yanı sıra fiziksel ve kimyasal özelliklerini de değiştirmek için yapılan bir yöntemdir (Terekhov, 1998).

### 1.3. Ftalosiyanınların Oluşum Mekanizması

Ftalosiyanınların pek çok farklı sentez metodu bulunmaktadır. Bazı sentez yollarında kararlı ara ürünler oluşmaktadır. Fakat, bu yöntemlerin hiçbirinde açık bir tepkime mekanizması belirtilmemiştir. Şekil 9'da gösterilen imid-amin kondenzasyonu sonucu oluşan ürün, bu iki bileşiğin doğal yapılarından dolaydır. Bu tepkime incelendiğinde, oluşan yeni ürün, imin-amin (2:1) kondenzasyonu sonucu oluşturulmuş ve karakterize edilmiştir. Bu nedenle, imid-imid kondenzasyonunun benzer bir şekilde gerçekteşebileceği ve Pc'lerin de bu şekilde oluşabileceği düşünölmektedir (Leznoff ve Lever, 1989).



Şekil 9. İmid-amin kondenzasyonu tepkimesi

Ftalosiyanınların oluşumu, karmaşık ve faz aşamalı bir süreçtir, özellikle metalli ftalosiyanınların sentezi sırasında çeşitli kimyasal

etkileşimler ve ara ürünler mevcuttur (Gaspard & Maillard, 1987). Bu süreç, başlangıç maddelerinin ve reaksiyon şartlarının (örneğin sıcaklık) doğru bir şekilde kontrol edilmesini gerektirir. Metalli ftalosiyanın oluşum mekanizması (Şekil 10.) (Baumann, 1956).

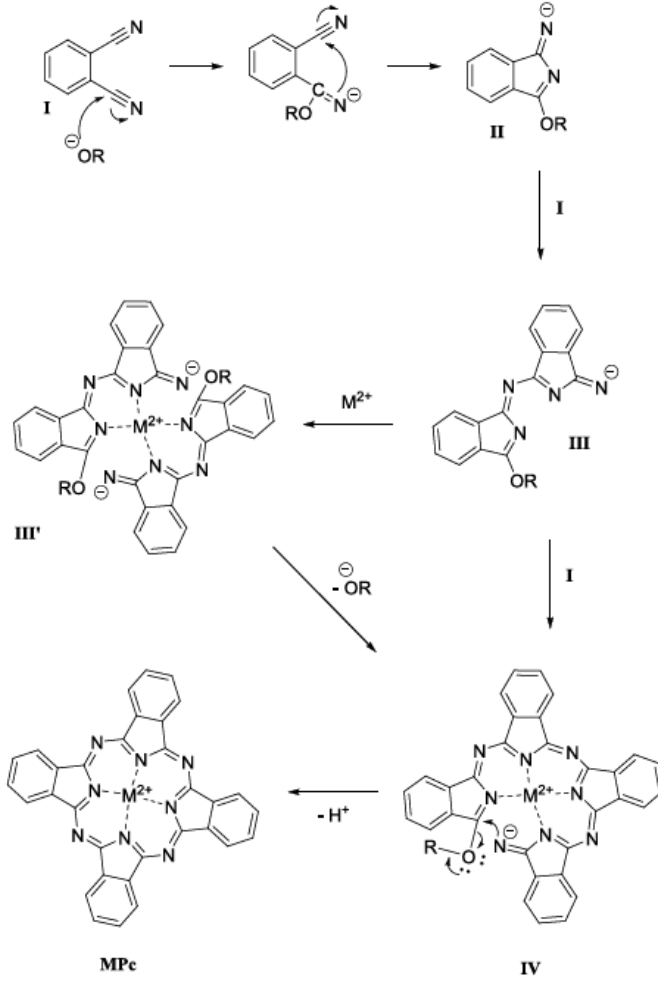
Metalli ftalosiyanın sentezi için ilk adım, bir metal iyonunun alkoksit grubu ile etkileşmesidir. Alkoksit grubu, negatif yüklü oksijen atomu ile bağlı bir organik gruptur ve bu grup, metal iyonları ile reaksiyona girerek stabil bir kompleks oluşturur.

Alkoksit grubuna bağlı olan metal iyonu, nitril grubu ( $C\equiv N$ ) ile etkileşir. Bu etkileşim sırasında, nitril grubundaki üçlü bağ bir çift bağa ( $C=N$ ) indirgenir. Bu reaksiyon, (I) numaralı ürün olarak belirtilen ilk ara ürünün oluşumunu sağlar.

İlk ara ürün olan (I) numaralı yapı, başka bir ftalonitril molekülü ile etkileşir. Bu süreçte, yarı ftalosiyanın halkası oluşur ve bu, sürecin (II) numaralı ürünüdür.

Yarı Pc halkası, başka bir ftalonitril molekülü ile tepkimeye girerek trimerik bir ürün (III) oluşturabilir. Alternatif olarak, bu yarı halka daha fazla nitril grubu ile kondenzasyon yaparak tam ftalosiyanın halkasını (IV) meydana getirir.

Açık olan halkanın kapanmasıyla aromatik yapı ortaya çıkar ve Pc bileşiği (V) oluşur. Bu son ürün, metal iyonunu içeren büyük ve kararlı bir makrosiklik yapıdır. Reaksiyon sırasında kullanılan solventler ve sıcaklık koşulları, ürünlerin oluşum hızını ve verimini doğrudan etkiler.



**Şekil 10.** Ftalosiyanın bileşiği oluşum mekanizması

#### 1.4. Ftalosiyanınların Çözünürlük Özellikleri

Ftalosiyanınların en bilenen özelliklerinden biri, organik çözücülerde ve su içerisinde düşük çözünürlük göstermeleridir. Bu sınırlı çözünürlük, ftalosiyanınların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin ayrıntılı olarak incelenmesini güçleştirdiği gibi, saflaştırma süreçlerini

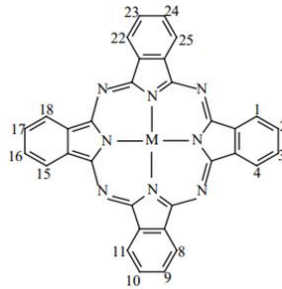
de zorlaştırmakta ve boya, katalizör ve diğer ileri teknoloji uygulamalarındaki kullanımını kısıtlamaktadır; ancak aynı zamanda düşük çözünürlük, özellikle heterojen katalitik sistemlerde katalizörün ortamdan kolayca ayrılabilmesine ve tekrar kullanılabilirliğinin artmasına olanak tanıyarak belirli uygulamalarda avantaj da sağlayabilmektedir. Ftalosiyanın düşük çözünürlüğünün temel nedeni, 18  $\pi$ -elektron sistemine sahip olmalarından kaynaklanan güçlü aromatik karakterleri ve moleküller arası yoğun  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleridir. Bu  $\pi$ -çakışması, moleküllerin agregasyon eğilimini artırarak çözünürlüğü önemli ölçüde azaltmaktadır.

Ftalosiyanın molekülleri arasındaki  $\pi$ - $\pi$  etkileşimlerin azaltılması, çözünürlüğün artırılmasında etkili bir stratejidir. Bu amaçla, özellikle +3 ve +4 oksidasyon basamağında bulunan Al, Si, Ge, Ti ve Sn gibi merkez metal iyonlarına aksiyal ligandların bağlanması, çözültide moleküller arası etkileşimleri zayıflatarak agregasyonu engellemekte ve böylece çözünürlüğü artırmaktadır. Bunun yanı sıra, nonperiferal konumlardan süstitüe edilen Pc'lerde oluşan molekül içi sterik engeller, makrohalkanın düzlemselliğini bozduğundan aromatikliği ve  $\pi$ -çakışmasını azaltmakta, bu durum da organik çözücülerde daha yüksek çözünürlük sağlamaktadır (Bayrak, 2013).

Periferal süstitüe ftalosiyanınlerde ise sterik engellemenin daha sınırlı olması nedeniyle moleküller arası etkileşimler genellikle daha güçlüdür. Bu etkileşimleri azaltmak ve çözünürlüğü iyileştirmek amacıyla periferal pozisyonlara uzun zincirli alkil, alkiloksi veya alkiltiy gibi hacimli grupların bağlanması yaygın olarak tercih edilmektedir (Günsel vd., 2008).

## 1.5. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

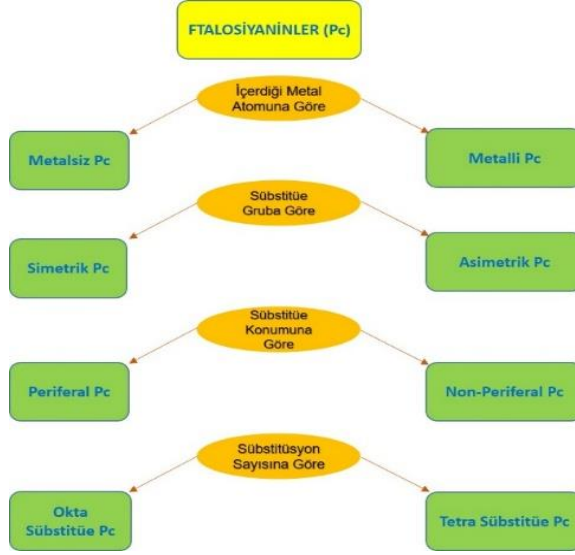
Metal içermeyen ftalosiyeninler; “dihidrojen ftalosiyenin” ( $H_2Pc$ ) veya yalnızca “ftalosiyenin” ( $Pc$ ) şeklinde isimlendirilir. Metal içeren ftalosiyeninlerde ( $MPc$ ) bulunan katyon ftalosiyaninden önce kullanılarak “( $ZnPc$ )” şeklinde kısaltma yapılır. Dört benzo ünitesi üzerinde makrosiklik sübsitüsyon için 16 ayrı konum bulunur. 2,3,9,10,16,17,23,24 nolu karbon atomları, çevresel “p” (periferal) konumlar ve 1,4,8,11,15,18,22,25 nolu karbon atomları ise çevresel olmayan “np” (non-periferal) konumlar olarak adlandırılır (McKeown, 1998a). Tetra-sübsitüe olmuş dört izomerden oluşan periferal bir ftalosiyenin bileşiği, “t” kısaltması olarak belirtilir. Örnek verecek olursak, metal içermeyen tetra-terciyer-butil ftalosiyenin “ $H_2Pc-t-tb$ ” olarak yazılır. “Pc” den sonra, makro halkaya bağlanmış substitüent gruplar kısaltılmış olarak belirtilir. Sıvı kristal olan bileşik 1,4,8,11,15,18,22,25- oktahekzilftalosiyaninatoçinko(II) “ $ZnPc-onp-C_6$ ” şeklinde kısaltılır. Burada  $C_6$  her biri altı karbon taşıyan (hekzil, - $C_6H_{13}$ ) periferal olmayan sekiz alkil substitüentini belirtir. Merkez bulunan katyona bağlı herhangi bir aksenal ligant “a” kısaltılmış adıyla iyondan önce gösterilir (McKeown, 1998b).



Şekil 11. Ftalosiyenin halkasının numaralandırma sistemi

## 1.6. Ftalosiyanın Sınıflandırılması ve Çeşitleri:

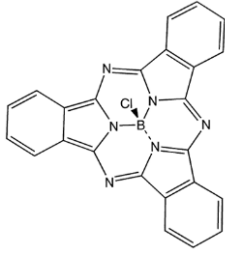
Ftalosiyanınlar genel olarak; süstitüe grupların türüne, bu grupların moleküldeki konumlarına ve bileşğin metal atomu içerip içermemesine göre sınıflandırılabilir.



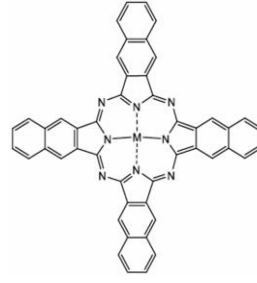
Şekil 12. Ftalosiyanınların sınıflandırılma şeması

Ftalosiyanın bileşikleri yapılarına bağlanabilecek farklı ligant grupları ile optik, elektronik ve çözünürlük özelliklerinin değiştirilmesi mümkündür. Bu bileşikler yeni moleküller sentezlemede oldukça uygun yapılardır. Ftalosiyanın bileşiklerinin türevlendirilebilir olması, yeni ve farklı kimyasal tepkimelerin ortaya çıkmasında hedef bileşik olarak değerlendirilmelerini sağlar (McKeown, 1998a).

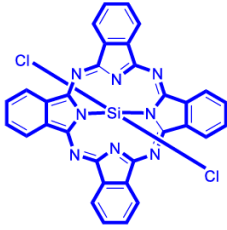
Ftalosiyanınların özelliklerini çeşitlendirebilmek için farklı türde bileşikler elde edilmiş ve şekil 13'te olduğu gibi sınıflandırılmıştır (Ağcaabat, 2023).



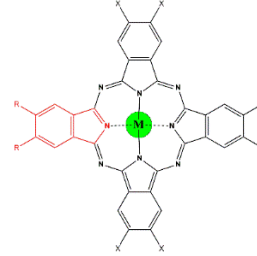
Subftalosiyenin



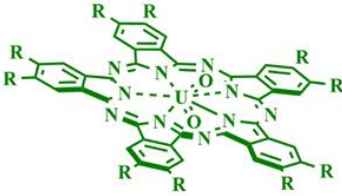
Naftalosiyaninler



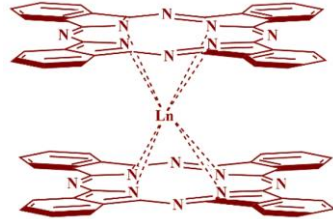
Aksiyal süstitüe ftalosiyaninler



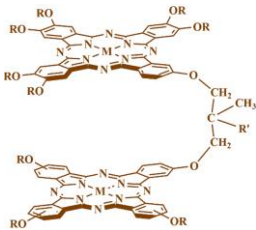
Asimetrik ftalosiyaninler



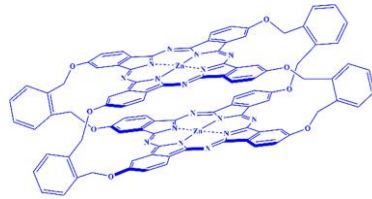
Süperftalosiyaniner



Sandviç ftalosiyaninler



Kapaklı (Clamshell ftalosiyanin)



Sepet tipi ftalosiyaninler

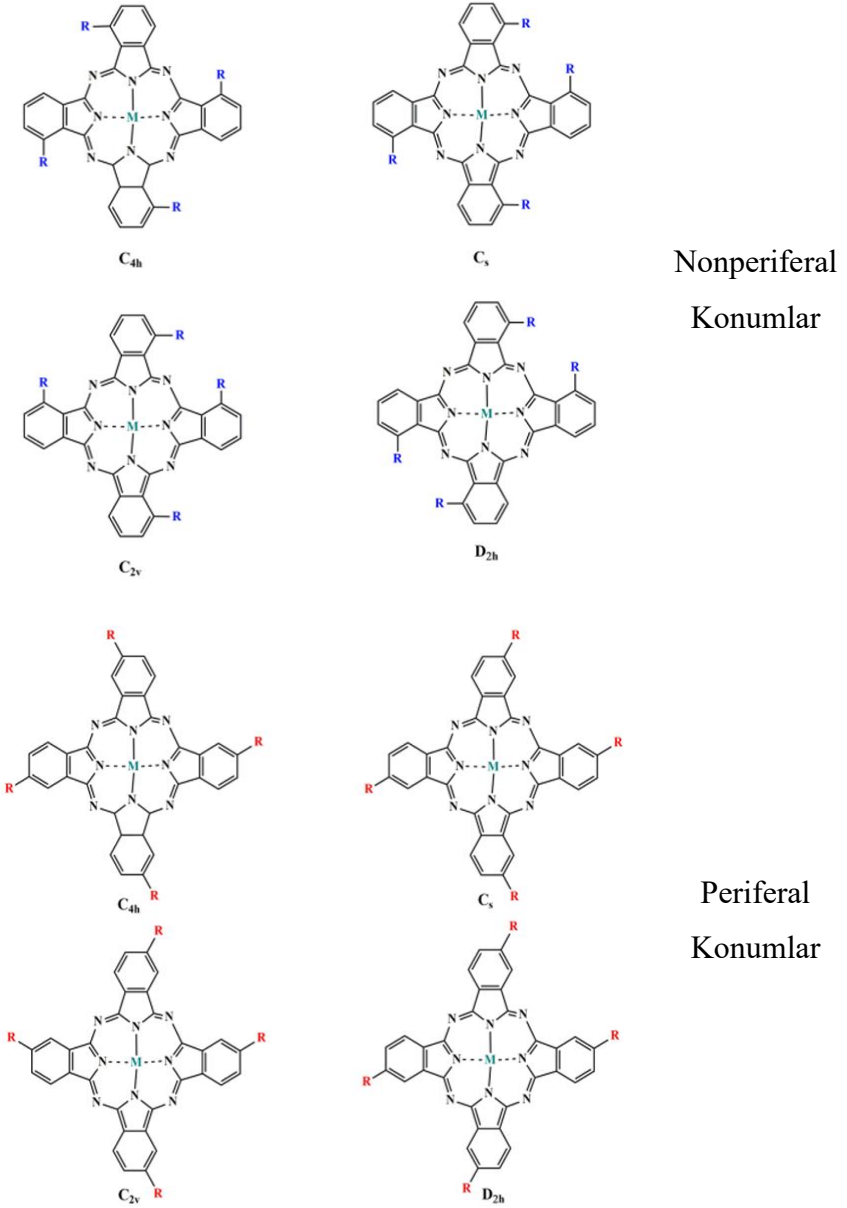
**Şekil 13.** Literatürde bulunan farklı türde ftalosiyanin bileşikleri

## 1.7. Tetra ve Okta Sübstitüe Ftalosiyanimler

Sübstitüe ftalosiyanimler, molekül üzerindeki ikame gruplarının sayısına bağlı olarak sübstitüsyon derecelerine göre tetra ve okta sübstitüe ftalosiyanimler olmak üzere iki ana grupta sınıflandırılmaktadır.

Tetra-sübstitüe ftalosiyanimler, ikame gruplarının makrosiklik halka üzerindeki yerleşimlerine bağlı olarak periferel tetra-sübstitüe ve non-periferel tetra-sübstitüe ftalosiyanimler şeklinde iki alt gruba ayrılmaktadır.

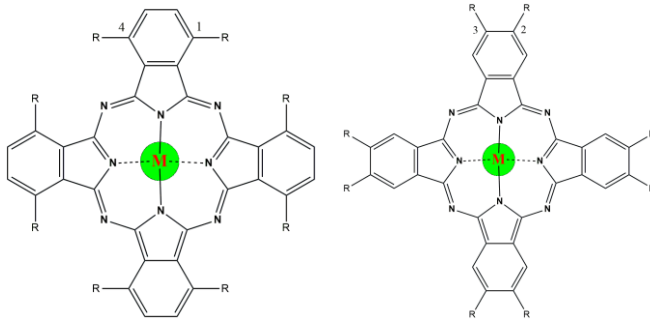
Periferel tetra-sübstitüe ftalosiyanimlerin sentezinde genellikle 4-sübstitüe ftalonitril türevleri öncül madde olarak kullanılırken, non-periferel tetra-sübstitüe Pc'lerin eldesinde 3-sübstitüe ftalonitril türevleri başlangıç maddesi olarak tercih edilmektedir. Tetra-sübstitüe Pc'ler sentez sırasında  $D_{2h}$ ,  $C_{4h}$ ,  $C_{2v}$  ve  $C_s$  simetri gruplarına sahip dört farklı izomerin karışımı şeklinde oluşmakta olup, bu izomerler sırasıyla yaklaşık 4:2:2:1 oranlarında elde edilmektedir. Ortaya çıkan izomer karışımının kromatografik yöntemlerle ayrılması oldukça güçtür; ancak uygun ve seçici sentez stratejileri kullanılarak tek izomerli ftalosiyanimlerin elde edilmesi mümkün olabilmektedir (Linstead & Bradbrook, 1936; Burat, 2012; Namlı, 2025).



**Şekil 14.** Tetra-süstitüe ftalosiyeninlerin izomerik yapıları.

Okta-sübstitüe ftalosiyeninlerin sentezinde, başlangıç maddesi olarak farklı dinitril türevleri kullanılmaktadır. Bu bileşikler, ikame gruplarının makrosiklik halka üzerindeki konumlarına bağlı olarak non-periferal (1,4,8,11,15,18,22) ve periferal (2,3,9,10,16,17,23,24) okta-sübstitüe ftalosiyeninler şeklinde sınıflandırılmaktadır. Aynı süstitüent gruplarını içeren izoindol birimlerinden oluşan okta-sübstitüe ftalosiyeninler ise simetrik yapıda elde edilmektedir.

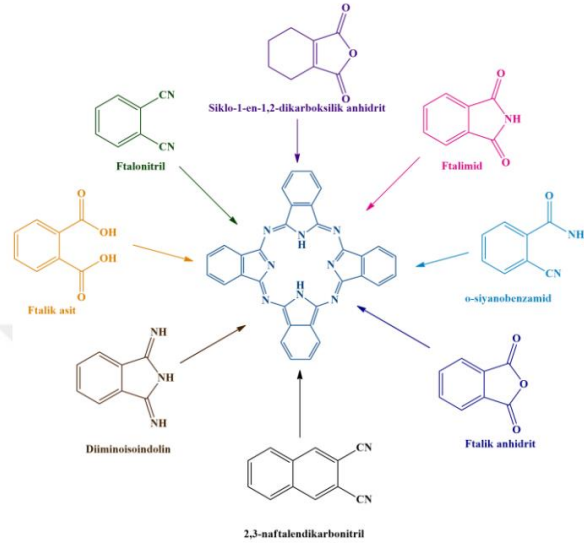
Periferal olan okta-sübstitüe ftalosiyeninler, tek izomerli ürünler şeklinde 4,5-disübstitüe ftalonitril türevlerinden sentezlenmektedir. Bu dinitril bileşikler, kolay temin edilebilmeleri ve yüksek reaksiyon verimi sağlamaları nedeniyle en sık tercih edilen başlangıç maddeleri arasında yer almaktadır. Genel olarak okta-sübstitüe ftalosiyenin türevleri, tetra-sübstitüe ftalosiyenin analoglarına kıyasla daha düşük çözünürlük sergilemektedir. Bununla birlikte, sterik engellerin artması nedeniyle hacimli ikame grupları içeren okta-sübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi, diğer süstitüe ftalosiyenin türlerine göre belirgin şekilde daha düşük verimlerle gerçekleşmektedir (Haisch, 1995).



**Şekil 15.** Non periferal ve periferal okta süstitüe ftalosiyeninler

## 1.8. Ftalosiyanın Sentez Yöntemleri

Ftalosiyanın metali ve metalsiz olarak sentezlenebilirler. Ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi için en bilinen yöntem “siklotetramerizasyon” olup, ftalonitril bileşiklerinin uygun çözücü ve baz varlığında yüksek sıcaklıklarda tetramerleşerek ftalosiyanın makrohalkası oluşturulur. Ftalosiyanın sentezlenmesi için kullanılan başlangıç maddesinde, süstitüsyon orto konumunda bulunmalı ve bu fonksiyonel grupları içeren atomların arasında çift bağ bulunmalı, eğer yoksa kondenzasyon tepkimesi esnasında çift bağ oluşmasını sağlayacak bir düzenleme mekanizması olması gerekir. Genel olarak ftalosiyanın bileşiklerinin sentezinde başlangıç maddesi olarak; ftalonitril, ftalimid, ftalik anhidrit, ftalik asit, orto-siyanobenzamid ve diiminoisindolin gibi orto-dikarboksilik asitler kullanılmaktadır (Şekil 16).

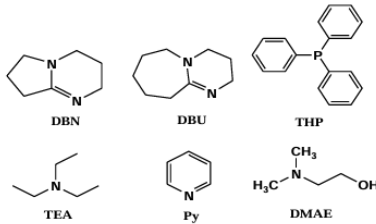


Şekil 16. Pc sentezinde temel başlangıç maddeleri (Öney, 2025)

### 1.8.1. Metalsiz Ftalosiyenin Sentezi

Metalsiz ftalosiyenin sentezinde o-disüstitüe benzen türevlerinin birçoğu başlangıç maddesi olarak kullanılsa da laboratuvar sentezlerinde yüksek verimi, yan ürünlerinin az olması ve süstitüe Pc eldesinde kolay modifiye edilebilmesi gibi avantajlarından dolayı ftalonitril türevleri (1,2- disiyanobenzen) daha çok tercih edilir. Ftalik anhidrit türevleri ftalonitril türevlerine oranla daha düşük maliyetli olduğu için endüstriyel olarak kullanımı sağlanır (Sharman & Van Lier, 2003).

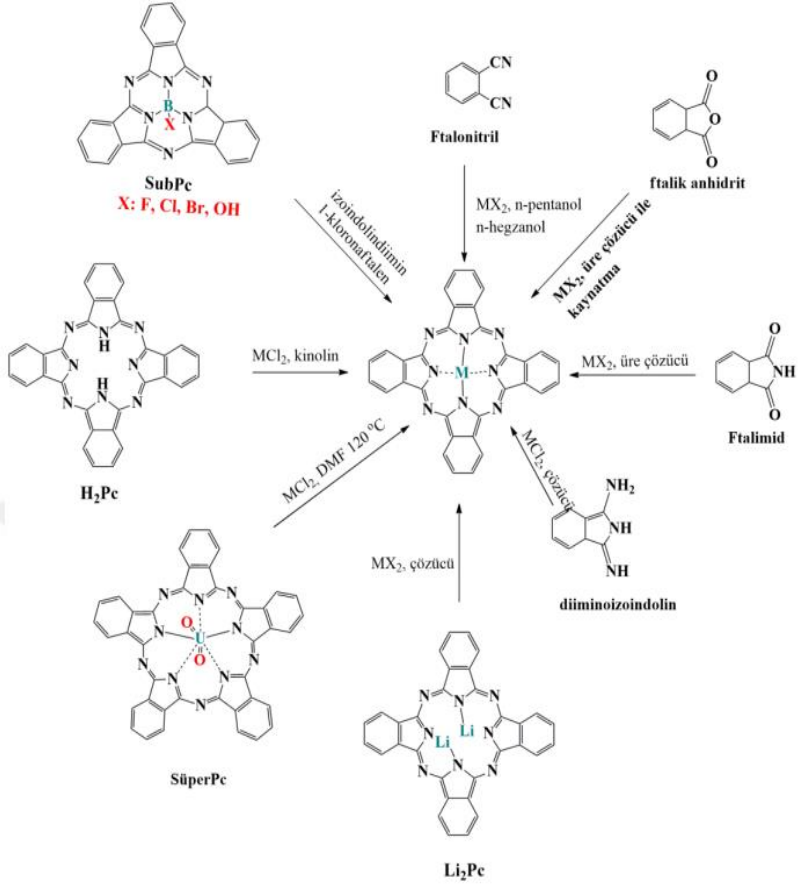
Ftalonitril bileşiminin baz olarak  $\text{NH}_3$ , [1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) veya 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en (DBN) ile n-pentanol, n-hekzanol veya DMF gibi bir çözücü içerisinde ısıtılması ile direkt olarak metalsiz Pc'ler elde edilebilir. Çözücülü veya çözücsüz ortamda ftalonitrilin siklotetramerizasyonu sonucu olarak metalsiz ftalosiyenler oluşur. Bu reaksiyonlar için genellikle 2-(dimetilamino)etanol, n-pentanol veya n-hekzanol gibi yüksek kaynama noktasına sahip hidrojen verici çözücüler kullanılır. Susuz  $\text{NH}_3$ , DBU (1,8-diazobisiklo[5.4.0]undes-7-en) veya DBN (1,5-diazobisiklo[4.3.0]non-5-en) bazik katalizör olarak kullanılması ürün verimlerini artırır (Şekil 17) (Leznoff & Lever, 1989; Wöhrle, 2001).



Şekil 17. Ftalosiyenin sentezinde katalizör olarak kullanılan bazlar



Metalli ftalosiyeninler (MPc), en yaygın olarak template etki gösterebilen metal iyonunun varlığında ftalonitril veya diiminoizindol türevlerinin siklotetramerizasyonu yoluyla elde edilmektedir. Bu süreçte, donör atom olarak görev yapan azot atomlarının ortaklanmamış elektron çiftleri ile metal iyonu arasında gerçekleşen etkileşim, makrosiklik halkanın oluşumunu yönlendirmekte ve bu mekanizma “template etki” olarak tanımlanmaktadır. Alternatif olarak metalli ftalosiyeninler (MPc), azot atmosferi altında herhangi bir metal tuzu ile ftalimid veya ftalik anhidrit kullanılmasıyla da sentezlenebilmektedir. MPc sentezinde kullanılan başka bir metot ise metallsiz ftalosiyenin (H<sub>2</sub>Pc) veya lityum ftalosiyenin (Li<sub>2</sub>Pc) ile metal tuzu arasında gerçekleşen yer değiştirme reaksiyonudur; ancak metallsiz ftalosiyeninlerin organik çözücülerdeki düşük çözünürlüğü nedeniyle bu yöntemde yüksek kaynama noktalı çözücülerin kullanılması gerekmektedir (Şekil 20) (Sarıışık, 2007; Thompson, 1930).



**Şekil 20.** Metalli ftalosiyanınların (MPc) sentezi

### 1.9. Ftalosiyanınların Saflaştırma Yöntemleri

Süstitüe edilmemiş metalli ve metallsiz ftalosiyanın bileşikleri, derişik asitte çözümlüp ardından buzlu suda çöktürölerek veya süblimasyon yoluyla saflaştırılabilir. Saflaştırma amacıyla organik bileşiklerde kullanılan bu yöntemler, ftalosiyanınların kuvvetli asitlere karşı ve yüksek sıcaklıklara (>500 °C) gösterdiği dayanıklılık sayesinde uygulanabilmektedir (Eken Korkut, 2013). Aşağıda, süstitüe

ftalosiyenin saflaştırılması için kullanılan genel yöntemler listelenmiştir (Moser & Thomas, 1983; Lever & Minor, 1981; Altunbaş, 2012; Sarıışık, 2007).

- Önce derişik sülfirik asitte çözdürölüp sonra buzlu suda çöktürme

- Alümina üzerinden kolon kromatografisi: Ftalosiyenin organik çözücöde çözüölüp, alümina dolgu kullanılan kolon üzerinden geçirilir. Ardından çözücünün buharlaştırılması veya kristallendirme ile saflaştırma yapılır.

- Jel geçirgenlik kromatografisi: Binökleer ftalosiyenler ve mononökleer ftalosiyenler bu yöntemle birbirlerinden ayrılabilir. Ancak, kolon tıkanmalarına dikkat edilmelidir.

- TLC (ince tabaka kromatografisi) ile yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC): Küçük miktarlardaki ftalosiyenlerin ayrılması için uygundur, ancak madde kaybı fazla olabilir. Sübstitüe ftalosiyenlerin saflaştırılmasında HPLC verimli sonuçlar vermemiştir.

- Silika jel üzerinden kolon kromatografisi: Ftalosiyenler, herhangi bir organik çözücöde çözüölerek silikajelin dolgu olarak kullanıldığı kolon üzerinden normal, vakum veya flaş yöntemlerinden biri uygulanarak saflaştırılır.

- Çözünebilen ftalosiyenler için çeşitli çözücölerle ekstraksiyon (Lever & Minor, 1981).

- Çözünmeyen ftalosiyenler için çeşitli çözücölerde yıkama (Moser & Thomas, 1983).

- Süblimasyon yöntemleri

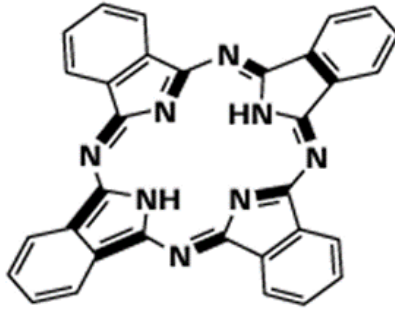
## 1.10. Ftalosiyenin Spektrel Özellikleri

Ftalosiyenin (Pc) bileşiklerinde makrosiklik yapının büyük olması nedeniyle FT-IR spektrumlarının yorumlanması oldukça güçtür. Bileşikte yer alan liganda ait çok sayıda gerilim bandının bulunması, spektrumların karmaşık bir yapı sergilemesine neden olmaktadır. Pc bileşiklerine ait FT-IR spektrumları genellikle  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  aralığında incelenmektedir. Metalsiz ve metalli Pc'lerin FT-IR spektrumları kıyaslandığında, aralarındaki temel fark, metalsiz ftalosiyenlerde iç halkadaki boşlukta yer alan  $\text{--NH}$  grubunun titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu titreşimlere bağlı olarak metalsiz ftalosiyenlerde yaklaşık  $3280\text{ cm}^{-1}$  civarında zayıf bir  $\text{--NH}$  bandı gözlenmektedir (Dur, 2009) (Seoudi vd., 2005).

Ftalosiyenin düzlemsel ve büyük halkalı yapıları nedeniyle  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları da oldukça karmaşık olabilmektedir. Ftalosiyenin (Pc) bileşikleri  $^1\text{H-NMR}$  ile karakterizasyon edildiğinde, piklerin üst üste binmesi ve net bir şekilde ayırt edilememesi sıkça karşılaşılan bir durumdur. Bu durum, bileşiklerin makromoleküler yapıya sahip olması ve izomerler karışımı hâlinde bulunmalarından kaynaklanmaktadır. Metalsiz ve metalli Pc'lerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları genellikle olarak birbirine benzerken, aralarındaki temel fark metal içermeyen Pc bileşiklerinde merkezde yer alan  $\text{--NH}$  protonlarına ait piklerin gözlenmesidir. Ayrıca, aromatik  $18\pi$  elektron sistemine sahip düzlemsel yapı nedeniyle Pc çekirdeğindeki  $\text{--NH}$  protonları, TMS referansına kıyasla daha yüksek manyetik alana kayma göstermektedir (Hacıvelioğlu vd., 2008; Leznoff ve Lever, 1989). Makrohalkalı yapıdaki ftalosiyenin bileşiklerin yapı aydınlatılmasında bir diğer

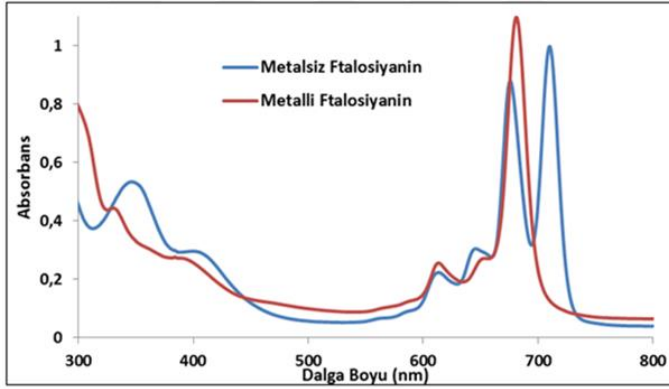
yöntem ise kütle spektrometrisi yöntemlerinden MALDI-TOF yaygın olarak kullanılmaktadır. MALDI-TOF analizlerinde genellikle  $[M]^+$  ve  $[M+H]^+$  gibi iyonik molekül pikleri gözlenirken, halkanın merkezinde bulunan metal atomunun yapıya yeterince bağlanmadığı durumlarda ilgili metalin yapıdan ayrılabilirdiği rapor edilmiştir (Özdemir, 2019).

Ftalosiyanın bileşikleri,  $18\pi$  konjuge elektron sistemine sahip,  $\pi$ -elektronca zengin makrohalkalı yapıları (Şekil 21) nedeniyle karakteristik renkli bileşikler olup ultraviyole-görünür (UV/Vis) bölgede ayırt edici absorpsiyon bantları sergilemektedir.



**Şekil 21.** Ftalosiyanın halkasına ait  $18 e^-$

Yaygın olarak kullanılan organik çözücüler içerisinde  $10^{-4}/10^{-5}$  M derişim aralığında gerçekleştirilen UV/Vis ölçümlerinde, 300-400 nm aralığında gözlenen ve B (Soret) bandı olarak adlandırılan absorpsiyon bandı ile 650–800 nm aralığında yer alan ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişlerinden kaynaklanan Q bandı ftalosiyanınların temel spektral özelliklerini oluşturmaktadır (Şekil 22) (Mack ve Kobayashi, 2011; Iwatsu vd., 1980).

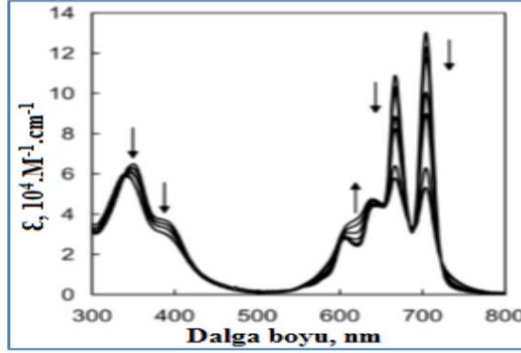


**Şekil 22.** Metalli ve metalsiz Pc'lerin UV/Vis spektrumları

Metalli ve metal içermeyen Pc'lerin UV/Vis spektrumları, moleküler simetri ve elektronik yapıdaki farklılıklara bağlı olarak belirgin biçimde ayrılmaktadır. Metalsiz ftalosiyaninlerde merkez boşlukta bulunan iki N–H grubunun varlığı moleküle  $D_{2h}$  simetrisi kazandırmakta ve LUMO orbitalinin dejenerasyonu sonucunda şiddetleri birbirine yakın iki Q bandının oluşmasına neden olmaktadır. Buna karşılık, metalli ftalosiyaninlerde merkez metal iyonu ile koordinasyon yapan dört azot atomunun eşdeğerliği  $D_{4h}$  simetrisini oluşturmakta ve HOMO→LUMO geçişine karşılık görülen tek ve daha yoğun bir Q bandı gözlenmektedir; bu bandın konumu ve şiddeti metal iyonunun türüne bağlı olarak değişebilmektedir (Mack ve Stillman, 2001).

UV/Vis spektral özellikler yalnızca metal merkezine değil, aynı zamanda çözücü polaritesi ve derişime de duyarlıdır. Düşük derişimlerde ( $C < 10^{-5}$  M) ftalosiyaninler çoğunlukla monomerik halde bulunmakta ve 680–710 nm aralığındaki Q bandının şiddeti

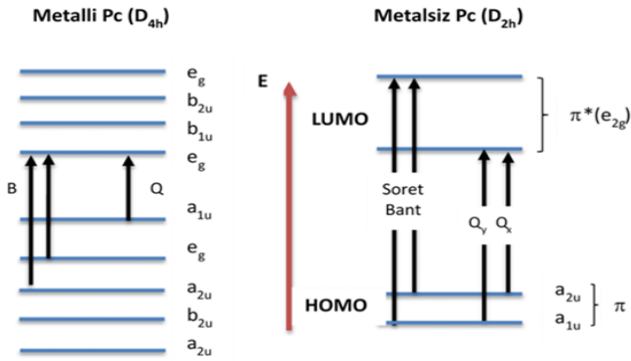
artmaktadır. Derişimin yükselmesiyle birlikte agregasyon eğilimi artmakta; dimer ve daha yüksek mertebedeki agregatların oluşumu sonucu 600–640 nm bölgesindeki bantlar belirginleşirken uzun dalga boyundaki Q bandının şiddeti azalmaktadır. Özellikle metanol gibi polar çözücülerin kullanılması agregasyonu teşvik etmekte; bu durumda 680 nm civarındaki Q bandı zayıflarken 630–640 nm aralığında omuz şeklinde gözlenen bant daha belirgin hâle gelmektedir (Şekil 23) (Leznoff ve Lever, 1989).



Şekil 23. Hidrojen Pc'nin agregasyonu

Bunlara ek olarak, metal–ligant yük transferi (MLCT), ligant–metal yük transferi (LMCT) geçişleri ile agregat yapılar da  $\pi$ -sistemleri arasındaki etkileşimlerden kaynaklanan ilave absorpsiyon bantları da UV/Vis spektrumlarında gözlenebilmektedir (Huang ve ark., 1982). Bu nedenle UV/Vis spektroskopisi, ftalosiyanın bileşiklerinin elektronik yapılarının, moleküler simetritlerinin ve agregasyon davranışlarının ayrıntılı biçimde incelenmesinde temel ve vazgeçilmez karakterizasyon yöntemlerinden biri olarak kabul edilmektedir (Calvete vd., 2004).

Elektronik geçişler incelendiğinde, çözülmüş hâlde bulunan metalli ftalosiyanimlerde Q bandları, dolu en yüksek moleküler orbital (HOMO) olan  $a_{1u}$  simetrlili orbitalden, boş en düşük moleküler orbital (LUMO) olan  $e_g$  simetrlili orbitale gerçekleşen  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerden kaynaklanmaktadır. B bandları ise  $a_{2u}$  veya  $b_{2u}$  simetrlili orbitallerden,  $e_g$  simetrlili orbitale olan geçişler sonucu oluşmaktadır. Metalsiz ftalosiyanimlerde Q bandları,  $a_{1u}$  simetrlili orbitalden  $b_{2g}$  veya  $b_{3g}$  simetrlili orbitallerden birine gerçekleşen geçişlere karşılık gelirken, B bandları  $a_{2u}$  veya  $b_{2u}$  simetrlili orbitallerden  $b_{2g}$  simetrlili orbitale olan geçişlerle ilişkilendirilmektedir (Şekil 24) (Kobayashi, 1999; Leznoff ve Lever, 1989).

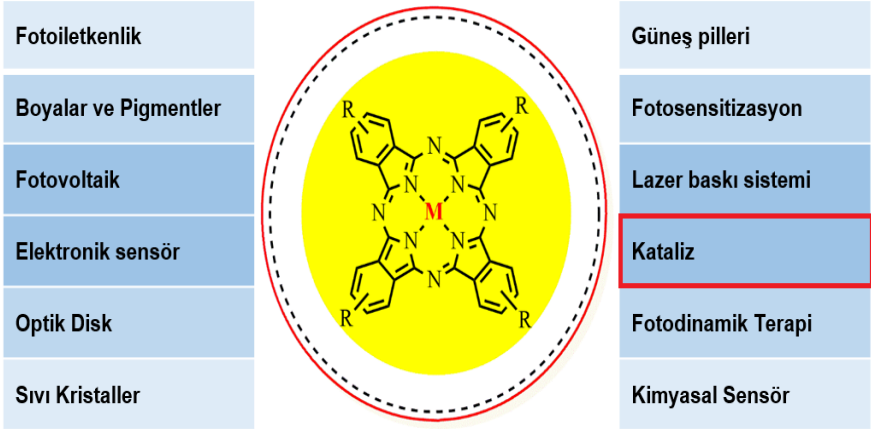


Şekil 24.  $D_{4h}$  ve  $D_{2h}$  simetride elektronik geçişler

### 1.11. Ftalosiyanimlerin Uygulama Alanları

Ftalosiyanimin bileşikleri, şans eseri keşfedilmiş olup, 20. yüzyılın başlarından itibaren tıp, eczacılık ve temel bilimler alanlarında çalışan birçok bilim insanının ilgisini çekmiş ve organik maddeler arasında en

çok araştırılan bileşiklerden biri haline gelmiştir. Ftalosiyanın ticari olarak kaliteli bir ürün olarak değerlendirilmesi üç temel faktöre bağlıdır. İlk olarak, parlak ve canlı olan mavi ile yeşil renklerine sahip olmaları; ikinci olarak, yüksek düzeyde kimyasal kararlılık göstermeleri; son olarak ise ışığa karşı yüksek dayanıklılık sergilemeleridir. Buna ek olarak, bu bileşiklerin halka boşluğunda yer alabilen yaklaşık 70 metal atomu ile bağlı sübstitüentler ve bu sübstitüentlerin bağlanma pozisyonlarının değiştirilmesiyle istenilen uygulama alanlarına uygun şekilde modifiye edilebilmeleri, bu bileşiklerin en önemli avantajlarından biridir (Tanaka, 2009; Sakamoto & Ohno-Okumura, 2009; Namlı vd., 2025). İlk olarak boya ve pigment olarak kullanılan ftalosiyaninler, günümüzde pek çok alanda uygulama alanı (Şekil 25) bulmuş ve çalışmalar devam ettirilmektedir. (Namlı vd., 2025).



**Şekil 25.** Ftalosiyaninlerin bazı uygulama alanları

## **2. Kataliz**

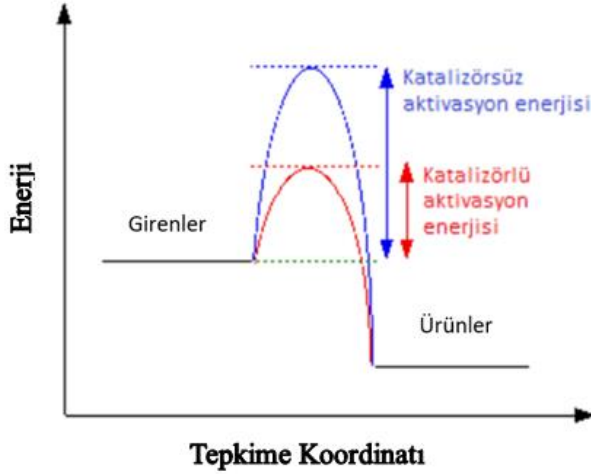
### **2.1. Katalize İlişkin Temel Kavramlar**

Kimyasal bir tepkimenin hızını artırma yeteneğine kataliz, bu amaçla kullanılabilen maddelere ise katalizör denir. Buna karşılık, tepkimenin hızını düşürmek için kullanılan maddeler negatif yönlü katalizör veya inhibitör olarak adlandırılmaktadır. Reaksiyonun karışımıyla aynı faz içerisinde bulunan katalizör homojen katalizör olarak; bu katalizörün kullanıldığı işlem ise homojen kataliz olarak adlandırılmaktadır. Buna karşılık, reaksiyon karışımından ayrı ikinci bir faz olarak bulunan katalizörlere heterojen katalizör denirken, bu katalizörün uygulandığı işlemler ise heterojen kataliz olarak adlandırılmaktadır (Bartholomew ve Farrauto, 2011; Tanaka, 1999). Katalizörler; aynı reaktantlar değerlendirildiğinde, termodinamik olarak gerçekleşme ihtimali olan iki farklı tepkimeden yalnızca birini katalizleyebilir. Bu olaya katalizörün seçiciliği denilmektedir. Bir tepkimenin hızını artırma derecesine ise katalizörün aktivitesi denir. Herhangi bir katalizörün aktivitesi ve seçiciliği, deneysel olarak belirlenebilmektedir (Sarıkaya, 1997; Meriç, 2012).

### **2.2. Katalizör Nedir?**

Termodinamik olarak kendiliğinden gerçekleşmesi mümkün olan kimyasal bir reaksiyonun hızının artırılmasına kataliz denir. Katalizörler, reaksiyon sırasında tüketilmeyen ve reaksiyonun enerjik profilini değiştirerek etkinleşme enerjisini düşüren maddelerdir; böylece reaksiyon, alternatif bir mekanizma üzerinden daha kısa sürede dengeye ulaşabilir. Katalizörler, reaksiyonun denge konumunu

değiştirmez, yalnızca reaksiyon hızını artırır (Şekil 26) (Sakallıoğlu, 2013).



**Şekil 26.** H<sub>2</sub>O'nun katalizörlü ve katalizörsüz reaksiyonlarında aktivasyon enerjisi

1835 yılında Thiluck Bob, bazı kimyasalların reaksiyon hızlarını artırabildiğini iddia etmiştir. Aynı sene, kimyacı ve İsveçli bir bilim adamı olan Jöns Jakob Berzelius tarafından katalizör kavramı ilk defa kullanılmıştır. Oesper ise 1948 yılında, katalizin önemini vurgulamak amacıyla şöyle bir ifade kullanmıştır: "Katalizsiz kimya, sapsız bir kılıç, parlaklığı olmayan bir ışık ve sesi olmayan bir çan olacaktır." (Oesper, 1948).

Başlangıçta, katalizörlerin reaksiyon sırasında herhangi bir değişikliğe uğramadığı düşünülüyordu. Ancak daha sonraki araştırmalar, katalizörlerin reaksiyona katıldığını fakat reaksiyon tamamlandıktan sonra ilk hallerine geri döndüklerini göstermiştir.

Katalizörler, reaktantlara kıyasla genellikle düşük miktarlarda kullanılmakta olup, birçok kimyasal dönüşümün hızlanmasında kritik rol oynadıkları için endüstriyel üretimde hem verim hem de maliyet üzerinde önemli etkiye sahiptirler (Leuween, 2004). Katalitik araştırmaların çok disiplinli doğası, son yıllarda yapılan çalışmaların çeşitli alanlarla etkileşimini göstermektedir (Agustine, 2016).



**Şekil 27.** Katalitik araştırmalarla ilgili disiplinler

Kendi kütlelerinin binlerce katı ağırlığındaki reaktantların reaksiyonlarında bile bir katalizör yüksek katalitik etki gösterebilir. Tersinir reaksiyonlarda, katalizör reaksiyonun denge konumunu değiştirmez; ancak dengeye daha kısa sürede ulaşılmasını sağlar. Başka bir deyişle katalizör, reaksiyonun başlaması için gereken aktivasyon enerjisini düşürmek suretiyle sürecin daha hızlı gerçekleşmesine aracılık eder. Dengeye ulaşmış bir reaksiyonda katalizör, reaktantların konsantrasyonlarını değiştirmez. Ayrıca, katalizör varlığında veya yokluğunda, herhangi bir tepkimenin serbest enerji değişimi ( $\Delta G$ ) sabit

kalır. Her katalizör her kimyasal tepkimeyi katalizleyemez; bir tepkimede en uygun olabilecek katalizör deneysel çalışmanın sonucunda belirlenir. Katalizörler, aynı reaktantlardan yola çıkıldığında, termodinamik olarak mümkün olan iki reaksiyondan sadece birini katalizleyebilir. Bu olguya katalizör seçiciliği denirken bir tepkimenin hızlandırılma derecesine ise katalizörün aktifliği denir. Katalizörün hem seçiciliği hem de aktifliği deneysel verilerden yola çıkarak belirlenir (Koshland, 1958).

Moleküler düzeyde, katalitik çevrim sırasında katalizörler farklı ara formlarda bulunabilir ve çevrim basamaklarını defalarca geçebilirler. Bir katalizörün verimliliğini ifade etmek için sıklıkla çevrim sayısı (TON, Turnover Number) ve çevrim frekansı (TOF, Turnover Frequency) kavramları kullanılır. TON, kullanılan katalizörün her bir mol başına oluşan toplam ürün mol sayısını; TOF ise birim süre içerisinde katalizörün her bir molü tarafından oluşturulan ürün mol sayısını ifade eder (Wilson ve Walker, 2005);

TON= Oluşan ürünün mol sayısı / Katalizörün mol sayısı

TOF= Oluşan ürünün mol sayısı / (Katalizörün mol sayısı x Zaman).

Katalizörlerin çalışma mekanizması günümüzde tam olarak aydınlatılamamış olmakla birlikte, genel olarak katalizörlerin işleyişinin aşağıdaki temel basamaklar üzerinden gerçekleştiği kabul edilmektedir:

- Reaktantların katalizörün aktif bölgelerine adsorpsiyonu,
- Katalizör yüzeyi ile reaktant moleküller arasında meydana gelen küçük etkileşimler sonucunda reaktantların reaktifliğinin artması,
- Tepkimenin gerçekleşmesi,

- Oluşan ürün bileşiklerinin yüzey üzerinde desorpsiyonu.

İyi bir katalizör, reaktantları yüzeyine reaksiyonun gerçekleşmesine yetecek kadar güçlü, ancak ürünlerin yüzey üzerinden ayrılmasına izin verecek kadar zayıf bağlayabilmelidir. Örneğin, gümüş metali yüzeyinde reaktant moleküller yeterince güçlü tutulamazken, tungsten yüzeyinde reaktantlar aşırı kuvvetle bağlanır ve ürünlerin yüzeyden ayrılması zorlaşır. Bu nedenle her iki metal de etkin katalizör olarak kabul edilmez. Buna karşılık, platin ve nikel yüzeyleri, reaktantları reaksiyonun gerçekleşebileceği kadar kuvvetle bağlarken, ürünlerin yüzeyden ayrılmasını da mümkün kılacak şekilde uygun bir bağ kuvveti sağlar (Şişman, 2007).

Katalizörler, reaksiyon ortamlarında hem homojen hem de heterojen biçimde kullanılabilirler.

### **2.3. Homojen Kataliz**

Homojen kataliz sistemlerinde kullanılan katalizörler, genellikle moleküler yapıya sahiptir. Reaktantlar katalizöre koordinasyon sağlayarak çeşitli işlemlerden geçer ve katalizörden ayrıldıktan sonra nihai ürüne dönüşürler. Homojen katalizde, katalizör üzerine bağlı ligantların modifikasyonu ile katalizörün seçicilik özellikleri geliştirilebilir ya da farklı istenen nitelikler kazandırılabilir. Bu doğrultuda, literatüre pek çok orjinal katalizör tasarımı ve bileşiği kazandırılmıştır (Shriver, 1999). Homojen kataliz reaksiyonlarında, katalizör ile reaktantlar aynı faz içerisinde bulunur. Homojen kataliz, uygun reaksiyon koşullarında gerçekleştirilebilmesi ve yüksek seçicilik sağlaması gibi avantajlara sahiptir. Ancak, genellikle pahalı olan

katalizörlerin geri kazanımı zor olduğundan bu durum bir dezavantaj oluşturur. Öte yandan, homojen katalizörlerin yüksek aktivite ve seçiciliği, atık oluşumunu azaltmakta ve ürünlerin saflaştırılmasını kısmen kolaylaştırmaktadır (Avşar, 2008).

#### **2.4. Heterojen Kataliz**

Heterojen kataliz, reaktör tasarımındaki esneklik ve katalizörün geri kazanımının kolay olması nedeniyle, sanayide kimyasal madde sentezinde yaygın olarak tercih edilen ve uygulanan bir yöntemdir. Heterojen kataliz sisteminde substratlar veya reaktantlar, katalizör yüzeyine geçici olarak adsorbe olurlar. Bu sistemde katalizör, reaktantlardan farklı bir fazda bulunduğu için, reaksiyon sonunda kolaylıkla ayrılabilir (Bartholomew ve Farrauto, 2011).

Bununla birlikte, heterojen katalizlemenin bazı dezavantajları vardır; özellikle reaksiyon koşullarının yüksek basınç ve sıcaklık gerektirmesi, katalizörün seçiciliğinin genellikle düşük olması gibi durumlar bu dezavantajlar arasında yer alır. Heterojen katalizörlerin çoğunluğu metal iyonu içerir ve sıklıkla kullanılan metaller arasında Co, Fe, Ni, Pt, Cu, Mn, Pd, Cr ve Ag bulunmaktadır. Metalik katalizörlerin çoğunda d orbitallerinin kısmen boş olması nedeniyle, reaktant molekülleri yüzeylerinde kolaylıkla adsorblanabilir ve reaksiyon gerçekleşebilir (Şişman, 2007).

**Tablo 1.** Homojen ve heterojen kataliz karşılaştırılması

Özellik	Homojen Kataliz	Heterojen Kataliz
Aktivite	Yüksek	Değişken
Seçicilik	Yüksek	Değişken
Reaksiyon Koşulları	Yumuşak	Zor
Katalizör Ömrü	Değişken, kolay zehirlenebilir	Uzun
Kararlılık	Kararsız olabilir (yüksek sıcaklıkta bozunur)	Çok kararlı (yüksek sıcaklıkta kararlı)
Geri Kazanma	Güç ve pahalı	Kolay
Kullanılan Atomları (aktif bölge)	Bütün atomlar	Sadece yüzey atomları
Hazırlanması	Zor	Kolay
Çözücü Sınırlaması	Yok (çözünür)	Var (çözünmez)
Tepkime koşulları	Düşük sıcaklık ve basınç	Yüksek sıcaklık ve basınç

## 2.5. Organometalik Kataliz

Günümüzde pek çok endüstriyel işlem, çevre ve insan sağlığı açısından potansiyel tehlike arz eden kimyasalların kullanımına dayanmaktadır (Poliakoff, 2002). Bu nedenle, yalnızca hedeflenen ürünlerin sentezlenebildiği, atık ve yan ürünlerin minimum düzeyde olacağı, güvenli, basit ve çevre dostu ideal süreçlerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır (Anastas, 2002). Kimyasal reaksiyonlar çoğunlukla organik çözücüler içerisinde gerçekleştirilmektedir. Organik sentezlerde yaygın olarak kullanılan pek çok çözücünün uçucu, toksik ve alev alıcı özelliklere sahip olması, insan ve çevre sağlığı açısından potansiyel riskler oluşturduğunu göstermektedir. Bu nedenle,

özellikle son yıllarda, tehlikeli olan organik çözücülerin alternatif çözümlerle değiştirilmesi yönünde yoğun çabalar geliştirilmiştir. Bu alternatif çözücüler arasında su, süperkritik ortamlar (örneğin karbondioksit) ve iyonik sıvılar örnek olarak verilebilir. Bu çözümler, çevresel açıdan avantaj sağlamakla kalmayıp, aynı zamanda sentezlenen ürünlerin atık maddelerden kolay ayrılabilmesi açısından da önemli kolaylıklar sunmaktadır (Tzschucke, 2002).

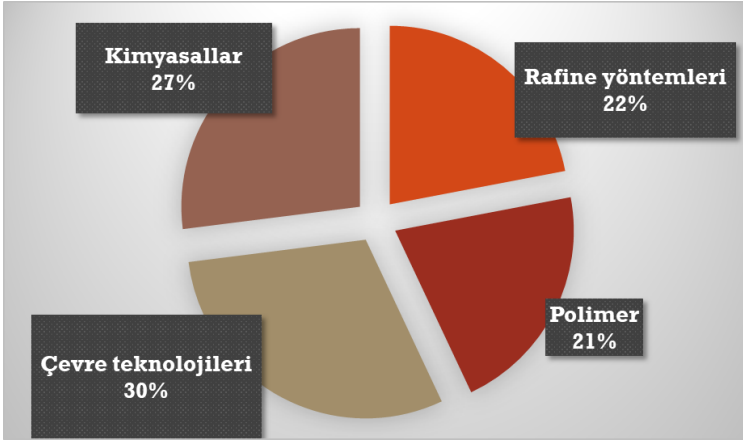
Kimya sektöründe günümüzde üretilen tüm kimyasalların neredeyse %80'i, bir veya birden fazla basamakta katalizörlerin de kullanıldığı reaksiyonlar sonucunda elde edilmektedir. Katalizörlerin kullanılması, bazı reaksiyonların hızını önemli ölçüde artırmanın yanı sıra, aynı zamanda seçicilik de sağlamaktadır. İdeal olan bir katalizör, reaksiyonun hızını artırırken; ortamda da tükenmeden varlığını sürdürebilir (DeSimone, 2002; Cornils v., 2020; Bond, 1986). Geçiş metal bileşiklerini içeren homojen katalizli reaksiyonlar, günümüz kimyasında büyük bir öneme sahiptir. Bu reaksiyonlar, özellikle yüksek seçicilik gerektiren organik dönüşümlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu önemin somut bir göstergesi, 2001 yılında Nobel Kimya Ödülü'nün Sharpless, Noyori ve Knowles'a, asimetric homojen kataliz reaksiyonları konusundaki araştırmaları nedeniyle verilmesidir. Bu keşifler, özellikle kiral seçici ilaçlar ve materyallerin üretilmesi ile ilgili araştırmalara büyük bir ivme kazandırmıştır. (Diderich & Stangh, 1998; Noyori, 2003).

İlaç ve kimyasal endüstrilerinde, özellikle üretim aşamasında, hedef ürüne bağlı olarak 25–100 kat, yağ rafinerizasyon işlemlerinde ise 1000 kat daha fazla atık madde oluşmaktadır. Bu durum, çevre dostu

olan katalitik sistemlerin geliştirilmesini zorunlu kılmıştır. Özellikle yüksek seçicilik gösteren ve uzun sürelerde kararlı kalabilen katalizörlerin sentezine yönelik çalışmalar önemli bir artış kazanmıştır. Ham maddelerin kullanımında, atık miktarını minimuma indirmek ve atom ekonomisini maksimuma çıkarmak açısından, kullanılan çözücü ve katalizörler birincil öneme sahiptir. Bu nedenle, atık üretimini azaltmak amacıyla yapılan her katkı, ister küçük ister büyük ölçekte olsun, Yeşil Kimya'nın gelişimine önemli ölçüde destek sağlamaktadır (Sheldon, 1994; Elschenbroich vd., 1992).

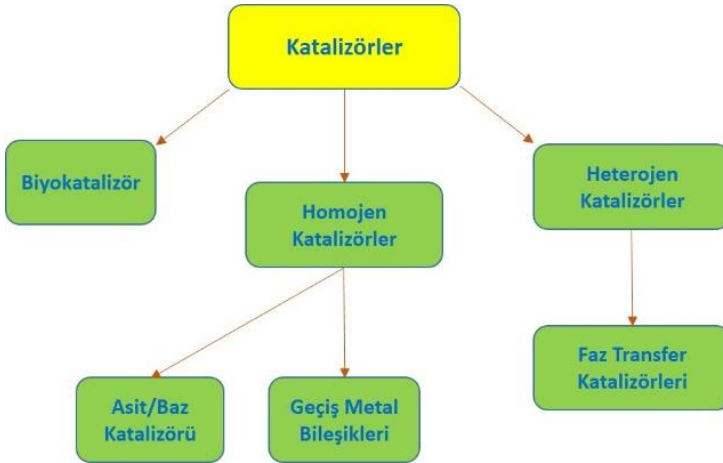
## **2.6. Katalizörlerin Özellikleri ve Kullanım Avantajları**

Katalizörler, üretimde verimliliğin artması ve tasarrufun sağlanması, hammaddenin korunması, safsızlıkların azaltılması, tepkimelerde yüksek seçicilik gibi özelliklerinden dolayı kimya sanayisinde birçok alanda kullanılmaktadır. Bu kullanım alanlarının yüzdelik değerleri ile şematize edilmiş hali şekil 28'de gösterilmiştir (Hagen, 2015). Katalizörler kimyasal reaksiyonlarda hammadde maliyetlerini düşürüp ve enerji ihtiyaçlarını en aza indirgeyerek uzun yıllardır kullanılan en çevreci faktör haline gelmiştir. Bir katalizörün yeterince etkili olması için aktivite, seçicilik ve kullanım süresi yönünden yeterli yapıya sahip olması gerekmektedir (Şirin, 2016).



**Şekil 28.** Katalizörlerin kullanım alanları

Katalizörlerin çok çeşitli alanlarda kullanılıyor olmalarının yanı sıra çeşitli türleri de vardır. Bu çeşitlilik katalizörlerin fiziksel hallerinden, kimyasal tepkimeye girme isteklerinden, kullanım alanlarının farklılığından kaynaklanmaktadır (Akceylan, 2011). Şekil 29’da katalizörlerin sınıflandırması şematize edilmiştir.



**Şekil 29.** Katalizörlerin sınıflandırılması

Biyokatalizörler, biyolojik sistemlerde kimyasal tepkimeleri katalizleyen ve biyokimyasal olayların vücutta yaşam ile uyumlu bir şekilde gerçekleşmesini sağlayan organik moleküllerdir. Hormonlar ve enzimler iki tür biyokatalizördür. Tripsin, pepsin ve benzerleri gibi sindirim enzimleri biyokatalizörlere örnek olarak gösterilebilir. Molekül ağırlığı yüksek hidrokarbonların parçalanmasında (kraling) kullanılan alüminyum-silisyum dioksit ve alifatik hidrokarbonların izomerleştirilmesinde kullanılan alüminyum klorür asit katalizörleri olarak örnek gösterilebilir. Buna ek olarak, ibuprofen sentezi için başlangıç maddesi olarak izobütilbenzen ile toluenin yan zincir alkilasyonunda katı süper baz ( $\text{KOH-Al}_2\text{O}_3$ ) katalizör olarak kullanılmıştır.

Geçiş metal bileşikleri, homojen katalizör olarak kullanılmaktadır. Heterojen katalizörler, bir kimyasal reaksiyona katılan reaktanların ve ürünlerin fiziksel fazlarının birbirinden farklı olduğu maddelerdir. Heterojen katalizörlere çoğunlukla metaller, metal oksitler ve asitler örnek gösterilebilir. Faz transfer katalizörleri (FTK), özellikle apolar organik bileşikler ile iyonik bileşiklerin reaksiyonlarında reaktantların birbiriyle etkileşmemesinden dolayı gerçekleşemeyen reaksiyonların verimli bir şekilde ürün ile sonuçlanmasını sağlayan ajanlardır. Kuaterner amonyum tuzları, fosfonyum tuzları, crown eterler, kriplantlar örnek olarak verilebilir (Abdel Malek ve Ewies, 2014).

## 2.7. Katalizör Bileşenleri

Heterojen katalizörler, üç temel bileşenden meydana gelir



Şekil 30. Katalizör bileşenleri

Katalizör tasarımında ilk belirlenmesi gereken bileşen, kimyasal reaksiyondan sorumlu aktif bileşendir. Aktif bileşen, yüzey alanı sağlayarak ve katalizörün mekanik özelliklerini iyileştirerek, katalizörün daha kolay ve daha uzun süre kullanılmasına olanak tanır (Kwao vd., 2024). Destek maddeler, aktif bileşene yüzey alanı sağlayarak katalizörün özelliklerini geliştirir ve kullanım süresini uzatır. Ancak destek malzemesi, reaksiyon sırasında yan reaksiyonlara yol açmamalıdır. Güçlendiriciler, aktif bileşene ve desteğe yardımcı olmak için yapıya az miktarda eklenen maddelerdir. Bu katkılar, katalizörün istenen aktiviteye ulaşmasını sağlarken, seçicilik ve kararlılığı da artırır (Kalkan, 2023).

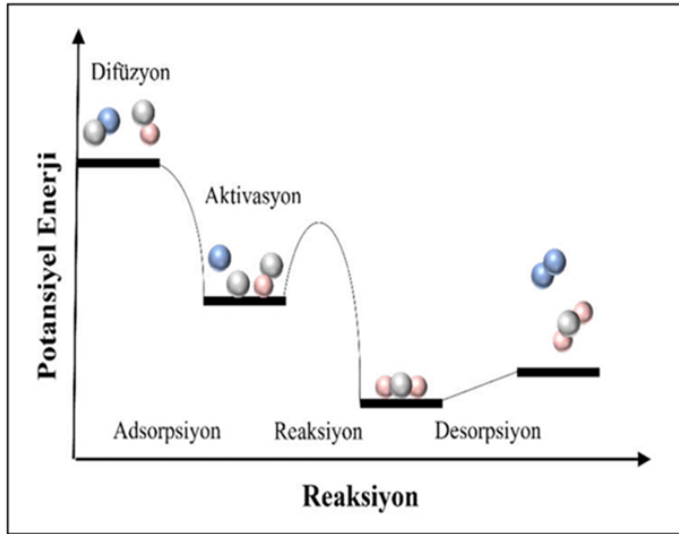
## 2.8. Katalizörlerin Çalışma Prensibi

Heterojen katalizörler, reaksiyonların hızlı ve etkin bir şekilde gerçekleşmesini difüzyon, adsorpsiyon, aktivasyon, reaksiyon ve desorpsiyon aşamaları aracılığıyla sağlar. Reaksiyonun difüzyon aşamasında, reaktantlar katalizör yüzeyine ulaşır ve ilerleyen safhalarda

yüzeğe adsorbe olurlar. Aktivasyon aşamasında ise reaktantlar arasındaki kimyasal bağlar kırılır, böylece reaksiyon daha düşük enerji gereksinimiyle gerçekleşebilir.

Katalizör yüzeyinde gerçekleşen kimyasal olaylar reaksiyon aşaması olarak adlandırılır. Bu aşamada katalizörün seçiciliği kullanılarak reaktantlardan istenen ürünler elde edilir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ise desorpsiyon aşaması başlar; bu aşamada katalizör tekrar kullanılabilir forma dönüştürülür. Desorpsiyonun etkinliği, oluşan ürünlerin kalitesini doğrudan etkiler; zayıf bir desorpsiyon sürecinde katalizör yüzeyinde ürün birikimi meydana gelir ve yan ürün oluşumu ile katalizörün bozulması söz konusu olabilir (Isahak & Al-Amiery, 2024).

Heterojen katalizörlerin çalışma prensibi Şekil 31’de gösterilmiştir (Öner, 2023).

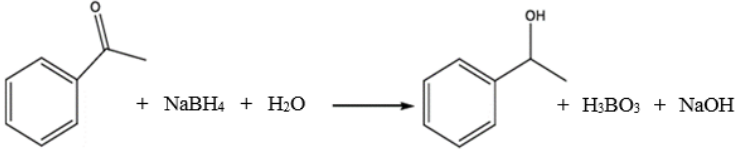


Şekil 31. Katalizörlerin çalışma prensibi

## 2.9. Karbonil (C=O) Grubu İçeren Bileşiklerin İndirgenmesi

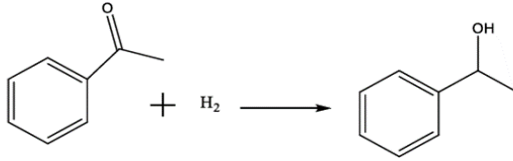
Karbonil grupları, aldehitler, ketonlar, karboksilik asitler ve esterler gibi bileşiklerde bulunan C=O fonksiyonel grubunu ifade eder (Syamal & Maurya, 1986). Organik bileşiklerde C=O grubunun indirgenmesi, oksijen atomunun sayısında azalma veya hidrojen atomlarının sayısında artış olarak tanımlanmaktadır (Costamagna, vd., 1992). Doymamış organik bileşiklerde C=O grubunun indirgenmesi, hem organik kimya hem de kimya endüstrisi açısından organik sentezlerde temel bir dönüşüm olarak önem taşır (Kojima, vd., 2003). Doymamış organik bileşiklerin indirgenmesi için çeşitli yöntemler mevcut olmakla birlikte, özellikle karbonil bileşiklerinden keton ve aldehitlerin indirgenmesi üzerine araştırmalar halen devam etmektedir. Karbonil grubu içeren bileşiklerde, genellikle bir grubu indirgerken diğer indirgenebilir grupların etkilenmemesi bazen başarısızlıkla sonuçlanabilmektedir. Bu nedenle, indirgen maddelerin seçiciliğine dikkat edilmesi önemlidir. En yaygın kullanılan indirgenler, metal hidrürler ve bir katalizör eşliğinde kullanılan hidrojenidir (Balouiri, vd., 2016).

Aldehit ve ketonların alkollere indirgenmesinde,  $\text{LiAlH}_4$  oldukça etkili bir indirgen olarak kullanılmaktadır. Karbonil gruplarının indirgenmesinde ise transfer hidrojenasyonu, direkt hidrojenasyon ve metal hidrür indirgemesi en yaygın yöntemlerdir (Bauer, vd., 1966). Geleneksel olarak, bu tür dönüşüm tepkimelerinde sodyum borhidrür ( $\text{NaBH}_4$ ) veya lityum alüminyum hidrür ( $\text{LiAlH}_4$ ) gibi hidrür reaktifleri, stokiometrik oranlarda kullanılmıştır (Bradshaw, 1992).



**Şekil 32.** Metal hidrür indirgenmesi genel tepkimesi

Karbonil gruplarının indirgenmesinde kullanılan indirgenlerin reaktivitesi, tepkimedeki maddelere farklı etkiler yaratmaktadır (Iwasaki & Nozaki, 2024). Tüm bu indirgenler, nükleofilik hidrür kaynağı olarak hareket eder ve bu nedenle elektrofilik türlere karşı oldukça reaktiftirler (David & McCuen, 1988). Metal hidrür indirgemelerinde, yan ürün olarak atık oluşumu söz konusu olup, bu atıkların bertarafı ekonomik açıdan zordur; dolayısıyla geniş çaplı kullanım ekonomik değildir. Bunun yerine, tepkimenin sürdürülebilirliği açısından, moleküler hidrojen kullanılarak gerçekleştirilen katalitik hidrojenasyon reaksiyonları daha uygun bir alternatif olarak öne çıkmaktadır (Prieschl vd., 2020).



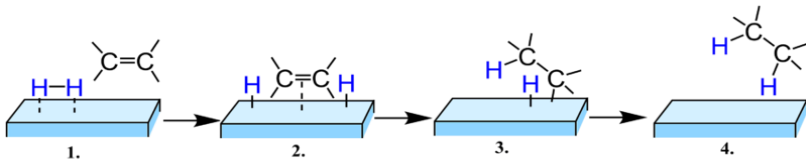
**Şekil 33.** Katalitik hidrojenlenme genel tepkimesi

Karbonil grup taşıyan ketonların indirgenmesinde genellikle moleküler hidrojen tercih edilmektedir. Ancak bu yöntemde yüksek basınç altında çalışmayı gerektiren özel basınç kaplarının kullanılması

zorunluluğu, moleküler hidrojene alternatif yöntemlerin geliştirilmesine neden olmuştur. Bu doğrultuda, transfer hidrojenasyon sistemi güvenli, pratik ve etkili bir indirgeme yöntemi olarak öne çıkmıştır. Bu sistemde, hidrojen kaynağı ve aynı zamanda çözücü olarak izopropanol/baz (hidroksit veya alkoksit) ya da formik asit/trietilamin (5:2 azeotrop karışımı) gibi bileşik çiftleri yaygın biçimde kullanılmaktadır (Wang ve Astruc, 2015).

## 2.10. Hidrojenasyon

Hidrojenasyon reaksiyonları, modern kimya alanında hem endüstriyel hem de laboratuvar ölçeklerinde temel ve vazgeçilmez bir kimyasal dönüşüm yöntemi olarak büyük önem taşımaktadır (Blaser, 2009). Moleküler hidrojenasyon genellikle geçiş metalleri kullanılarak gerçekleştirilen homojen veya heterojen katalitik sistemler aracılığıyla (de Vries ve Elsevier, 2007) yürütülmekte, son yıllarda ise Lewis çiftleri kullanılarak dihidrojen molekülünün doğrudan aktivasyonu yoluyla da uygulanabilmektedir (Hounjet ve Stephan, 2014). Alternatif bir yöntem olarak transfer hidrojenasyon (TH) yaklaşımı, hidrojen kaynağının moleküler hidrojen ( $H_2$ ) dışında bir bileşikten sağlandığı ve reaksiyonun bir organometalik kompleks tarafından katalize edildiği bir mekanizmayı içermektedir (Hintermair vd., 2014; Ok vd., 2014).



Şekil 34. Hidrojenasyon genel şekli

Bu yöntem, düşük basınç ve ılımlı sıcaklık koşullarında gerçekleştirilebilmesi ve ekonomik hidrojen kaynaklarının kullanılmasına olanak sağlaması bakımından dikkat çekmektedir (Campos vd., 2014). Dolayısıyla, transfer hidrojenasyon reaksiyonları çevresel sürdürülebilirliği destekleyen özellikleri nedeniyle Yeşil Kimya ilkeleri kapsamında önemli bir alternatif olarak değerlendirilmektedir (Wang ve Astruc, 2015).

### 2.11. Moleküler Hidrojenasyon

Hidrojenasyon reaksiyonları, özellikle ketonlar, alkinler, alkenler, aldehitler ve nitriller başta olmak üzere doymamış organik bileşiklerin dönüşümünde önemli bir reaksiyon şeklidir (Louis & Delannoy, 2019). Moleküler hidrojenasyon, genellikle bir geçiş metali katalizörü varlığında, organik bir bileşiğe dihidrojen ( $H_2$ ) katılması şeklinde gerçekleşir (Şekil 35) (Bena, 2007) ve çoğunlukla basınç altında uygulanır. Bu yöntem, ilaç ve petrokimya endüstrisinde çeşitli ve geniş uygulama alanlarına sahiptir.



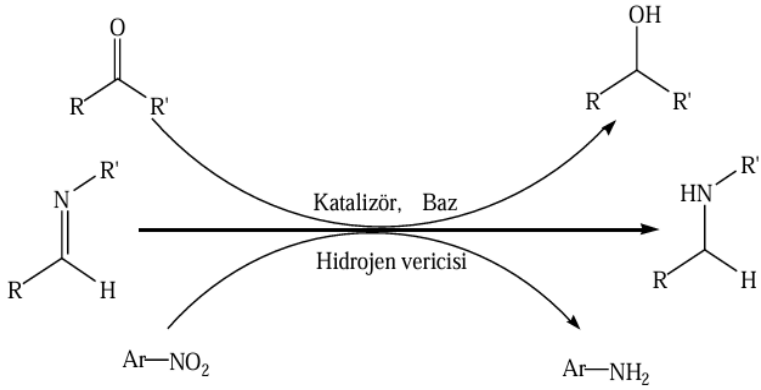
**Şekil 35.** Doymamış organik bileşiklerin moleküler hidrojenasyon tepkimesi

Bu yöntem, genellikle yüksek sıcaklık, basınç ve özel olarak geliştirilmiş malzemeler gerektirdiğinden, yüksek riskli ve maliyetli sistemler olarak değerlendirilmektedir (Yiğit ve ark., 2006). Hidrojenasyon tepkimesindeki katalitik çevrim, temel olarak aşağıdaki basamaklardan oluşur:

- i. Ligandın metal ile birleşmesi  $\leftrightarrow$  metalden ayrılması ( $18 e^-$  kuralı): Ara ürünlerden ürünlere geçiş esnasında, metalin değerlik elektron sayısı  $18 e^-$ 'den  $16 e^-$ 'a değişir (Avşar, 2008).
- ii. Metal merkezinin yükseltgenmesi  $\leftrightarrow$  indirgenmesi
- iii. İndirgen ayrılma  $\leftrightarrow$  yükseltgen katılma
- iv. Araya girme  $\leftrightarrow$  ayırma (eliminasyon)
- v. Koordine olmuş ligant üzerine saldırı.

## 2.12. Transfer Hidrojenasyon (TH)

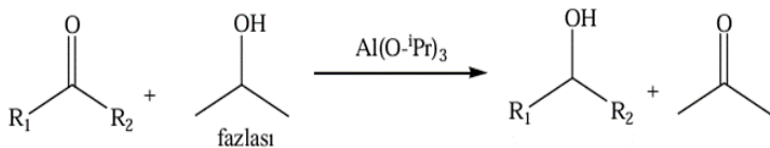
Katalizör varlığında bir hidrojen vericisi kullanılarak çoklu bağların indirgenmesi işlemi, transfer hidrojenasyon (TH) ya da hidrojen transfer reaksiyonu olarak adlandırılmaktadır. Bu hidrojenasyon (TH), katalizör aracılığıyla bir hidrojen vericisinden hidrojenin ayrılması ve ayrılan bu hidrojenin substratın doymamış fonksiyonel grubuna katılması yoluyla gerçekleşir (Şekil 36) (Gladioli ve Alberico 2006). Transfer hidrojenasyon (TH) fotokimyasal, termal veya katalitik şekillerde gerçekleşebilir. Katalitik süreçler, genellikle yüksek ve etkili seçicilikle sonuçlanmaktadır (Özdemir ve ark. 2005).



**Şekil 36.** Çoklu bağların TH ile indirgenmesi

Transfer hidrojenasyonu (TH), kolay temin edilebilen alkollerin hidrojen kaynağı olarak kullanılabilmesi ve reaksiyonların çevre dostu ile ekonomik nitelik taşıyan ılımlı koşullar altında gerçekleştirilebilmesi nedeniyle güçlü tercih nedenlerine sahiptir (Backvall, 2002). Günümüzde prokiral ketonların asimetrik transfer hidrojenasyonu, saf kimyasalların ve özellikle eczacılık endüstrisi için önemli ara ürünler sınıfını oluşturan optikçe aktif ikincil alkollerin sentezinde en etkili ve yaygın yöntemlerden biri olarak kabul edilmektedir.

Hidrojenin transfer edildiği reaksiyonlar, bir mol hidrojenin alkolden ketona transferi şeklinde gerçekleşen tepkimeler olarak 1925 yılından beri bilinmektedir. İlk olarak, 2-propanolden bir ketona hidrojen transferi sırasında alüminyum izopropoksit kullanılmış ve bu indirgenme, keşfedenler tarafından Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) indirgenmesi şeklinde adlandırılmıştır (Meerwein ve Schmidt 1925).

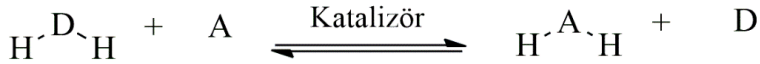


**Şekil 37.** Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) indirgenmesi

Kökeni Meerwein–Ponndorf–Verley (MPV) indirgemesine dayanan ve sonrasında asimetrik varyantı geliştirilen ketonların transfer hidrojenasyonu, özel basınç kaplarına gereksinim duyulmaması, yüksek basınç koşullarına ihtiyaç göstermemesi, operasyonel açıdan daha basit olması ve önemli ölçüde daha güvenli bir süreç sunması nedeniyle moleküler hidrojenasyona güçlü bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır (Maytum vd., 2007; Palmer ve Wills, 1999). Katalizör varlığında uygun bir hidrojen donörü kullanılarak çoklu bağların indirgenmesiyle gerçekleşen bu süreç, hidrojen transfer reaksiyonu ya da transfer hidrojenasyon (TH) olarak adlandırılmaktadır.

Bu tür hidrojenasyon süreçleri, katalizör varlığında bir hidrojen donöründen (hidrojen kaynağından) hidrojen atomlarının ayrılması ve bu atomların substratın doymamış fonksiyonel grubuna aktarılması prensibine dayanmaktadır (Gladioli ve Alberico, 2006; Özdemir vd., 2005). Transfer hidrojenasyon (TH), hem endüstriyel uygulamalarda hem de organik sentez çalışmalarında yaygın olarak kullanılan etkili bir yöntemdir. Özellikle transfer hidrojenasyon (TH) ve asimetrik transfer hidrojenasyon (ATH) reaksiyonları, doğal ürünlerin, biyolojik olarak aktif bileşiklerin ve farmasötik öncüllerin sentezinde önemli bir sentetik strateji olarak öne çıkmaktadır (de Vries ve Elsevier, 2007; Noyori ve Hashiguchi, 1997).

TH yönteminin çevresel açıdan sürdürülebilir olması, reaksiyon koşullarının basit, ılımlı ve kolay uygulanabilir nitelikte bulunması, ayrıca toksik yan ürünlerin oluşumunu minimize etmesi nedeniyle Yeşil Kimya ilkeleriyle de uyumlu olduğu vurgulanmaktadır (Faller ve Lavoie, 2001). Bu yöntemde hidrojen gazı yerine uygun bir hidrojen donörünün kullanılması, işlemin hem ekonomik hem de çevre dostu olmasını sağlamaktadır (Özcan, 2009). Aşağıdaki şekilde, transfer hidrojenasyonun genel reaksiyon şeması sunulmuştur.



**Şekil 38.** Hidrojen vericisi DH<sub>2</sub>'den, hidrojen alıcı A substratına hidrür transferi

### 2.12.1. Transfer Hidrojenasyonun Tarihçesi ve Yapılan Çalışmalar

Transfer hidrojenasyon (TH) çalışmaları, 1900'lü yılların başından beri kimya literatüründe yer almaktadır. 1903 yılında Knoevenagel (Knoevenagel, 2003), paladyum siyahı kullanarak dimetiltereftalat–dimetil-1,4-hidrotereftalat reaksiyonunu gerçekleştirmiş ve bileşikte hidrojen transferinin aynı verici ve alıcı moleküller arasında gerçekleştiğini göstermiştir. Bu bulgu, hidrojen vericisi olarak farklı moleküllerin kullanımına yönelik araştırmaları teşvik etmiştir (Efimov & Laaksonen, 2022). Daha sonra Braude ve Linstead, TH reaksiyonlarının üç farklı şekilde mekanizma üzerinden gerçekleştiğini öne sürmüşlerdir (Braude, 1954).

İç moleküler hidrojen göçü: Hidrojenin aynı molekül içinde kayması,

- Aynı alıcı ve verici birimlerin arasında orantısız hidrojen transferi,

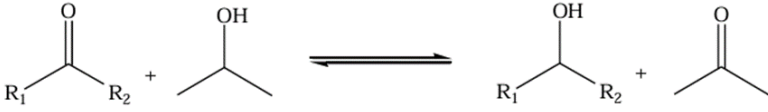
- Alıcı ve verici birimler dışında gerçekleşen hidrojen transferi.

Bu üç yöntem arasında, en basit ve yaygın olanı, klasik transfer hidrojenasyon (TH) reaksiyonudur ve günümüzde en çok kullanılan uygulama alanını temsil etmektedir.

Transfer hidrojenasyonu konusundaki çalışmaların önemli ölçüde hız kazanması, üçüncü sıra geçiş metallerini katalizör olarak kullanmanın yüksek oranda aktivite göstermesinin anlaşılmasından sonra başlamıştır. Henbest, Mitchell ve çalışma arkadaşları; 1960 yılındaki çalışmalarında, bir iridyum katalizörü kullanarak sikloheksanonlar ve doymamış ketonları izopropanol kullanarak sekonder alkollere indirgemişlerdir (Haddad, 1964; Trocha-Grimshaw, 1967; McPartlin & Mason, 1967). 1970'lerde ise Sason ve Blum, geçiş metalleri kullanarak yaptıkları çalışmalarla transfer hidrojenasyon alanına önemli katkılar sağlamışlardır (Pelagatti, vd., 1999; Cervený, 1986; de Vries ve Elsevier, 2007). 1980'li yıllarda, rutenyum (Ru) katalizörleri kullanılarak gerçekleştirilen transfer hidrojenasyon çalışmaları, kapsamlı ve detaylı biçimde araştırılmış ve literatürde sistematik olarak ortaya konmuştur (Noyori & Hashiguchi, 1997; Bianchi vd., 1980; Bartók, 2010). 2001 yılında Noyori ve Knowles, hidrojenasyon alanındaki çalışmaları nedeniyle Nobel Kimya Ödülüne layık görülmüşlerdir. Bu ödül, transfer hidrojenasyon (TH) alanına olan ilgiyi önemli ölçüde artırmıştır (Noyori, 2002).

### 2.12.2. TH Reaksiyonunda Hidrojen Kaynakları

Keton veya aldehitlerin indirgenmesinde başlangıçta ağırlıklı olarak moleküler hidrojen kullanılmıştır. Ancak moleküler hidrojen yönteminin yüksek maliyet ve riskleri nedeniyle, bu reaksiyonlarda alternatif hidrojen kaynakları olarak formik asit-trietilamin ( $\text{HCO}_2\text{H}/\text{Et}_3\text{N}$ ) veya propan-2-ol kullanılmaktadır.

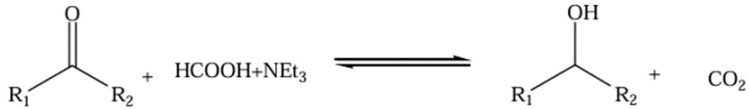


**Şekil 39.** Propan-2-ol'ün hidrojen kaynağı olarak kullanılması

Propan-2-ol, ucuz ve kolay erişilebilir olması, çevreye zarar vermemesi ve çözücülerin pH değerini değiştirmemesi gibi avantajlara sahiptir. Pek çok metal katalizör, propan-2-ol çözeltisi içerisindeki reaksiyon sıcaklığında yeterli kararlılığa sahiptir ve reaksiyonların çoğu yüksek ve etkili dönüşüm ile sonuçlanır (Yiğit ve ark., 2006; Venkatachalam ve Ramesh, 2005).

Transfer hidrojenasyon reaksiyonlarının tersinir olmasının nedeni, propan-2-ol ve ürünün ikincil alkol olmasıdır (Gao ve ark., 1996). Propan-2-ol'ün çevreci ve erişilebilir olmasına rağmen, reaksiyonun tersinirliği hidrojen transferinde önemli bir dezavantaj oluşturur. Ancak, oluşan asetonun sürekli destillenmesi veya seyreltik çözeltide çalışılması sayesinde bu dezavantajlar aşılabılır (Venkatachalam ve Ramesh, 2005).

Formik asit-trietilamin karışımı, propan-2-ol'e kıyasla daha uygun bir hidrojen sağlayıcısıdır. Bunun nedeni, formik asit-trietilaminin açık sistemdeki dehidrojenasyonu sırasında CO<sub>2</sub> açığa çıkar ve bu sayede reaksiyon tersinir olmaz (Şekil 40). 5:2 oranındaki formik asit-trietilamin azeotropik karışımı, oda sıcaklığında tek bir faz oluşturur ve indirgen madde olarak yaygın biçimde kullanılır. 20–60 °C aralığında birçok organik çözücü ile karışabilir, yüksek substrat konsantrasyonu sağlar ve bu sayede tersinmez ve rasemik olmayan yüksek ve etkili dönüşümler elde edilebilir. Bununla birlikte, formik asit-trietilamin karışımının kullanımında bazı kısıtlamalar mevcuttur. Formik asit varlığında hızla bozunabilen bazı bileşikler, katalitik aktivitelerini tamamıyla kaybedebilir. Bunun nedeni, formik asidin baz tarafından desteklenen aktivasyon adımlarından birini yavaşlatmasıdır (Matteoli ve ark., 1981; Fujii ve ark., 1996).



**Şekil 40.** Hidrojen kaynağı olarak formik asit kullanılması

### 2.12.3. Hidrojen Sağlayan Alkollerin TH Reaksiyonu Üzerindeki Etkisi

Alkoller, genellikle yüksek enantiyoseçicilik sağlamakla birlikte, hidrojenasyon reaksiyonlarında uygun çözücü ve hidrojen kaynağı olarak da kullanılabilirler (Malacea ve ark., 2010). Yapılan çalışmalar, ikincil alkollerin en etkili hidrojen sağlayıcıları olduğunu göstermiştir.

Buna karşın, tersiyer alkoller,  $\alpha$ -hidrojen içermedikleri için hidrojen sunucusu olarak görev yapamazlar; katalizör etkisi altında eter oluşumuna yönelirler veya alken elde etmek üzere suyun eliminasyonunu gerçekleştirirler. Birincil alkoller ise hidrojen sunucu olarak kullanılmaz ve sekonder alkollere göre elverişsiz redoks potansiyelleri nedeniyle yaygın olarak görülmemektedir (Wang vd., 2020). Çünkü oluşan aldehit, katalizörün zehiri olarak hareket eder ve katalitik etkinliği azaltır (Baráth E. 2018).

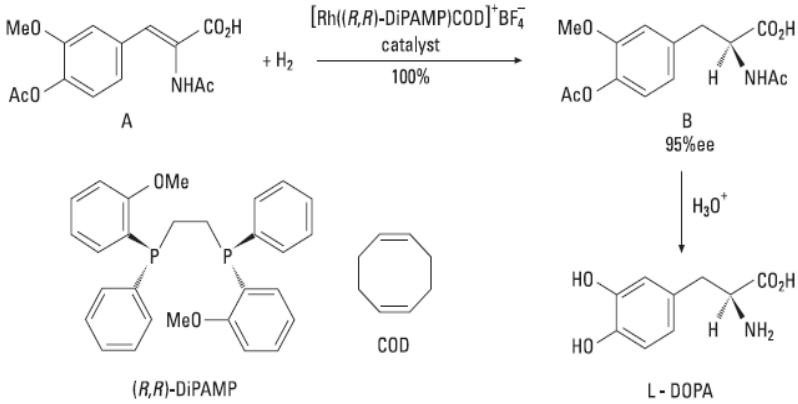
#### **2.12.4. TH Reaksiyonunda Katalizör Aktive Ediciler**

Transfer hidrojenasyon tepkimelerinde, sodyum alkoksit, NaOH veya KOH gibi güçlü bazlar, çoğu zaman katalizörü aktive etmek için kullanılmaktadır (Brunner ve Kunz, 1986). Bu bazlar, alkolden protonun koparılmasını sağlayarak alkoksit oluşumuna yol açar; alkoksit,  $\beta$ -eliminasyon sonucunda metal hidrür oluşturur. Metal hidrürler, transfer hidrojenasyon tepkimelerinde aktif rol oynar. Metal hidrür ara ürününün oluşumu, özellikle rutenyum metalinin katalizlediği hidrojenasyon mekanizmasının üzerinde çalışan bilim adamları tarafından öne sürülmektedir (Palmer ve Wills, 1999; Chen ve ark., 2004).

#### **2.12.5. TH Reaksiyonlarında Örnek Katalizörler**

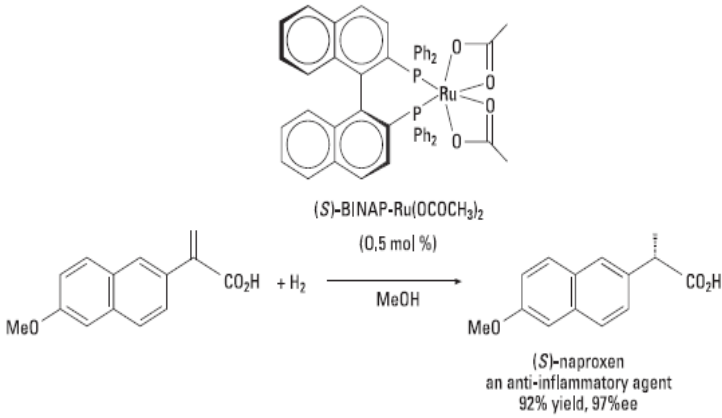
Son on yılda Ir, Rh ve Ru gibi soy metal katalizörleri, bu tür süreçlerde yaygın şekilde araştırılmış ve son derece yüksek verimler elde edilmiştir. Bu gelişmelerin en önemlisi, 2001 yılında William S. Knowlton adlı bilim adamına Nobel Kimya Ödülü'nün verilmesiyle

resmen kabul edilmiştir. Yapılan çalışmada (Şekil 41); DIPAMP ligantından elde edilen L-DOPA, bugün Parkinson hastaları için umut vericidir (Knowles, 2002).



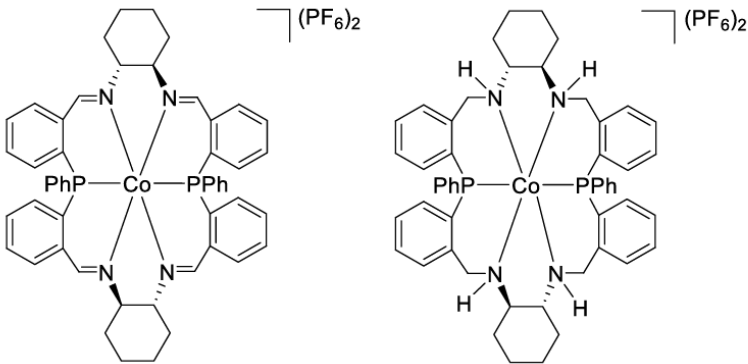
**Şekil 41.** W. S. Knowlese'nin 2001'de Nobel ödülü verilen çalışması

Noyori, 2001 yılında yapmış olduğu ve Nobel Ödülünü William S. Knowlese ile paylaştığı diğer bir çalışmada, BINAP-Ru kullanarak ateş düşürücü ilaç olarak kullanılan S- Naproxen'i elde etmiştir (Şekil 42) (Noyori, 2001).



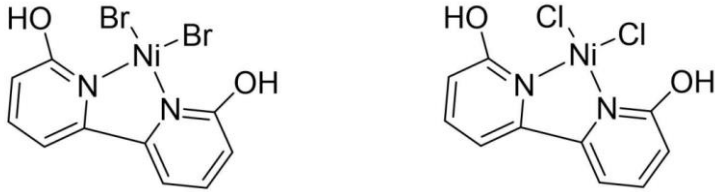
**Şekil 42.** Noyori'nin 2001'de yaptığı Nobel ödüllü çalışma

Ruan ve çalışma arkadaşları 2023 yılında yaptıkları çalışmalarında, makrosiklik Co (II) kompleksleri sentezlediler. Sentezledikleri bileşikler, asetofenon ve türevlerinin transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanmışlar ve %99'lara varan etkili dönüşümler elde etmişlerdir (Şekil 43) (Ruan vd., 2023).



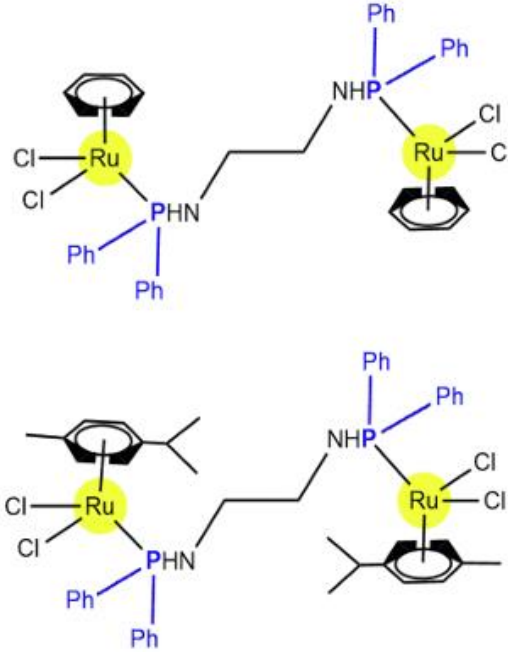
**Şekil 43.** Ruan vd.,'nin 2023 yılında yaptıkları çalışma

Ma ve çalışma grubunun 2024 yılında yaptıkları çalışmada, ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonları için nikel kompleksleri sentezlemiş ve hidrojen vericisi olarak 2-propanol varlığında asetofenonların ilgili alkole 12 saatte indirgenmelerini sağlamıştır (Şekil 44) (Ma vd., 2024).



**Şekil 44.** Ma ve çalışma grubunun 2024 yılında yaptıkları çalışma

Tanrıverdi Gergin Z., vd., 2025 yılında yaptıkları bir çalışmada, yeni köprülü binükleer Ru(II) komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 45). Sentezlenen kompleksleri, asetofenon türevlerinin transfer hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanmışlar ve yüksek katalitik etkinlik gösterdiklerini ortaya koymuşlardır. Özellikle benzenli Ru(II) kompleksinin çok kısa sürede yüksek dönüşüm sağladığı rapor edilmiştir (Gergin vd., 2025).

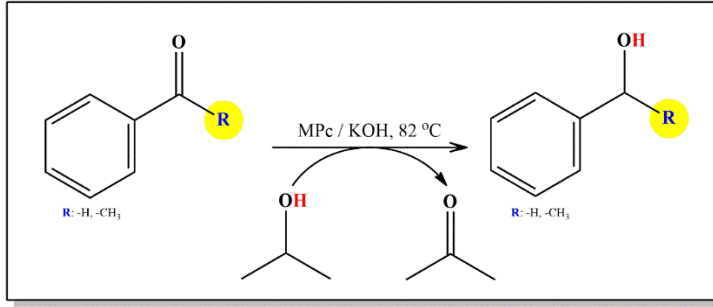


Şekil 45. T. Gergin ve arkadaşlarının 2025 yılında yaptıkları çalışma

### 2.12.6. TH Reaksiyonunda Kullanılan Substratlar

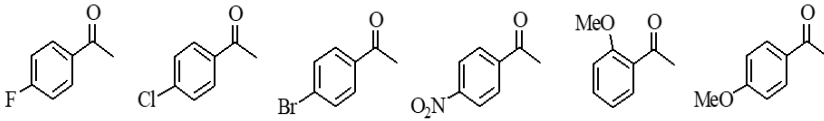
Literatürde bildirilen enantioseçici transfer hidrojenasyon reaksiyonlarının çoğunluğu, öncelikle alkil ve aril ketonların indirgenmesi ile ilgilidir; ayrıca, daha çok  $\alpha,\beta$ -doymamış asitlerinin türevi üzerinde gerçekleşen aktif (C=C) ikili bağlarının indirgenmesi de yoğun olarak incelenmiştir. (C=C) ikili bağlarının, formik asit ve alkoller ile indirgenmesi termodinamik olarak uygun olan bir reaksiyondur ve değişik koşullar altında tamamlanabilir. Buna karşılık, karbonil (C=O) gruplarının alkollerle indirgenmesi termodinamik olarak elverişli değildir; özellikle primer alkoller kullanıldığında, ketonların alkoller aracılığıyla hidrojen transferi ile indirgenmesinde

reaksiyon tersine kayar. Bu nedenle, yüksek dönüşümler elde edebilmek için etkili hidrojen kaynakları ve uygun reaksiyon koşulları gereklidir (Zassinovich ve Mestroni, 1992).



**Şekil 46.** Aldehit/ketonların TH reaksiyonu ile alkollere indirgenmesi

Asetofenon ve türevleri, transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında sıklıkla kullanılan substratlardır. Bu substratlardaki fenil halkasındaki sübstitüentler, transfer hidrojenasyon tepkimesinin hızını etkiler. Örneğin, fenil halkası üzerinde elektron çeken bir grubun (-F) bulunması, hidrojen transferinin verimini artırırken; elektron veren sübstitüentler (OCH<sub>3</sub>) reaksiyon verimini düşürür (Gladiali ve Alberico, 2006).

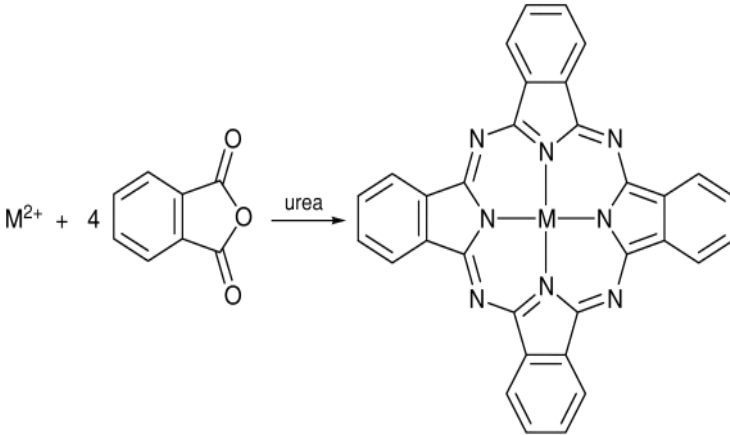


**Şekil 47.** TH reaksiyonlarında yaygın kullanılan asetofenon türevleri

### 3. Katalizör Olarak Kullanılan Ftalosiyaninler

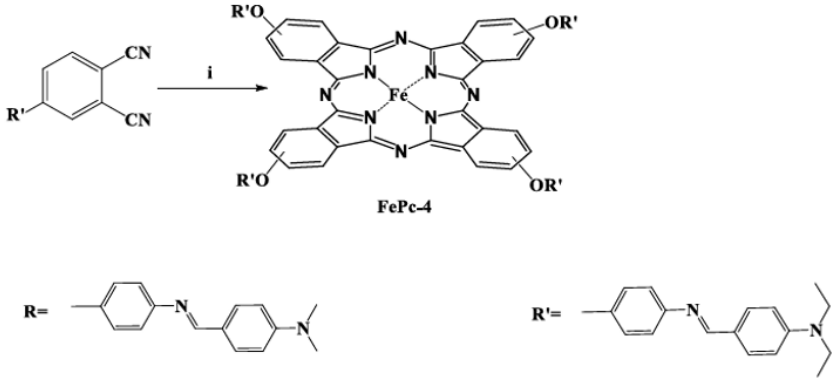
Literatür çalışması yapıldığında ftalosiyaninlerin katalizör olarak kullanıldığı pek çok çalışma bulunmaktadır. Fakat asetofenon ve benzaldehitin transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanıldığı çalışmalar araştırmaya açık bir alan olarak kalmıştır. Bu nedenle bu kitap çalışması; ftalosiyaninlerin, karbonil bileşiklerinin indirgendiği transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanıldığı çalışmaları derleme ve bir kaynakta toplama amacıyla hazırlanmıştır.

Ahmad Shaabani vd. yapmış oldukları çalışmada, 1998 yılında kendisi tarafından, çözücüsüz ortamda ve mikrodalga yardımıyla sentezlemiş olduğu ftalosiyanin bileşiği (Şekil 48) ile alkoller, karbonil bileşiklerine yükseltgemişlerdir (Shaabani vd., 2008).



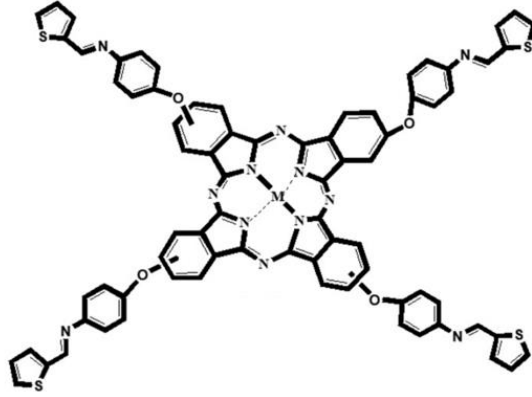
Şekil 48. Ahmad Shaabani ve arkadaşlarının yaptıkları çalışma

Altın ve arkadaşları (2017) yaptığı çalışmada (Şekil 49), azot köprülü fenolik Fe(II) ftalosiyanın (Fe(II)Pc) türevlerini TiO<sub>2</sub> nanoparçacıkları üzerine immobilize ederek fotokatalitik kompozit katalizörler olarak kullanmışlardır (Altın vd., 2017).



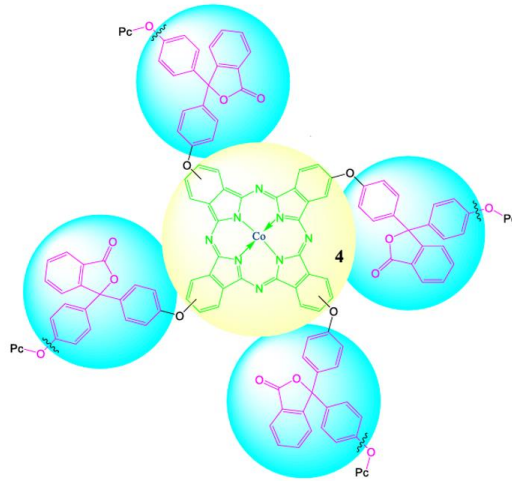
**Şekil 49.** Altın vd., tarafından sentezlenen ftalosiyanın bileşiği

Aktaş Kamiloğlu vd. yaptıkları çalışmada, tiyofen–Schiff bazı sübstitüentleri ile bağlanmış Co ve Cu ftalosiyanınların sentezini, karakterizasyonunu ve 4-nitrofenolün fotokatalitik oksidasyonundaki etkinliklerini incelemişlerdir (Şekil 50) (Aktaş vd., 2019).



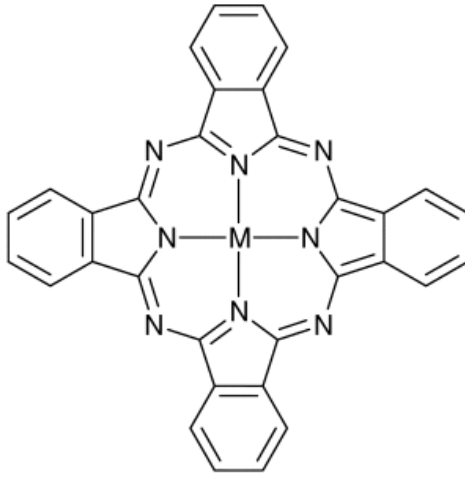
**Şekil 50.** Aktaş Kamiloğlu ve arkadaşlarının yaptıkları çalışma

Giddaerappa vd. 2022 yılında yaptıkları çalışmada, çok duvarlı karbon nanotüpler ile modifiye edilmiş kobalt ftalosiyanın (CoPc) bileşimini oksijen indirgenme reaksiyonu için etkin bir katalizör olarak geliştirmişlerdir (Şekil 51) (Giddaerappa vd., 2022).



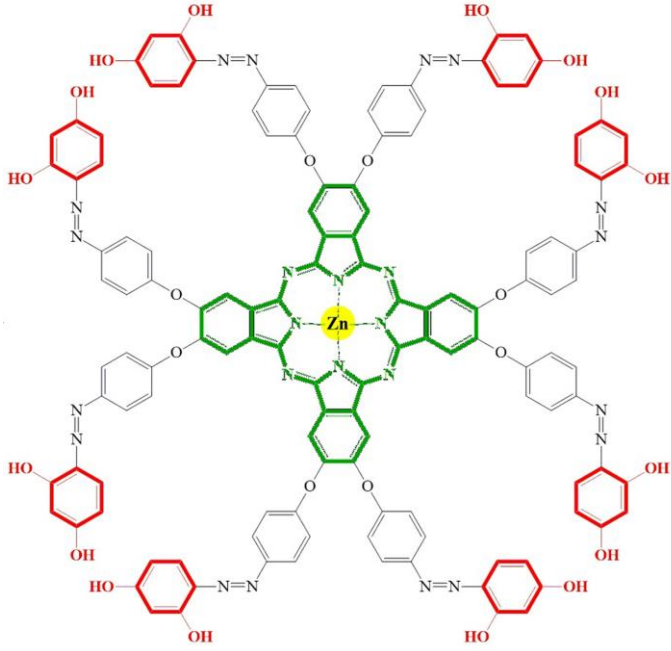
**Şekil 51.** Giddaerappa ve arkadaşlarının yaptıkları çalışma

Akhtar vd. yaptıkları çalışmada, kitosan hidrojelli metal nanopartiküller sentezlemiş ve destek malzemesi olarak substitüent içermeyen çinko ftalosiyanın bileşimini kullanmıştır (Şekil 52). Bu katalizörlerin,  $\text{NaBH}_4$  kullanılarak kirleticilerin indirgenmesi ve hidrojen üretiminde etkin ve kararlı performans sergilediği gösterilmiştir (Akhtar vd., 2023).



**Şekil 52.** Akhtar ve arkadaşlarının 2023 yılında yaptıkları çalışma

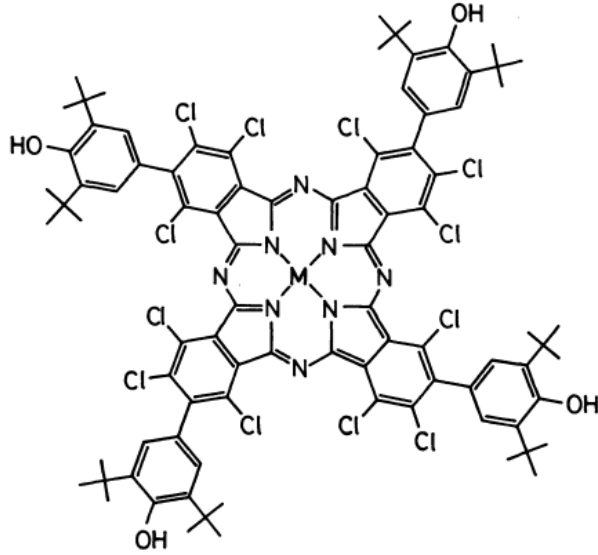
Işık ve çalışma arkadaşları, 2025 yılında yaptıkları çalışmada ise hidroksil ve azo grubu içeren okta süstitüe çinko ftalosiyanın bileşimini, sodyum borhidrürden hidrojen gazı üretimi için katalizör olarak kullanılmasını detaylı şekilde incelemişlerdir (Şekil 53) (Işık vd., 2025).



Şekil 53. Işık ve arkadaşlarının 2025 yılında yaptıkları çalışma

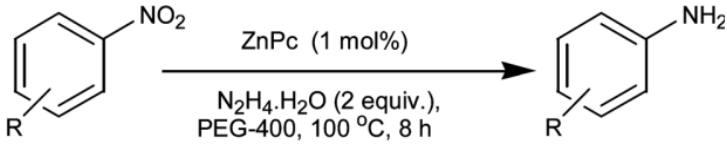
### 3.1. TH Reaksiyonlarında Kullanılan Ftalosiyaninler

Anna Vizi-Orosz ve Elena Milaev tarafından 1992 yılında yapılan bir çalışmada; fenol grubu içeren Ni ve Co ftalosiyanin bileşikleri sentezlenmiş (Şekil 54) ve nitro bileşiklerinin transfer hidrojenasyon uygulamalarında katalizör olarak denenmiştir (Vizi-Orosz ve Milaeva, 1992).



**Şekil 54.** Vizi-Orosz ve Milaev tarafından sentezlenen bileşik

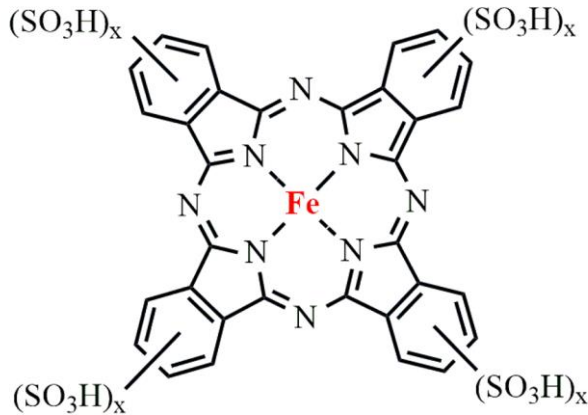
Sharma vd. (2012) yaptıkları çalışmada, PEG-400 ortamında çinko ftalosiyanın bileşiğini geri dönüştürülebilir bir katalitik sistem olarak kullanarak aromatik nitro bileşiklerin seçici indirgenmesini gerçekleştirmişlerdir (Şekil 55). Geliştirilen yöntem, çevre dostu koşullarda yüksek verim ve seçicilik sağlaması açısından etkili bir indirgeme süreci olarak rapor edilmiştir (Sharma vd., 2012).



**Şekil 55.** Sharma ve arkadaşlarının 2012 yılında yaptıkları çalışma

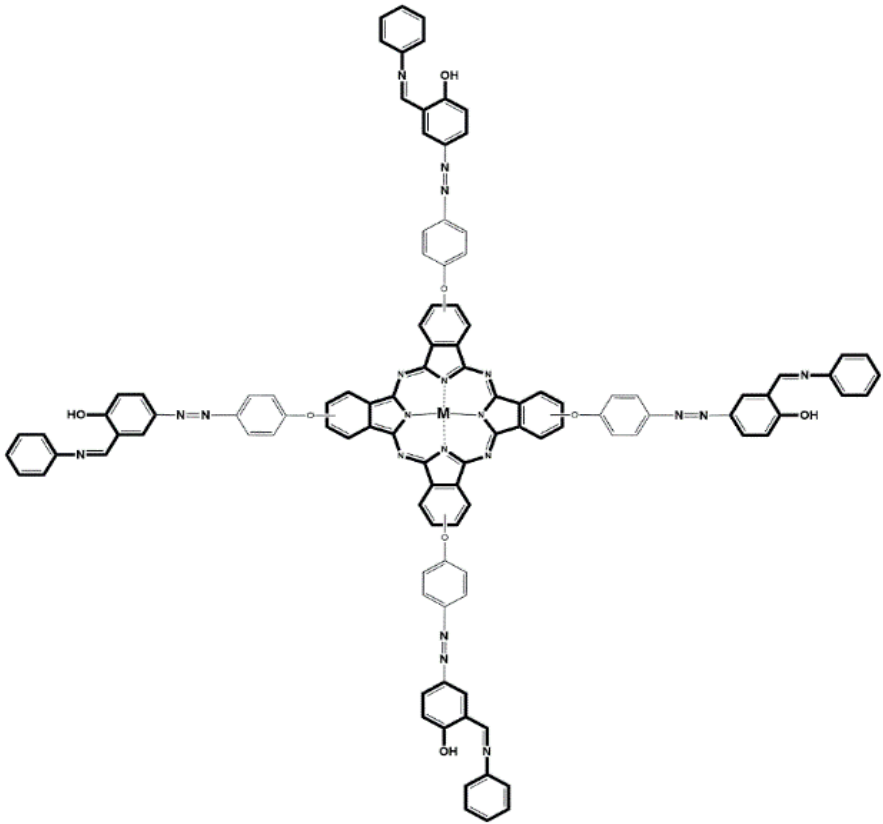
Transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında ftalosiyanın katalizör olarak kullanımına yönelik literatür incelendiğinde, bu alandaki çalışmaların diğer katalitik sistemlerle karşılaştırıldığında oldukça sınırlı olduğu görülmektedir. Mevcut sınırlı literatür kapsamında, aldehit ve ketonların karşılık gelen alkollere indirgenmesini hedefleyen transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında ftalosiyanın temelli katalizörlerin kullanıldığı ilk çalışma Bata ve çalışma grubu tarafından 2015 yılında yapılmıştır (Şekil 56).

Çalışma kapsamında, basit aldehit ve ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonları demir ftalosiyanın (FePc) katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir. Hidrojen donörü olarak 2-propanolün kullanıldığı çalışmada, karbonil bileşiklerin karşılık gelen alkollere dönüştürülebildiği gösterilmiştir. Asetofenonun %96 verimle 12 saat içinde, benzaldehitin ise yine %96 verimle 4 saat içinde karşılık gelen alkollere dönüşümleri gerçekleştirilmiştir (Bata vd., 2015).



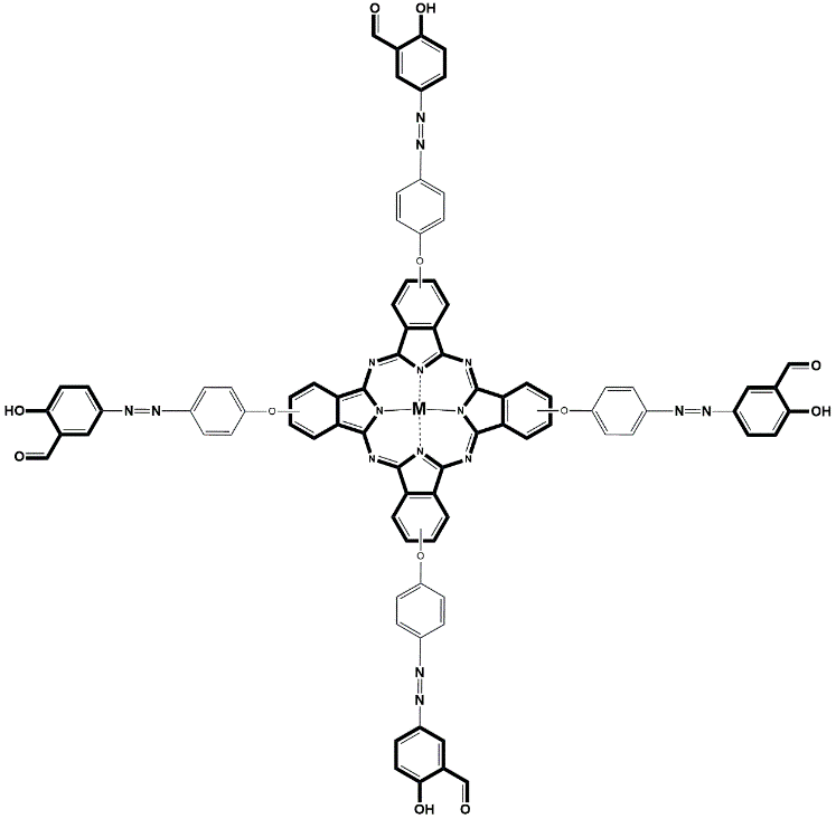
**Şekil 56.** Bata ve arkadaşlarının 2015 yılında yaptıkları çalışma

Namlı vd., tarafından yapılan çalışmada, ligant gruplarında azo boya ve schiff bazı grupları içeren, Co, Ni, Cu ve Zn metallerini barındıran ftalosiyanın bileşikleri sentezlenmiştir (Şekil 57) Yapılan çalışmada, CuPc için sırasıyla asetofenon: 9 saatte %99 dönüşüm, benzaldehit: 1.5 saatte %99 dönüşüm elde edildiği rapor edilmiştir (Namlı vd., 2024).



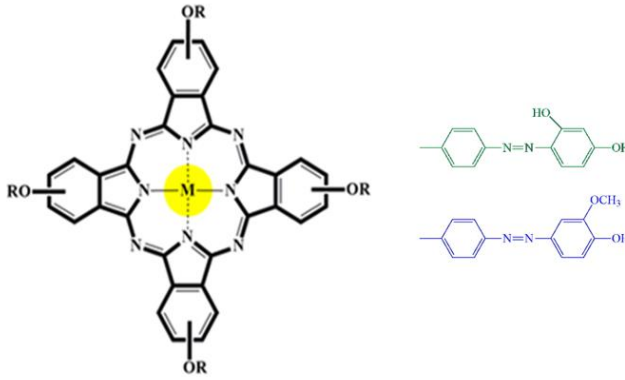
Şekil 57. Namlı ve çalışma grubu tarafından sentezlenen bileşik

Aynı çalışmanın devamında, yapısında azo grubunun yanı sıra hidroksil (OH) ve karbonil (C=O) fonksiyonel gruplarını içeren çeşitli metal (Co, Ni, Cu, Zn) ftalosiyanın bileşikleri (Şekil 58) katalizör olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, bu bileşiklerin yapısında Schiff bazı bulunduran bileşiklere (Şekil 57) kıyasla daha yüksek verimli dönüşümler sağladığını (CuPc için sırasıyla asetofenon: 7 saat, %97; benzadehit: 1 saat, %95) ortaya konmuştur (Namlı vd., 2024).



**Şekil 58.** 2024 yılında yapılan çalışmanın şekli

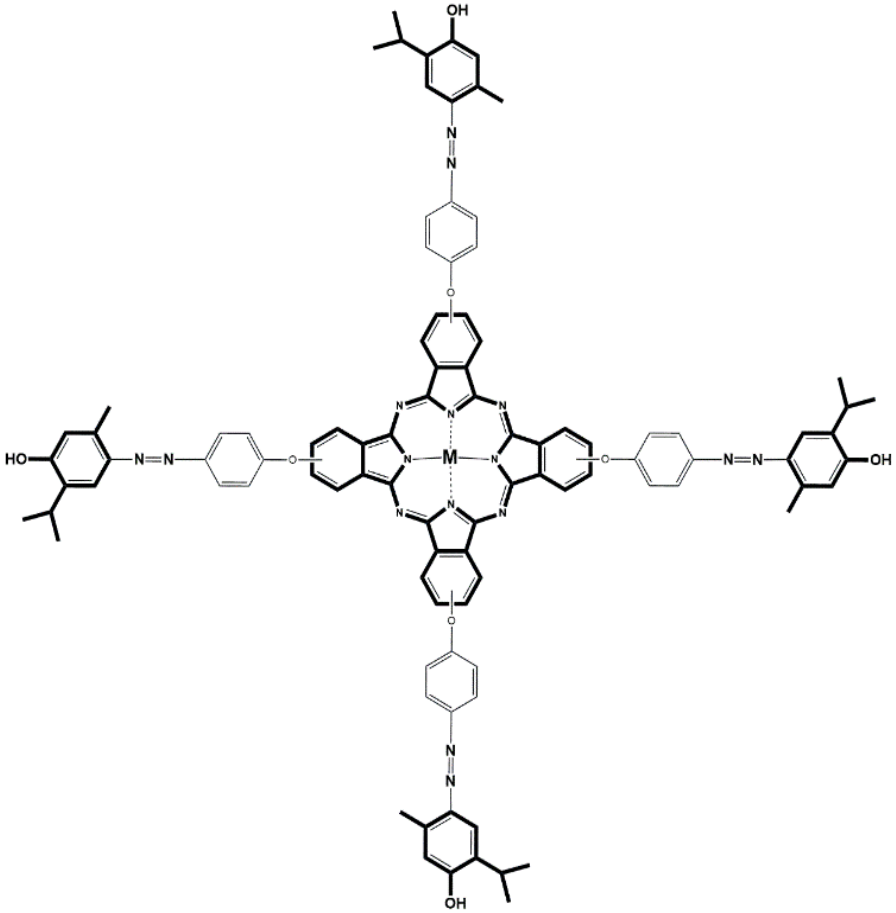
Işık ve çalışma arkadaşları tarafından 2024 yılında gerçekleştirilen başka bir çalışmada, yapısında guaiakol ve resorsinol gruplarının yanı sıra azo boya grupları da içeren metalli (Ni, Fe) ftalosiyanın bileşikleri sentezlenmiştir (Şekil 59). Sentezlenen bu bileşiklerin, asetofenon/benzaldehit ve türevlerinin transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır (Işık vd., 2024).



**Şekil 59.** Işık vd. tarafından sentezlenen ftalosiyanın bileşikleri

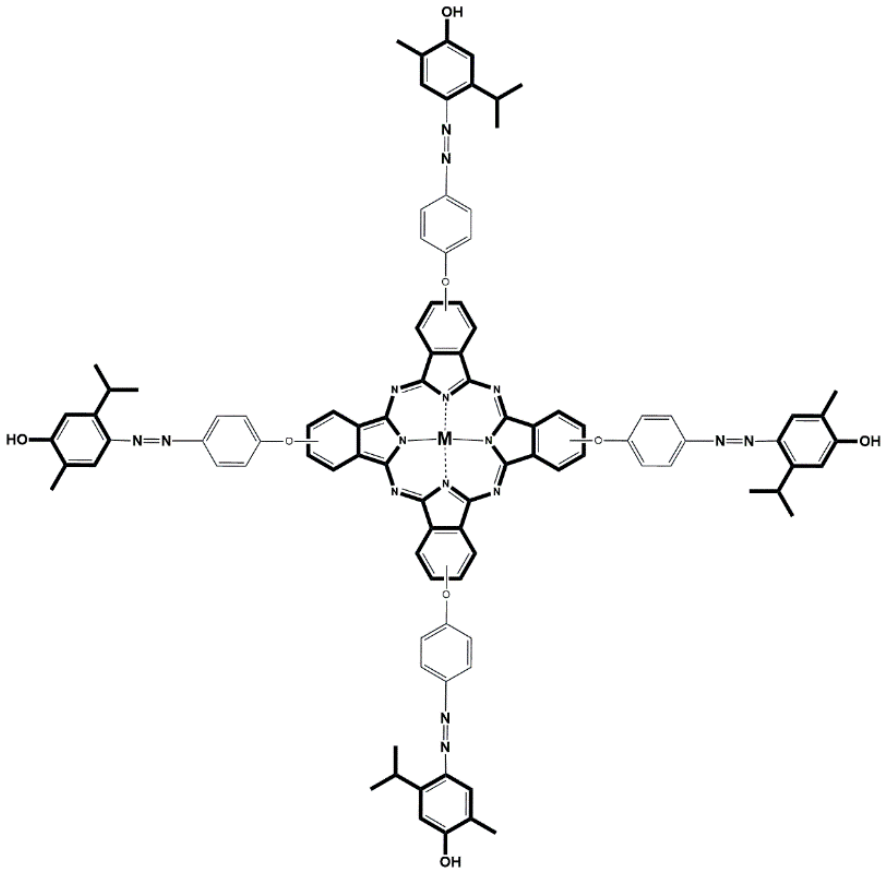
Diğer bir çalışma Namlı ve çalışma grubu tarafından yapılmıştır. Çalışma kapsamında izopropil grupların ve izomer yapıda bulunan bileşiklerin bağlanma konumlarının katalitik aktivite üzerindeki etkilerinin belirlenebilmesi ve ayrıca azo gruplarıyla oluşabilecek sinerjik etkinin değerlendirilebilmesi için yapısında timol ve karvakrol grupları içeren metalli ftalosiyanın bileşikleri sentezlenmiştir (Namlı vd., 2025).

Yapılan çalışmada, timol içeren NiPc bileşiğinin için transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında sırasıyla asetofenon: 3,5 saatte %98, benzaldehit: 45 dakikada %99 oranlarında dönüşüm sağladığı rapor edilmiştir (Şekil 60).



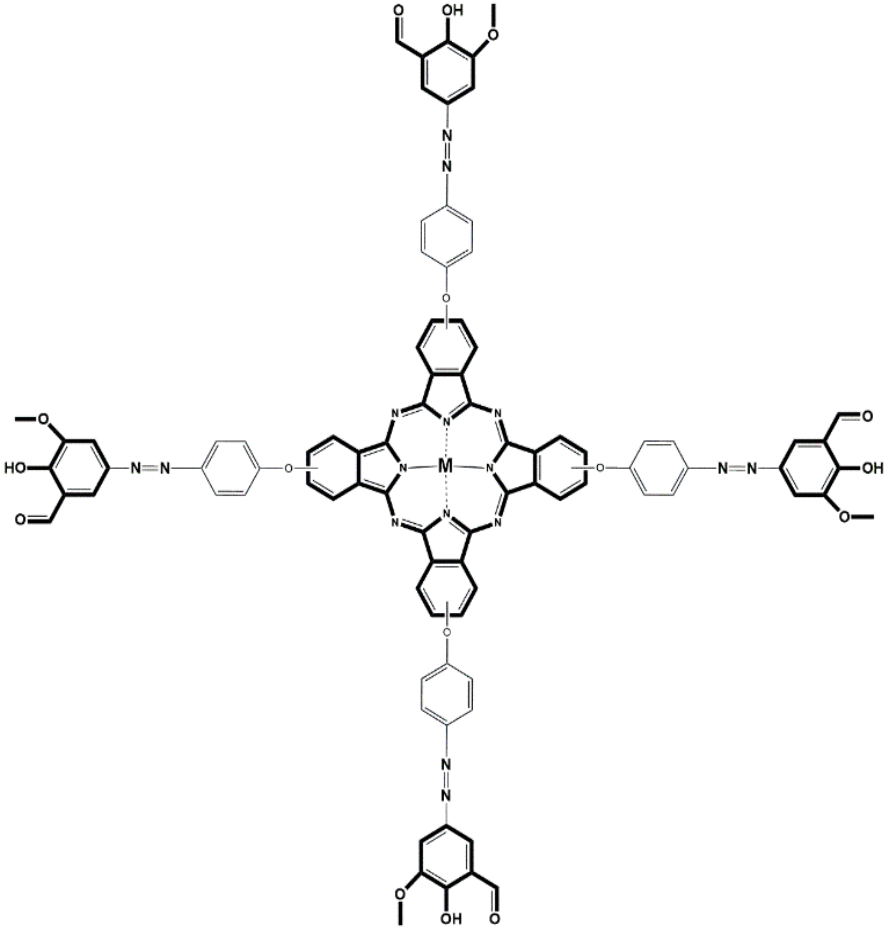
Şekil 60. Timol içeren ftalosiyanın bileşiğinin yapısı

Çalışmanın devamında ise yapısında karvakrol içeren metalli ftalosiyanın bileşikleri sentezlenmiş ve asetofenon ile benzaldehit türevlerinin transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılabilirlikleri değerlendirilmiştir (Şekil 61). NiPc için sırasıyla asetofenon: 4 saatte %97, benzaldehit: 45 dakikada %99 oranlarında dönüşüm verdiği belirlenmiştir.



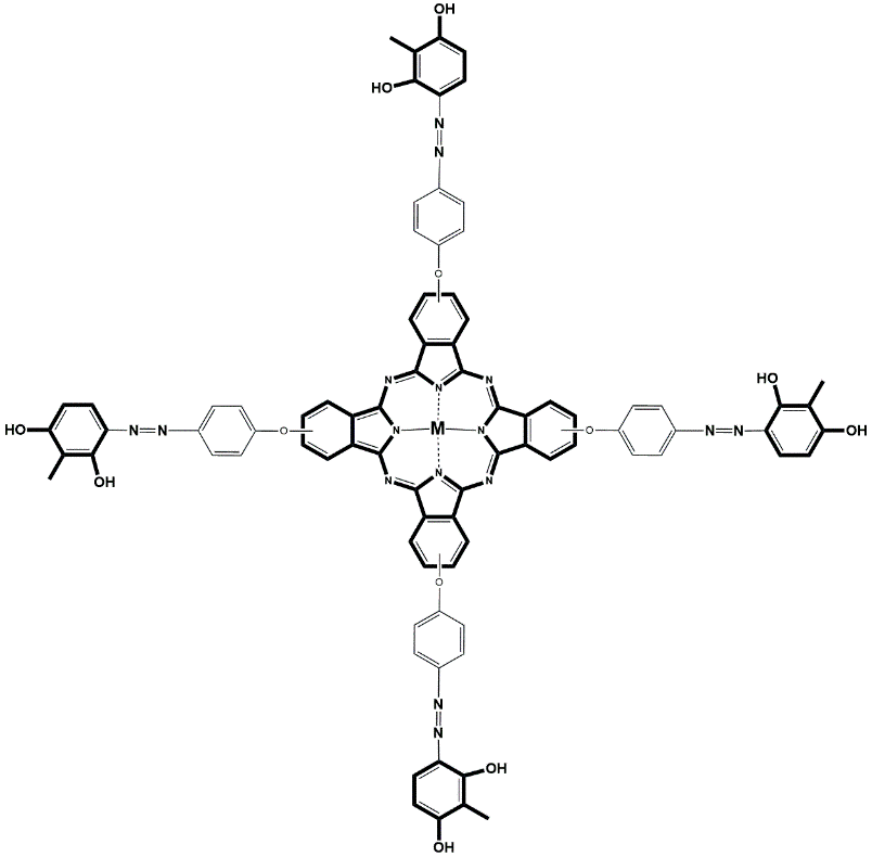
Şekil 61. Karvakrol içeren ftalosiyanın bileşiğinin yapısı

Aynı grubun 2026 yılında yaptıkları çalışmada; yapısında azo grubunun yanı sıra metoksi (OCH<sub>3</sub>), hidroksi (OH) ve karbonil (C=O) grubu içeren metalli (Co, Ni, Cu, Zn) ftalosiyanın bileşikleri sentezlenmiş (Şekil 62) (Namlı vd., 2026), CuPc bileşiği için transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında sırasıyla asetofenon: 6 saatte %99, benzaldehit: 1 saatte %98 oranlarında dönüşüm sağlanmıştır.



Şekil 62. Yapısında o-vanilin içeren ftalosiyanın bileşiğinin yapısı

Diğer bir çalışma ise Namlı M., tarafından 2026 yılında yapılmıştır. Yapılan çalışmada yapısında 2-metil resorsinol içeren metalli ftalosiyenin bileşikleri sentezlenmiştir (Şekil 63). Çalışmada hidroksil gruplarının yanı sıra metil grubunun katalitik aktiviteye etkisi araştırılmıştır (Namlı, 2026). NiPc bileşiği için transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında sırasıyla asetofenon: 5 saatte %98, benzaldehit: 1 saatte %99 oranlarında dönüşüm sağlanmıştır.



**Şekil 63.** 2-metil resorsinol içeren ftalosiyenin bileşiğinin yapısı

Ftalosiyanın bileşiklerinin klasik olarak oksidasyon kataliziyle ilişkilendirilen özelliklerinin ötesinde, uygun koşullar altında TH reaksiyonlarında da yüksek verimli katalitik aktiviteler sergileyebildiği gösterilmiştir. Ayrıca, katalitik performansın yalnızca metal merkezine bağlı olmadığı; ligand yapısı, fonksiyonel gruplar ve metal-ligand etkileşimlerinin bir bütün olarak aktiviteyi belirlediğini açıkça ortaya koyulmuştur. Özellikle Cu(II) ve Ni(II) içeren ftalosiyaninler, asetofenon/benzaldehit ve türevlerinin indirgenmesinde kısa reaksiyon süreleri ve yüksek dönüşüm değerleri sergilemişlerdir. Buna karşın, redoks aktif olmayan Zn(II) bileşikleri de ligantlarının etkisiyle katalitik davranış göstermiştir. Bu veriler, ftalosiyaninlerin TH süreçlerinde etkin katalizörler olarak potansiyelinin yüksek olduğunu ve kimyasal yapılarına bağlı olarak kapsamlı bir araştırmaya açık olduğunu göstermektedir. Çalışmanın genişletilmesi, farklı ligand gruplarının kullanılması ve ftalosiyaninlerin yaklaşık 70 farklı metal ile kompleks oluşturabilme potansiyeli göz önünde bulundurulduğunda, Fe, Co, Ni, Cu ve Zn dışındaki metallerin de araştırılması için fırsatlar sunmaktadır.

Sonuç olarak, bu çalışma ftalosiyanın bazı metalli komplekslerin transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında etkili ve sürdürülebilir katalizörler olarak kullanılabileceğini göstermekte ve gelecekte yapılacak sistematik araştırmalar için güçlü bir temel sağlamaktadır.

## KAYNAKÇA

- Abdel-Malek, H. A., Ewies, E. F. (2014). Phase-Transfer Catalysis in Organic Syntheses. *Global Journal of Current Research*, 3(1), 1-21.
- Ağcaabat, R., (2023). Farklı Köprü Bağlantılı Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Akceylan, E. (2011). Faz Transfer Katalizörü Olabilecek Kaliksaren Türevlerinin Sentezi ve Seçilmiş Reaksiyonlarda Uygulamaları. Doktora Tezi. Selçuk Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Akhtar, K., Khan, M. S. J., Bakhsh, E. M., Kamal, T., Asiri, A. M., & Khan, S. B. (2023). Chitosan hydrogel anchored phthalocyanine supported metal nanoparticles: Bifunctional catalysts for pollutants reduction and hydrogen production. *Environmental Pollution*, 327, 121524.
- Aktas Kamiloglu, A., Saka, E. T., Acar, I., & Tekintas, K. (2019). Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of Co (II) and Cu (II) phthalocyanines linked with thiophene–Schiff base substituents for 4-nitrophenol oxidation. *Journal of Coordination Chemistry*, 72(16), 2778-2790.
- Altın, İ., Koç, M., Albay, C., Bayrak, R., Sökmen, M., & Değirmencioğlu, İ. (2017). Novel Fe (II) phthalocyanine complexes for TiO<sub>2</sub> sensitization. *Karadeniz Chemical Science and Technology*, (1), 9-15.

- Altunbaş, A. K., (2012). “Periferal Konumda Oksa-Aza Grubu Taşıyan Metalli Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Anastas, P. T., & Kirchoff, M. M. (2002). Origins, current status, and future challenges of green chemistry. *Accounts of chemical research*, 35(9), 686-694.
- Arslan S., (2016), “Phthalocyanines: Structure, synthesis, purification and applications”, *Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi*, 6(2/2), 188-197.
- Atajanov, R. (2020). Synthesis and characterization of metal free and metal phthalocyanines bearing thymol moieties derived from antimicrobial and antifungal terpenoids (Master's thesis, Marmara Üniversitesi (Turkey)).
- Augustine, R. L. (2016). Whither goest thou, catalysis. *Catalysis Letters*, 146(12), 2393-2416.
- Avşar, G. 2008. Orijinal Nitelikte Florlanmış Fosfin ve Rodyum (I) Komplekslerinin Sentezi ve Süper Kritik Karbondioksit Ortamında Hidrojenasyon reaksiyonlarında Kullanımı. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 8, 18-20, 25, 41
- Bäckvall, J. E. (2002). Transition metal hydrides as active intermediates in hydrogen transfer reactions. *Journal of organometallic chemistry*, 652(1-2), 105-111.

- Bal, S. (2016). A novel azo-schiff base ligand and its cobalt, copper, nickel complexes: synthesis, characterization, antimicrobial, catalytic and electrochemical features. *Anadolu University Journal of Science and Technology A-Applied Sciences and Engineering*, 17(2), 315-326.
- Balouiri, M., Sadiki, M., Ibsouda, S. K. (2016). Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity: A review. *Journal of pharmaceutical analysis*, 6(2), 71-79.
- Baráth, E. (2018). Hydrogen transfer reactions of carbonyls, alkynes, and alkenes with noble metals in the presence of alcohols/ethers and amines as hydrogen donors. *Catalysts*, 8(12), 671.
- Barret, P. A., Dent, C. E., Linstead, R. P., (1936). "A General Investigation of Metallic Derivatives", *J. Chem. Soc.*, 1719-1736.
- Bartholomew, C. H., & Farrauto, R. J. (2011). *Fundamentals of industrial catalytic processes*. John Wiley & Sons.
- Bartók, M. (2010). Unexpected inversions in asymmetric reactions: reactions with chiral metal complexes, chiral organocatalysts, and heterogeneous chiral catalysts. *Chemical reviews*, 110(3), 1663-1705.
- Bata, P., Notheisz, F., Kluson, P., & Zsigmond, Á. (2015). Iron phthalocyanine as new efficient catalyst for catalytic transfer hydrogenation of simple aldehydes and ketones. *Applied Organometallic Chemistry*, 29(1), 45-49.
- Bauer, A.W., Kirby, W.M., Sherris, J.C., Turck, M. 1966. Antibiotic Susceptibility Testing By a Standardized Single Disk Method. *Americana Journal Clinical Pathology*. 45: 493-496.

- Baumann, F., Bienert, B., Rosch, G., Vollmann, H., & Wolf, W. (1956). Isoindolenines as Intermediate Products of the Phthalocyanin Synthesis. *Angewandte Chemie-International Edition*, 68(4), 133-150.
- Bayrak, R., Periferel Çevresinde Farklı Triazol Grupları Taşıyan Yeni Ftalosiyenin Sentezi ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2013.
- Bena, L. C. (2007). Investigations into the asymmetric reduction ketones (Doctoral dissertation).
- Bianchi, M., Matteoli, U., Menchi, G., Frediani, P., Pratesi, S., Piacenti, F., & Botteghi, C. (1980). Asymmetric synthesis by chiral ruthenium complexes: V. Homogeneous reduction of ketones: Transfer and pressure hydrogenation in the presence of  $H_4Ru_4(CO)_8 [(-)-DIOP]_2$ . *Journal of Organometallic Chemistry*, 1981, 73-80.
- Bilgin, A., Yağcı, Ç., Yıldız, U., Özkazanç, E., & Tarcan, E. (2009). Synthesis, characterization, aggregation and thermal properties of a novel polymeric metal-free phthalocyanine and its metal complexes. *Polyhedron*, 28(11), 2268-2276.
- Blaser, H. U. (2009). Application of iridium catalysts in the fine chemicals industry. *Iridium Complexes in Organic Synthesis*, 1-14.
- Bond, G. C. (1986). Heterogeneous catalysis.

- Both, N. F., Spannenberg, A., Jiao, H., Junge, K., & Beller, M. (2023). Bis (N-Heterocyclic Carbene) Manganese (I) Complexes: Efficient and Simple Hydrogenation Catalysts. *Angewandte Chemie*, 135(35), e202307987.
- Bottari, G., de la Torre, G., Guldi, D. M., & Torres, T. (2010). Covalent and noncovalent phthalocyanine– carbon nanostructure systems: synthesis, photoinduced electron transfer, and application to molecular photovoltaics. *Chemical reviews*, 110(11), 6768-6816.
- Bradshaw, L.J. 1992. *Laboratory Microbiology*. Fourth Edition. Printed in U.S.A. 435s.
- Braude, E. A., & Linstead, R. P. (1954). Hydrogen transfer. Part I. Introductory survey. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3544-3547.
- Braun, A., & Tcherniac, J., (1907). Über Die Producte Der Einwirkung Von Acetanhydrid Auf Phthalamid, *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 40:2709-2714.
- Brunner, H., & Kunz, M. (1986). Asymmetrische Katalysen, 31. Enantioselektive katalytische Reduktion von Dehydroaminosäuren mit Ameisensäure. *Chemische Berichte*, 119(9), 2868-2873.
- Burat, A. K., Öz, Z. P., & Bayır, Z. A. (2012). Synthesis and electronic absorption studies of novel (trifluoromethyl) phenoxy-substituted phthalocyanines. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 143(3), 437-442.
- Byrne G. T., Linstead R. P., & Lowe A. R., (1934), 213, “Phthalocyanines. Part II. The preparation of phthalocyanine and

- some metallic derivatives from ocyanobenzamide and phthalimide”, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1017-1022.
- Calvete, M., Yang, G. Y., & Hanack, M. (2004). Porphyrins and phthalocyanines as materials for optical limiting. *Synthetic Metals*, 141(3), 231-243.
- Campos, J., Hintermair, U., Brewster, T. P., Takase, M. K., & Crabtree, R. H. (2014). Catalyst activation by loss of cyclopentadienyl ligands in hydrogen transfer catalysis with Cp-Ir (III) complexes. *ACS Catalysis*, 4(3), 973-985.
- Cervený, L. (Ed.). (1986). *Catalytic hydrogenation (Vol. 27)*. Elsevier.
- Ceyhan, T., (1997), “Substitüe Yeni Ni (II) Ve Zn(II) Ftalosiyeninlerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 1-63.
- Chen, H. J., Barendt, J. M., Haltiwanger, R. C., Hill, T. G., & Norman, A. D. (1986). Structural studies of NN-bis (dichlorophosphino) phenylamines. *Phosphorus and sulfur and the related elements*, 26(2), 155-162.
- Cornils, B., Herrmann, W. A., Xu, J. H., & Zanthoff, H. W. (2020). *Catalysis from A to Z: a concise encyclopedia*. John Wiley & Sons.
- Costamagna, J., Vargas, J., Latorre, R., Alvarado, A., & Mena, G. (1992). Coordination compounds of copper, nickel and iron with Schiff bases derived from hydroxynaphthaldehydes and salicylaldehydes. *Coordination Chemistry Reviews*, 119, 67-88.

- Cronshaw, C.J.T., 1942. Les Pthalocyanines. 79–83 s. Endeavour, Cambridge university pres, 1. Baskı.
- Cui, J. J., Tran-Dubé, M., Shen, H., Nambu, M., Kung, P. P., Pairish, M., ... & Edwards, M. P. (2011). Structure based drug design of crizotinib (PF-02341066), a potent and selective dual inhibitor of mesenchymal–epithelial transition factor (c-MET) kinase and anaplastic lymphoma kinase (ALK). *Journal of medicinal chemistry*, 54(18), 6342-6363.
- Dandridge, A. G., Drescher, H. A., & Thomas, J. (1929). British Patent 322, 169. Scottish Dyes, Ltd.) May, 16.
- David, A. P., & McCuen, J. P. (1988). Manual of BBL products and Laboratory procedures.
- De la Torre G., Claessens C. G., Torres T., (2007), “Phthalocyanines: old dyes, new materials. Putting color in nanotechnology”, *Chemical communications*, (20), 2000-2015.
- de Vries, J. G., & Elsevier, C. J. (2007). Handbook of homogeneous hydrogenation. WeinheimWiley-VCH.
- Demirbaş Ü., Akyüz D., Akçay H. T., Koca A., Bekircan O., Kantekin H., (2018), “Electrochemical and spectroelectrochemical study on novel nonperipherally tetra 1, 2, 4 triazole substituted phthalocyanines”, *Journal of Molecular Structure*, 1155, 380-388.
- DeSimone, J. M. (2002). Practical approaches to green solvents. *Science*, 297(5582), 799-803.
- Diderich, F., & Stangh, P. J. (1998). Metal Catalysis Croos Coupling Reactions.

- Diesbach, H., & Von der Weid, E. (1927). Derivatives of Cumidinic and Pyromellitic Acids. *Helv. Chim. Acta*, 10, 886.
- Dini D., & Hanack M., (2000), "Physical Properties of 107, The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines: Properties and Materials", 17, 1.62
- Dur, E. (2009). Etil 7-oksokumarin-3-karboksilat türevi bazı ftalosiyeninlerin sentezi ve karakterizasyonu (Master's thesis, Marmara Üniversitesi (Turkey)).
- Efimov, A., & Laaksonen, T. (2022). The synthesis of palladium tetraarylphthalimidoporphyrin.
- Eken Korkut, S. (2013). Yeni tip ftalosiyeninlerin sentezi. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2013.
- Eley, D. D. (1948). Phthalocyanines as semiconductors. *Nature*, 162(4125), 819-819.
- Elschenbroich, C., Salzer, A., & 2nd ed. VCH. (1992). *Organometallic Chemistry*.
- Faller, J. ve Lavoie, A. R. (2001). Catalysts for the asymmetric transfer hydrogenation of ketones derived from L-prolinamide and (p-cymeneRuCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub> or (Cp\* RhCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. *Organometallics*, 20(24), 5245-5247.
- Fujii, A., Hashiguchi, S., Uematsu, N., Ikariya, T., & Noyori, R. (1996). Ruthenium (II)-catalyzed asymmetric transfer hydrogenation of ketones using a formic acid– triethylamine mixture. *Journal of the American Chemical Society*, 118(10), 2521-2522.

- Gao Y., Zhang R., Xiang Z., Yuan B., Cui T., Gao Y., Zhang Z., (2022), “Theoretical insights into photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction on Palladium phthalocyanine”, *Chemical Physics Letters*, 803, 139812.
- Gao, J. X., Ikariya, T., & Noyori, R. (1996). A ruthenium (II) complex with a C<sub>2</sub>-symmetric diphosphine/diamine tetradentate ligand for asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones. *Organometallics*, 15(4), 1087-1089.
- Gao, J. X., Yi, X. D., Xu, P. P., Tang, C. L., Wan, H. L., & Ikariya, T. (1999). New chiral cationic rhodium–aminophosphine complexes for asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones. *Journal of Organometallic Chemistry*, 592(2), 290-295.
- García, B., Moreno, J., Morales, G., Melero, J. A., & Iglesias, J. (2020). Production of sorbitol via catalytic transfer hydrogenation of Glucose. *Applied Sciences*, 10(5), 1843.
- Gaspard, S., & Maillard, P. (1987). Structure des phtalocyanines tetra tertio-butylees: mecanisme de la synthese. *Tetrahedron*, 43(6), 1083-1090.
- Gergin, Z. T., Toksoy, M. O., Işık, U., Baysal, A., Güzel, R., Aydemir, M., & Durap, F. (2025). Novel bridged binuclear ruthenium–aminophosphine complexes for the transfer hydrogenation of ketones using isopropanol: Synthesis, catalytic performance, and electrochemical behavior. *Inorganic Chemistry Communications*, 115695.
- Giddaerappa, Manjunatha, N., Shantharaja, Hojamberdiev, M., & Sannegowda, L. K. (2022). Tetraphenolphthalein cobalt (II)

- phthalocyanine polymer modified with multiwalled carbon nanotubes as an efficient catalyst for the oxygen reduction reaction. *ACS omega*, 7(16), 14291-14304.
- Gladiali, S., & Alberico, E. (2006). Asymmetric transfer hydrogenation: chiral ligands and applications. *Chemical Society Reviews*, 35(3), 226-236.
- Gladiali, S., & Alberico, E. (2006). Asymmetric transfer hydrogenation: chiral ligands and applications. *Chemical Society Reviews*, 35(3), 226-236.
- Gup, R., Giziroglu, E., & Kırkan, B. (2007). Synthesis and spectroscopic properties of new azo-dyes and azo-metal complexes derived from barbituric acid and aminoquinoline. *Dyes and pigments*, 73(1), 40-46.
- Günsel, A., Kandaz, M., Koca, A., & Salih, B. (2008). Functional fluoro substituted tetrakis-metallophthalocyanines: Synthesis, spectroscopy, electrochemistry and spectroelectrochemistry. *Journal of Fluorine Chemistry*, 129(8), 662-668.
- Hacıvelioğlu, F., Durmuş, M., Yeşilot, S., Gürek, A. G., Kılıç, A., & Ahsen, V. (2008). The synthesis, spectroscopic and thermal properties of phenoxycyclotriphosphazanyl-substituted phthalocyanines. *Dyes and Pigments*, 79(1), 14-23.
- Haddad, Y. M. Y., Henbest, H. B., Husbands, J., & Mitchell, T. R. B. (1964). Reduction of cyclohexanones to axial alcohols via iridium containing catalysts. In *Proc. Chem. Soc* (Vol. 361).
- Hagen, J. (2015). *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, Second Edition, WeinheimGermany, Wiley VCH Verlag GmbH & Co.

- Haisch, P., Knecht, S., Schlick, U., Subramanian, L. R., & Hanack, M. (1995). Soluble Octasubstituted (Phthalocyaninato) Metal Complexes. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 270(1), 7-16.
- Hintermair, U., Campos, J., Brewster, T. P., Pratt, L. M., Schley, N. D., & Crabtree, R. H. (2014). Hydrogen-transfer catalysis with Cp\* IrIII complexes: the influence of the ancillary ligands. *ACS Catalysis*, 4(1), 99-108.
- Hounjet, L. J., & Stephan, D. W. (2014). Hydrogenation by frustrated Lewis pairs: main group alternatives to transition metal catalysts?. *Organic Process Research & Development*, 18(3), 385-391.
- Huang, K. E., & Chen, W. H. (1982). Rieckhoff, and EM Voigt. *J. Chem. Phys*, 77, 3424.
- Hufziger, K. T., Thowfeik, F. S., Charboneau, D. J., Nieto, I., Dougherty, W. G., Kassel, W. S., ... & Paul, J. J. (2014). Ruthenium dihydroxybipyridine complexes are tumor activated prodrugs due to low pH and blue light induced ligand release. *Journal of inorganic biochemistry*, 130, 103-111.
- Hunger, K., Gregory, P., Miederer, P., Berneth, H., Heid, C., & Mennicke, W. (2002). Important chemical chromophores of dye classes. *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*, 13-112.

- Isahak, W. N. R. W., & Al-Amiery, A. (2024). Catalysts driving efficiency and innovation in thermal reactions: A comprehensive review. *Green Technologies and Sustainability*, 2(2), 100078.
- Işık, U., Namlı, M., Kantar, C., Şaşmaz, S., & Aydemir, M. (2024). New metallophthalocyanine (M: Ni (II) and Fe (II)) complexes as efficient catalysts for transfer hydrogenation of various ketones. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1020, 123325.
- Işık, U., Namli, M., Kantar, C., & Karakaş, D. E. (2025). Zinc phthalocyanine as a heterogeneous catalyst for efficient H<sub>2</sub> generation from NaBH<sub>4</sub> methanolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 176, 151497.
- Ito, M., Watanabe, A., Shibata, Y., & Ikariya, T. (2010). Synthesis and reactivity of 2-aminoethanethiolato-bridged dinuclear Ru (hmb) complexes (hmb= η<sup>6</sup>-hexamethylbenzene): mechanistic consideration on transfer hydrogenation with bifunctional [RuCl<sub>2</sub> (hmb)]<sub>2</sub>/2-aminoethanethiol catalyst system. *Organometallics*, 29(20), 4584-4592.
- Iwasaki, T., & Nozaki, K. (2024). Counterintuitive chemoselectivity in the reduction of carbonyl compounds. *Nature Reviews Chemistry*, 8(7), 518-534.
- Iwatsu, Kobayashi, T., Uyeda, N., (1980). "Solvent Effect On Crystal Growth and Transformaton of Zinc Phthalocyanine.", *J. Phys. Chem.*, 84:3223-3230
- Johnstone, R. A., Wilby, A. H., & Entwistle, I. D. (1985). Heterogeneous catalytic transfer hydrogenation and its relation to

- other methods for reduction of organic compounds. *Chemical Reviews*, 85(2), 129-170.
- Kadafour, A. N., Ibrahim, H., Dhimba, G., & Bala, M. D. (2025). Transfer hydrogenation of ketones catalysed by in situ generated nickel imino-NHC complexes. *Journal of Molecular Structure*, 143855.
- Kadish, K., Smith, K. M., & Guilard, R. (Eds.). (2000). *The Porphyrin Handbook: Multiporphyrins, Multiphthalocyanines and Arrays* (Vol. 18). Academic Press.
- Kalkan, E.M., 2023. Meşe Palamudu Çanağı Destekli Metalli/Metalsiz Katalizörlerin Sentezi ve Sodyum Borhidrürün Metanoliz Reaksiyonlarındaki Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Siirt, 14-15.
- Kelly, G. J., King, F., & Kett, M. (2002). Waste elimination in condensation reactions of industrial importance. *Green Chemistry*, 4(4), 392-399.
- Knoevenagel, E., & Bergdolt, B. (1903). Ueber das Verhalten des  $\Delta$ 2.5-Dihydroterephthalsäuredimethylesters bei höheren Temperaturen und in Gegenwart von Palladiummohr. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 36(3), 2857-2860.
- Knowles, W. S. (2002). Asymmetric hydrogenations (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 41(12), 1998-2007.
- Kobayashi, N., & Phthalocyanines, C. (1999). *Opin. Solid State Mater. Sci*, 4, 345-353.

- Kojima, M., Taguchi, H., Tsuchimoto, M., & Nakajima, K. (2003). Tetradentate Schiff base–oxovanadium (IV) complexes: structures and reactivities in the solid state. *Coordination Chemistry Reviews*, 237(1-2), 183-196.
- Koshland, D.E., Application of a Theory of Enzyme Specificity to Protein Synthesis, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 44, 2 (1958) 98-104.
- Kumah, R. T., Mvelase, S. T., & Ojwach, S. O. (2022). Syntheses and Applications of Symmetrical Dinuclear Half-Sandwich Ruthenium (II)–Dipicolinamide Complexes as Catalysts in the Transfer Hydrogenation of Ketones. *Inorganics*, 10(11), 190.
- Kuwahara, T., Fukuyama, T., & Ryu, I. (2012). RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Catalyzed  $\alpha$ -alkylation of ketones with primary alcohols. *Organic Letters*, 14(18), 4703-4705.
- Kwao, S., Vedachalam, S., Dalai, A. K., & Adjaye, J. (2024). Review of current advances in hydrotreating catalyst support. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 135, 1-16.
- Lebedeva N. S., Gubarev Y. A., Vyugin A. I., Koifman O. I., (2015), “Investigation of interaction between alkoxy substituted phthalocyanines with different lengths of alkyl residue and bovine serum albumin”, *Journal of Luminescence*, 166, 71-76.
- Leuween, P.V., *Homogeneous Catalysis*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands 2004.
- Lever, A. B. P., & Minor, P. C. (1981). Electrochemistry of main-group phthalocyanines. *Inorganic Chemistry*, 20(11), 4015-4017.

- Leznoff CC, Lever ABP. (1996). In Phthalocyanines: Properties and Applications; Rosenthal. I. Ed. VCH Publishers: New York, NY, USA, pp. 481-514.
- Leznoff, C., & Lever, A. (1989). Properties and Applications. VCH New York.
- Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P., (1989). Phthalocyanines: Properties and Applications, First Edition, VCH Publications, New York, 1-54 and 133-289.
- Li, J., Chen, S., Yang, N., Deng, M., Ibraheem, S., Deng, J., ... & Wei, Z. (2019). Ultrahigh-loading zinc single-atom catalyst for highly efficient oxygen reduction in both acidic and alkaline media. *Angewandte Chemie*, 131(21), 7109-7113.
- Li, Y. F., Li, S. L., Jiang, K. J., & Yang, L. M. (2004). Synthesis and spectral property of novel phthalocyanines substituted with four azo group moieties on periphery of phthalocyanine ring. *Chemistry letters*, 33(11), 1450-1451.
- Linstead, R. P., & Bradbrook, E. F. (1936). Naphthalene-1, 2-Dinitrile. *J. Chem. Soc*, 30, 1744-1748.
- Linstead, R.P., (1934). Phthalocyanines, *J. Chem. Soc.*, 1016-1031.
- Louis, C., & Delannoy, L. (2019). Selective hydrogenation of polyunsaturated hydrocarbons and unsaturated aldehydes over bimetallic catalysts. In *Advances in Catalysis* (Vol. 64, pp. 1-88). Academic Press.
- Ma, S., Wang, X., Cao, J., Chen, H., Lu, Y., & Wang, R. (2024). Nickel-Catalyzed Efficient Transfer Hydrogenation of Ketones. *ChemistrySelect*, 9(19), e202400730.

- Mack, J., & Kobayashi, N. (2011). Low symmetry phthalocyanines and their analogues. *Chemical reviews*, 111(2), 281-321.
- Mack, J., & Stillman, M. J. (2001). Assignment of the optical spectra of metal phthalocyanines through spectral band deconvolution analysis and ZINDO calculations. *Coordination Chemistry Reviews*, 219, 993-1032.
- Malacea, R., Poli, R., & Manoury, E. (2010). Asymmetric hydrosilylation, transfer hydrogenation and hydrogenation of ketones catalyzed by iridium complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 254(5-6), 729-752.
- Matteoli, U., Frediani, P., Bianchi, M., Botteghi, C., & Gladiali, S. (1981). Asymmetric homogeneous catalysis by ruthenium complexes. *Journal of Molecular Catalysis*, 12(3), 265-319.
- Maytum, H. C., Tavassoli, B., & Williams, J. M. (2007). Reduction of aldehydes and ketones by transfer hydrogenation with 1, 4-butanediol. *Organic letters*, 9(21), 4387-4389.
- McKeown N. B., (1998), "Phthalocyanine materials: synthesis, structure and function" (No. 6), Cambridge university press.
- McPartlin, M., & Mason, R. (1967). The structure of a bis (dimethyl sulphoxide) iridium (III) complex containing a metal-carbon  $\sigma$ -bond. *Chemical Communications (London)*, (11), 545-546.
- Meerwein, H., & Schmidt, R. (1925). Ein neues verfahren zur reduktion von aldehyden und ketonen. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 444(1), 221-238.
- Melle, P., Thiede, J., Hey, D. A., & Albrecht, M. (2020). Highly efficient transfer hydrogenation catalysis with tailored pyridylidene amide

- pincer ruthenium complexes. *Chemistry–A European Journal*, 26(58), 13226-13234.
- Meriç N. (2010). Heterodonör Ligand Sentezi ve Katalitik Uygulamalarının Araştırılması Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi.
- Miles J. R., Willis M. R., Jones, R. P., (2012), “Photoconduction properties of some monomeric phthalocyanines and dibromoanthrone”, *Materials science in semiconductor processing*, 15(1), 61-72.
- Moser, F. H., & Thomas, A. L. (1983). *The Phthalocyanines. Vol. 2 Manufacture and Applications.*
- Namlı, M., Işık, U., Kantar, C., & Aydemir, M. (2024). Application of phthalocyanine complexes of Cu (II), Co (II), Ni (II), and Zn (II) as catalysts in the transfer hydrogenation of acetophenone and its derivatives. *Journal of Molecular Structure*, 1312, 138447.
- Namlı, M., Işık, U., Kantar, C., Şaşmaz, S., & Aydemir, M. (2025). Synthesis of Phthalocyanine Compounds Utilizing Thymol and Carvacrol Azo Dyes as Catalysts in Transfer Hydrogenation of Aromatic Aldehydes and Ketones With 2-Propanol. *Applied Organometallic Chemistry*, 39(8), e70266.
- Namlı, M., Işık, U., Kantar, C., Şaşmaz, S., & Aydemir, M. (2025). Novel azo-substituted metallophthalocyanines (M: Co, Ni, Cu, Zn) bearing hydroxy, carbonyl, and methoxy groups: Synthesis and evaluation as pre-catalysts for the transfer hydrogenation of aldehydes and ketones. *Journal of Molecular Structure*, 144939.
- Namlı, M., (2026). “Bazı Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi ve Katalitik Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonlarında Kullanımın

Araştırılması”, Doktora Tezi, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Rize.

- Noyori, R. (2002). Asymmetric catalysis: science and opportunities (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 41(12), 2008-2022.
- Noyori, R. (2003). Asymmetric catalysis: science and opportunities (Nobel Lecture 2001). *Advanced Synthesis & Catalysis*, 345(1-2), 15-32.
- Noyori, R., & Hashiguchi, S. (1997). Asymmetric transfer hydrogenation catalyzed by chiral ruthenium complexes. *Accounts of chemical research*, 30(2), 97-102.
- Noyori, R., & Takaya, H. (1990). BINAP: an efficient chiral element for asymmetric catalysis. *Accounts of Chemical Research*, 23(10), 345-350.
- Noyori, R., ve Hashiguchi, S. (1997). Asymmetric transfer hydrogenation catalyzed by chiral ruthenium complexes. *Accounts of Chemical Research*, 30(2), 97-102.
- Nyokong, T. (2009). Electronic spectral and electrochemical behavior of near infrared absorbing metallophthalocyanines. In *Functional Phthalocyanine Molecular Materials* (pp. 45-87). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Oesper, R. E. (1948). Alwin Mittasch. *Journal of Chemical Education*, 25(10), 531.
- Ok, F., Aydemir, M., Durap, F., & Baysal, A. (2014). Novel half-sandwich  $\eta^5$ -Cp\*-rhodium (III) and  $\eta^5$ -Cp\*-ruthenium (II) complexes bearing bis (phosphino) amine ligands and their use in

- the transfer hydrogenation of aromatic ketones. *Applied Organometallic Chemistry*, 28(1), 38-43.
- Ozan, N. (2000). 2, 4, 6-Tris [Amino-hekza (Hekziltiyo) ftalosiyanın]-s-triazin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü İstanbul.
- Özdemir, I., Yaşar, S., & Çetinkaya, B. (2005). Ruthenium (II) N-heterocyclic carbene complexes in the transfer hydrogenation of ketones. *Transition metal chemistry*, 30(7), 831-835.
- Öner, H., 2023. Metal Oksit Destekli Bimetalik Kobalt Katalizörleri ile Sodyum Borhidrürün Hidrolizinden Hidrojen Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 24-26.
- Öney İpsiz, Ö. (2025). Karbazol sübstitüye ftalosiyanın içeren nanoajanların ve indirgenmiş grafen oksit süperkapasitör nanokompozitlerin tasarımı. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul.
- Özcan, E. Ö. (2009). Karben katalizörlüğünde ketonların indirgenmesi (Master's thesis, Inonu University (Turkey)).
- Özdemir M., (2019). Yeni 7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin İçeren Metal Ftalosiyanın Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Özdemir, M. (2019). Yeni 7-oksi-3-etil-6-hekzil-4-metilkumarin İçeren Metal Ftalosiyanın Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi (Master's thesis, Marmara Üniversitesi (Turkey)).

- Palmer, M. J., & Wills, M. (1999). Asymmetric transfer hydrogenation of C=O and C=N bonds. *Tetrahedron: Asymmetry*, 10(11), 2045-2061.
- Pelagatti, P., Bacchi, A., Carcelli, M., Costa, M., Fochi, A., Ghidini, P., ... & Pelizzi, G. (1999). Palladium (II) complexes containing a P, N chelating ligand: Part III. Influence of the basicity of tridentate hydrazonic ligands on the hydrogenating activity of unsaturated C–C bonds. *Journal of organometallic chemistry*, 583(1-2), 94-105.
- Poliakoff, M., Fitzpatrick, J. M., Farren, T. R., & Anastas, P. T. (2002). Green chemistry: science and politics of change. *Science*, 297(5582), 807-810.
- Prieschl, M., García-Lacuna, J., Munday, R., Leslie, K., O'Kearney-McMullan, A., Hone, C. A., & Kappe, C. O. (2020). Optimization and sustainability assessment of a continuous flow Ru-catalyzed ester hydrogenation for an important precursor of a  $\beta$ 2-adrenergic receptor agonist. *Green Chemistry*, 22(17), 5762-5770.
- Roach, T. V., Schmitz, M. L., Leach, V. A., Miller, M. D., Chan, B. C., & Kalman, S. E. (2018). Nickel complexes of primary amido-functionalized N-heterocyclic carbene ligands: Synthesis, characterization, and base-free transfer hydrogenation. *Journal of Organometallic Chemistry*, 873, 8-14.
- Robertson, A., Matsumoto, T., & Ogo, S. (2011). The development of aqueous transfer hydrogenation catalysts. *Dalton Transactions*, 40(40), 10304-10310.

- Robertson, J. M. (1936). 255. An X-ray study of the phthalocyanines. Part II. Quantitative structure determination of the metal-free compound. *Journal of the Chemical Society (Resu-med)*, 1195-1209.
- Ruan, S. H., Fan, Z. W., Zhang, W. J., Xu, H., An, D. L., Wei, Z. B., ... & Li, Y. Y. (2023). Asymmetric transfer hydrogenation of ketones catalyzed by chiral macrocyclic cobalt (II) complexes. *Journal of Catalysis*, 418, 100-109.
- Saha, R., Mukherjee, A., & Bhattacharya, S. (2020). Heteroleptic 1, 4-Diazabutadiene Complexes of Ruthenium: Synthesis, Characterization and Utilization in Catalytic Transfer Hydrogenation. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2020(48), 4539-4548.
- Saha, T., Prasad Rath, S., & Goswami, S. (2021). Ruthenium (II) Complex of a Tridentate Azoaromatic Pincer Ligand and its Use in Catalytic Transfer Hydrogenation of Aldehydes and Ketones with Isopropanol. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 647(14), 1455-1461.
- Sakallıoğlu, H., (2013), "Manyetik nanopartiküller üzerine desteklenmiş Schiff bazı türevi metal komplekslerinin sentezleri ve katalitik etkinliklerinin incelenmesi", Yüksek lisans tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Sakamoto, K., & Ohno-Okumura, E. (2009). Syntheses and functional properties of phthalocyanines. *Materials*, 2(3), 1127-1179.

- Sarıışık B., (2007). Lineer Ftalosiyanın Polimerlerinin Sentezi ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Sarıkaya, Y. 1997. Fizikokimya. Gazi Büro Kitabevi, Sayfa:726-727, 740-741, Ankara.
- Seoudi, R., El-Bahy, G. S., & El Sayed, Z. A. (2005). FTIR, TGA and DC electrical conductivity studies of phthalocyanine and its complexes. *Journal of molecular structure*, 753(1-3), 119-126.
- Shaabani, A., Farhangi, E., & Rahmati, A. (2008). Aerobic oxidation of alkyl arenes and alcohols using cobalt (II) phthalocyanine as a catalyst in 1-butyl-3-methyl-imidazolium bromide. *Applied Catalysis A: General*, 338(1-2), 14-19.
- Sharma, U., Kumar, N., Verma, P. K., Kumar, V., & Singh, B. (2012). Zinc phthalocyanine with PEG-400 as a recyclable catalytic system for selective reduction of aromatic nitro compounds. *Green chemistry*, 14(8), 2289-2293.
- Sharman, W. M., & Van Lier, J. E. (2003). Synthesis of phthalocyanine precursors. *The porphyrin handbook*, 1-60.
- Sheldon, R. A. (1994). Consider the environmental quotient. *CHEMTECH;(United States)*, 24(3).
- Shriver, D.F. ve Atkins, P.W., *Anorganik Kimya (Çeviri Editörü: Özkar, S.)*, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1999.
- Slamova, A., Gudun, K. A., & Khalimon, A. Y. (2025). Homogeneous Base-Metal-Catalyzed Transfer Hydrogenation of Unsaturated N-Containing Organic Compounds. *ChemCatChem*, 17(17), e00702.

- Syamal, A., & Maurya, M. R. (1989). Coordination chemistry of Schiff base complexes of molybdenum. *Coordination chemistry reviews*, 95(2), 183-238.
- Şenoğlu, S., Özer, M., Dumludağ, F., Acar, N., Salih, B., & Bekaroğlu, Ö. (2020). Synthesis, characterization, DFT study, conductivity and effects of humidity on CO<sub>2</sub> sensing properties of the novel tetrakis-[2-(dibenzylamino) ethoxyl] substituted metallophthalocyanines. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 310, 127860.
- Şirin, N. (2016). Polimerik ve Oligomerik Yapılı Oksidasyon Katalizörlerinin Hazırlanması ve Etkilerinin Ölçülmesi. [Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi] Ulusal Tez Merkezi
- Şişman, F.Y, Süperkritik CO<sub>2</sub> Ortamında Çözünebilen Katalizör Sentezi ve Kimyasal Tepkimelere Uygulanması, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2007.
- Tanaka, K. I. (1999). Catalysts working by self-activation. *Applied Catalysis A: General*, 188(1-2), 37-52.
- Tanaka, M. (2009). Phthalocyanines–high performance pigments and their applications. *High performance pigments*, 275-291.
- Terekhov, D. S. (1998). The synthesis of halogenated phthalonitriles and their use for the synthesis of mononuclear and binuclear phthalocyanines. York University.
- Thomas, A. L. (2024). Phthalocyanine research and applications. CRC Press.
- Thompson, J. A., Murata, K., Miller, D. C., Stanton, J. L., Broderick, W. E., Hoffman, B. M., & Ibers, J. A. (1993). Synthesis of high-

- purity phthalocyanines (pc): high intrinsic conductivities in the molecular conductors H<sub>2</sub> (pc) I and Ni (pc) I. *Inorganic chemistry*, 32(16), 3546-3553.
- Tirapegui, C., Orellana, I., & Linares, C. (2024). Photophysical and electrochemical insight of azo-functionalized phthalocyanines. *ESS Open Archive eprints*, 709, 70969601.
- Trocha-Grimshaw, J., & Henbest, H. B. (1967). Catalysis of the transfer of hydrogen from propan-2-ol to  $\alpha\beta$ -unsaturated ketones by organoiridium compounds. A carbon-iridium compound containing a chelate keto-group. *Chemical Communications (London)*, (11), 544-544.
- Tzschucke, C. C., Markert, C., Bannwarth, W., Roller, S., Hebel, A., & Haag, R. (2002). Modern separation techniques for the efficient workup in organic synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(21), 3964-4000.
- Venkatachalam, G., & Ramesh, R. (2005). Ruthenium (III) Schiff base complexes of [ONNO]-type mediated transfer hydrogenation of ketones. *Inorganic Chemistry Communications*, 8(11), 1009-1013.
- Vizi-Orosz, A., & Milaeva, E. (1992). Nickel (II) and cobalt (II) phthalocyanines containing hindered phenols as redox catalysts in transfer hydrogenation of nitroaromatic compounds. *Transition Metal Chemistry*, 17(1), 16-18.
- Wang, D., & Astruc, D. (2015). The golden age of transfer hydrogenation. *Chemical reviews*, 115(13), 6621-6686.

- Wang, R., Han, X., Xu, J., Liu, P., & Li, F. (2020). Transfer hydrogenation of ketones and imines with methanol under base-free conditions catalyzed by an anionic metal–ligand bifunctional iridium catalyst. *The Journal of Organic Chemistry*, 85(4), 2242-2249.
- Weingart, P., & Thiel, W. R. (2018). Applying Le Chatelier's Principle for a Highly Efficient Catalytic Transfer Hydrogenation with Ethanol as the Hydrogen Source. *ChemCatChem*, 10(21), 4844-4848.
- Wilson, K. ve Walker, J., *Principles and Techniques of Biochemistry and Molecular Biology*, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- Woehrl, D., & Schnurpfeil, G. (2004). Porphyrins and phthalocyanines in macromolecules. *ChemInform*, 35(11), no-no.
- Wohrle, D., & Schnurpfeil, G. (2003). In *Porphyrim Handbook*, Vol 17, Kadish, KM, Smith, KM and Guillard, R.
- Wöhrle, D. (2001). Phthalocyanines in macromolecular phases—methods of synthesis and properties of the materials. *Macromolecular rapid communications*, 22(2), 68-97.
- Wöhrle, D., & Schnurpfeil, G. (2002). Porphyrins and Phthalocyanines. *The Porphyrim Handbook*, 17.
- Yiğit, M., Yiğit, B., Özdemir, İ., Çetinkaya, E., & Çetinkaya, B. (2006). Active ruthenium-(N-heterocyclic carbene) complexes for hydrogenation of ketones. *Applied organometallic chemistry*, 20(5), 322-327.

- Yoshida, K., Gonzalez-Arellano, C., Luque, R., & Gai, P. L. (2010). Efficient hydrogenation of carbonyl compounds using low-loaded supported copper nanoparticles under microwave irradiation. *Applied Catalysis A: General*, 379(1-2), 38-44.
- Zamiraeia Z., Golzarb M., Hamidi H., (2018), “Reviewing of metalloporphyrins as novel catalysts for synthesis of conducting and water-soluble polymers”, *Advanced Journal of Chemistry*, Section A, 1, 105-116.
- Zassinovich, G., Mestroni, G., & Gladiali, S. (1992). Asymmetric hydrogen transfer reactions promoted by homogeneous transition metal catalysts. *Chemical Reviews*, 92(5), 1051-1069.
- Zhang, L., Cole, J. M., & Liu, X. (2013). Tuning solvatochromism of azo dyes with intramolecular hydrogen bonding in solution and on titanium dioxide nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(49), 26316-26323.

BENZALDEHİT VE ASETOFENONUN TRANSFER HİDROJENASYON REAKSİYONLARINDA  
KATALİZÖR OLARAK FTALOSİYANİNLER

