

**2,4,6-TRİKLOROFENOLÜN  
ÇEŞİTLİ OKSİDANTLARLA  
DEMİR(III)-TETRAFENİL PORFİRİN TETRASÜLFONAT  
KATALİZÖRLÜĞÜNDE OKSİDASYONU**

Tuğçe GÜNAY  
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı  
Ocak 2015

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri  
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1401F012**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Tuğçe Günay'ın "2,4,6-Triklorofenolün Çeşitli Oksidantlarla Demir(III)-Tetrafenilporfirin Tetrasülfonat Katalizörlüğünde Oksidasyonu" başlıklı **Kimya** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 23.01.2015 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

**Adı-Soyadı**

**İmza**

Üye ( Tez Danışmanı) : Yard. Doç. Dr. YASEMİN ÇİMEN .....

Üye : Prof. Dr. HAYRETTİN TÜRK .....

Üye : Doç. Dr. LEVENT ÖZCAN .....

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

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### 2,4,6-TRİKLOROFENOLÜN ÇEŞİTLİ OKSİDANTLARLA DEMİR(III)- TETRAFENİLPORFİRİN TETRASÜLFONAT KATALİZÖRLÜĞÜNDE OKSİDASYONU

Tuğçe GÜNAY

Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yard. Doç. Dr. Yasemin Çimen

2015, 76 sayfa

Bu tez çalışmasında demir-tetrafenilporfirin tetrasülfonat ([FeTSPP]), kobalt-tetrafenilporfirin tetrasülfonat ([CoTSPP]), nikel-tetrafenilporfirin tetrasülfonat ([NiTSPP]), paladyum-tetrafenilporfirin tetrasülfonat ([PdTSPP]) ve bakır-tetrafenilporfirin tetrasülfonat ([CuTSPP]) katalizörleri tarafından katalizlenen 2,4,6-triklorofenolün (TCP) oksidasyonu araştırılmıştır. Oksidasyon reaksiyonlarında oksidant olarak okzon (potasyum peroksimonosülfat), tert-bütillhidroperoksit (Bu'OOH) ve hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) kullanılmıştır.

Reaksiyonlar hacimce %10-15 su içeren metanol çözeltilerinde oda sıcaklığında yürütülmüş ve oksidasyonlar üzerine substrat, katalizör ve oksidant derişimlerinin etkileri incelenmiştir. Reaksiyon karışımlarının ürün bileşimleri GC-MS, nicel analizleri ise GC kullanılarak yapılmıştır. Kullanılan metalo-tetrafenil porfirin tetrasülfonat katalizörleri içerisinde TCP oksidasyonunda [FeTSPP] katalitik aktivite gösterirken kobalt-, nikel-, paladyum- ve bakır-tetrafenilporfirin tetrasülfonat katalizörlerinin aktivite göstermediği belirlenmiştir. [FeTSPP] katalizörünün kullanıldığı TCP oksidasyonunda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında katalizör:substrat:oksidant oranı 1:500:300 iken en yüksek katalitik döngü sayısı (Turnover number, TON) ve katalitik döngü frekansı (Turnover frequency, TOF) değerleri elde edilmiştir. Tekrar kullanılabilirliğini iyileştirmek amacıyla katalizör Amberlite IRA-900 reçinesine ve %50 kuaternize amonyum grubu içeren katyonik latekse bağlanmıştır. Elde edilen [FeTSPP]-IRA varlığında katalizörün tekrar kullanılabilirliği artarken, TCP dönüşümünün azaldığı ve optimum oksidasyon süresinin ise arttığı saptanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Oksidasyon, Metalo-tetrafenilporfirin tetrasülfonat, Katalizör, 2,4,6-triklorofenol

## ABSTRACT

Master of Science Thesis

### OXIDATION OF 2,4,6-TRICHLOROPHENOL CATALYZED BY IRON(III)-TETRAPHENYLPORPHYRIN TETRASULFONATE WITH DIFFERENT OXIDANTS

Tuğçe GÜNAY

Anadolu University  
Graduate School of Sciences  
Chemistry Program

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Yasemin Çimen

2015, 76 pages

In this study, the oxidation of 2,4,6-trichlorophenol (TCP) catalyzed by iron-tetraphenylporphyrin tetrasulfonate ([FeTSPP]), cobalt-tetraphenylporphyrin tetrasulfonate ([CoTSPP]), nickel-tetraphenylporphyrin tetrasulfonate ([NiTSPP]), palladium-tetraphenylporphyrin tetrasulfonate ([PdTSPP]) and copper-tetraphenylporphyrin tetrasulfonate ([CuTSPP]) has been investigated. TCP was oxidized by oxone (potassium peroxydisulfate), *tert*-butylhydroperoxide (Bu<sup>t</sup>OOH) and hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

The reactions were carried out in % 10-15 of water in methanol solutions by volume at room temperature and the effects of the concentration of substrate, catalyst and oxidant on the outcome of the reactions were investigated. The product compositions of the reaction mixtures were identified using GC-MS and amounts of the products were calculated using GC chromatograms. While [FeTSPP] showed high catalytic activity in the oxidation of TCP, cobalt-, nickel-, palladium- and copper-tetraphenylporphyrin tetrasulfonate did not show any activity. When the catalyst:substrate:oxidant mole ratios were kept in 1:500:300 in the catalysis by [FeTSPP], the highest turnover number (TON) and turnover frequency (TOF) values were obtained. In order to improve recycling number of the catalyst, [FeTSPP] was bound to Amberlite IRA-900 resin and a cationic latex which contains 50% quaternized ammonium group. When the [FeTSPP]-IRA was used, its recycling numbers were increased, but optimum time of reaction was decreased.

**Key Words:** Oxidation, Metalloporphyrin tetrasulfonate, Catalyst, 2,4,6-trichlorophenol

## TEŞEKKÜR

“2,4,6-Triklorofenolün Çeşitli Oksidantlarla Demir(III)-Tetrafenilporfirin Tetrasülfonat Katalizörlüğünde Oksidasyonu” adlı bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde, Yard. Doç. Dr. Yasemin ÇİMEN danışmanlığında yapılmıştır.

Bu tez çalışmasının yapılması aşamasında bilgi ve birikimlerinden cömertçe yararlandığım, her anlamda desteğini hissettiğim değerli danışmanım Sayın Yard. Doç. Dr. Yasemin ÇİMEN’e çok teşekkür ederim.

Tezimin değerlendirilmesinde jüri üyesi olarak yer alan Sayın Prof. Dr. Hayrettin TÜRK ve Sayın Doç. Dr. Levent ÖZCAN’a teşekkür ederim.

Bu çalışmanın yapılabilmesi için proje desteği sağlayan Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanı Sayın Prof. Dr. A.Savaş KOPARAL’a ve Komisyon Yönetimine teşekkür ederim.

Tez çalışmam esnasında Fen Fakültesi olanaklarından yararlanmamı sağlayan Fen Fakültesi Dekanlığına, Kimya Bölümü imkanlarından yararlanmamı sağlayan Kimya Bölümü Başkanlığına ve Bölüm Başkanı Prof. Dr. İbrahim KANİ’ye, gerekli analizlerin yapılmasını sağlayan BİBAM Müdürü Sayın Prof. Dr. Lütfi GENÇ’e ve BİBAM çalışanlarına teşekkür ederim.

Bu süreçte yardımlarını esirgemeyen, desteğini hep hissettiğim Sayın Doç. Dr. Turgay TAY’a teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerini hep hissettiğim, bu çalışmanın arkasındaki gizli kahramanlarım olan Aileme sonsuz teşekkürlerimi iletirim.

Tuğçe GÜNAY

Ocak 2015

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>xiii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>xv</b>
<b>1. GİRİŞ</b>	<b>1</b>
1.1. Katalizörler.....	2
1.2. Porfirinlerin Sentez Tarihçesi.....	3
1.3. Fenolik Bileşikler .....	7
1.3.1. Klorofenoller .....	8
1.3.2. Klorofenollerin oksidasyonu .....	9
1.3.3. 2,4,6-Triklorofenolün çeşitli katalizörler varlığında oksidasyonu	9
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM</b>	<b>15</b>
2.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler.....	15
2.2. Aletler ve Analizler .....	15
2.3. 5,10,15,20-Tetrafenilporfirin (H <sub>2</sub> TPP) Sentezi .....	15
2.4. 5,10,15,20-Tetra(4-sülfonatofenil)porfirin (H <sub>2</sub> TSPPH <sub>4</sub> ) Sentezi.....	16
2.5. 5,10,15,20- Tetra(4-sülfonatofenil)porfirin'e Metal Bağlanması .....	16
2.5.1. 5,10,15,20-Tetra(4-sülfonatofenil)porfirin'e demir bağlanması ([FeTSPP]).....	16
2.5.2. 5,10,15,20-Tetra(4-sülfonatofenil)porfirin'e kobalt bağlanması ([CoTSPP]) .....	17
2.5.3. 5,10,15,20-Tetra(4-sülfonatofenil)porfirin'e bakır bağlanması ([CuTSPP]) .....	17
2.5.4. 5,10,15,20-Tetra(4-sülfonatofenil)porfirin'e nikel bağlanması ([NiTSPP]).....	18

2.5.5. 5,10,15,20-Tetra(4-sülfonatofenil)porfirin'e paladyum bağlanması ([PdTSPP]) .....	18
2.6. 2,4,6-Triklorofenolün (TCP) Oksidasyonu .....	19
2.6.1. TCP'nin homojen [FeTSPP] katalizörlüğünde oksidasyonu için genel yöntem .....	19
2.6.1.1. TCP'nin [FeTSPP] katalizörüyle okzon ile oksidasyonu için genel yöntem .....	19
2.6.1.2. TCP'nin [FeTSPP] katalizörüyle Bu'OOH ile oksidasyonu için genel yöntem .....	19
2.6.1.3. TCP'nin [FeTSPP] katalizörüyle H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile oksidasyonu için genel yöntem .....	20
2.6.2. TCP'nin homojen [CoTSPP], [CuTSPP], [NiTSPP] veya [PdTSPP] katalizörleri varlığında okzon, Bu'OOH veya H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile oksidasyonları için genel yöntem .....	20
2.6.3. TCP'nin [FeTSPP]-IRA heterojen katalizörlüğünde oksidasyonu	20
2.6.3.1. [FeTSPP]-IRA heterojen katalizörünün hazırlanması.....	20
2.6.3.2. TCP'nin [FeTSPP]-IRA katalizörlüğünde okzon ile oksidasyonu için genel yöntem .....	21
2.6.3.3. TCP'nin [FeTSPP]-IRA katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonu için genel yöntem .....	22
2.6.3.4. TCP'nin [FeTSPP]-IRA katalizörlüğünde H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile oksidasyonu için genel yöntem .....	22
2.6.4. TCP oksidasyon karışımlarının ekstraksiyonu ve analizleri .....	22
2.6.5. TCP oksidasyonunda homojen [FeTSPP], heterojen [FeTSPP]-IRA ve heterojen [FeTSPP]-lateks katalizörlerinin tekrar kullanılabilirlik deneyleri .....	23
2.6.5.1. TCP oksidasyonunda [FeTSPP] katalizörünün okzon ile tekrar kullanılabilirlik deneyleri.....	23
2.6.5.2. TCP oksidasyonunda [FeTSPP] katalizörünün Bu'OOH ile tekrar kullanılabilirlik deneyleri.....	24
2.6.5.3. TCP oksidasyonunda [FeTSPP] katalizörünün H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile tekrar kullanılabilirlik deneyleri.....	24
2.6.5.4. TCP oksidasyonunda [FeTSPP]-IRA katalizörünün okzon ile tekrar kullanılabilirlik deneyleri .....	25

2.6.5.5. TCP oksidasyonunda [FeTSPP]-IRA katalizörünün Bu'OOH ile tekrar kullanılabilirlik deneyleri.....	25
2.6.5.6. TCP oksidasyonunda [FeTSPP]-lateks katalizörünün okzon ile tekrar kullanılabilirlik deneyleri .....	26
2.6.6. TCP oksidasyonunda homojen [FeTSPP] katalizörünün bozunma deneyleri.....	27
2.6.6.1. TCP oksidasyonunda [FeTSPP] katalizörünün okzon ile bozunma deneyleri .....	27
2.6.6.2. TCP oksidasyonunda [FeTSPP] katalizörünün Bu'OOH ile bozunma deneyleri .....	27
2.6.6.3. TCP oksidasyonunda [FeTSPP] katalizörünün H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile bozunma deneyleri .....	28
<b>3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA</b>	<b>29</b>
3.1. TCP Oksidasyonu için Sentezlenen Katalizörlerin Karakterizasyonları..	30
3.1.1. 5,10,15,20-Tetrafenilporfirinin (H <sub>2</sub> TPP) karakterizasyonu.....	30
3.1.2. 5,10,15,20-Tetra(4-sülfonatofenil)porfirinin (H <sub>2</sub> TSPPH <sub>4</sub> ) karakterizasyonu .....	31
3.1.3. Demir(III)-Tetrafenilporfirin Tetrasülfonatın [FeTSPP] karakterizasyonu .....	32
3.1.4. Kobalt(III)-Tetrafenilporfirin Tetrasülfonatın [CoTSPP] karakterizasyonu .....	33
3.1.5. Bakır(II)-Tetrafenilporfirin Tetrasülfonatın [CuTSPP] karakterizasyonu .....	34
3.1.6. Nikel(II)-Tetrafenilporfirin Tetrasülfonatın [NiTSPP] karakterizasyonu .....	35
3.1.7. Paladyum(II)-Tetrafenilporfirin Tetrasülfonatın [PdTSPP] karakterizasyonu .....	36
3.2. 2,4,6-Triklorofenolün (TCP) Oksidasyonu .....	37
3.2.1. TCP'nin [FeTSPP] katalizörlüğünde okzon ile oksidasyonu.....	37
3.2.1.1. TCP'nin [FeTSPP] katalizörlüğünde okzon ile oksidasyonuna pH etkisi.....	40
3.2.1.2. TCP'nin [FeTSPP] katalizörlüğünde okzon ile oksidasyonuna katalizör, substrat ve oksidant miktarının etkisi.....	41
3.2.1.3. [FeTSPP] katalizörünün okzon ile TCP oksidasyonunda tekrar kullanılabilirliği ve bozunması...	44



3.2.2. TCP'nin [FeTSPP] katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonu....	45
3.2.2.1. TCP'nin [FeTSPP] katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonuna pH etkisi.....	46
3.2.2.2. TCP'nin [FeTSPP] katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonuna katalizör, substrat ve oksidant miktarının etkisi.....	47
3.2.2.3. [FeTSPP] katalizörünün Bu'OOH ile TCP oksidasyonunda tekrar kullanılabilirliği ve bozunması...	50
3.2.3. TCP'nin [FeTSPP] katalizörlüğünde H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile oksidasyonu .....	51
3.2.3.1. TCP'nin [FeTSPP] katalizörlüğünde H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile oksidasyonuna pH etkisi.....	52
3.2.3.2. TCP'nin [FeTSPP] katalizörlüğünde H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile oksidasyonuna katalizör, substrat ve oksidant miktarının etkisi .....	53
3.2.3.3. [FeTSPP] katalizörünün H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile TCP oksidasyonunda tekrar kullanılabilirliği ve bozunması .....	56
3.2.4. TCP'nin [FeTSPP]-IRA katalizörlüğünde okzon ile oksidasyonu	57
3.2.4.1. TCP'nin [FeTSPP]-IRA katalizörlüğünde okzon ile oksidasyonuna pH etkisi.....	59
3.2.4.2. TCP'nin [FeTSPP]-IRA katalizörlüğünde okzon ile oksidasyonuna katalizör, substrat ve oksidant miktarının etkisi.....	60
3.2.4.3. [FeTSPP]-IRA katalizörünün okzon ile TCP oksidasyonunda tekrar kullanılabilirliği.....	63
3.2.5. TCP'nin [FeTSPP]-IRA katalizörlüğünde Bu'OOH veya H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile oksidasyonu .....	64
3.2.5.1. TCP'nin [FeTSPP]-IRA katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonuna zamanın etkisi .....	64
3.2.5.2. TCP'nin [FeTSPP]-IRA katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonuna pH etkisi.....	65
3.2.5.3. [FeTSPP]-IRA katalizörünün Bu'OOH ile TCP oksidasyonunda tekrar kullanılabilirliği.....	65
3.2.5.4. TCP'nin [FeTSPP]-IRA katalizörlüğünde H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile oksidasyonuna pH etkisi.....	66

3.2.6.	[FeTSPP]-IRA ve [FeTSPP]-lateks katalizörlerinin okzon ile TCP oksidasyonunda tekrar kullanılabilirliklerinin karşılaştırılması .....	67
3.2.7.	TCP'nin [CoTSPP], [CuTSPP], [NiTSPP] ve [PdTSPP] katalizörlüğünde okzon, Bu'OOH veya H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile oksidasyonu .....	68
3.3.	Sonuç .....	70
<b>KAYNAKLAR .....</b>		<b>72</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

1.1. Porfirin ve türevlerinin yapısı.....	2
1.2. Fischer yöntmine göre porfirin sentezi.....	4
1.3. Rothemund yöntemine göre porfirin sentezi.....	4
1.4. Krol ve Longo yöntemlerine göre porfirin sentezleri.....	5
1.5. Adler yöntemine göre porfirin sentezi.....	5
1.6. Lindsey yöntemine göre porfirin sentezi.....	6
1.7. Neya yöntemine göre porfirin sentezi.....	7
1.8. TCP'nin kimyasal yapısı.....	9
1.9. FePcSO <sub>2</sub> Cl'nin hazırlanışı ve kuaternize silikaya immobilizasyonu.....	13
2.1. Amberlite IRA-900 anyon değıştirici reçinesinin ve [FeTSPP]-IRA'nın fotoğrafları.....	21
2.2. %50 kuaternize amonyum grubu içeren lateks çözeltisinin (a) ve [FeTSPP]-lateks çözeltilerinin (b) fotoğrafları.....	26
3.1. TCP, DCP ve CP'nin kimyasal yapıları.....	29
3.2. H <sub>2</sub> TPP sentezi.....	30
3.3. [H <sub>2</sub> TPP]'nin UV-görünür bölge spektrumu.....	30
3.4. [H <sub>2</sub> TSPPH <sub>4</sub> ] sentezi.....	31
3.5. [H <sub>2</sub> TSPPH <sub>4</sub> ]'ün UV-görünür bölge spektrumu.....	31
3.6. [FeTSPP] sentezi.....	32
3.7. [FeTSPP]'nin UV-görünür bölge spektrumu.....	32
3.8. [CoTSPP] sentezi.....	33
3.9. [CoTSPP]'nin UV-görünür bölge spektrumu.....	33
3.10. [CuTSPP] sentezi.....	34
3.11. [CuTSPP]'nin UV-görünür bölge spektrumu.....	34
3.12. [NiTSPP] sentezi.....	35
3.13. [NiTSPP]'nin UV-görünür bölge spektrumu.....	35
3.14. [PdTSPP] sentezi.....	36
3.15. [PsTSPP]'nin UV-görünür bölge spektrumu.....	36
3.16. [FeTSPP] ile katalizlenmiş okzon ile TCP oksidasyon reaksiyon karışımının GC kromatogramı.....	37

3.17. DCBQ'nun kimyasal yapısı.....	38
3.18. DCBQ'nun GC-MS spektrumu .....	38
3.19. Ürün 1'in GC-MS spektrumu .....	39
3.20. Ürün 2'nin GC-MS spektrumu .....	39
3.21. Ürün 3'ün GC-MS spektrumu .....	39
3.22. Ürün 1, Ürün 2, Ürün 3 için önerilen bileşiklerin kimyasal yapısı.....	40
3.23. TCP'nin (0,100 mmol), okzon (0,100 mmol) ile [FeTSPP] ( $5 \times 10^{-4}$ mmol) katalizör varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TCP ve oluşan ürünlerin % pik alanlarının zamana bağlılığı .....	42
3.24. $5 \times 10^{-4}$ mmol [FeTSPP] ile katalizlenmiş TCP'nin (0,100 mmol) KHSO <sub>5</sub> (0,100 mmol) ile oksidasyonunda katalizörün 3 tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonucunda reaksiyon ortamında kalan TCP % pik alanları .....	44
3.25. $1,0 \times 10^{-3}$ mmol [FeTSPP]'nin 0,200 mmol TCP içeren 9,0 ml 8:1 (v/v) metanol-su karışımındaki görünür bölge spektrumu .....	45
3.26. [FeTSPP] ile katalizlenmiş Bu'OOH ile TCP oksidasyon reaksiyon karışımının GC Kromatogramı .....	46
3.27. TCP'nin (0,100 mmol), Bu'OOH (0,200 mmol) ile [FeTSPP] ( $1 \times 10^{-3}$ mmol) katalizörü varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TCP ve oluşan ürünlerin % pik alanlarının zamana bağlılığı .....	48
3.28. $1 \times 10^{-3}$ mmol [FeTSPP] ile katalizlenmiş TCP'nin (0,100 mmol) Bu'OOH (0,200 mmol) ile oksidasyonunda katalizörün 4 tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonucunda reaksiyon ortamında kalan TCP % pik alanları elde edilen .....	50
3.29. $2,0 \times 10^{-3}$ mmol [FeTSPP]'nin 0,200 mmol TCP içeren 9,0 ml 8:1 (v/v) metanol-su karışımındaki görünür bölge spektrumu .....	51
3.30. [FeTSPP] ile katalizlenmiş H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile TCP oksidasyon reaksiyon karışımının GC kromatogramı .....	52
3.31. TCP'nin (0,500 mmol), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,300 mmol) ile [FeTSPP] ( $1 \times 10^{-3}$ mmol) katalizörü varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TCP ve oluşan ürünlerin % pik alanlarının zamana bağlılığı .....	54

3.32. $1 \times 10^{-3}$ mmol [FeTSPP] ile katalizlenmiş TCP'nin (0,500 mmol) $H_2O_2$ (0,300 mmol) ile oksidasyonunda katalizörün 3 tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonucunda reaksiyon ortamında kalan TCP % pik alanları.....	56
3.33. $2,0 \times 10^{-3}$ mmol [FeTSPP]'nin 1,00 mmol TCP içeren 9,0 ml 8:1 (v/v) metanol-su karışımındaki görünür bölge spektrumu .....	57
3.34. [FeTSPP]-IRA ile katalizlenmiş okzon ile TCP oksidasyon reaksiyon karışımının GC kromatogramı .....	58
3.35. Ürün 4'ün GC-MS spektrumu .....	58
3.36. TCP'nin (0,100 mmol), $KHSO_5$ (0,100 mmol) ile [FeTSPP]-IRA (50 mg reçinede $5 \times 10^{-4}$ mmol [FeTSPP]) katalizörü varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TCP ve oluşan ürünlerin % pik alanlarının zamana bağlılığı .....	60
3.37. $5 \times 10^{-4}$ mmol [FeTSPP] içeren heterojen katalizör ile katalizlenmiş TCP'nin (0,100 mmol) $KHSO_5$ (0,100 mmol) ile oksidasyonunda katalizörün 4 tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonucunda reaksiyon ortamında kalan TCP % pik alanları .....	63
3.38. TCP'nin (0,100 mmol), $Bu^tOOH$ (0,200 mmol) ile [FeTSPP]-IRA (100 mg reçinede $1 \times 10^{-3}$ mmol [FeTSPP]) katalizörü varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TCP ve oluşan ürünlerin % pik alanlarının zamana bağlılığı .....	64
3.39. $1 \times 10^{-3}$ mmol [FeTSPP] içeren heterojen katalizör ile katalizlenmiş TCP'nin (0,100 mmol) $Bu^tOOH$ (0,200 mmol) ile oksidasyonunda katalizörün 3 tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonucunda reaksiyon ortamında kalan TCP % pik alanları.....	66
3.40. $5 \times 10^{-4}$ mmol [FeTSPP] içeren heterojen katalizör ile katalizlenmiş TCP'nin (0,100 mmol) $KHSO_5$ (0,100 mmol) ile oksidasyonunda katalizörün 4 tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonucunda reaksiyon ortamında kalan TCP % pik alanları .....	68

3.41. $5 \times 10^{-4}$ mmol [FeTSPP] içeren lateks çözeltisi ile katalizlenmiş TCP'nin (0,100 mmol) $\text{KHSO}_5$ (0,100 mmol) ile oksidasyonunda katalizörün 3 tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonucunda reaksiyon ortamında kalan TCP % pik alanları.....	68
---	----

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa

1.1.	TCP oksidasyonunda kullanılan katalitik sistemler.....	10
1.2.	Çizelge 1.1'deki reaksiyon 1–3 için TCP dönüşüm ve DCQ oluşum $t_{1/2}$ değerleri .....	11
1.3.	FeTPPS/dendrimer katalizörü ile $H_2O_2$ varlığında TCP oksidasyonu.....	12
1.4.	TCP ve $KHSO_5$ derişiminin kinon oluşum hızına etkisi .....	12
2.1.	TCP oksidasyon analizleri için kullanılan sıcaklık programı .....	23
3.1.	$5 \times 10^{-4}$ mmol [FeTSPP] katalizörü varlığında 0,100 mmol okzon ile 0,100 mmol TCP oksidasyonunun farklı pH'larda 30 dakika sonunda pik alanlarına göre ürünlere dönüşen TCP miktarı ve ürün dağılımı.....	41
3.2.	[FeTSPP] katalizörü varlığında $KHSO_5$ ile TCP oksidasyonunun 30 dakika sonunda % pik alanlarına göre ürünlere dönüşen TCP miktarı ve ürün dağılımı .....	43
3.3.	$1 \times 10^{-3}$ mmol [FeTSPP] katalizörü varlığında 0,200 mmol $Bu'OOH$ ile 0,100 mmol TCP oksidasyonunun farklı pH'larda 1 saat sonunda % pik alanlarına göre TCP dönüşümü ve ürün dağılımı .....	47
3.4.	[FeTSPP] katalizörü varlığında $Bu'OOH$ ile TCP oksidasyonunun 1 saat sonunda pik alanlarına göre ürünlere dönüşen TCP miktarı ve ürün dağılımı .....	49
3.5.	$1 \times 10^{-3}$ mmol [FeTSPP] katalizörü varlığında 0,300 mmol $H_2O_2$ ile 0,500 mmol TCP oksidasyonunun farklı pH'larda saat sonunda % pik alanlarına göre ürünlere dönüşen TCP miktarı ve ürün dağılımı .....	53
3.6.	[FeTSPP] katalizörü varlığında $H_2O_2$ ile TCP oksidasyonunun 1 saat sonunda % pik alanlarına göre ürünlere dönüşen TCP miktarı ve ürün dağılımı .....	55

3.7.	$5 \times 10^{-4}$ mmol [FeTSPP] içeren heterojen katalizör varlığında 0,100 mmol KHSO <sub>5</sub> ile 0,100 mmol TCP oksidasyonunun farklı pH'larda 18 saat sonunda % pik alanlarına göre TCP dönüşümleri ve ürün dağılımı.....	59
3.8.	[FeTSPP]-IRA katalizörü varlığında okzon ile TCP oksidasyonunun 3 saat sonunda % pik alanlarına göre TCP dönüşümü ve ürün dağılımı.....	62
3.9.	$1 \times 10^{-3}$ mmol [FeTSPP] içeren heterojen katalizör varlığında 0,200 mmol Bu'OOH ile 0,100 mmol TCP oksidasyonunun farklı pH'larda 24 saat sonunda % pik alanlarına göre TCP dönüşümleri ve ürün dağılımı .....	65
3.10.	$1 \times 10^{-3}$ mmol [FeTSPP] içeren heterojen katalizör varlığında 0,300 mmol H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile 0,500 mmol TCP oksidasyonunun farklı pH'larda 24 saat sonunda % pik alanlarına göre TCP dönüşümleri .....	67
3.11.	Çeşitli katalizörler varlığında TCP'nin okzon, Bu'OOH veya H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> oksidantları ile oksidasyonu sonunda % pik alanlarına göre ürünlere dönüşen TCP miktarı .....	69



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Bu'OOH	: <i>tert</i> -Butilhidroperoksit
[CoTSPP]	: Kobalt-tetrafenilporfirin tetrasülfonat
[CuTSPP]	: Bakır-tetrafenilporfirin tetrasülfonat
CP	: 4-Klorofenol
DCBQ	: 2,6-Dikloro-1,4-benzokinon
DCP	: 2,6-Diklorofenol
dk	: Dakika
[FeTSPP]	: Demir-tetrafenilporfirin tetrasülfonat
GC-MS	: Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi
H <sub>2</sub> TPP	: 5,10,15,20-Tetrafenilporfirin
H <sub>2</sub> TSPPH <sub>4</sub>	: 5,10,15,20-(4-sülfonatofenil)porfirin
MeOH	: Metanol
[NiTSPP]	: Nikel-tetrafenilporfirin tetrasülfonat
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
[PdTSPP]	: Paladyum-tetrafenilporfirin tetrasülfonat
sa	: Saat
TCP	: 2,4,6-Triklorofenol

## 1. GİRİŞ

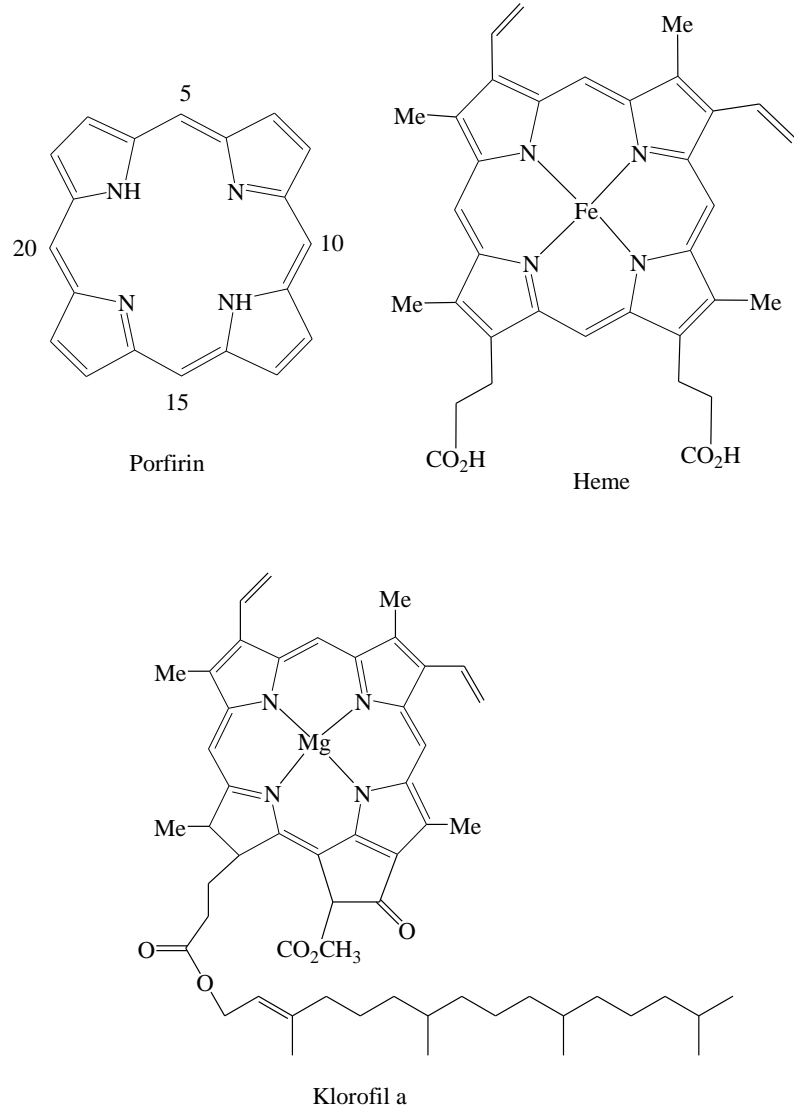
Bir kimyasal tepkimenin genel olarak hızlandırılması işlemine kataliz, bu işlemde kullanılan maddelere de katalizör denilmektedir. Katalizör termodinamik olarak kendiliğinden yürüyen bir tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyonun daha hızlı gerçekleşmesini sağlar ve tepkime sonunda değişmeden kalır (Erdik, 1993). Katalizörler kimyasal tepkimelerin daha hızlı gerçekleşmesini sağladıkları için endüstriyel üretimde verim ve maliyeti önemli derecede etkilerler (Van Leeuwen, 2004).

Enzimler de canlı organizmaların katalizörleridir (Wilson ve Walker, 2005). Bir enzim sınıfı olan Sitokrom P-450 canlı sistemlerde ki epoksidasyon, hidroksilasyon ve diğer oksidasyon reaksiyonlarını katalizler. Merkezinde bulunan demir(III) protoporfirin IX prostetik grubu sayesinde Sitokrom-P450 oksijeni bağlar, indirger ve transfer eder. Bu şekilde de katalizör görevi yapar (Sun, 1986).

Metalo porfirinler Sitokrom P-450'nin aktifliğini biyokimyasal reaksiyonlar dışında taklit edebilen bir metal kompleksidir. Bu maddelerin oksidasyon katalizörü olarak kullanılmalarına yönelik araştırmalar uzun süredir yapılmaktadır (Van Leeuwen, 2004; Cornils ve Herrmann, 2002; Patai, 1966).

Porfirinler, dört pirol halkasının metiliden ( $-CH=$ ) gruplarıyla birbirine bağlanarak oluşturduğu makrosiklik ligandlardır (Sun, 1986) ve periyodik tabloda bulunan metallerin çoğu ile kompleks oluştururlar. Metallerin yarı çapları porfirin halkasının boşluk büyüklüğünden daha büyükse metal porfirin düzleminin üzerinde yer alır. Metalin yükseltgenme basamağı artı ikiden daha büyük ise iki porfirin ligandı arasında sandviç türü koordinasyon bileşikleri oluşur (Davoras ve ark., 1994).

Porfirin metal kompleksleri yapısal olarak kana kırmızı rengini veren Hemoglobin, yapraklara yeşil rengini veren Klorofil ve vitamin B<sub>12</sub> gibi biyolojik maddelere benzerler (Şekil 1.1) (Hayvalı, 1997).



Şekil 1.1. Porphirin ve türevlerinin kimyasal yapısı

## 1.1. Katalizörler

Katalizörler üretimin daha verimli ve ekonomik olmasını sağladıklarından endüstride birçok alanda kullanılmaktadırlar. Katalizörler, endüstriyel araştırmalarda, proses seçiminde, tesis tasarımında ve tesis işletiminde önemli bir faktördür (Gürel, 2001).

Katalizör, bir tepkimeyi başka bir yoldan yürüterek hızlandırır. Bu nedenle katalizör kullanılan tepkimenin mekanizması kullanılmayan tepkimeninkinden farklıdır (Erdik, 1993). Bir katalitik reaksiyonun oluşması için katalizör ve reaktant-

ürün sistemi arasında kimyasal bir etkileşim olmalıdır. Yani kullanılan katalizörün söz konusu reaksiyondaki türler için uygun olması gerekir. Ancak bu etkileşim katalizör yüzeyi hariç yapısında herhangi bir değişime sebep olmamalıdır. (Gürel, 2001).

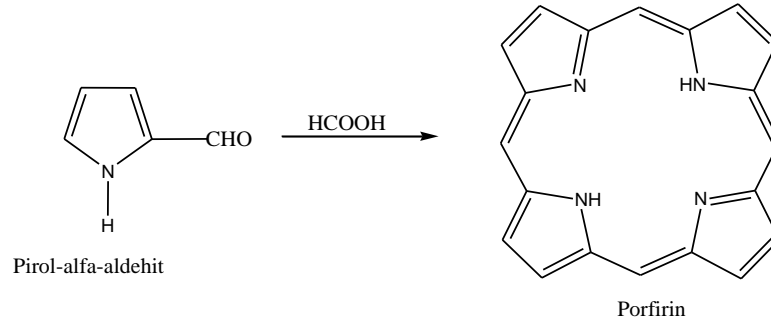
Katalizörler homojen ve heterojen olmak üzere iki temel gruba ayrılırlar. Homojen katalizörler tepkenlerle aynı fazda bulunan katalizörlerdir (Atkins ve Shriver, 1999). Heterojen katalizörler ise reaksiyondaki türler ile farklı fazda bulunurlar (Miessler ve Tarr, 2002). Heterojen katalizörler yüzeylerinde bulunan katalitik aktif uçlar sayesinde reaktantlar ile temas ederek reaksiyonun daha hızlı gerçekleşmesini sağlarlar. Destek adı verilen katı, inert ve gözenekli katıların yüzeyine katalitik aktif maddelerin uygulandığı heterojen katalizörlere ise destekli katalizörler denir. Alüminyum oksitler, silika peltesi (GEL), MgO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, alüminasilikatlar, zeolitler, aktifleştirilmiş karbon ve seramik ürünleri gibi gözenekli katılar tipik katalizör destekleridir. Maliyet, aktivite, seçicilik ve yenilenebilirlik avantajları nedeniyle destekli katalizör kullanımı tercih edilir (Gürel, 2001).

Homojen geçiş metal katalizörlerinin seçicilikleri oldukça yüksektir. Ancak buna karşılık katalizörün üründen uzaklaştırılması için sıvı-sıvı ekstraksiyonu, distilasyon ve iyon değişimi gibi yöntemler gerektirmesi ise dezavantajdır. Heterojen katalizörler ise proseste filtrasyon, santrifüjleme gibi daha basit yöntemlerle ayrılabilir (Gürel, 2001).

Teoride, her bağımsız atom katalitik olarak aktif olabileceğinden homojen katalizörler, heterojen katalizörlere oranla daha fazla dağılma derecesine sahiptir. Heterojen katalizörlerde ise sadece yüzey atomları aktiftir (Gürel, 2001).

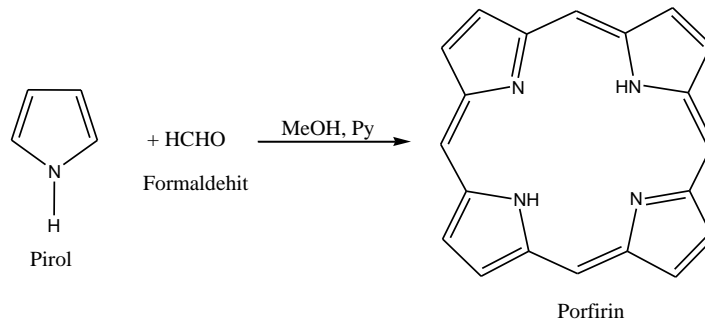
## **1.2. Porfirinlerin Sentez Tarihçesi**

Porfirin ilk olarak pirol- $\alpha$ -aldehitin formik asitli ortamda kondenzasyonundan %0,026 verimle elde edilmiştir (Şekil 1.2) (Fischer, 1935).



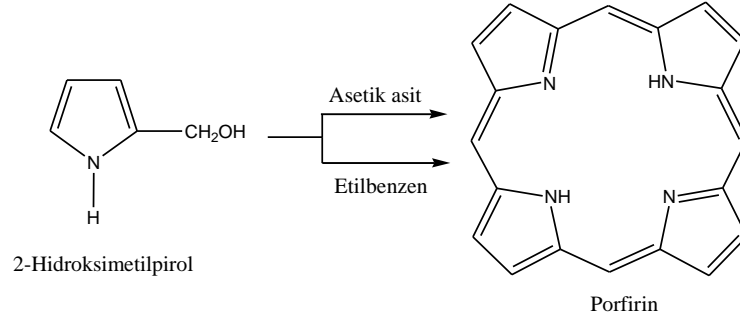
**Şekil 1.2.** Fischer yöntemine göre porfirin sentezi

Ayrıca Rothemund tarafından az bir miktar piridin içeren metanol çözeltisinde piról ve formaldetin yüksek sıcaklık ve basınç altındaki reaksiyonundan düşük verimle (%0,021) porfirin sentezlenmiştir (Şekil 1.3) (Rothemund, 1935).



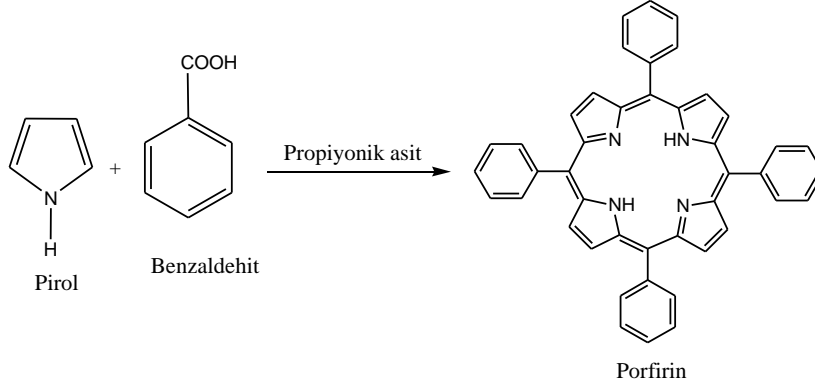
**Şekil 1.3.** Rothemund yöntemine göre porfirin sentezi

Daha sonra 2-hidroksimetilpirolden asetik asit ortamında %5 verimle porfirin elde edilmiştir. Bu çalışmada benzoil peroksit ya da potasyum persülfat gibi oksitleyici ajanlar varlığında piról veya türevlerinin porfirine dönüşümü hedef alınmıştır (Krol, 1959). Ayrıca çözücü olarak etilbenzen kullanılarak ve aynı çıkış maddesi ile 100°C'de 10 gün süreyle kaynatılarak %8-10 verimle porfirin sentezlenmiştir (Şekil 1.4) (Longo ve ark., 1975).



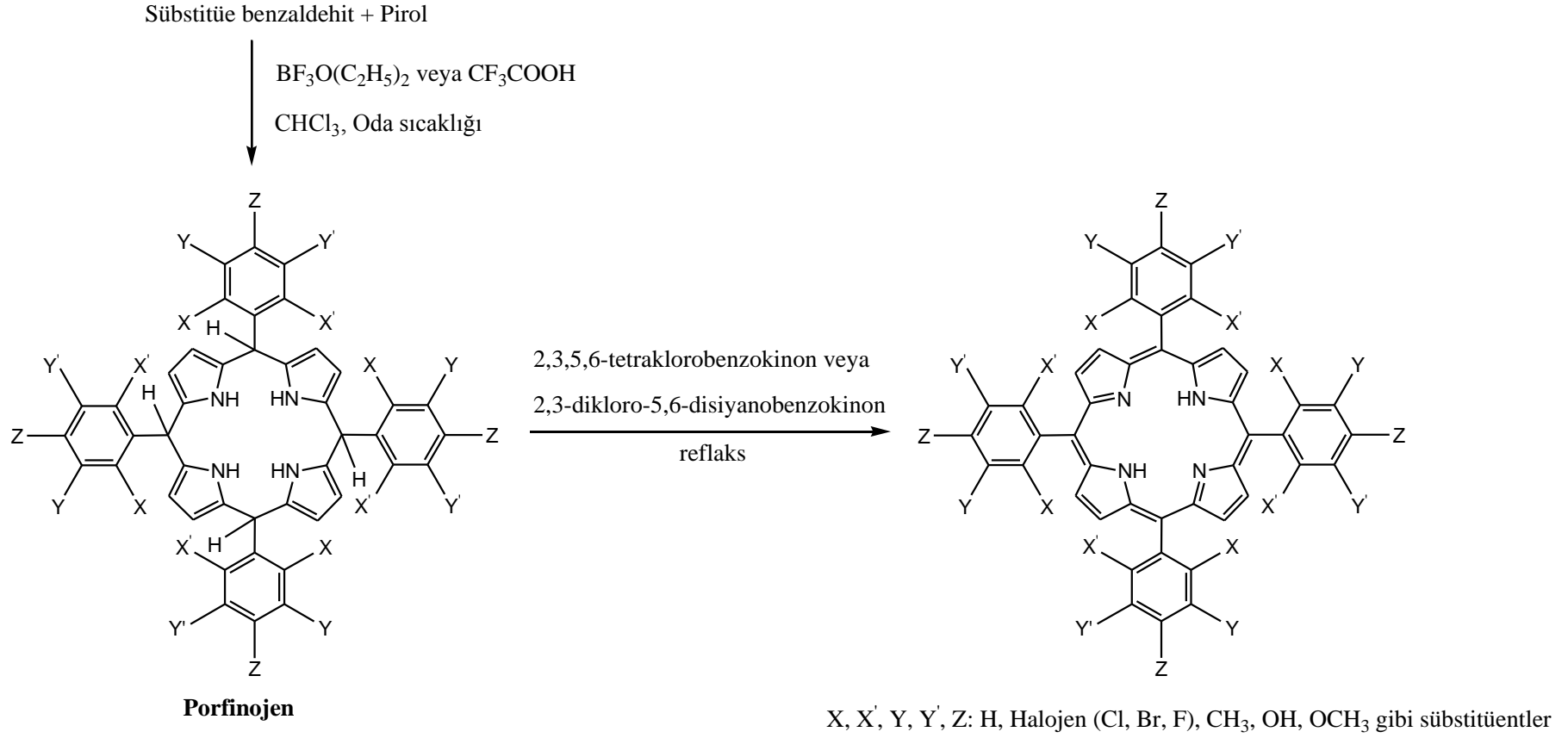
**Şekil 1.4.** Krol ve Longo yöntemlerine göre porfirin sentezleri

Adler tarafından geliştirilen yöntemde, benzaldehit ve pirol 30 dakika reflaks halindeki propiyonik asit ortamında reaksiyona sokularak %20 verim ile 5,10,15,20-tetrafenilporfirin elde edilmiştir (Şekil 1.5) (Adler, 1967).



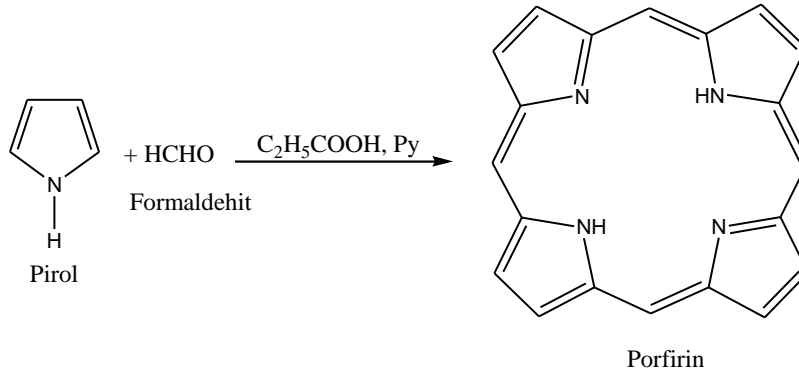
**Şekil 1.5.** Adler yöntemine göre porfirin sentezi

Adler yöntemi ile sentezlenen bazı porfirinlerin saflaştırılmasındaki sorunlar ve özellikle fenil gruplarının orto konumlarında süstitüent içeren porfirinlerin sentezlerinin güçlüğü Lindsey ve ark. tarafından 1987 yılında geliştirilen yeni bir sentez yöntemi ile büyük oranda aşılmıştır (Şekil 1.6). Bu yöntemde, oda sıcaklığında kloroformda pirol ve süstitüe bir benzaldehit az miktarda bor triflorür eterat veya trifloroasetik asit katalizörlüğünde reaksiyona sokularak porfinojen 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. Sentez, açık zincir şeklinde yapıların oluşmasını azaltmak için yaklaşık  $10^{-2}$  M'lık seyreltik çözeltilerde yürütülmüştür ve %30-40 arasında verimle birçok farklı süstitüentli porfirinin sentezi gerçekleştirilmiştir (Lindsey, 1987).



Şekil 1.6. Lindsey yöntemine göre porfirin sentezi

Son yıllarda porfirin sentezinde uygun bir yöntem olarak propiyonik asit ortamına piridin ilavesi ile formaldehit ve pirolden porfirin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu sentezin verimi düşük olmasına rağmen, uygulanması ve ayırma-saflaştırma işlemlerinin kolay olması nedeniyle diğer yöntemlere göre kolaylığı vardır (Şekil 1.7) (Neya, 1993).



Şekil 1.7. Neya yöntemine göre porfirin sentezi

### 1.3. Fenolik Bileşikler

Fenoller, aromatik halkaya doğrudan bağlı hidroksil grubu içeren bileşiklerdir (Patai, 1966). Düşük sıcaklıklarda sudaki çözünürlükleri oldukça az olan fenoller 68,4°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise suda tamamen çözünebilmektedirler (Watts, 1996).

Fenoller oldukça önemli, iyi bilinen ve kimya endüstrisinin farklı alanlarında oldukça yaygın olarak kullanılan bileşiklerdir. Plastik, patlayıcı madde, ilaç ve deterjan üretimi gibi birçok endüstriyel üretimde fenoller kullanılırlar (Martinez ve ark., 1996). Ayrıca farklı süstitüe fenollerin bitki öldürücü (herbisit), böcek öldürücü (insektisit), algisit, bakteri öldürücü (bakterisit) ve mantar öldürücü (fungisit) olarak da kullanımları vardır (Tomlin, 1994). Birçok ilaç da farklı türde biyolojik aktivitede rol oynayan fenol parçalarını (fragmanlarını) içerirler (Rappoport, 2003). Aynı zamanda fenoller petrokimya ve kereste endüstrisinde koruyucu ajan olarak da kullanılırlar (Kontsas ve ark., 1995; Mikesell ve Boyd, 1988; Lee ve Carberry, 1992; Laine ve ark., 1997).

Endüstride fenol kullanım alanlarının her biri, potansiyel olarak çevre kirlenici kaynağıdır. Amerika Birleşik Devletleri (ABD) Çevre Koruma Örgütü



(Environmental Protection Agency, EPA) yüzey sularındaki fenol miktarının 1 ppb'den daha az olması gerektiğini bildirmiştir. Bir çok ülkede petrokimya tesisleri, ilaç fabrikaları, demir çelik fabrikaları, kömür ocakları, boya ve reçine üretim tesisleri atık sularındaki aşırı miktarda fenol kaynağı olarak sıralanabilirler. Endüstriyel atıkların doğaya karışması ile tabiatta doğal fenol polimerlerinin biyolojik parçalanma dengesi bozulur ve çevrede mikroorganizmaların parçalayamayacağı kadar fenolik bileşik birikir. Bu nedenlerle fenollerin imhası ya da giderimi önemli bir çevresel problemdir (Sokol, 1988).

### **1.3.1. Klorofenoller**

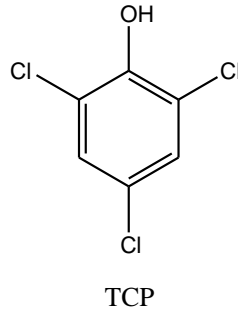
Süstitüent olarak bir veya daha fazla klor atomu içeren fenollerdir. Klorofenoller zayıf asidik ve zehirlidirler (Kartal, 2008) ve EPA'nın ve Avrupa Birliği Çevre Yönetmeliği'nin (2455/2001/EC) birinci dereceden toksik kirleticiler grubunda yer alırlar. Klorofenollerin biyolojik parçalanması zordur ve bu nedenle de çevreden giderimleri kolay olmaz. Kanserojen ve mutajenik özellikleri nedeniyle de ekolojik önem taşıyan kirleticiler arasındadırlar. Yarılanma ömrü aerobik sularda 3,5 aya çıkarken, organik sedimentlerde birkaç yılı bulabilir. İçme sularının dezenfeksiyon amacıyla klorlanması, atıkların yakılması, pestisit ve herbisitlerin kontrolsüz kullanımı ve kâğıt endüstrisinde klorla ağartma işlemi gibi olaylar sayesinde klorofenoller çevreye geçerler. Klorofenoller ayrıca odun, boya, bitkisel lifler ve dericilikte koruma ve dezenfeksiyonda da kullanılır (Pera, 2004).

Kimyasal maddelerin, biyolojik sistemleri olumsuz etkilemesine toksiklik denir. Genellikle, biyolojik sistem içinde yayılma derecesi ve zamanı, miktarı ile ilişkilendirilir. Süstitüe klor sayısı arttıkça klorofenollerin toksikliği artar. Ayrıca klor atomu halkada orto yerine meta veya para konumunda olduğunda organizmalarda biyolojik olarak birikir. Klor atomu sayısına bağlı olarak yağda çözünlükleri arttığından canlı üzerindeki toksik etkisi de artar. Orto-substitüe klorlu fenoller sterik engelleme ile oorganizmaya bağlanan hidroksil grubuna engel olabildiklerinden dolayı orto konumunda klor içeren türler meta ve para konumunda klor içeren türlere göre daha az toksiktirler. Ayrıca asidik ortamda klorofenoller daha fazla ayrıştığından daha toksik olurlar (Kartal, 2008).

### 1.3.2 Klorofenollerin oksidasyonu

Organik maddelerin oksidasyonunun hem sentetik önemi hem de çevre kirletici olduklarından çevre açısından önemi vardır. Fenol oksidasyon ürünleri genellikle kinonlar olup kinonlar arasında endüstriyel ürün olarak veya bu ürünlerin öncüsü olarak kullanılanları vardır. Ayrıca fenoller çevre, özellikle su kirliliğine neden olan önemli bir kimyasal madde grubudur. Fenollerin oksidasyonu sonucu oluşan ürünlerin fonksiyonel gruplar içermesi bu maddelerin mikroorganizmalar tarafından daha kolay parçalanmalarını sağlamaktadır. Bu nedenle fenollerin oksidasyonu uzun zamandır çalışılmasına rağmen güncelliğini sürdüren bir konudur (Çimen, 2007).

Bu tez çalışmasında demir-, kobalt-, bakır-, nikel- ve paladyum-tetrafenilporfirin tetrasülfonat katalizörlüğünde çalışılacak fenol oksidasyonu için örnek fenol olarak 2,4,6-triklorofenol (TCP) seçilmiştir (Şekil 1.8). TCP'nin son yıllarda oksidasyonuna yönelik yapılan çalışmaların bir kısmı bir sonraki bölümde özet olarak verilmiştir.



Şekil 1.8. TCP'nin kimyasal yapısı

### 1.3.3. 2,4,6-Triklorofenolün çeşitli katalizörler varlığında oksidasyonu

2,4,6-Triklorofenol (TCP) gibi fenoller çeşitli endüstriyel süreçlerde kullanılmakta, bunların atık suları ile çevreye atılmakta ve bu şekilde de çevreyi kirletmektedirler. Bu nedenle literatürde TCP'nin çeşitli ortamlarda ve katalizörler ile oksidasyonuna yönelik çalışmalar mevcuttur.

Christoforidis ve ark.'nın (2011) yapmış olduğu bir çalışmada TCP oksidasyonu homojen Fe-porfirin [ $FeR_4P$ ] ve bu yapının imidazol-3-(glisidil oksipropil) fonksiyonel grubu ile modifiye edilen silika yüzeyine immobilize

edilmesiyle elde edilen heterojen katalizör varlığında incelenmiştir. Genel reaksiyon prosedürü olarak asetonitrilde çözülmüş 3,75 mM TCP, 180 µM homojen katalizör ya da 0,0032 g heterojen katalizör ve 200 mM oksidant (NaIO<sub>4</sub>) kullanılmıştır. Ayrıca imidazolün katalitik aktiviteye etkisini belirlemek için 187 µM imidazol çözeltisi ortama eklenmiştir. Azalan TCP ve oluşan 2,6-diklorobenzokinon (DCBQ) miktarları yüksek basınçlı sıvı kromatografisiyle (HPLC), Cl<sup>-</sup> iyonu miktarı ise iyon kromatografisi (IC) ile belirlenmiştir. Bu çalışmaya ait sonuçlar Çizelge 1.1’de verilmiştir.

**Çizelge 1.1.** TCP oksidasyonunda kullanılan katalitik sistemler (Christoforidis, 2011)

Reaksiyon	[Katalizör] (µM)	[İmidazol] (µM)	[Substrat] (µM)	Oran <sup>a</sup>
<b>2,4,6-triklorofenol</b>				
1 <sup>b</sup>	18,7	–	937,5	1/–/50/125
2 <sup>b</sup>	18,7	187	937,5	1/10/50/125
3 <sup>c</sup>	18,7	–	937,5	1/–/50/125
<b>Dikloro-2,6-benzokinon</b>				
4 <sup>b</sup>	18,7		937,5	1/–/50/125

<sup>a</sup> Katalizör/İmidazol/Substrat/NaIO<sub>4</sub>.

<sup>b</sup> Homojen katalizör (FeR<sub>4</sub>P).

<sup>c</sup> Heterojen katalizör (FeR<sub>4</sub>P-SiO<sub>2</sub>).

FeR<sub>4</sub>P/NaIO<sub>4</sub> katalitik sisteminin kullanıldığı TCP oksidasyonunda imidazolün TCP bozunmasında ve DCBQ oluşumundaki etkisi Çizelge 1.2’de verilmiştir. 2 nolu deneyde homojen katalizör ile birlikte 10 eşdeğer mol imidazol kullanıldığında imidazol kullanılmayan 1 nolu deneye kıyasla TCP bozunmasında azalma gözlenmiş ve imidazolün TCP oksidasyonunda inhibitör gibi davrandığı saptanmıştır. Bu etki ayrıca TCP bozunmasına ait yarılanma ömrü (t<sub>1/2</sub>) değerlerine de yansımıştır. İmidazolün olumsuz etkisi DCBQ’nun da daha yavaş oluşmasına sebep olmuştur.

**Çizelge 1.2.** Çizelge 1.1’deki reaksiyon 1–3 için TCP dönüşüm ve DCBQ oluşum  $t_{1/2}$  değerleri (Christoforidis, 2011)

Reaksiyon	$t_{1/2}$ (dk)	
	TCP	DCBQ
1	22,5	23,6
2	71,2	74,2
3	105,7	124,0

TCP’nin deklorasyonu, reaksiyonlar sonunda açığa çıkan  $Cl^-$  iyon miktarının ölçülmesi ile belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar doğrultusunda ortamda katalizör ve oksidant olmadığında  $Cl^-$  iyonunun gözlenmediği belirtilmiştir.

Xiong ve ark. (2014) Fe(III) protoporfirin (IX) (Hemin)-montmorillonit kilinin hidrojen peroksitli ortamda TCP oksidasyonundaki katalitik aktivitesini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada kil üzerine adsorplanan hemin miktarının çözücü bileşimine ve kil üzerinde değiştirilen katyonun türüne bağlı olduğunu tespit etmişlerdir. Metanol/su (70:30) karışımında, kil yüzeyi  $Cu^{+2}$  ile değiştirildiğinde %9 (w/w) hemin adsorpsiyonu gerçekleşmiştir. Bu değer literatürde bildirilen çeşitli destekler üzerine adsorplanan en yüksek hemin değeridir. Oksidasyon çalışmalarında  $0,18 \text{ gL}^{-1}$  hemin-kil (1 g kil 90,43 mg hemin içermektedir), 0,1 mM TCP ve 1 mM  $H_2O_2$ ’nin, pH 2,5-6 aralığında 30 dakikalık reaksiyonları çalışılmıştır. Düşük pH’larda daha yüksek dönüşümlerin elde edildiği belirlenmiş ve pH 2,5 olduğunda dönüşüm miktarının %80 olduğu rapor edilmiştir.

Ren ve ark. (2011) yapmış olduğu çalışmada suda çözünebilir demir(III) porfirin (FeTPPS) ve poliamidoamin (PANAM) dendrimerini içeren katalizör sisteminin hidrojen peroksitli ortamda TCP oksidasyonundaki aktivitesini incelemişlerdir. FeTPPS’nin tek başına kullanıldığı durumda elde edilen katalitik döngü sayısı (TON) 770 iken dendrimer varlığında 18600’a artmıştır. Dendrimer varlığında her bir çevrimde hem dönüşüm miktarı hem de TON’daki azalma daha az gözlenmiş ve porfirinin tekrar kullanılabilirliği artmıştır. Yapılan çalışmada literatürdeki diğer çalışmalardan farklı olarak porfirinin dendrimer ile etkileşen merkez ve uç atomlarındaki etkileşimin kovalent olmadığı tespit edilmiştir.

**Çizelge 1.3.** FeTPPS/dendrimer katalizörü ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında TCP oksidasyonu (Ren, 2011)

Reaksiyon	Katalizör	Katalizör/ substrat oranı	Döngü sayısı	Dönüşüm	TON	Süre (dk)
1	FeTPPS	1	1	85	85	15
2	FeTPPS	0,1	1	76	760	50
3	FeTPPS	0,01	1	7,7	770	100
4	FeTPPS/0,5D	0,01	1	35,8	3580	100
5	FeTPPS/0,5D	0,01	2	33,6	3365	100
6	FeTPPS/0,5D	0,01	3	32,2	3222	100
7	FeTPPS/0,5D	0,01	4	31,5	3115	100
8	FeTPPS/2D	0,01	1	20,0	2005	100
9	FeTPPS/5D	001	1	12,3	1228	100
10	FeTPPS/10D	0,01	1	11,8	1180	100
11	FeTPPS/0,5D	0,002	1	37,0	18600	360

D: Dendrimer

Reaksiyonlar 20°C'de yürütülmüştür.

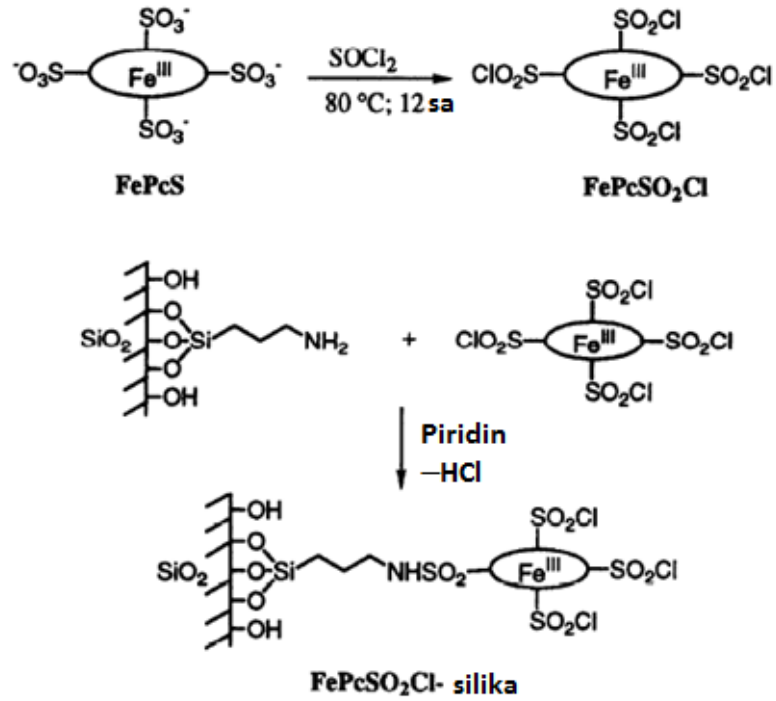
Meunier ve grubu 2,4,6-triklorofenolün 2,6-dikloro-1,4-benzokinona (DCBQ) dönüşümünü KHSO<sub>5</sub> oksidantı varlığında tetrakis(3,5-disülfonatomesitil) porfirin demir(III) [FeTMPS] katalizörü varlığında incelemişler ve 20°C'de pH 3'te reaksiyon hızının TCP, [FeTMPS] ve KHSO<sub>5</sub> derişimiyle değişimini belirlemişlerdir. Genel prosedür olarak TCP ve [FeTMPS]'nin uygun miktarları stok çözeltilerden alınmış, tampon çözelti ile reaksiyon ortamının pH'sı 3'e ayarlanmıştır. %0,04 ve %0,6 mol aralığında değişen katalizör miktarlarında TCP oksidasyonu çalışılmış ve reaksiyon hızının artan katalizör miktarıyla birlikte arttığı belirlenmiştir. Ayrıca substrat ve oksidant derişimlerinin artan miktarlarında da kinon oluşum hızının arttığı tespit edilmiştir. Bu çalışmaya ait sonuçlar Çizelge 1.4'te verilmiştir (Shukla, 1995).

**Çizelge 1.4.** TCP ve KHSO<sub>5</sub> derişiminin kinon oluşum hızına etkisi (Shukla, 1995)

Reaksiyon	10 <sup>6</sup> [TCP](M)	10 <sup>6</sup> [KHSO <sub>5</sub> ](M)	10 <sup>8</sup> v(Ms <sup>-1</sup> )
1	4	100	4,5
2	8	100	10,2
3	20	100	28,0
4	25	100	35,7
5	20	40	9,5
6	20	60	16,0
7	20	150	41,9
8	20	200	55,1

Tüm reaksiyonlar için [FeTMPS]=60 nM, 20 °C

Meunier ve grubunun yapmış olduğu bir başka çalışmada klorosülfonil grubu içeren demir-ftalosiyenin, 3-aminopropil grubu ile kuaternize edilmiş silika yüzeyine tutturulmuş ve elde edilen heterojen katalizörün hidrojen peroksit varlığında TCP oksidasyonundaki katalitik aktivitesi araştırılmıştır (Sanchez, 1999). Katalizör/TCP oranı % 2 mol iken, 1 mM TCP, pH 7’de fosfat tamponunda 6 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile 1 saatlik oksidasyon reaksiyonları sonucunda katalizör olarak kuaternize silika-FePcSO<sub>2</sub>Cl kullanıldığında %29, homojen FePcS katalizörü kullanıldığında %32, Amberlite IRA 900-FePcS katalizörü kullanıldığında ise % 28 dönüşüm elde edilmiştir.



**Şekil 1.9.** FePcSO<sub>2</sub>Cl'nin hazırlanışı ve kuaternize silikaya immobilizasyonu  
(Şekil Sanchez 1999'dan alınmıştır)  
(Elips yapısı, ftalosiyenin makrohalkasını temsil etmektedir.)

Silika yüzeyine tutturulan ftalosiyenin üzerindeki süstitüe grupların katalizör ömrüne ve etkinliğine etkisini belirlemek amacıyla -SO<sub>2</sub>Cl grubu -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>2</sub>NR<sub>2</sub> ve -SO<sub>3</sub>SiPh<sub>3</sub> ile yer değiştirilmiştir. Aynı koşullar altında yürütülen oksidasyon reaksiyonları sonucunda FePcSO<sub>3</sub>H-silika katalizörü 1 saat sonunda %11 TCP dönüşümü sağlayarak en az aktivite gösteren katalizör olmuştur.

FePcSO<sub>3</sub>SiPh<sub>3</sub>-silika katalizörünün ise 1 saat sonunda %55'lik TCP dönüşümü sağlayarak en aktif katalizör olduğu belirlenmiştir.

Ichonobe ve ark. (2000) tarafından yapılan çalışmada TCP oksidasyonu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve KHSO<sub>5</sub> varlığında demir-, mangan- ve kobalt- oktakarboksiftalosiyanın katalizörleri ve bunların polimer yüzeyine tutturulmuş türevleri ile incelenmiştir. Oksidasyon reaksiyonunun başlangıcında DCBQ oluştuğu ancak zaman ilerledikçe DCBQ'nun formik asit, okzalik asit ve kloropropenik asit gibi daha düşük mol kütleli bileşiklere bozunduğu belirlenmiştir. Reaksiyonlar sonucunda katalitik aktivitenin, ortamın pH'sından oldukça etkilendiği belirlenmiş ve optimum pH olarak pH 7 seçilmiştir. Demir-oktakarboksiftalosiyanın homojen katalizörü H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında 5 dk'lık reaksiyon sonucu %5 TCP dönüşümü sağlarken, bu katalizörün heterojen hali aynı koşullar altında %97 dönüşüm sağlamıştır.

Sorokin ve grubu 2,4,6-triklorofenol oksidasyonunu hidrojen peroksitli ortamda suda çözünebilen dimerik  $\mu$ -nitrido demir ftalosiyanın [(FePcS)<sub>2</sub>N] katalizörü varlığında incelemiştir (Colomban, 2014). Elde edilen sonuçlar doğrultusunda dimerik katalizörün monomerik katalizöre kıyasla daha aktif olduğu belirlenmiştir. Genel prosedür olarak 1 mM TCP içeren 4 mL su, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (genellikle 0,02 M), katalizör (0,01 mM) reaksiyon balonuna konulmuş, belli bir süre manyetik olarak karıştırılan karışım HPLC ile analiz edilmiştir. %1 mol dimerik katalizör varlığında 4 saat sonunda TCP dönüşümü %12, katalizör %2 mol'e çıkarılıp reaksiyon pH'sı 7'ye ayarlandığında 6 saat sonunda %46 TCP dönüşümü elde edilmiştir. Aynı koşullar altında monomerik katalizör kullanıldığında herhangi bir dönüşüm gerçekleşmediği görülmüştür.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler

2,4,6-Triklorofenol (Fluka), okzon (potasyum peroksimonosülfat, Aldrich), Bu'OOH (Aldrich), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Aldrich), metanol (Merck), diklorometan (Aldrich), Amberlite IRA-900 Cl reçinesi (20-50 mesh, Fluka) firmalardan sağlandıkları şekilde kullanılmıştır. Nikel-, demir-, kobalt-, bakır- ve paladyum- tetrafenilporfirin tetrasülfonatlar literatüre benzer yöntemle sentezlenmiştir (Fleischer ve ark., 1971). Diğer çözücü ve maddeler sentez veya analitik saflıkta olup gereken işlemlerde saf su kullanılmıştır.

### 2.2. Aletler ve Analizler

Oksidasyon reaksiyonları, 25 mL'lik balonda platform çalkalayıcıda (Edmund Bühler GmbH, KS-15 Control) karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon karışımı analizleri FID dedektörüne sahip Thermo Scientific Trace 1310 gaz kromatografisinde 30 m uzunluğunda 0,32 mm ID ve 0,25 µm film kalınlığına sahip SE-54 (J&W Scientific) kapiler kolon kullanılarak yapılmıştır. Reaksiyon ürünlerinin analizi HP 6890 GC-MS veya Thermo Finnigan PolarisQ GC-MS/MS cihazlarıyla HP-5 (Agilent) veya TRB 5MS (Teknochroma) kolonları kullanılarak yapılmıştır. UV-görünür bölge spektrumları Shimadzu UV-2450 UV-Görünür Bölge Taramalı Spektrofotometre kullanılarak elde edilmiştir. Deneyle için ayrıca laboratuvarında bulunan diğer araç ve gereçler kullanılmıştır.

### 2.3. 5,10,15,20-Tetrafenilporfirin (H<sub>2</sub>TPP) Sentezi

Sentez Adler Yöntemine benzer şekilde yapılmıştır (Adler, 1967). 250 mL yuvarlak dipli üç boyunlu balona soğutucu takıldıktan sonra 150 mL propiyonik asit konularak manyetik ısıtıcı-karıştırıcıda reflaks edilmiştir. Reflaks olan bu asite önce benzaldehit (10 mL, 0,1 mol), ardından azot atmosferi altında pirol (7 mL, 0,1 mol) damla damla ilave edilmiştir. Reaksiyon bu koşullarda 5 saat sürdürülmüştür. Sonrasında reaksiyon karışımı kendi halinde 15 saat bırakılıp gooch krozesinden süzümüştür. Kroze üzerinde kalan H<sub>2</sub>TPP önce metanol ardından sıcak su ile



yıkanmıştır. Elde edilen katı  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 'de çözülüp UV-görünür bölge spektrofotometresi ile spektrumu alınmış ve bir miktar safsızlık içerdiği belirlenmiştir. Bu nedenle örnek,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  çözücüsü ile kolon kromatografisi uygulanarak saflaştırılmıştır. Ardından çözücü rotary evaporatörde uçurularak, madde oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kurutulan  $\text{H}_2\text{TPP}$  tartılmış ve kütlesi 2,48 g olarak belirlenmiştir. Reaksiyonun verimi %16,3 olarak hesaplanmıştır.

#### **2.4. 5,10,15,20-Tetra(4-sülfonatofenil)porfirin ( $\text{H}_2\text{TSPPH}_4$ ) Sentezi**

$\text{H}_2\text{TSPPH}_4$  sentezi literatürdeki yönteme benzer şekilde yapılmıştır (Fleischer, 1971). 100 mL yuvarlak dipli tek boyunlu balona 0,5 g (0,54 mmol)  $\text{H}_2\text{TPP}$  ve derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (%98, 19 mL) konup, karışım geri soğutucu altında su banyosunda  $100\pm 5^\circ\text{C}$  civarında 6 saat manyetik olarak karıştırılmıştır. Ardından ısıtma işlemi sonlandırılıp karışım 1,5 gün kendi haline bırakılmıştır. Ortama 38 mL su yavaş yavaş ilave edilerek 5,10,15,20-tetra(4-sülfonatofenil)porfirin tetraasit'in ( $\text{H}_2\text{TSPPH}_4$ ) çökmesi sağlanmıştır. Çöken  $\text{H}_2\text{TSPPH}_4$  asetonla yıkanarak saflaştırılmıştır. Daha sonra önce çözücüsü uçurularak ardından kurutulup, tartılmış ve kütlesi 640 mg olarak belirlenmiştir. Reaksiyonun verimi %84,0 olarak hesaplanmıştır.

#### **2.5. 5,10,15,20- Tetra(4-sülfonatofenil)porfirin'e Metal Bağlanması**

##### **2.5.1. 5,10,15,20-Tetra(4-sülfonatofenil)porfirin'e demir bağlanması ([FeTSPP])**

Dibi yuvarlak 2 boyunlu 50 mL'lik bir balona 250 mg (0,267 mmol)  $\text{H}_2\text{TSPPH}_4$  ve 531 mg (2,67 mmol)  $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  konularak ortama 10 mL su ilave edildikten sonra pH'sı 0,5 M NaOH ile yaklaşık 9'a getirilmiştir. Reaksiyon geri soğutucu altında  $85^\circ\text{C}$ 'de 3 gün 8'er saat karıştırılmış, her 8 saat sonunda pH kontrolü yapılmış ve düşen pH yaklaşık 9 olacak şekilde yeniden ayarlanmıştır. 3 günün sonunda ortamdaki su rotary evaporatör ile uzaklaştırılmış, kalıntıya metanol eklenip ön saflaştırma için bu karışım 4 numaralı Gooch krozesinden süzölmüştür. Ardından süzöntü Dowex 50WX8 sodyum form reçine ile muamele edilerek reaksiyona girmemiş  $\text{FeCl}_2$ 'nin fazlası uzaklaştırılmıştır. Daha sonra çözücü rotary

evaporatörde uçurulup, madde oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kurutulan [FeTSPP] tartılmış ve kütlesi 315 mg olarak belirlenmiştir.

### **2.5.2. 5,10,15,20-Tetra(4-sülfonatofenil)porfirin'e kobalt bağlanması ([CoTSPP])**

Dibi yuvarlak 2 boyunlu 50 mL'lik bir balona 50 mg (0,053 mmol)  $H_2TSPPH_4$  ve 153 mg (0,53 mmol)  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  konulup ortama 10 mL su ilave edildikten sonra pH'sı 0,5 M NaOH ile yaklaşık 9'a getirilmiştir. Reaksiyon geri soğutucu altında  $85^\circ C$ 'de 3 gün 8'er saat karıştırılmış, her 8 saat sonunda pH kontrolü yapılmış ve düşen pH yaklaşık 9 olacak şekilde yeniden ayarlanmıştır. 3 günün sonunda ortamdaki su rotary evaporatör ile uzaklaştırılmış, kalıntıya metanol eklenip ön saflaştırma için bu karışım 4 numaralı Gooch krozesinden süzülmüştür. Ardından metanol uçurulmuş, kalıntı aseton ile yıkanarak metalin fazlası ortamdan uzaklaştırılmıştır. Daha sonra madde oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kurutulan [CoTSPP] tartılmış ve kütlesi 52,2 mg olarak belirlenmiştir.

### **2.5.3. 5,10,15,20-Tetra(4-sülfonatofenil)porfirin'e bakır bağlanması ([CuTSPP])**

Dibi yuvarlak 2 boyunlu 50 mL'lik bir balona 50 mg (0,053 mmol)  $H_2TSPPH_4$  ve 128 mg (0,53 mmol)  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  konulup ortama 10 mL su ilave edildikten sonra pH'sı 0,5 M NaOH ile yaklaşık 9'a getirilmiştir. Reaksiyon geri soğutucu altında  $85^\circ C$ 'de 3 gün 8'er saat karıştırılmış, her 8 saat sonunda pH kontrolü yapılmış ve düşen pH yaklaşık 9 olacak şekilde yeniden ayarlanmıştır. 3 günün sonunda ortamdaki su rotary evaporatör ile uzaklaştırılmış, kalıntıya metanol eklenip ön saflaştırma için bu karışım 4 numaralı Gooch krozesinden süzülmüştür. Ardından süzüntü Dowex 50WX8 sodyum form reçine ile muamele edilerek reaksiyona girmemiş  $Cu(NO_3)_2$  uzaklaştırılmıştır. Daha sonra çözücü rotary evaporatörde uçurulup, madde oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kurutulan [CuTSPP] tartılmış ve kütlesi 53,4 mg olarak belirlenmiştir.

#### **2.5.4. 5,10,15,20-Tetra(4-sülfonatofenil)porfirin'e nikel bağlanması ([NiTSPP])**

Dibi yuvarlak 2 boyunlu 50 mL'lik bir balona 100 mg (0,107 mmol) H<sub>2</sub>TSPPH<sub>4</sub> ve 254 mg (1,07 mmol) NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O koyulup ortama 10 mL su ilave edildikten sonra pH'sı 0,5 M NaOH ile yaklaşık 9'a getirilmiştir. Reaksiyon geri soğutucu altında 85°C'de 3 gün 8'er saat karıştırılmış, her 8 saat sonunda pH kontrolü yapılmış ve düşen pH yaklaşık 9 olacak şekilde yeniden ayarlanmıştır. 3 günün sonunda ortamdaki su rotary evaporatör ile uzaklaştırılmış, kalıntıya metanol eklenip ön saflaştırma için bu karışım 4 numaralı Gooch krozesinden süzülmüştür. Ardından süzüntü Dowex 50WX8 sodyum form reçine ile muamele edilerek reaksiyona girmemiş NiCl<sub>2</sub> uzaklaştırılmıştır. Daha sonra çözücü rotary evaporatörde uçurulup, madde oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kurutulan [NiTSPP] tartılmış ve kütlesi 153,0 mg olarak belirlenmiştir.

#### **2.5.5. 5,10,15,20-Tetra(4-sülfonatofenil)porfirin'e paladyum bağlanması ([PdTSPP])**

Dibi yuvarlak 2 boyunlu 50 mL'lik bir balona 150 mg (0,158 mmol) H<sub>2</sub>TSPPH<sub>4</sub> ve 55,8 mg (0,316 mmol) PdCl<sub>2</sub> konulup ortama 10 mL su ilave edildikten sonra pH'sı 0,5 M NaOH ile yaklaşık 9'a getirilmiştir. Reaksiyon geri soğutucu altında 85°C'de 3 gün 8'er saat karıştırılmış, her 8 saat sonunda pH kontrolü yapılmış ve düşen pH yaklaşık 9 olacak şekilde yeniden ayarlanmıştır. 3 günün sonunda ortamdaki su rotary evaporatör ile uzaklaştırılmış, kalıntıya metanol eklenip ön saflaştırma için bu karışım 4 numaralı Gooch krozesinden süzülmüştür. Ardından süzüntü Dowex 50WX8 sodyum form reçine ile muamele edilerek reaksiyona girmemiş PdCl<sub>2</sub> uzaklaştırılmıştır. Daha sonra çözücü rotary evaporatörde uçurulup, madde oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kurutulan [PdTSPP] tartılmış ve kütlesi 191 mg olarak belirlenmiştir.

## **2.6. 2,4,6-Triklorofenolün (TCP) Oksidasyonu**

### **2.6.1. TCP'nin homojen [FeTSPP] katalizörlüğünde oksidasyonu için genel yöntem**

#### **2.6.1.1. TCP'nin [FeTSPP] katalizörüyle okzon ile oksidasyonu için genel yöntem**

25 mL'lik bir balona  $5 \times 10^{-4}$  mmol [FeTSPP] (0,5 mL sulu çözelti,  $1,0 \times 10^{-3}$  M), 0,100 mmol TCP (4,0 mL metanol çözeltisi, 0,025 M) konulup, bu karışıma 0,100 mmol KHSO<sub>5</sub> içeren 0,031 g okzon eklenmiş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 200 rpm karıştırma hızında platform çalkalayıcıda belli bir süre karıştırılmıştır. Reaksiyon için belirlenen süre sonunda reaksiyon karışımındaki substrat ve oluşan ürünler CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstre edilip, GC ile analiz edilmiştir. [FeTSPP] katalizörlüğünde okzon ile TCP oksidasyonu yukarıda anlatılanlara benzer prosedürle farklı katalizör, substrat ve oksidant miktarları için de yürütülmüştür.

#### **2.6.1.2. TCP'nin [FeTSPP] katalizörüyle Bu'OOH ile oksidasyonu için genel yöntem**

25 mL'lik bir balona  $1,0 \times 10^{-3}$  mmol [FeTSPP] (0,5 mL sulu çözelti,  $2,0 \times 10^{-3}$  M), 0,100 mmol TCP (4,0 mL metanol çözeltisi, 0,025 M) konulup, bu karışıma 0,200 mmol Bu'OOH (0,027 mL) eklenmiş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 200 rpm karıştırma hızında platform çalkalayıcıda belli bir süre karıştırılmıştır. Reaksiyon için belirlenen süre sonunda reaksiyon karışımındaki substrat ve oluşan ürünler CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstre edilip, GC ile analiz edilmiştir. [FeTSPP] katalizörlüğünde Bu'OOH ile TCP oksidasyonu yukarıda anlatılanlara benzer prosedürle farklı katalizör, substrat ve oksidant miktarları için de yürütülmüştür.

### **2.6.1.3. TCP'nin [FeTSPP] katalizörüyle H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidasyonu için genel yöntem**

25 mL'lik bir balona  $1,0 \times 10^{-3}$  mmol [FeTSPP] (0,5 mL sulu çözelti,  $2,0 \times 10^{-3}$  M), 0,500 mmol TCP (4,0 mL metanol çözeltisi, 0,125 M) konulup, bu karışıma 0,300 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,026 mL) eklenmiş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 200 rpm karıştırma hızında platform çalkalayıcıda belli bir süre karıştırılmıştır. Reaksiyon için belirlenen süre sonunda reaksiyon karışımındaki substrat ve oluşan ürünler CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstre edilip, GC ile analiz edilmiştir. [FeTSPP] katalizörlüğünde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile TCP oksidasyonu yukarıda anlatılanlara benzer prosedürle farklı katalizör, substrat ve oksidant miktarları için de yürütülmüştür.

### **2.6.2. TCP'nin homojen [CoTSPP], [CuTSPP], [NiTSPP] veya [PdTSPP] katalizörleri varlığında okzon, Bu'OOH veya H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidasyonları için genel yöntem**

[CoTSPP] katalizörünün okzon, Bu'OOH veya H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidantları varlığında yürütülen TCP oksidasyonunda, 25 mL'lik bir balona  $1 \times 10^{-3}$  mmol [CoTSPP] (0,5 mL sulu çözelti,  $1,0 \times 10^{-3}$  M), 0,100 mmol TCP (4,0 mL metanol çözeltisi, 0,025 M) konulup, bu karışıma 0,100 mmol oksidant (0,100 mmol KHSO<sub>5</sub> içeren 0,031 g okzon veya 27,4 µL Bu'OOH veya 17,1 µL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) eklenmiş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 200 rpm karıştırma hızında platform çalkalayıcıda belli bir süre karıştırılmıştır. Reaksiyon için belirlenen süre sonunda reaksiyon karışımındaki substrat ve oluşan ürünler CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstre edilip, GC ile analiz edilmiştir.

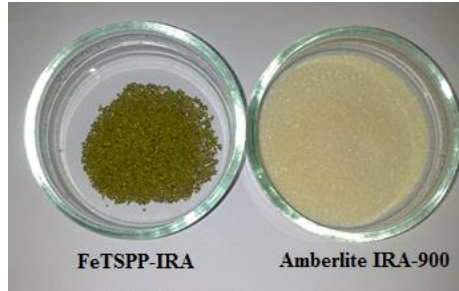
[CuTSPP], [NiTSPP] ve [PdTSPP] katalizörleri için yürütülen oksidasyon reaksiyonları, yukarıda tanımlanan [CoTSPP]:oksidant katalitik sistemlerine benzer şekilde yürütülmüştür.

### **2.6.3. TCP'nin [FeTSPP]-IRA heterojen katalizörlüğünde oksidasyonu**

#### **2.6.3.1. [FeTSPP]-IRA heterojen katalizörünün hazırlanması**

Heterojen katalizörleri hazırlamak amacıyla ilk olarak destek olarak kullanılacak Amberlite IRA-900 anyon değiştirici reçinesinin nem içeriği

belirlenmiştir. Nem içeriği %58,8 olarak belirlenen IRA-900 reçinesi daha aktif hale getirmek için asit ile muamele edilmiştir. Bu amaçla; 12,15 g reçine 100 mL 1 M HCl çözeltisi içerisinde 2 gün bekletilmiş, sonra süzülüp, saf su ile yıkanmıştır. Bu reçinenin üzerine 50 mL su ve [FeTSPP] parça parça olarak toplam 51,2 mg ilave edilip platform çalkalayıcıda 200 rpm karıştırma hızında 2 hafta karıştırılmıştır. Bu süre sonunda sıvı fazın tamamen renksiz hale gelmesinden ilave edilen [FeTSPP]'nin tamamının reçineye bağlandığı anlaşılmıştır. Daha sonra hazırlanan bu heterojen katalizör süzülüp saf su ile yıkanmıştır. Yıkama suyunda hiç renklenme olmamasından bağlanan [FeTSPP]'nin sızma yapmadığı anlaşılmıştır. 100 mg'ında  $1 \times 10^{-3}$  mmol [FeTSPP] içerecek şekilde hazırlanan [FeTSPP]-IRA vakum etüvünde  $50^{\circ}\text{C}$ 'de kurutularak oksidasyon deneylerine hazır hale getirilmiştir. Amberlite IRA-900 anyon değiştirici reçinesinin ve hazırlanan [FeTSPP]-IRA heterojen katalizörünün fotoğrafı Şekil 2.1'de verilmiştir.



**Şekil 2.1.** Amberlite IRA-900 anyon değiştirici reçinesinin ve [FeTSPP]-IRA'nın fotoğrafları

### **2.6.3.2. TCP'nin [FeTSPP]-IRA katalizörlüğünde okzon ile oksidasyonu için genel yöntem**

25 mL'lik bir balona 0,100 mmol TCP (4,0 mL metanol çözeltisi, 0,025 M), 0,5 mL su ve  $5 \times 10^{-4}$  mmol [FeTSPP] içeren 50 mg [FeTSPP]-IRA konulup bu karışıma 0,100 mmol  $\text{KHSO}_5$  içeren 0,031 g okzon eklenmiştir. Bu reaksiyon karışımı oda sıcaklığında, platform çalkalayıcıda 200 rpm karıştırma hızında karıştırılmıştır. Belli bir süre sonunda katalizör süzülerek ayrılmış, geriye kalan reaksiyon karışımından organik maddeler diklorometan ile ekstre edilip GC ile analiz edilmiştir. [FeTSPP]-IRA katalizörlüğünde okzon ile TCP oksidasyonu yukarıda anlatılanlara benzer prosedürle farklı katalizör, substrat ve oksidant miktarları için de yürütülmüştür.

### **2.6.3.3. TCP'nin [FeTSPP]-IRA katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonu için genel yöntem**

25 mL'lik bir balona 0,100 mmol TCP (4,0 mL metanol çözeltisi, 0,025 M), 0,5 mL su ve  $1 \times 10^{-3}$  mmol [FeTSPP] içeren 100 mg [FeTSPP]-IRA konulup bu karışıma Bu'OOH (27,4  $\mu$ L, 0,200 mmol) eklenmiştir. Bu reaksiyon karışımı oda sıcaklığında, platform çalkalayıcıda 200 rpm karıştırma hızında karıştırılmıştır. Belli bir süre sonunda katalizör süzülerek ayrılmış, geriye kalan reaksiyon karışımından organik maddeler diklorometan ile ekstre edilip GC ile analiz edilmiştir. [FeTSPP]-IRA katalizörlüğünde Bu'OOH ile TCP oksidasyonu için zaman taraması ve tekrar kullanılabilirlik deneyleri yukarıda anlatılanlara benzer prosedürle yürütülmüştür.

### **2.6.3.4. TCP'nin [FeTSPP]-IRA katalizörlüğünde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidasyonu için genel yöntem**

25 mL'lik bir balona 0,500 mmol TCP (4,0 mL metanol çözeltisi, 0,125 M), 0,5 mL su ve  $1 \times 10^{-3}$  mmol [FeTSPP] içeren 100 mg [FeTSPP]-IRA konulup bu karışıma H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (25,7  $\mu$ L, 0,300 mmol) eklenmiştir. Bu reaksiyon karışımı oda sıcaklığında, platform çalkalayıcıda 200 rpm karıştırma hızında karıştırılmıştır. Belli bir süre sonunda katalizör süzülerek ayrılmış, geriye kalan reaksiyon karışımından organik maddeler diklorometan ile ekstre edilip GC ile analiz edilmiştir.

### **2.6.4. TCP oksidasyon karışımlarının ekstraksiyonu ve analizleri**

TCP oksidasyonu belli bir süre yürütüldükten sonra reaksiyon karışımı hemen bir deney tüpüne aktarılmış ve organik maddeler diklorometan ile ekstre edilmiştir. Ekstre işleminde reaksiyon karışımının bulunduğu deney tüpüne 2 mL diklorometan ilave edildikten sonra deney tüpü içeriği uygun bir şekilde çalkalanarak ekstre işlemi gerçekleştirilmiştir. Ayrılan diklorometan fazı bir pipet yardımıyla diğer bir deney tüpüne aktarılmıştır. Bu ekstre işlemi reaksiyon karışımı fazında organik madde kalmayınca kadar 4 kez tekrarlanmıştır.

Reaksiyon karışımının analizi gaz kromatografisi ile uygun bir sıcaklık programı kullanılarak yapılmıştır. Aşağıda verilen sıcaklık programı uygulanarak analiz SE-54 kapiler kolonda 12 dakikada gerçekleştirilmiştir (Çizelge 2.1).

**Çizelge 2.1.** TCP oksidasyon analizleri için kullanılan sıcaklık programı

Enjeksiyon ünitesi sıcaklığı: 250°C

Dedektör ünitesi sıcaklığı: 300°C

Sıcaklık programı:

50 °C  $\xrightarrow{1,25 \text{ dk}}$  50 °C  $\xrightarrow{40 \text{ °C/dk}}$  200 °C  $\xrightarrow{30 \text{ °C/dk}}$  300 °C  $\xrightarrow{3,67 \text{ dk}}$  300 °C

Taşıyıcı gaz: Helyum

Taşıyıcı gaz akış hızı: 1,5 ml/dk

Örnek hacmi: 1 µl

Split oranı: 1/20

### **2.6.5. TCP oksidasyonunda homojen [FeTSPP], heterojen [FeTSPP]-IRA ve heterojen [FeTSPP]-lateks katalizörlerinin tekrar kullanılabilirlik deneyleri**

#### **2.6.5.1. TCP oksidasyonunda [FeTSPP] katalizörünün okzon ile tekrar kullanılabilirlik deneyleri**

Homojen katalizörün tekrar kullanılabilirlik deneylerinde, 25 mL'lik bir balona  $5 \times 10^{-4}$  mmol [FeTSPP] (0,5 mL sulu çözelti,  $1,0 \times 10^{-3}$  M), 0,100 mmol TCP (4,0 mL metanol çözeltisi, 0,025 M) konulup, bu karışıma 0,100 mmol KHSO<sub>5</sub> içeren 0,031 g okzon eklenmiş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında, platform çalkalayıcıda 200 rpm'de 30 dakika karıştırılmıştır. Ardından reaksiyon karışımının diklorometan ile ekstre edilmesiyle TCP ve oksidasyon ürünleri reaksiyon ortamından alınmış ve böylece ilk çevrim tamamlanmıştır. Reaksiyon ortamını tekrar 4,5 mL yapmak için CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstraksiyon sonucu azalan miktar kadar ortama metanol ilavesi yapılmıştır. Daha sonra reaksiyon ortamına 0,200 mmol TCP ve 0,100 mmol KHSO<sub>5</sub> içeren 0,031 g okzon eklenip reaksiyon tekrar 30 dakika yürütülerek ikinci çevrim gerçekleştirilmiş ve organik maddeler yukarıda anlatıldığı gibi ortamdan ekstre ile ayrılmıştır. Benzer şekilde katalizörün 3. kez



tekrar kullanılabilirlik deneyleri yürütülmüş ve her bir çevrimdeki TCP dönüşümü GC analizi ile belirlenmiştir.

#### **2.6.5.2. TCP oksidasyonunda [FeTSPP] katalizörünün Bu'OOH ile tekrar kullanılabilirlik deneyleri**

Homojen katalizörün tekrar kullanılabilirlik deneylerinde, 25 mL'lik bir balona  $1,0 \times 10^{-3}$  mmol [FeTSPP] (0,5 mL sulu çözelti,  $2,0 \times 10^{-3}$  M), 0,100 mmol TCP (4,0 mL metanol çözeltisi, 0,025 M) konulup, bu karışıma Bu'OOH (0,027 mL, 0,200 mmol) eklenmiş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında, platform çalkalayıcıda 200 rpm'de 1 saat karıştırılmıştır. Ardından reaksiyon karışımının diklorometan ile ekstre edilmesiyle TCP ve oksidasyon ürünleri reaksiyon ortamından alınmış ve böylece ilk çevrim tamamlanmıştır. Reaksiyon ortamını tekrar 4,5 mL yapmak için CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstraksiyon sonucu azalan miktar kadar ortama metanol ilavesi yapılmıştır. Daha sonra reaksiyon ortamına 0,100 mmol TCP ve 0,200 mmol Bu'OOH eklenip reaksiyon tekrar 1 saat yürütülerek ikinci çevrim gerçekleştirilmiş ve organik maddeler yukarıda anlatıldığı gibi ortamdan ekstre ile ayrılmıştır. Benzer şekilde katalizörün 3. ve 4. kez tekrar kullanılabilirlik deneyleri yürütülmüş ve her bir çevrimdeki TCP dönüşümü GC analizi ile belirlenmiştir.

#### **2.6.5.3. TCP oksidasyonunda [FeTSPP] katalizörünün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile tekrar kullanılabilirlik deneyleri**

Homojen katalizörün tekrar kullanılabilirlik deneylerinde, 25 mL'lik bir balona  $1,0 \times 10^{-3}$  mmol [FeTSPP] (0,5 mL sulu çözelti,  $2,0 \times 10^{-3}$  M), 0,500 mmol TCP (4,0 mL metanol çözeltisi, 0,125 M) konulup, bu karışıma H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,026 mL, 0,300 mmol) eklenmiş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında, platform çalkalayıcıda 200 rpm'de 1 saat karıştırılmıştır. Ardından reaksiyon karışımının diklorometan ile ekstre edilmesiyle TCP ve oksidasyon ürünleri reaksiyon ortamından alınmış ve böylece ilk çevrim tamamlanmıştır. Reaksiyon ortamını tekrar 4,5 mL yapmak için CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstraksiyon sonucu azalan miktar kadar ortama metanol ilavesi yapılmıştır. Daha sonra reaksiyon ortamına 0,500 mmol TCP ve 0,300 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenip reaksiyon tekrar 1 saat yürütülerek ikinci çevrim

gerçekleştirilmiş ve organik maddeler yukarıda anlatıldığı gibi ortamdan ekstre ile ayrılmıştır. Benzer şekilde katalizörün 3. kez tekrar kullanılabilirlik deneyleri yürütülmüş ve her bir çevrimdeki TCP dönüşümü GC analizi ile belirlenmiştir.

#### **2.6.5.4. TCP oksidasyonunda [FeTSPP]-IRA katalizörünün okzon ile tekrar kullanılabilirlik deneyleri**

Heterojen katalizörün tekrar kullanılabilirlik deneylerinde, 25 mL'lik bir balona 0,5 mL su,  $5 \times 10^{-4}$  mmol [FeTSPP] içeren 50 mg [FeTSPP]-IRA, 0,100 mmol TCP (4,0 mL metanol çözeltisi, 0,025 M) konulup, bu karışıma 0,100 mmol KHSO<sub>5</sub> içeren 0,031 g okzon eklenmiş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında, platform çalkalayıcıda 200 rpm'de 3 saat karıştırılmıştır. Ardından reaksiyon karışımı süzölmüş, süzöntü diklorometan ile ekstre edilerek TCP ve oksidasyon ürünleri reaksiyon ortamından alınmış ve böylece ilk çevrim tamamlanmıştır. Reaksiyon ortamından ayrılan heterojen katalizör tekrar 25 mL'lik balona alınmış, 0,5 mL su ve 0,100 mmol TCP (4,0 mL metanol çözeltisi, 0,025 M) konulup, bu karışıma 0,100 mmol KHSO<sub>5</sub> içeren 0,031 g okzon eklenip reaksiyon tekrar 3 saat yürütülerek ikinci çevrim gerçekleştirilmiştir. Ardından organik maddeler yukarıda anlatıldığı gibi ortamdan ekstre ile ayrılmıştır. Benzer şekilde katalizörün 3. kez tekrar kullanılabilirlik deneyleri yürütülmüş ve her bir çevrimdeki TCP dönüşümü GC analizi ile belirlenmiştir.

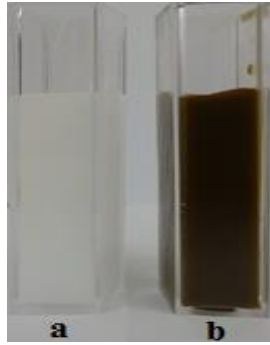
#### **2.6.5.5. TCP oksidasyonunda [FeTSPP]-IRA katalizörünün Bu'OOH ile tekrar kullanılabilirlik deneyleri**

Heterojen katalizörün tekrar kullanılabilirlik deneylerinde, 25 mL'lik bir balona 0,5 mL su,  $1 \times 10^{-3}$  mmol [FeTSPP] içeren 100 mg [FeTSPP]-IRA, 0,100 mmol TCP (4,0 mL metanol çözeltisi, 0,025 M) konulup, bu karışıma Bu'OOH (27,4 µL, 0,200 mmol) eklenmiş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında, platform çalkalayıcıda 200 rpm'de 9 saat karıştırılmıştır. Ardından reaksiyon karışımı süzölmüş, süzöntü diklorometan ile ekstre edilerek TCP ve oksidasyon ürünleri reaksiyon ortamından alınmış ve böylece ilk çevrim tamamlanmıştır. Reaksiyon ortamından ayrılan heterojen katalizör tekrar 25 mL'lik balona alınmış, 0,5 mL su ve 0,100 mmol TCP (4,0 mL metanol çözeltisi, 0,025 M) konulup, bu karışıma

Bu'OOH (27,4 µL, 0,200 mmol) eklenip reaksiyon tekrar 9 saat yürütülerek ikinci çevrim gerçekleştirilmiştir. Ardından organik maddeler yukarıda anlatıldığı gibi ortamdan ekstre ile ayrılmıştır. Benzer şekilde katalizörün 3. kez tekrar kullanılabilirlik deneyleri yürütülmüş ve her bir çevrimdeki TCP dönüşümü GC analizi ile belirlenmiştir.

#### **2.6.5.6. TCP oksidasyonunda [FeTSPP]-lateks katalizörünün okzon ile tekrar kullanılabilirlik deneyleri**

İlk olarak Türk ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen (Türk, 2011) %50 kuaternize amonyum grubu içeren lateks çözeltisine [FeTSPP] bağlanarak heterojen katalizör elde edilmiştir. Bunun için 9,7 mg [FeTSPP] 2,6 mL suda çözülmüş, üzerine 2,4 mL lateks çözeltisi ilave edilmiş ve çözelti 200 rpm karıştırma hızında platform çalkalayıcı ile 1 hafta karıştırılmıştır. %50 kuaternize amonyum grubu içeren katyonik lateks ve hazırlanan [FeTSPP]-lateks heterojen katalizörünün fotoğrafı Şekil 2.2'de verilmiştir.



**Şekil 2.2.** %50 kuaternize amonyum grubu içeren lateks çözeltisinin (a) ve [FeTSPP]-lateks çözeltilerinin (b) fotoğrafları

Hazırlanan lateks sistemli heterojen katalizörün tekrar kullanılabilirlik deneylerinde, 25 mL'lik bir balona 0,25 mL su, [FeTSPP]-lateks ( $5 \times 10^{-4}$  mmol [FeTSPP] içeren 0,25 mL lateks çözeltisi), 0,100 mmol TCP (4,0 mL metanol çözeltisi, 0,025 M) konulup, bu karışıma karışıma 0,100 mmol KHSO<sub>5</sub> içeren 0,031 g okzon eklenmiş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında, platform çalkalayıcıda 200 rpm'de 3 saat karıştırılmıştır. Ardından reaksiyon karışımı santrifüjlenmiş, üstte kalan çözelti diklorometan ile ekstre edilerek TCP ve oksidasyon ürünleri reaksiyon ortamından alınmış ve böylece ilk çevrim tamamlanmıştır. Reaksiyon

ortamından ayrılan heterojen katalizör tekrar 25 mL'lik balona alınmış ve 0,25 mL su, 0,100 mmol TCP (4,0 mL metanol çözeltisi, 0,025 M) konulup, bu karışıma 0,100 mmol KHSO<sub>5</sub> içeren 0,031 g okzon eklenip reaksiyon tekrar 3 saat yürütülerek ikinci çevrim gerçekleştirilmiştir. Ardından organik maddeler yukarıda anlatıldığı gibi ortamdan ekstre ile ayrılmıştır. Benzer şekilde katalizörün 3. kez tekrar kullanılabilirlik deneyleri yürütülmüş ve her bir çevrimdeki TCP dönüşümü GC analizi ile belirlenmiştir.

### **2.6.6. TCP oksidasyonunda homojen [FeTSPP] katalizörünün bozunma deneyleri**

#### **2.6.6.1. TCP oksidasyonunda [FeTSPP] katalizörünün okzon ile bozunma deneyleri**

25 mL'lik bir balona  $1,0 \times 10^{-3}$  mmol [FeTSPP] (1,0 mL sulu çözelti,  $1,0 \times 10^{-3}$  M), 0,200 mmol TCP (8,0 mL metanol çözeltisi, 0,025 M) konulup karışım belli bir süre karıştırılmış ve bu karışımdan 0,5 mL alınarak 8:1 (v/v) metanol-su karışımı ile 10 kez seyreltilmiştir. Bu çözeltinin UV-görünür bölge spektrumu alınarak [FeTSPP]'nin reaksiyon başlamadan önceki miktarı belirlenmiştir. Daha sonra geriye kalan karışıma 0,200 mmol KHSO<sub>5</sub> içeren 0,062 g okzon eklenmiş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bu karışımdan belli zamanlarda (reaksiyon başlar başlamaz, 1 dk, 2 dk, 3 dk, 4 dk, 10 dk, 15 dk, 30 dk) alınan 0,5 mL'lik örneklerin 8:1 (v/v) metanol-su karışımı ile 10 kez seyreltilerek UV-görünür bölge spektrumları alınmıştır. Bu şekilde katalizörün zamanla bozunması takip edilmiştir.

#### **2.6.6.2. TCP oksidasyonunda [FeTSPP] katalizörünün Bu'OOH ile bozunma deneyleri**

25 mL'lik bir balona  $2,0 \times 10^{-3}$  mmol [FeTSPP] (1,0 mL sulu çözelti,  $2,0 \times 10^{-3}$  M), 0,200 mmol TCP (8,0 mL metanol çözeltisi, 0,0025 M) konulup karışım belli bir süre karıştırılmış ve bu karışımdan 0,5 mL alınarak 8:1 (v/v) metanol-su karışımı ile 10 kez seyreltilmiştir. Bu çözeltinin UV-görünür bölge spektrumu alınarak [FeTSPP]'nin reaksiyon başlamadan önceki miktarı

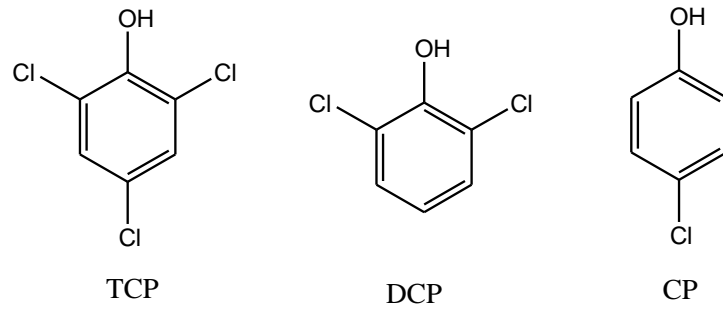
belirlenmiştir. Daha sonra geriye kalan karışıma 0,400 mmol Bu<sup>t</sup>OOH (0,054 mL) eklenmiş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bu karışımdan belli zamanlarda (reaksiyon başlar başlamaz, 1 dk, 2 dk, 3 dk, 4 dk, 5 dk, 15 dk, 30 dk, 1 sa) alınan 0,5 ml'lik örneklerin 8:1 (v/v) metanol-su karışımı ile 10 kez seyreltilerek UV-görünür bölge spektrumları alınmıştır. Bu şekilde katalizörün zamanla bozunması takip edilmiştir.

### **2.6.6.3. TCP oksidasyonunda [FeTSPP] katalizörünün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile bozunma deneyleri**

25 mL'lik bir balona  $2,0 \times 10^{-3}$  mmol [FeTSPP] (1,0 mL sulu çözelti,  $2,0 \times 10^{-3}$  M), 1,000 mmol TCP (8,0 mL metanol çözeltisi, 0,125 M) konulup karışım belli bir süre karıştırılmış ve bu karışımdan 0,5 mL alınarak 8:1 (v/v) metanol-su karışımı ile 10 kez seyreltilmiştir. Bu çözeltinin UV-görünür bölge spektrumu alınarak [FeTSPP]'nin reaksiyon başlamadan önceki miktarı belirlenmiştir. Daha sonra geriye kalan karışıma 0,600 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,051 mL) eklenmiş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bu karışımdan belli zamanlarda (reaksiyon başlar başlamaz, 1 dk, 2 dk, 3 dk, 4 dk, 5 dk, 15 dk, 1 sa) alınan 0,5 mL'lik örneklerin 8:1 (v/v) metanol-su karışımı ile 10 kez seyreltilerek UV-görünür bölge spektrumları alınmıştır. Bu şekilde katalizörün zamanla bozunması takip edilmiştir.

### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çevre kirleticisi olan fenollerin oksidasyon ile daha kolay biyoparçalanabilir türlere dönüştürülmesi ve böylece doğada birikimlerinin önlenmesi mümkündür. Bu çalışmada klorlu çevre kirleticisi 2,4,6-triklorofenol (TCP), 2,6-diklorofenol (DCP) ve 4-klorofenolün (CP) demir(III)-tetrafenilporfirin tetrasülfonat [FeTSPP] katalizörlüğünde okzon ( $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ ), *tert*-butilhidroperoksit ( $\text{Bu}'\text{OOH}$ ) veya hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ile oksidasyonları incelenmiş ve her 3 fenolünde oksidasyona uğradıkları belirlenmiştir. Ancak GC ile hem nitel hem de nicel analize 2,4,6-triklorofenolün uygun olması nedeniyle klorlu çevre kirleticisi fenollere model madde olarak TCP seçilmiştir. Bu fenolün okzon,  $\text{Bu}'\text{OOH}$  veya  $\text{H}_2\text{O}_2$  oksidantları ile %10-15 (V/V) su içeren metanol-su karışımındaki oksidasyonlarına demir(III)-tetrafenilporfirin tetrasülfonat ([FeTSPP]), kobalt(III)-tetrafenilporfirin tetrasülfonat ([CoTSPP]), bakır(II)-tetrafenilporfirin tetrasülfonat ([CuTSPP]), nikel(II)-tetrafenilporfirin tetrasülfonat ([NiTSPP]) ve paladyum(II)-tetrafenilporfirin tetrasülfonatın ([PdTSPP]) katalitik etkileri araştırılmıştır. Yapılan araştırmalar sonucu her üç oksidant ile TCP oksidasyonunda [FeTSPP]'nin katalitik aktivite gösterdiği belirlenirken, diğer türler ([CoTSPP], [CuTSPP], [NiTSPP] ve [PdTSPP]) için ise herhangi bir katalitik aktivite gözlenmemiştir. Ayrıca hazırlanan heterojen [FeTSPP]-IRA ve [FeTSPP]-lateks katalizör sistemlerinin de TCP oksidasyonundaki katalitik aktiviteleri araştırılmıştır.

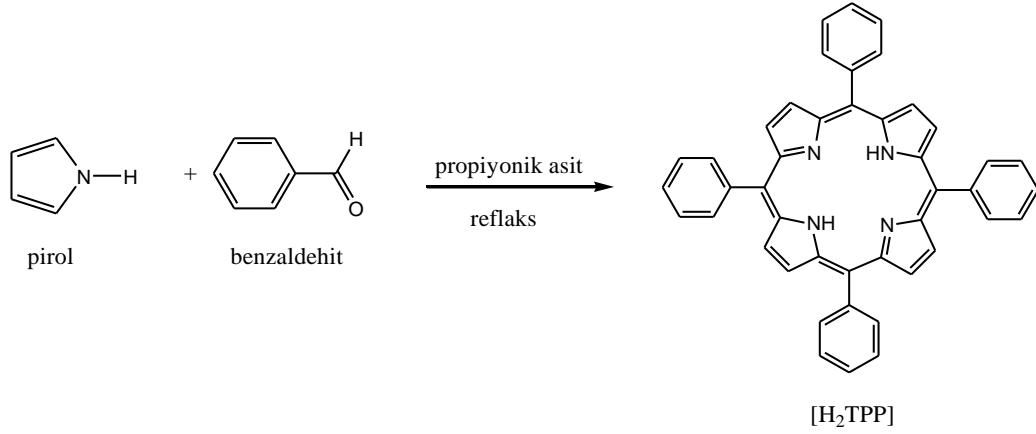


Şekil 3.1. TCP, DCP ve CP'nin kimyasal yapıları

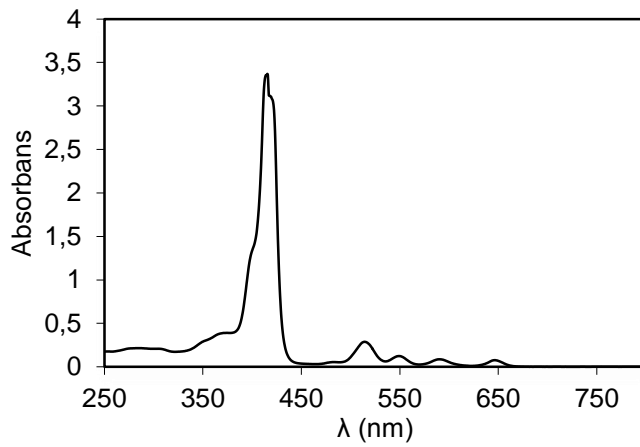
### 3.1. TCP Oksidasyonu için Sentezlenen Katalizörlerin Karakterizasyonları

#### 3.1.1. 5,10,15,20-Tetrafenilporfirinin ( $H_2TPP$ ) karakterizasyonu

[ $H_2TPP$ ] orto konumunda süstitüent içermeyen en temel porfirindir. Propiyonik asit içerisinde pirol ve benzaldehitin Adler ve ark.'nın (1967) yöntemine göre reaksiyona sokulmasıyla [ $H_2TPP$ ] sentezlenmiştir (Şekil 3.2). Elde edilen ürünün UV-görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak spektrumu alınmıştır (Şekil 3.3). Alınan UV spektrumunda Soret bandının 416 nm'de, Q bandlarının ise sırasıyla 516, 553, 595 ve 650 nm'de geldiği saptanmıştır. Literatürde Paul-Roth ve ark.'nın (2007) yapmış olduğu çalışmada [ $H_2TPP$ ] için Soret bandının 417 nm'de, Q bandlarının ise sırasıyla 513, 548, 589 ve 646 nm'de geldiği belirtilmiştir.



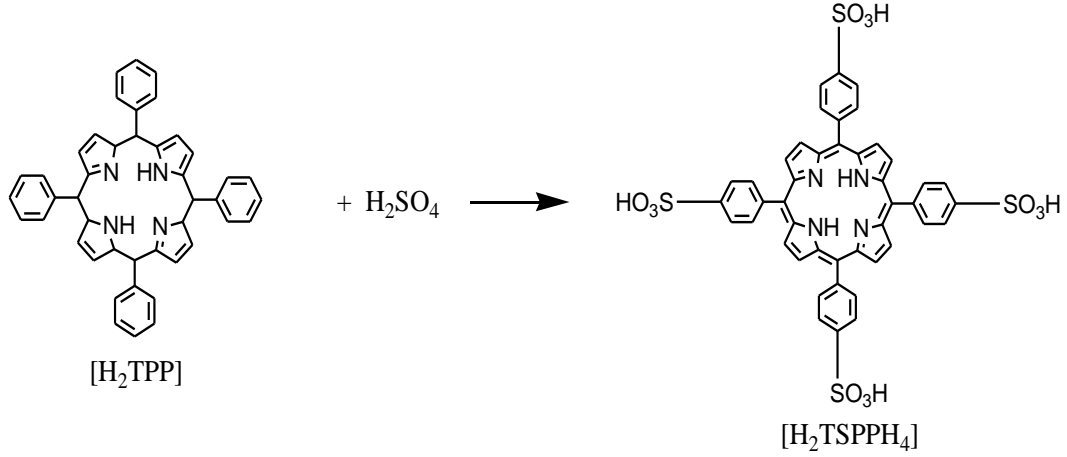
Şekil 3.2. [ $H_2TPP$ ] sentezi



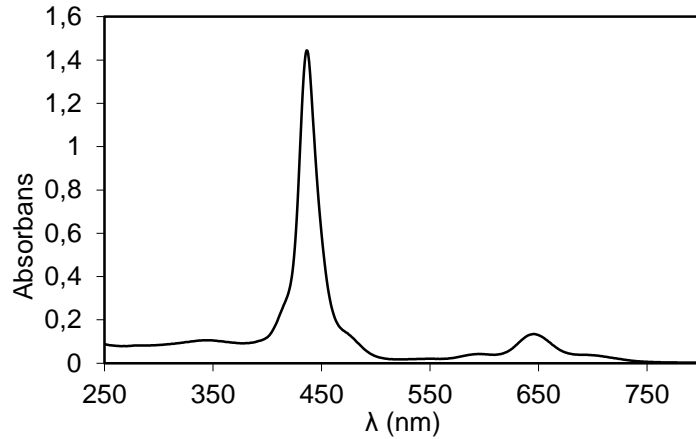
Şekil 3.3. [ $H_2TPP$ ]'nin UV-görünür bölge spektrumu

### 3.1.2. 5,10,15,20-Tetra(4-sülfonatofenil)porfirinin ( $H_2TSPPH_4$ ) karakterizasyonu

Porfirinlere suda çözünürlük kazandırmak amacıyla literatürde derişik ya da dumanlı  $H_2SO_4$  içinde sülfolama reaksiyonları örnek verilmiştir (Fleischer ve ark., 1971; Türk ve Ford, 1991). [ $H_2TPP$ ]’nin derişik  $H_2SO_4$  ile reaksiyona sokulmasıyla sülfolanmış porfirin sentezlenmiş (Şekil 3.4) ve elde edilen ürünün UV-görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak spektrumu alınmıştır (Şekil 3.5). Alınan UV spektrumunda Soret bandının 438 nm’de, Q bandının ise 649 nm’de geldiği saptanmıştır. Literatürde Herrmann ve ark.’nın (1977) yapmış olduğu çalışmada [ $H_2TSPPH_4$ ] için Soret bandının 434 nm’de geldiği belirtilmiştir.



Şekil 3.4. [ $H_2TSPPH_4$ ] sentezi

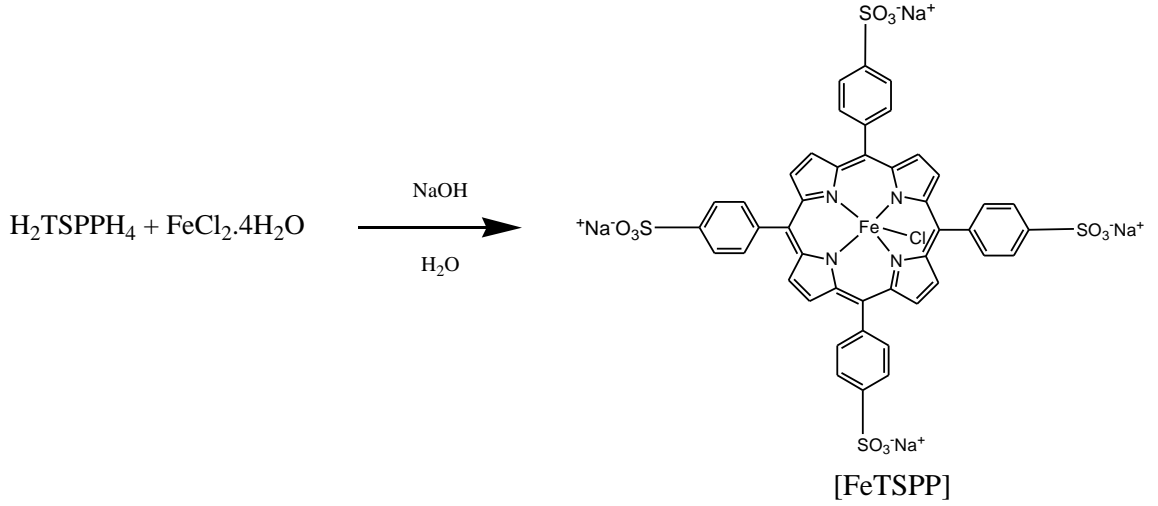


Şekil 3.5. [ $H_2TSPPH_4$ ]’ün UV-görünür bölge spektrumu

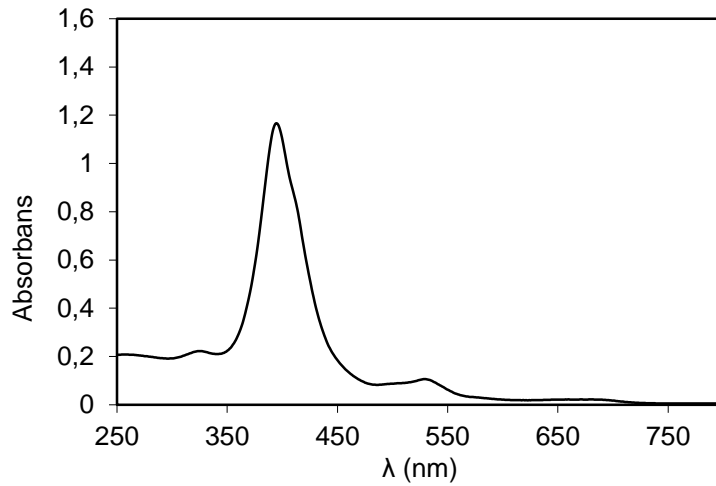


### 3.1.3. Demir(III)-Tetrafenilporfirin Tetrasülfonatın [FeTSPP] karakterizasyonu

[H<sub>2</sub>TSPPH<sub>4</sub>]'e metal bağlanması Fleischer ve ark.'nın (1971) yöntemine göre hafif bazik ortamda sülfolanmış porfirinin ve metal tuzunun reaksiyona sokulmasıyla elde edilmiştir (Şekil 3.6). Elde edilen ürünün UV-görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak spektrumu alınmıştır (Şekil 3.7). Alınan UV spektrumunda Soret bandının 397 nm'de, Q bandının ise 537 nm'de geldiği saptanmıştır. Literatürde Vilhena ve Louro'nun (2004) yapmış olduğu çalışmada [FeTSPP] için Soret bandının 394 nm'de, Q bandının ise 528 nm' de geldiği belirtilmiştir.



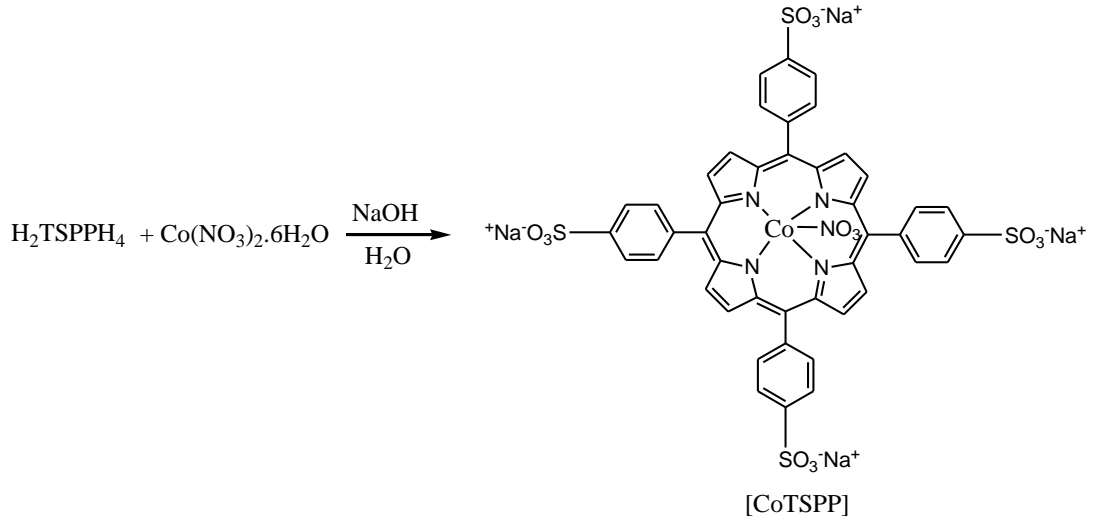
Şekil 3.6. [FeTSPP] sentezi



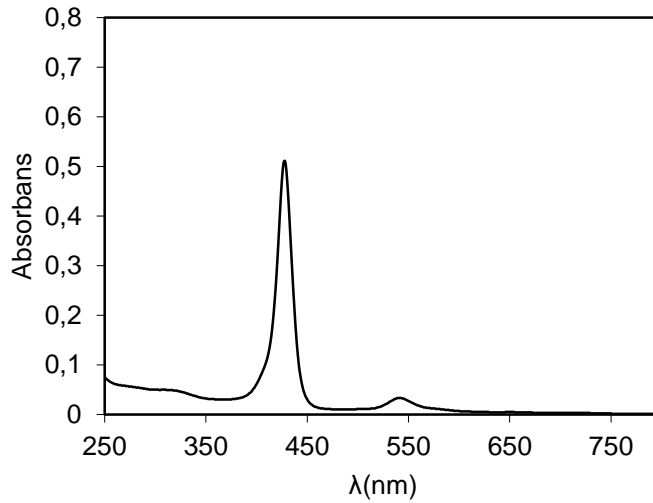
Şekil 3.7. [FeTSPP]'nin UV-görünür bölge spektrumu

### 3.1.4. Kobalt(III)-Tetrafenilporfirin Tetrasülfonatın [CoTSPP] karakterizasyonu

[H<sub>2</sub>TSPPH<sub>4</sub>]'e metal bağlanması Fleischer ve ark.'nın (1971) yöntemine göre hafif bazik ortamda sülfolanmış porfirinin ve metal tuzunun reaksiyona sokulmasıyla elde edilmiştir (Şekil 3.8). Elde edilen ürünün UV-görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak spektrumu alınmıştır (Şekil 3.9). Alınan UV spektrumunda Soret bandının 429 nm'de, Q bandının ise 545 nm'de geldiği saptanmıştır. Literatürde Mathura ve ark.'nın (2012) yapmış olduğu çalışmada [CoTSPP] için Soret bandının 424 nm'de, Q bandının ise 537 nm' de geldiği belirtilmiştir.



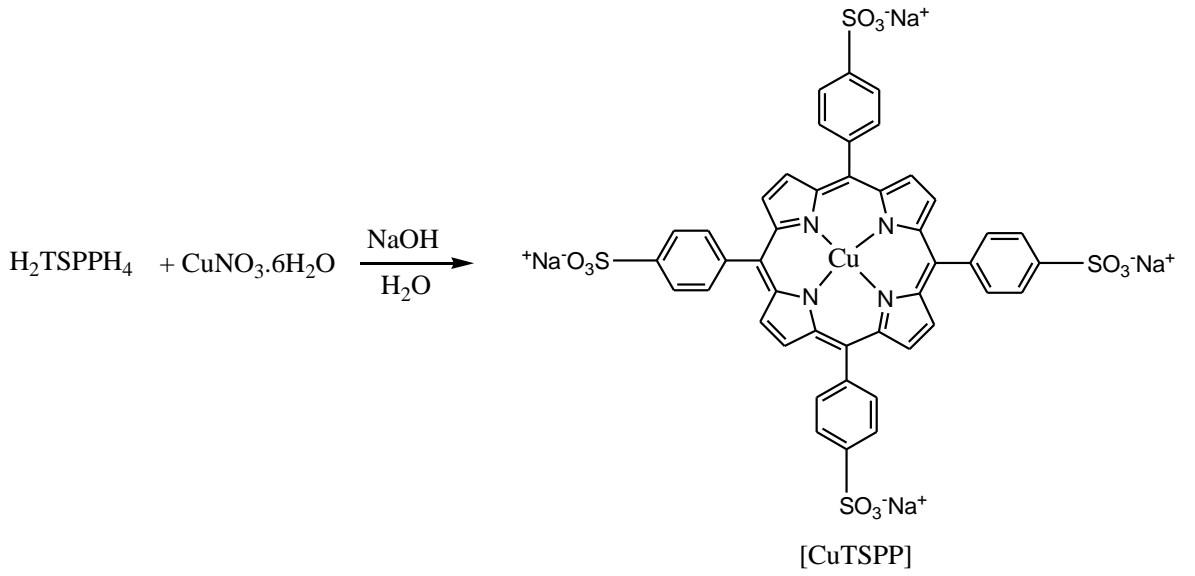
Şekil 3.8. [CoTSPP] sentezi



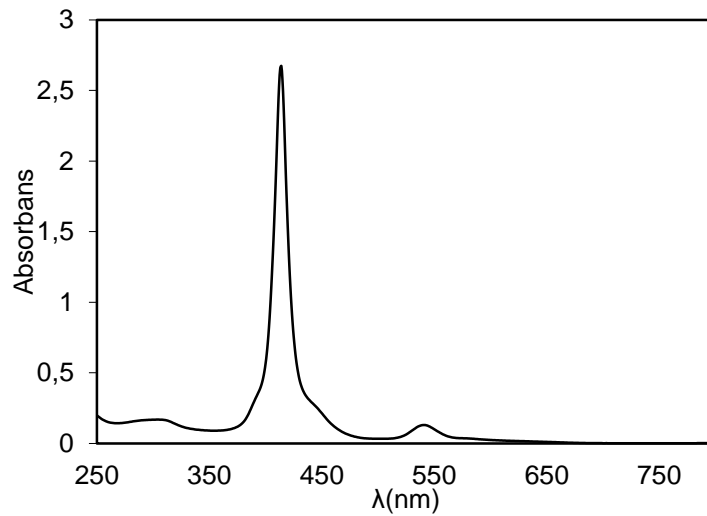
Şekil 3.9. [CoTSPP]'nin UV-görünür bölge spektrumu

### 3.1.5. Bakır(II)-Tetrafenilporfirin Tetrasülfonatın [CuTSPP] karakterizasyonu

[H<sub>2</sub>TSPPH<sub>4</sub>]'e metal bağlanması Fleischer ve ark.'nın (1971) yöntemine göre hafif bazik ortamda sülfolanmış porfirinin ve metal tuzunun reaksiyona sokulmasıyla elde edilmiştir (Şekil 3.10). Elde edilen ürünün UV-görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak spektrumu alınmıştır (Şekil 3.11). Alınan UV spektrumunda Soret bandının 413 nm'de, Q bandının ise 544 nm'de geldiği saptanmıştır.



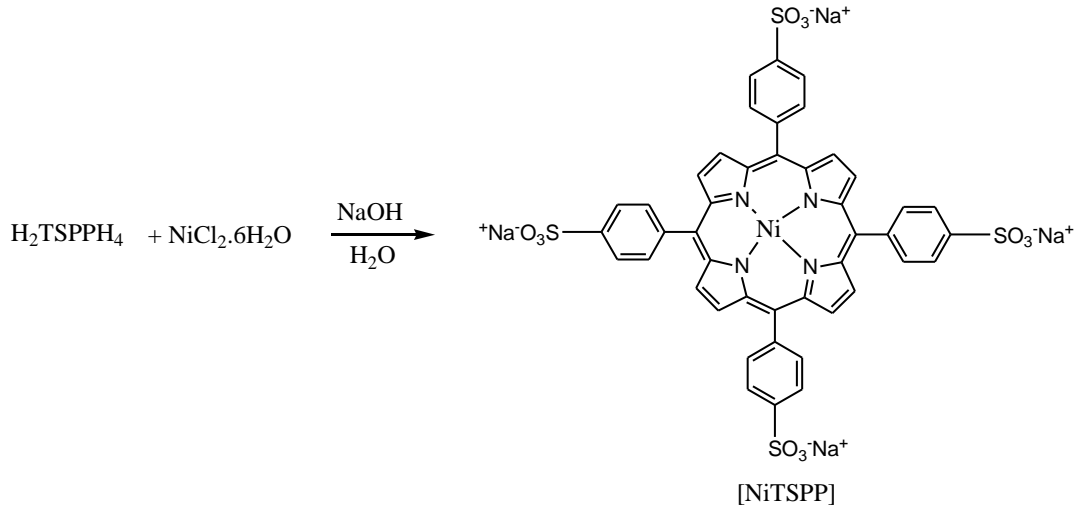
Şekil 3.10. [CuTSPP] sentezi



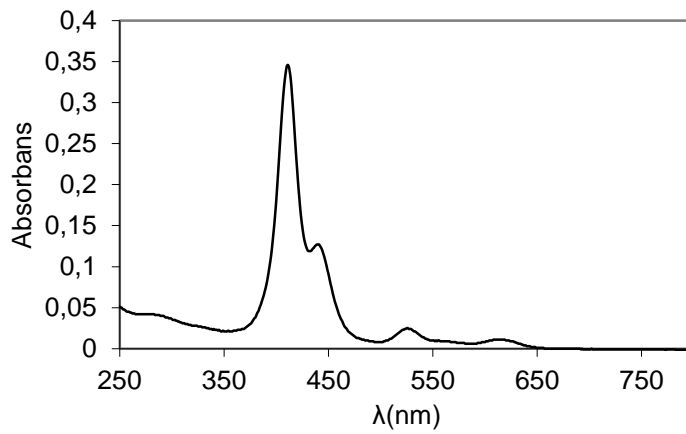
Şekil 3.11. [CuTSPP]'nin UV-görünür bölge spektrumu

### 3.1.6. Nikel(II)-Tetrafenilporfirin Tetrasülfofatın [NiTSP] karakterizasyonu

[H<sub>2</sub>TSPPH<sub>4</sub>]'e metal bağlanması Fleischer ve ark.'nın (1971) yöntemine göre hafif bazik ortamda sülfolanmış porfirinin ve metal tuzunun reaksiyona sokulmasıyla elde edilmiştir (Şekil 3.12). Elde edilen ürünün UV-görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak spektrumu alınmıştır (Şekil 3.13). Alınan UV spektrumunda Soret bandının 413 nm'de, Q bandlarının ise 530 ve 614 nm'de geldiği saptanmıştır. Alınan spektrumda [NiTSP]'ye ait pikin 443 nm'de omuz vermesinden ortamda metallenmeden kalan porfirin olduğu saptanmıştır. Literatürde Choi ve ark.'nın (2013) yapmış olduğu çalışmada [NiTSP] için Soret bandının 409 nm'de geldiği belirtilmiştir.



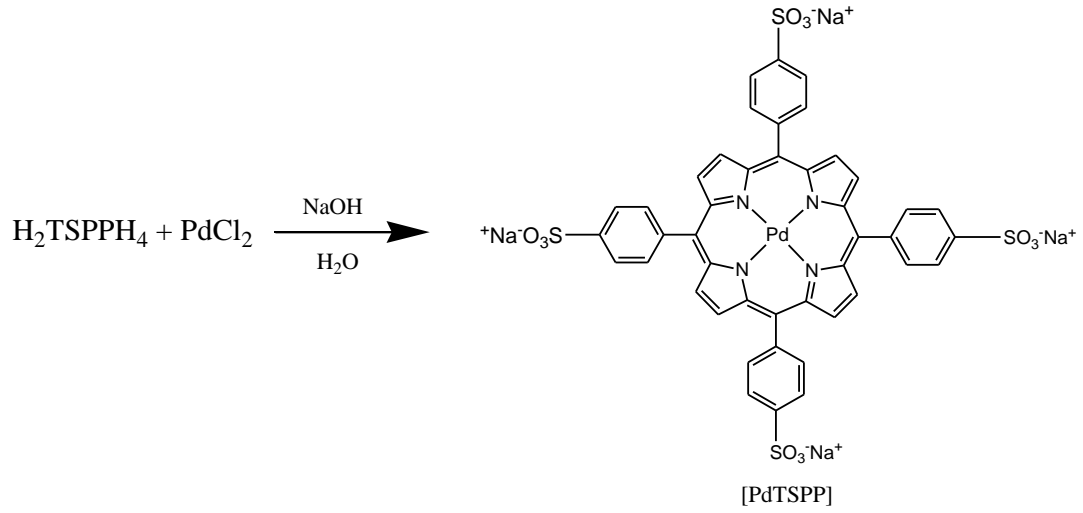
Şekil 3.12. [NiTSP] sentezi



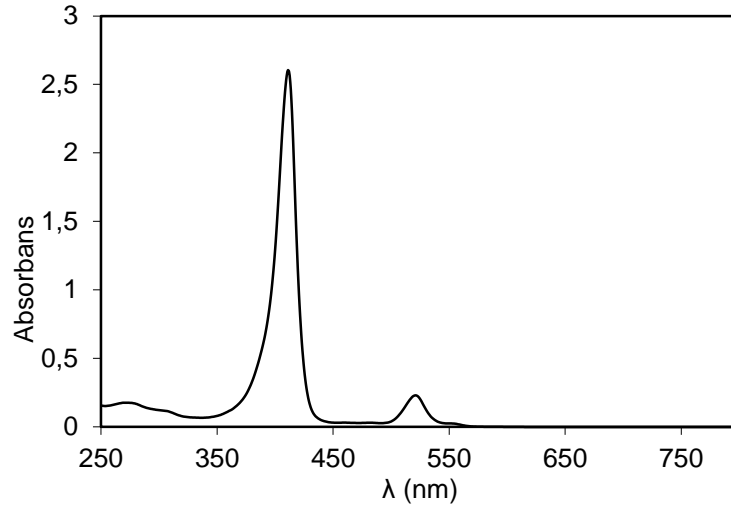
Şekil 3.13. [NiTSP]'nin UV-görünür bölge spektrumu

### 3.1.7. Paladyum(II)-Tetrafenilporfirin Tetrasülfonatın [PdTSPP] karakterizasyonu

[H<sub>2</sub>TSPPH<sub>4</sub>]'e metal bağlanması Fleischer ve ark.'nın (1971) yöntemine göre hafif bazik ortamda sülfolanmış porfirinin ve metal tuzunun reaksiyona sokulmasıyla elde edilmiştir (Şekil 3.14). Elde edilen ürünün UV-görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak spektrumu alınmıştır (Şekil 3.15). Alınan UV spektrumunda Soret bandının 412 nm'de, Q bandının ise 524 nm'de geldiği saptanmıştır.



Şekil 3.14. [PdTSPP] sentezi



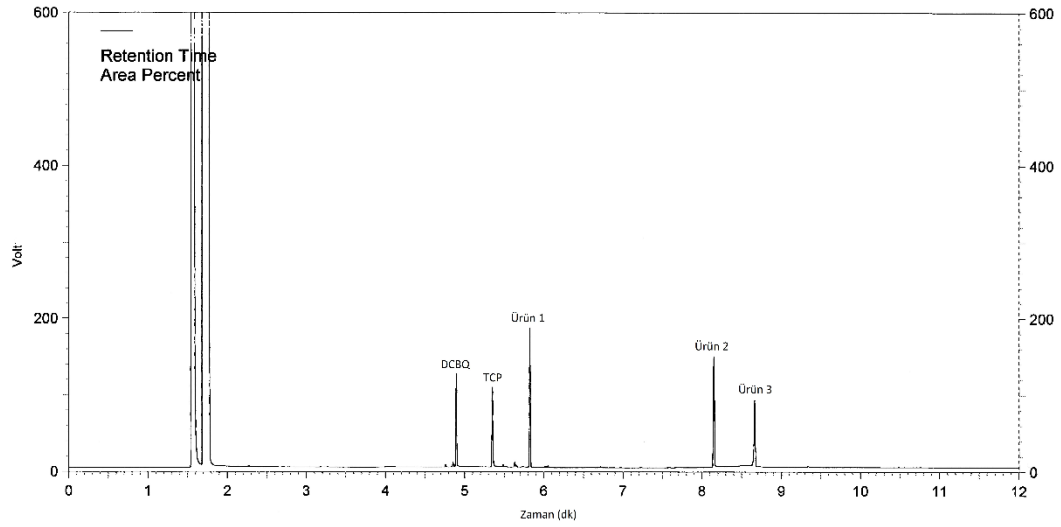
Şekil 3.15. [PdTSPP]'nin UV-görünür bölge spektrumu

### 3.2. 2,4,6-Triklorofenolün (TCP) Oksidasyonu

Sentezlenen [CoTSPP], [CuTSPP], [NiTSPP] ve [PdTSPP] katalizörleri 2,4,6-triklorofenol oksidasyonunda katalitik aktivite göstermediğinden, kataliz deneyleri homojen [FeTSPP] ve heterojen [FeTSPP]-IRA katalizörleri ile okzon, Bu'OOH veya H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidantları varlığında çalışılmıştır. Kullanılan katalizörlerin katalitik etkinlikleri farklı katalizör, substrat ve oksidant derişimlerinde belirlenmiştir. Bu deneyler yürütülürken iki parametrenin mol oranları sabit tutulup, diğler parametrenin miktarı artırılmış veya azaltılmıştır.

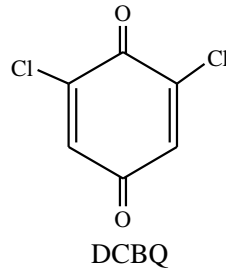
#### 3.2.1. TCP'nin [FeTSPP] katalizörlüğünde okzon ile oksidasyonu

TCP'nin [FeTSPP] katalizörü varlığında okzon oksidantı ile 8:1 oranında metanol-su karışımında oda sıcaklığında yürütülen oksidasyonuna ait GC kromatogramı Şekil 3.16'da verilmiştir.

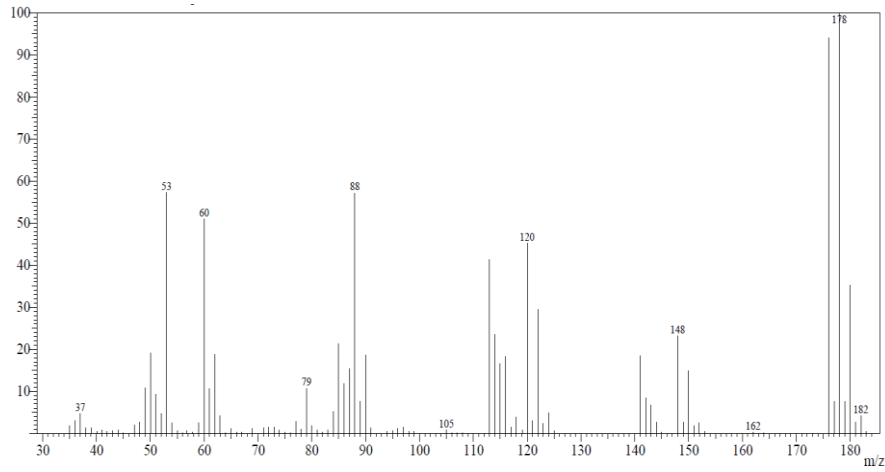


Şekil 3.16. [FeTSPP] ile katalizlenmiş okzon ile TCP oksidasyon reaksiyon karışımının GC kromatogramı

Reaksiyona ait kromatogramdan TCP oksidasyonu sonucu 4 ürün oluşumu belirlenmiştir. Bu ürünleri belirlemek amacıyla reaksiyon karışımının GC-MS analizi yapılmış ve analiz sonucu ürünlerden GC kromatogramında alıkonma zamanı 4,89 dk olan ürünün 2,6-dikloro-1,4-benzokinon (DCBQ, Şekil 3.17) olduğu belirlenmiştir. Bu ürüne ait kütle spektrumu Şekil 3.18'de vermiştir.

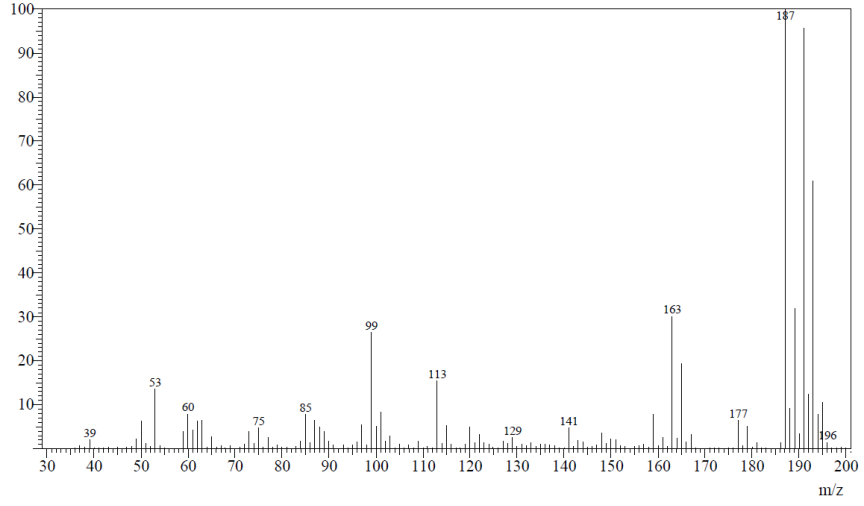


Şekil 3.17. DCBQ'nun kimyasal yapısı

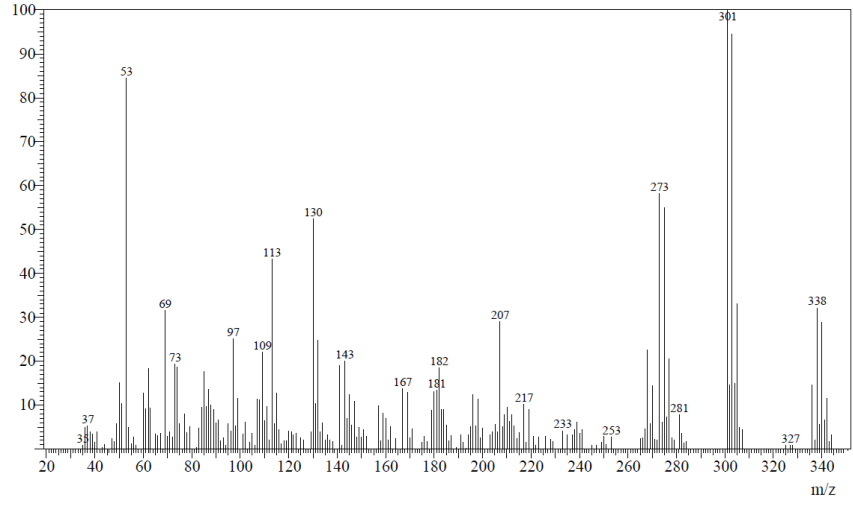


Şekil 3.18. DCBQ'nun GC-MS spektrumu

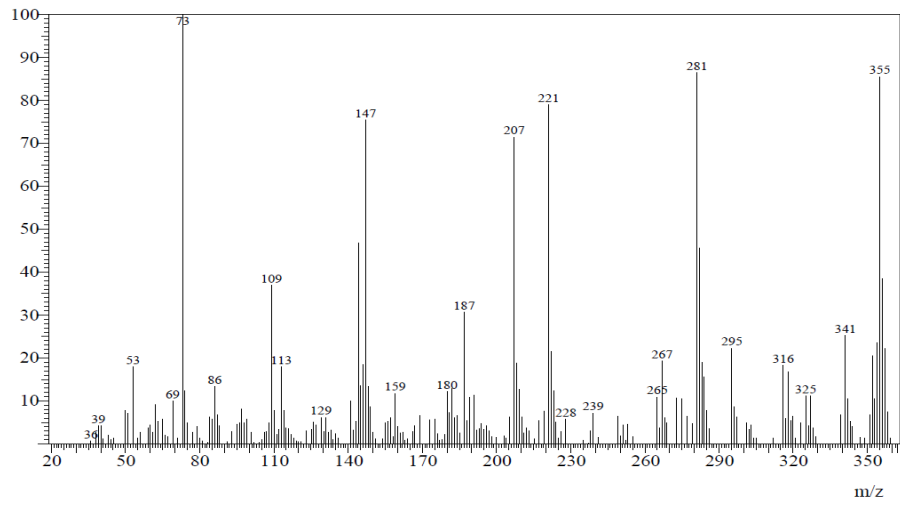
Reaksiyon sonucu oluşan diğer üç ürünün GC-MS ile tam bir tanımlaması yapılamamıştır. Tanımlamayı yapabilmek için reaksiyon karışımına çeşitli ayırma yöntemleri uygulanmış ancak söz konusu ürünlerin izolasyonu başarılamamıştır. Bu nedenle de bu ürünlerin yapı analizleri için başka yöntemler kullanılamamıştır. Ancak bu üç ürünün hem GC analizi sonucu elde edilen kromatogramdaki alıkonma zamanlarının hem de GC-MS analizi sonucu elde edilen kütle spektrumlarının Çimen, Y.'nin doktora tezinde TCP'nin oksidasyonu sonucu oluşan ürünler için elde ettiği veriler ile uyumlu olması nedeniyle bu üç ürünün sözkonusu çalışmada önerilen yapılar ile aynı yapılar olduğu düşünülmüştür (Çimen, 2007). Bu ürünlerin GC-MS spektrumları Şekil 3.19-21'de ve önerilen olası yapılar Şekil 3.22'de verilmiştir.



Şekil 3.19. Ürün 1'in GC-MS spektrumu

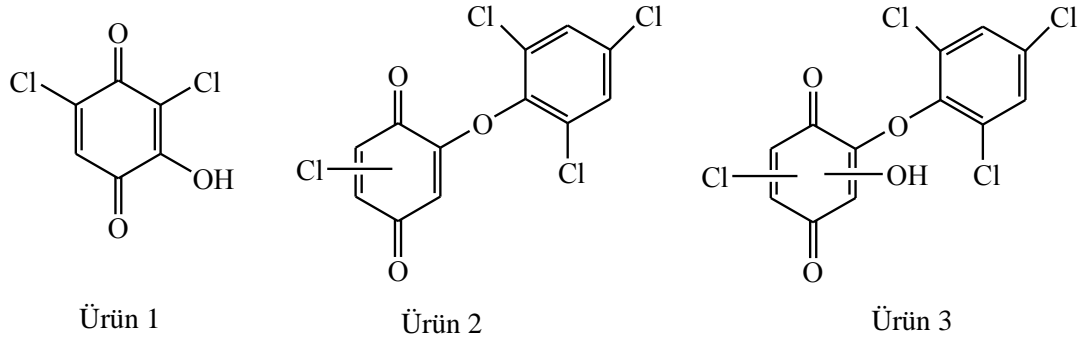


Şekil 3.20. Ürün 2'nin GC-MS spektrumu



Şekil 3.21. Ürün 3'ün GC-MS spektrumu





**Şekil 3.22.** Ürün 1, Ürün 2 ve Ürün 3 için önerilen bileşiklerin kimyasal yapıları

Ürünlerin saf olarak elde edilememeleri ve tam olarak tanımlanamamaları nedeniyle reaksiyonlarda reaksiyona girmeden kalan TCP miktarları ve oluşan ürün miktarları GC kromatogramlarındaki % pik alanları ile belirlenmiştir.

### 3.2.1.1. TCP'nin [FeTSPP] katalizörlüğünde okzon ile oksidasyonuna pH etkisi

[FeTSPP]/okzon katalizör-oksidant sistemiyle TCP'nin oksidasyonunun pH ile nasıl etkilendiği araştırılmış ve her deney için ürün dağılımı belirlenmiştir. 30 dakikalık reaksiyonlardan TCP dönüşümleri ve oluşan ürün dağılımları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Ortamın asitliğinin TCP'nin dönüşümündeki etkisine bakıldığı zaman, artan asitlik miktarlarında dönüşümün pek değişmediğinin (Çizelge 3.1, reaksiyon 1,2,3), azalan asitlik miktarlarında ise TCP dönüşümünün azaldığı gözlenmiştir (Çizelge 3.1, reaksiyon 4). pH taramaları sonucunda ortamın pH'sının değiştirilmesiyle dönüşüm üzerinde olumlu bir değişim belirlenmediğinden reaksiyon ortamının kendi pH'sı olan 3,16 optimum pH olarak seçilmiştir.

**Çizelge 3.1.**  $5 \times 10^{-4}$  mmol [FeTSPP] katalizörü varlığında 0,100 mmol  $\text{KHSO}_5$  ile 0,100 mmol TCP oksidasyonunun farklı pH'larda 30 dakika sonunda % pik alanlarına göre TCP dönüşümleri ve ürün dağılımı. Hacim 4,5 mL, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı

Süre=30 dk								
No	pH	TCP Dönüşümü <sup>a</sup>	DCBQ <sup>a</sup>	Ürün 1 <sup>a</sup>	Ürün 2 <sup>a</sup>	Ürün 3 <sup>a</sup>	TON <sup>b</sup>	TOF <sup>c</sup> (sa <sup>-1</sup> )
1	1,38	70,8	15,5	17,4	12,1	21,1	141,6	283,2
2	<b>3,16</b>	<b>74,4</b>	<b>14,1</b>	<b>19,3</b>	<b>20,3</b>	<b>19,7</b>	<b>148,8</b>	<b>297,6</b>
3	6,77	82,7	15,2	13,2	36,2	1,4	165,4	330,8
4	11,77	17,5	–	10,7	–	0,7	35	70

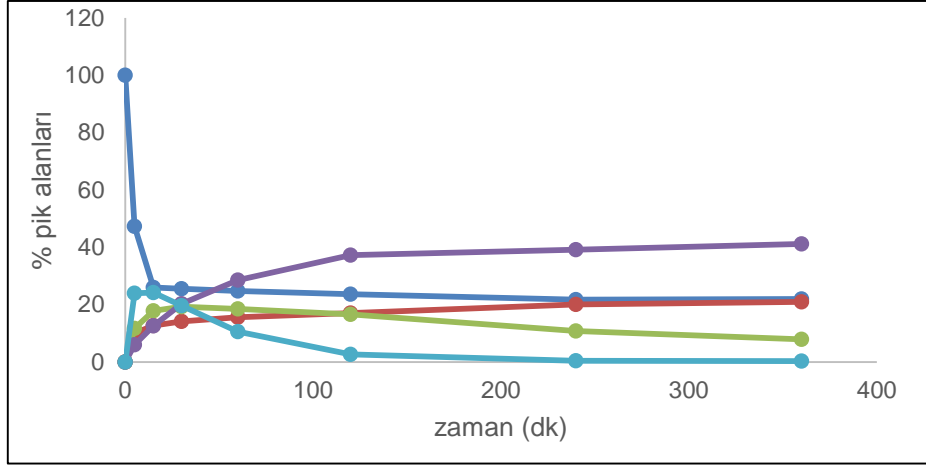
a: % pik alanı

b: (substrat mol sayısı/katalizör mol sayısı) × % dönüşüm

c: TON/süre(saat)

### 3.2.1.2. TCP'nin [FeTSPP] katalizörlüğünde okzon ile oksidasyonuna katalizör, substrat ve oksidant miktarının etkisi

[FeTSPP] ile katalizlenmiş TCP'nin okzon ile oksidasyonunda ürünlerin ve kalan TCP % pik alanlarının zamana göre değişimi katalizör:substrat:oksidant mol oranları 0,5:100:100 olan reaksiyon için Şekil 3.23'te verilmiştir. Bu reaksiyondaki katalizör, substrat ve oksidant mol oranları ve bunların miktarları standart reaksiyon değerleri olarak kabul edilmiş ve diğer reaksiyonlarda bu katalizör, substrat ve oksidant miktarından biri değiştirilerek onun reaksiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Bu standart reaksiyonda TCP'nin ürünlere dönüşümünün reaksiyonun ilk 30 dakikasında %70'lere ulaştığı daha sonra reaksiyon hızının zamanla azalması nedeniyle dönüşümün pek fazla değişmediği görülmüştür. TCP'nin 6 saat sonraki dönüşümünün %80 civarında olduğu belirlenmiştir.



**Şekil 3.23.** TCP'nin (0,100 mmol), KHSO<sub>5</sub> (0,100 mmol) ile [FeTSPP] ( $5 \times 10^{-4}$  mmol) katalizörü varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TCP ve oluşan ürünlerin % pik alanlarının zamana bağlılığı. Hacim 4,5 mL, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı.  
(●) TCP, (●) DCBQ, (●) ürün 1, (●) ürün 2, (●) ürün 3

[FeTSPP]/okzon katalizör-oksidant sistemiyle TCP'nin oksidasyonunun substrat, katalizör ve oksidant derişimleri ile nasıl etkilendiği araştırılmış ve her deney için ürün dağılımını belirlenmiştir. 30 dakikalık reaksiyonlardan sonra oluşan ürün dağılımları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Sabit substrat ve oksidant derişimlerinde katalizör [FeTSPP] miktarının TCP'nin dönüşümüne etkisi incelenmiş ve TCP dönüşümü, DCBQ ve Ürün 1-3 verimlerinin katalizör derişiminin azalmasıyla azaldığı, artmasıyla da arttığı gözlenmiştir (Çizelge 3.2, reaksiyon 5,6,7).

Sabit katalizör/oksidant mol oranında substrat miktarının TCP'nin dönüşümündeki etkisine bakıldığı zaman ise, artan TCP miktarlarında dönüşümün azaldığı, azalan TCP miktarında ise aynı zaman dilimi için dönüşümün artarak %90'a ulaştığı gözlenmiştir (Çizelge 3.2, reaksiyon 8,9,10).

Sabit katalizör/substrat mol oarnında oksidant derişiminin TCP oksidasyonuna etkisine bakıldığında, azalan KHSO<sub>5</sub> miktarıyla dönüşümün azaldığı gözlenirken, artan KHSO<sub>5</sub> miktarının TCP dönüşümüne katkı sağlamadığı gözlenmiştir (Çizelge 3.2, reaksiyon 1,3,4 ).

**Çizelge 3.2.** [FeTSPP] katalizörü varlığında KHSO<sub>5</sub> ile TCP oksidasyonunun 30 dakika sonunda % pik alanlarına göre ürünlere dönüşen TCP miktarı ve ürün dağılımı.  
Hacim 4,5 mL, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı, pH=3,16.

No	[FeTSPP] mmol	[TCP] mmol	KHSO <sub>5</sub> mmol	Süre=30 dk						
				TCP Dönüşümü <sup>a</sup>	DCBQ <sup>a</sup>	Ürün 1 <sup>a</sup>	Ürün 2 <sup>a</sup>	Ürün 3 <sup>a</sup>	TON <sup>b</sup>	TOF <sup>c</sup> (sa <sup>-1</sup> )
1	5×10 <sup>-4</sup>	0,100	0,050	49,7	8,3	12,1	9,5	18,3	99,4	198,8
<b>2</b>	<b>5×10<sup>-4</sup></b>	<b>0,100</b>	<b>0,100</b>	<b>74,4</b>	<b>14,1</b>	<b>19,3</b>	<b>20,3</b>	<b>19,7</b>	<b>148,8</b>	<b>297,6</b>
3	5×10 <sup>-4</sup>	0,100	0,200	70,6	13,9	19,0	27,6	7,7	141,2	282,4
4	5×10 <sup>-4</sup>	0,100	0,300	76,1	17,0	18,5	27,7	11,1	152,2	304,4
5	1×10 <sup>-3</sup>	0,100	0,100	88,6	18,4	23,9	21,3	23,7	88,6	177,2
6	2,5×10 <sup>-4</sup>	0,100	0,100	61,4	11,2	15,6	16,2	17,4	245,6	509,2
7	1,25×10 <sup>-4</sup>	0,100	0,100	46,1	9,0	11,3	14,1	11,1	368,8	737,6
8	5×10 <sup>-4</sup>	0,050	0,100	89,9	17,1	18,5	23,7	29,3	89,9	179,8
9	5×10 <sup>-4</sup>	0,200	0,100	52,7	10,1	16,4	13,8	10,5	210,8	421,6
10	5×10 <sup>-4</sup>	0,300	0,100	32,0	7,0	8,9	8,5	6,1	192	384

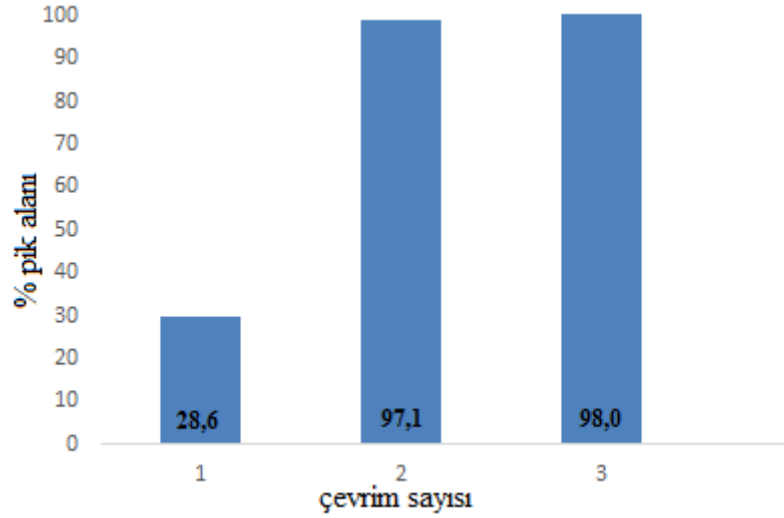
a: % pik alanı

b: (substrat mol sayısı/katalizör mol sayısı)× % dönüşüm

c: TON/süre(saat)

### 3.2.1.3. [FeTSPP] katalizörünün okzon ile TCP oksidasyonunda tekrar kullanılabilirliği ve bozunması

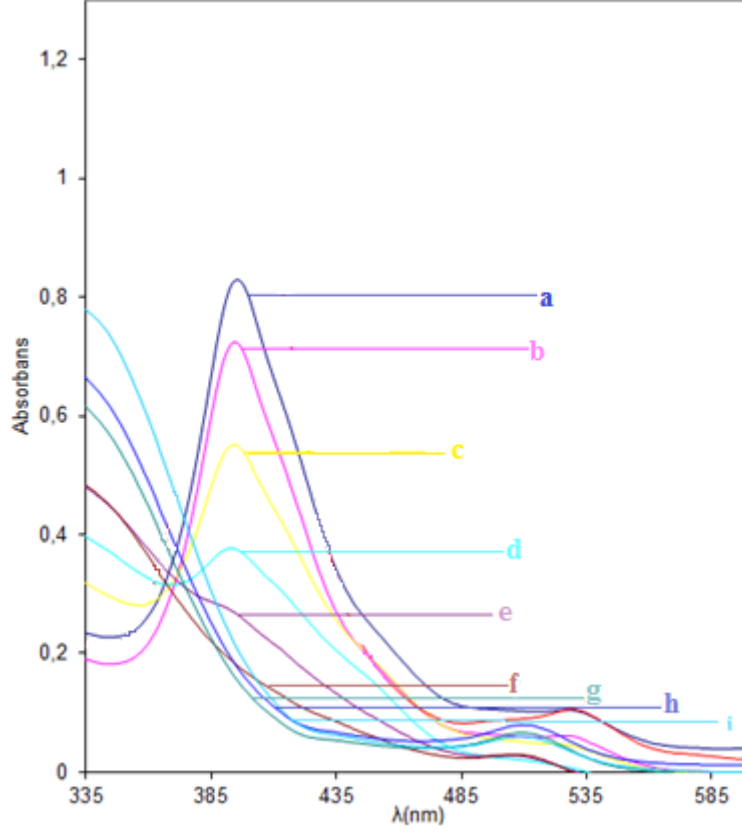
Katalizörün tekrar kullanılabilirlik deneylerinde,  $5 \times 10^{-4}$  mmol [FeTSPP] içeren reaksiyon ortamında deneyler 30'ar dakika yürütülmüş ve her deneyin ardından TCP (0,100 mmol) ve  $\text{KHSO}_5$ 'in (0,100 mmol) yeni miktarları ortama ilave edilmiştir. Yeni substrat ve oksidant ilavesinden önce ilk olarak reaksiyon ortamındaki organik maddeler GC analizi için  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ile ekstre edilmiş, ardından reaksiyon ortamını tekrar 4,5 mL yapmak için  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ile ekstraksiyon sonucu azalan miktar kadar reaksiyon ortamına metanol ilavesi yapılmıştır. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği 3 kez tekrarlanan oksidasyon reaksiyonlarında belirlenmiştir. Her çevrim sonucu reaksiyon ortamında kalan TCP % pik alanları Şekil 3.24'te verilmiştir. İlk çevrimden sonra ortamdaki porfirin miktarı çok azaldığından dolayı diğer çevrimlerde TCP dönüşümü oldukça azalmıştır.



**Şekil 3.24.**  $5 \times 10^{-4}$  mmol [FeTSPP] ile katalizlenmiş TCP'nin (0,100 mmol)  $\text{KHSO}_5$  (0,100 mmol) ile oksidasyonunda katalizörün 3 tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonucunda reaksiyon ortamında kalan TCP % pik alanları

Reaksiyondan önce ve standart reaksiyon olarak belirlenen reaksiyon şartlarındaki reaksiyon esnasında, ortamda bulunan katalizörün absorpsiyon spektrumları Şekil 3.25'te verilmiştir. Oksidant ilavesinden sonra zamanla [FeTSPP]'nin absorpsiyon şiddetinde azalma olmuştur. Buna bağlı olarak TCP'nin

okzon ile oksidasyonunun tekrar kullanılabilirlik deneylerinde gözlenen [FeTSPP]'nin katalitik aktivitesindeki önemli azalmanın, katalizörün oksidant tarafından parçalanması nedeniyle olduğu düşünülmüştür.



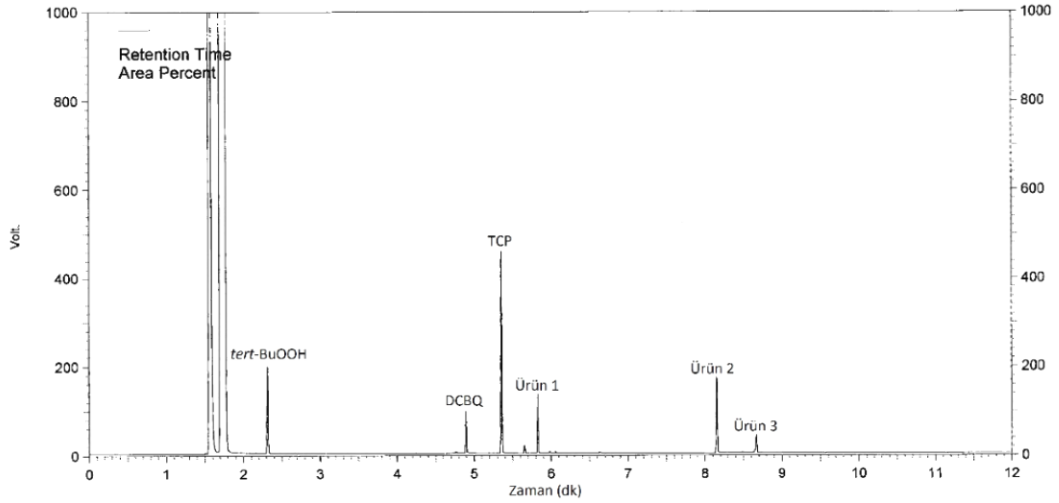
**Şekil 3.25.**  $1,0 \times 10^{-3}$  mmol [FeTSPP]'nin 0,200 mmol TCP içeren 9,0 mL 8:1 (v/v) metanol-su karışımındaki görünür bölge spektrumu.

(a) okzon eklenmeden önce (b) reaksiyon başlar başlamaz ve reaksiyon başlatıldıktan sonra (c) 1 dk, (d) 2 dk, (e) 3 dk, (f) 4 dk, (g) 10 dk, (h) 15 dk, (i) 30 dk.

(Spektrumlar 8:1 metanol-su çözeltisi ile 10 kez seyreltildikten sonra alınmıştır.)

### 3.2.2. TCP'nin [FeTSPP] katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonu

TCP'nin [FeTSPP] katalizörlüğünde Bu'OOH ile 8:1 oranında metanol-su karışımında oda sıcaklığında yürütülen oksidasyonuna ait örnek bir GC kromatogramı Şekil 3.26'da verilmiştir.



**Şekil 3.26.** [FeTSPP] ile katalizlenmiş Bu'OOH ile TCP oksidasyon reaksiyon karışımının GC kromatogramı

TCP'nin [FeTSPP] katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonunda oluşan ürünlerin GC kromatogramındaki alıkonma zamanlarının okzon ile oksidasyonda oluşan ürünlerin alıkonma zamanları ile aynı olmasından dolayı aynı ürünlerin oluştuğu belirlenmiştir.

Ürünlerin saf olarak elde edilememeleri ve tam olarak tanımlanamamaları nedeniyle reaksiyonlarda, reaksiyona girmeden kalan TCP miktarları ve oluşan ürün miktarları GC kromatogramlarındaki % pik alanları ile belirlenmiştir.

### 3.2.2.1. TCP'nin [FeTSPP] katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonuna pH etkisi

[FeTSPP]/Bu'OOH katalizör-oksidant sistemiyle TCP'nin oksidasyonunun pH ile nasıl etkilendiği araştırılmış ve her deney için ürün dağılımı belirlenmiştir. 1 saatlik reaksiyonlardan sonra TCP dönüşümleri ve oluşan ürün dağılımları Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Ortamın asitliğinin TCP'nin dönüşümündeki etkisine bakıldığı zaman, artan asitlik ve bazlık miktarlarında dönüşümün azaldığı (Çizelge 3.3, reaksiyon 1,5,6), pH 3,41-8,02 aralığında ise TCP dönüşümünün pek değişmediği gözlenmiştir (Çizelge 3.3, reaksiyon 2,3,4). pH taramaları sonucunda ortamın pH'sının değiştirilmesiyle dönüşümün olumlu etkilenmediği belirlendiğinden reaksiyon ortamının kendi pH'sı olan 3,41 optimum pH olarak seçilmiştir.

**Çizelge 3.3.**  $1 \times 10^{-3}$  mmol [FeTSPP] katalizörü varlığında 0,200 mmol Bu'OOH ile 0,100 mmol TCP oksidasyonunun farklı pH'larda 1 saat sonunda % pik alanlarına göre TCP dönüşümü ve ürün dağılımı. Hacim 4,5 mL, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı.

		Süre=1 sa						
No	pH	TCP Dönüşümü <sup>a</sup>	DCBQ <sup>a</sup>	Ürün 1 <sup>a</sup>	Ürün 2 <sup>a</sup>	Ürün 3 <sup>a</sup>	TON <sup>b</sup>	TOF <sup>c</sup> (sa <sup>-1</sup> )
1	1,17	51,4	14,1	21,7	9,3	1,0	51,4	51,4
2	<b>3,41</b>	<b>79,3</b>	<b>15,1</b>	<b>19,0</b>	<b>24,6</b>	<b>10,1</b>	<b>79,3</b>	79,3
3	4,91	77,1	14,4	17,9	26,8	9,8	77,1	77,1
4	8,02	83,6	15,9	10,0	20,4	27,4	83,6	83,6
5	10,81	32,0	15,2	–	–	5,5	32,0	32,0
6	12,31	0	–	–	–	–	100	100

a: % pik alanı

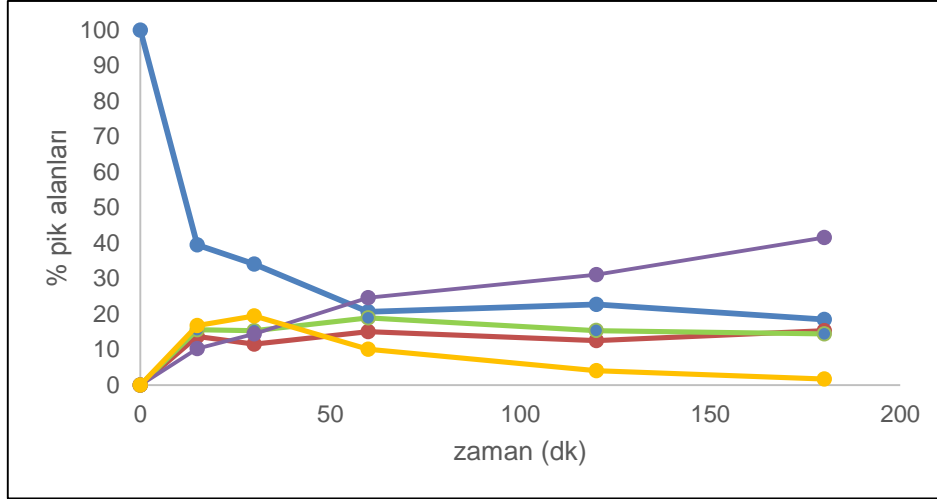
b: (substrat mol sayısı/katalizör mol sayısı)× % dönüşüm

c: TON/süre(saat)

### 3.2.2.2. TCP'nin [FeTSPP] katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonuna katalizör, substrat ve oksidant miktarının etkisi

[FeTSPP] ile katalizlenmiş TCP'nin Bu'OOH ile oksidasyonunda ürünlerin ve kalan TCP % pik alanlarının zamana göre değişimi katalizör:substrat:oksidant mol oranları 1:100:200 olan reaksiyon için Şekil 3.27'de verilmiştir. Bu reaksiyondaki katalizör, substrat ve oksidant mol oranları ve bunların miktarları standart reaksiyon değerleri olarak kabul edilmiş ve diğer reaksiyonlarda bu katalizör, substrat ve oksidant miktarından biri değiştirilerek onun reaksiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Bu standart reaksiyonda TCP'nin ürünlere dönüşümünün reaksiyonun ilk 60 dakikasında %80'lere ulaştığı daha sonra reaksiyon hızının zamanla azalması nedeniyle dönüşümün pek fazla değişmediği görülmüştür. TCP'nin 3 saat sonraki dönüşümünün %82 civarında olduğu belirlenmiştir.





**Şekil 3.27.** TCP'nin (0,100 mmol), Bu'OOH (0,200 mmol) ile [FeTSPP] ( $1 \times 10^{-3}$  mmol) katalizörü varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TCP ve oluşan ürünlerin % pik alanlarının zamana bağlılığı. Hacim 4,5 mL, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı.  
 (●) TCP, (●) DCBQ, (●) ürün 1, (●) ürün 2, (●) ürün 3

[FeTSPP]/Bu'OOH katalizör-oksidant sistemiyle TCP'nin oksidasyonunun substrat, katalizör ve oksidant derişimleri ile nasıl etkilendiği araştırılmış ve her deney için ürün dağılımı belirlenmiştir. 1 saatlik reaksiyonlardan sonra dönüşen TCP miktarları ve oluşan ürün dağılımları Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Sabit substrat ve oksidant derişimlerinde [FeTSPP] miktarının TCP'nin dönüşümüne etkisi incelenmiş ve TCP dönüşümünün, DCBQ ve Ürün 1-2 verimlerinin katalizör derişiminin azalmasıyla azaldığı, Ürün 3 derişiminin ise değişmediği gözlenmiştir (Çizelge 3.4, reaksiyon 4,5). [FeTSPP] miktarının artmasıyla ise TCP dönüşümü ve Ürün 2 verimi artarken, diğer ürünlerin miktarında pek değişiklik olmamıştır.

Substrat miktarının TCP'nin dönüşümündeki etkisine bakıldığı zaman ise, artan TCP miktarlarında dönüşümün azaldığı, azalan TCP miktarında ise aynı zaman dilimi için dönüşümün artarak %94'e ulaştığı gözlenmiştir (Çizelge 3.4, reaksiyon 6,7). Buna ilaveten substrat miktarındaki azalmanın diğer ürünlerin verimini pek etkilemez iken Ürün 3'ün verimini artırdığı belirlenmiştir.

Oksidant derişiminin TCP oksidasyonuna etkisine bakıldığında, azalan Bu'OOH miktarıyla dönüşümün azaldığı, artan Bu'OOH miktarı varlığında ise TCP dönüşümünün arttığı gözlenmiştir (Çizelge 3.4, reaksiyon 1,3).

**Çizelge 3.4.** [FeTSPP] katalizörü varlığında Bu'OOH ile TCP oksidasyonunun 1 saat sonunda % pik alanlarına göre ürünlere dönüşen TCP miktarı ve ürün dağılımı.  
Hacim 4,5 mL, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı, pH=3,41.

No	[FeTSPP] mmol	[TCP] mmol	Bu'OOH mmol	Süre=1 sa						
				TCP Dönüşümü <sup>a</sup>	DCBQ <sup>a</sup>	Ürün 1 <sup>a</sup>	Ürün 2 <sup>a</sup>	Ürün 3 <sup>a</sup>	TON <sup>b</sup>	TOF <sup>c</sup> (sa <sup>-1</sup> )
1	1×10 <sup>-3</sup>	0,100	0,100	66,3	12,9	15,4	23,8	11,3	66,3	66,3
<b>2</b>	<b>1×10<sup>-3</sup></b>	<b>0,100</b>	<b>0,200</b>	<b>79,3</b>	<b>15,1</b>	<b>19,0</b>	<b>24,6</b>	<b>10,1</b>	<b>79,3</b>	<b>79,3</b>
3	1×10 <sup>-3</sup>	0,100	0,400	85,7	13,4	18,7	28,5	7,6	85,7	85,7
4	2×10 <sup>-3</sup>	0,100	0,200	92,8	15,3	20,1	34,2	10,8	46,4	46,4
5	5×10 <sup>-4</sup>	0,100	0,200	54,5	10,8	12,0	17,6	10,1	109,0	109,0
6	1×10 <sup>-3</sup>	0,050	0,200	93,5	14,3	17,6	25,6	21,1	46,7	46,7
7	1×10 <sup>-3</sup>	0,200	0,200	50,4	9,9	13,1	19,6	5,5	100,8	100,8

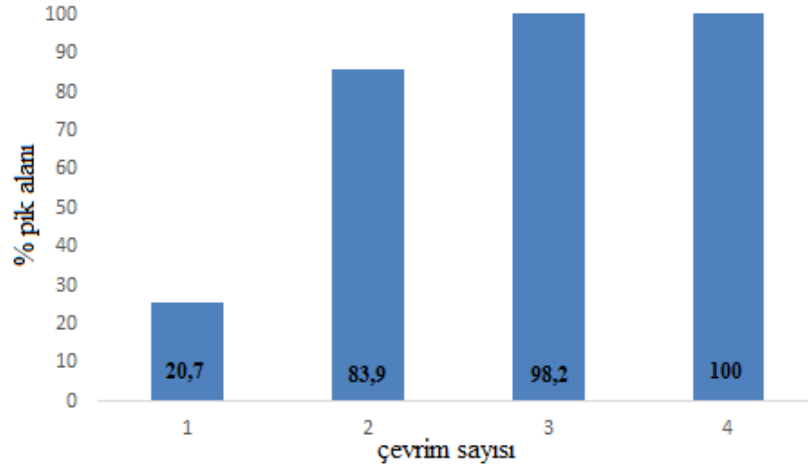
a: % pik alanı

b: (substrat mol sayısı/katalizör mol sayısı)× % dönüşüm

c: TON/süre (saa)

### 3.2.2.3. [FeTSPP] katalizörünün Bu'OOH ile TCP oksidasyonunda tekrar kullanılabilirliği ve bozunması

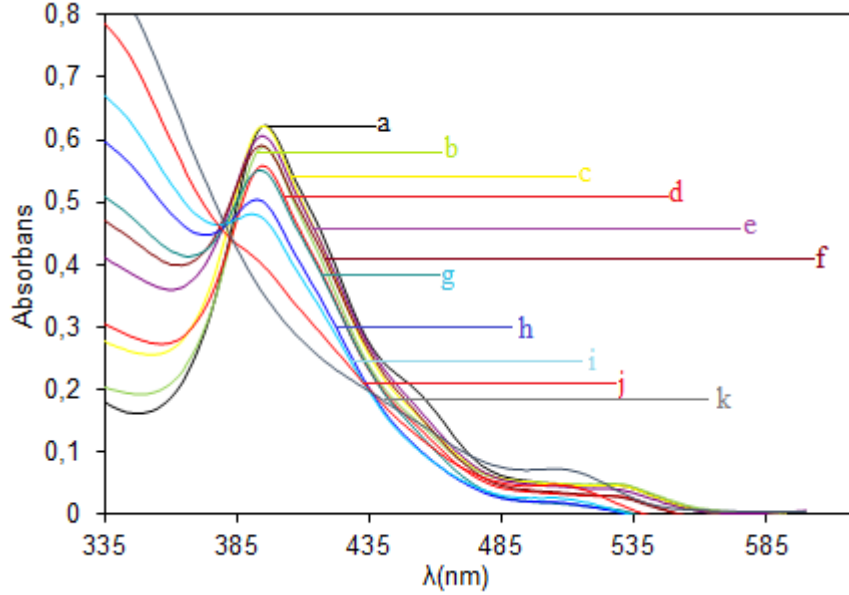
Katalizörün tekrar kullanılabilirlik deneylerinde,  $1 \times 10^{-3}$  mmol [FeTSPP] içeren reaksiyon ortamında deneyler 1'er saat yürütülmüş ve her deneyin ardından TCP (0,100 mmol) ve Bu'OOH'nin (0,200 mmol) yeni miktarları ortama ilave edilmiştir. Yeni substrat ve oksidant ilavesinden önce ilk olarak reaksiyon ortamındaki organik maddeler GC analizi için  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ile ekstre edilmiş, ardından reaksiyon ortamını tekrar 4,5 mL yapmak için  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ile ekstraksiyon sonucu azalan miktar kadar reaksiyon ortamına metanol ilavesi yapılmıştır. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği 4 kez tekrarlanan oksidasyon reaksiyonlarında belirlenmiştir. Her çevrim sonucu reaksiyon ortamında kalan TCP % pik alanları Şekil 3.28'de verilmiştir. İlk çevrimde %79,3 olarak belirlenen TCP dönüşüm miktarı diğer çevrimlerde oldukça azalmış ve 2. çevrimde %16,1, 3. çevrimde %1,8 olarak belirlenmiştir. 4. çevrimde ise katalizörün tamamen etkinliğini yitirdiği görülmüştür.



**Şekil 3.28.**  $1 \times 10^{-3}$  mmol [FeTSPP] ile katalizlenmiş TCP'nin (0,100 mmol) Bu'OOH (0,200 mmol) ile oksidasyonunda katalizörün 4 tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonucunda reaksiyon ortamında kalan TCP % pik alanları

Reaksiyondan önce ve standart reaksiyon olarak belirlenen reaksiyon şartlarındaki reaksiyon esnasında, ortamda bulunan katalizörün absorpsiyon spektrumları Şekil 3.29'da verilmiştir. Oksidant ilavesinden sonra zamanla

[FeTSPP]'nin absorpsiyon şiddetinde azalma olmuştur. Buna bağlı olarak TCP'nin Bu'OOH ile oksidasyonunun tekrar kullanılabilirlik deneylerinde gözlenen [FeTSPP]'nin katalitik aktivitesindeki önemli azalmanın, katalizörün oksidant tarafından parçalanması nedeniyle olduğu düşünülmüştür.



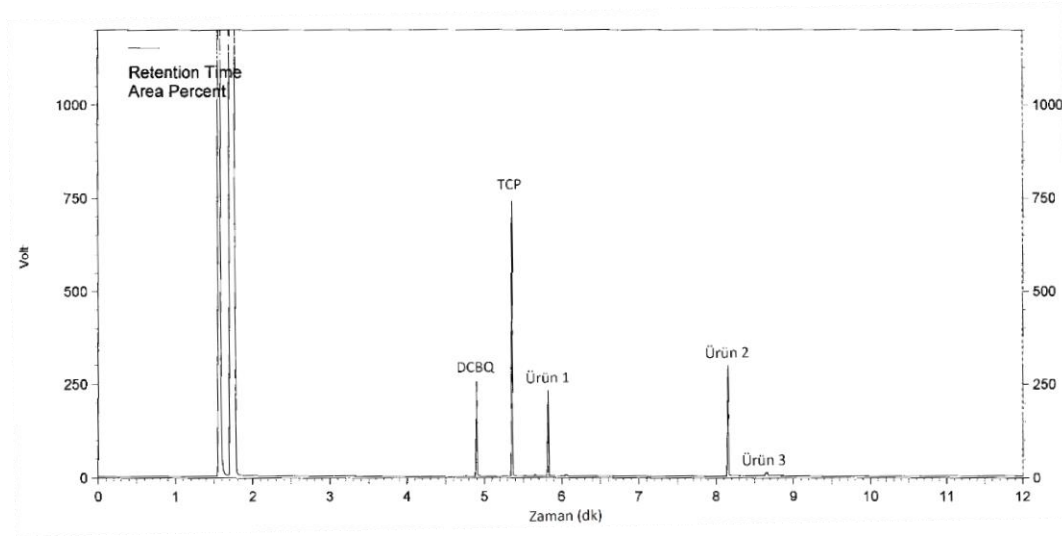
**Şekil 3.29.**  $2,0 \times 10^{-3}$  mmol [FeTSPP]'nin 0,200 mmol TCP içeren 9,0 mL 8:1 (v/v) metanol-su karışımındaki görünür bölge spektrumu.

(a) Bu'OOH eklenmeden önce (b) reaksiyon başlar başlamaz ve reaksiyon başlatıldıktan sonra (c) 1 dk (d) 2 dk, (e) 3 dk, (f) 4 dk, (g) 5 dk, (h) 10 dk, (i) 15 dk, (j) 30 dk, (k) 1 sa.

(Spektrumlar 8:1 metanol-su çözeltisi ile 10 kez seyreltildikten sonra alınmıştır.)

### 3.2.3. TCP'nin [FeTSPP] katalizörlüğünde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidasyonu

TCP'nin [FeTSPP] katalizörlüğünde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile 8:1 oranında metanol-su karışımında oda sıcaklığında yürütülen oksidasyonuna ait örnek bir GC kromatogramı Şekil 3.30'da verilmiştir.



**Şekil 3.30.** [FeTSPP] ile katalizlenmiş H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile TCP oksidasyon reaksiyon karışımının GC kromatogramı

TCP'nin [FeTSPP] katalizörlüğünde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidasyonunda oluşan ürünlerin GC kromatogramındaki alıkonma zamanlarının okzon ile oksidasyonunda oluşan ürünlerin alıkonma zamanları ile aynı olmasından dolayı aynı ürünlerin oluştuğu belirlenmiştir.

Ürünlerin saf olarak elde edilememeleri ve tam olarak tanımlanamamaları nedeniyle reaksiyonlarda reaksiyona girmeden kalan TCP miktarları ve oluşan ürün miktarları GC kromatogramlarındaki % pik alanları ile belirlenmiştir.

### **3.2.3.1. TCP'nin [FeTSPP] katalizörlüğünde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidasyonuna pH etkisi**

[FeTSPP]/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> katalizör-oksidant sistemiyle TCP'nin oksidasyonunun pH ile nasıl etkilendiği araştırılmış ve her deney için ürün dağılımı belirlenmiştir. 1 saatlik reaksiyonlardan sonra TCP dönüşümleri ve oluşan ürün dağılımları Çizelge 3.5'te verilmiştir.

Ortamın asitliğinin TCP'nin dönüşümündeki etkisine bakıldığı zaman, pH 1,29-6,44 aralığında TCP dönüşümünün ortamın asitlik değerinden pek etkilenmediği gözlenmiştir (Çizelge 3.5, reaksiyon 1,2,3,4). Ortamın asitliğini kaybetmesi durumunda ise dönüşümün %3'lere düşüp oldukça azaldığı görülmüştür (Çizelge 3.5, reaksiyon 5). pH taramaları sonucunda ortamın pH'sının

değiştirilmesiyle dönüşümün olumlu etkilenmediği belirlendiğinden reaksiyon ortamının kendi pH'sı olan 3,33 optimum pH olarak seçilmiştir.

**Çizelge 3.5.**  $1 \times 10^{-3}$  mmol [FeTSPP] katalizörü varlığında 0,300 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile 0,500 mmol TCP oksidasyonunun farklı pH'larda 1 saat sonunda % pik alanlarına göre ürünlere dönüşen TCP miktarı ve ürün dağılımı. Hacim 4,5 mL, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı.

No	pH	Süre=1 sa						TOF <sup>c</sup> (sa <sup>-1</sup> )
		TCP Dönüşümü <sup>a</sup>	DCBQ <sup>a</sup>	Ürün 1 <sup>a</sup>	Ürün 2 <sup>a</sup>	Ürün 3 <sup>a</sup>	TON <sup>b</sup>	
1	1,29	53,0	25,0	14,3	13,2	–	265,0	265,0
2	2,60	63,3	23,0	16,5	23,2	0,6	316,5	316,5
<b>3</b>	<b>3,33</b>	<b>58,3</b>	<b>19,0</b>	<b>17,3</b>	<b>20,7</b>	<b>0,9</b>	<b>291,5</b>	291,5
4	6,44	60,0	18,3	15,7	24,0	1,0	300,0	300,0
5	7,16	3,0	–	–	–	2,3	15,0	15,0

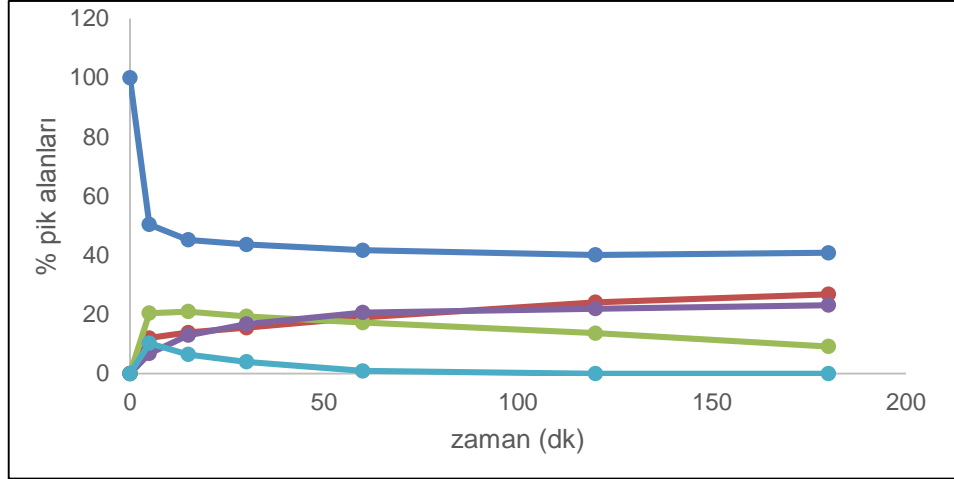
a: % pik alanı

b: (substrat mol sayısı/katalizör mol sayısı)× % dönüşüm

c: TON/süre(saat)

### 3.2.3.2. TCP'nin [FeTSPP] katalizörlüğünde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidasyonuna katalizör, substrat ve oksidant miktarının etkisi

[FeTSPP] ile katalizlenmiş TCP'nin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidasyonunda ürünlerin ve kalan TCP % pik alanlarının zamana göre değişimi katalizör:substrat:oksidant mol oranları 1:500:300 olan reaksiyon için Şekil 3.31'de verilmiştir. Bu reaksiyondaki katalizör, substrat ve oksidant mol oranları ve bunların miktarları standart reaksiyon değerleri olarak kabul edilmiş ve diğer reaksiyonlarda bu katalizör, substrat ve oksidant miktarından biri değiştirilerek onun reaksiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Bu standart reaksiyonda TCP'nin ürünlere dönüşümünün reaksiyonun ilk 60 dakikasında %60'lara ulaştığı, daha sonra reaksiyon hızının zamanla azalması nedeniyle dönüşümün değişmediği görülmüştür.



**Şekil 3.31.** TCP'nin (0,500 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,300 mmol) ile [FeTSPP] (1×10<sup>-3</sup> mmol) katalizörü varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TCP ve oluşan ürünlerin % pik alanlarının zamana bağlılığı. Hacim 4,5 mL, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı.  
(●) TCP, (●) DCBQ, (●) ürün 1, (●) ürün 2, (●) ürün 3

[FeTSPP]/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> katalizör-oksüdant sistemiyle TCP'nin oksidasyonunun substrat, katalizör ve oksüdant derişimleri ile nasıl etkilendiği araştırılmış ve her deney için ürün dağılımı belirlenmiştir. 1 saatlik reaksiyonlardan sonra dönüşen TCP miktarları ve oluşan ürün dağılımları Çizelge 3.6'da verilmiştir. [FeTSPP]/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> katalizör-oksüdant sistemiyle TCP'nin oksidasyonunda Ürün 3'ün ya oluşmadığı ya da miktarının çok az olduğu görülmüştür.

Sabit substrat ve oksüdant derişimlerinde [FeTSPP] miktarının TCP'nin dönüşümüne etkisi incelenmiş ve TCP dönüşümü, DCBQ ve Ürün 1 verimlerinin katalizör derişiminin azalmasıyla azaldığı, Ürün 2 veriminin ise değişmediği gözlenmiştir (Çizelge 3.6, reaksiyon 4,5).

Substrat miktarının TCP'nin dönüşümündeki etkisine bakıldığı zaman ise, artan TCP miktarlarında dönüşümün azaldığı, azalan TCP miktarında ise aynı zaman dilimi için dönüşümün artarak %81'e ulaştığı gözlenmiştir (Çizelge 3.6, reaksiyon 6,7).

Oksüdant derişiminin TCP oksidasyonuna etkisine bakıldığında, azalan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarıyla dönüşümün azaldığı, artan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı varlığında ise TCP dönüşümünün arttığı gözlenmiştir (Çizelge 3.6, reaksiyon 1,3 ).

**Çizelge 3.6.** [FeTSPP] katalizörü varlığında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile TCP oksidasyonunun 1 saat sonunda % pik alanlarına göre ürünlere dönüşen TCP miktarı ve ürün dağılımı.  
Hacim 4,5 mL, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı, pH=3,33.

No	[FeTSPP] mmol	[TCP] mmol	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mmol	Süre=1 sa						
				TCP Dönüşümü <sup>a</sup>	DCBQ <sup>a</sup>	Ürün 1 <sup>a</sup>	Ürün 2 <sup>a</sup>	Ürün 3 <sup>a</sup>	TON <sup>b</sup>	TOF <sup>c</sup> (sa <sup>-1</sup> )
1	1×10 <sup>-3</sup>	0,500	0,150	33,7	8,3	8,8	13,9	2,2	168,5	168,5
<b>2</b>	<b>1×10<sup>-3</sup></b>	<b>0,500</b>	<b>0,300</b>	<b>58,3</b>	<b>19,0</b>	<b>17,3</b>	<b>20,7</b>	<b>0,9</b>	<b>291,5</b>	<b>291,5</b>
3	1×10 <sup>-3</sup>	0,500	0,450	64,3	23,2	16,0	24,2	0,5	321,5	321,5
4	2×10 <sup>-3</sup>	0,500	0,300	61,7	22,8	15,7	23,2	–	154,2	154,2
5	5×10 <sup>-4</sup>	0,500	0,300	51,2	15,5	13,9	20,7	1,0	512,0	512,0
6	1×10 <sup>-3</sup>	0,250	0,300	81,0	22,7	22,2	33,3	2,7	202,5	202,5
7	1×10 <sup>-3</sup>	0,750	0,300	39,9	13,7	10,8	14,9	–	299,2	299,2

a: % pik alanı

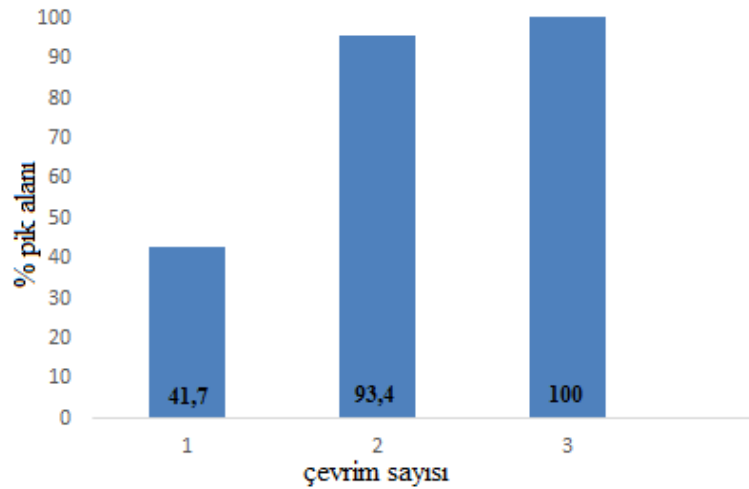
b: (substrat mol sayısı/katalizör mol sayısı)× % dönüşüm

c: TON/süre(saat)



### 3.2.3.3. [FeTSPP] katalizörünün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile TCP oksidasyonunda tekrar kullanılabilirliği ve bozunması

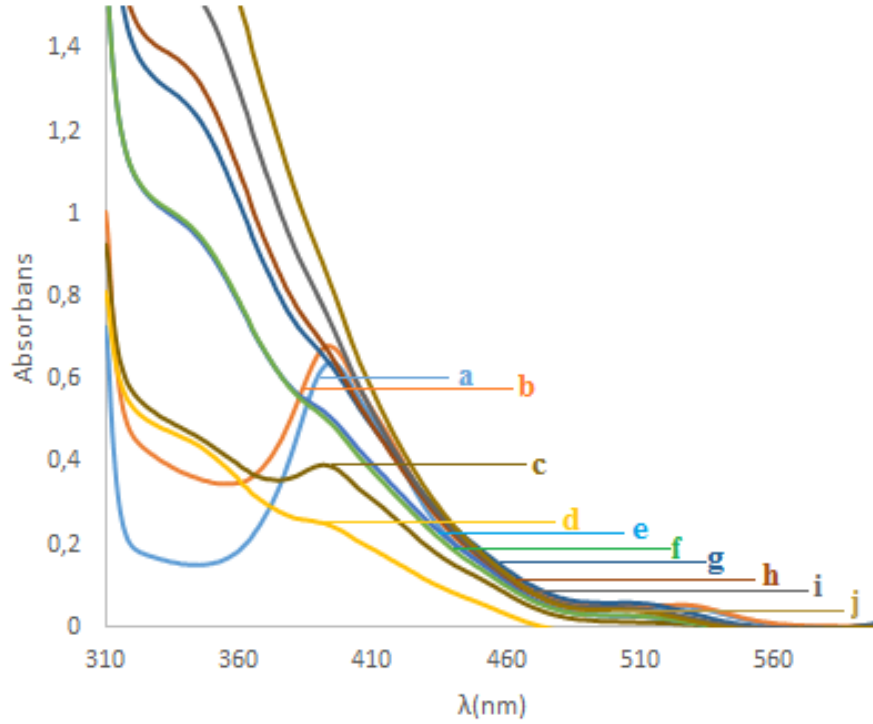
Katalizörün tekrar kullanılabilirlik deneylerinde,  $1 \times 10^{-3}$  mmol [FeTSPP] içeren reaksiyon ortamında deneyler 1'er saat yürütülmüş ve her deneyin ardından TCP (0,500 mmol) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin (0,300 mmol) yeni miktarları ortama ilave edilmiştir. Yeni substrat ve oksidant ilavesinden önce ilk olarak reaksiyon ortamındaki organik maddeler GC analizi için CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstre edilmiş, ardından reaksiyon ortamını tekrar 4,5 mL yapmak için CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstraksiyon sonucu azalan miktar kadar reaksiyon ortamına metanol ilavesi yapılmıştır. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği 3 kez tekrarlanan oksidasyon reaksiyonlarında belirlenmiştir. Her çevrim sonucu reaksiyon ortamında kalan TCP % pik alanları Şekil 3.32'de verilmiştir. İlk çevrimde %58,3 olarak belirlenen TCP dönüşümü, 2. çevrimde %6,6 olarak belirlenmiştir. 3. çevrimde ise katalizörün tamamen etkinliğini yitirdiği görülmüştür.



**Şekil 3.32.**  $1 \times 10^{-3}$  mmol [FeTSPP] ile katalizlenmiş TCP'nin (0,500 mmol) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,300 mmol) ile oksidasyonunda katalizörün 3 tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonucunda reaksiyon ortamında kalan TCP % pik alanları

Reaksiyonda önce ve standart reaksiyon olarak belirlenen reaksiyon şartlarındaki reaksiyon esnasında, ortamda bulunan katalizörün absorpsiyon spektrumları Şekil 3.33'te verilmiştir. Oksidant ilavesinden sonra zamanla

[FeTSPP]'nin absorpsiyon şiddetinde azalma olmuştur. Buna bağlı olarak TCP'nin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidasyonunun tekrar kullanılabilirlik deneylerinde gözlenen [FeTSPP]'nin katalitik aktivitesindeki önemli azalmanın, katalizörün oksidant tarafından parçalanması nedeniyle olduğu düşünülmüştür.



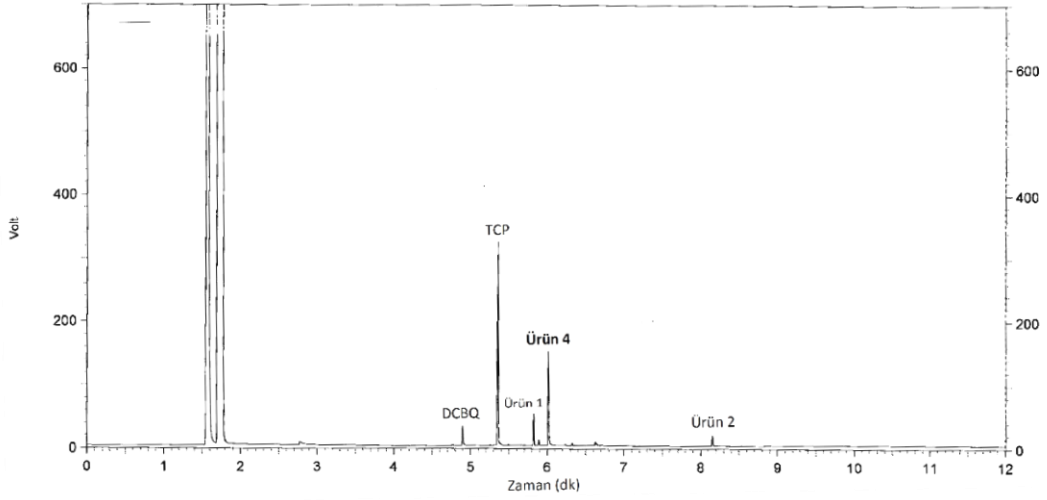
**Şekil 3.33.**  $2,0 \times 10^{-3}$  mmol [FeTSPP]'nin 1,00 mmol TCP içeren 9,0 mL 8:1 (v/v) metanol-su karışımındaki görünür bölge spektrumu.

(a) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenmeden önce (b) reaksiyon başlar başlamaz ve reaksiyon başlatıldıktan sonra (c) 1 dk (d) 2 dk, (e) 3 dk, (f) 4 dk, (g) 5 dk, (h) 10 dk, (i) 15 dk, (j) 1 sa.

(Spektrumlar 8:1 metanol-su çözeltisi ile 10 kez seyreltildikten sonra alınmıştır.)

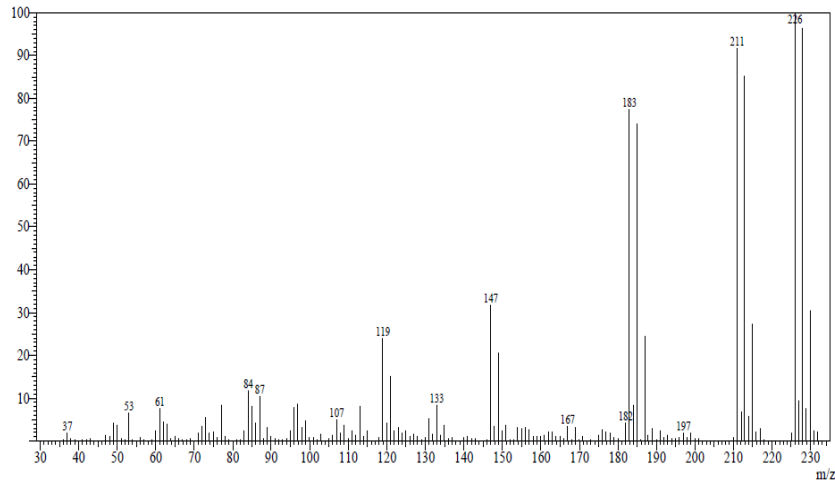
### 3.2.4. TCP'nin [FeTSPP]-IRA katalizörlüğünde okzon ile oksidasyonu

TCP'nin [FeTSPP]-IRA katalizörlüğünde okzon ile 8:1 oranında metanol-su karışımında oda sıcaklığında yürütülen oksidasyonuna ait örnek bir GC kromatogramı Şekil 3.34'te verilmiştir.



**Şekil 3.34.** [FeTSPP]-IRA ile katalizlenmiş okzon ile TCP oksidasyon reaksiyon karışımının GC kromatogramı

TCP'nin [FeTSPP]-IRA katalizörlüğünde okzon ile oksidasyonunda oluşan ürünlerin GC kromatogramındaki alıkonma zamanlarının okzon ile oksidasyonda oluşan ürünlerin alıkonma zamanları ile aynı olmasından dolayı aynı ürünlerin oluştuğu belirlenmiştir. Bu ürünlerin dışında kromatogramda alıkonma zamanı 6 dk olan bir ürün oluşumu daha gözlenmiştir. Ürün 4 olarak tanımlanan bu ürünü belirleyebilmek için karışımın GC-MS analizi yapılmıştır. Ürün 4'ün ait kütle spektrumu Şekil 3.35'te verilmiştir. Ancak GC-MS analizi sonucu bu ürünün tam tanımlaması yapılamamıştır.



**Şekil 3.35.** Ürün 4'ün GC-MS spektrumu

Ürünlerin saf olarak elde edilememeleri ve tam olarak tanımlanamamaları nedeniyle reaksiyonlarda reaksiyona girmeden kalan TCP miktarları ve oluşan ürün miktarları GC kromatogramlarındaki % pik alanları ile belirlenmiştir.

### 3.2.4.1. TCP'nin [FeTSP]-IRA katalizörlüğünde okzon ile oksidasyonuna pH etkisi

[FeTSP]-IRA/okzon katalizör-oksidant sistemiyle TCP'nin oksidasyonunun pH ile nasıl etkilendiği araştırılmış ve her deney için ürün dağılımı belirlenmiştir. 18 saatlik reaksiyonlardan sonra TCP dönüşümleri ve oluşan ürün dağılımları Çizelge 3.7'de verilmiştir.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda ortamın asitliğinin değiştirilmesinin TCP dönüşümünü önemli derecede etkilemediği belirlenmiştir (Çizelge 3.7, reaksiyon 1,2,3,4,5). Bu sonuç doğrultusunda optimum pH olarak reaksiyon ortamının kendi pH'sı olan 5,08 seçilmiştir.

**Çizelge 3.7.**  $5 \times 10^{-4}$  mmol [FeTSP] içeren heterojen katalizör varlığında 0,100 mmol  $\text{KHSO}_5$  ile 0,100 mmol TCP oksidasyonunun farklı pH'larda 18 saat sonunda % pik alanlarına göre TCP dönüşümleri ve ürün dağılımı. Hacim 4,5 mL, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı.

No	pH	Süre=18 sa						TON <sup>b</sup>	TOF <sup>c</sup> (sa <sup>-1</sup> )
		TCP Dönüşümü <sup>a</sup>	DCBQ <sup>a</sup>	Ürün 1 <sup>a</sup>	Ürün 2 <sup>a</sup>	Ürün 3 <sup>a</sup>	Ürün 4 <sup>a</sup>		
1	1,21	39,8	9,8	1,8	–	–	21,4	79,6	4,4
2	3,38	49,2	5,4	8,0	2,6	–	24,9	98,4	5,5
<b>3</b>	<b>5,08</b>	<b>45,9</b>	<b>2,8</b>	<b>9,7</b>	<b>1,6</b>	<b>2,1</b>	<b>21,9</b>	<b>91,8</b>	5,1
4	6,90	49,9	4,8	8,8	3,6	–	25,5	99,8	5,5
5	8,10	50,6	3,5	10,2	8,8	–	22,9	101,2	5,6

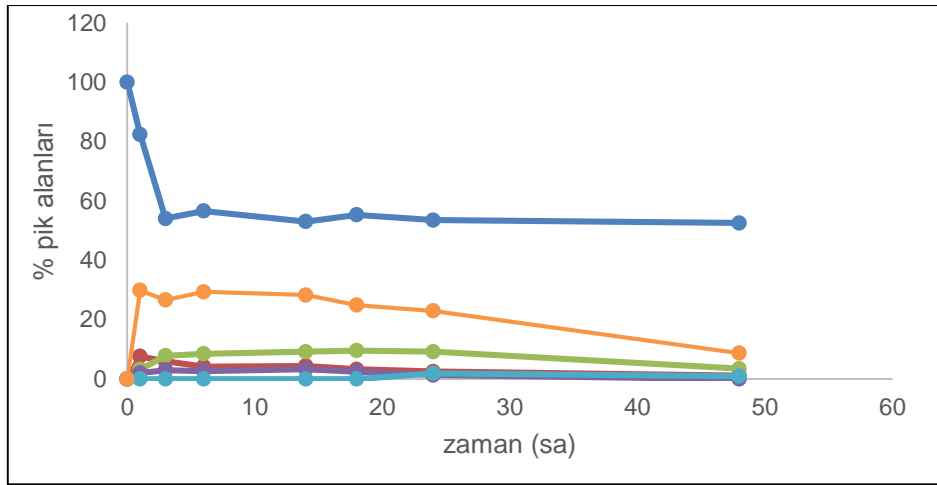
a: % pik alanı

b: (substrat mol sayısı/katalizör mol sayısı) × % dönüşüm

c: TON/süre(saat)

### 3.2.4.2. TCP'nin [FeTSPP]-IRA katalizörlüğünde okzon ile oksidasyonuna katalizör, substrat ve oksidant miktarının etkisi

[FeTSPP]-IRA ile katalizlenmiş TCP'nin okzon ile oksidasyonunda ürünlerin ve kalan TCP % pik alanlarının zamana göre değişimi katalizör:substrat:oksidant mol oranları 0,5:100:100 olan reaksiyon için Şekil 3.36'da verilmiştir. Bu reaksiyondaki katalizör, substrat ve oksidant mol oranları ve bunların miktarları standart reaksiyon değerleri olarak kabul edilmiş ve diğer reaksiyonlarda bu katalizör, substrat ve oksidant miktarından biri değiştirilerek onun reaksiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Bu standart reaksiyonda TCP'nin ürünlere dönüşümünün reaksiyonun ilk 3 saatinde %45'lere ulaştığı daha sonra reaksiyon hızının zamanla azalması nedeniyle dönüşümün pek fazla değişmediği görülmüştür. TCP'nin 48 saat sonraki dönüşümünün %48 civarında olduğu belirlenmiştir.



**Şekil 3.36.** TCP'nin (0,100 mmol), KHSO<sub>5</sub> (0,100 mmol) ile [FeTSPP]-IRA (50 mg reçinede  $5 \times 10^{-4}$  mmol [FeTSPP]) katalizörü varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TCP ve oluşan ürünlerin % pik alanlarının zamana bağlılığı. Hacim 4,5 mL, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı.  
(●) TCP, (●) DCBQ, (●) ürün 1, (●) ürün 2, (●) ürün 3, (●) ürün 4

[FeTSPP]-IRA/okzon katalizör-oksidant sistemiyle TCP'nin oksidasyonunun substrat, katalizör ve oksidant derişimleri ile nasıl etkilendiği araştırılmış ve her deney için ürün dağılımı belirlenmiştir. 3 saatlik reaksiyonlardan sonra TCP dönüşümü ve oluşan ürün dağılımları Çizelge 3.8'de verilmiştir.

Sabit substrat ve oksidant derişimlerinde [FeTSP]-IRA miktarının TCP'nin dönüşümüne etkisi incelenmiş ve TCP dönüşümü katalizör derişiminin azalmasıyla azaldığı gözlenmiştir (Çizelge 3.8, reaksiyon 4,5).

Substrat miktarının TCP'nin dönüşümündeki etkisine bakıldığı zaman ise, artan TCP miktarlarında dönüşümün azaldığı, azalan TCP miktarında ise aynı zaman dilimi için dönüşümün artarak %73'e ulaştığı gözlenmiştir (Çizelge 3.8, reaksiyon 6,7).

Oksidant derişiminin TCP oksidasyonuna etkisine bakıldığında, azalan okzon miktarıyla dönüşümün azaldığı, artan okzon miktarı varlığında ise TCP dönüşümünün arttığı buna karşılık Ürün 2 veriminin değişmediği, Ürün 3'ün ise oluşmadığı gözlenmiştir (Çizelge 3.8, reaksiyon 1,3 ).

**Çizelge 3.8.** [FeTSPP]-IRA katalizörü varlığında okzon ile TCP oksidasyonunun 3 saat sonunda % pik alanlarına göre TCP dönüşümü ve ürün dağılımı.  
Hacim 4,5 mL, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı, pH=5,08.

No	[FeTSPP] <sup>a</sup> mmol	[TCP] mmol	KHSO <sub>5</sub> mmol	Süre=3 sa							
				TCP Dönüşümü <sup>a</sup>	DCBQ <sup>b</sup>	Ürün 1 <sup>b</sup>	Ürün 2 <sup>b</sup>	Ürün 3 <sup>b</sup>	Ürün 4 <sup>b</sup>	TON <sup>c</sup>	TOF <sup>d</sup> (sa <sup>-1</sup> )
1	5×10 <sup>-4</sup>	0,100	0,050	25,9	1,7	4,6	2,1	2,3	12,0	51,8	17,3
<b>2</b>	<b>5×10<sup>-4</sup></b>	<b>0,100</b>	<b>0,100</b>	<b>45,9</b>	<b>2,8</b>	<b>9,7</b>	<b>1,6</b>	<b>2,1</b>	<b>21,9</b>	<b>91,8</b>	<b>30,6</b>
3	5×10 <sup>-4</sup>	0,100	0,200	71,5	4,9	14,9	1,6	–	27,6	143,0	47,7
4	1×10 <sup>-3</sup>	0,100	0,100	53,3	3,7	9,8	4,4	4,2	20,6	53,3	17,8
5	2,5×10 <sup>-4</sup>	0,100	0,100	28,2	1,7	7,4	–	–	19,2	112,8	37,6
6	5×10 <sup>-4</sup>	0,050	0,100	73,6	2,3	16,0	1,8	–	31,9	294,4	98,1
7	5×10 <sup>-4</sup>	0,200	0,100	23,0	1,5	4,8	1,5	1,9	13,3	92	30,7

a: 5×10<sup>-4</sup> mmol [FeTSPP] 50 mg reçineye tutturulmuştur.

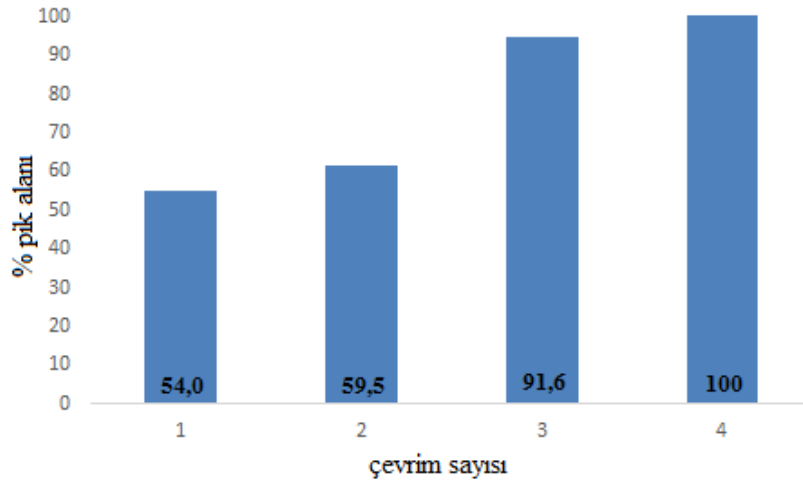
b: % pik alanı

c: (substrat mol sayısı/katalizör mol sayısı)× % dönüşüm

d: TON/süre(saat)

### 3.2.4.3. [FeTSPP]-IRA katalizörünün okzon ile TCP oksidasyonunda tekrar kullanılabilirliği

Katalizörün tekrar kullanılabilirlik deneylerinde,  $5 \times 10^{-4}$  mmol [FeTSPP] içeren heterojen katalizörün TCP ve okzon ile 3'er saatlik reaksiyonları yürütülmüş ve her deneyin ardından TCP (0,100 mmol) ve  $\text{KHSO}_5$ 'in (0,100 mmol) yeni miktarları ortama ilave edilmiştir. Yeni substrat ve oksidant ilavesinden önce ilk olarak reaksiyon karışımı süzölmüş, süzöntü ortamındaki organik maddeler GC analizi için  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ile ekstre edilmiş, ardından reaksiyon ortamından ayrılan heterojen katalizör tekrar 25 mL'lik balona alınmış, 0,5 mL su ve 0,100 mmol TCP (4,0 mL metanol çözeltisi, 0,025 M) konulup, bu karışıma 0,100 mmol  $\text{KHSO}_5$  içeren 0,031 g okzon eklenip reaksiyon tekrar 3 saat yürütülerek ikinci çevrim gerçekleştirilmiştir. Her çevrim sonucu reaksiyon ortamında kalan TCP % pik alanları Şekil 3.37'de verilmiştir. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği homojen katalizör sistemi ile karşılaştırıldığında heterojen sistem için çevrim sayısının arttığı ancak katalizörün korunmasının amaçlanan oranda sağlanamadığı ve 4. çevrimde katalizörün etkisini kaybettiği görülmüştür.



Şekil 3.37.  $5 \times 10^{-4}$  mmol [FeTSPP] içeren heterojen katalizör ile katalizlenmiş TCP'nin (0,100 mmol)  $\text{KHSO}_5$  (0,100 mmol) ile oksidasyonunda katalizörün 4 tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonucunda reaksiyon ortamında kalan TCP % pik alanları

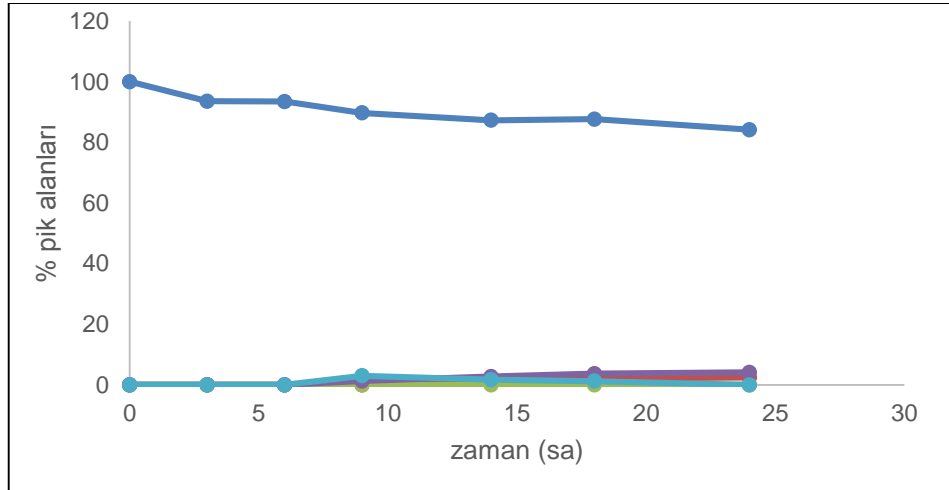


### 3.2.5. TCP'nin [FeTSPP]-IRA katalizörlüğünde Bu'OOH veya H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidasyonu

#### 3.2.5.1. TCP'nin [FeTSPP]-IRA katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonuna zamanın etkisi

TCP'nin [FeTSPP]-IRA katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonunda oluşan ürünlerin GC kromatogramında [FeTSPP]/okzon katalitik sisteminde oluşan ürünler ile aynı alıkonma zamanlarına sahip olmasından dolayı aynı ürünlerin oluştuğu belirlenmiştir. Oluşan ürünlerin ayrımları gerçekleştirilemediğinden dedektör cevap verme faktörleri belirlenememiş ve bu yüzden oluşan ürün miktarları GC kromatogramlarındaki % pik alanları ile belirlenmiştir.

[FeTSPP]-IRA ile katalizlenmiş TCP'nin Bu'OOH ile oksidasyonunda ürünlerin ve kalan TCP % pik alanlarının zamana göre değişimi katalizör:substrat:oksidant mol oranları 1:100:200 olan reaksiyon için Şekil 3.38'de verilmiştir. Bu standart reaksiyonda TCP'nin ürünlere dönüşümünün reaksiyonun ilk 9 saatinde %11'lere ulaştığı daha sonra reaksiyon hızının zamanla azalması nedeniyle dönüşümün pek fazla değişmediği görülmüştür. TCP'nin 24 saat sonraki dönüşümünün %16 civarında olduğu belirlenmiştir.



**Şekil 3.38.** TCP'nin (0,100 mmol), Bu'OOH (0,200 mmol) ile [FeTSPP]-IRA (100 mg reçinede  $1 \times 10^{-3}$  mmol [FeTSPP]) katalizörü varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TCP ve oluşan ürünlerin % pik alanlarının zamana bağlılığı. Hacim 4,5 mL, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı.

(●) TCP, (●) DCBQ, (●) ürün 1, (●) ürün 2, (●) ürün 3.

### 3.2.5.2. TCP'nin [FeTSPP]-IRA katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonuna pH etkisi

[FeTSPP]-IRA/Bu'OOH katalizör-oksidadant sistemiyle TCP'nin oksidasyonunun pH ile nasıl etkilendiği araştırılmış ve her deney için ürün dağılımı belirlenmiştir. 24 saatlik reaksiyonlardan sonra TCP dönüşümleri ve oluşan ürün dağılımları Çizelge 3.9'da verilmiştir.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda ortamın asitliğinin değiştirilmesinin TCP dönüşümüne olumlu katkı sağlamadığı belirlenmiştir (Çizelge 3.9, reaksiyon 1,2,3,4,5). Bu sonuç doğrultusunda optimum pH olarak reaksiyon ortamının kendi pH'sı olan 5,08 seçilmiştir.

**Çizelge 3.9.**  $1 \times 10^{-3}$  mmol [FeTSPP] içeren heterojen katalizör varlığında 0,200 mmol Bu'OOH ile 0,100 mmol TCP oksidasyonunun farklı pH'larda 24 saat sonunda % pik alanlarına göre TCP dönüşümleri ve ürün dağılımı. Hacim 4,5 mL, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı.

No	pH	Süre=24 sa						TOF <sup>c</sup> (sa <sup>-1</sup> )
		TCP Dönüşümü <sup>a</sup>	DCBQ <sup>a</sup>	Ürün 1 <sup>a</sup>	Ürün 2 <sup>a</sup>	Ürün 3 <sup>a</sup>	TON <sup>b</sup>	
1	1,21	11,9	3,5	–	1,1	–	11,9	0,5
2	3,38	16,2	2,6	–	5,2	–	16,2	0,7
<b>3</b>	<b>5,08</b>	<b>15,9</b>	<b>2,4</b>	–	<b>4,1</b>	–	<b>15,9</b>	0,7
4	6,90	17,6	1,8	–	4,4	1,8	17,6	0,7
5	8,10	18,4	–	–	6,4	–	18,4	0,8

a: % pik alanı

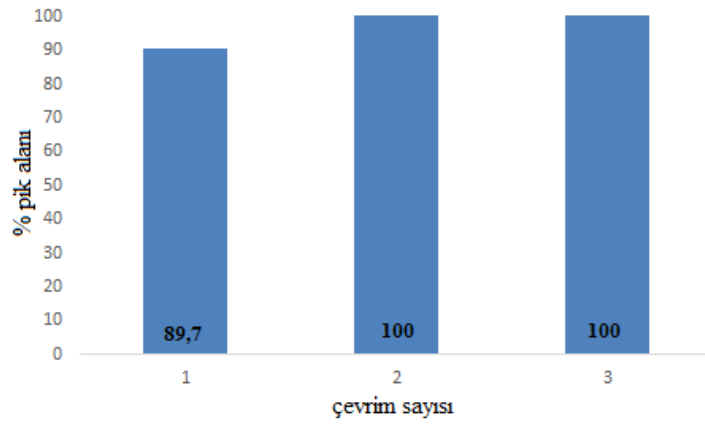
b: (substrat mol sayısı/katalizör mol sayısı) × % dönüşüm

c: TON/süre(saat)

### 3.2.5.3. [FeTSPP]-IRA katalizörünün Bu'OOH ile TCP oksidasyonunda tekrar kullanılabilirliği

Katalizörün tekrar kullanılabilirlik deneylerinde,  $1 \times 10^{-3}$  mmol [FeTSPP] içeren heterojen katalizörün TCP ve Bu'OOH ile 9'ar saatlik reaksiyonları yürütölmüş ve her deneyin ardından TCP (0,100 mmol) ve Bu'OOH'nin (0,200 mmol) yeni miktarları ortama ilave edilmiştir. Yeni substrat ve oksidadant ilavesinden önce ilk olarak reaksiyon karışımı süzölmüş, süzöntü ortamındaki organik maddeler

GC analizi için  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ile ekstre edilmiş, ardından reaksiyon ortamından ayrılan heterojen katalizör tekrar 25 mL'lik balona alınmış, 0,5 mL su ve 0,100 mmol TCP (4,0 mL metanol çözeltisi, 0,025 M) konulup, bu karışıma Bu'OOH (27,4  $\mu\text{L}$ , 0,200 mmol) eklenip reaksiyon tekrar 9 saat yürütülerek ikinci çevrim gerçekleştirilmiştir. Her çevrim sonucu reaksiyon ortamında kalan TCP % pik alanları Şekil 3.39'da verilmiştir. Okzon ile yürütülen sisteme benzer şekilde Bu'OOH ile yürütülen [FeTSPP]-IRA katalitik sisteminde de anyon değiştirici reçineye bağlama ile katalizörün tekrar kullanılabilirliği üzerinde olumlu bir etki elde edilememiştir.



**Şekil 3.39.**  $1 \times 10^{-3}$  mmol [FeTSPP] içeren heterojen katalizör ile katalizlenmiş TCP'nin (0,100 mmol) Bu'OOH (0,200 mmol) ile oksidasyonunda katalizörün 3 tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonucunda reaksiyon ortamında kalan TCP % pik alanları

#### **3.2.5.4. TCP'nin [FeTSPP]-IRA katalizörlüğünde $\text{H}_2\text{O}_2$ ile oksidasyonuna pH etkisi**

[FeTSPP]-IRA/ $\text{H}_2\text{O}_2$  katalizör-oksidant sistemiyle TCP'nin oksidasyonunun pH ile nasıl etkilendiği araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda [FeTSPP]-IRA/ $\text{H}_2\text{O}_2$  katalitik sisteminde TCP dönüşümü elde edilememiş ve ortamın asitliğinin değiştirilmesinin de TCP dönüşümünü sağlamadığı belirlenmiştir (Çizelge 3.10, reaksiyon 1,2,3,4,5).

**Çizelge 3.10.**  $1 \times 10^{-3}$  mmol [FeTSPP] içeren heterojen katalizör varlığında 0,300 mmol  $H_2O_2$  ile 0,500 mmol TCP oksidasyonunun farklı pH'larda 24 saat sonunda % pik alanlarına göre TCP dönüşümleri. Hacim 4,5 mL, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı.

No	pH	Süre=24 sa
		TCP Dönüşümü <sup>a</sup>
1	1,34	0
2	3,41	0
<b>3</b>	<b>4,83</b>	<b>0</b>
4	6,45	0
5	7,22	0

a: % pik alanı

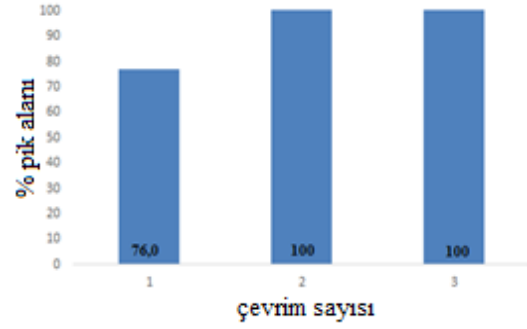
### 3.2.6. [FeTSPP]-IRA ve [FeTSPP]-lateks katalizörlerinin okzon ile TCP oksidasyonunda tekrar kullanılabilirliklerinin karşılaştırılması

Katalizörlerin tekrar kullanılabilirlik deneylerinde,  $5 \times 10^{-4}$  mmol [FeTSPP] içeren heterojen katalizörler ([FeTSPP]-IRA ve [FeTSPP]-lateks), TCP ve okzon ile 3'er saatlik reaksiyonlar yürütülmüş ve her deneyin ardından TCP (0,100 mmol) ve  $KHSO_5$ 'in (0,100 mmol) yeni miktarları ortama ilave edilmiştir. Yeni substrat ve oksidant ilavesinden önce ilk olarak reaksiyon karışımı reçine için süzölmüş, lateks için ise santrifüjlenmiştir. Katalizör ayrıldıktan sonra elde edilen çözelti ortamındaki organik maddeler GC analizi için  $CH_2Cl_2$  ile ekstre edilmiş, ardından reaksiyon ortamından ayrılan heterojen katalizör tekrar 25 mL'lik balona alınmış ve 0,100 mmol TCP (4,0 mL metanol çözeltisi, 0,025 M) konulup, bu karışıma 0,100 mmol  $KHSO_5$  içeren 0,031 g okzon eklenip reaksiyon tekrar 3 saat yürütülerek ikinci çevrim gerçekleştirilmiştir. Her çevrim sonucu reaksiyon ortamında kalan TCP % pik alanları Şekil 3.40-41'de verilmiştir. IRA-900 ve lateks destekleri için katalizörün tekrar kullanılabilirliği kıyaslandığında lateksli sistemin tekrar kullanılabilirliğinin olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca ilk çevrimde elde edilen dönüşüm IRA-900 kullanılan katalitik sistem için %46, lateks kullanılan sistem için %24 olarak belirlenmiştir. Bu da IRA-900 kullanılan sistemin lateks kullanılan sisteme göre daha etkin olduğunu göstermektedir. Lateks kullanılan katalitik sistemde ilk çevrimde elde edilen dönüşümün az olması ve diğer çevrimlerde

dönüşüm elde edilememesinden dolayı bu sistem daha ayrıntılı olarak incelenmemiştir.



**Şekil 3.40.**  $5 \times 10^{-4}$  mmol [FeTSPP] içeren heterojen katalizör ile katalizlenmiş TCP'nin (0,100 mmol)  $\text{KHSO}_5$  (0,100 mmol) ile oksidasyonunda katalizörün 4 tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonucunda reaksiyon ortamında kalan TCP % pik alanları



**Şekil 3.41.**  $5 \times 10^{-4}$  mmol [FeTSPP] içeren lateks çözeltisi ile katalizlenmiş TCP'nin (0,100 mmol)  $\text{KHSO}_5$  (0,100 mmol) ile oksidasyonunda katalizörün 3 tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonucunda reaksiyon ortamında kalan TCP % pik alanları

### 3.2.7. TCP'nin [CoTSPP], [CuTSPP], [NiTSPP] ve [PdTSPP] katalizörlüğünde okzon, Bu'OOH veya $\text{H}_2\text{O}_2$ ile oksidasyonu

TCP'nin [CoTSPP], [CuTSPP], [NiTSPP] ve [PdTSPP] katalizörlüğünde okzon, Bu'OOH veya  $\text{H}_2\text{O}_2$  oksidantları ile farklı katalizör:substrat:oksidant mol oranlarında ve farklı sürelerde oksidasyon reaksiyonları yürütülmüş ve bu reaksiyonlar sonucunda katalitik aktivite gözlenmemiştir. Bu reaksiyonlara ait reaksiyon koşulları Çizelge 3.11'de verilmiştir.

**Çizelge 3.11.** Çeşitli metalo-tetrafenilporfirin tetrasülfonat katalizörleri varlığında TCP'nin okzon, Bu'OOH veya H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidantları ile oksidasyonu sonunda % pik alanlarına göre döñüşen TCP miktarları. Hacim 4,5 mL, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı.

No	Katalizör	Oksidant	Zaman (sa)	[Katalizör] (mmol)	[TCP] (mmol)	[Oksidant] (mmol)	TCP Dönüşümü <sup>a</sup>
1	[CoTSPP]	Okzon	13	1 × 10 <sup>-3</sup>	0,100	0,200	0
2	[CoTSPP]	Okzon	13	1 × 10 <sup>-3</sup>	0,200	0,400	0
3	[CoTSPP]	Okzon	13	1 × 10 <sup>-3</sup>	0,300	0,600	0
4	[CoTSPP]	Bu'OOH	13	1 × 10 <sup>-3</sup>	0,100	0,200	0
5	[CoTSPP]	Bu'OOH	13	1 × 10 <sup>-3</sup>	0,200	0,400	0
6	[CoTSPP]	Bu'OOH	13	1 × 10 <sup>-3</sup>	0,300	0,600	0
7	[CoTSPP]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13	1 × 10 <sup>-3</sup>	0,100	0,200	0
8	[CoTSPP]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13	1 × 10 <sup>-3</sup>	0,200	0,400	0
9	[CoTSPP]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13	1 × 10 <sup>-3</sup>	0,300	0,600	0
10	[CuTSPP]	Okzon	18	1 × 10 <sup>-3</sup>	0,100	0,200	0
11	[CuTSPP]	Bu'OOH	18	1 × 10 <sup>-3</sup>	0,100	0,200	0
12	[CuTSPP]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	18	1 × 10 <sup>-3</sup>	0,100	0,200	0
13	[NiTSPP]	Okzon	24	1 × 10 <sup>-3</sup>	0,100	0,200	0
14	[NiTSPP]	Bu'OOH	24	1 × 10 <sup>-3</sup>	0,100	0,200	0
15	[NiTSPP]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	24	1 × 10 <sup>-3</sup>	0,100	0,200	0
16	[PdTSPP]	Okzon	24	1 × 10 <sup>-3</sup>	0,100	0,200	0
17	[PdTSPP]	Bu'OOH	24	1 × 10 <sup>-3</sup>	0,100	0,200	0
18	[PdTSPP]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	24	1 × 10 <sup>-3</sup>	0,100	0,200	0

a: % pik alanı

### 3.3. Sonuç

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

Model bileşik olarak 2,4,6-triklorofenol (TCP) oksidasyonu homojen [FeTSPP], [CoTSPP], [CuTSPP], [NiTSPP] ve [PdTSPP] katalizörlüğünde oksidant olarak okzon, Bu'OOH veya H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılarak araştırılmıştır. Bu reaksiyonlarda katalizör türünün ve miktarının, substrat miktarının ve oksidant türünün ve miktarının reaksiyonlardaki substrat dönüşümüne, ürün verimine ve ürün bileşimine etkileri belirlenmiştir.

Homojen [FeTSPP] katalizörünün hacimce %10-15 su içeren metanol çözeltilerinde TCP oksidasyonunu her üç oksidant ile de etkin bir şekilde katalizlediği belirlenmiştir. [FeTSPP]'nin okzon, Bu'OOH veya H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile TCP oksidasyonunda en yüksek TON ve TOF değerleri H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile elde edilmiştir (Çizelge 3.6, reaksiyon 5).

[CoTSPP], [CuTSPP], [NiTSPP] ve [PdTSPP]'nin ise hacimce %10-15 su içeren metanol çözeltilerinde TCP oksidasyonunda her üç oksidant ile de katalitik aktivite göstermediği görülmüştür.

Homojen ve heterojen katalizörlerle yürütülen oksidasyon reaksiyonlarının pH'a bağlılığı incelenmiş ve homojen katalizör kullanılan sistemlerde pH 2-8 aralığında dönüşümün değiştiği, bu aralığın dışında ise dönüşümün azaldığı gözlenmiştir (Çizelge 3.1, reaksiyon 2,3; Çizelge 3.3, reaksiyon 2,3,4; Çizelge 3.5, reaksiyon 2,3,4). Heterojen katalizör kullanılan sistemlerde ise pH'ın dönüşüme herhangi bir etkisinin olmadığı saptanmıştır (Çizelge 3.7, reaksiyon 1,2,3,4,5; Çizelge 3.9, reaksiyon 1,2,3,4,5; Çizelge 3.10, reaksiyon 1,2,3,4,5).

[FeTSPP]:okzon katalitik sistemi yerine [FeTSPP]-IRA:okzon katalitik sistemi kullanılması ile TCP dönüşümü azalırken çevrim sayısı artmıştır. Amberlite IRA-900 anyon değiştirici reçinesine bağlanarak elde edilen heterojen katalizörlerde Bu'OOH veya H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidantlarının kullanımı ile katalitik aktivitenin Bu'OOH için azaldığı, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> için ise kaybolduğu gözlenmiştir.

Heterojen katalizörlerle yürütülen reaksiyonlarda destek malzemesi olarak Amberlite IRA-900 reçinesi yerine %50 kuaternize amonyum grubu içeren lateks çözeltisi kullanılması ile TCP dönüşümün azaldığı ve katalizörün tekrar kullanılabilirliğinin sağlanamadığı saptanmıştır.

Ayrıca homojen katalizörün destek malzemesine bağlanması sırasında bağlanmanın tabakalı olabileceği ve bu sebeple elde edilen dönüşümlerin düşük olabileceği düşünülmüş ve [FeTSPP]-IRA katalizörü için 100 mg'da  $1 \times 10^{-3}$  mmol [FeTSPP] içerecek şekilde hazırlanan heterojen katalizör yanı sıra 200 mg'da  $1 \times 10^{-3}$  mmol [FeTSPP] içerecek şekilde heterojen katalizör hazırlanmıştır. Hazırlanan bu katalizör [FeTSPP]-IRA:Bu'OOH katalitik sisteminde denenmiş ve aynı zaman dilimi için bağlanan destek miktarının TCP dönüşümünü değiştirmedeği belirlenmiştir.



## KAYNAKLAR

- Adler, A.D., Longo, F.R., Finarelli, J.D., Goldmacher, J., Assour, J. ve Korsakoff, L. (1967), "A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphin," *J. Org. Chem.*, **32**, 476.
- Atkins, P.W. ve Shriver, D.F. (1999), *Inorganic Chemistry*, 485-508. Choi, J.K., D'Urso, A., Balaz, M. (2013), "Chiroptical properties of anionic and cationic porphyrins and metalloporphyrins in complex with left-handed Z-DNA and right handed B-DNA" *J. Inorg. Biochem.* **127**, 1-6.
- Christoforidis, K. C., Serestatidou, E., Louloudi, M., Konstantinou, I.K., Milaeva ve E.R., Deligiannakis, Y. (2011), "Mechanism of catalytic degradation of 2,4,6-trichlorophenol by a Fe-porphyrin catalyst" *Appl. Catal. B: Environ.*, **101**, 417-424.
- Colomban, C., Kudrik, E. V., Afanasiev, P., Sorokin, A. B. (2014), "Degradation of chlorinated phenols in water in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and water-soluble  $\mu$ -nitrido diiron phthalocyanine" *Catal. Today*, **235**, 14-19.
- Cornils, B. ve Herrmann W.A. (Ed.) (2002), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, J. Wiley-VCH, 2. bs., Weinhe.
- Çimen, Y. (2007), *Fenol Türü Bazı Model Bileşiklerin Homojen ve Heterojen Kobalt-, Demir- ve Bakır-Ftalosiyenin Tetrasülfonat Katalizörleri İçeren Ortamlardaki Oksidasyonu*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Davoras, E.M., Spyroulias, G.A. ve Coutsolelos, A.G. (1994), "<sup>1</sup>H-NMR spectroscopic elucidation of steteochemical effects of substituted cerium porphyrin double-deckers" *Inorg. Chem.* **33**, 3430-3434.
- ERDİK, E. (1993). Temel Üniversite Kimyası, Cilt I. Gazi Büro yayını, 352 s., Ankara.
- Fischer, V.H. ve Gleim, W. (1935), "Synthese des porphins" *Just. Liebigs. Ann. Der Chem.* **521**, 157-160.

- Fleischer, E.B., Palmer, J.M., Srivastava, T.S. ve Chatterjee, A. (1971), "Thermodynamic and kinetic properties of an iron-porphyrin system," *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3162-3166.
- Gürel, Z. (2001), *Katalizörlerin Hazırlanması ve Endüstrideki Kullanışları*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Hayvalı, M. (1997), *Bazı yeni porfirin türevlerinin sentezi yapıları ve bazı sabitlerinin incelenmesi*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Herrmann, O., Mehdi, S.H. ve Corsini, A. (1977), "Heterogeneous metal-insertion: a novel reaction with porphyrins" *Can. J. Chem.* **56**, 1084-1087.
- Ichinohe, T., Miyasaka, H., Isoda, A., Kimura, M., Hanabusa, K. ve Shirai, H. (2000), "Functional metallomacrocycles and their polymers, Part 37. Oxidative decomposition of 2,4,6-trichlorophenol by polymer-bound phthalocyanine" *React. Funct. Polym.*, **43**, 63-70.
- Karabacak, R.B., Erdem, M., Türk, H. (2011), "Enhanced catalytic activity of o-iodosobenzoate in poly[(styrylmethyl)hexadecyldimethylammonium chloride] latexes for the hydrolysis of p-nitrophenyl diphenyl phosphate" *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* **377**, 167-174.
- Kartal, N.(2008), *Klorofenollerin ileri yükseltgeme yöntemleri ile giderimi*, Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Kontsas, H., Rosenberg, C., Pfaffli, P. ve Jappinen, P. (1995), "Gaschromatographic mass-spectrometric determination of chlorophenols in the urine of sawmill workers with past use of chlorophenol-containing antistain agents" *Analyst*, **120**, 1745-1749.
- Krol, S. (1959), "A new synthesis of porphyrin" *J. Org. Chem.* **24**, 2065-2067
- Laine, M.M., Ahtiainen, J., Wagman, N., Oberg, L.G. ve Jorgensen, K.S. (1997), "Fate and toxicity of chlorophenols, polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, and dibenzofurans during composting of contaminated sawmill soil" *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 3244-3250.
- Lee, S.H. ve Carberry, J.B. (1992), "Biodegradation of pcp enhanced by chemical oxidation pretreatment" *Water Environ. Res.*, **64**, 682-690.

- Lindsey, J.S., Schreiman, I.C., Hsu, H.C., Kearney, P.C. ve Marguerettaz, A., M. (1987), "Rothemund and Adler-Longo reactions revisited: synthesis of tetraphenylporphyrins under equilibrium conditions" *J. Org. Chem.*, **52**, 827-836.
- Longo, F.R., Thorne, E.J., Adler, A.D. ve Dym, S. (1975) "Notes on the synthesis of porphin" *J. Heterocyclic Chem.* **12**, 1305.
- Martinez, P., Pocurull, E., Marce, R.M., Borrull, F. ve Calull, M. (1996), "Separation of eleven priority phenols by capillary zone electrophoresis with ultraviolet detection" *J. Chromatogr. A*, **734**, 367-373.
- Mathura, S., de Sousa, A.S., Fernandes, M.A., Marques, H.M. (2012), "5,10,15,20-tetra-p-phenylsulfonoporphanatocobalt (III), a water soluble Co (III) porphyrin" *Inorg. Chimica Acta.* **392**, 108-111.
- Miessler, G.L. ve Tarr, D.A. (2002), *İnorganik Kimya*. Palme Yayıncılık, 497-498.
- Mikesell, M.D. ve Boyd, S.A. (1988), "Enhancement of pentachlorophenol degradation in soil through induced anaerobiosis and bioaugmentation with anaerobic sewage-sludge" *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 1411-1414.
- Neya, S., Yodo, H. ve Funasaki, N. (1993), "Convenient synthesis of porphine" *J. Heterocyclic Chem.* **30**, 49-550.
- Patai, S. (Ed.) (1966), *The Chemistry of the Carbonyl Group*, Wiley, London, United Kingdom
- Paul-Roth, C.O., Williams, J.A.G., Letessier, J. ve Simonneaux, G. (2007), "New tetra-aryl and bi-aryl porphyrins bearing 5,10-related fluorenyl pendants: the influence of arylation on fluorescence" *Tetrahedron Lett.* **48**, 4317-4322.
- Pera-Titus, M., Garcia-Molina, V., Banos, M.A., Gimenez, J. ve Esplugas, S. (2004), "Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review" *Applied Catalysis B-Environmental.* **47**, 219-256.
- Rappoport, Z. (Ed.) (2003), *The Chemistry of Phenol*, John Wiley and Sons Ltd., England.

- Ren, Q., Hou, Z., Wang, Y., Zhang, H., Yang, S. (2011), "Noncovalent interactions of metalloporphyrins with polyamidoamine dendrimers give rise to efficient catalytic systems for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation of trichlorophenol in water" *ChemSusChem*, **4**, 1063-1067.
- Rothemund, P. (1935), "A new porphyrin synthesis" *The Synthesis of Porphin. J. Am. Chem. Soc.* **58**, 625-327.
- Sanchez, M., Hadasch, A., Rabion, A., Meunier, B. (1999), "Oxidation of 2,4,6-trichlorophenol catalyzed by iron phthalocyanines covalently bound to silica" *C. R. Acad. Sci., Ser. IIC: Chim.*, 241-250.
- Shukla, R. S., Robert, A., Meunier, B. (1996), "Kinetic investigations of oxidative degradation of aromatic pollutant 2,4,6-trichlorophenol by an iron-porphyrin complex, a model of ligninase" *J. Mol. Catal. A:Chem.*, **113**, 45-49.
- Sokol W. (1988), "Uptake rate of phenol by pseudomonos putida grown in unsteady state" *Biotech. Bioeng.* **32**, 1097-1103.
- Sun, Y., Martell A.E. ve Tsutsui M. (1986), "The synthesis and proton nuclear magnetic resonance study of some Nitro- and Amino- unsymmetrically meta-substituted Tetraphenylporphyrins" *J. Heterocyclic Chem.* **23**, 561-565.
- Tomlin, C. (Ed) (1994), *The Pesticides Manual*, 10. edn., Crop Protection Publ., The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Turk, H., Ford, W.T. (1991), "Epoxidation of Styrene with aqueous hypochlorite catalyzed by a manganese (III) porphyrin bound to colloidal anion-exchange particles" *J. Org. Chem.* **56**, 1253-1260.
- Xiong, J., Hang, C., Gao, J., Guo, Y., Gu, C. (2014), "A novel biomimetic catalyst templated by montmorillonite clay for degradation of 2,4,6-trichlorophenol" *Chem. Eng. J.*, **254**, 276-282.
- Watts, R.J. (1996), *Hazardous Wastes, Sources, Pathways, Receptors*, Wiley, New York.

- Wilson, K. ve Walker, J. (Ed.) (2005), *Principles and Techniques of Biochemistry and Molecular Biology*, Cambridge University Press, Cambridge.
- Van Leeuwen, P. (2004), *Homogenous Catalysis*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- Vilhena, F.S.D.S. ve Louro, S.R.W. (2004), "Nitric oxide transfer from the NO-donor S-nitroso-N-acetylpenicillamine to monomers and dimers of water-soluble iron-porphyrin *J. Inorg. Biochem.* **98**, 459-468.