

**LİGNİN İÇİN MODEL BİR BİLEŞİK OLAN
3,4-DİMETOKSİBENZİL ALKOLÜN DEMİR
PORFİRİN KATALİZÖRLÜĞÜNDE
OKSİDASYONU**

İsmail Veli SEZGİN
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı
Ağustos-2006

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

İsmail Veli Sezgin'in "Lignin için Model Bir Bileşik Olan 3,4-Dimetoksibenzil Alkolün Demir Porfirin Katalizörlüğünde Oksidasyonu" başlıklı Kimya Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi.....tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

| | Adı-Soyadı | İmza |
|---------------------|---------------------------------|-------|
| Üye (Tez Danışmanı) | : Prof. Dr. HAYRETTİN TÜRK | |
| Üye | :Prof.Dr. GÖZEN BEREKET | |
| Üye | : Yard. Doç. Dr. HÜSEYİN BERBER | |

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

LİGNİN İÇİN MODEL BİR BİLEŞİK OLAN 3,4 –DİMETOKSİBENZİL ALKOLÜN DEMİR PORFİRİN KATALİZÖRLÜĞÜNDE OKSİDASYONU

İsmail Veli SEZGİN

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Hayrettin TÜRK

2006, 55 sayfa

Bu çalışmada lignin için model bir bileşik olan 3,4-dimetoksibenzil alkolün 5,10,15,20-Tetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil)porfinatodemir(III) (FeTDCSPP) katalizörlüğünde potasyum peroksimonosülfat (2KHSO₅.KHSO₄.K₂SO₄, Oxone) oksidantı varlığında homojen ve heterojen oksidasyon reaksiyonları araştırılmıştır. İlk önce FeTDCSPP sentezlenmiş ve heterojen katalizör hazırlamak için FeTDCSPP yüksek yüzde de (stirilmetil)trimetil amonyum klorür birimleri içeren latekse bağlanmıştır. Oksidasyon reaksiyonları pH, substrat miktarı, katalizör miktarı, reaksiyon süresi ve lateks miktarı değiştirilerek gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon ana ürünü olarak 3,4-dimetoksibenzaldehitin oluştuğu belirlenmiştir ve oksidasyon reaksiyonları sonucu % substrat dönüşümü ve % ürün oluşumu belirlenip çizelgelerde verilmiştir.

Anahtar kelimeler: 3,4-Dimetoksibenzil alkol, Porfirin, Oxone, Katalizör,
Lignin, Oksidasyon

ABSTRACT

Master of Science Thesis

OXIDATION OF A LIGNIN MODEL COMPOUND 3,4-DIMETHOXYBENZYL ALCOHOL CATALYZED BY AN IRON PORPHYRIN

İsmail Veli SEZGİN

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemistry Program

Supervisor: Prof. Dr. Hayrettin TÜRK

2006, 55 pages

In this study, oxidation of 3,4-dimethoxybenzyl alcohol, which is a model compound for lignin, with the oxidant potassium peroxymonosulfate ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, Oxone) in the presence of homogeneous catalyst 5,10,15,20-tetrakis(2,6-dichloro-3-sulfonatophenyl)porphyrinatoiron(III) (FeTDCSPP) or its latex bound analogue was investigated. Firstly, FeTDCSPP has been synthesized in three steps. For heterogeneous catalysis, FeTDCSPP has been bound to a latex which contains (styrylmethyl)trimethyl ammonium chloride units in high percentage. Oxidation reactions have been carried out by varying pH, quantity of the substrate, amount of the catalyst, the duration of the reaction and the amount of the latex. It has been determined that 3,4-dimethoxybenzaldehyde was the main product of the reaction and the results of the oxidation reactions have been given in the tables after the percentages of the residual substrate and of the product have been determined.

Keywords: 3,4-Dimethoxybenzyl alcohol, Porphyrin, Oxone, Catalyst, Lignin, Oxidation

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince ilgisi ve yardımlarıyla her zaman yanımda olan beni yönlendiren bilgi, anlayış ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Hayrettin TÜRK'e,

Fen Fakültesi Kimya Bölümü olanaklarından yararlanmamı sağlayan Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof.Dr. Lale ZOR'a,

Jürimde bulunma nezaketini gösteren değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Gözen BEREKET ve Sayın Yard. Doç. Dr. Hüseyin BERBER'e,

Tez çalışmam süresince maddi manevi büyük yardımlarını gördüğüm Araş.Gör.Yasemin ÇİMEN'e,

Deneyisel çalışmalarımda kullandığım (stirilmetil)trimetil amonyum klorür grupları içeren lateksi sağlayan Araş.Gör. Murat ERDEM'e,

Tez çalışmam süresince destekleriyle yanımda olan Sayın Yard. Doç. Dr. Turgay TAY ve Araş.Gör. Özer GÖK'e,

Çalışmam boyunca yardım ve destekleri için arkadaşlarım Güner SAKA, Mehmet ÇİÇEK ve Çetin ATASOY'a,

Bugüne kadar, maddi ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen her zaman yanımda olan sevgili Ailem'e, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İsmail Veli SEZGİN

Ağustos-2006

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| ÖZET | i |
| ABSTRACT | ii |
| TEŞEKKÜR | iii |
| İÇİNDEKİLER | iv |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | vi |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | viii |
| SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ | x |
| | |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1. Metallo Porfirin Katalizörler | 2 |
| 1.1.1. Porfirin Sentezi Tarihçesi..... | 3 |
| 1.1.2. Porfirinlerin Suda Çözünür Hale Getirilmeleri..... | 5 |
| 1.1.3. Suda Çözünür Porfirinin Metallenmesi..... | 7 |
| 1.1.4. Desteklere Bağlanmış Metallo Porfirinler..... | 7 |
| 1.1.5. Porfirinlerin ve Metallo Porfirinlerin Yapı Kararlılıkları..... | 8 |
| 1.2. Lignin Yapısı..... | 8 |
| 1.3. Ligninin Parçalanmasında Metallo Porfirinlerin Kullanımı..... | 12 |
| | |
| 2. DENEYSEL KISIM | 27 |
| 2.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler..... | 27 |
| 2.2. Analizler ve Enstrümantal Analizler..... | 27 |
| 2.3. 5,10,15,20-Tetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil)porfinatodemir(III) Sentezi..... | 28 |
| 2.3.1. 5,10,15,20-Tetrakis(2,6-diklorofenil)porfirinin Sentezi..... | 28 |
| 2.3.2. 5,10,15,20-Tetrakis(2,6-diklorofenil)porfirinin Sülfolanması..... | 30 |
| 2.3.3. 5,10,15,20-Tetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil)porfirine Demir Bağlanması..... | 31 |
| 2.4. 3,4-Dimetoksibenzil Alkolün Oksidasyonu..... | 33 |
| 2.4.1. 3,4-Dimetoksibenzil Alkolün Oksidasyonu için Genel Yöntem ... | 33 |

| | |
|---|-----------|
| 2.4.2. Reaksiyon Karışımı Ekstraksiyonu..... | 33 |
| 2.4.3. Reaksiyon Karışımı Analizi..... | 33 |
| 3.SONUÇLAR VE TARTIŞMA..... | 35 |
| 3.1. 5,10,15,20-Tetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil)porfinatodemir(III) Sentezi..... | 35 |
| 3.2. 3,4-Dimetoksibenzil Alkolün Oksidasyon Reaksiyonu..... | 39 |
| 4. SONUÇ..... | 51 |
| KAYNAKLAR | 52 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | | |
|-------|--|----|
| 1.1. | Demir protoporfirin IX'un yapısı | 1 |
| 1.2. | Metallo porfirin yapısı | 3 |
| 1.3. | Adler yöntemi ile 5,10,15,20-tetrafenilporfirinin (H ₂ TPP) sentezi | 4 |
| 1.4. | Lindsey yöntemi ile porfirin sentezi | 6 |
| 1.5. | Metallo porfirinlerin parçalanma yolları | 8 |
| 1.6. | Lignindeki fenilpropan üniteleri | 9 |
| 1.7. | Kumaril, koniferil ve sinapil alkol yapıları..... | 9 |
| 1.8. | Gymnospermae ve Angiospermae lignininde bulunan monomerler arası bağlar | 10 |
| 1.9. | Lignin model yapısı | 11 |
| 1.10. | Lignin peroksidaz enziminin katalitik döngüsü | 12 |
| 1.11. | Lignin model bileşikleri | 13 |
| 1.12. | Kobalt ftalosiyanın tetrasülfonat (CoPcTS) | 14 |
| 1.13. | 3,4-Dimetoksibenzil alkolün O ₂ /CoPcTS katalizörlüğünde reaksiyonu | 15 |
| 1.14. | 4-Hidroksi-3-metoksitoluen O ₂ /CoPcTS katalizörlüğünde reaksiyonu | 16 |
| 1.15. | Lignin model bileşikler | 17 |
| 1.16. | Oksidasyon reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerin yapıları | 18 |
| 1.17. | 2,2',3,3'-Tetrametoksi-5,5'-dimetil bifenil lignin model bileşiğin farklı katalizörler ile H ₂ O ₂ varlığında oksidasyon reaksiyonu | 20 |
| 1.18. | 1-(4-Etoksi-3-metoksifenil)propan ve 1-(4-etoksi-3-metoksifenil) propen..... | 26 |
| 2.1. | 5,10,15,20-Tetrakis(2,6-diklorofenil)porfirinin (H ₂ TDCPP) UV-görünür bölge spektrumu | 29 |
| 2.2. | 5,10,15,20-Tetrakis(2,6-diklorofenil-3-sülfonatofenil)porfirinin (H ₂ TDCSPP) UV-görünür bölge spektrumu | 31 |
| 2.3. | 5,10,15,20-tetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil)porfinatodemirin (FeTDCSPP) UV- görünür bölge spektrumu | 32 |
| 3.1. | Latekstekteki (stirilmetil)trimetil amonyum klorür birimlerinin yapısı | 35 |
| 3.2. | 5,10,15,20-Tetrakis(2,6-diklorofenil)porfirinin sentezi | 37 |

| | | |
|-------|--|----|
| 3.3. | 5,10,15,20-Tetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil)porfirin sentezi..... | 38 |
| 3.4. | 5,10,15,20-Tetrakis(2,6-diklorofenil)porfinatodemir sentezi | 39 |
| 3.5. | 3,4-Dimetoksibenzil alkolün FeTDCSPP katalizörlüğünde KHSO ₅ oksidantı ile oda sıcaklığında oksidasyon reaksiyonu..... | 40 |
| 3.6. | 3,4-Dimetoksibenzaldehitin GC-MS kütle spektrumu | 41 |
| 3.7. | 3,4-Dimetoksibenzil alkolün oksidasyon reaksiyonu GC kromatogramı..... | 41 |
| 3.8. | 3,4 Dimetoksibenzil alkolün oksidasyon reaksiyon karışımının İTK kromatogramlar..... | 42 |
| 3.9. | 3,4-Dimetoksibenzil alkolün oksidasyon reaksiyon karışımının HPLC kromatogramı | 43 |
| 3.10. | FeTDCSPP'in kuaterner amonyum grupları içeren latekse bağlanmasının şematik gösterimi | 47 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| 1.1. O ₂ ile 3,4-dimetoksibenzil alkolün CoPcTS katalizörlüğündeki oksidasyonuna pH etkisi | 14 |
| 1.2. O ₂ ile 4-hidroksi-3-metoksitoluen (HMT) ve 3,4-dimetoksitoluen (DMT) oksidasyonu | 16 |
| 1.3. Mn(TMePyP)OAc ₅ ve Mn(TMePyP)-Kil katalizörlüğünde 4-hidroksi-3-metoksifenil-1-etanol (HMFE) ve 3,4-dimetoksifenil-1-etanol (DMFE) lignin model bileşiklerinin H ₂ O ₂ ile oksidasyon reaksiyonları sonucu substrat ve ürün dönüşüm yüzdeleri..... | 18 |
| 1.4. Metallo porfirin katalizörleri ile 2,2',3,3'-tetrametoksi-5,5'-dimetil bifenilin H ₂ O ₂ ile oksidasyon reaksiyon sonucu % dönüşümü ve oluşan ürünlerin % dönüşümleri | 19 |
| 1.5. 3,4-Dimetoksibenzil alkolün 40°Cde 1 saatlik FePcTS katalizörlüğünde H ₂ O ₂ ile oksidasyon reaksiyon sonucu % dönüşümü ve oluşan ürünlerin % dönüşümleri | 21 |
| 1.6. Homojen ve Amberlite IRA-900 iyon değiştirme reçinesine bağlanmış FePcTS katalizörü ile 3,4-dimetoksibenzil alkolün H ₂ O ₂ ve KHSO ₅ ile oksidasyonu | 22 |
| 1.7. 3,4-Dimetoksibenzil alkolün MnTPPS ve FeTPPS katalizörlüğünde KHSO ₅ oksidantı ile oksidasyonu..... | 23 |
| 1.8. 3,4-Dimetoksibenzil alkolün Amberlite-IRA-900 reçinesine bağlanmış MnTPPS ve FeTPPS katalizörlüğünde KHSO ₅ oksidantı ile oksidasyonu..... | 24 |
| 1.9. 3,4-Dimetoksibenzil alkolün metallo porfirinler katalizörlüğündeki oksidasyonu için optimal pH değerleri | 25 |
| 3.1. Fe porfirin katalizörlüğünde 3,4-dimetoksibenzil alkolün oksidasyon reaksiyonuna pH etkisi | 44 |
| 3.2. Fe porfirin katalizörlüğünde 3,4-dimetoksibenzil alkolün oksidasyon reaksiyonuna reaksiyon süresinin etkisi | 45 |
| 3.3. Fe porfirin katalizörlüğünde 3,4-dimetoksibenzil alkolün oksidasyon reaksiyonuna substrat miktarının etkisi | 46 |

| | |
|--|----|
| 3.4. Fe porfirin katalizörlüğünde 3,4-dimetoksibenzil alkolün oksidasyon reaksiyonuna katalizör miktarının etkisi | 46 |
| 3.5. Fe porfirin-lateks sistemi katalizörlüğünde 3,4- dimetoksibenzil alkolün oksidasyon reaksiyonuna lateks miktarının etkisi | 48 |
| 3.6. Fe porfirin-lateks sistemi katalizörlüğünde 3,4- dimetoksibenzil alkolün oksidasyon reaksiyonuna reaksiyon süresinin etkisi | 49 |
| 3.7. Fe porfirin katalizörün yeniden kullanımının 3,4-dimetoksibenzil alkolün oksidasyon reaksiyonuna katalitik etkisi | 50 |

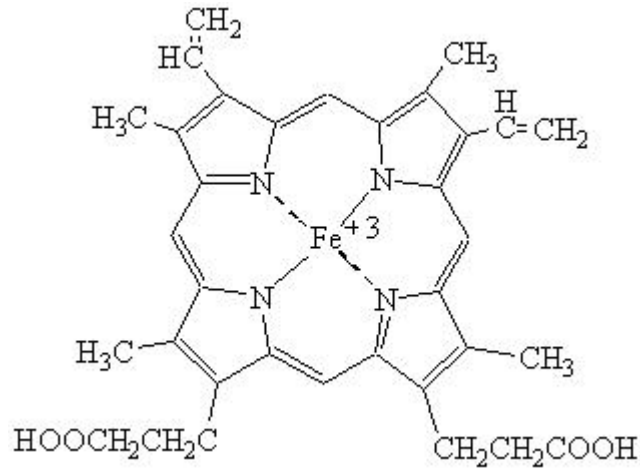
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

| | |
|--|---|
| H ₂ TPP | : 5,10,15,20-Tetrafenilporfirin |
| H ₂ TDCPP | : 5,10,15,20-Tetrakis(2,6-diklorofenil)porfirin |
| H ₂ TDCSPP | : 5,10,15,20-Tetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil)porfirin |
| FeTDCSPP | : 5,10,15,20-Tetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil)porfinatodemir |
| MnTDCSPP | : 5,10,15,20-Tetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil)porfinatomangan |
| LİP | : Lignin peroksidaz enzimi |
| CoPcTS | : Kobalt ftalosiyenin tetrasülfonat |
| MnTSPP | : 5,10,15,20-Tetra-(4-sülfofenil)porfinatomangan |
| FeTSPP | : 5,10,15,20-Tetra-(4-sülfofenil)porfinatodemir |
| NiPcTS | : Nikel ftalosiyenin tetrasülfonat |
| CuPcTS | : Bakır ftalosiyenin tetrasülfonat |
| FePcTS | : Demir ftalosiyenin tetrasülfonat |
| Mn(TMePyP)OAc ₅ | : 5,10,15,20-Tetrakis(tetrametilpidino)porfinatomangan pentaasetat |
| TPyMePMn(CH ₃ COO) ₅ | : 5,10,15,20-Tetra(N-metilpidin)porfinatomangan pentaasetat |
| DMBA | : 3,4-Dimetoksibenzil alkol |
| DMBAL | : 3,4-Dimetoksibenzaldehit |
| HMBQ | : 2-Hidroksimetil-5-metoksi 1,4-benzokinon |
| FeTPPS | : 5,10,15,20-Tetra(4-sülfonatofenil)porfinatodemir |
| MnTPPS | : 5,10,15,20-Tetra(4-sülfonatofenil)porfinatomangan |
| Cl ₁₆ TDCSPPMnCl | : 2,3,7,8,12,13,17,18 Oktakloro 5,10,15,20-tetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil)porfinatomangan klorür |

| | |
|---|---|
| 2KHSO ₅ .KHSO ₄ .K ₂ SO ₄ , Oxone | : Potasyum peroksimonosülfat |
| Cl ₁₆ TDCSPPFeCl | : 2,3,7,8,12,13,17,18 Oktakloro 5,10,15,20- tetrakis(2,6-dikloro-3- sülfonatofenil) porfinatodemir klorür |
| mCPBA | : Meta-Kloroperbenzoik asit |
| t-BuOOH | : Tert-Butilhidroperoksit |
| NaOCl | : Sodyum hipoklorit |
| THF | : Tetrahidrofuran |

1. GİRİŞ

Katalizörler reaksiyon tarafından harcanmayan, reaksiyonun etkinleşme enerjisini düşürerek daha kısa sürede gerçekleşmesini sağlayan ve reaksiyonda dengenin konumunu değiştirmeyen maddeler olarak ifade edilebilir. Katalizörler birçok kimyasal dönüşümün hızlı gerçekleşmesinde gerekli olduğu için endüstriyel üretimde verim ve maliyeti önemli derecede etkilerler. Enzimler de canlı organizmaların katalizörleridir ve hücre içinde oluşan binlerce reaksiyonun hızını ve özgülüğünü düzenlerler. Enzimler belli koşullarda hücre dışında da etkinliklerini korurlar ve yapısal olarak çok kompleks olup, reaksiyonlarda son derece etkin ve seçicidirler. Bir enzim sınıfı olan Sitokrom P-450'nin canlı sistemlerde oksijeni kullanarak epoksidasyonlara, hidroksilasyonlara ve diğer oksidasyonlara etkin ve çok hızlı bir şekilde aracılık ettiği belirlenmiştir [1]. Sitokrom P-450'nin merkezinde bulunan demir(III) protoporfirin IX prostetik grubu oksijeni bağlayıp, indirgeyerek ve transfer ederek katalizör işlevi görür (Şekil 1.1). Enzimler günümüzde tıpta, gıda, tekstil, deri sektörlerinde birçok endüstriyel malzemelerin üretim ve işlenmesinde ve çeşitli toksik atıkların giderilmesinde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır [2].



Şekil 1.1. Demir protoporfirin IX'un yapısı

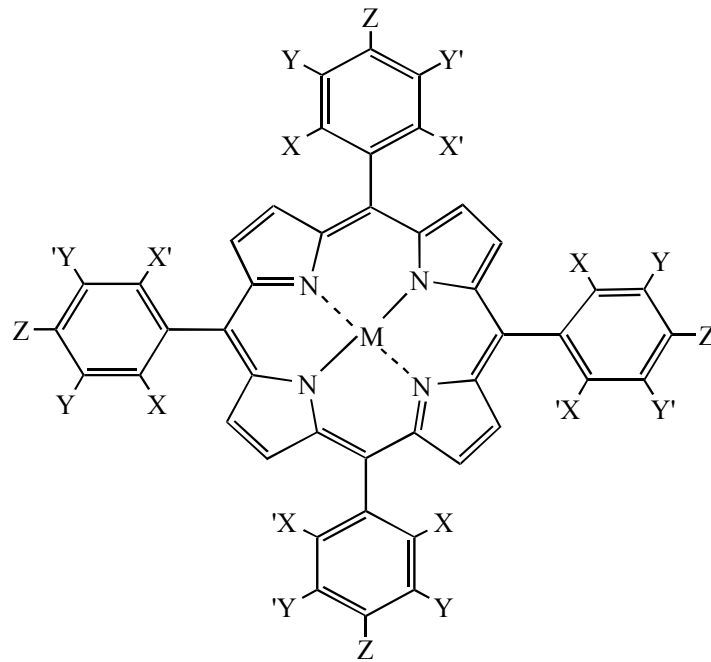
1.1. Metallo Porfirin Katalizörler

Sitokrom P-450'nin aktifliğini biyokimyasal reaksiyonlar dışında taklit edebilen bir metal kompleksi olan metallo porfirinler üzerinde araştırmalar uzun süredir yapılmakta ve oksidasyon katalizörü olarak laboratuvar ölçekli reaksiyonlarda kullanılmaktadırlar [3-5]. Yapılan çalışmalar ile metallo porfirinlerin endüstriyel uygulamalarda kullanılabilirliği de araştırılmaktadır. Ancak metallo porfirinlerin oksidantlara karşı yapı kararlılıkları, yapıda ki sübstütientlere göre farklılık gösterse de, çok yüksek değildir.

Doymuş ve doymamış hidrokarbonların laboratuvar ölçekli oksidasyonu için literatürde değişik metal ve sübstitüentli aromatik gruplar içeren metallo porfirinler hazırlanmıştır. Farklı metal ve sübstitüentli porfirinlerin hazırlanmasının nedeni iyi bir kimyasal seçicilik sağlanması, porfirinin oksidanta karşı kararlı bir yapı oluşturması ve aksiyel konum için halkaya bağlı serbest olmayan ligand oluşturmasını sağlamaktır [4]. Bu çalışmalarda mangan, demir, kobalt ve benzeri metaller içeren ve aril grupları ile pirol kalıntılarının β -konumlarında çeşitli sübstitüentler içeren metallo porfirinler sentezlenmiş ve bu metallo porfirinler alkenler ile alkanların çeşitli oksidantlar ile oksidasyonlarında katalizör olarak kullanılmışlardır [4] (Şekil 1.2). Kimyasal sistemlerde seçicilik olası tüm farklı metallerin ve ligandların arasından seçimle elde edilebilir. Porfirinlerin alkan hidroksilasyonu ve olefin epoksidasyonu yanında kirletici madde oksidasyonları, ilaç metabolizasyonu ve DNA yarılımı gibi çok farklı alanlarda oksidasyon katalizörü olarak kullanıldığı çalışmalar da mevcuttur [6]. Bunun dışında çok çeşitli reaksiyon koşullarında çeşitli desteklere bağlanmış metallo porfirinlerde kullanılmıştır. Metallo porfirin katalizörlüğünde oksidant olarak hipoklorit, iodozilbenzen, hidrojen peroksit, alkil peroksit, persülfat, perklorat, periyodat, ozon, amin N-oksit, indirgeyici bir ajanla birlikte dioksijen gibi oksidantlar kullanılmıştır [4]. Ancak bu oksidantlar metallo porfirin yapısına bağlı olarak metallo porfirini az veya çok parçalamaktadır.

Porfirinlerin oksidant tarafından parçalanmaları, fenil gruplarının özellikle orto-konumlarına elektron çekici ve/veya büyük yapıli sübstitüentler yerleştirilerek kısmen de olsa engellenebilmiştir. Ayrıca büyük gruplar

parçalanmayı güçleştirmenin yanında metallo porfirini deaktive hale getiren μ -okzo dimerlerin oluşumunu ve pirol halkasının N-alkilasyonu da engellenmektedirler [4]. Organik ortamda çözünür porfirinlerin μ -okzo dimer oluşturdukları kesin olarak belirlenmesine karşın suda çözünür bir porfirinin μ -okzo dimer oluşturduğu gözlenememiştir. Bu nedenle suda çözünür porfirinlerin μ -okzo dimer yapılar oluşturup oluşturmadıkları tam olarak kanıtlanamamıştır.



M:Fe, Mn, Co, Cu gibi metaller.

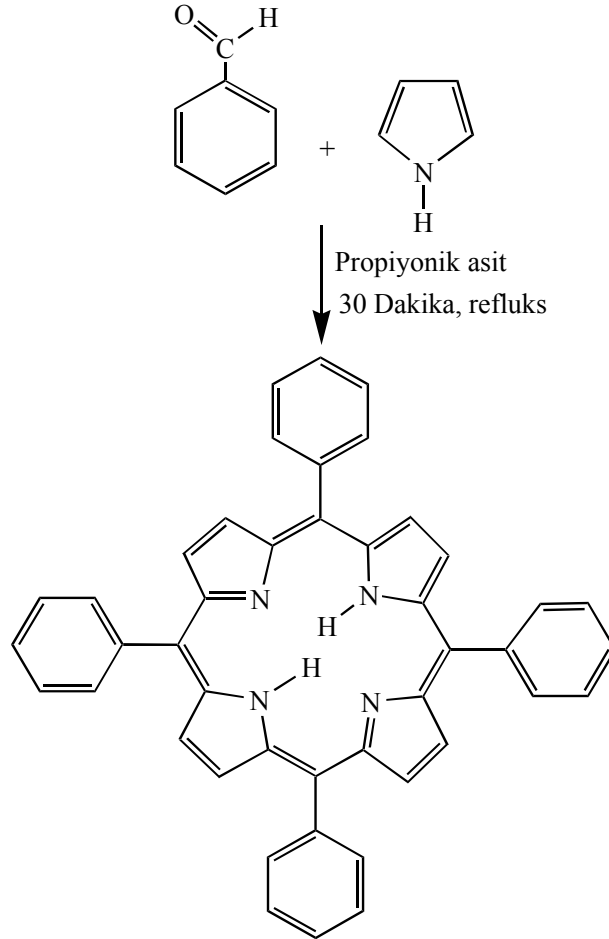
X, X', Y, Y', Z : H, Halojen (Cl, Br, F), CH₃, OH, OCH₃, gibi süstitüentler.

Şekil 1.2. Metallo porfirin yapısı

1.1.1. Porfirin Sentezi Tarihçesi

Porfirin sentezi ilk kez 1936 yılında ağız kapalı bir tüpte ve azot atmosferi altında, aldehit fonksiyonel grubuna sahip bazı bileşiklerle pirolün metanol-piridin çözeltilisinde 90-95°C'de 30 saat ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir [7]. Aldehit olarak formaldehit, asetaldehit, propiyonaldehit, butiraldehit, benzaldehit ve furaldehit kullanılmıştır. Verimi kullanılan pirolün gramı başına yaklaşık 1 mg

olan bu yöntem, 1967 yılında Adler et al. tarafından geliştirilerek daha verimli hale getirilmiştir [8]. Adler yönteminde, benzaldehit ve pirol 30 dakika refluks halindeki propiyonik asitte reaksiyona sokularak %20 verimde 5,10,15,20-tetrafenilporfirin elde edilmiştir (Şekil 1.3).



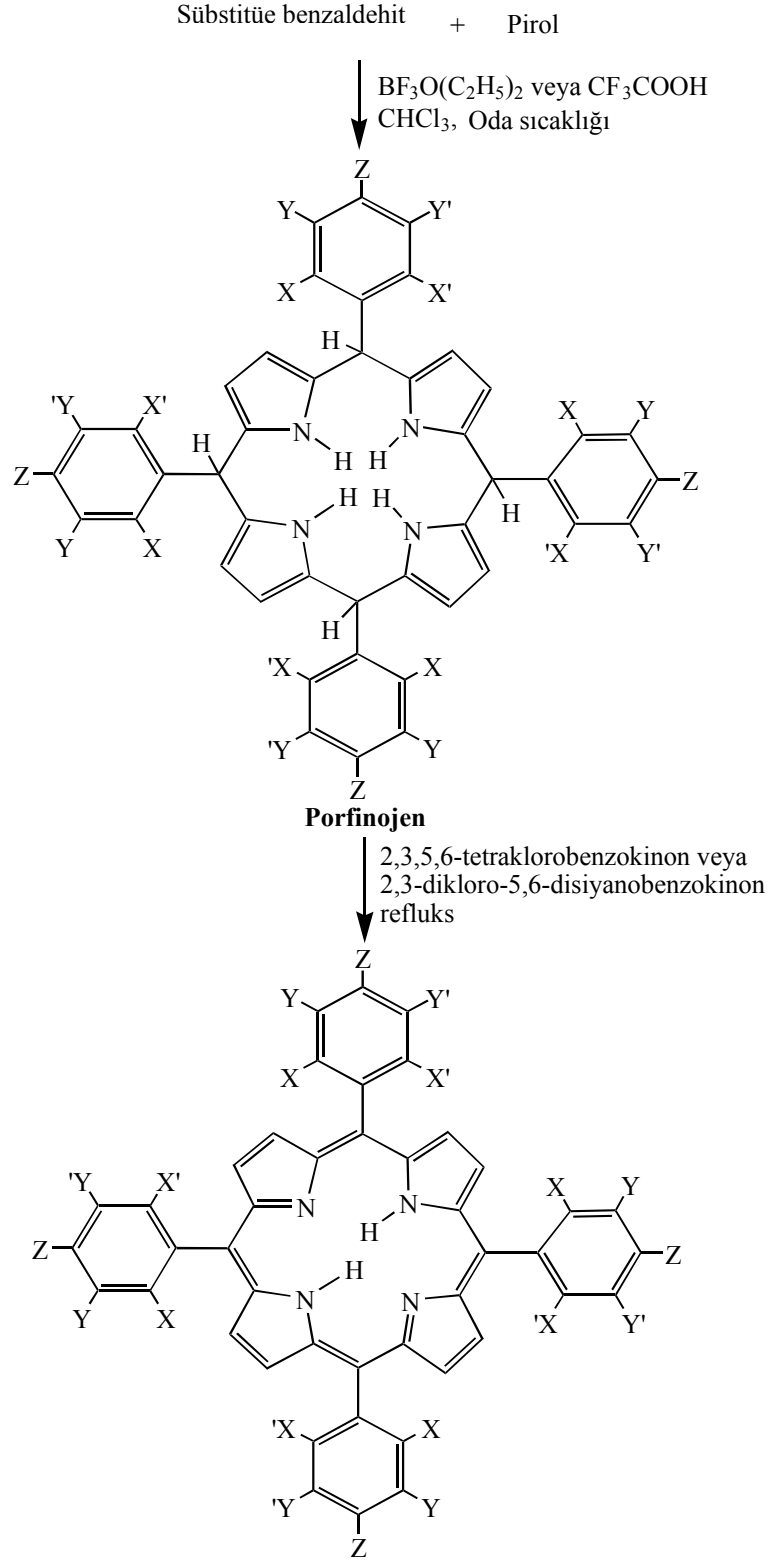
Şekil 1.3. Adler yöntemi ile 5,10,15,20-tetrafenilporfirinin (H₂TPP) sentezi

Adler yöntemi ile sentezlenen bazı porfirinlerin saflaştırılmasındaki sorunlar ve özellikle fenil gruplarının orto konumlarında süstitüent içeren porfirinlerin sentezlerinin güçlüğü Lindsey ve ark. [9-11] tarafından 1987 yılında geliştirilen yeni bir sentez yöntemi ile büyük oranda aşılmıştır. Bu yöntemde, oda sıcaklığında kloroformda pirol ile süstitüe (özellikle orto süstitüe) bir benzaldehit az miktarda bor triflorür eterat veya trifloroasetik asit katalizörlüğünde reaksiyona sokularak porfirinojen oluşturulmuş ve reaksiyon

ortamına 2,3,5,6-tetraklorobenzokinon veya 2,3-dikloro-5,6-disiyanobenzokinon gibi bir oksidant ilave edilerek oluşmuş olan porfinojen, porfirine dönüştürülmüştür (Şekil 1.4). Sentez, açık zincir şeklinde yapıların oluşmasını azaltmak için yaklaşık 10^{-2} M'lık seyreltik çözeltilerde yürütülmüştür ve % 30-40 arasında verimle birçok farklı sübtüentli porfirinin sentezi gerçekleştirilmiştir [9,11].

1.1.2. Porfirinlerin Suda Çözünür Hale Getirilmeleri

Sulu fazda yürütülen çalışmalarda, porfirinler suda çözünürlük kazanmalarını sağlamak için genelde derişik ya da dumanlı H_2SO_4 kullanılarak sülfolanmaktadır. Bu konudaki ilk çalışmada 5,10,15,20-tetrafenilporfirin, sulu fazda kinetik özelliklerini inceleyebilmek için derişik H_2SO_4 ile sülfolanarak çözünür hale getirilmiştir. Sülfolama reaksiyonu buhar banyosunda 4 saatte gerçekleştirilmiştir. Daha sonra 48 saat oda sıcaklığında bekletilen karışımdaki sülfolanmış tetrafenilporfirin, ortama 2 katı kadar su ilave edilerek diasit halinde çöktürülmüş ve ardından sülfonik asit grupları sodyum ve amonyum tuzlarına dönüştürülmüştür [12,13].



X, X', Y, Y', Z: H, Halojen (Cl, Br, F), CH₃, OH, OCH₃ gibi süstitüentler

Şekil 1. 4. Lindsey yöntemi ile porfirin sentezi

1.1.3. Suda Çözünür Porfirinin Metallenmesi

Suda çözünür bir porfirinin metallenmesi suda ya da DMF’de suda çözünür metal klorür, metal asetat, metal nitrat, metal sülfat gibi tuzlar kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Genelde porfirine göre metal tuzu aşırı miktarda (4-10 eşdeğerkütle katı) kullanılmaktadır. Örneğin 5,10,15,20-tetrakis (4-sülfonatofenil)porfirine demir bağlanması buhar banyosunda 30 dakika sürede ortamı hafif bazik tutarak 4 katı FeSO₄ kullanılarak gerçekleştirilmiştir [12]. Bir başka çalışmada ise 2,6-disüstituentli aril ve/veya β-konumları halojenlenmiş pirol içeren porfirine mangan bağlanması porfirine göre 10 eşdeğer kütle mangan asetat ile 2,4,6-kolloidin içeren reflüks halindeki DMF’de 4-6 saatte gerçekleştirilmiştir [14].

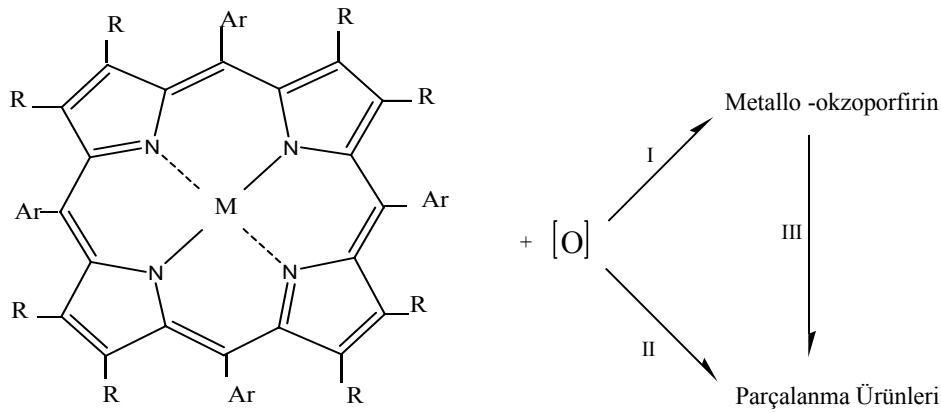
1.1.4. Desteklere Bağlanmış Metallo Porfirinler

Sentezlerde oksidasyon katalizörü olarak kullanılan porfirinlerin kullanımı sırasında bazı sorunlar meydana gelmektedir. Bu sorunlardan biri metallo porfirinlerin aktif oksidant için bir katalizör yerine substrat olarak davranması ve kendi kendine yıkılması veya parçalanmasıdır. Diğer bir sorunda katalizörün geri kazanımının veya yeniden kullanımının zor olmasıdır. Her iki sorunun üstesinden gelinmesi için katı yüzeyine metallo porfirinlerin desteklenmesi yöntemi alternatif bir yaklaşım olmuştur. Destekler metallo porfirinleri kısmen kararlı hale getirmekte ve aynı zamanda geri kazanımlarını kolaylaştırmaktadır [13]. Desteğe bağlanmış anyonik metallo porfirinlerin aromatik süstituentlerin orto gruplarında sterik etki olarak engellenmezse zayıf katalizörlerdir [15].

Literatürlerde çeşitli özelliklere sahip reçinelere, silikalara, killere ve farklı fonksiyonel grup içeren desteklere bağlanmış metallo porfirinlerin oksidasyon katalizörü olarak kullanıldığı uygulamalar mevcuttur.

1.1.5. Porfirinlerin ve Metallo Porfirinlerin Yapı Kararlılıkları

Literatürde porfirinlerin ve metallo porfirinlerin yapı kararlılıkları ve oksidasyon katalizörü olarak kullanılmalarına ilişkin nitel veya nicel bazı değerlendirmelerin bulunduğu yayınlar bulunmaktadır. Bu çalışmalarda mangan, demir, kobalt ve benzeri metaller içeren ve aril grupları ile pirol kalıntılarının β -konumlarında çeşitli sübstitüentler içeren metallo porfirinler sentezlenmiş ve bu metallo porfirinler çeşitli oksidantlar ile oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmışlardır. Reaksiyonlarda kullanılan oksidant porfirini, porfirinin meso konumundaki karbonlarıyla etkileşerek (Şekil 1.5 Yol II) veya oksitlenmiş metalden oksijeni liganda aktararak parçalar (Şekil 1.5 Yol I ve III) [4,16,17].

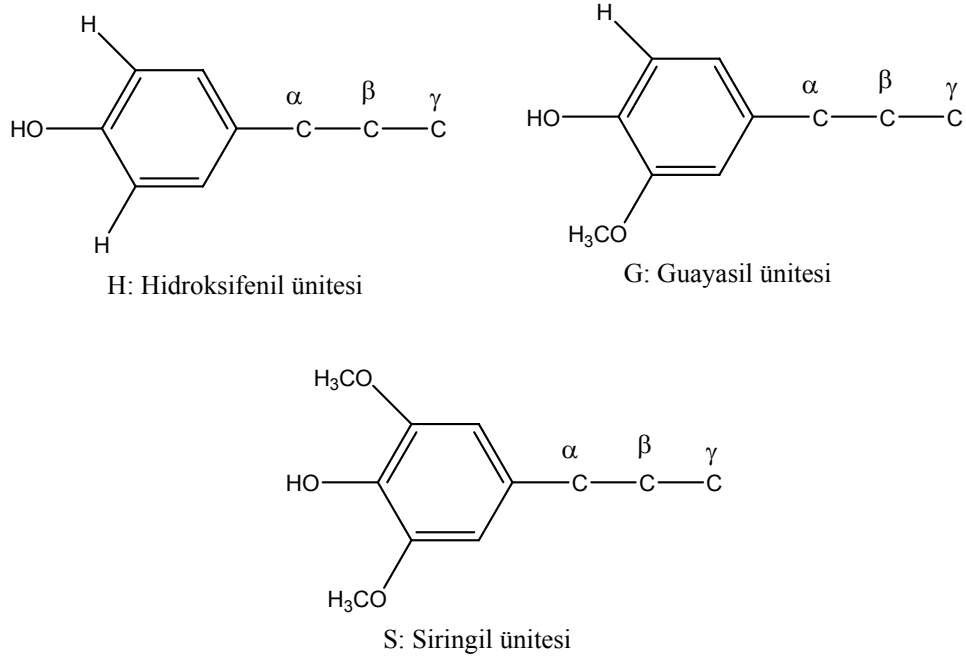


Şekil 1.5. Metallo porfirinlerin parçalanma yolları

1.2. Ligninin Yapısı

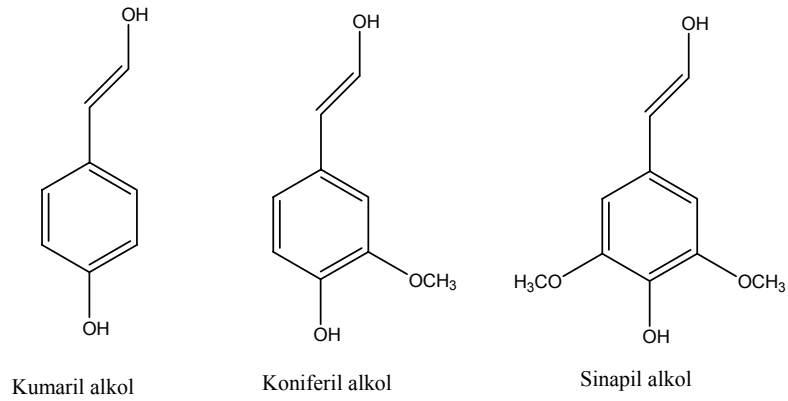
Lignin, selülozdan sonra yeryüzünde bitkilerde en fazla bulunan doğal amorf polimer olup vanilin gibi aromatik gruplar taşıyan karmaşık bir yapıdır. Kimyasal yapısı bitkinin türüne ve morfolojik özelliklerine bağlı olarak değişir [18]. Lignin bitkisel yapılarda yaklaşık %25-35 oranında bulunmakta, hücre duvarlarına sağlamlık vermekte; etkiye, sıkışmaya ve büzölmeye karşı çok iyi direnç sağlayan karma bir yapı oluşturup odun hücreleri arasında bir yüzey görevi görmektedir [18,19].

Lignin bir karbonhidrat olmamasına karşın doğada daha çok selüloz ve hemiselüloz ile bir arada bulunduğundan karbonhidratlar içinde incelenir. Ligninin sabit bir bileşimi yoktur ve çeşitli yapı taşlarından oluşmaktadır. Temel yapı taşı fenilpropan bileşikleridir [18] (Şekil 1.6).



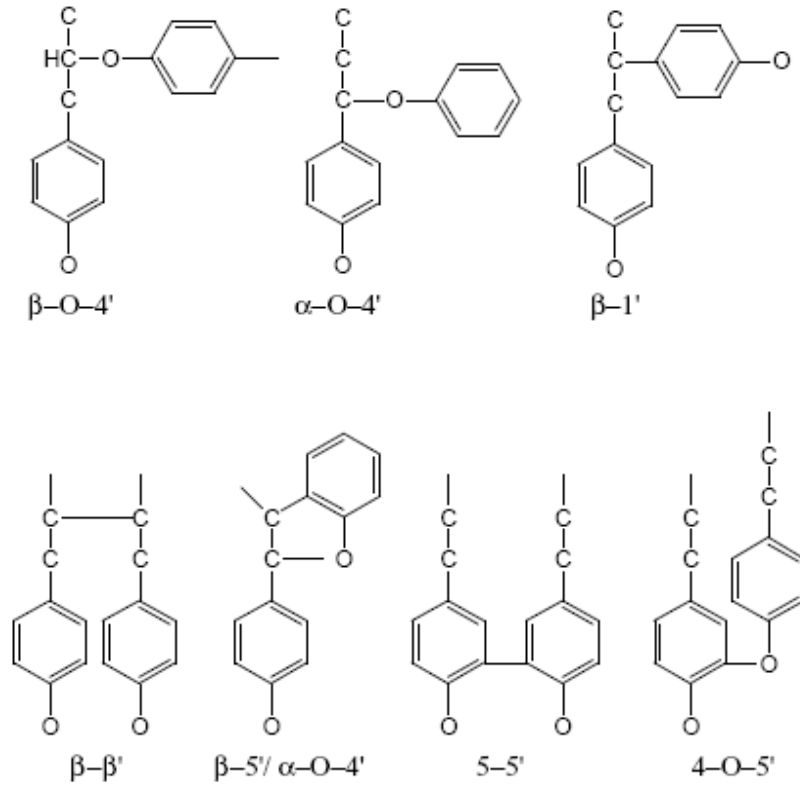
Şekil 1.6. Lignindeki fenilpropan üniteleri (α , β ve γ C konumlarına aromatik gruplar bağlanabilir) [18]

Ligninin genel yapısı koniferil, sinapil ve kumaril alkollerin (Şekil 1.7) dehidrojenatif polimerleşmesi ile aydınlatılmaya çalışılmıştır [18].

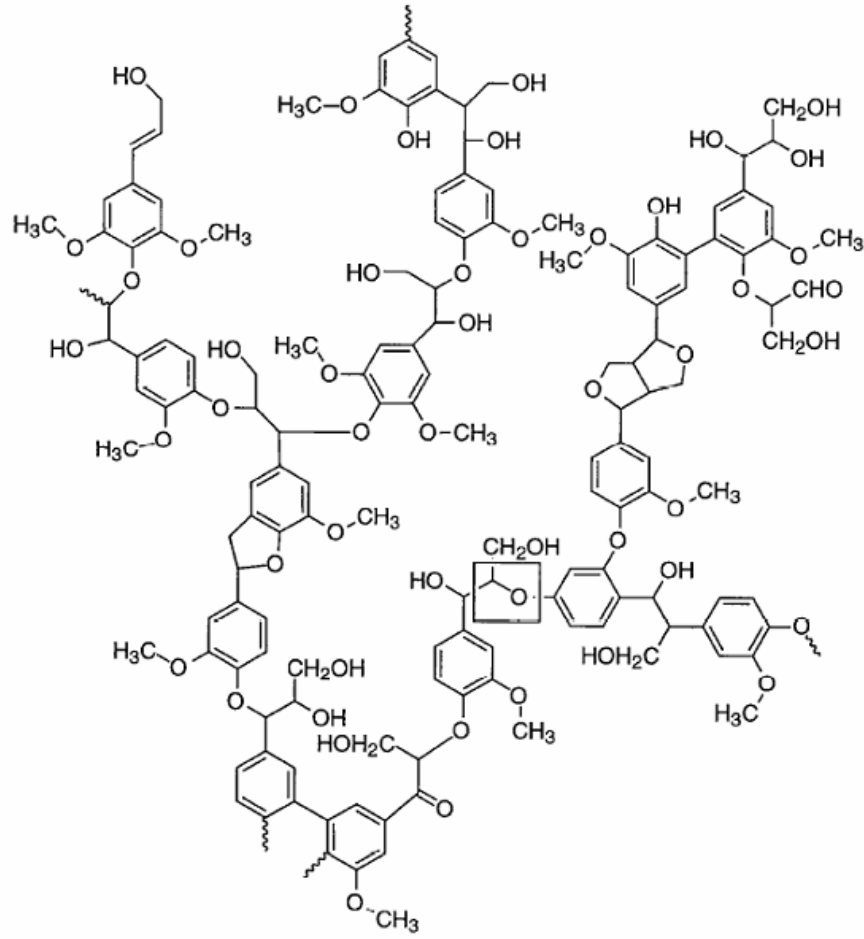


Şekil 1. 7. Kumaril, koniferil ve sinapil alkol yapıları

Ligninin kompleks yapısı ve değişik yapıdaki bağların oluşumu bu monomerlerin fenoksi radikallerinin değişik şekillerde eşleşmesiyle meydana gelir. Bu radikallerin birbiriyle eşleşmesinden oluşan dimerler ve aralarındaki bağlar Şekil 1.8'de görülmektedir. Oluşan bu dimerler tekrar oksitlenerek radikalleri oluşturur ve radikaller monomerlerle eşleştiğinde daha büyük bir molekülü meydana getirirler [18]. Bu süreç devam edip kompleks lignin yapısını oluşturur. 1977'de Adler tarafından benimsenmiş lignin model yapısı Şekil 1.9'daki gibidir.



Şekil 1.8. Gymnospermae ve Angiospermae lignininde bulunan monomerler arası bağlar [18]



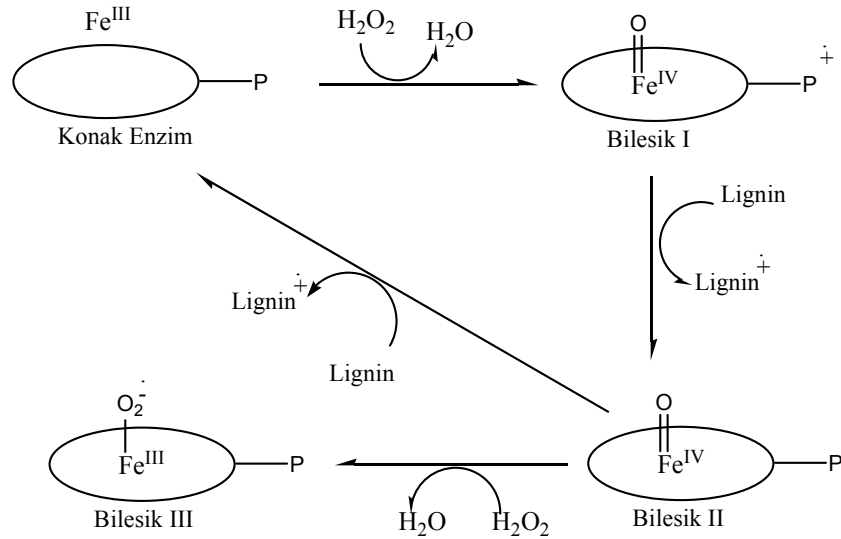
Şekil 1.9. Lignin model yapısı (kutu içinde, yapı içindeki bir β -O-4 bağı gösterilmiştir) [20]

Ligninin kağıt endüstrisinde önemli bir etkisi vardır. Kağıt hamuru üretim işlemlerinde odunun yapısında bulunan ligninin çıkartılması ve minimum düzeye indirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle kağıt hamuru hazırlama ve ağartma işleminde polisakkaritlere zarar vermeden lignini uzaklaştırmak gerekmektedir. Kağıt hamurunun ağartılmasında klor ağartma maddesi olarak kullanılmaktadır. Aşırı klor kullanımına bağlı olarak atık sulara klorca zengin fenolik ve ligninli bileşikler mevcuttur. Bu atık sular renkli özellikte olup, renkliliğin lignin ve molekül üzerindeki fonksiyonel gruplardan kaynaklanmaktadır. Fenolik bileşiklerin büyük bir kısmı da ligninden kaynaklanmaktadır. Klorlu fenolik ve lignin bileşikleri aşırı derecede çevre kirliliği meydana getirmekte ve özellikle atık sulara kanserojen özellikte olan kloroformu oluşturmaktadır. Yapılan literatür çalışmalarında, bu tür atık sulara 12 tür fenolik bileşiğin mevcut olduğu rapor edilmiştir [21]. Bu nedenle kağıt endüstrisi atık sularının arıtımı oldukça zordur

Bunun nedeni de üretim esnasında kullanılan maddelerin farklı yapıda olması ve atık su debisinin çok yüksek olmasıdır.

1.3. Ligninin Parçalanmasında Metallo Porfirinlerin Kullanımı

Lignin kâğıt endüstrisinde enzimatik, kimyasal ve daha farklı yollarla uzaklaştırılmaya çalışılmaktadır. Literatürde bu konuyla ilgili çalışmalar bulunmaktadır. Lignin model bileşiklerinin enzimatik yollarla oksidasyon süreçlerinde *Pharmerochaete chrysosporium* fungi kültüründen izole edilmiş olan lignin peroksidaz (LİP) ve Mn-peroksidaz enzim grupları kullanılmaktadır. Bu iki ana enzim grubu heme-protein olup reaksiyon bir elektron transfer mekanizması ile gerçekleşmektedir [22] (Şekil 1.10).



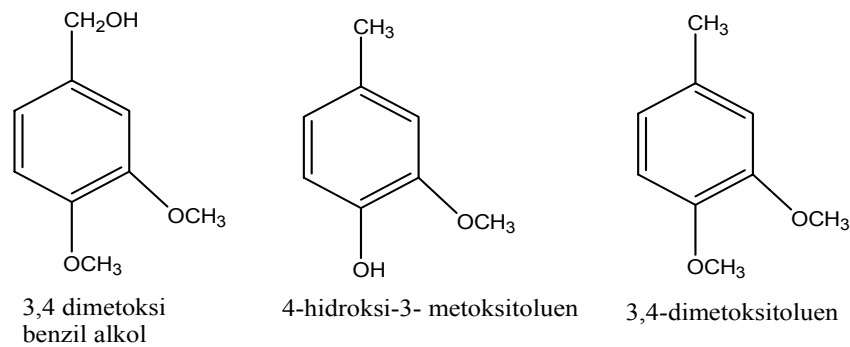
Şekil 1.10. Lignin peroksidaz enziminin katalitik döngüsü [22]

Birçok oksidasyonda katalizör olarak kullanılan metallo porfirinler ve genellikle demir aktif merkezli porfirinler için esin kaynağı monooksijen enzimler olmuştur. Bu enzimlerin detaylı incelenmesi sonucunda, bu enzimlere benzer taklit yapılar sentezlenmiş ve bu taklit yapılar çeşitli oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmıştır. Bu enzim taklidi yapıların katalizör olarak kullanıldığı çalışmalarda yüksek aktivite gösterdikleri bulunmuştur. Bu çalışmalar ile lignin tipi yapılara oksijen transfer mekanizmasının ayrıntıları ve

anlaşılabilirliği artmakta böylece diğer çalışmalar için önemli bilgiler sağlanmaktadır.

Literatürde lignin model bileşiklerin metallo porfirin ve taklit edilmiş enzim yapılarının katalizörlüğünde oksidasyon reaksiyonları mevcuttur.

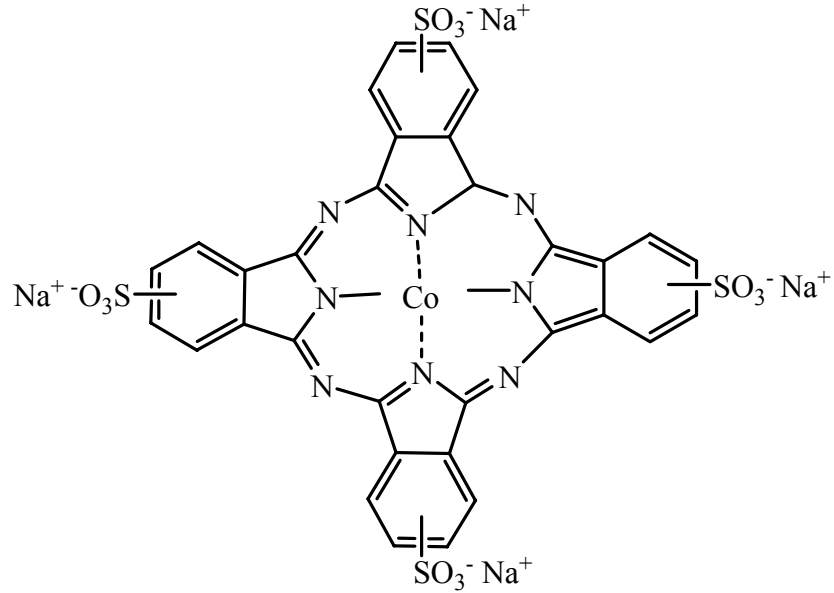
Zhu ve Ford [23] tarafından yapılan bir çalışmada 3,4-dimetoksibenzil alkol, 4-hidroksi-3-metoksitoluen ve 3,4-dimetoksitoluen (Şekil 1.11) lignin model bileşiklerin, suda çözünebilir metallo porfirin ve metallo ftalosiyanın katalizörleri kullanılarak oksidasyon reaksiyonları araştırılmıştır. Oksidant kaynağı olarak O_2 ve H_2O_2 kullanılmıştır. Oksidasyon reaksiyonları iki tür latekse bağlanmış metallo porfirinler ve metallo ftalosiyanimler ile farklı oksidant ve pH, katalizör derişimi, sıcaklık gibi farklı reaksiyon koşullarında reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1.11. Lignin model bileşikleri

3,4-Dimetoksibenzil alkolün (0,35 mmol) oksidasyon reaksiyonları 1 atm'lik O_2 basıncında 14 mg L-4 lateksine bağlanmış 10,5 μ mol kobalt ftalosiyanın tetrasülfonat (CoPcTS) (Şekil 1.12) katalizörü ile çeşitli tampon çözeltilerinde toplam reaksiyon hacmi 4,25 mL olacak şekilde 85°C'de ve 12 saatte gerçekleştirilmiştir. Bu oksidasyon reaksiyonları sonucunda pH 3 ve 8 değerleri arasında oluşan ürünlerin yüzdelilerinin 3-18 arasında olduğu (Çizelge 1.1) ve ana ürünün 3,4-dimetoksibenzaldehit olduğu belirlenmiştir (Şekil 1.13). pH 10 ve 11 değerlerinde gerçekleştirilen oksidasyon reaksiyonları sonucu oluşan ürünlerin yüzdesinin düşük pH'dakilere göre çok yüksek olduğu görülmüştür. pH 11 de olan 0,39 M karbonat/bikarbonat tampon çözeltisinde gerçekleştirilen oksidasyon reaksiyonu sonucu 3,4-dimetoksibenzil alkolün

tamamı ürüne dönüşmüştür. Böylelikle CoPcTS'nin kataliz etkisinin gerçekleştirilen oksidasyon reaksiyonlarında yüksek pH değerlerinde daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

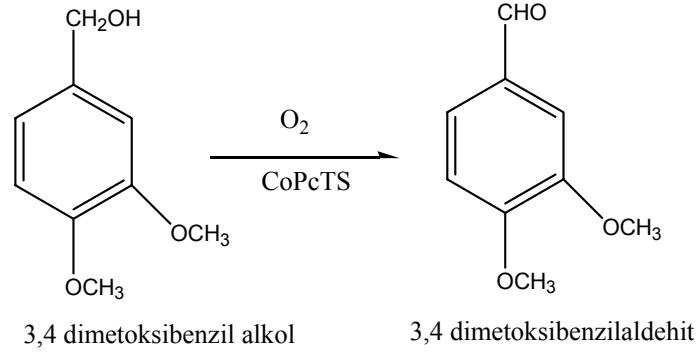


Şekil 1.12. Kobalt ftalosiyanın tetrasülfonat (CoPcTS)

Çizelge 1.1. O₂ ile 3,4-dimetoksibenzil alkolün CoPcTS katalizörlüğündeki oksidasyonuna pH etkisi^a [23]

| Reaksiyon | Tampon | pH | % 3,4-dimetoksibenzaldehit |
|-----------|----------------------------|------|----------------------------|
| 1 | 0,29 M sitrat | 3,0 | < 1 |
| 2 | 0,31 M sitrat | 5,0 | < 1 |
| 3 | 0,12 M fosfat | 8,0 | 18 |
| 4 | 0,31 M karbonat/bikarbonat | 10,0 | 84 |
| 5 | 0,39 M karbonat/bikarbonat | 11,0 | 100 |

^apH ölçümleri 23°C de tespit edilmiştir.



Şekil 1.13. 3,4-Dimetoksibenzil alkolün O₂/CoPcTS katalizörlüğünde reaksiyonu [23]

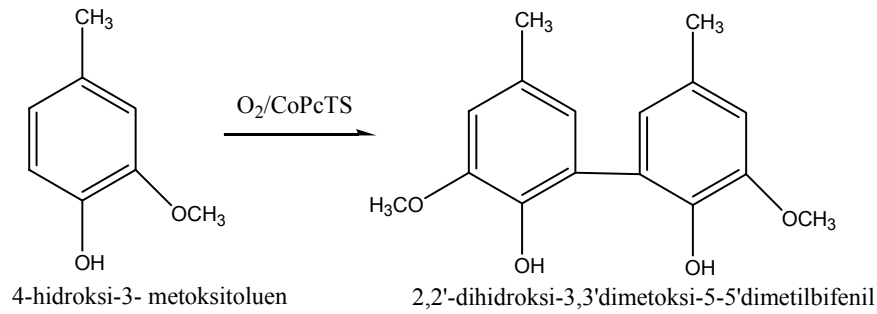
3,4-Dimetoksibenzil alkolün (0,35 mmol) oksidasyon reaksiyonları 1 atm'lik O₂ basıncında toplam reaksiyon hacmi 4,25 mL olacak şekilde tamponsuz çözeltide CoPcTS katalizörünün farklı % mol miktarları, sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde de gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlarda kullanılan katalizör % mol miktarı, sıcaklık ve reaksiyon süresi artıkcça reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin oluşma yüzdesinde artış gözlenmiştir. Bu alkolün (0,35 mmol) oksidasyon reaksiyonları 1 atm'lik O₂ basıncı yanında farklı derişimlerde H₂O₂ oksidantı ile de CoPcTS katalizörlüğünde toplam pH'ı 11'e ayarlanmış çözeltide 85°C'de gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin oluşma yüzdeleri incelendiğinde oksidasyon reaksiyonu için H₂O₂ oksidantının tek başına ve O₂ ile etkili olduğu ancak bu reaksiyonlarda O₂'nin tek başına daha etkili olduğu belirlenmiştir.

3,4-Dimetoksibenzil alkolün yanı sıra 4-hidroksi-3-metoksitoluen (HMT) ve 3,4-dimetoksitoluen (DMT) oksidasyon reaksiyonları 1 atm'lik O₂ basıncında toplam reaksiyon hacmi 4,25 mL olacak şekilde tamponsuz çözeltide % 3 mol CoPcTS katalizörlüğünde reaksiyon sıcaklığı 85°C'de 5 saat reaksiyon süresince gerçekleştirilmiş ve bu lignin model bileşiklerin % dönüşümleri belirlenmiştir (Çizelge 1.2). 4-Hidroksi-3-metoksitoluen'in reaksiyon ürünlerinden biri Şekil 1.14'de verilmiştir. Diğer taraftan 3,4-dimetoksitoluen lignin model bileşiminin pH'ın 3 ve 11 olduğu koşullarda CoPcTS katalizörlüğündeki oksidasyon reaksiyonları gerçekleşmemiştir. Dolayısıyla bu model lignin bileşik ve koşullar için CoPcTS katalizörünün verimli bir katalitik etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

Çizelge 1.2. O₂ ile 4-hidroksi-3-metoksitoluen (HMT) ve 3,4-dimetoksitoluen (DMT) oksidasyonu [23]

| Model bileşik | zaman (saat) | pH başlangıç-bitiş | % dönüşüm |
|------------------|--------------|--------------------|-----------|
| HMT | 5 | 11,0-10,9 | 100 |
| HMT ^a | 5 | 9,60-3,93 | 48 |
| DMT | 5 | 11,0-11,0 | 0 |
| DMT | 5 | 3,0-3,0 | 0 |

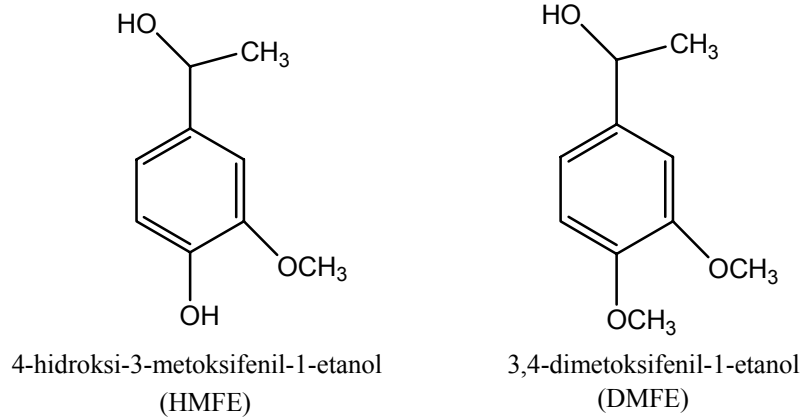
^a reaksiyon 70°C'de gerçekleştirilmiştir



Şekil 1.14. 4-Hidroksi-3-metoksitoluen O₂/CoPcTS katalizörlüğünde reaksiyonu [23]

3,4-Dimetoksibenzil alkolün (0,35 mmol) oksidasyon reaksiyonu çeşitli metallo porfirin ve ftalosiyanınların katalizörlüğünde 1,74 mmol H₂O₂ oksidantı varlığında tamponsuz çözeltilerde 70°C'de ve bir saatlik reaksiyon süresince gerçekleştirilmiştir [23]. Kullanılan katalizörler molce % 1 olup Mn(III) tetra-(4-sülfenil)porfirin, Fe(III) tetra-(4-karboksifenil)porfirin, nikel-kobalt-bakır ve demir-ftalosiyanın tetrasülfonatlarıdır. Hafif asidik çözeltilerde gerçekleştirilen deneyler sonucu demir-ftalosiyanın tetrasülfonat dışındaki katalizörler 3,4-dimetoksibenzil alkolün ancak %1-6'sını oksitleyebilmişlerdir. Demir ftalosiyanın ise % 27'sini oksitleyebilmiş ve %11 3,4-dimetoksibenzaldehit ile %12 2-metoksi-5-hidroksimetil-1,4-benzokinin oluşmuştur. Bu reaksiyon farklı reaksiyon sıcaklıklarında ve reaksiyon sürelerinde de gerçekleştirilmiştir. 21°C ve 25°C de 1 saat yürütülen iki reaksiyonda 3,4-dimetoksibenzilalkolün % dönüşümü sırasıyla %8 ve %9 olmuştur.

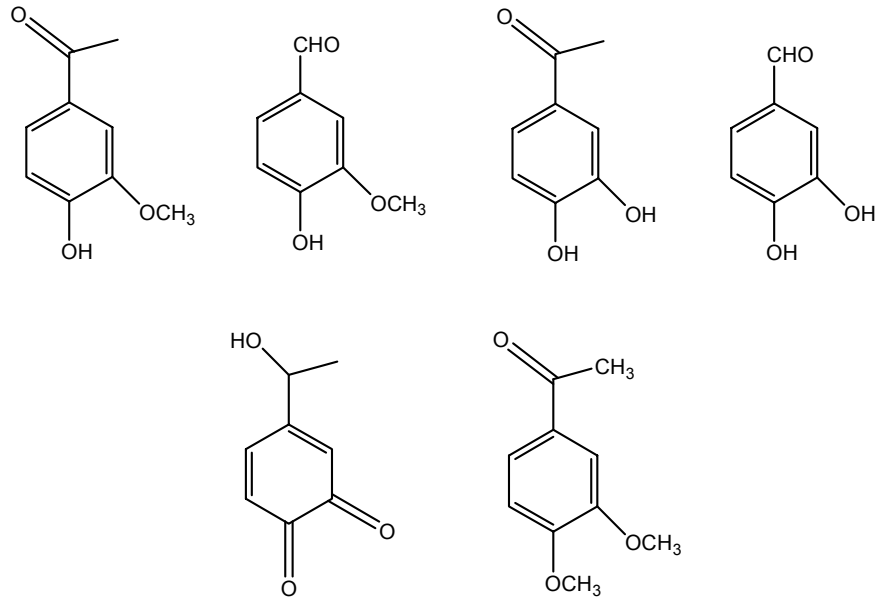
Literatürde verilen diğer bir çalışmada Crestinin ve ark. [24] tarafından mangan mezo-tetrakis(tetrametilpidino)porfirin pentaasetat ($Mn(TMePyP)OAc_5$) montmorillonit smetic kiline bağlanması ile oluşturulan katalizör ile bazı lignin model bileşiklerinin (Şekil 1.15) H_2O_2 ile oksidasyon reaksiyonları incelenmiştir. Bu lignin model bileşiklerinin H_2O_2 ile oksidasyon reaksiyonlarında kullanılan $Mn(TMePyP)OAc_5$ ve $Mn(TMePyP)$ -Kil katalizörlerinin aktif olduğu belirlenmiştir. $Mn(TMePyP)$ -Kil yapısının $Mn(TMePyP)OAc_5$ yapısına göre daha fazla katalitik etki gösterdiği gözlenmiştir (Çizelge 1.3). Reaksiyon sürelerinin artırılmasıyla reaksiyon sonucu harcanan lignin model bileşiğin ve oluşan ürünlerin dönüşüm yüzdelerinde artış gözlenmiştir. 4-Hidroksi-3-metoksifenil-1-etanolün (HMFE) oksidasyonu sonucu % 1.0'den % 9.2' ye kadar 6 farklı ürün oluşmuştur (Şekil 1.16). Buna karşılık 3,4-dimetoksifenil-1-etanol (DMFE) ise reaksiyon koşullarına bağlı olarak % 1.0'den % 3.9'a kadar değişen yüzdelerde sadece 3,4-dimetoksifenilmetil keton oluşmuştur.



Şekil 1.15. Lignin model bileşikler [24]

Çizelge 1.3. Mn(TMePyP)OAc₅ ve Mn(TMePyP)-Kil katalizörlüğünde 4-hidroksi-3-metoksifenil-1-etanol (HMFE) ve 3,4-dimetoksifenil-1-etanol (DMFE) lignin model bileşiklerinin H₂O₂ ile oksidasyon reaksiyonları sonucu substrat ve ürün dönüşüm yüzdeleri (Oksidasyon reaksiyonu sonucu oluşan yapılar Şekil 1.16'da verilmiştir) [24]

| Lignin model bileşik | katalizör | zaman (saat) | lignin model bileşik % dönüşüm |
|----------------------|----------------------------|--------------|--------------------------------|
| HMFE | - | 0,5 | 28,8 |
| HMFE | Mn(TMePyP)OAc ₅ | 0,5 | 35,4 |
| HMFE | Mn(TMePyP)-Kil | 0,5 | 39,5 |
| HMFE | - | 4 | 36,9 |
| HMFE | Mn(TMePyP)OAc ₅ | 4 | 59,0 |
| HMFE | Mn(TMePyP)-Kil | 4 | 51,5 |
| DMFE | - | 4 | 22,6 |
| DMFE | Mn(TMePyP)OAc ₅ | 4 | 24,9 |
| DMFE | Mn(TMePyP)-Kil | 4 | 47,8 |



Şekil 1.16. Oksidasyon reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerin yapıları [24]

Crestinin ve ark. [22] diğ er bir ç alışmasında katyonik ve anyonik suda ç özülebilen Mn ve Fe porfirin katalizörlüğ ünde H₂O₂ ile 2,2',3,3'-tetrametoksi-5,5'-dimetilbifenil (TMDMBF) lignin model bileşiğ inin oksidasyon reaksiyonu gerç ekleştirilmiş tir. Bu ç alışmada kullanılan sentezlenmiş porfirinler, mangan mezo-tetra(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil)porfirin klorür (TDCSPPMnCl), demir mezo-tetra(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil)porfirin klorür (TDCSPPFeCl), mangan mezo-tetra-4-sülfonatofenilporfirin klorür (TSPPMnCl) ve mangan mezo-tetra(N-metilpidin)porfirin pentaasetat (TPyMePMn(CH₃COO)₅) kullanılmış tir.

Ç izelge 1.4. Metallo porfirin katalizörleri ile 2,2',3,3'-tetrametoksi-5,5'-dimetil bifenilin H₂O₂ ile oksidasyon reaksiyon sonucu % dönüşümü ve oluş an ürünlerin % dönüşümleri [22]

| katalizör | % TMDMBF dönüşümü | % ürün ^a | | |
|---|-------------------|---------------------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 |
| TPyMePMn(CH ₃ COO) ₅ ^b | 72,9 | 51,2 | 2,04 | 1,14 |
| TPyMePMn(CH ₃ COO) ₅ ^c | 58,8 | 53,9 | 2,22 | 1,19 |
| TSPPMnCl ^c | 27,3 | 21,6 | 3,14 | 1,57 |
| TDCSPPMnCl ^c | 50,1 | 43,9 | 2,55 | 1,90 |
| TDCSPPFeCl ^b | 44,7 | ^c | 3,14 | 2,17 |
| - ^b | 27,4 | ^c | 2,22 | 1,41 |
| - ^c | 18,4 | 15,2 | 1,63 | 0,87 |

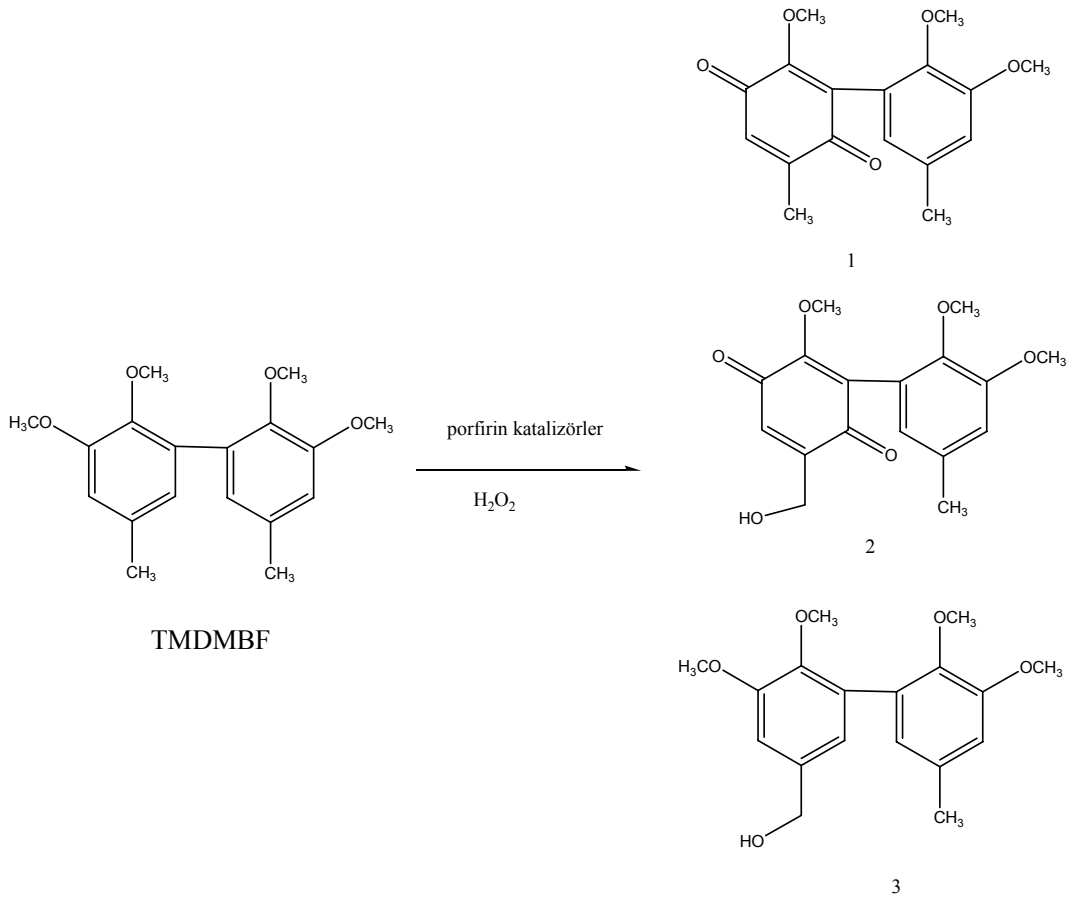
^a Ürün 1,2 ve 3'ün yapıları Ş ekil 1.17' de verilmiş tir.

^b reaksiyon pH 3' te gerç ekleştirilmiş tir.

^c reaksiyon pH 6' da gerç ekleştirilmiş tir.

^d eser miktarda tespit edilmiş tir.

^e katalizör yokluğ unda pH'ı 6 olan olan su ortamında gerç ekleştirilmiş tir.



Şekil 1.17. 2,2',3,3'-Tetrametoksi-5,5'-dimetil bifenil lignin model bileşiğın farklı katalizörler ile H_2O_2 varlığında oksidasyon reaksiyonu [22]

Bu çalışmada Mn porfirinlerin, 2,2',3,3'-tetrametoksi-5,5'-dimetil bifenilin oksidasyonunda Fe porfirine göre genelde daha etkili oldukları görülmüştür. TPyMePMn(CH₃COO)₅ katyonik porfirinin, oksidasyon reaksiyonu sonucu elde edilen verilere göre kullanılan diğer anyonik porfirinlerden daha yüksek bir katalitik etki gösterdiği gözlenmiştir. TPyMePMn(CH₃COO)₅ katyonik katalizörünün katalitik etkisi iki pH değerinde araştırılmıştır (pH= 3 ve pH= 6). Elde edilen verilerle TPyMePMn(CH₃COO)₅ katalizörünün pH= 6'daki katalitik etkisinin daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Hampton ve Ford [25] tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise demir tetrasülfoftalosiyanın katalizörü ile 3,4-dimetoksibenzil alkolün oksidasyonu KHSO₅ ve H₂O₂ oksidantları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma ile farklı oksidant varlığında ve farklı sıcaklıklarda, reaksiyon sürelerinde, başlangıç derişimlerinde FePcTS katalizörlüğünde oksidasyon reaksiyonları yürütülmüştür.

Bu oksidasyon reaksiyonlarının bir bölümü Amberlite IRA-900 anyon değiştirme reçinesine bağlanmış FePcTS katalizörleri ile heterojen ortamda araştırılmıştır. Yapılan alışma sonucu elde edilen veriler aşağıda çizelgelerde gösterilmiştir. Sonuçta FePcTS katalizörünün H₂O₂ oksidantı ile delignifikasyon için hızlı ve kullanışlı bir katalizör olduğu gözlenmiştir. Bunun yanında Amberlite IRA-900 ile bağlanmış FePcTS katalizörleri ile gerçekleştirilmiş oksidasyon reaksiyonları da, homojen katalizör reaksiyonlarına benzer kararlılıkta ve katalitik etki göstermiştir. H₂O₂ ve KHSO₅ ile gerçekleştirilen oksidasyon reaksiyonları karşılaştırıldığında FePcTS ve desteklenmiş FePcTS katalizörleri ile KHSO₅ oksidantının daha da iyi bir katalitik etki gösterdiği belirlenmiştir.

Çizelge 1.5. 3,4-Dimetoksibenzil alkolün 40°C'de 1 saatlik FePcTS katalizörlüğünde H₂O₂ ile oksidasyon reaksiyon sonucu % dönüşümü ve oluşanrn % dnşmleri^a [25]

| Reaksiyon başlangıç Derişimi (mM) | | | reaksiyon sonu karışımı mol % | | | |
|--------------------------------------|-------------------------------|--------|----------------------------------|--------------------|-------------------|-------------------------------------|
| DMBA ^b | H ₂ O ₂ | FePcTS | DMBA | DMBAL ^b | HMBQ ^b | diğer yapıların sayısı ^c |
| 1,5 | 100 | 0,25 | 44 | 4 | 5 | 6 |
| 100 | 100 | 0,25 | 82 | 2 | 2 | 4 |
| 1,5 | 100 | 0 | 91 | 0 | 0 | 0 |
| 1,5 | 0 | 0,25 | 93 | 0 | 0 | 0 |

^a Reaksiyon izelge 1.5'de verilen başlangıç derişimlerinde 40°C'de 1 saat süresinde gerçekleştirilmiştir.

^b DMBA : 3,4-dimetoksibenzil alkol, DMBAL : 3,4-dimetoksibenzaldehit

HMBQ : 2-hidroksimetil-5-metoksi-1,4-benzokinon

^c yapıları belirlenemeyen yapıların HPLC'deki pik sayısı

Çizelge 1.6. Homojen ve Amberlite IRA-900 iyon değiştirme reçinesine bağlanmış FePcTS katalizörü ile 3,4-dimetoksibenzil alkolün H₂O₂ ve KHSO₅ ile oksidasyonu^a [25]

| Oksidant | Katalizör | reaksiyon sonu karışımı | | | |
|-------------------------------|---------------------------|-------------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| | | DMBA ^b | DMBAL ^b | HMBQ ^b | diğer ^c |
| H ₂ O ₂ | FePcTS | 81 | 3 | >1 | 1 |
| H ₂ O ₂ | FePcTS-Amb ^d | 80 | 2 | >1 | 1 |
| KHSO ₅ | FePcTS | 24 | 13 | 12 | 7 |
| KHSO ₅ | FePcTS-Amb ^d | 23 | 11 | 9 | 8 |
| KHSO ₅ | - | 29 | 10 | 11 | 6 |
| H ₂ O ₂ | FePcTS-CTACI ^e | 84 | 3 | >1 | 3 |

^a 30 °C'de 1 saatlik hava ortamında başlangıç derişimleri 10 mM DMBA, 50 mM oksidant ve 0,10 mM FePcTS olacak şekilde reaksiyon geręekleřtirilmiřtir.

^b DMBA : 3,4-dimetoksibenzil alkol, DMBAL : 3,4-dimetoksibenzaldehit
HMBQ : 2-hidroksimetil-5-metoksi-1,4-benzokinon

^c yapıları belirlenemeyen HPLC pik sayısı

^d katalizör Amberlite IRA-900 iyon değiştirici reçinesine bağlanmıştır.

^e çözeltiliye 0,10 M heksadesiltrimetilamonyum klorür eklenmiştir.

Labat ve Meunier [26,27] tarafından yürütölen bir çalışmada ise 3,4-dimetoksibenzil alkolün ve 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-(2-metoksifenoksi)propan-1,3-diol bileşikleri suda çözünebilen Mn ve Fe porfirinler ile bu porfirinlerin iyon değiştirici Amberlite-IRA-900 reçinesine bağlanmış halleri katalizör olarak kullanılarak oksidasyonları geręekleřtirilmiřtir. Katalizör olarak kullanılan porfirinler, mangan mezo-(p-sülfonatofenil)porfirin ve demir mezo-(p-sülfonatofenil)porfirinlerdir (MnTPPS ve FeTPPS). Bu reaksiyonlarda oksidant olarak KHSO₅ ve H₂O₂ kullanılmış ve bazı reaksiyonlarda 4-tert-butilpridin veya imidizol metallo porfirin için aksiyel ligand olarak kullanılmıştır. Homojen FeTPPS ve homojen MnTPPS ile yürütölen reaksiyonların sonuçları Çizelge 1.7'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre FeTPPS'in pH 3 de MnTPPS'ye göre daha yüksek katalitik aktivite gösterdiği gözlenmiş, buna karşılık MnTPPS pH 6 da daha yüksek aktiflik göstermiştir. Aynı metallo porfirinler Amberlite reçinesine tutturulup heterojen katalizör haline getirildiklerinde ise substrat dönüşümü homojen katalizörlerine göre daha düşük olmuştur (Çizelge 1.8).

Çizelge 1.7. 3,4-Dimetoksibenzil alkolün MnTPPS ve FeTPPS katalizörlüğünde KHSO₅ oksidantı ile oksidasyonu^a [27]

| katalizör ^b | DMBA'ya göre % katalizör | 4-t-butilpridin ^c | pH | DMBA ^d % dönüşüm ^e |
|------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----|---|
| FeTPPS | 10 | - | 3,0 | 100 |
| FeTPPS | 5 | - | 3,0 | 100 |
| FeTPPS | 0,3 | - | 3,0 | 100 ^f |
| FeTPPS | 0,2 | - | 3,0 | 65 |
| FeTPPS | 0,2 | - | 4,5 | 28 |
| FeTPPS | 0,2 | - | 6,0 | 10 |
| MnTPPS | 10 | - | 3,0 | 5 |
| MnTPPS | 10 | 100 | 3,0 | 48 |
| MnTPPS | 5 | 100 | 3,0 | 30 |
| MnTPPS | 10 | 100 | 4,5 | 100 |
| MnTPPS | 10 | 100 | 6,0 | 100 |
| MnTPPS | 10 | 25 | 6,0 | 100 |
| MnTPPS | 5 | 100 | 6,0 | 100 |
| MnTPPS | 5 | 25 | 6,0 | 72 |
| MnTPPS | 0,3 | 100 | 6,0 | 25 ^g |

^a Reaksiyon 500 µL 0,04 M asetonitril çözeltisine 20 µmol DMBA, 2 µmol katalizör ve 100 µmol (30,7 mg) KHSO₅ oksidant ilavesi ile 1 dakikada gerçekleştirilmiştir.

^b katalizör olarak suda çözünebilen Mn ve Fe porfirinler kullanılmıştır.

^c katalizöre karşı reaksiyon ortamına ilave edilen 4-t-butilpridin ekivalent miktarı

^d DMBA : 3,4-dimetoksibenzil alkol

^e reaksiyonun 1. dakikasında gerçekleşen dönüşüm

^f reaksiyonun 15. saniyesinde gerçekleşen dönüşüm

^g katalitik aktivite saniyede 4 çevrimdir.

Çizelge 1.8. 3,4-Dimetoksibenzil alkolün Amberlite-IRA-900 reçinesine bağlanmış MnTPPS ve FeTPPS katalizörlüğünde KHSO₅ oksidantı ile oksidasyonu [27]

| katalizör ^b | DMBA ^c 'ya göre % katalizör | 4-t-butilpidin ^c | pH | DMBA ^d % dönüşüm ^e |
|------------------------|---|-----------------------------|-----|---|
| FeTPPS -Ad | 10 | - | 2,0 | 58 ^f |
| FeTPPS -Ad | 10 | - | 3,0 | 50(28) ^g (25) ^h |
| FeTPPS -Ad | 10 | - | 4,5 | 22 |
| FeTPPS -Ad | 10 | - | 6,0 | 5 |
| MnTPPS -Ad | 10 | 100 | 3,0 | 35 |
| MnTPPS -Ad | 10 | 100 | 4,5 | 75 |
| MnTPPS -Ad | 10 | 100 | 6,0 | 89(85) ⁱ |
| MnTPPS -Ad | 10 | 100 | 7,0 | 87 |

^a Reaksiyon 500 µL 0,04 M asetonitril çözeltisine 20 µmol DMBA, 2 µmol katalizör ve 100 µmol (30,7 mg) KHSO₅ oksidant ilavesi ile 1 dakikada gerçekleştirilmiştir.

^b katalizör olarak suda çözünebilen Mn ve Fe porfirinler kullanılmıştır.

^c katalizöre karşı reaksiyon ortamına ilave edilen 4-t-butilpidinin ekivalent miktarı

^d DMBA : 3,4-dimetoksibenzil alkol

^e reaksiyonun 1. dakikasında gerçekleşen dönüşüm

^f reaksiyon tamponsuz çözeltide gerçekleştirilmiştir.

^g reaksiyona 100 ekivalent miktar 4-t-butilpidin ilavesi yapılmıştır.

^h reaksiyon sonucu katalizörün filtre edilip su ve aseton ile yıkanması sonrası tekrar diğer reaksiyon şartlarına sahip reaksiyonda yineden katalizör olarak kullanılmasıyla elde edilen % dönüşüm

ⁱ katalizörün tekrar kullanılması sonucu aynı şartlara sahip diğer bir reaksiyondaki % dönüşümü

Bu çalışmalar sonucu MnTPPS ve FeTPPS'in KHSO₅ oksidantı ile H₂O₂'ye göre daha fazla katalitik etkinlik gösterdikleri belirlenmiştir. Katalizörün derişim artışı, iyon değiştirici reçine ile bağlanması ve reaksiyona aksiyel ligand ilavesi oksidasyon reaksiyonlarını olumlu etkilemiş, lignin model bileşiklerin % dönüşümlerini arttırmıştır. Yapılan çalışmalarda oksidasyon katalizörlerine pH etkisinin Fe porfirinler için düşük pH'larda (2-3), Mn porfirinler için daha yüksek pH'larda (6-7) oldukları belirlenmiştir.

Lignin model bileşiklerin biyotaklit yapılar olan sentetik metallo porfirinler katalizörlüğünde oksidasyon reaksiyonlarına diğer bir örnekte Cui ve ark. [28] çalışmasıdır. Sentezlenen 5,10,15,20-tetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil)porfinatodemir klorür (TDCSPPFeCl), 5,10,15,20-tetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil)porfinatomangan klorür (TDCSPPMnCl),

2,3,7,8,12,13,17,18 oktakloro 5,10,15,20-tetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil)porfinatodemir klorür ($Cl_{16}TDCSPPFeCl$), 2,3,7,8,12,13,17,18 oktakloro 5,10,15,20-tetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil)porfinatomangan klorür ($Cl_{16}TDCSPPMnCl$) porfirinlerini farklı oksidant ve pH aralıklarında 3,4-dimetoksibenzil alkolün oksidasyonunu katalizlemesi incelenmiştir.

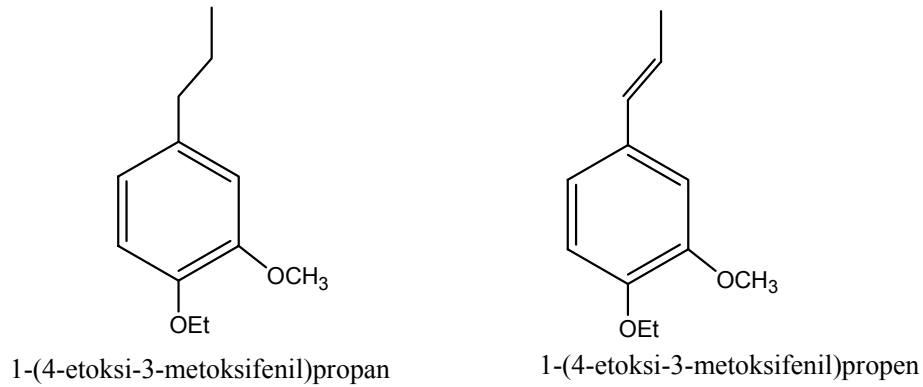
Çalışmada oksidant olarak m-kloroperbenzoik asit (mCPBA), hidrojen peroksit (H_2O_2), tert-butilhidroperoksit (t-BuOOH) ve sodyum hipoklorit (NaOCl) kullanılmıştır. Ayrıca sentezlenen bu metallo porfirinlerin yapısal kararlılıklarının $TDCSPPMnCl > TDCSPPFeCl > Cl_{16}TDCSPPMnCl > Cl_{16}TDCSPPFeCl$ şeklinde değiştiği gözlenmiştir. Her bir oksidant ve metallo porfirin için reaksiyonu en etkin şekilde gerçekleştirdikleri optimal pH'lar Çizelge 1.9' da verilmiştir.

Çizelge 1.9. 3,4-Dimetoksibenzil alkolün metallo porfirinler katalizörlüğündeki oksidasyonu için optimal pH değerleri [28]

| Metallo porfirin | oksidant | Optimal pH |
|---------------------|----------|------------|
| TDCSPPFeCl | mCPBA | 2 |
| TDCSPPMnCl | mCPBA | 3 |
| $Cl_{16}TDCSPPFeCl$ | mCPBA | 2 |
| $Cl_{16}TDCSPPMnCl$ | mCPBA | 3 |
| TDCSPPFeCl | H_2O_2 | 3 |
| TDCSPPMnCl | H_2O_2 | 10 |
| $Cl_{16}TDCSPPFeCl$ | H_2O_2 | 10 |
| $Cl_{16}TDCSPPMnCl$ | H_2O_2 | 10 |
| TDCSPPFeCl | t-BuOOH | 6 |
| TDCSPPMnCl | t-BuOOH | 10 |
| $Cl_{16}TDCSPPFeCl$ | t-BuOOH | 5 |
| $Cl_{16}TDCSPPMnCl$ | t-BuOOH | 10 |
| TDCSPPFeCl | NaOCl | 7 |
| TDCSPPMnCl | NaOCl | 6 |
| $Cl_{16}TDCSPPFeCl$ | NaOCl | 10 |
| $Cl_{16}TDCSPPMnCl$ | NaOCl | 10 |

Benzer bir çalışma için değişik yollarla izole edilmiş LİP enzimi kullanıldığında da oksidasyon için uygun pH'ın 3 olduğu belirlenmiştir. Çizelge 1.9'daki verilere bakılarak LİP enzimi ile benzer etki gösteren taklit yapılar olan bu metallo porfirinler ile oksidasyon için uygun pH aralığının 2-10 arasında olduğu belirlenmiştir. Bu da LİP enzimine göre metallo porfirinlerin daha geniş bir pH aralığında lignin model bileşiklerin oksidasyonunda kullanılabilirliğini göstermiştir.

Cui ve Dolphin [29] tarafından yürütölen diğer bir çalışmada meso-tetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil)porfinatodemir katalizörlüğünde lignin model bileşikler olan 1-(4-etoksi-3-metoksifenil)propan ve 1-(4-etoksi-3-metoksifenil)propenin (Şekil 1.18) tert-butylhidroperoksit (*t*-BuOOH) oksidantı ile oksidasyonları incelenmiştir. Bu çalışmada oksidasyon reaksiyonları sonucu oluşun ürünler ve bu ürünlerin oluşma mekanizmaları hakkında bilgi verilmiştir.



Şekil 1.18. 1-(4-Etoksi-3-metoksifenil)propan ve 1-(4-etoksi-3-metoksifenil)propen [29]

Bu tez çalışmasında 5,10,15,20-tetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil)porfinatodemir(III) (FeTDCSPP) porfirin katalizörlüğünde potasyum peroksimonosülfat ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, Oxone) oksidantı ile lignin için model bir bileşik olan 3,4-dimetoksibenzil alkolün farklı koşullarda gerçekleştirilen oksidasyon reaksiyonları araştırılmıştır.

2. DENEYSEL KISIM

2.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler

3,4-Dimetoksibenzil alkol, potasyum peroksimonosülfat ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, Oxone), 3,4-dimetoksibenzaldehit, pirol ve bortriflorür eterat Aldrich'den, etanol, metanol, kloroform ve aseton LabKim'den, 2,6-diklorobenzaldehit ve 2,3,5,6-tetraklorobenzokinon Merck'den, NaOCl Procter & Gamble'dan, asetik asit, etil asetat, THF, H_2SO_4 (%98) ve H_2O_2 Riedel de Haën'den, petrol eteri ve dietil eter Carlo Erba'dan sağlandıkları şekilde kullanılmıştır. Diklorometan (LabKim) distillenip kullanılmıştır. Heterojen oksidasyon reaksiyonlarında ise daha önceki bir çalışmada sentezlenmiş (stirilmetil)trimetil amonyum klorür grupları içeren bir lateks kullanılmıştır. Kolon kromatografisi için 80 cm boyutunda cam kolon ve 63-200 μm parçaçık boyutlu Silika Jel 60 (Merck) adsorban kullanılmıştır. İnce tabaka kromatografisi için ise 20x20 cm boyutunda cam plakalar 63-200 μm parçaçık boyutlu Silika Jel 60 G₂₅₄ (Merck) ile kaplanarak kullanılmıştır. Diğer çözücü ve maddeler sentez veya analitik saflıkta olup gereken işlemlerde saf su kullanılmıştır.

2.2. Analizler ve Enstrümantal Analizler

Sentezlenen porfirinlerin ve demir porfirinin UV-görünür bölge spektrumları uygun çözücülerde oda sıcaklığında Shimadzu UV-2450 UV-Görünür Bölge Taramalı Spektrofotometre kullanılarak alınmıştır. Oksidasyon reaksiyonları, 10 ml'lik beherlerde Ikamag RCT manyetik ısıtıcı karıştırıcılarda gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak kullanılan demir porfirinin sentez reaksiyonları kuş yuvası tipi manyetik ısıtıcı karıştırıcılar kullanılarak yürütülmüştür. Reaksiyonlarda kullanılan çözelti pH ölçümleri için Crison GLP 22 pH-metre kullanılmıştır. Reaksiyon karışımı analizleri Thermo Elektron Ultra Trace GC'de 30 m uzunluğunda 0,32 mm ID ve 0,25 μm film kalınlığına sahip Carbowax 20M kapiler kolon ve FID dedektörü kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca

bütün süzme işlemi 4 numara Gooch krozesi ile yapılmış ve deneylerde laboratuvarında bulunan diğer araç ve gereçler kullanılmıştır.

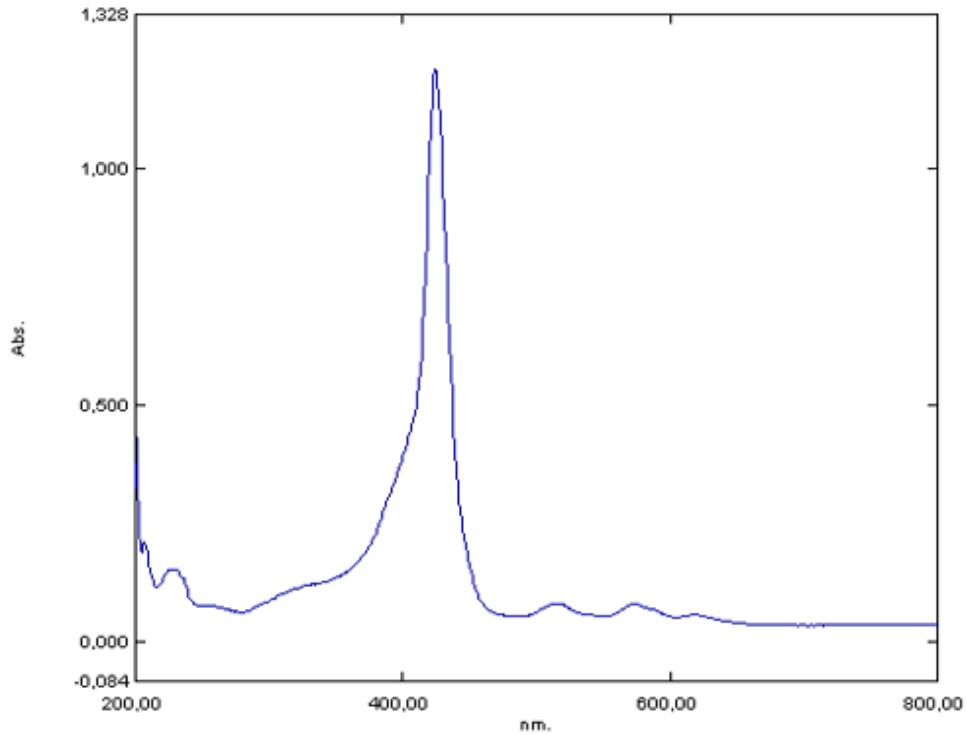
2.3. 5,10,15,20-Tetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil)porfinatodemir(III)

Sentezi (FeTDCSPP)

2.3.1. 5,10,15,20-Tetrakis(2,6-diklorofenil)porfirinin Sentezi

Bu porfirinin sentezi, Lindsey ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilen porfirin sentez yöntemine benzer şekilde gerçekleştirilmiştir [9,11]. Porfirin sentezinde kullanılacak diklorometan damıtma düzeneği yardımıyla damıtılmıştır. 5,10,15,20-Tetrakis(2,6-diklorofenil) porfirin sentezi (H₂TDCPP) için tek boyunlu dibi yuvarlak bir litrelik deney balonuna 500 ml yeni distillenen CH₂Cl₂ ve 0,5 mL etanol konduktan sonra bu çözücü karışımına sırayla 2,6-diklorobenzaldehit (0,88 g; 5,0 mmol), pirol (0,35 mL; 5,0 mmol), bortriflorür eterat (0,21 mL; 1,7 mmol) ilave edilmiştir. Reaksiyon ortamı manyetik karıştırıcı yardımıyla 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra kendi halinde güneş görmeyen bir yerde bir gün süreyle bırakılmıştır. Daha sonra çözeltiye 2,3,5,6-tetraklorobenzokinon (0,80 g; 3,26 mmol) katı olarak ilave edilmiş ve karışım 1 saat boyunca 35-40 °C'lik su banyosunda refluks edilmiştir. Ardından karışım oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Karışımdaki çözücü rotary evaporatörde uçurulmuş, geriye kalan koyu renkli katı maddeye bir miktar metanol ilave edildikten sonra çözülerek mavi süzgeç bandında süzölmüştür. Süzme sonrası süzgeç kâğıdında kalan ve hedeflenen porfirini içeren mor renkli kalıntı az miktarda metanolla bir defa daha yıkanmıştır. Bu şekilde metanolde çözünmeyen H₂TDCPP metanolde çözünen açık yapılı kondenzasyon ürünlerinden ayrılmışlardır. Geriye kalan madde süzgeç kâğıdı üzerinde açık havada kurutulduktan sonra bir spatül yardımıyla kazınarak bir behere aktarılmıştır. Beherdeki mor renkli porfirin içeren katıya CHCl₃ ilave edildikten sonra tekrar süzme işlemi yapılmıştır. Böylece CHCl₃ de çözünmeyen safsızlıklar büyük oranda H₂TDCPP'den ayrılmışlardır. Elde edilen süzöntü doyunlaştırıldıktan (derişikleştirildikten) sonra ortama metanol ilave edilerek

H₂TDCPP kristallenmeye bırakılmıştır. Karışım 1 hafta süreyle buzdolabında bekletildikten sonra dekantasyon yöntemi ile kristallenmiş H₂TDCPP ile çözelti birbirinden ayrılmıştır. Çözeltiye az miktarda metanol ilave edilerek tekrar kristallenmeye bırakılmış ve bu şekilde bir miktar H₂TDCPP daha izole edilmiştir. Porfirin kristallerinin İTK'da CH₂Cl₂ yürütücüsü ile yapılan kontrolde az da olsa safsızlık içerdiği belirlenmiştir. Aynı şekilde 1:2 (v:v) oranında etil asetat-petrol eteri yürütücü sistemi ile yapılan İTK'da da H₂TDCPP'nin az da olsa safsızlıklar içerdiği belirlenmiştir. Bu nedenle son saflaştırma işlemi kolon kromatografisi ile yapılmıştır. Bunun için elde edilmiş olan H₂TDCPP, CH₂Cl₂'de çözülerek silika doldurulmuş kolona yüklenmiş ve ilk önce hareketli faz olarak 1:2 (v:v) oranında etil asetat-petrol eteri çözücü sistemi kullanılmıştır. Bu çözücü sisteminde safsızlıklar kolondan ilk önce çıkmışlardır, ardından H₂TDCPP kolondan CH₂Cl₂ hareketli fazı kullanılarak alınmıştır. Saflaştırma işleminden sonra H₂TDCPP'in UV-görünür bölge spektrumu alınmış (Şekil 2.1), İTK'da saflığı kontrol edilmiştir.

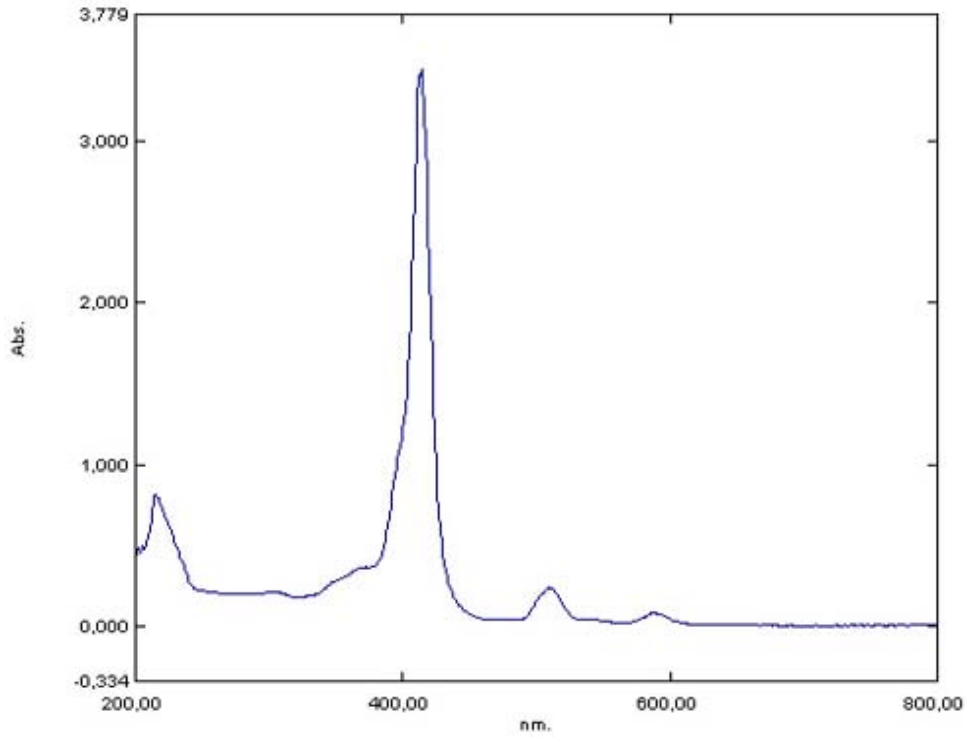


Şekil 2.1. 5,10,15,20-Tetrakis(2,6-diklorofenil)porfirinin (H₂TDCPP) UV-görünür bölge spektrumu

Saf olarak elde edilen 5,10,15,20-tetrakis(2,6-diklorofenil)porfirin (H_2TDCPP) miktarı 0,056 g ve veriminin % 5 olduğu bulunmuştur. Yeteri kadar H_2TDCPP sentezi için aynı yöntemle sentezler yapılmıştır.

2.3.2. 5,10,15,20-Tetrakis(2,6-diklorofenil)porfirinin Sülfolanması

H_2TDCPP 'in sülfolanması ve saflaştırılması literatürde verilen yöntemle benzer şekilde yapılmıştır [12,13]. Dibi yuvarlak 100 mililitrelik çift boyunlu bir balona H_2TDCPP (256 mg; 0,287 mmol) ve derişik H_2SO_4 (% 98; 15 ml) ilave edildikten sonra reaksiyon, geri soğutucu altında 185 ± 5 °C'de manyetik karıştırıcı ile 9 saat süresince karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 2 gün bekletildikten sonra karışıma sülfolanmış porfirini çöktürmek için kontrollü olarak 25 mL saf su ilave edilmiştir. Bu işlem sonunda çöken 5,10,15,20-Tetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil)porfirin ($H_2TDCSPP$) ortamdan 4 numaralı Gooch krozesi ile süzülerek ayrılmış ve krozede kalan $H_2TDCSPP$ aseton ile yıkanmıştır. Bu işlemle sülfolanmamış ya da az sülfolanmış porfirinler ortamdan uzaklaştırılmıştır. Krozede kalan $H_2TDCSPP$ metanolde çözülerek bir balona alınmış, ardından metanolü uçurulmuştur. Geriye kalan $H_2TDCSPP$ içindeki az miktardaki H_2SO_4 kalıntısı, balon içeriği dört kez aseton ile muamele edilerek uzaklaştırılmıştır. $H_2TDCSPP$ 'in hem metanol hem de suda çözünür hale gelmiş olması sülfolanma işleminin gerçekleştiğini göstermektedir. Saflaştırma işleminden sonra $H_2TDCSPP$ 'in UV-görünür bölge spektrumları alınmıştır (Şekil 2.2) ve 0,103 g saf sülfolanmış 5,10,15,20-tetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil)porfirin ($H_2TDCSPP$) elde edilmiştir.

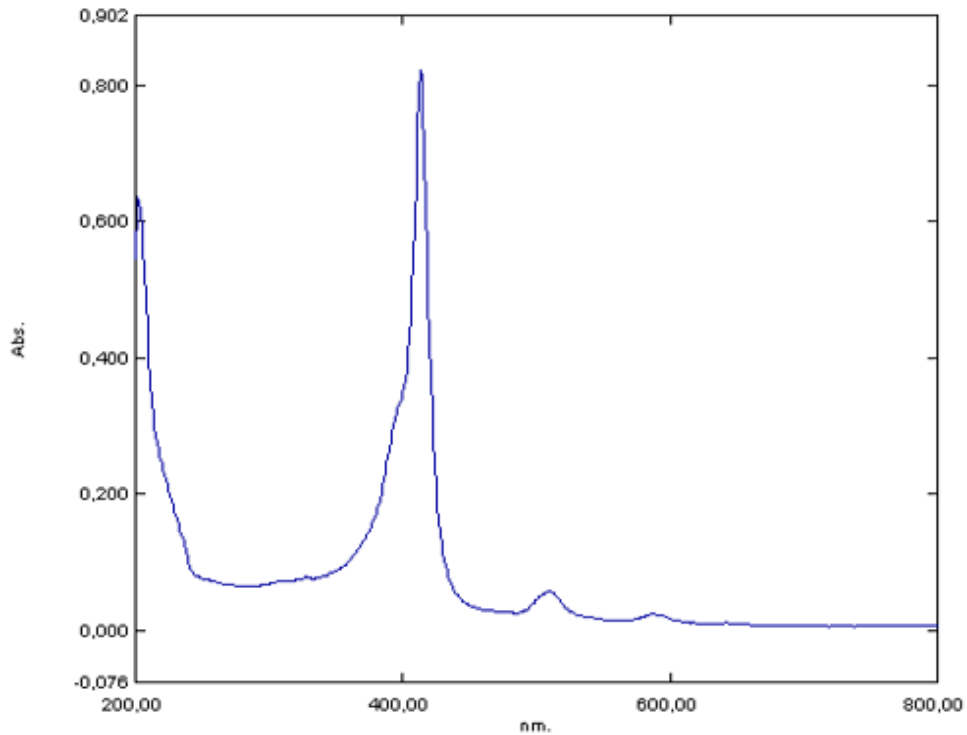


Şekil 2.2. 5,10,15,20-Tetrakis(2,6-diklorofenil-3-sülfonatofenil)porfirinin ($H_2TDCSPP$) UV-görünür bölge spektrumu

2.3.3. 5,10,15,20-Tetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil)porfirine Demir Bağlanması

100 ml'lik iki boyunlu bir balona 5,10,15,20-tetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil)porfirin (0,305 g; 0,298 mmol) ve $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (1,188 g; 5,96 mmol) konulmuş ve üzerine pH'ı 9'a getirilmiş 20 mL su ilave edilmiştir. Balondaki karışım geri soğutucu altında 95 ± 5 °C'de 7 saat manyetik ısıtıcı karıştırıcı ile ısıtılmış ve karıştırılmıştır. Daha sonra 1 gün oda sıcaklığında bekletilen karışım ön saflaştırma amacıyla 4 numaralı Gooch krozesinden süzülmüştür. Süzüntüdeki su rotary evaporatörde uçurulmuş ve geriye kalan katı kolon kromatografisi ile metanol kullanılarak saflaştırılmıştır. Bu saflaştırma sonucu 20,0 mg ve 48,6 mg olmak üzere iki fraksiyon elde edilmiştir. Aynı şekilde krozede kalan katı kısımda yukarıda anlatıldığı şekilde kolon kromatografisine tabi tutulmuş ve her biri 105,0 mg ve 12,7 mg olmak üzere iki fraksiyon elde edilmiştir. Ancak her iki kromatografi sonuca elde edilen

fraksiyonların UV-görünür bölge spektrumları birbirinin aynı olduğundan bu fraksiyonlar birleştirilerek demir bağlama reaksiyonu bir kez daha tekrar elde edilmiştir. Bu reaksiyonda dibi yuvarlak 100 ml'lik iki boyunlu bir balona 5,10,15,20-tetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil)porfirin (0,065 g; 0,064 mmol), $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,2515 g; 1,26 mmol) ve pH'ı 9'a getirilmiş 15 mL su ilave edilmiştir. Balondaki karışım geri soğutucu altında 95 ± 5 °C'de 14 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı soğutulmuş ve ortamdaki su rotary evaporatörde uçurulmuştur. Elde edilen kalıntının saflaştırma işlemi kolon kromatografisi ile yapılmıştır. Kolon kromatografisinde hareketli faz olarak metanol kullanılmıştır. Sonuçta olarak 70,5 mg 5,10,15,20-tetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil)porfirin demir (FeTDCSPP) elde edilmiştir.



Şekil 2.3. 5,10,15,20-tetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil)porfinatodemirin (FeTDCSPP) UV-görünür bölge spektrumu

2.4. 3,4-Dimetoksibenzil Alkolün Oksidasyonu

2.4.1. 3,4-Dimetoksibenzil Alkolün Oksidasyonu İçin Genel Yöntem

10 mL'lik bir behere mikropipet yardımıyla 3,4-dimetoksibenzil alkol (22,7 µL; 0,150 mmol; 25,2 mg) 1,5 mL tamponlanmış çözelti veya saf su içerisinde potasyum peroksimonosülfat ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, Oxone) (0,200 mmol; 61,4 mg) ve 0,4 mL su içerisinde 1 mg ($7,5 \cdot 10^{-4}$ mmol) FeTDCSPP içeren çözelti ilavesiyle reaksiyon karışımı oluşturulmuştur. Reaksiyon karışımındaki sulu fazın hacmi 1,9 ml suda çözünmeyen substrat 3,4-dimetoksibenzil alkolün hacmi 0,023 mL'dir. 3,4-Dimetoksibenzil alkol dışındaki diğer eklenen bileşenler için stok çözeltiler hazırlanıp reaksiyon karışımı için uygun olan hacimler ile oksidasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

2.4.2. Reaksiyon Karışımının Ekstraksiyonu

Reaksiyon belli bir süre (genellikle 15 dakika) yürütüldükten sonra reaksiyon karışımı hemen bir deney tüpüne aktarılmış, pH'ı ölçülmüş ve organik maddeler dietil eter ile ekstre edilmiştir. Ekstre işlemi reaksiyon karışımının bulunduğu deney tüpüne 2 mL dietil eter çözücünün ilave edilmesiyle ve ardından deney tüpü uygun bir şekilde çalkalanarak ekstre işlemi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon karışımından dietil eter fazı başka bir pipet yardımıyla diğer bir deney tüpüne aktarılmıştır. Bu ekstre işlemi reaksiyon karışımında organik madde kalmayınca kadar tekrarlanmıştır. Bu ekstre işlemi sayısı homojen katalizör sistem için 6, heterojen katalizörlü sistem için de 8'dir.

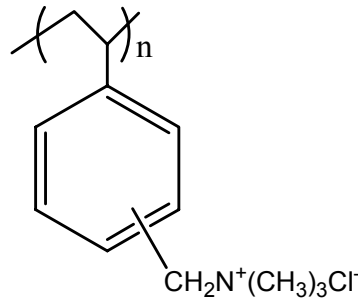
2.4.3. Reaksiyon Karışımı Analizi

Reaksiyon karışımının analizi gaz kromatografisi ile uygun bir sıcaklık programı kullanılarak yapılmıştır. Analiz edilecek çözeltiye standart madde olarak naftalin konulmuştur. Aşağıda verilen sıcaklık programı ve Carbowax 20M kapiler kolon kullanılarak analiz 14 dakikada gerçekleştirilmiştir: Enjektör bloğu

sıcaklığı 200 °C, dedektör bloğu sıcaklığı 250 °C, fırın sıcaklığı 60 °C olarak belirlenip bu sıcaklıkta beklemeden 40 °C/dakika ısıtma hızı ile 220 °C'ye ısıtılmış ve bu son sıcaklıkta 10 dakika beklenilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak 30 mL/dakika akış hızında azot gazı kullanılmıştır. GC analizinin yanı sıra reaksiyon karışımlarının İTK'sı kloroform-THF (95:5, v:v) yürütücüsü kullanılarak alınmış ve ürün 3,4-dimetoksibenzaldehitte birlikte 5 tane daha ürün olduğu gözlenmiştir. Ancak bunların analizleri yapılmamıştır. Ayrıca reaksiyon karışımı HPLC ile ACE5C18 (150x4,6 mm) kolonu ve su-metanol (85:15, v:v) çözücü sistemi kullanılarak analiz yapılmıştır. Reaksiyon sonucu elde edilen ana ürünün 3,4-dimetoksibenzaldehit olduğu GC-MS analizi ile belirlenmiştir. 3,4-Dimetoksibenzil alkolün ve oluşan ürün 3,4-dimetoksibenzaldehitin dedektör respons faktörleri kullanılarak reaksiyon sonucu substrat dönüşüm ve ürün oluşum yüzdeleri hesaplanmıştır. 3,4-Dimetoksibenzil alkolün ve oluşan ürünün 3,4-dimetoksibenzaldehitin respons faktörleri sırasıyla 0,332 ve 0,414 olarak belirlenmiştir.

3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada lignin için model bir bileşik olan 3,4-dimetoksibenzil alkolün sentezlenen demir 5,10,15,20-tetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil) porfirin (FeTDCSPP) katalizörlüğünde, potasyum peroksimonosülfat ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, Oxone) oksidantı ile oksidasyonu araştırılmıştır. Reaksiyonlar hem homojen FeTDCSPP ile hem de daha önceki bir çalışmada sentezlenmiş (stirilmetil)trimetil amonyum klorür grupları içeren lateks yapısına (Şekil 3.1) bağlanmış FeTDCSPP ile heterojen ortamda gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada oksijen aktarımında kullanılan FeTDCSPP katalizörünün sentezi 3 temel aşamada gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Lateksdeki (stirilmetil)trimetil amonyum klorür birimlerinin yapısı

3.1. 5,10,15,20-Tetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil)porfinatodemir(III) Sentezi (FeTDCSPP)

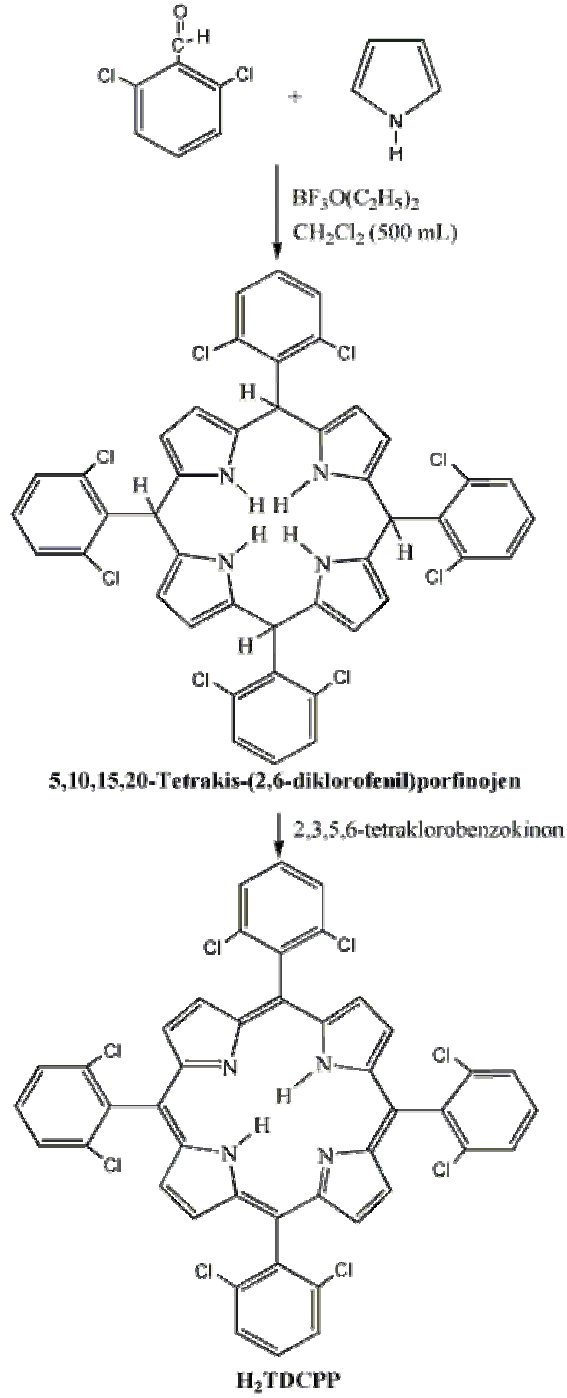
Bu demir porfirinin sentezinde izlenen sentez basamakları sırayla şunlardır:

- 1) 5,10,15,20-Tetrakis(2,6-diklorofenil)porfirin (H_2TDCPP) ligandının sentezi,
- 2) Sentezlenen bu porfirin ligandının suda çözünürlüğünü sağlamak için sülfolanması,
- 3) Suda çözünürlüğü sağlanan bu sülfolanmış porfirin (H_2TDCPP) ligandına demir bağlanması.

H_2TDCPP sentezi (Şekil 3.2) için bugün bilinen en iyi yöntem Lindsey'in 1987 yılında özellikle fenil halkalarının 2 ve 6 konumlarında substitüent içeren

tetraarilporfirinlerin sentezi için geliştirdiği yöntemdir [9-11]. Bu yöntemin gerek Rothemund yöntemine [7] gerekse de Adler yöntemine [8] göre verim açısından çok büyük üstünlüğü vardır. Lindsey yönteminde, pirol ve yapıda bulunması istenen substitüentler içeren benzaldehit oda sıcaklığında asit katalizörlüğü aracılığıyla tersinir olarak reaksiyona girerek termodinamik dengede halkalı porfirinojen yapısını oluşturur. Bu tez çalışmasında kullanılan asit katalizörü bortriflorür eterat olup bir Lewis asitidir. Oluşan porfirinojen daha sonra bir oksidant yardımıyla tersinmez olarak porfirine dönüştürülür. Porfirinojeni oksitlemek için bu çalışmada p-kloranil (2,3,5,6-tetraklorobenzokinon) kullanılmış olup, stokiyometrik olarak her porfirinojenin oksidasyonu için 3 tane p-kloranil (oksidant) gerekmektedir.

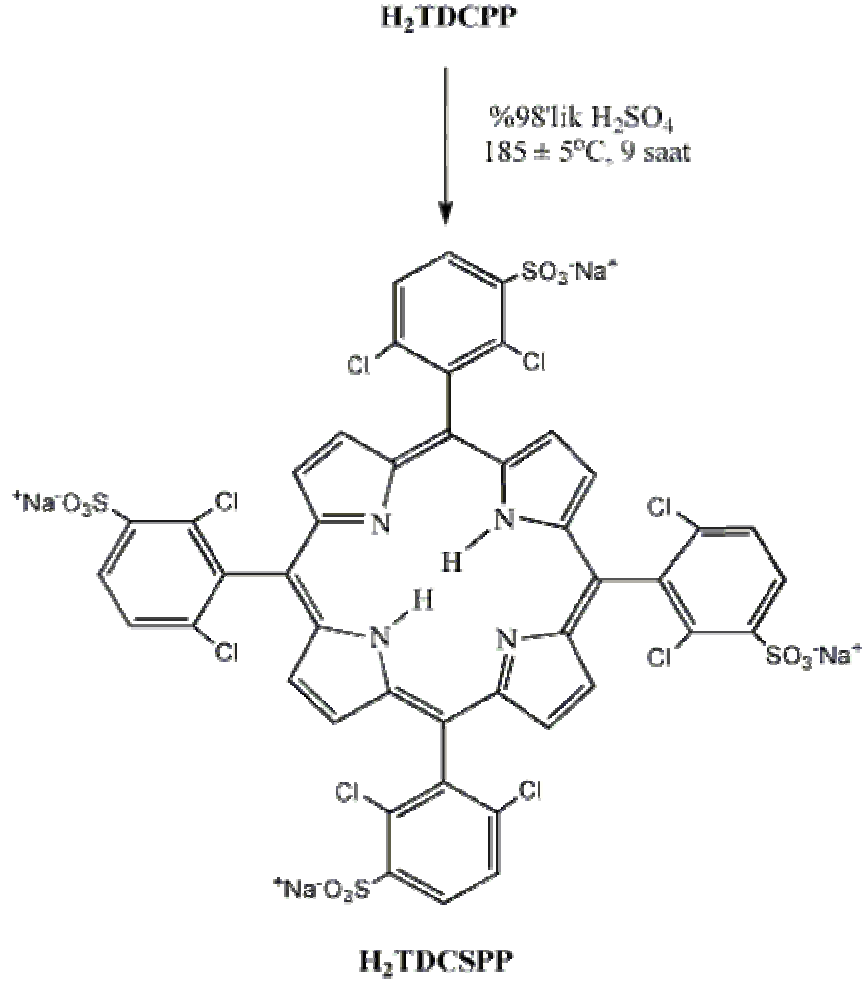
Bu çalışmada kullanılacak porfirininin sentezi için süstitüye aldehit olarak 2,6-diklorobenzaldehit seçilmiştir. Bunun nedeni de bu süstitüye benzaldehit kullanılması sonucu oluşan porfirinin fenil gruplarının 2 ve 6 konumlarının sterik etki engelleme ile kapatılması ve klor gruplarının elektron çekiciliği özelliği nedenlerinden dolayı porfirinin oksidantlara karşı kararlılığının artmasıdır. Metallo porfirinlerin oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmaları sırasında karşılaşılan en önemli sorun porfirin halkasının oksidantlar tarafından parçalanmasıdır. Porfirin halkasının kararlılığı oksidant türüne göre bağlı olduğu kadar ligandın taşıdığı substitüentlere de bağlıdır. Genel olarak fenil gruplarının 2 ve 6 konumlarında substitüentler ve özellikle elektron çekici substitüentler bulunduğu zaman porfirin oksidatif parçalanmaya karşı oldukça dirençli olmaktadır [4,16,17,30-32]. Bu nedenle H₂TDCPP oksidantlara karşı oldukça kararlı bir ligand olduğundan bu çalışma için tercih edilen ligand olmuştur. Fenil gruplarının 2 ve 6 konumlarında substitüentlerle birlikte pirol kalıntılarının β-konumları halojenlendirilmiş (özellikle bromlanmış) porfirin ligandlarının oksidasyona karşı daha da kararlı olacağı düşünülmüşse de bu konuda yapılan bazı çalışmalarda β-konumları bromlanmış porfirinler oksidasyona karşı daha az kararlılık göstermişlerdir [33].



Şekil 3.2. 5,10,15,20-Tetrakis(2,6-diklorofenil)porfirinin sentezi

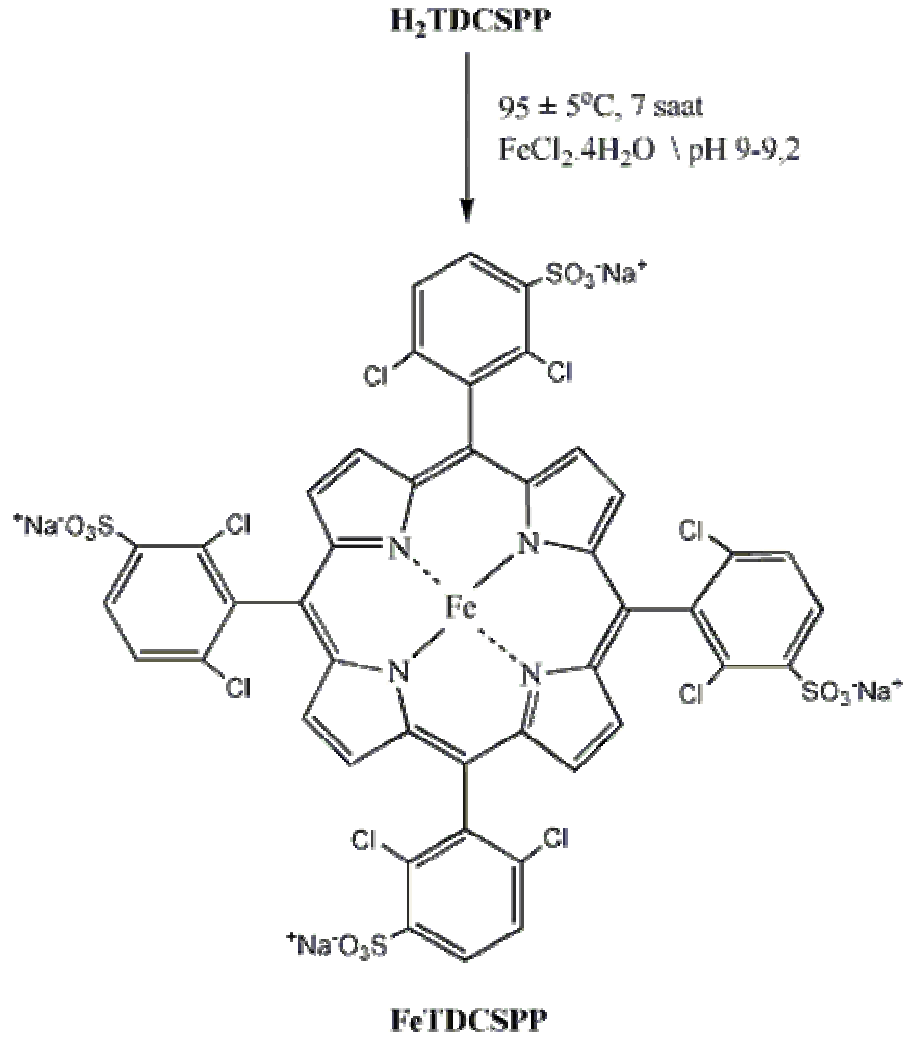
Elde edilen H₂TDCPP hidrofobik karakterli olması nedeniyle suda veya polar çözücülerde çözünmemektedir. Bu nedenle yapıyı suda çözünür hale getirmek için sülfirik asit ile süfolamak gerekmiştir. Süfolama işlemi

H₂TDCPP'in %98'lik H₂SO₄ ile 185±5 °C, 9 saat reaksiyona sokulmasıyla gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. 5,10,15,20-Tetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil)porfirin (H₂TDCSPP) sentezi

Ardından H₂TDCSPP yapısına demir bağlanmıştır. Bu reaksiyonda H₂TDCSPP'in, FeCl₂'ün aşırısı ile bazik ortamda 95±5 °C'de işleme sokulması ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.4).

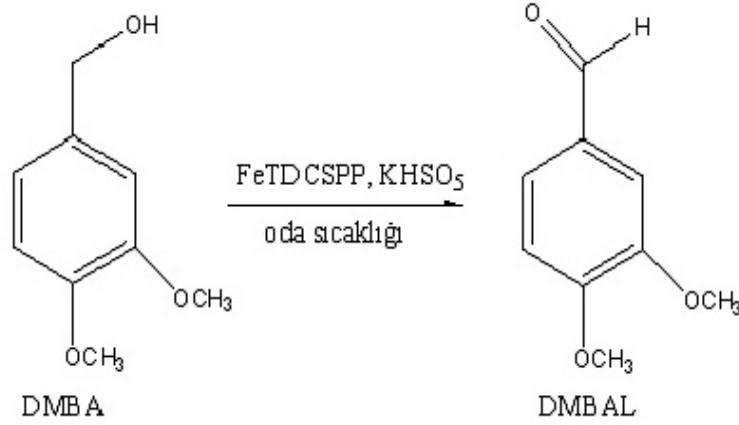


Şekil.3.4. 5,10,15,20-Tetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonato)porfinatodemir sentezi

3.2. 3,4-Dimetoksibenzil Alkolün Oksidasyon Reaksiyonu

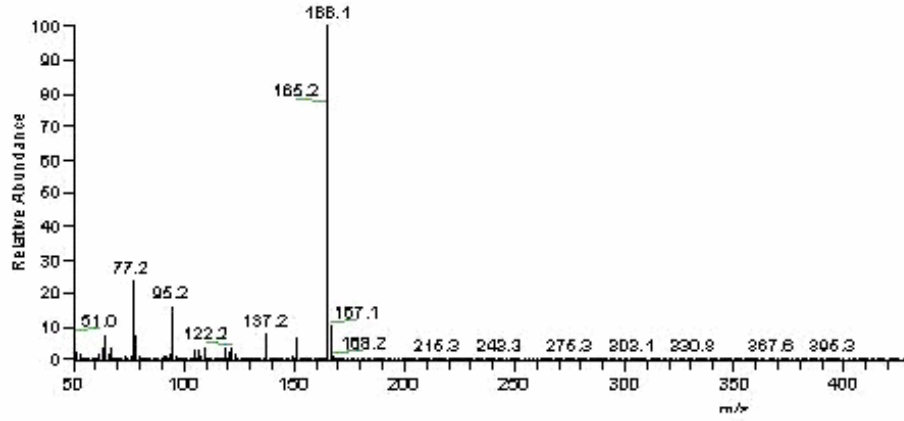
Lignin için model bir bileşik olan 3,4-dimetoksibenzil alkolün 5,10,15,20-tetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonato)porfirinatodemir(III) katalizörlüğünde oksidasyonu potasyum peroksimonosülfat (2KHSO₅·KHSO₄·K₂SO₄, Oxone) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon reaksiyonlarında kullanılan FeTDCSPP katalizörünün reaksiyonlardaki katalitik etkinliğinin incelenmesi farklı pH'larda, substrat ve katalizör miktarlarında gerçekleştirilen reaksiyonlar ile belirlenmiştir. Lignin için model bir bileşik olan 3,4-dimetoksibenzil alkolün tipik homojen oksidasyon reaksiyonunda katalizör, substrat ve oksidant mol oranları sırasıyla 1:200:267'dir.

3,4-Dimetoksibenzil alkol (DMBA) asidik ortamda oksidasyonun ana ürünü olarak 3,4-dimetoksibenzaldehyt (DMBAL) oluşmuştur. (Şekil 3.5)



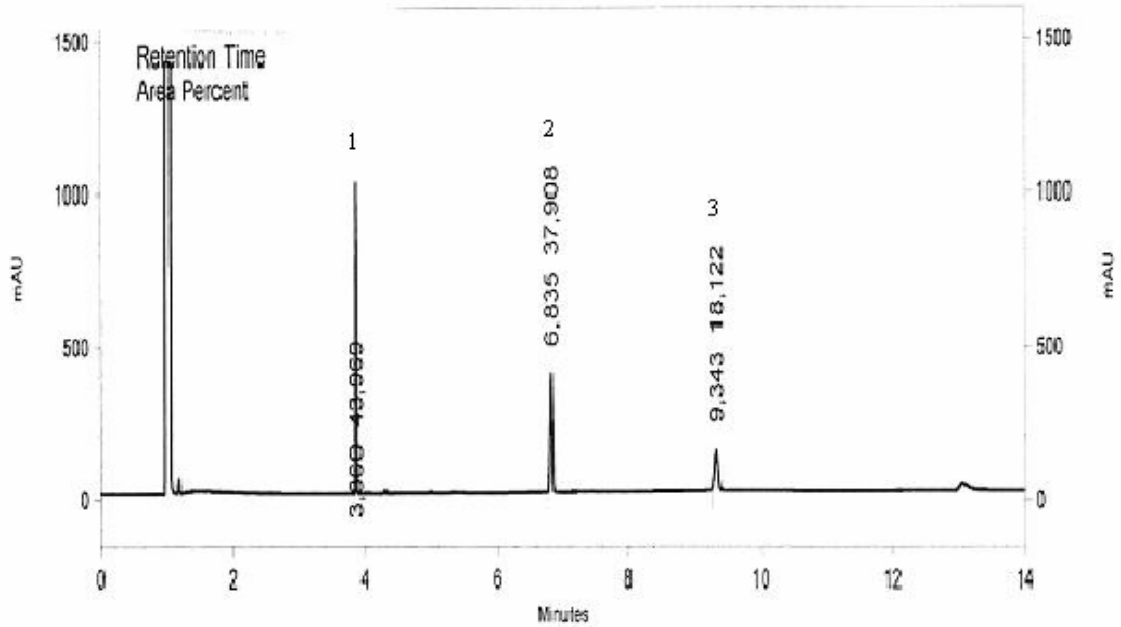
Şekil 3.5. 3,4-Dimetoksibenzil alkolün FeTDCSPP katalizörlüğünde KHSO₅ oksidantı ile oda sıcaklığında oksidasyon reaksiyonu

3,4-Dimetoksibenzil alkolün oksidasyonuna yönelik literatürde verilen çalışmalarda bu reaksiyon için iki temel ürünün oluştuğu bildirilmektedir. Bunlar 3,4-dimetoksibenzaldehyt ve 2-hidroksimetil-5-metoksi-1,4-benzokinondur. Bu çalışmada bu kinonun yapısının oluşup oluşmadığı belirlenememiştir ve GC analizlerinde sadece başlangıç maddesi ile ürün 3,4-dimetoksibenzaldehyt pikleri gözlenmiştir. Oluşan ürün 3,4-dimetoksibenzaldehytin karakterizasyonu kütle spektrumu, GC ve İTK kromatogramlarının Aldrich firmasından temin edilmiş 3,4-dimetoksibenzaldehyt ile karşılaştırılmasıyla yapılmıştır. Bu karşılaştırmalar sonucu GC-MS spektrumu, ürünün alıkonma değerleri ve R_f değerleri ile satın alınmış olan 3,4-dimetoksibenzaldehytin bu değerlerinin aynı olduğu görülmüştür. Şekil 3.6'da 3,4-dimetoksibenzaldehytin GC-MS kromatogramı verilmiştir.



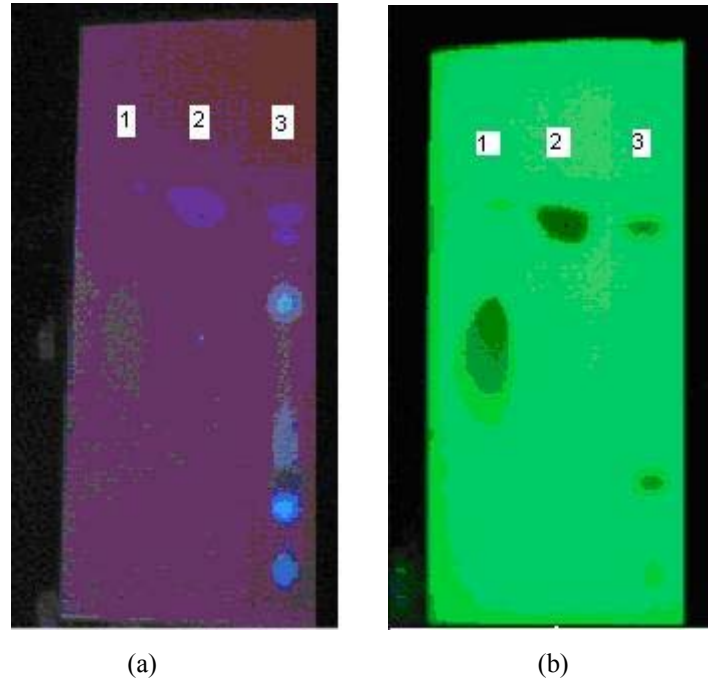
Şekil 3.6. 3,4-Dimetoksibenzaldehitin GC-MS kütle spektrumu

Substrat 3,4-dimetoksibenzil alkol ve ürün 3,4-dimetoksibenzaldehit analizleri GC kromatogramlarındaki pik alanlarından, respons faktörleri ile iç standardın pik alanı kullanılarak yapılmıştır. Şekil 3.7’de bir 3,4-dimetoksibenzil alkolün oksidasyon reaksiyonuna ait GC kromatogramı verilmiştir.

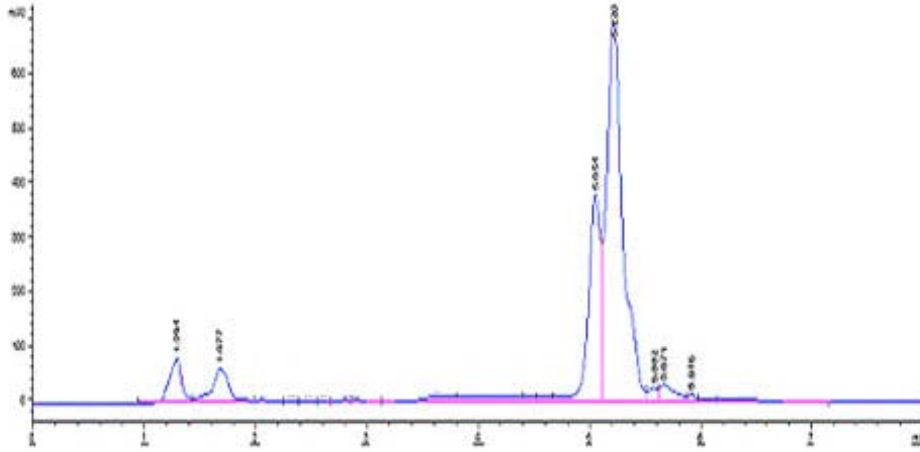


Şekil 3.7. 3,4-Dimetoksibenzil alkolün oksidasyon reaksiyonu GC kromatogramı (Pik 1. iç standart (naftalin), Pik 2. 3,4-dimetoksibenzaldehit, Pik 3. 3,4-dimetoksibenzil alkol)

3,4-Dimetoksibenzaldehitin dışında 4 tane daha ürün olduğu İTK ile belirlenmiştir, ancak bu ürünlerin karakterizasyonu yapılamamış ve miktarları belirlenememiştir. Şekil 3.8’de bir reaksiyon karışımına ait İTK fotoğrafları verilmiştir. Reaksiyon karışımının HPLC ile denenen analizi de başarılı olmamıştır. Şekil 3.9’da reaksiyon karışımına ait HPLC kromatogramı görülmektedir.



Şekil 3.8. 3,4-Dimetoksibenzil alkolün oksidasyon reaksiyon karışımının İTK kromatogramları
(a) 365 nm dalga boyunda (1) 3,4-dimetoksibenzil alkol, (2) 3,4-dimetoksibenzaldehit,
(3) 3,4-dimetoksibenzil alkol oksidasyon karışımı,
(b) 254 nm dalga boyunda (1) 3,4-dimetoksibenzil alkol, (2) 3,4-dimetoksibenzaldehit,
(3) 3,4-dimetoksibenzil alkol oksidasyon karışımı



Şekil 3.9. 3,4-Dimetoksibenzil alkolün oksidasyon reaksiyon karışımının HPLC kromatogramı

5,10,15,20-Tetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil)porfirinatodemir(III) katalizörlüğünde potasyum peroksimonosülfat ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, Oxone) ile 3,4-dimetoksibenzil alkol (DMBA) oksidasyonunun ilkönce pH'a bağlılığı araştırılmıştır ve sonuçlar Çizelge 3.1'de verilmiştir. pH 1,5-3,0 aralığında yürütülen reaksiyonlarda 15 dakika içinde substrat DMBA'nın %66-97'si oksitlenmiştir. Oksidasyonda DMBA dönüşüm yüzdesi ve 3,4-dimetoksibenzaldehit oluşum yüzdesi pH arttıkça azalmış ve pH 6.6 ve pH 8.0 de yürütülen reaksiyonlarda oksidasyon gerçekleşmemiştir. Benzer sonuç DMBA'nın KHSO_5 ile oksidasyonunda katalizör olarak reaksiyonlarındaki pH incelemesi ile kullanılan 5,10,15,20-tetra(4-sülfonatofenil)porfirinatodemir(III) (FeTPPS) kullanıldığında da elde edilmiştir (Çizelge 1.7) [27]. O çalışmada da pH 3.0 de 1 dakikalık reaksiyonda DMBA asetonitril-su içeren bir ortamda %100 oranında dönüşürken, bu çalışmada DMBA sulu ortamda 15 dakikada %66 oranında dönüşmüştür. Zhu ve Ford tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada ise demir tetra(4-karboksifenil)porfirin katalizörlüğünde DMBA'nın H_2O_2 ile 70°C ' de ve pH 7,50'da 1 saat süre ile reaksiyonunda DMBA'nın sadece %4'ü oksitlenebilmiştir. Aynı reaksiyon mangan tetra(4-sülfonatofenil)porfirin ile pH 5,35'de yürütüldüğünde DMBA'nın sadece %1'i oksitlenebilmiştir [23]. Cui ve ark. tarafından [28] DMBA'nın bu çalışmada kullanılmış katalizör FeTDCSPP ile farklı oksidantlar kullanılarak yürüttüğü çalışmada da bu katalizörün asidik çözeltilerde etkin olduğu bildirilmiştir. Bu reaksiyonda

FeTDCSPP için optimum pH'lar m-kloroperbenzoik asit oksidantı için 2, H₂O₂ oksidantı için 3, tert-butilhidroperoksit için 6 ve sodyum hipoklorit için 7'dir. Bu çalışma ile potasyum peroksimonosülfat (2KHSO₅.KHSO₄.K₂SO₄, Oxone) oksidantı için optimum pH 1,5 civarında bulunmuştur. Bu çalışma için FeTDCSPP kullanılmayan deneylerde ise potasyum peroksimonosülfat (2KHSO₅.KHSO₄.K₂SO₄, Oxone) DMBA'yı oksitleyememiştir. Bu da FeTDCSPP'in reaksiyonun gerçekleşmesinde katalizör olarak davrandığını göstermektedir.

Çizelge 3.1. Fe porfirin katalizörlüğünde 3,4-dimetoksibenzil alkolün oksidasyon reaksiyonuna pH etkisi^a

| reaksiyon no | pH başlangıç-bitiş | reaksiyon süresi (dak) | DMBA ^b %dönüşüm | DMBAL ^b %oluşum |
|--------------|------------------------|------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1 | 1,52-1,35 ^c | 15 | 97 | 40 |
| 2 | 1,80-1,71 ^d | 15 | 81 | 20 |
| 3 | 2,69-2,37 ^e | 15 | 78 | 20 |
| 4 | 3,01-2,76 ^d | 15 | 66 | 6 |
| 5 | 6,65-6,61 ^f | 15 | 0 | 0 |
| 6 | 8,01-8,00 ^g | 15 | 0 | 0 |

^a Reaksiyon karışımı 0,150 mmol DMBA, 0,200 mmol Oxone içeren 1,5 mL tamponlu çözelti veya sulu çözeltisi ve 0,4 mL su içerisinde 7,5.10⁻⁴ mmol FeTDCSPP'den oluşmaktadır. Toplam reaksiyon hacmi 1,9 mL olup oksidasyon reaksiyonları oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

^b DMBA : 3,4-dimetoksibenzil alkol, DMBAL : 3,4-dimetoksibenzaldehit

^c reaksiyon tamponsuz gerçekleştirilmiştir.

^d reaksiyon 0,2 M CH₃COONa-CH₃COOH tamponu ile gerçekleştirilmiştir.

^e reaksiyon 0,5 M sodyum-sitrat tamponu ile gerçekleştirilmiştir.

^f reaksiyon 0,2 M Na₂HPO₄ çözeltisinde gerçekleştirilmiştir.

^g reaksiyon 0,2 M Na₂B₄O₇ çözeltisinde gerçekleştirilmiştir.

3,4-Dimetoksibenzil alkol oksidasyonunun zamana göre değişimi incelendiğinde, substrat % dönüşüm ve oluşan ürün %'lerinde reaksiyon süresi artıkça orantılı bir şekilde olmasa da belirli bir artış olduğu belirlenmiştir

(Çizelge 3.2). Çizelge 3.2’de verilen her bir reaksiyon ayrı ayrı yürütülmüştür. Oksidasyonun 5 dakikada %76 oranında gerçekleştiği ve aşağı-yukarı 15 dakika içinde tamamlanmaya yaklaştığı gözlenmiştir. Bu süreçler Labat ve Meunier [27]’nin çalışmasında, aynı oksidasyonun FeTPPS katalizörü için verilen sürelerinden daha uzundur.

Çizelge 3.2. Fe porfirin katalizörlüğünde 3,4-dimetoksibenzil alkolün oksidasyon reaksiyonuna reaksiyon süresinin etkisi^a

| reaksiyon no | reaksiyon süresi (dak) | reaksiyon sonu pH | DMBA ^b %dönüşüm | DMBAL ^b %oluşum |
|--------------|------------------------|-------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1 | 5 | 1,33 | 76 | 27 |
| 2 | 15 | 1,35 | 97 | 40 |
| 3 | 30 | 1,36 | 96 | 49 |
| 4 | 60 | 1,34 | 93 | 36 |
| 5 | 180 | 1,54 | 93 | 30 |

^a Reaksiyon karışımı 0,150 mmol DMBA, 0,200 mmol Oxone içeren 1,5 mL sulu çözelti ve 0,4 mL su içerisinde $7,5 \cdot 10^{-4}$ mmol FeTDCSPP’den oluşmaktadır. Başlangıç pH’ı 1,55’dir. Toplam reaksiyon hacmi 1,9 mL olup oksidasyon reaksiyonları oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

^b DMBA : 3,4-dimetoksibenzil alkol, DMBA : 3,4-dimetoksibenzaldehit

3,4-Dimetoksibenzil alkolün farklı miktarlarının aynı katalizör, oksidant miktarlarında oksidasyonuna ilişkin veriler incelendiğinde substrat oranı azaldıkça substrat % dönüşümünde artış gözlenmiştir (Çizelge 3.3). Bunun yanında substratın % dönüşümündeki bu artışın DMBA %’ sine yansımadağı aksine oluşan DMBA miktarının artan dönüşümle azaldığı gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak reaksiyonun daha ileriye giderek oluşan ürünlerin tekrar oksitlenmeleri olabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 3.3. Fe porfirin katalizörlüğünde 3,4-dimetoksibenzil alkolün oksidasyon reaksiyonuna substrat miktarının etkisi^a

| reaksiyon no | DMBA ^b (mmol) | reaksiyon sonu pH ^c | DMBA ^b %dönüşüm | DMBAL ^b %oluşum |
|--------------|--------------------------|--------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1 | 0,200 | 1,63 | 73 | 20 |
| 2 | 0,150 | 1,33 | 76 | 27 |
| 3 | 0,100 | 1,62 | 100 | 13 |
| 4 | 0,050 | 1,67 | 100 | 2 |

^aReaksiyon karışımı Çizelge 3.3' de verilen mmol oranlarında DMBA, 0,200 mmol Oxone içeren 1,5 mL sulu çözelti ve 0,4 mL su içerisinde $7,5 \cdot 10^{-4}$ mmol FeTDCSPP'den oluşmaktadır. Başlangıç pH'ı 1,55'dir. Oksidasyon reaksiyonları oda sıcaklığında 5 dakika süresinde gerçekleştirilmiştir.

^b DMBA : 3,4-dimetoksibenzil alkol, DMBAAL : 3,4-dimetoksibenzaldehit

3,4-Dimetoksibenzil alkolün oksidasyonuna katalizör derişiminin etkisi Çizelge 3.4'de verilmiştir. Reaksiyon katalizörsüz ortamda gerçekleşmez iken katalizör derişiminin 2 katına ve 4 katına çıkarıldığında gerek DMBA dönüşüm %'sinde gerek DMBAAL oluşum %'sinde %10-15 oranında artış gözlenmiştir.

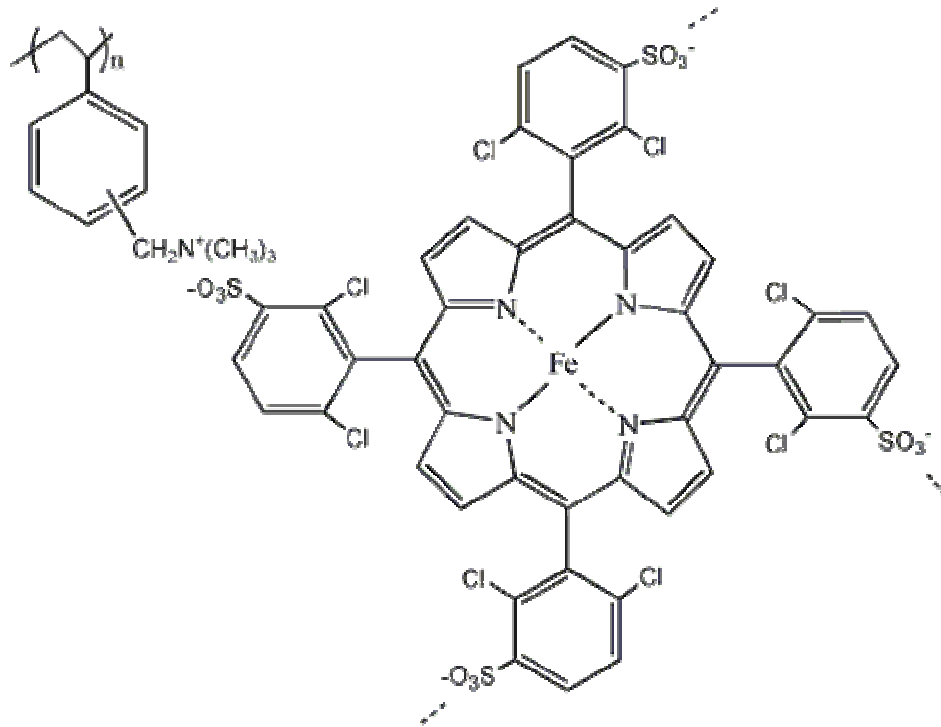
Çizelge 3.4. Fe porfirin katalizörlüğünde 3,4-dimetoksibenzil alkolün oksidasyon reaksiyonuna katalizör miktarının etkisi^a

| reaksiyon no | FeTDCSPP (mmol) | reaksiyon sonu pH | DMBA ^b %dönüşüm | DMBAL ^b %oluşum |
|--------------|---------------------|-------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1 | 0 | 1,51 | 0 | 0 |
| 2 | $7,5 \cdot 10^{-4}$ | 1,33 | 76 | 27 |
| 3 | $15 \cdot 10^{-4}$ | 1,71 | 83 | 29 |
| 4 | $30 \cdot 10^{-4}$ | 1,71 | 88 | 34 |

^a Reaksiyon karışımı 0,150 mmol DMBA, 0,200 mmol Oxone içeren 1,5 mL sulu çözelti ve farklı miktarlarda FeTDCSPP'den oluşmaktadır. Başlangıç pH'ı 1,55'dir. Oksidasyon reaksiyonları oda sıcaklığında 5 dakika süresinde gerçekleştirilmiştir.

^b DMBA : 3,4-dimetoksibenzil alkol, DMBAAL : 3,4-dimetoksibenzaldehit

Homojen katalizör FeTDCSPP'in kullanıldığı reaksiyonların yanında bu çalışmada daha önceki çalışmalarda sentezlenmiş (stirilmetil)trimetil amonyum klorür grupları içeren latekse FeTDCSPP elektrostatik olarak (kuaterner amonyum grupları ile sülfonato gruplarının etkileşimi ile) bağlanmış ve heterojen katalizör olarak 3,4-dimetoksibenzil alkolün reaksiyonunda kullanılmıştır (Şekil 3.10). Lateks %5 divinil benzen ile çapraz bağlanmış olup gramı başına $3,66 \cdot 10^{-3}$ eşdeğerkütle kuaterner amonyum grubu içermektedir. Hazırlanan bu kolloidal katalizörün DMBA'nın oksidasyon reaksiyonunda etkinliği farklı lateks miktarlarında ve sabit lateks miktarında farklı reaksiyon sürelerinde belirlenmiştir (Çizelge 3.5 ve 3.6).



Şekil 3.10. FeTDCSPP'in kuaterner amonyum grupları içeren bir latekse bağlanmasının şematik gösterimi

1 mL'sinde 86,7 mg (stirilmetil)trimetil amonyum klorür grupları içeren katı bulunduran lateksin farklı miktarları ile genel reaksiyon koşullarında kullanılan FeTDCSPP katalizör miktarının bir deney tüpünde karıştırılmasıyla heterojen katalizör sistemi hazırlanmıştır. Yapılan çalışma ile 5 dakikalık reaksiyon sürelerince sonunda elde edilen substrat % dönüşüm ve oluşan ürün

%'leri incelenmiştir (Çizelge 3.5). İnceleme sonunda artan lateks miktarı ile substrat % dönüşüm ve oluşan ürün %'lerinde azalma gözlenmesine karşılık genelde DMBA dönüşümü homojen katalizör sisteminin kullanıldığı reaksiyona göre daha yüksek olmuştur. Bu sonuç boyutu ortalama 99,2 nanometre olarak belirlenmiş bu kolloidal yapının DMBA'nın oksidasyonuna yardım ettiğini göstermektedir. Artan kolloidal miktarının oksidasyonu azaltması ise hidrofobik karakterli DMBA'nın organik yapıdaki kolloidlere absorblanarak sulu ortamda bulunan potasyum peroksimonosülfat ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, Oxone) oksidantından uzaklaşması sonucu olduğu düşünülmektedir. Literatürde DMBA'nın oksidasyonu FeTPPS mikron boyutlu Amberlite-IRA 900 reçinesine bağlanarak gerçekleştirilmiştir. [27]. Kullanılan FeTPPS'nin mol oranı DMBA'ya göre %10 olmasına rağmen DMBA % dönüşümü 1 dakikalık reaksiyon süresinde %60' ın altında kalmıştır. Ayrıca Zhu ve Ford, DMBA'nın kobalt ftalosiyanın tetrasülfonat katalizörlüğünde O_2 ve/veya H_2O_2 ile oksidasyonlarında katyonik lateks partiküllerinin önemsenmeyecek etki gösterdiklerini bildirmişlerdir [23]. Bu çalışmada ise lateks partiküllerinin reaksiyona olumlu etkisi gözlenmiştir.

Çizelge 3.5. Fe porfirin-lateks sistemi katalizörlüğünde 3,4-dimetoksibenzil alkolün oksidasyon reaksiyonuna lateks miktarının etkisi^a

| reaksiyon no | lateks ^b miktarı (mL) | lateksteki katı madde(mg) | reaksiyon sonu pH | DMBA ^c %dönüşüm | DMBAL ^c %oluşum |
|--------------|----------------------------------|---------------------------|-------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1 | - | - | 1,33 | 76 | 27 |
| 2 | 0,05 | 4,3 | 1,37 | 96 | 56 |
| 3 | 0,1 | 8,7 | 1,49 | 95 | 52 |
| 4 | 0,2 | 17,3 | 1,56 | 81 | 47 |
| 5 | 0,3 | 26,0 | 1,67 | 81 | 39 |
| 6 | 0,4 | 34,7 | 1,79 | 75 | 36 |

^aReaksiyon karışımı 0,150 mmol DMBA, 0,200 mmol Oxone içeren 1,5 mL sulu çözelti ve 0,4 mL su içerisinde $7,5 \cdot 10^{-4}$ mmol FeTDCSPP'den ve farklı miktarda lateksden oluşmaktadır. Oksidasyon reaksiyonları oda sıcaklığında 5 dakika süresinde gerçekleştirilmiştir.

^b reaksiyonda kullanılan lateksin mL'sinde 86.7 mg madde miktarı bulunmaktadır.

^c DMBA : 3,4-dimetoksibenzil alkol, DMBAL : 3,4-dimetoksibenzaldehit

Sabit lateks miktarında ve bu latekse bağlanmış FeTDCSPP katalizörlüğünde yürütülen DMBA'nın oksidasyon reaksiyonunun zamana bağlılığı Çizelge 3.6'da verilmiştir. Beklendiği gibi reaksiyon süresi arttıkça substrat % dönüşüm ve oluşan ürün %'lerinde artma gözlenmiştir.

Çizelge 3.6. Fe porfirin-lateks sistemi katalizörlüğünde 3,4-dimetoksibenzil alkolün oksidasyon reaksiyonuna reaksiyon süresinin etkisi^a

| reaksiyon no | reaksiyon süresi (dak) | reaksiyon sonu pH | DMBA ^b %dönüşüm | DMBAL ^b %oluşum |
|--------------|------------------------|-------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1 | 5 | 1,56 | 81 | 47 |
| 2 | 15 | 1,49 | 88 | 56 |
| 3 | 30 | 1,42 | 97 | 53 |
| 4 | 60 | 1,44 | 99 | 60 |

^aReaksiyon karışımı 0,150 mmol DMBA, 0,200 mmol Oxone içeren 1,5 mL sulu çözelti ve 0,4 mL su içerisinde $7,5 \cdot 10^{-4}$ mmol FeTDCSPP ve 17,3 mg (0,2 mL) lateksden oluşmaktadır. Başlangıç pH'ı 1,55'dir. Oksidasyon reaksiyonları oda sıcaklığında 5 dakika süresinde gerçekleştirilmiştir.

^bDMBA : 3,4-dimetoksibenzil alkol, DMBAL : 3,4-dimetoksibenzaldehit

Homojen ve heterojen katalizör sistemlerin yanında aynı deney koşullarında homojen katalizörün tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır. Oksidasyon reaksiyonları sonucu katalizörün 3 çevrimde etkinliğini koruduğu ancak 4. oksidasyon reaksiyonunda etkinliğinin oldukça azaldığı gözlenmiştir (Çizelge 3.7).

Çizelge 3.7. Fe porfirin katalizörün yeniden kullanımının 3,4-dimetoksibenzil alkolün oksidasyon reaksiyonuna katalitik etkisi^a

| reaksiyon no | reaksiyon sonu pH | DMBA ^b %dönüşüm | DMBAL ^b %oluşum |
|--------------|-------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1 | 1,38 | 92 | 50 |
| 2 | 1,04 | 90 | 50 |
| 3 | 0,76 | 95 | 49 |
| 4 | 0,72 | 19 | 3 |

^a İlk reaksiyon karışımı 0,150 mmol DMBA, 0,200 mmol Oxone içeren 1,5 mL sulu çözelti ve 0,4 mL su içerisinde $7,5 \cdot 10^{-4}$ mmol FeTDCSPP'den oluşmaktadır. Diğer oksidasyon reaksiyonları, reaksiyon ekstresi sonrasındaki su fazına FeTDCSPP dışındaki bileşenlerin ilave edilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Başlangıç pH'ı 1,55'dir. Oksidasyon reaksiyonları oda sıcaklığında 5 dakika süresinde gerçekleştirilmiştir

^b DMBA : 3,4-dimetoksibenzil alkol, DMBAAL : 3,4-dimetoksibenzaldehit

4. SONUÇ

Çalışma sonucunda lignin için model bir bileşik olan 3,4-dimetoksibenzil alkolün potasyum peroksimonosülfat ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, Oxone) ile oksidasyonunda sentezlenen 5,10,15,20-tetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil)porfinatodemir(III) (FeTDCSPP) katalizörünün düşük pH değerlerinde etkili bir katalizör olduğu belirlenmiştir. Çalışmalar ile literatürdeki diğer çalışmalardaki kullanılan metallo porfirin ve ftalosiyanın katalizörlerine benzer sonuçlar elde edilmiştir. Literatürde gerçekleştirilen 3,4-dimetoksibenzil alkolün oksidasyon reaksiyonları sonucunda genel olarak 3,4-dimetoksibenzaldehit, 2-hidroksimetil-5-metoksi-1,4-benzokinondur ve tanımlanamayan yapıda ürünler olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmada da gerçekleştirilen oksidasyon reaksiyonları sonucu ana ürün olarak 3,4-dimetoksibenzaldehit ile birlikte yapıları aydınlatılmayan dört minör ürün oluşmuştur. Lateks-katalizör sistemi gerçekleştirilen heterojen katalizör ile oksidasyon reaksiyonları sonucu daha yüksek oranda DMBA dönüşümü gerçekleşmiştir. Dolayısıyla latekse bağlanmış FeTDCSPP reaksiyon yürüyüşünü olumlu yönde etkilemiştir. Heterojen katalizör ile oksidasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen ürün homojen katalizör reaksiyonlarında elde edilen ürünler ile aynı özelliktedir.

Yapılan deneyler sonunda sentezlenen FeTDCSPP katalizörünün lignin için model bir bileşik olan 3,4-dimetoksibenzil alkolün oksidasyon reaksiyonları için uygun bir katalizör olduğu sonucuna varılmıştır. Yapılacak buna benzer laboratuvar ölçekli çalışmaların endüstriyel uygulamalara geçilmesinde önemli katkısı olacağı düşünülmektedir. Bunun yanında farklı analiz yöntemleri ile oksidasyon reaksiyonları sonucu oluşan diğer ürün yapılarının aydınlatılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Ortiz de Montellano, P. R., "Cytochrome P-450," Plenum, New York, A.B.D.,1986.
- [2] Karademir, A., Akgül, M. ve Tutuş, A., "Kağıt endüstrisinde enzim kullanımına genel bir bakış:Enzimlerin kabuk soyma, liflerin modifikasyonu, çözünebilir kağıt hamuru ve selüloz üretiminde kullanımı," *KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi*, **5(1)**, 61-71, 2002.
- [3] Dolphin, D., "The Porphyrins," Academic Press, Inc., New York, A.B.D., 1978.
- [4] Meunier, B., "Metalloporphyrins as versatile catalysts for oxidation reactions and oxidative dna cleavage," *Chem. Rev.*, **92**, 1411-1456, 1992.
- [5] Suslick., K.S., "Shape-Selective Oxidation by Metalloporphyrins," *The Porphyrin Handbook*, (Ed: Kadish, K., Smith, K. ve Guillard, R.), Academic Pres, New York, A.B.D., 1999.
- [6] Feiters, M. C., Rowan, A. E. ve Nolte, R. J. M., "From simple to supramolecular cytochrome P450 mimics," *Chem. Soc. Rev.*, **29**, 375-384, 2000.
- [7] Rothmund, P., "A new porphyrin synthesis, the synthesis of porphin," *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 625-627, 1936.
- [8] Adler, A.D., Longo, F.R., Finarelli, J.D., Goldmacher, J., Assour, J. ve Korsakoff, L., "A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphin," *J. Org. Chem.*, **32**, 476, 1967.
- [9] Lindsey, J.S., Schreiman, I.C., Hsu, H.C., Kearney, P.C. ve Marguerettaz, A., M., "Rothmund and Adler-Longo reactions revisited: synthesis of tetraphenylporphyrins under equilibrium conditions," *J. Org. Chem.*, **52**, 827-836, 1987.
- [10] Lindsey, J.S. ve Wagner, R.W., "Investigation of the synthesis of ortho-substituted tetraphenylporphyrins," *J. Org. Chem.*, **54**, 828-836, 1989.
- [11] Wagner, R.W., Lawrence, D.S. ve Lindsey, J.S., "An improved synthesis of tetramesitylporphyrin," *Tetrahedron Lett.*, **28**, 3069-3070, 1987.

- [12] Fleischer, E.B., Palmer, J.M., Srivastava, T.S. ve Chatterjee, A
“*Thermodynamic and kinetic properties of an iron-porphyrin system,*”
J. Am. Chem. Soc., **93**, 3162-3166, 1971.
- [13] Türk, H. ve Ford, W.T., “*Epoxidation of styrene with aqueous hypochlorite catalyzed by a manganese(III) porphyrin bound to colloidal anion-exchange particles,*” *J. Org. Chem.*, **56**, 1253-1260, 1991.
- [14] Berber, H., “*Suda çözünür ve desteklere bağlanmış bazı mangan tetraarilporfirinlerin hidrojen peroksitli ve sodyum hipokloritli ortamda yapı kararlılıklarına süstitüentler ile desteklerin etkisinin incelenmesi,*” Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1998.
- [15] Leanord, D.R. ve Lindsay Smith, J.R., “*Model systems for cytochrome P450 dependent mono-oxygenases. Part 7. alkene epoxidation by iodosylbenzene catalysed by ionic iron(III) tetraarylporphyrins supported on ion-exchange resins,*” *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, 1917-1923, 1990.
- [16] Türk, H. ve Berber, H., “*Structural stabilities of water-soluble MNTDCSPP, MNTSPP, and supported analogues toward hydrogen peroxide and sodium hypochlorite*”, *Int. J. Chem. Kinet.*, **32**, 271-278, 2000.
- [17] Türk, H., Tay, T. ve Berber H., “*Structural stabilities of sulfonated manganese tetramesitylporphyrin and its β -brominated analogue toward NaOCl, H₂O₂ and (CH₃)₃COOH*”, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **160**, 323-330, 2000.
- [18] Üner, B., “*Kraft hamurundan kalıntı ligninin izole edilmesi ve yapısı,*” *Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, **2**, 83-100, 2003.
- [19] Güneş, G. ve Gürboy, B., *Türkiye’de biyomedikal yayınlanlarda asitsiz kağıt kullanımı ve karşılaştırılması*, 2006, [http:// www.ku.edu.tr/files/library/activities/Biyomedikal_Yayinlarda_Gussun.ppt](http://www.ku.edu.tr/files/library/activities/Biyomedikal_Yayinlarda_Gussun.ppt)
- [20] Blodig, W., “*Structural and functional investigations on the mechanism of lignin peroxidase,*” Doctor of Natural Sciences Thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zürich, 1998.

- [21] Uğurlu, M., "Kağıt endüstrisi atık sularından lignin ve fenolün perlit minerali ile giderimi," *Çev. Kor. Dergisi*, **12(47)**, 11-16, 2003.
- [22] Crestini, C., Saladino, R., Tagliatesta, P. ve Boschi, T., "Biomimetic degradation of lignin and lignin model compounds by synthetic anionic and cationic water soluble manganese and iron porphyrins," *Bioorg. Med. Chem.*, **7**, 1897-1905, 1999.
- [23] Zhu, W. ve Ford, W.T., "Oxidation of lignin model compounds in water with dioxygen and hydrogen peroxide catalyzed by metallophthalocyanines," *J. Mol. Catal.*, **78(3)**, 367-378, 1993.
- [24] Crestini, C., Pastorini, A., ve Tagliatesta, P., "Metalloporphyrins immobilized on montmorillonite as biomimetic catalysts in the oxidation of lignin model compounds," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **208**, 195-202, 2004.
- [25] Hampton, K.W. ve Ford, W.T., "Oxidation of 3,4-dimethoxybenzyl alcohol in water catalyzed by iron tetrasulfophthalocyanine," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **113**, 167-174, 1996.
- [26] Labat, G. ve Meunier, B., "Factors controlling the reactivity of a ligninase model based on the association of potassium monopersulfate to manganese and iron porphyrin complexes," *J. Org. Chem.*, **54**, 5008-5011, 1989.
- [27] Labat, G. ve Meunier, B., "Efficient ligninase models based on water-soluble manganese and iron porphyrin complexes associated to potassium monopersulfate," *New J. Chem.*, **13**, 801-804, 1989.
- [28] Cui, F., Wijesekera, T., Dolphin, D., Farrell, R. ve Skerker, P., "Biomimetic degradation of lignin," *J. Biotechnol.*, **30**, 15-26, 1993.
- [29] Cui, F. ve Dolphin, D., "Iron porphyrin catalyzed oxidation of lignin model compounds: oxidation of phenylpropane and phenylpropene model compounds," *Can. J. Chem.*, **73**, 2153-2157, 1995.
- [30] Traylor, P. S., Dolphin, D. ve Traylor, T.G., "Sterically protected hemins with electronegative substituents: efficient catalysts for hydroxylation and epoxidation," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 279-280, 1984.

- [31] Banfi, S., Montanari, F., Penso, M., Sosnovskikh, V. ve Vigano, P., “*NaOCl olefin epoxidations catalyzed by Mn-porphyrins under two-phase conditions. Influence of structural factors on the stability, catalytic activity and selectivity of porphyrins,*” *Gazz. Chim. Ital.*, **117**, 689-693, 1987.
- [32] Banfi, S., Montanari, F., ve Quici, S., “*New manganese tetrakis(halogenoaryl)porphyrins featuring sterically hindering electronegative substituents: synthesis of highly stable catalysts in olefin epoxidation,*” *J. Org. Chem.*, **53**, 2863-2866, 1988.
- [33] Banfi, S., Mandelli, R., Montanari, F., ve Quici, S., “*Catalytic activity and chemicals stability of perhalogenated Mn(III) tetraarylporphyrins in alkene epoxidations,*” *Gazz. Chim. Ital.*, **123**, 409-415, 1993.