

**FENOL TÜRÜ BAZI MODEL BİLEŞİKLERİN
HOMOJEN VE HETEROJEN KOBALT-, DEMİR-
VE BAKIR-FTALOSİYANİN TETRASÜLFONAT
KATALİZÖRLERİ İÇEREN ORTAMLARDAKİ
OKSİDASYONU**

Yasemin ÇİMEN
Doktora Tezi

Kimya Anabilim Dalı
Temmuz 2007

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu
Başkanlığı tarafında desteklenmiştir. Proje No: 05 10 52**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Yasemin Çimen'in "Fenol Türü Bazı Model Bileşiklerin Homojen ve Heterojen Kobalt-, Demir- ve Bakır-Ftalosiyanın Tetrasülfonat Katalizörleri İçeren Ortamlardaki Oksidasyonu" başlıklı Kimya Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 21.06.2007 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

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

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

FENOL TÜRÜ BAZI MODEL BİLEŞİKLERİN HOMOJEN VE HETEROJEN KOBALT-, DEMİR- VE BAKIR-FTALOSİYANİN TETRASÜLFONAT KATALİZÖRLERİ İÇEREN ORTAMLARDAKİ OKSİDASYONU

Yasemin ÇİMEN

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

**Danışman: Prof.Dr. Hayrettin TÜRK
2007, 150 sayfa**

Bu tez çalışmasında demir-ftalosiyanın tetrasülfonat ([FePcTS]), kobalt-ftalosiyanın tetrasülfonat ([CoPcTS]) ve bakır-ftalosiyanın tetrasülfonat ([CuPcTS]) katalizörleri tarafından katalizlenen bazı fenol model bileşiklerin oksidasyonu araştırılmıştır. Bu homojen katalizörler ile 2,6-di-*tert*-butilfenol (DTBP) ve 2,4,6-triklorofenolün (TCP) oksidasyonlarında oksidant olarak *tert*-butilhidroperoksit (Bu'OOH), 2,3,6-trimetilfenolün (TMP) oksidasyonunda oksidant olarak hem Bu'OOH hem de okzon (potasyum peroksimonosülfat) kullanılmıştır. Ayrıca Amberlite-IRA 900 reçinesine bağlanmış [FePcTS] heterojen katalizör kullanılarak DTBP'nin Bu'OOH ile oksidasyonu da araştırılmıştır.

Reaksiyonlar hacimce %10-20 su içeren metanol çözeltilerinde oda sıcaklığında yürütülmüş ve oksidasyonlar üzerine substrat, katalizör ve oksidant derişimlerinin etkileri incelenmiştir. Reaksiyon karışımlarının ürün bileşimleri GC-MS ve ¹H NMR kullanılarak belirlenmiş ve nicel analizleri GC kullanılarak yapılmıştır. Kullanılan metaloftalosiyanın tetrasülfonat katalizörler içinde homojen [FePcTS], üç fenolün (DTBP, TCP ve TMP) oksidasyonunda en yüksek katalitik aktiviteyi gösteren katalizör olmuştur. Bu katalizörün kullanıldığı ve katalizör:substrat mol oranının 1:100-400 arasında değıştiğı reaksiyonlarda genellikle birkaç dakikada çok yüksek yüzdede fenol dönüşümleri gerçekleşmiştir. Benzer koşullarda homojen [CoPcTS] katalizörü ile yüksek yüzdede fenol dönüşümleri genellikle birkaç saatte gerçekleştirebilmiş iken homojen [CuPcTS] katalizörü bu oksidasyonlarda çok düşük katalitik aktivite göstermiştir. Homojen [FePcTS], heterojen katalizör olarak hazırlanıp DTBP oksidasyonunda kullanıldığı zaman bu katalizörün homojen [FePcTS]'ye göre oldukça düşük katalitik aktiviteye sahip olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Oksidasyon, Metaloftalosiyanın tetrasülfonat, Katalizör, 2,6-Di-*tert*-butilfenol, 2,4,6-Triklorofenol, 2,3,6-Trimetilfenol

ABSTRACT**Ph.D. Dissertation****OXIDATION OF SOME PHENOLS IN THE PRESENCE OF
HOMOGENEOUS AND HETEROGENOUS COBALT-, IRON- AND
COPPER-PHTHALOCYANINE TETRASULFONATE CATALYSTS****Yasemin ÇİMEN****Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemistry Program****Supervisor: Prof.Dr. Hayrettin TÜRK
2007, 150 pages**

In this study, oxidation of some phenols catalyzed by iron-phthalocyanine tetrasulfonate ([FePcTS]), cobalt-phthalocyanine tetrasulfonate ([CoPcTS]) and copper-phthalocyanine tetrasulfonate ([CuPcTS]) has been investigated. 2,6-Di-*tert*-butylphenol (DTBP) and 2,4,6-trichlorophenol (TCP) were oxidized by *tert*-butylhydroperoxide (Bu'OOH) and 2,3,6-trimethylphenol was oxidized by Bu'OOH and oxone (potassium peroxymonosulfate) in the presence of the homogeneous [FePcTS], [CoPcTS] and [CuPcTS] catalysts. In addition [FePcTS] bound to Amberlite-IRA 900 resin was used as heterogeneous catalyst in the oxidation of DTBP by Bu'OOH. The reactions were carried out in %10-20 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 reaction were investigated. The product compositions of the reaction mixtures were identified using GC-MS and ¹H NMR spectra and the amounts of the products were quantitatively determined using GC chromatograms. Homogeneous [FePcTS] was found to be the most effective catalyst in the oxidation of the phenols (DTBP, TCP and TMP) among the catalysts. When the catalyst:substrate mol ratio was kept in the range of 1:100-400 in the catalysis by homogeneous [FePcTS], high phenol conversions were achieved in a few minutes. Under similar conditions, high phenol conversions in the presence of homogeneous [CoPcTS] were obtained in a few hours whereas homogeneous [CuPcTS] showed very low catalytic activity toward the phenols. When heterogeneous catalyst of [FePcTS] was employed as the catalyst in the oxidation of DTBP, its catalytic activity was much lower than that of homogeneous [FePcTS].

Keyword: Oxidation, Metallophthalocyanine tetrasulfonate, Catalyst, 2,6-Di-*tert*-butylphenol, 2,4,6-Trichlorophenol, 2,3,6-Trimethylphenol

TEŞEKKÜR

“Fenol Türü Bazı Model Bileşiklerin Homojen ve Heterojen Kobalt-, Demir- ve Bakır-Ftalosiyanın Tetrasülfonat Katalizörleri İçeren Ortamlardaki Oksidasyonu” adlı bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde, Prof.Dr. Hayrettin TÜRK danışmanlığında yapılmıştır.

Bu tez çalışmasının yapılması sırasında ve bilimsel açıdan iyi yetişmem konusunda çok özverili ve fedakar davranan değerli danışmanım Sayın Prof.Dr. Hayrettin TÜRK’e çok teşekkür ederim.

Tez İzleme Komitemde yer alan ve tez sürecindeki değerli yardımları ve önerileri için Sayın Prof.Dr. Gözen BEREKET’e ve Sayın Yard.Doç.Dr. Hüseyin BERBER’e teşekkür ederim.

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

Doktora tez çalışmam sırasında Fen Fakültesi olanaklarından yararlanmamı sağlayan Fen Fakültesi Dekanlığına, Kimya Bölüm imkanlarından yararlanmamı sağlayan Kimya Bölüm Başkanlığına ve bizleri her konuda destekleyen Kimya Bölüm ve Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof.Dr. Lale ZOR’a, gerekli analizlerimin yapılmasını sağlayan BİBAM Müdürü Sayın Prof.Dr. Rıdvan SAY’a ve BİBAM çalışanlarına teşekkür ederim.

Ayrıca tez savunma jürimde bulunma nezaketini gösteren değerli hocalarım Sayın Yard.Doç.Dr. İbrahim KANI’ye ve Sayın Yard.Doç.Dr. Fatma TÛMSEK’e teşekkür ederim.

Bu süreçte benden yardım ve desteklerini esirgemeyen başta Yard.Doç.Dr. Turgay TAY ve Yard.Doç.Dr. Murat ERDEM olmak üzere tüm sevgili arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında bana destek olan ve her zaman “iyiki varsınız” dediğim sevgili Aileme ve özellikle tez çalışmam sırasında yaptığı çeviriler ile yardımda bulunan kardeşim Ömer ÇİMEN’e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yasemin Çimen
Temmuz 2007

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ	1
1.1. Metaloftalosiyaninler ve Ftalosiyanin Sentez Tarihçesi	2
1.2. Fenollerin Yapısı ve Genel Özellikleri	5
1.3. Fenollerin Oksidasyonu	8
1.3.1. 2,6-Di- <i>tert</i> -butilfenolün çeşitli katalizörler varlığında oksidasyonu	9
1.3.2. 2,4,6-Triklorofenolün ve 2,4,5-triklorofenolün çeşitli katalizörler varlığında oksidasyonu	17
1.3.3. 2,3,6-Trimetilfenolün ve 2,3,5-trimetilfenolün çeşitli katalizörler varlığında oksidasyonu	26
2. MATERYAL VE YÖNTEM	37
2.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler	37
2.2. Aletler ve Analizler	37
2.3. 2,6-Di- <i>tert</i> -butilfenolün (DTBP) Oksidasyonu.....	38
2.3.1. DTBP'nin homojen katalizör varlığında Bu'OOH ile oksidasyonu için genel yöntem	38
2.3.1.1. DTBP'nin [FePcTS] katalizörüyle Bu'OOH ile oksidasyonu için genel yöntem	38
2.3.1.2. DTBP'nin [CoPcTS] katalizörüyle Bu'OOH ile oksidasyonu için genel yöntem	38

2.3.2.	DTBP oksidasyon karışımlarının ekstraksiyonu ve analizleri	38
2.3.3.	DTBP'nin [FePcTS]-IRA heterojen katalizörü varlığında Bu'OOH ile oksidasyonu	40
2.3.3.1.	[FePcTS]-IRA heterojen katalizörün hazırlanması	40
2.3.3.2.	DTBP'nin [FePcTS]-IRA katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonu için genel yöntem	41
2.3.4.	DTBP oksidasyonunda homojen [FePcTS] ve [CoPcTS] ile heterojen [FePcTS]-IRA katalizörlerinin tekrar kullanılabilirlik deneyleri.....	42
2.3.4.1.	DTBP oksidasyonunda [FePcTS] katalizörünün tekrar kullanılabilirlik deneyleri.....	42
2.3.4.2.	DTBP oksidasyonunda [CoPcTS] katalizörünün tekrar kullanılabilirlik deneyleri.....	42
2.3.4.3.	DTBP oksidasyonunda [FePcTS]-IRA heterojen katalizörünün tekrar kullanılabilirlik deneyleri.....	43
2.3.5.	DTBP oksidasyonunda homojen [CoPcTS] ve [FePcTS] katalizörlerinin bozunma deneyleri	43
2.3.5.1.	DTBP oksidasyonunda [FePcTS] katalizörünün bozunma deneyleri	43
2.3.5.2.	DTBP oksidasyonunda [CoPcTS] katalizörünün bozunma deneyleri	44
2.4.	2,4,6-Triklorofenolün (TCP) Oksidasyonu	45
2.4.1.	TCP'nin homojen katalizör varlığında Bu'OOH ile oksidasyonu için genel yöntem	45
2.4.1.1.	TCP'nin [FePcTS] katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonu için genel yöntem	45
2.4.1.2.	TCP'nin [CoPcTS] veya [CuPcTS] katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonu.....	45
2.4.2.	TCP oksidasyon karışımlarının ekstraksiyonu ve analizleri ...	46

2.4.3.	TCP oksidasyonunda [FePcTS] katalizörünün tekrar kullanılabilirlik deneyleri	47
2.4.4.	TCP oksidasyonunda [FePcTS] katalizörünün bozunma deneyleri	47
2.5.	2,3,6-Trimetilfenolün (TMP) Oksidasyonu	48
2.5.1.	TMP'nin homojen katalizör varlığında Bu'OOH veya okzon ile oksidasyonu için genel yöntem.....	48
2.5.1.1.	TMP'nin [FePcTS] katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonu için genel yöntem	48
2.5.1.2.	TMP'nin [CoPcTS] veya [CuPcTS] katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonu için genel yöntem	48
2.5.1.3.	TMP'nin [FePcTS] katalizörlüğünde okzon (potasyum peroksimonosülfat) ile oksidasyonu için genel yöntem	48
2.5.1.4.	TMP'nin [CoPcTS] katalizörlüğünde okzon (potasyum peroksimonosülfat) ile oksidasyonu için genel yöntem	49
2.5.2.	TMP oksidasyon karışımlarının ekstraksiyonu ve analizleri ..	49
2.5.3.	TMP oksidasyonunda [FePcTS] katalizörünün tekrar kullanılabilirlik deneyleri	51
2.5.3.1.	TMP oksidasyonunda [FePcTS] katalizörünün Bu'OOH ile tekrar kullanılabilirlik deneyleri.....	51
2.5.3.2.	TMP oksidasyonunda [FePcTS] katalizörünün okzon (potasyum peroksimonosülfat) ile tekrar kullanılabilirlik deneyleri	51
2.5.4.	TMP oksidasyonunda [FePcTS] katalizörünün bozunma deneyleri	52
2.5.4.1.	TMP oksidasyonunda [FePcTS] katalizörünün Bu'OOH ile bozunma deneyleri	52
2.5.4.2.	TMP oksidasyonunda [FePcTS] katalizörünün okzon (potasyum peroksimonosülfat) ile bozunma deneyleri	52

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	53
3.1. 2,6-Di- <i>tert</i> -bütilfenolün (DTBP) Oksidasyonu.....	54
3.1.1. DTBP'nin kobalt ftalosiyanin tetrasülfonat ([CoPcTS]) katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonu.....	57
3.1.1.1. DTBP oksidasyonuna substrat, oksidant ve katalizör miktarının etkisi	57
3.1.1.2. [CoPcTS]'nin tekrar kullanılabilirliği ve bozunması	62
3.1.2. DTBP'nin demir ftalosiyanin tetrasülfonat ([FePcTS]) katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonu.....	64
3.1.2.1. DTBP oksidasyonuna substrat, oksidant ve katalizör miktarının etkisi	64
3.1.2.2. [FePcTS]'nin tekrar kullanılabilirliği ve bozunması.....	69
3.1.3. DTBP'nin [FePcTS]-IRA katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonu.....	71
3.1.3.1. DTBP oksidasyonuna substrat, oksidant ve katalizör miktarının etkisi	71
3.1.3.2. [FePcTS]-IRA katalizörünün tekrar kullanılabilirliği	79
3.1.4. Reaksiyon mekanizması.....	80
3.1.5. [FePcTS] / Bu'OOH sisteminde katalitik aktif yapı.....	81
3.2. 2,4,6-Triklorofenolün (TCP) Oksidasyonu.....	86
3.2.1. TCP'nin [FePcTS] katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonuna substrat, oksidant ve katalizör miktarının etkisi	86
3.2.2. [FePcTS] katalizörünün TCP oksidasyonunda tekrar kullanılabilirliği ve bozunması.....	98
3.3. 2,3,6-Trimetilfenol (TMP) Oksidasyonu	100
3.3.1. TMP'nin Bu'OOH ile oksidasyonu	101
3.3.1.1. TMP'nin [FePcTS] katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonu.....	101

3.3.1.2.	TMP'nin [CoPcTS] katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonu.....	109
3.3.2.	TMP'nin okzon (potasyum peroksimonosülfat) ile oksidasyonu.....	110
3.3.2.1.	TMP'nin [FePcTS] katalizörlüğünde okzon (potasyum peroksimonosülfat) ile oksidasyonu.....	111
3.3.2.2.	TMP'nin [CoPcTS] katalizörlüğünde okzon (potasyum peroksimonosülfat) ile oksidasyonu.....	126
3.3.3.	TMP'nin okzon ile oksidasyonunda [FePcTS] ve [CoPcTS] katalizörlerinin etkinliklerinin karşılaştırılması	130
3.3.4.	TMP'nin [FePcTS] katalizörlüğünde oksidasyonunda Bu'OOH ve KHSO ₅ oksidantlarının etkinliklerinin karşılaştırılması	132
3.3.5.	Katalizörün tekrar kullanılabilirliği ve bozunması	134
3.3.5.1.	TMP-[FePcTS]-Bu'OOH sisteminde katalizörün tekrar kullanılabilirliği ve bozunması	134
3.3.5.2.	TMP-[FePcTS]-Okzon sisteminde katalizörün tekrar kullanılabilirliği ve bozunması	136
3.4.	Sonuç.....	138
KAYNAKLAR		144

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

1.1. Metaloftalosiyaninin kimyasal yapısı	3
1.2. Weber yöntemi ile metaloftalosiyanin tetrasülfonat ([MPcTS]) sentezi.....	4
1.3. Fenollerin genel yapısı	6
1.4. Bisfenol A'nın kimyasal yapısı.....	7
1.5. Oktil veya nonil polietoksilat surfaktantların kimyasal yapısı.....	7
1.6. DTBP ve oksidasyon ürünlerinin kimyasal yapısı	9
1.7. TCP ve 2,4,5-TCP'nin kimyasal yapıları.....	17
1.8. [FePcTS] katalizörlüğünde H ₂ O ₂ ile TCP oksidasyon ürün dağılımı	19
1.9. FePcSO ₂ Cl-silika katalizörünün şematik gösterimi	20
1.10. Sanchez ve ark. (2001) yaptıkları çalışmada kullandıkları metaloftalosiyaninlerin yapıları	21
1.11. Akrilik kopolimere kovalent olarak bağlanmış metalo	
(klorosülfonil)ftalosiyanin	22
1.12. Ichinohe ve ark. (2000) yaptıkları çalışmada kullandıkları MPc'lerin yapıları	24
1.13. TMP ve 2,3,5-TMP'nin kimyasal yapıları	26
1.14. Monomerik ve dimerik [FePcTS]'nin silikaya bağlanmış halleri.....	27
1.15. TMQ ve BP'nin kimyasal yapıları	28
1.16. İki ftalosiyanin molekülünün kovalent bağlanmasıyla oluşturulmuş yapının şematik gösterimi	30
3.1. DTBP, TCP ve TMP'nin kimyasal yapıları	54
3.2. DPQ'nun GC-MS spektrumu	56
3.3. H ₂ DPQ'nun GC-MS spektrumu.....	56
3.4. BQ'nun GC-MS spektrumu	56
3.5. [CoPcTS] ile katalizlenmiş Bu'OOH ile DTBP oksidasyon reaksiyon karışımının GLC kromatogramı	57
3.6. DTBP'nin (0,300 mmol), Bu'OOH (1,52 mmol) ile [CoPcTS] (3,0x10 ⁻³ mmol) katalizörü varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan DTBP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağlılığı	58

3.7. Katalizör [CoPcTS] miktarının DTBP'nin (0,300 mmol) Bu'OOH (1,52 mmol) ile oksidasyonuna etkisi	59
3.8. Oksidant Bu'OOH miktarının DTBP'nin (0,300 mmol) [CoPcTS] ($3,0 \times 10^{-3}$ mmol) ile oksidasyonuna etkisi	60
3.9. DTBP başlangıç derişiminin [CoPcTS] ($3,0 \times 10^{-3}$ mmol) ve Bu'OOH (1,52 mmol) ile oksidasyonuna etkisi	61
3.10. 0,300 mmol DTBP ve $3,0 \times 10^{-3}$ mmol [CoPcTS] katalizörü içeren 5 ml reaksiyon karışımına Bu'OOH oksidantı (0,21 ml, 1,52 mmol) eklenmesiyle gözlenen oksitlenmiş [CoPcTS]'nin görünür bölge spektrumunda zamana bağlı değişimler	63
3.11. [FePcTS] ile katalizlenmiş Bu'OOH ile DTBP oksidasyon reaksiyon karışımının GLC kromatogramı	65
3.12. Oda sıcaklığında [FePcTS] katalizörü varlığında Bu'OOH ile DTBP oksidasyonunda başlangıçta ve reaksiyonun 3 dakika sonrasında geriye kalan DTBP miktarı	66
3.13. [FePcTS] ile katalizlenmiş Bu'OOH ile DTBP'nin oksidasyonunda reaksiyon karışımının sıcaklığının zamanla değişimi	67
3.14. [FePcTS] ile katalizlenmiş DTBP'nin Bu'OOH ile oksidasyonunun zamana bağlılığı	68
3.15. $3,0 \times 10^{-3}$ mol [FePcTS] ile katalizlenmiş DTBP'nin (1,21 mmol) Bu'OOH (1,50 mmol) ile oksidasyonunda katalizörün 4 tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonucunda elde edilen DTBP'nin dönüşümleri.....	70
3.16. Tekrar kullanılabilirlik deneylerinden sonra [FePcTS] katalizörünün alınan görünür bölge spektrumları	71
3.17. [FePcTS]-IRA ile katalizlenmiş Bu'OOH ile DTBP oksidasyon reaksiyon karışımının GLC kromatogramı	72
3.18. DTBP'nin (0,300 mmol) Bu'OOH (1,50 mmol) ile [FePcTS]-IRA ($3,0 \times 10^{-3}$ mmol [FePcTS] içeren 100 mg katalizör) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan DTBP ve ürün oluşum mol yüzdelерinin zamana bağlılığı	73

3.19. DTBP'nin (1,210 mmol) Bu'OOH (1,50 mmol) ile [FePcTS]-IRA (3,0x10 ⁻³ mmol [FePcTS] içeren 100 mg katalizör) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan DTBP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağlılığı.....	74
3.20. DTBP'nin (0,300 mmol) Bu'OOH (3,00 mmol) ile [FePcTS]-IRA (3,0x10 ⁻³ mmol [FePcTS] içeren 100 mg katalizör) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan DTBP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağlılığı.....	75
3.21. DTBP'nin (0,300 mmol) Bu'OOH (1,500 mmol) ile [FePcTS]-IRA (1,5x10 ⁻³ mmol [FePcTS] içeren 50 mg katalizör) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan DTBP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağlılığı.....	76
3.22. DTBP'nin (0,300 mmol) Bu'OOH (1,50 mmol) ile [FePcTS]-IRA (1,5x10 ⁻³ mmol [FePcTS] içeren 100 mg katalizör) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan DTBP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağlılığı.....	77
3.23. Amberlite IRA-900'e bağlanmış 3,0x10 ⁻³ mol [FePcTS] içeren 100 mg katalizör ile katalizlenmiş DTBP'nin (0,30 mmol) Bu'OOH (1,50 mmol) ile oksidasyonunda katalizörün 6 tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonucunda elde edilen DTBP'nin dönüşümleri.....	79
3.24. [CoPcTS] veya [FePcTS] ile katalizlenmiş Bu'OOH ile DTBP oksidasyonunda H ₂ DPQ ve DPQ oluşumu için önerilen mekanizma.....	81
3.25. 3,0x10 ⁻³ mmol [FePcTS]'nin 1,21 mmol DTBP içeren 4,5 ml 8:1 (v/v) metanol-su karışımındaki görünür bölge spektrumu.....	84
3.26. 3,0x10 ⁻³ mmol [FePcTS]'nin 0,30 mmol DTBP içeren 4,5 ml 8:1 (v/v) metanol-su karışımındaki görünür bölge spektrumu.....	85
3.27. [FePcTS] aracılığıyla Bu'OOH'dan Bu'O' veya Bu'OO' radikallerinin oluşumu.....	85
3.28. TCP'nin Bu'OOH ile [FePcTS] varlığında oksidasyonunun reaksiyon karışımının GLC kromatogramı.....	87
3.29. TCP'nin oksidasyon ürünlerinden DCBQ'nun kimyasal yapısı.....	87
3.30. DCBQ'nun GC-MS spektrumu.....	88

3.31. Ürün 1'in GC-MS spektrumu	88
3.32. Ürün 2'nin GC-MS spektrumu	89
3.33. Ürün 3'ün GC-MS spektrumu.....	89
3.34. TCP'nin oksidasyon ürünlerinden Ürün 1, Ürün 2 ve Ürün 3 için önerilen bileşiklerin kimyasal yapıları	90
3.35. TCP'nin (0,200 mmol) Bu'OOH (0,200 mmol) ile [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TCP ve oluşan ürünlerin % pik alanlarının zamana bağlılığı.....	91
3.36. TCP'nin (0,200 mmol) Bu'OOH (0,250 mmol) ile [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TCP ve oluşan ürünlerin % pik alanlarının zamana bağlılığı.....	92
3.37. TCP'nin (0,200 mmol) Bu'OOH (0,400 mmol) ile [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TCP ve oluşan ürünlerin % pik alanlarının zamana bağlılığı.....	92
3.38. Oksidant Bu'OOH miktarının TCP'nin (0,200 mmol) [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) ile oksidasyonuna etkisi	93
3.39. TCP'nin (0,200 mmol) Bu'OOH (0,250 mmol) ile [FePcTS] ($5,0 \times 10^{-4}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TCP ve oluşan ürünlerin % pik alanlarının zamana bağlılığı.....	94
3.40. TCP'nin (0,200 mmol) Bu'OOH (0,250 mmol) ile [FePcTS] ($2,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TCP ve oluşan ürünlerin % pik alanlarının zamana bağlılığı.....	94
3.41. Katalizör [FePcTS] miktarının TCP'nin (0,200 mmol) Bu'OOH (0,250 mmol) ile oksidasyonuna etkisi	95
3.42. TCP'nin (0,100 mmol) Bu'OOH (0,200 mmol) ile [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TCP ve oluşan ürünlerin % pik alanlarının zamana bağlılığı.....	96
3.43. TCP'nin (0,050 mmol) Bu'OOH (0,200 mmol) ile [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TCP ve oluşan ürünlerin % pik alanlarının zamana bağlılığı.....	96
3.44. TCP başlangıç derişiminin [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) ve Bu'OOH (0,200 mmol) ile oksidasyonuna etkisi	97

3.45. $1,0 \times 10^{-3}$ mol [FePcTS] ile katalizlenmiş TCP'nin (0,200 mmol) Bu'OOH (0,200 mmol) ile oksidasyonunda katalizörün 3 tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonucunda elde edilen TCP'nin dönüşümleri..	99
3.46. 1×10^{-3} mmol [FePcTS]'nin ve 0,200 mmol TCP içeren 5,0 ml 4:1 (v/v) metanol-su karışımındaki görünür bölge spektrumu.....	100
3.47. [FePcTS] ile katalizlenmiş Bu'OOH ile TMP oksidasyon reaksiyon karışımının GLC kromatogramı.....	101
3.48. BP'nin GC-MS spektrumu.....	103
3.49. Dimerik D'nin GC-MS spektrumu	103
3.50. Dimerik D'nin kimyasal yapısı	103
3.51. TMQ'nun GC-MS spektrumu	104
3.52. TMP'nin (0,300 mmol) Bu'OOH (0,600 mmol) ile [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağlılığı	105
3.53. TMP'nin (0,300 mmol) Bu'OOH (0,300 mmol) ile [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağlılığı	106
3.54. TMP'nin (0,300 mmol) Bu'OOH (0,450 mmol) ile [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağlılığı	107
3.55. TMP'nin (0,600 mmol) Bu'OOH (0,600 mmol) ile [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağlılığı	108
3.56. TMP'nin (1,000 mmol) Bu'OOH (0,600 mmol) ile [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağlılığı	108
3.57. TMP'nin (0,300 mmol) Bu'OOH (0,600 mmol) ile [CoPcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağlılığı	110
3.58. [FePcTS] ile katalizlenmiş KHSO ₅ ile TMP oksidasyon reaksiyon karışımının GLC kromatogramı.....	112

- 3.59. TMP'nin (0,300 mmol) KHSO_5 (0,600 mmol) ile [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağlılığı 113
- 3.60. TMP'nin (0,300 mmol) KHSO_5 (1,200 mmol) ile [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağlılığı 114
- 3.61. TMP'nin (0,300 mmol) KHSO_5 (0,300 mmol) ile [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağlılığı 115
- 3.62. TMP'nin (0,300 mmol) KHSO_5 (0,375 mmol) ile [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağlılığı 116
- 3.63. TMP'nin (0,300 mmol) KHSO_5 (0,450 mmol) ile [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağlılığı 116
- 3.64. TMP'nin (0,300 mmol) KHSO_5 (0,525 mmol) ile [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağlılığı 117
- 3.65. TMP'nin (0,300 mmol) KHSO_5 (0,600 mmol) ile [FePcTS] ($3,3 \times 10^{-4}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağlılığı 118
- 3.66. TMP'nin (0,300 mmol) KHSO_5 (0,600 mmol) ile [FePcTS] ($5,0 \times 10^{-4}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağlılığı 119
- 3.67. TMP'nin (0,300 mmol) KHSO_5 (1,200 mmol) ile [FePcTS] ($5,0 \times 10^{-4}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağlılığı 119
- 3.68. TMP'nin (0,600 mmol) KHSO_5 (0,600 mmol) ile [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağlılığı 120

- 3.69. TMP'nin (1,000 mmol) KHSO_5 (0,600 mmol) ile [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağlılığı 121
- 3.70. TMP'nin (0,600 mmol) KHSO_5 (1,200 mmol) ile [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağlılığı 122
- 3.71. TMP'nin (1,000 mmol) KHSO_5 (2,000 mmol) ile [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağlılığı 122
- 3.72. Farklı miktarlarda KHSO_5 ile TMP'nin (0,300 mmol) [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$) katalizörlüğünde oksidasyonunda 5 ve 30 dakika sonundaki TMP % dönüşümü TMQ ve BP % verimleri 125
- 3.73. [CoPcTS] ile katalizlenmiş KHSO_5 ile TMP oksidasyon reaksiyon karışımının GLC kromatogramı 127
- 3.74. TMP'nin (0,300 mmol) KHSO_5 (0,600 mmol) ile [CoPcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağlılığı 128
- 3.75. TMP'nin (0,300 mmol) KHSO_5 (0,525 mmol) ile [CoPcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağlılığı 129
- 3.76. TMP'nin (0,300 mmol) KHSO_5 (0,450 mmol) ile [CoPcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağlılığı 129
- 3.77. Farklı miktarlarda KHSO_5 ile TMP'nin (0,300 mmol) [FePcTS] veya [CoPcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) katalizörlüğünde oksidasyonunda katalizör türünün etkisi 131
- 3.78. [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) ile katalizlenmiş TMP'nin (0,300 mmol) farklı miktarlarda KHSO_5 veya Bu^tOOH ile oksidasyonunda oksidant türünün etkisi 133

- 3.79. $1,0 \times 10^{-3}$ mol [FePcTS] ile katalizlenmiş TMP'nin (0,300 mmol) Bu'OOH (0,600mmol) ile oksidasyonunda katalizörün 4 tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonucunda elde edilen TMP'nin dönüşümleri..... 135
- 3.80. $1,0 \times 10^{-3}$ mmol [FePcTS]'nin ve 0,300 mmol TMP içeren 4,5 ml 8:1 (v/v) metanol-su karışımındaki görünür bölge spektrumu..... 136
- 3.81. $1,0 \times 10^{-3}$ mol [FePcTS] ile katalizlenmiş TMP'nin (0,300 mmol) okzon (0,600 mmol) ile oksidasyonunda katalizörün 3 tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonucunda elde edilen TMP'nin dönüşümleri..... 137
- 3.82. 1×10^{-3} mmol [FePcTS]'nin ve 0,300 mmol TMP içeren 4,5 ml 8:1 (v/v) metanol-su karışımındaki görünür bölge spektrumu..... 138

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

1.1. Lateks destekli ve desteksiz [CoPcTS] katalizörlüğünde O ₂ ile DTBP oksidasyonunda DTBP dönüşümleri.....	10
1.2. Destekli ve desteksiz [MPcTS] katalizörlüğünde O ₂ ile DTBP oksidasyonunda DTBP dönüşümleri	12
1.3. [MPc] katalizörlüğünde O ₂ ile DTBP oksidasyonunda DTBP dönüşüm ve ürün seçicilikleri	13
1.4. Çeşitli katalizörler varlığında O ₂ ile DTBP oksidasyonunun 48 saat sonunda elde edilen DTBP dönüşüm ve ürün dağılımı.....	15
1.5. Co ²⁺ poliamin kompleksleri varlığında O ₂ ile DTBP oksidasyonunun 70 saat sonunda elde edilen DTBP dönüşüm ve ürün dağılımı	16
1.6. Çeşitli Pc katalizörlüğünde H ₂ O ₂ ile TCP dönüşümü.....	24
1.7. Çeşitli ftalosiyeninlerin katalizörlüğünde Bu'OOH ile 1,2-dikloroetan içerisinde 30 °C'de gerçekleştirilen TMP oksidasyonunda 2 saat sonunda elde edilen TMP dönüşümleri ve TMQ verimleri	29
1.8. Çeşitli ftalosiyeninlerin katalizörlüğünde Bu'OOH ile 1,2-dikloroetan içerisinde 30 °C'de gerçekleştirilen TMP oksidasyonunda 2 saat sonunda elde edilen TMP dönüşümleri ve TMQ verimleri	31
1.9. Çeşitli katalizörler varlığında H ₂ O ₂ ile TMP oksidasyonunda 2 saat sonunda elde edilen TMP dönüşümleri ve ürün seçicilikleri	32
1.10. Çeşitli metal asetilasetonatlar katalizörlüğünde O ₂ ile gerçekleştirilen TMP oksidasyonda 48 saat sonunda elde edilen TMP dönüşümleri ve BP verimleri	33
2.1. DTBP oksidasyon analizleri için kullanılan sıcaklık programı	39
2.2. TCP oksidasyon analizleri için kullanılan sıcaklık programı	46
2.3. TMP oksidasyon analizleri için kullanılan sıcaklık programı.....	50
3.1. [CoPcTS] katalizörü varlığında Bu'OOH ile DTBP oksidasyonunun 8 saat sonunda reaksiyona girmemiş DTBP miktarı ve ürün dağılımı.....	62
3.2. [FePcTS] katalizörü varlığında Bu'OOH ile DTBP oksidasyonunun 8:1 (v/v) metanol-su karışımında 3 dakika sonunda ürün dağılımı.....	69

3.3. [FePcTS]-IRA katalizörü varlığında Bu'OOH ile DTBP oksidasyonunun 8:1 (v/v) metanol-su karışımında 1 saat sonunda ürün dağılımı	78
3.4. [FePcTS]-IRA katalizörü varlığında Bu'OOH ile DTBP oksidasyonunun 8:1 (v/v) metanol-su karışımında 4 saat sonunda ürün dağılımı	78
3.5. [FePcTS] katalizörü varlığında Bu'OOH ile oda sıcaklığında, 4:1 (v/v) metanol-su karışımında TCP oksidasyonunda geriye kalan TCP miktarları.....	97
3.6. [FePcTS] katalizörü varlığında Bu'OOH ile oda sıcaklığında, 5 dakika sonunda, 4:1 (v/v) metanol-su karışımında TCP oksidasyonunun ürün dağılımı	98
3.7. [FePcTS] katalizörü varlığında Bu'OOH ile TMP oksidasyonunun 8:1 (v/v) metanol-su karışımında 5 dakikalık reaksiyon sonunda TMP dönüşümü ve ürün dağılımı.....	109
3.8. [FePcTS] katalizörü varlığında KHSO ₅ ile TMP oksidasyonunun 8:1 (v/v) metanol-su karışımında 5 dakikalık reaksiyon sonunda TMP dönüşümü ve ürün dağılımı.....	123
3.9. [FePcTS] katalizörü varlığında KHSO ₅ ile TMP oksidasyonunun 8:1 (v/v) metanol-su karışımında 30 dakikalık reaksiyon sonunda TMP dönüşümü ve ürün dağılımı.....	124
3.10. [CoPcTS] katalizörü varlığında okzon ile TMP oksidasyonunun 8:1 (v/v) metanol-su karışımında 15 dakikalık reaksiyon sonunda TMP dönüşümü ve ürün dağılımı.....	130
3.11. DTBP oksidasyonu sonuçlarının literatürde verilen sonuçlar ile kıyaslanması.....	141
3.12. TCP oksidasyonu sonuçlarının literatürde verilen sonuçlar ile kıyaslanması.....	142
3.13. TMP oksidasyonu sonuçlarının literatürde verilen sonuçlar ile kıyaslanması.....	143

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AcOH	: Asetik asit
Bu'OOH	: <i>tert</i> -Butilhidroperoksit
BP	: 2,2',3,3',5,5'-Hekzametil-4,4'-bifenil
BQ	: 2,6-Di- <i>tert</i> -1,4-benzokinon
[CoPcTS]	: Kobalt-ftalosiyenin tetrasülfonat
[CuPcTS]	: Bakır-ftalosiyenin tetrasülfonat
DCBQ	: 2,6-Dikloro-1,4-benzokinon
dk	: Dakika
DMF	: Dimetilformamid
DPQ	: 3,3',5,5'-Tetra- <i>tert</i> -bütil-4,4'-difenokinon
DTBP	: 2,6-Di- <i>tert</i> -butilfenol
[FePcTS]	: Demir-ftalosiyenin tetrasülfonat
GC-MS	: Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi
GLC	: Gaz-sıvı kromatografisi
H ₂ DPQ	: 4,4'-Dihidroksi-3,3',5,5'-tetra- <i>tert</i> -bütilbifenol
M	: Metal
MeOH	: Metanol
[MPcTS]	: Metaloftalosiyenin tetrasülfonat
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
Pc	: Ftalosiyenin
sa	: Saat
TCP	: 2,4,6-Triklorofenol
TMP	: 2,3,6-Trimetilfenol
TMQ	: Trimetil-1,4-benzokinon

1. GİRİŞ

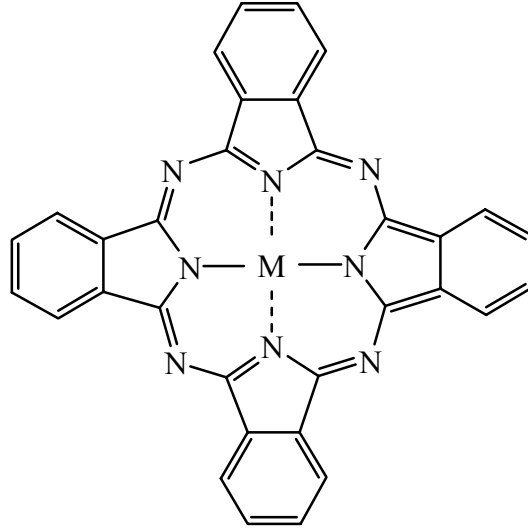
Katalizörler reaksiyon tarafından harcanmayan, etkinleşme enerjisini düşürerek reaksiyonun daha kısa sürede dengeye ulaşmasını sağlayan ve reaksiyonda dengenin konumunu değiştirmeyen maddeler olarak ifade edilebilir. Katalizörler, reaktantlar ile karşılaştırıldıklarında genelde az miktarlarda kullanılmakta olup birçok kimyasal dönüşümün hızlı gerçekleşmesinde gerekli olduğu için endüstriyel üretimde verim ve maliyeti önemli derecede etkilerler (Van Leeuwen 2004). Katalizörler endüstriyel kimyasal proseslerin yanısıra canlı organizmada meydana gelen çoğu kimyasal dönüşüm için de gereklidir. Enzimler canlı organizmaların katalizörleridir ve hücre içinde gerçekleşen binlerce reaksiyonda son derece etkin ve seçicidirler (Wilson ve Walker 2005). Endüstriyel süreçlerde kullanılan katalizörler enzimlerden daha basit, çok daha az etkin ve seçicidirler. Katalizörlerin katalitik aktivitesi katalitik döngü sayısı ile ifade edilir ve tanım olarak kullanılan katalizörün her bir molünün oluşturduğu ürün veya ürünlerin mol sayısıdır. Katalizörlerin katalitik aktivitesini ifade etmek için bir de birim zamanda katalizörün her bir molünün oluşturduğu ürün veya ürünlerin mol sayısını ifade eden katalitik döngü frekansı kullanılır (Van Leeuwen 2004).

Reaksiyon ortamlarında katalizörler homojen veya heterojen olarak kullanılabilirler. Heterojen katalizör homojen benzerlerinden genellikle daha az aktif ve seçici olmalarına rağmen, reaksiyon karışımından ayırma kolaylığı ve akışkan sistemlerde pratik kullanımlarından dolayı endüstriyel ölçekteki reaksiyonlarda daha fazla kullanılırlar. Heterojen katalizörler, kısmen reaktantların katalizce aktif bölgelere ulaşma, difüzyon güçlüklerinden ve kısmen de belli bir katalitik bölgenin veya yüzeyin katalizlemede kullanılmasından dolayı genelde homojen katalizörlere göre daha düşük aktivite gösterirler. Heterojen katalizörlerin katalitik davranışları da homojen katalizörlerinkinden farklı olabilmektedir. Çoğu heterojen katalizörler alumina, silika gibi inorganik ve polimer gibi organik desteklere bağlanırlar. Bu amaçla organik ve organometalik fonksiyonel gruplara sahip çok çeşitli polimerik destekler hazırlanmıştır. Çaprazbağlı ve çözünmeyen polistiren polimerik destek olarak en çok kullanılan maddedir (Bowker 1998).

Literatürde oksidasyon, indirgenme ve diğer dönüşümler için katalizör olarak kullanılan geçiş metalleri içeren bileşikler hakkında oldukça fazla bilgi mevcuttur (Cornils ve Herrmann 2002). Birçok organik ve anorganik bileşiğin otooksidasyonu birinci sıra geçiş elementleri (4. periyot geçiş elementleri) iyonlarının veya komplekslerinin varlığında daha hızlı bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Bu reaksiyonlar sırasında metal iyonu veya kompleksdeki metal merkez birden fazla kararlı yükseltgenme basamağına sahiptir (Sheldon ve Kochi 1981). Metal iyon kompleksleri için çok sayıda ligand sentezlenmiş olup bunların çeşitli geçiş metalleri ile kompleksleri hazırlanmıştır (Cotton ve ark. 1999; Collman ve ark. 1987). Bu metal komplekslerinden oksidasyon katalizörü olarak sıklıkla kullanılanlar metaloftalosiyanimler, metaloporfirinler ve metal Schiff bazlarıdır. Katalitik aktivite genelde merkez metal iyonuna bağlıdır (McKeown 1998). Oksidasyon ajanı olarak başta oksijen olmak üzere hidrojen peroksit, çeşitli alkil peroksitler, ozon, permanganat gibi maddeler sıklıkla kullanılmaktadır (Smith ve Notheisz 1999).

1.1. Metaloftalosiyanimler ve Ftalosiyanim Sentez Tarihçesi

Ftalosiyanim ligand bazlı metal kompleksler genellikle mavi ve yeşil renklidir ve X-ray çalışmaları ftalosiyanim makro halkasının merkez metal atom etrafında düzlemsel bir yapıda olduğunu göstermektedir (Şekil 1.1). Metaloftalosiyanimlerin kolaylıkla sentezlenebilmeleri, düşük maliyetleri, oldukça yüksek kimyasal ve ısıl kararlılıkları nedeniyle çeşitli fenollerin, alkanların, alkenlerin, tiyollerin oksidasyonunda katalizör olarak kullanılmışlardır. Metaloftalosiyanimler hızlı elektron transferi yapabilen katalizörler olup defalarca indirgenip-yükseltgenebilirler. Bu nedenle metaloftalosiyanimler oksijeni aktif hale getirip bir organik substratın yükseltgenmesini katalizleyebilirler (McKeown 1998).



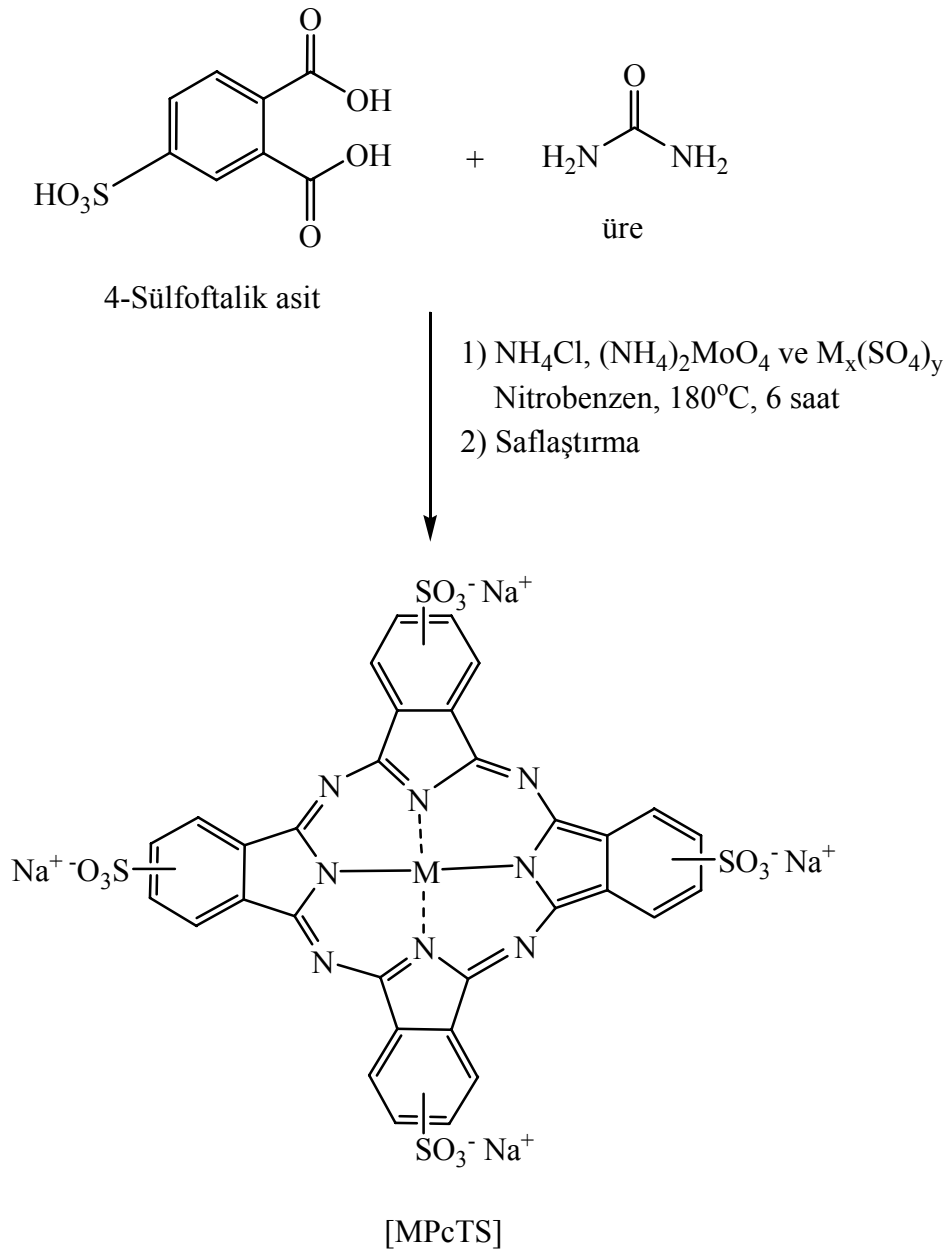
Şekil 1.1. Metaloftalosiyanın kimyasal yapısı (M: Metal)

Ftalosiyaninler uzun bir süre mavi ve yeşil pigment veya boya olarak kullanılmıştır (Lever 1987). Ftalosiyanin makro halkasına gerek çeşitli sübstituentlerin takılması gerekse merkez atomu olarak 4., 5. ve 6. periyot elementlerinin birçoğunun bu makro halkaya bağlanabilmesi sonucu bugün çok sayıda farklı metaloftalosiyanin sentezlenmiş ve bu sentezlenen metaloftalosiyaninler homojen, heterojen, elektro ve foto katalizör olarak kullanılmalarının yanında doğal makro halkalı bileşikler için model, optik ve elektrik malzemesi, moleküler metal, sıvı kristal, kimyasal sensör, fotokondüktör, tıbbi boyama ajanı, boya, mürekkep, pil ve yakıt pili malzemesi olarak da kullanılmaktadırlar (McKeown 1998).

Metaloftalosiyanin ilk kez 1907’de ftalikanhidritten ftalimidin hazırlanması sırasında elde edilmiş olup 20 yıl önce bile bilinen ftalosiyanin türü sayısı 5000’e ulaşmıştır (Lever 1987).

Kobalt-, demir-, nikel- ve mangan-ftalosiyanin tetrasülfonat tuzlarının hazırlanması ve saflaştırılması konusunda Weber tarafından bir yöntem geliştirilmiştir (Weber ve Bush 1965). Weber yönteminde, önce 4-sülfoftalik asit, üre, amonyum klorür, ftalosiyanin makrohalkasının merkezine bağlanacak metalin sülfat tuzu ve amonyum molibdat karıştırılarak mümkün olduğu kadar homojen bir katı haline getirilir. Ardından hazırlanan bu katı karışım 180 °C’ye ısıtılmış karıştırılmakta olan nitrobenzen içerisine hızlı bir sıcaklık azalması olmayacak

şekilde kontrollü olarak (örneğin bir spatül yardımıyla) eklenir. Heterojen karışım yaklaşık 2 saat içinde kek kıvamındaki bir yapıdan sert bir yapıya dönüşür ve bu şekilde reaksiyon karışımı 180 °C’de 4 saat daha tutulur. Bu süre sonunda oluşan katı ufak parçalara ayrılır ve bu yapıdaki metalofталosiyanın çeşitli çözücüler yardımıyla saflaştırılır. Metalofталosiyanın tetrasülfonat sentezinin şematik gösterimi Şekil 1.2’de verilmiştir.

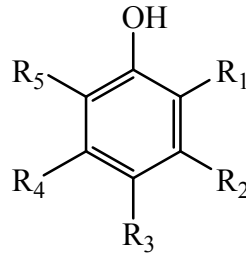


Şekil 1.2. Weber yöntemi ile metalofталosiyanın tetrasülfonat ([MPcTS]) sentezi (M: Co, Fe, Cu, Ni, Mn gibi metaller)

Ftalosiyenin makro halkasına çeşitli substitüentlerin takılması sık rastlanılan bir durum olup çeşitli amaçlar için yapılmaktadır. Örneğin yapıdaki fused (kaynaşmış) fenil halkalarına $-SO_3^-$, $-COO^-$ gibi grupların takılması ile suda çözünür metaloftalosiyeninler elde edilir ve ayrıca bu substitüsyonlar aracılığıyla makrohalkanın polikasyonlara ve katyonik anyon değiştirme reçinelerine bağlanması sağlanabilmektedir. Vinil grubuna sahip metaloftalosiyeninler ile polimerik yapıya bağlı metaloftalosiyeninler sentezlenebilmiştir. Ayrıca hem ftalosiyenin halkasında hem de matrikste kovalent bağ oluşturabilen uygun fonksiyon gruplar yardımıyla polimer, silika, kil gibi matrikslere kovalent olarak bağlanmış metaloftalosiyeninler sentezlenmiştir. Makro halkaya uzun hidrokarbon zincirlerinin bağlanması ile sıvı kristal özellikli ftalosiyeninler veya metaloftalosiyeninler hazırlanmıştır.

1.2. Fenollerin Yapısı ve Genel Özellikleri

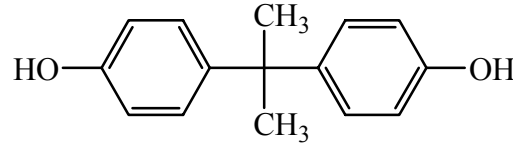
Fenoller, aromatik halkaya doğrudan bağlı hidrosil grubu içeren bileşiklerdir (Şekil 1.3) (Patai 1966). Fenollerin suda çözünürlüğü $68,4\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında sınırlı olup bu sıcaklığın üzerinde tamamen çözünebilmektedirler. Fenollerin sudaki çözünürlüğü substitüentlerin yapısına ve miktarına bağlıdır. Örneğin substitüent içermeyen fenolün sudaki çözünürlüğü $77,9\text{ g/l}$, 2,4-diklorofenolün $9,7\text{ g/l}$, 2,4,6-triklorofenolün $0,8\text{ g/l}$ ve pentaklorofenolün 14 mg/l 'dir. Fenol çözünürlüğü aynı zamanda pK_a 'nın da bir fonksiyonudur (Watts 1996). Benzen halkasının bazik karakterinin aksine fenollerin hidrosil grubu fenollerin asitliğini belirler (Patai 1966). Fenollerde anyonik formun çözünürlüğü moleküler formun çözünürlüğünden yüksektir. Pentaklorofenolün pK_a değeri $4,75$ ve sudaki çözünürlüğü 14 mg/l iken sodyum pentaklorofenoksitin suda çözünürlüğü 330 g/l 'dir (Watts 1996).



Şekil 1.3. Fenollerin genel yapısı (R'ler H, alkil, halojen olabilir)

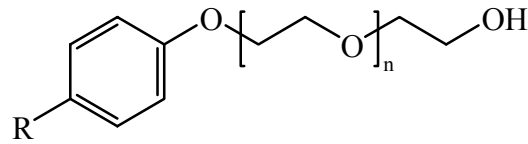
Fenoller oldukça önemli, iyi bilinen ve kimyasal endüstrinin farklı alanlarında oldukça yaygın olarak kullanılan bileşiklerdir (Martinez ve ark. 1996). Fenoller en çok Bisfenol-A (4,4'-isopropilidendifenol) (Şekil 1.4) (1995 yılında %35) ve fenolik reçinelerin (1995 yılında %34) üretiminde kullanılmaktadır (Hileman 1997). Ayrıca plastik ve plastikleştirici, patlayıcı madde, ilaç, renklendirici ve deterjan üretimi fenolleri girdi olarak gerektirmektedir (Martinez ve ark. 1996). Bu kullanım alanlarının yanında farklı süstitüe fenoller bitki öldürücü (herbisit), böcek öldürücü (insektisit), algisit, bakteri öldürücü (bakterisit) ve mantar öldürücü (fungisit) olarak kullanılmaktadır (Tomlin 1994). Birçok ilaç da farklı türde biyolojik aktivitede rol oynayan fenol parçalarını (fragmanlarını) içermektedir (Rappoport 2003). Aynı zamanda fenoller petrokimya endüstrisinde ve kereste koruyucu ajan olarak da kullanılmaktadırlar (Kontsas ve ark. 1995; Mikesell ve Boyd 1988; Lee ve Carberry 1992; Laine ve ark. 1997).

Bisfenol A epoksi reçinelerin üretiminde oldukça yaygın olarak kullanılan kimyasallardan biridir (Thurman 1982). Oldukça yalıtkan, inert, sağlam ve yapışıcı özellikleri olması epoksi reçinelerinin inşaat, kaplama ve bağlama alanlarında kullanılmasını sağlamıştır. Ayrıca bisfenol A, biberon, konserve kutusu, yiyecek ambalajı gibi bazı ürünlerin üretiminde kullanılan polikarbonat plastiklerin üretiminde de kullanılmaktadır (Hilemann 1997).



Şekil 1.4. Bisfenol A'nın kimyasal yapısı

Oldukça çok kullanılan fenollerin bir diğer grubu da oktil veya nonil gibi uzun alifatik zincir içeren fenollerdir (Şekil 1.5). Bu fenoller, polietoksilat surfaktantların üretiminde önemli ara ürünlerdendir (Rappoport 2003).



Şekil 1.5. Oktil veya nonil polietoksilat surfaktantların kimyasal yapısı

3-*Tert*-butil-4-metoksifenol, 2,6-bis-(1,1-dimetil)-4-metilfenol ve metil ve *tert*-butil sübstitüentler içeren bazı sterik engelli fenoller genellikle yiyecek endüstrisinde hamur işi, bisküvi, donmuş meyve, patates cipsi gibi maddelerin uzun depolama periyotlarında antioksidant olarak kullanılmaktadır. Ayrıca 2,6-bis-(1,1-dimetil)-4-metilfenol yağlama yağlarında, yalıtkan yağlarda, doğal ve sentetik kauçuklarda, boyalarda, plastik ve elastomerlerde katkı maddesi olarak oldukça çok kullanılmaktadır. 2,6-Bis-(1,1-dimetil)-4-metilfenol bu malzemelerin servis ve depolama esnasında atmosferik oksijen ile oksidasyonundan korumaktadır (Davi ve Gnudi 1999).

Fenol fragmanları ağrı kesici, ateş düşürücü (parasetamol olarak bilinen asetaminofenil), iltihap giderici (Rowasa, Salsalate), yarısentetik antibiyotik (Amoksil) ve parkinson hastalığının tedavisinde kullanılan (levodopa, carbidopa) bazı ilaçların yapılarında bulunmaktadır (Rappoport 2003). 2,3,6-Trimetilfenolün oksidasyon ürünü 2,6-dimetil-1,4-benzokinon vitamin E sentezinde kullanılan bir öncü maddedir (Kholdeeva ve ark. 2002).

Hem *o*- hem de *p*-diklorofenoller boyar maddelerde koruyucu olarak ve dezenfektanların üretiminde ara ürün olarak kullanılmaktadır (Rappoport 2003).

2,4,5-Triklorofenol bitki öldürücülerin büyük miktarda sentezinde kullanılmaktadır. Ayrıca, mantar çürüme ve ağaç kurtlarına karşı kereste koruyucu ve genel bitki öldürücü ve dezenfektan olarak kullanılan pentaklorofenol, büyük miktarda üretilen fenollerin başında gelmektedir (Cremllyn 1991). Bunun yanısıra, 2,4,6-triklorofenol ve tetraklorofenol doğrudan ağaç koruyucu olarak kullanılmaktadır (Rappoport 2003). Bugün 19 farklı klorlanmış fenol ticari olarak temin edilebilmektedir. Ancak klorlu fenollerin bazılarının üretimleri yasaklanmıştır (Kalliokoski ve Kauppinen 1990).

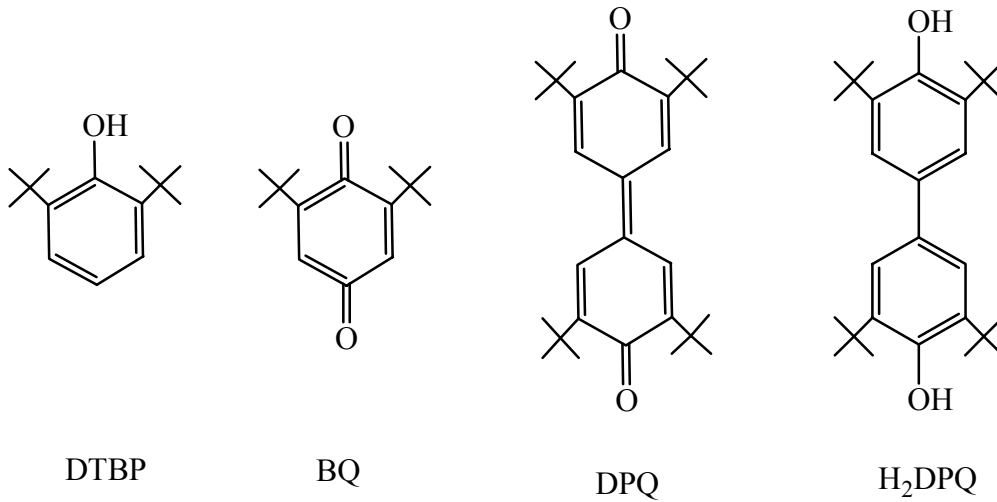
1.3. Fenollerin Oksidasyonu

Organik maddelerin oksidasyonunun hem sentetik önemi hem de çevre kirleticilerinden çevre açısından önemi vardır. Fenol oksidasyon ürünleri genellikle kinonlar olup kinonlar arasında çeşitli 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. UV radyasyonu, elektrokimyasal metotlar, hidrojen peroksit, ozon gibi çeşitli oksitleyici ajanlar ile fenollerin oksidasyonu gerçekleştirilebilmektedir. Klorlama ile fenol parçalanması daha toksik klorofenollerin oluşmasına sebep olduğundan uygun bir yöntem değildir (Rodgers ve ark. 1999).

Bu tez çalışmasında demir-, kobalt- ve bakır-ftalosiyenin tetrasülfonat katalizörlüğünde çalışılacak fenol oksidasyonu için örnek fenoller olarak 2,6-di-*tert*-butilfenol (DTBP), 2,4,6-triklorofenol (TCP) ve 2,3,6-trimetilfenol (TMP) seçilmiştir. Bu fenollerin son yıllarda oksidasyonuna yönelik yapılan çalışmaların bir kısmı aşağıda özet olarak verilmiştir:

1.3.1. 2,6-Di-*tert*-butilfenolün çeşitli katalizörler varlığında oksidasyonu

2,6-Di-*tert*-butilfenolün (DTBP) çeşitli katalizörler ile çeşitli koşullarda oksidasyonu çalışılmış ve DTBP oksidasyon ürünleri olarak literatürde Şekil 1.6'da verilen yapılar rapor edilmiştir. Bu yapılar 2,6-di-*tert*-butil-1,4-benzokinin (BQ), 3,3',5,5'-tetra-*tert*-bütil-4,4'-difenokinin (DPQ) ve 4,4'-dihidroksi-3,3',5,5'-tetra-*tert*-bütilbifenoldür (H₂DPQ).



Şekil 1.6. DTBP ve oksidasyon ürünlerinin kimyasal yapısı

Türk ve Ford (1988) homojen ve kuaterner amonyum grupları içeren 54-74 nm boyutundaki stiren-divinilbenzen kopolimer latekslerine bağlanmış kobalt-ftalosiyanın tetrasülfonat ([CoPcTS]) katalizörlüğünde O₂ ile sulu ortamda 2,6-di-*tert*-butilfenolün oksidasyonunu araştırmışlardır. Yapılan çalışma sonucu suda kolloidal katalizörlerin homojen katalizörlerden 10 kat aktif oldukları görülmüştür. 1,20 mmol DTBP'nin %10 metanol içeren sulu çözeltide pH 9,0'da 70 °C'de latekslere bağlanmış [CoPcTS] ile O₂ atmosferi (700 mmHg) altında yürütülen reaksiyonlarda 80 dakikada DTBP dönüşümü %77-92 arasında gerçekleşmiştir. Buna karşılık homojen [CoPcTS] ile benzer koşullarda yürütülen reaksiyonda DTBP dönüşümü 6 saatte %30, 24 saatte %66 olmuştur. Ayrıca metanolün ortamda bulunması DTBP dönüşümü arttırmıştır. Reaksiyon ortamının

pH'ı ve sıcaklığı arttıkça DTBP dönüşümünün de arttığı belirlenmiştir. Bu çalışmanın sonuçları Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Lateks destekli ve desteksiz [CoPcTS] katalizörlüğünde O₂ ile DTBP oksidasyonunda DTBP dönüşümleri^a (Türk ve Ford 1988)

Reak. No	[CoPcTS]	MeOH (v/v)	pH	sıcaklık (°C)	zaman (dk)	DTBP Dönüşümü (%)
I	Homojen	0,0	9,0	70	1440	35
II	Homojen	0,1	9,0	70	1440	66
III	Homojen	0,1	9,0	70	360	30
IV	C-1 ^b	0,0	9,0	70	1440	100
V	C-1	0,1	9,0	70	120	100
VI	C-1	0,1	9,0	50	120	50
VII	C-1	0,1	9,0	24	120	16
VIII	C-1	0,1	7,0	70	80	17
IX	C-1	0,1	8,0	70	120	31
X	C-1	0,1	9,0	70	80	79
XI	C-1	0,1	10,0	70	80	100
XII	C-3 ^c	0,1	9,0	70	80	83
XIII	C-6 ^d	0,1	9,0	70	80	77
XIV	C-8 ^e	0,1	9,0	70	80	92
XV	C-9 ^f	0,1	9,0	70	80	87

^a DTBP (1,20 mmol), [CoPcTS] ($6,04 \times 10^{-2}$ mmol), O₂ (700 mmHg).

^b C-1: monomer karışımı %91,2 mol klorometilstiren (VBC), %4,9 mol divinilbenzen (DVB) ve %3,9 mol etilvinilbenzen (EVB) içermektedir.

^c C-3: monomer karışımı %98,2 mol VBC, %1,0 mol DVB ve %0,8 mol EVB içermektedir.

^d C-6: monomer karışımı %91,3 mol VBC, %4,8 mol DVB ve %3,9 mol EVB içermektedir.

^e C-8: monomer karışımı %98,2 mol VBC, %1,0 mol DVB ve %0,8 mol EVB içermektedir.

^f C-9: monomer karışımı %18,8 mol VBC, %1,0 mol DVB, %0,8 mol EVB ve %79,4 mol stiren içermektedir.

Kopkallı ve Türk (1996) O₂ ile sulu ortamda homojen olarak, 2,6-iyonen, 2,10-iyonen ve suda çözünebilen poli(vinilbenzil)trimetil amonyum klorür (PVBTMACl) polielektrolitlere bağlanmış kobalt-, demir- ve bakır-ftalosiyanın

tetrasülfonatların ([CoPcTS], [FePcTS] ve [CuPcTS]) 2,6-di-*tert*-butilfenolün oksidasyonunda katalizör olarak etkinliklerini incelemişlerdir. Yapılan çalışma sonucu 2,10-iyonene bağlanmış [CoPcTS] (%61) ve [FePcTS]'nin (%39) homojen [CoPcTS] (%7) ve [FePcTS]'den (%10) daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur. 2,10-İyonene bağlanmış metaloftalosiyaninler arasında [CoPcTS] en yüksek (%61), [CuPcTS] en düşük (%5) aktiviteyi göstermiştir (Çizelge 1.2).

Bu çalışmada kullanılan desteğin türü ve miktarının katalitik aktivite üzerindeki etkisini incelemek için 4 farklı suda çözünebilen desteğe bağlanmış [CoPcTS] ile DTBP oksidasyonları 75 °C'de pH 9,3'de 2 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Bu desteklere bağlanmış katalizör ile %57-73 arasında DTBP dönüşümleri elde edilmiştir. Destek olarak çözünür PVBTMACI polielektroliti yerine bunun çapraz bağlı hali (kolloidal anyon değiştirici reçine) kullanıldığı zaman DTBP dönüşümü %100 gerçekleşmiştir.

Bu çalışmada ayrıca ortamın pH'ının ve sıcaklığının DTBP dönüşümüne etkileri incelenmiş ve artan pH ve sıcaklık ile DTBP dönüşümünün arttığı belirlenmiştir. Bunun yanısıra reaksiyon oksijen yerine hava atmosferi altında gerçekleştirildiği zaman DTBP dönüşümünün %61'den %33'e azaldığı görülmüştür.

Çizelge 1.2. Destekli ve desteksiz [MPcTS] katalizörlüğünde O₂ ile DTBP oksidasyonunda DTBP dönüşümleri^a (Kopkallı ve Türk 1996)

Reak. No	Katalizör	Destek	pH	sıcaklık (°C)	DTBP Dönüşümü (%)
I	[CoPcTS]	2,10-İyonon	9,3	75	61
II	[FePcTS]	2,10-İyonon	9,3	75	39
III	[CuPcTS]	2,10-İyonon	9,3	75	5
IV	[CoPcTS]	-	9,3	75	7
V	[FePcTS]	-	9,3	75	10
VI	[CoPcTS]	2,6-İyonon	9,3	75	57
VII	[CoPcTS]	PVBTMACl	9,3	75	72
VIII	[CoPcTS]	CTAB ^b	9,3	75	73
IX	[CoPcTS]	CAER ^c	9,3	75	100
X	[CoPcTS]	2,10-İyonon	9,3	23	3
XI	[CoPcTS]	2,10-İyonon	9,3	50	11
XII	[CoPcTS]	2,10-İyonon	9,3	75	61
XIII	[CoPcTS]	2,10-İyonon	7,6	75	9
XIV	[CoPcTS]	2,10-İyonon	10,9	75	82
XV	[CoPcTS]	2,10-İyonon	12,5	75	92

^a DTBP (0,98 mmol), [MPcTS] (0,020 mmol), destek (64,8 mg), 0,5 mmol sodyum borat, O₂ (700 mmHg), hacim 12 ml, 2 saat.

^b Hekzadesiltrimetilamonyum bromür.

^c Kolloidal anyon değiştirme reçinesi.

Kothari ve Tazuma (1976) kobalt(II)-Schiff bazları ve çeşitli metalofталosiyanınlerin ([MPc], M=Co²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺) katalizörlüğünde O₂ altında (50-80 psig) 2,6-dialkil sübstitüe fenollerin oksidasyonunu incelemişlerdir. DTBP için oksidasyon ürünleri olarak 2,6-di-*tert*-butil-1,4-benzokinon (BQ), 3,3',5,5'-tetra-*tert*-bütil-4,4'-difenokinon (DPQ) elde edilmiştir. Bu çalışmada metalofталosiyanın katalizörlüğündeki reaksiyonlar N,N-dimetilformamid içinde gerçekleştirilmiştir. Metalofталosiyanın makrohalkasındaki merkez metal iyonu türünün hem DTBP dönüşüm miktarında hem de ürün seçiciliğinde etkili olduğu görülmüştür. Substrat/katalizör oranının %1-5 olduğu reaksiyonlarda kobalt veya

mangan metali içeren ftalosiyanın katalizörlüğünde 20-30 °C'de DTBP dönüşümü 3 saatte %100 ve %95 olarak gerçekleşmiştir. Bu koşullarda [CoPc] kullanıldığı durumda ana ürün BQ olurken [CuPc], [MnPc] ve [FePc] kullanıldığı durumda DPQ seçiciliğinin arttığı belirlenmiştir (Çizelge 1.3).

Ayrıca bu çalışmada reaksiyon üzerine kullanılan çözücü türünün ve sıcaklığın etkisi incelenmiş, bu değişkenlerin hem oksidasyonu hem de ürün seçiciliğini etkilediği belirlenmiştir. [CoPc] katalizörlüğünde DTBP oksidasyonu DMF, DMSO ve metanol içerisinde gerçekleştirilmiş, en yüksek DTBP dönüşümü DMF'nin kullanıldığı reaksiyonda elde edilmiştir. DMF içerisinde [CoPc] katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyonda sıcaklık arttığında DPQ seçiciliğinin arttığı belirlenmiştir (Çizelge 1.3).

Çizelge 1.3. [MPc] katalizörlüğünde O₂ ile DTBP oksidasyonunda DTBP dönüşüm ve ürün seçicilikleri (Kothari ve Tazuma 1976)

Reak. No	Katalizör (%)	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	(%)DTBP Dönüşümü	Seçicilik (%)		
						BQ	DPQ	Diğer
I	[CoPc] (5)	DMF	22-27	3,0	100	73	26	1
II	[CoPc] (5)	DMF	48-50	1,5	100	51	49	-
III	[CoPc] (5)	DMF	68-70	1,3	100	33	67	-
IV	[CoPc] (5)	DMF	68-70	1,3	100	33	67	-
V	[CoPc] (5)	DMSO	22-30	3,0	22	25	54	21
VI	[CoPc] (7)	MeOH	22-32	6,0	16,4	51	49	-
VII	[CuPc] (5)	DMF	22-27	3,0	10,5	41	59	-
VIII	[CuPc] (5)	DMF	71-73	2,0	100	12	88	-
IX	[MnPc] (4)	DMF	20-30	3,0	95	0,5	99,5	-
X	[FePc] (4)	DMF	23-30	2,0	18	22	78	-

Tada ve Katsu (1972) [FePc] katalizörlüğünde 2,4,6-tri-*tert*-butilfenol, 2,6-di-*tert*-butilfenol (DTBP) ve 2,4-di-*tert*-butilfenolün oksidasyonunu metanol içerisinde O₂ oksidantı kullanarak araştırmıştır. Katalizör [FePc], DPQ gibi fenoksi radikallerinin kenetlenme ürünlerinin oluşmasına yol açmıştır. 1,5 mmol DTBP'nin 1,5 mmol [FePc] katalizörlüğünde oda sıcaklığında oksijen altında 18

saatlik reaksiyonu sonucu sadece DPQ %100 verimle elde edilmiştir. Bu oksidasyonda Mn, Co, Ni veya Cu merkez metal atomu içeren metaloftalosiyanınların bu fenollerin otooksidasyonunda aktif olmadıkları görülmüştür.

Hassanein ve ark. (2007) sulu ortamda oksijen ile DTBP'nin oksidasyonunda, katyonik 5,10,15,20-tetrakis[4-(diethylmetilamonyum)fenil] porfinatokobalt(II) tetraiyodür kompleksinin katalitik aktivitesini incelemişlerdir. Oksidasyon reaksiyonu sonunda ürün olarak DPQ ve BQ oluşumu gözlenmiştir. Bu reaksiyon, 1,5 mmol DTBP'nin 100 ml su-metanol (95:5 v/v) içinde sözkonusu kobalt(II) porfirin katalizörlüğünde (0,015 mmol) yaklaşık 1 atm O₂ basıncı altında pH 9,0'da 40 °C'de gerçekleştirilmiştir. 2 saat sonunda %100 DTBP dönüşümü, %90 DPQ ve %10 BQ verimi elde edilmiştir. pH değerinin 7'den 10'a arttırılmasıyla bu otooksidasyon reaksiyonunun başlangıç hız sabitinin arttığı ve reaksiyonun hızı üzerine katalizör derişimi ile oksijen basıncı arasında doğrusal bir ilişki olduğu gösterilmiştir. Tekrar kullanılabilirlik deneylerinde katalizörün aktivitesinin azaldığı görülmüştür.

Mastrorilli ve ark. (2001) metalasetilasetonat ([M(acac)_n]/3-metilbütanal/O₂ katalitik sistemi ile çeşitli substitüe fenollerin oksidasyonunu incelemişler ve metal iyonları olarak Co²⁺, Mn³⁺, Fe³⁺, Cu²⁺ ve Pd²⁺ kullanmışlardır. Ayrıca Co²⁺ içeren benzer yapıda bir heterojen katalizör de hazırlayıp katalitik aktivitesini test etmişlerdir. DTBP'nin oksidasyonu sonucu DPQ ve BQ ürünleri oluşmuştur.

DTBP'nin (1,21 mmol) oksidasyonu, metal katalizör (0,040 mmol metal asetilasetonat veya Co-polimer), 3-metilbutanal varlığında 1,2-dikloroetan (4,5 ml) içinde, 1 atm O₂ basıncı altında 40 °C'de 48 saat süre ile yürütülmüştür. Katalizörün içerdiği metalin türüne göre hem DTBP'nin dönüşüm miktarı hem de oluşan ürün bileşimi değişmiştir. Co-(acac)₂ ve Fe-(acac)₃ içeren katalizör sistemleri ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda en yüksek DTBP dönüşümleri elde edilmiştir. En iyi oksidasyon sonuçlarının elde edildiği Co(acac)₂ sisteminin heterojen analogunun (Co-polimer) kullanıldığı reaksiyonda homojene yakın bir DTBP dönüşüm değeri (%96) elde edilmişken ürün seçiciliğinin DPQ'ya doğru

değiştirdiği gözlenmiştir. Bu çalışmadaki metal katalizörler varlığında O₂ ile gerçekleştirilen DTBP oksidasyonu sonuçları Çizelge 1.4’de verilmiştir.

Çizelge 1.4. Çeşitli katalizörler varlığında O₂ ile DTBP oksidasyonunun 48 saat sonunda elde edilen DTBP dönüşüm ve ürün dağılımı^a (Mastrorilli ve ark. 2001)

Reak. No	Katalizör	DTBP Dönüşümü (%)	DPQ (%)	BQ (%)
I	-	9	8	1
II	Co(acac) ₂	100	2	61
III	Co-polimer	96	37	31
IV	Mn(acac) ₃	80	47	10
V	Fe(acac) ₃	99	40	25
VI	Cu(acac) ₂	74	35	12
VII	Pd(acac) ₂	43	15	6

^a DTBP (1,21 mmol), 40 °C’de, 3,3% katalizör, 3-metilbutanal, O₂ (1 atm), 4,5 ml 1,2-dikloroetan.

Tsuruya grubu bazik ortamda mezogözenekli silika MCM-41’e bağlanmış Cu (Cu-Na.MCM-41) katalizörleri ile DTBP’nin sıvı faz oksidasyonunu incelemişlerdir (Fujiyama ve ark. 1999; Kohara ve ark. 2000). DTBP’nin oksidasyonunda kenetlenme ürünleri H₂DPQ ve DPQ oluştuğu belirlenmiştir. Bu çalışmada DTBP (0,5 mmol) oksidasyonu 12 ml CHCl₃ içinde kütlece %1 Cu içeren 0,2 g katalizör ile 1 atm hava atmosferinde 313 K’de 24 saatte gerçekleştirilmiştir. Bu oksidasyonda 24 saat sonunda %10,1 DTBP dönüşümü ve %5,4 H₂DPQ ve %4,7 DPQ oluşumları gözlenmiştir.

Pathak ve Rao (1998) bir polistiren-divilbenzen reçinesine (XAD-4) bağlanmış molibdenin ve vanadyumun salisilaldoksim (sal-H), 1,3-propilen-bis-salisilaldimin (salpen) ve *o*-fenilen-bis-salisilaldimin (salphen) kompleksleri katalizör olarak kullanarak DTBP’nin *tert*-butilhidroperoksit (Bu’OOH) ile asetonitrilde oksidasyonunu incelemişlerdir. 2 mmol DTBP’nin oksidasyonu 30 ml asetonitril içinde 0,2 g katalizör varlığında Bu’OOH (47 mmol) ile 6 saatte gerçekleştirilmiştir. Ayrıca polimere bağlanmamış (homojen) vanadyum ve molibden kompleksleri de katalizör olarak kullanılmıştır. DTBP’nin Bu’OOH ile

gerçekleştirilen oksidasyonunda çözücünün ve katalizör türünün ürün seçiciliği üzerinde önemli etkisi olmuştur. Bu çalışmada DTBP dönüşümü %20,0 ile %80,6 arasında değişmiştir. Oksidasyon reaksiyonlarının bazılarında sadece BQ oluşumu gözlenmişken genelde BQ ve DPQ oluşumu gözlenmiştir. Heterojen-MoO₂(salpen) katalizörlüğünde hekzan, kloroform, metanol ve asetonitril çözücüleri kullanılarak gerçekleştirilen oksidasyon reaksiyonları sonucu elde edilen DTBP dönüşümleri sırasıyla %30,6, %43,5, %78,3 ve %80,6 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara bakıldığında çözücü polaritesinin artışıyla DTBP dönüşümünün arttığı görülmektedir. Bunun yanısıra BQ ürün seçiciliği de artmıştır. Bu çalışmada ayrıca sıcaklığın reaksiyon üzerine etkisi incelenmiş ve sıcaklık artırıldığında DTBP dönüşümünde önemli bir değişiklik olmaz iken DPQ ürün seçiciliğinin arttığı belirlenmiştir.

Comuzzi ve ark. (2003) dimetilsülfoksit içinde 298 K'de Co(trien)²⁺ (trien=1,4,7,10-tetraazadekan) kompleksi ile DTBP'nin O₂ (1 atm) ile oksidasyonunu incelemiştir. Oksidasyon reaksiyonları 2,5x10⁻³ mol DTBP ve substrat/katalizör mol oranı 25:1 olacak şekilde Co(trien)²⁺ kompleksi içeren 5 ml çözelti hacminde 760 torr O₂ basıncı altında 298 K'de gerçekleştirilmiştir. 70 saat sonunda Co(trien)²⁺ katalizörü ile %65 DTBP dönüşümü sağlanmıştır (Çizelge 1.5). Denenen diğer iki katalizör Co(en)₂²⁺ ve Co(dmen)₂²⁺ ise aynı koşullarda sırasıyla %58 ve %45 DTBP dönüşümü vermiştir. en ve dmen ligandları sırasıyla etilendiamin ve N,N'-dimetiletildiamindir.

Çizelge 1.5. Co²⁺ poliamin kompleksleri varlığında O₂ ile DTBP oksidasyonunun 70 saat sonunda elde edilen DTBP dönüşüm ve ürün dağılımı^a (Comuzzi ve ark., 2003)

Reak. No	Kompleks	DTBP Dönüşümü (%)	DPQ (%) ^b	BQ (%) ^b
I	Co(trien) ²⁺	65	91	9
II	Co(en) ₂ ²⁺	58	70	30
III	Co(dmen) ₂ ²⁺	45	82	18

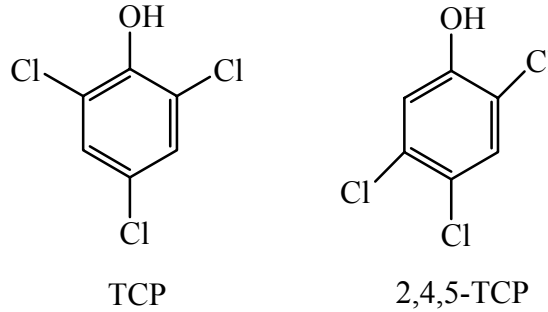
^a 298 K, O₂ (760Torr).

^b Ürün bileşimi yüzdesi.

Tadokoro ve ark. (1992) Cu^{2+} -poli(4-vinilpiridin) heterojen katalizörünü kullanarak 50 ml $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CHCl}_3$ (7/3 v/v) karışımında 303 K'de O_2 basıncı (1 atm) altında 2,5 mmol DTBP'nin oksidasyonunu incelemiştir. Oksidasyon ürünü olarak sadece DPQ oluşumu gözlenmiştir. Ancak çözücüye KOH gibi inorganik bir baz eklendiğinde DTBP dönüşümünde artış elde edilmiştir. Eklenen KOH'nin DTBP molekülünün ayrışmasında ve fenolat anyonunun oluşmasında etkili olduğu belirtilmiştir.

1.3.2. 2,4,6-Triklorofenolün ve 2,4,5-triklorofenolün çeşitli katalizörler varlığında oksidasyonu

Literatürde üç klorlu fenoller 2,4,6-triklorofenolün (TCP) ve 2,4,5-triklorofenolün (2,4,5-TCP) (Şekil 1.7) çeşitli katalizörler ile çeşitli koşullarda özellikle parçalanmaları amaçlanarak oksidasyonu çalışılmıştır. Bu tür fenoller biosit olarak kullanılmalarının yanında kağıt endüstrisi tarafından da çevreye atık sularla atılmaktadır.

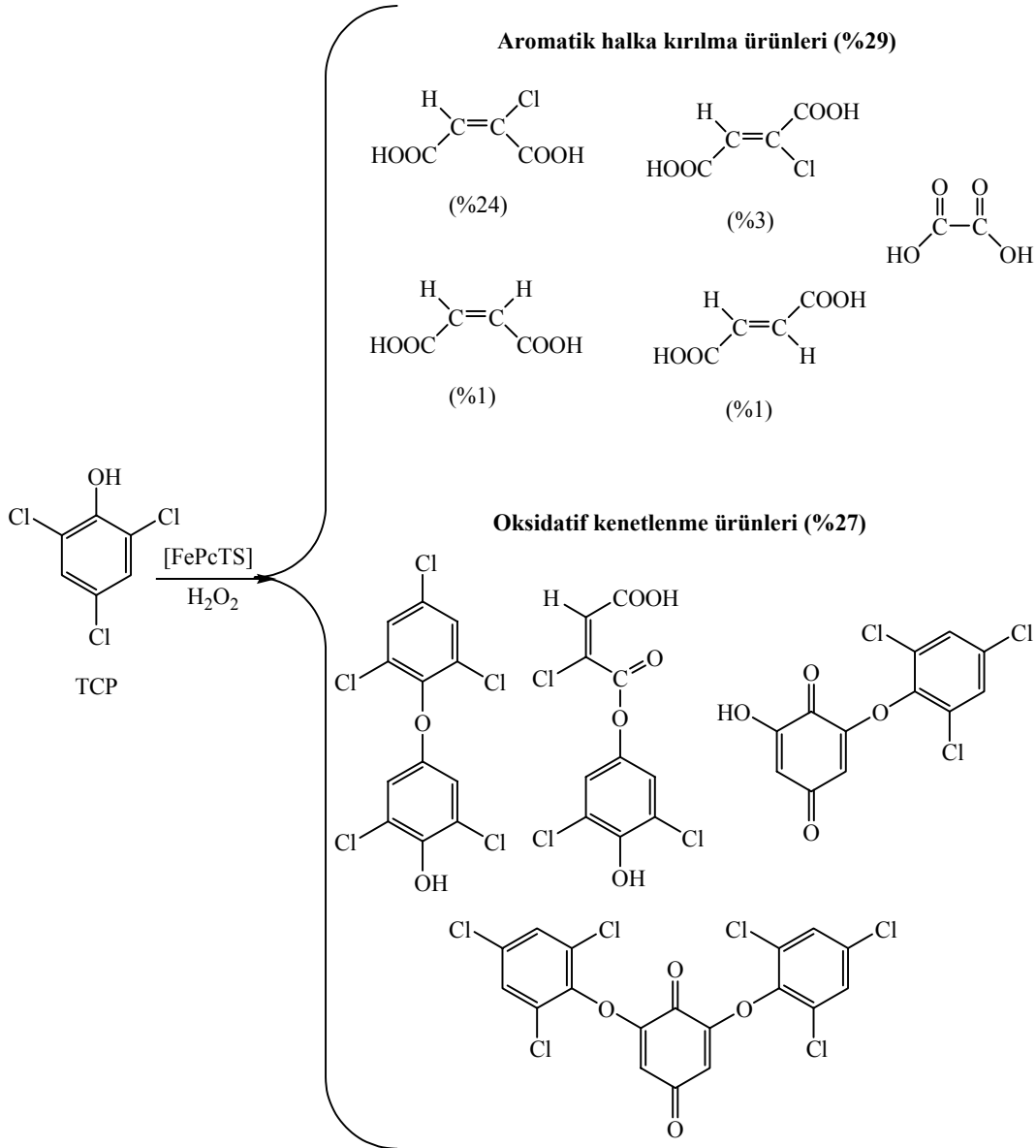


Şekil 1.7. TCP ve 2,4,5-TCP'nin kimyasal yapıları

TCP'nin $[\text{FePcTS}]$ katalizörlüğünde H_2O_2 ile oksidasyonu Meunier grubu tarafından çalışılmış ve bu konuda bu grup birkaç yayın yapmıştır (Meunier ve Sorokin 1997; Hadasch ve ark. 1998; Sanchez ve ark. 1999 ve 2001).

Meunier ve Sorokin (1997), TCP'ye göre 3,7 %mol $[\text{FePcTS}]$ ve 5 eşdeğer kütle H_2O_2 kullanılan ve pH 7,0 asetonitril/tampon çözelti (1/3, v/v) ortamında oda sıcaklığında yürütülen reaksiyonda TCP'nin birkaç dakika içinde ürünlere dönüştüğünü gözlemişlerdir. Ürün analizi ürünlerin iki tipte oluştuğunu ortaya

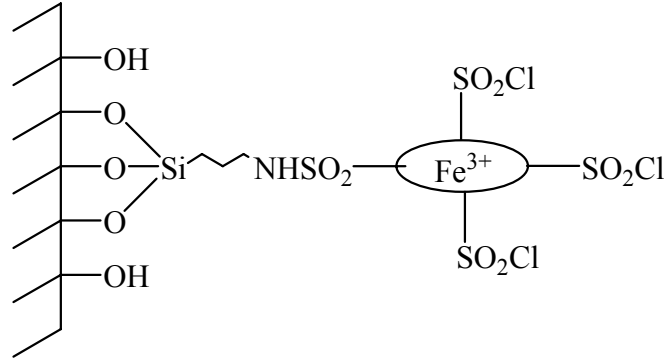
koymuştur: Oksidatif kenetlenme ürünleri (4 ürün) ve aromatik halka kırılma ürünleri (5 ürün) (Şekil 1.8). Ana ürün olarak %24 verimle kloromaleik asit oluşmuştur. Bu çalışmanın devamı niteliğinde bir çalışmada (Hadasch ve ark. 1998) TCP'nin [FePcTS] katalizörü varlığında H₂O₂ ile oksidasyonunda H₂O₂'nin porsiyonlar halinde ortama konulmasının, pH'ın ve çözücü türünün oksidasyon üzerine etkilerini incelemişlerdir. Oksidantın ortama porsiyonlar halinde ilavesinin Şekil 1.8'de verilen halka kırılma ürünlerinin (asitlerin) miktarını arttırdığı gözlenmiştir. Bu katalizör-oksidant sistemi ile TCP parçalanmasının en yüksek oranda gözlendiği pH, 7,0 ve 8,0 olmuştur. pH 9,0'da ise katalitik aktivite neredeyse sıfırlanmıştır. Ayrıca bu oksidasyonda en iyi ortak-çözücülerin aseton ve asetonitril olduğu gözlenmiştir.



Şekil 1.8. [FePcTS] katalizörlüğünde H₂O₂ ile TCP oksidasyon ürün dağılımı

Daha sonra Meunier grubu 3-aminopropil fonksiyonelli silikaya klorosülfonil sübstituentli demir ftalosiyaniyi kovalent olarak bağlayarak (FePcSO₂Cl-silika) hazırladıkları katalizörü (Şekil 1.9) TCP'nin hidrojen peroksit ile oksidasyonunda kullanmışlardır (Sanchez ve ark. 1999). Tipik bir deneyde TCP'nin (8 µmol) oksidasyonu, 0,16 µmol Fe³⁺ (katalizör/TCP mol oranı %2) içeren FePcSO₂Cl-silika katalizör ve hidrojen peroksit (48 µmol) ile pH 7'de fosfat tamponunda oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Silika yüzeyine bağlanmış FePcSO₂Cl'nin 1 saatte %29 TCP dönüşümü sağladığı ve bu değer

de homojen [FePcTS] (%32) ve Amberlite IRA-900 üzerine tutuklanmış [FePcTS] ile sağlanan değerlere (%28) yakın olduğu görülmüştür.

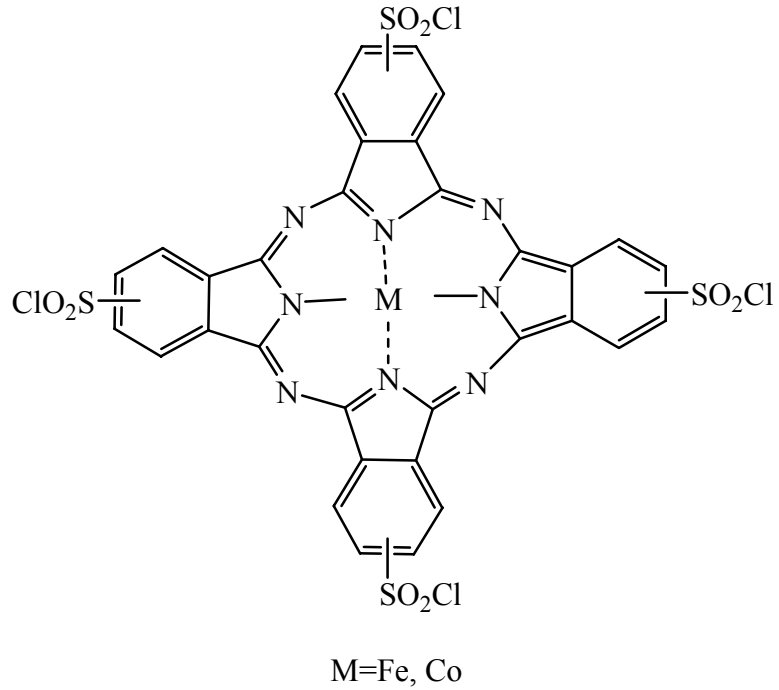


Şekil 1.9. FePcSO₂Cl-silika katalizörünün şematik gösterimi (Elips, ftalosiyanın makrohalkasını temsil etmektedir.)

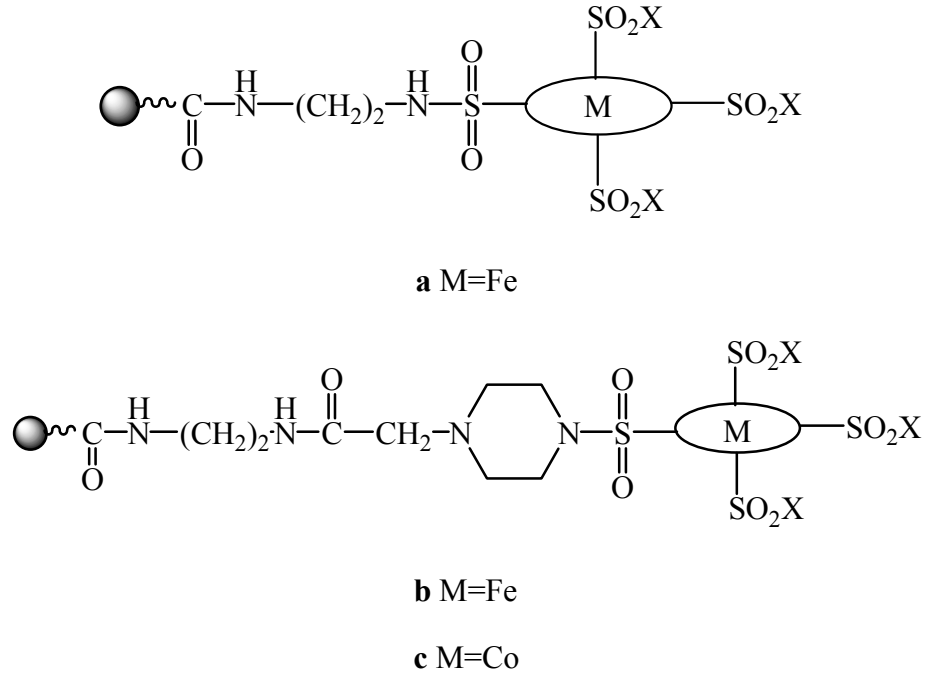
Ayrıca bu demir ftalosiyanın kompleksinin katalitik etkinliğini geliştirmek için makrohalka süstituentlerinin modifikasyonu, katalizör yükleme miktarının değiştirilmesi ve reaksiyon karışımına organik çözücü ilavesi yapılarak da TCP oksidasyon deneyleri yürütülmüştür. Silika yüzeyine tutuklanmış makro halkadaki SO₂Cl grupları SO₃H, SO₂NR₂ ve SO₃SiPh₃ gruplarına dönüştürülmüş ardından aynı şartlarda TCP oksidasyonunda kullanılmışlardır. Makrohalka süstituentleri içerisinde FePcSO₃H-silika yapısına sahip katalizör en düşük katalitik aktiviteyi gösterirken (1 saatte %11 TCP dönüşümü), FePcSO₃SiPh₃-silika yapısında olan katalizör en yüksek katalitik aktiviteyi (1 saatte %55 TCP dönüşümü) göstermiştir. Reaksiyon ortamına organik çözücü ilavesi ile de TCP dönüşüm miktarının arttığı gözlenmiştir.

Meunier grubu bir başka çalışmasında ise akrilik kopolimerler üzerine metalo(klorosülfonil)ftalosiyaninleri kovalent olarak bağlamış ve bu destekli katalizörlerin H₂O₂ ve potasyum peroksimonosülfat (KHSO₅) varlığında TCP oksidasyonunda etkinliklerini, katalitik aktivite üzerine reaksiyon ortamının etkisini ve bu katalizörlerin tekrar kullanılabilirliğini incelemiştir (Sanchez ve ark. 2001). Kullandıkları metaloftalosiyaninlerin yapıları Şekil 1.10'da ve bunların akrilik polimere bağlanmış halleri Şekil 1.11'de verilmiştir. Şekil 1.11'deki yapılar **a**, **b** ve **c** katalizör olarak kullanıldığında, 1,0 mM TCP'nin (8

μmol) pH 7,0'de fosfat tamponunda 6 mM H_2O_2 ile oksidasyonunda 1 saatte TCP'nin **a** katalizörü ile %85'i, **b** katalizörü ile %62'si ve **c** katalizörü ile %46'sı ürünlere dönüşmüştür. Bu koşullarda reaksiyonda fosfat tamponu yerine 80:20 (v/v) oranında fosfat tamponu/aseton karışımı kullanıldığında TCP yarım saat içinde tümüyle oksidasyona uğramıştır. Yukarıdaki reaksiyonda oksidant olarak H_2O_2 yerine KHSO_5 kullanıldığında pH 7,0 fosfat tamponunda 5 dakika yürütülen reaksiyonda %100 TCP dönüşümü gerçekleşmiştir.



Şekil 1.10. Sanchez ve ark. (2001) yaptıkları çalışmada kullandıkları metaloftalosiyanınların yapıları



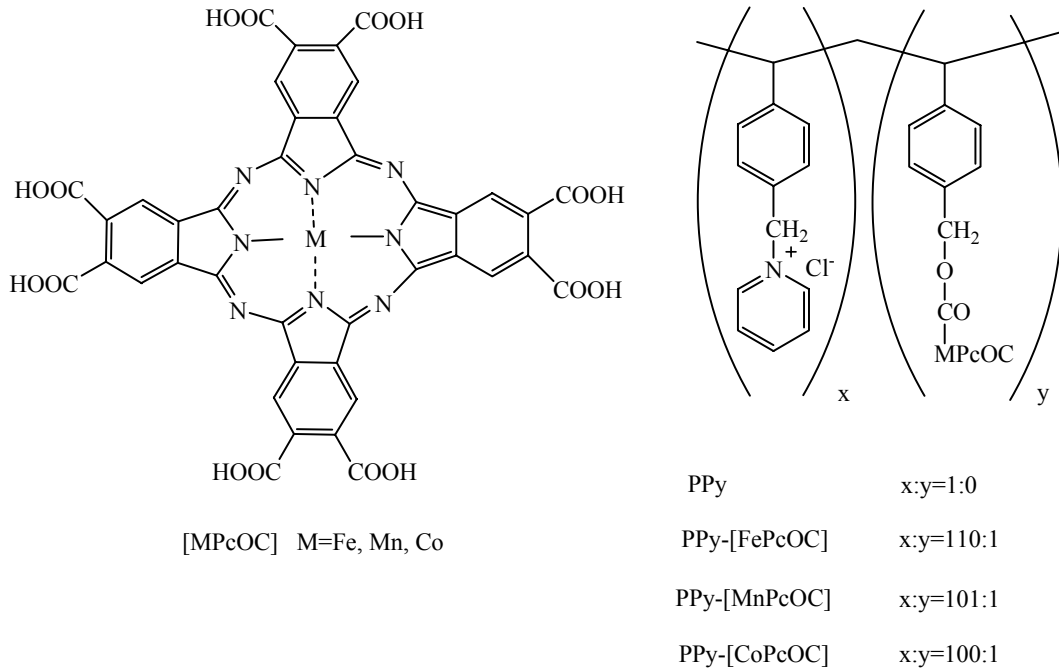
Şekil 1.11. Akrilik kopolimere kovalent olarak bağlanmış metalo(klorosülfonil)ftalosiyanimin (Elips, ftalosiyanimin makrohalkasını temsil etmektedir.)

Agboola ve ark. (2005) tarafından yapılan bir çalışmada 2,4,5-triklorofenolün (2,4,5-TCP) ve 2-klorofenolün kobalt-ftalosiyanimintetrasulfonat [CoPcTS] katalizörlüğünde H_2O_2 ile oksidasyonu incelenmiştir. Bu klorofenollerin bu katalizör-oksüdant sistemi ile oksidasyonunda çözücü türüne bağlı olarak farklı türde ürünlerin oluştuğu belirlenmiştir. 2,4,5-TCP oksidasyonunda reaksiyonlar sonucu dimerik [CoPcTS]'nin ve fenolün iyonlaşmış formda buldukları pH 7 ve 10'da ana ürün olarak 2,5-dikloro-1,4-benzokinon oluşumu gözlenmişken temelde monomerik [CoPcTS]'nin ve fenollerin iyonlaşmamış formda buldukları su-metanol (pH 3,4) sisteminde ana oksidasyon ürünleri olarak fenol, 2,5-dikloro-1,4-benzokinon, *p*-hidrokinon ve maleik asit oluşmuştur. Aynı şartlar altında reaksiyonlar [CoPcTS] yerine [AlPcTS], [CuPcTS] veya [NiPcTS] ile yürütüldükleri zaman bir katalitik etki tespit edilememiştir. Buradan klorofenollerin katalizinde merkez metal iyon türünün reaksiyon üzerine etkisinin önemi görülmüştür. Bu çalışmada ayrıca uygun katalizör yüklemesini belirlemek amacıyla substrata göre %0,1-2,5 olacak şekilde [CoPcTS] katalizörlüğünde reaksiyonlar gerçekleştirilmiş ve maksimum

2,4,5-TCP dönüşümü yaklaşık %67 olarak %1 katalizör yüklemesinde elde edilmiştir.

Ichinohe ve ark. (2000) sulu ortamda demir-, mangan- ve kobalt-oktakarboksiftalosiyeninler ([MPcOC]) ve bunların polimere bağlanmış türevleri ile katalizlenmiş TCP'nin H_2O_2 ve $KHSO_5$ ile oksidatif bozunmasını incelemişlerdir. Reaksiyonlarda kullanılan katalizörlerin kimyasal yapısı Şekil 1.12'de verilmiştir. TCP'nin ($5,0 \times 10^{-3}$ M) oksidasyon reaksiyonu $5,0 \times 10^{-6}$ M- $5,0 \times 10^{-5}$ M metaloftalosiyenin katalizörü ile pH 7'de 2 ml asetonitril-fosfat tamponunda (1:3 v/v) 25 °C'de $5,0 \times 10^{-2}$ M H_2O_2 veya $KHSO_5$ ile gerçekleştirilmiştir. Bu oksidasyon reaksiyonu sonucu elde edilen değerler Çizelge 1.6'da verilmiştir.

Sonuçta TCP'nin oksidatif bozunmasında pridinyum yan gruplara sahip suda çözünen polimerlere (PPy) bağlı [MPcOC]'ler oldukça yüksek katalitik aktivite göstermişlerdir. Demir-oktakarboksiftalosiyenin PPy'e kovalent bağlandığı zaman H_2O_2 ile 5 dakikada %97 TCP dönüşümü gerçekleşmiştir. Aynı koşullarda homojen [FePcOC] ile dönüşüm sadece %5 olmuştur. Reaksiyonun ilk anlarında 2,6-dikloro-1,4-benzokinon (DCBQ) oluşmuş ancak bu ürün daha sonra daha düşük molekül ağırlıklı bileşiklere bozunmuştur. Reaksiyon sonunda elde edilen karışımların GC-MS analizinde formik asit, okzalik asit, kloropropenik asit ve iki kenetlenme ürünü belirlenmiştir. Polimere bağlı demir ftalosiyeninlerin katalitik aktivitesinin ortamın pH sıندان oldukça etkilendiği ve maksimum aktivitenin pH 7'de sağlandığı belirlenmiştir. Polimer zincirleri ile katalitik aktivitede artış kobalt ve mangan ftalosiyenin komplekslerinde de gözlenmiştir. Oksidant olarak $KHSO_5$ kullanıldığı zaman ise TCP dönüşümü hem homojen hem PPy destekli katalizörler ile yüksek gerçekleşmiş ve oksidant olarak H_2O_2 kullanılan reaksiyonlardan daha etkin bir katalitik aktivite gözlenmiştir.



Şekil 1.12. Ichinohe ve ark. (2000) yaptıkları çalışmada kullandıkları MPc'lerin yapıları

Çizelge 1.6. Çeşitli Pc katalizörlüğünde H₂O₂ ile TCP dönüşümü (Ichinohe ve ark. 2000)

Reak. No	Katalizör	Oksidant	Katalizör/substrat Oranı (%)	TCP dönüşümü (%)		
				1 dakika	5 dakika	10 dakika
I	[FePcOC]	H ₂ O ₂	1	-	5	6
II	PPy + [FePcOC]	H ₂ O ₂	1	-	14	18
III	PPy-[FePcOC]	H ₂ O ₂	1	-	97	97
IV	[MnPcOC]	H ₂ O ₂	1	-	5	5
V	PPy-[MnPcOC]	H ₂ O ₂	1	-	14	20
VI	[CoPcOC]	H ₂ O ₂	1	-	1	5
VII	PPy-[CoPcOC]	H ₂ O ₂	1	-	34	34
VIII	[FePcOC]	KHSO ₅	0,1	47	89	98
IX	PPy-[FePcOC]	KHSO ₅	0,1	80	90	98
X	[MnPcOC]	KHSO ₅	0,1	84	98	98
XI	PPy-[MnPcOC]	KHSO ₅	0,1	94	98	98
XII	[CoPcOC]	KHSO ₅	0,1	59	72	72
XIII	PPy-[CoPcOC]	KHSO ₅	0,1	72	80	83

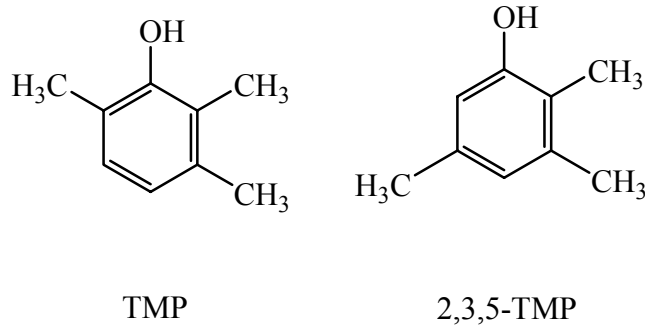
Hasan ve Sublette (1997) çeşitli porfirin-metal kompleksleri (Fe^{3+} -protoporfirin IX (Fe-pro-P), Fe^{3+} -*meso*-tetra(*o*-diklorofenil)porfirin sülfonat (Fe-diCl-P) ve Fe^{3+} -*meso*-tetra(*o*-diflorofenil)porfirin sülfonat (Fe-diFl-P)) katalizörlüğünde Bu'OOH ile TCP oksidasyonunu incelemişlerdir. TCP (3,0 mM) oksidasyon reaksiyonları 0,0010-0,0020 mM porfirin katalizörlüğünde 45 mM Bu'OOH ile 55 °C'de gerçekleştirilmiş olup bu oksidasyon üzerine pH'nın, TCP derişiminin, katalizör türünün, katalizör derişiminin ve sıcaklığın etkileri incelenmiştir. Fe-diCl-P ile katalizlenen TCP oksidasyonunda optimum pH değeri olarak 7,0 belirlenmiş ve diğer deneyler bu pH değerinde gerçekleştirilmiştir. 0,0010 mM Fe-diCl-P katalizörlüğünde, yukarıda verilen koşullarda gerçekleştirilen TCP oksidasyonunda, TCP başlangıç derişimi 0,25 mM'dan 2,98 mM'a artırıldığında TCP dönüşümünde 0,25 mM'dan 1,10 mM'a arttığı belirlenmiştir. Aynı miktarda katalizör kullanıldığında Fe-diCl-P ve Fe-diF-P'nin Fe-pro-P'ye göre oldukça aktif oldukları, sıcaklık 55 °C'den 100 °C'ye artırıldığında ise Fe-pro-P'nin katalitik aktivitesinin arttığı görülmüştür. Buna karşılık kullanılan porfirin türleri içerisinde daha az TCP dönüşümü sağlamasına rağmen en yüksek TCP deklorinasyonu Fe-pro-P ile sağlanmıştır.

Hirvonen ve ark. (2000) TCP'nin de aralarında bulunduğu altı klorofenolün UV/H₂O₂ ve ozon ile sulu çözeltide oksidasyonunu araştırmışlardır. Her iki oksidasyon yönteminde de reaksiyonun belli aşamalarında klorofenollerden hidroksillenmiş ve dimerik ara ürünlerin oluştuğu gözlenmiş ve reaksiyon süresi uzadıkça bu ara ürünlerden bazılarının başka ürünlere dönüşerek yok oldukları belirlenmiştir. UV/H₂O₂ sisteminin kullanıldığı durumda pH 2,5'da TCP'nin oksidasyonunda moleküler iyon pikleri 212, 338 (iki izomer), 354 (üç izomer) ve 356 olan 7 yapı veya ara ürünün, pH 9,5'da moleküler iyon pikleri 288, 322 (iki izomer) ve 356 (iki izomer) olan 5 yapı veya ara ürünün oluştuğu tespit edilmiştir. TCP oksidasyonunda pH 2,5'da ozonun oksidant olarak kullanıldığı durumda moleküler iyon pikleri 178, 194, 212, 338 ve 354 olan 5 ara ürünün oluştuğu bulunmuştur. Bu moleküler iyon pik değerlerine karşılık gelen yapıların neler olduğu (süstitüentlerin halka üzerindeki konumları verilmeden) makalede verilmiştir.

Ayrıca TCP'nin horseradish peroksidaz katalizörlüğünde H₂O₂ ile oksidatif 4-deklorinasyonu üzerine literatürde çalışmalar bulunmaktadır (Ferrari ve ark. 1999; Wiese ve ark. 1998). Her iki çalışmada da reaksiyon ürünü olarak 2,6-dikloro-1,4-benzokinon (DCBQ) oluşmuştur.

1.3.3. 2,3,6-Trimetilfenolün ve 2,3,5-trimetilfenolün çeşitli katalizörler varlığında oksidasyonu

Üç metilli fenoller 2,3,6-trimetilfenolün (TMP) ve 2,3,5-trimetilfenolün (2,3,5-TMP) çeşitli katalizörler ile oksidasyonu çalışmaları literatürde mevcuttur. Şekil 1.13'de TMP ve 2,3,5-TMP'nin yapıları verilmiştir. Bu fenollerin oksidasyonu sonucu oluşan trimetil-1,4-benzokinon (TMQ) vitamin E sentezinde kullanılmakta olup bu reaksiyon için etkin katalitik sistemler geliştirilmesi literatürdeki çalışmaların amacı olmuştur.

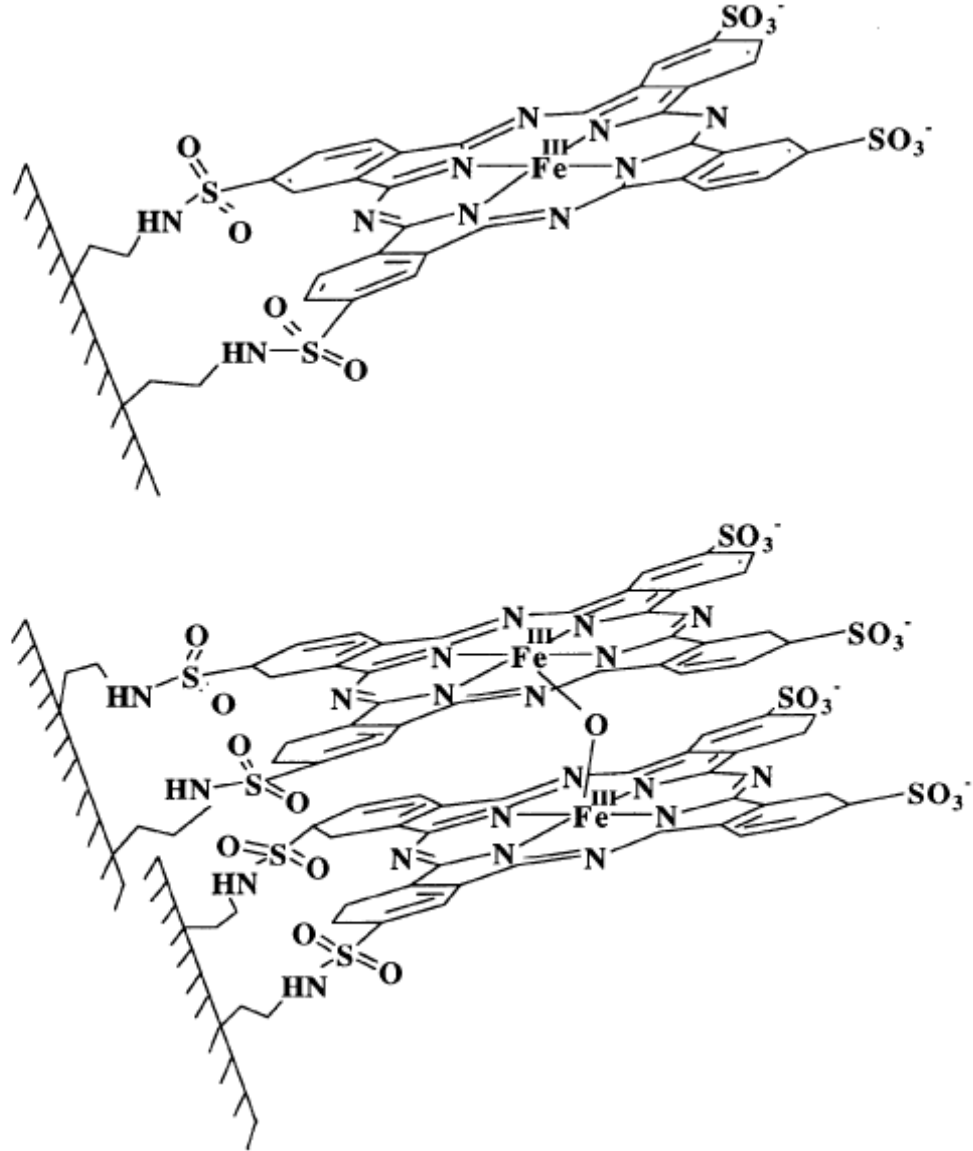


Şekil 1.13. TMP ve 2,3,5-TMP'nin kimyasal yapıları

Metalofthalosiyenin katalizörleri ile TMP oksidasyonuna ilişkin çalışmalar Sorokin grubu tarafından yapılmış olup bu çalışmalarda heterojen (destekli) metalofthalosiyenler kullanılmıştır (Sorokin ve Tuel 1999 ve 2000; Pergrale ve Sorokin 2000; Sorokin ve ark. 2001 ve 2002). Literatürde homojen ftalosiyenler ile TMP oksidasyonuna ilişkin sadece bir çalışmaya rastlanmıştır.

Sorokin ve Tuel (1999 ve 2000) hazırladıkları mezogözenekli MCM-41 ve amorf silika yüzeyine bağlanmış demir (monomerik ve dimerik), mangan ve kobalt ftalosiyenin katalizörlerini TMP'nin H₂O₂ ve Bu'OOH ile 30 °C'de 1,2-

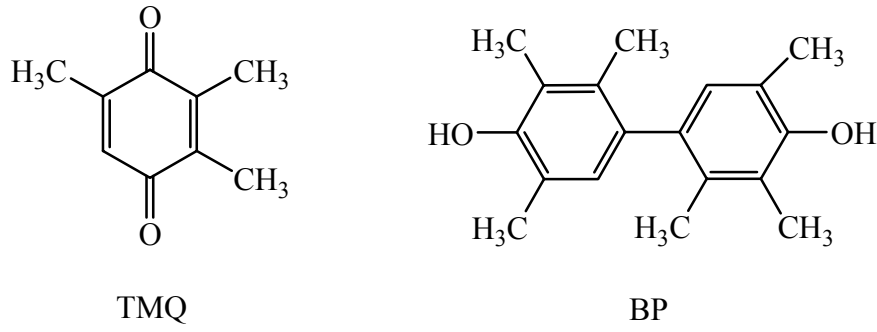
dikloroetandaki oksidasyonunda kullanmışlardır. Şekil 1.14’de monomerik ve dimerik [FePcTS]’nin silikaya bağlanmış halleri görülmektedir.



Şekil 1.14. Monomerik ve dimerik [FePcTS]’nin silikaya bağlanmış halleri

Bu reaksiyonlarda hem homojen [FePcTS] hem de SiO₂ ve MCM-41 üzerine monomerik [FePcTS] (m-[FePcTS]), dimerik [FePcTS] (d-[FePcTS]) ve [MnPcTS] bağlanarak hazırlanmış katalizörlerin TMP oksidasyonuna etkileri Çizelge 1.7’de verilmiştir. Homojen ve m-[FePcTS] destekli katalizörlerin kullanıldığı reaksiyonlarda TMQ verimi %21’den 47’ye değişmiştir. Amorf SiO₂

üzerine tutuklanmış dimerik katalizör ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda yüksek TMQ verimi (%77) elde edilmiştir. MCM-41 üzerine bağlanmış dimerik-[FePcTS] (d-[FePcTS]-MCM-41) ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise gerçekleşen TMQ verimi homojen veya monomerik heterojen katalizörler ile sağlanandan oldukça az olmuştur. Bu durum, reaksiyonda trimetil-1,4-benzokinon (TMQ) ile birlikte yüksek miktarda 2,2',3,3',5,5'-hekzametil-4,4'-bifenil (BP) oluşmasıyla açıklanmıştır. TMQ ve BP'nin yapıları Şekil 1.15'de verilmiştir. TMP dönüşümü ve TMQ veriminin kullanılan çözücü türüne bağlı olduğu ve bunların asetik asit < asetonitril < 1,2-dikloroetan sırasında azaldığı görülmüştür. Ayrıca katalizör kullanılmadan aynı reaksiyon koşullarında yürütülen bir reaksiyonda 2 saat sonra %10'dan daha az TMP dönüşümü gerçekleşmiştir.



Şekil 1.15. TMQ ve BP'nin kimyasal yapıları

Çizelge 1.7. Çeşitli ftalosiyanınların katalizörlüğünde Bu'OOH ile 1,2-dikloroetan içerisinde 30 °C'de gerçekleştirilen TMP oksidasyonunda 2 saat sonunda elde edilen TMP dönüşümleri ve TMQ verimleri (Sorokin ve Tuel 1999 ve 2000)

Katalizör ^a	TMP dönüşümü (%)	TMQ ^b (%)
[FePcTS]	96	47
m-[FePcTS]-MCM-41	98	21
d-[FePcTS]-MCM-41	98	24
d-[FePcTS]-MCM-41 ^c	96	16
m-[FePcTS]-SiO ₂	95	42
d-[FePcTS]-SiO ₂	96	77
[MnPcTS]-MCM-41	96	40
[MnPcTS]-SiO ₂	65	22
[MnPcTS]-SiO ₂ ^d	94	47

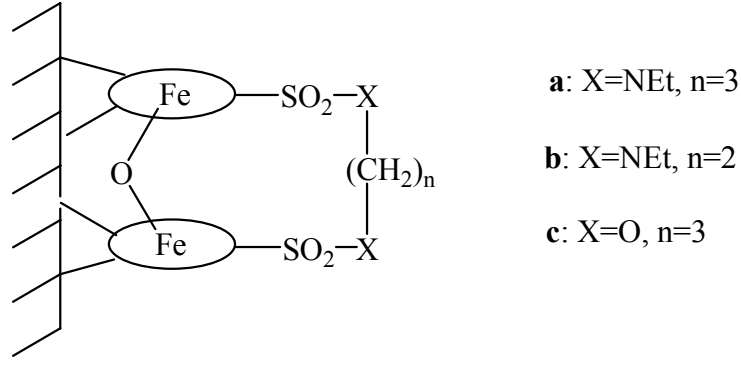
^a m-:monomerik; d-:dimerik.

^b DPQ verimi için DTBP dönüşüm miktarı baz alınmıştır.

^c reaksiyon 20 °C'de asetonyril içerisinde gerçekleştirilmiştir.

^d reaksiyon süresi 19 saat.

Sorokin grubu bu çalışmalarından sonra TMP oksidasyonunda demir ftalosiyanınin dimerik formunu stabilize etmek ve daha yüksek katalitik aktivite elde etmek için iki demir ftalosiyanınin molekülünü N,N'-dietil-1,3-propandiamin arakolu aracılığıyla birbirlerine kovalent olarak bağlamışlardır (Şekil 1.16 a) (Pergrale ve Sorokin, 2000). [FePcTS] molekülü başına 0,5, 1, 2 ve 3 (sırasıyla Şekil 1.16 a-0,5, -1, -2, -3) N,N'-dietil-1,3-propandiamin molekülü ile modifiye edilmiş bütün katalizörler ile TMP oksidasyonunda 1 saat sonunda %96-100 dönüşüm sağlanmıştır. a-0,5 katalizörü ile gerçekleştirilen reaksiyonda 30 dakika sonunda %100 TMP dönüşümü gerçekleşirken a-1, a-2 ve a-3 katalizörleri ile %84-90 TMP dönüşümü sağlanmıştır. a-1 katalizörü, a-0,5 katalizörüne göre daha az dönüşüm gerçekleştirmesine rağmen 1 saat sonunda sağladığı %84 TMQ verimiyle en seçici katalizör olmuştur. Diğer katalizörler ile 30 dk sonunda elde edilen TMQ verimleri %55-57 arasındadır.



Şekil 1.16. İki ftalosiyanın molekülünün kovalent bağlanmasıyla oluşturulmuş yapının şematik gösterimi (Elips şekli ftalosiyanın makrohalkasını göstermektedir.)

Sorokin ve ark.'nın (2002) bu konuda devam eden çalışmalarında TMP'nin oksidasyonunu m-[FePcTS]-SiO₂ ve d-[FePcTS]-SiO₂ ile [FePcTS] halkalarının kovalent bağlanmasıyla oluşturulmuş destekli katalizörler k_d-[FePcTS]-SiO₂ (Şekil 1.16 **a**, **b**, **c**), [MnPcTS]-SiO₂ ve N,N'-dietil-1,3-propandiamin ile muamele edilmiş [MnPcTS] (k_d-[MnPcTS]-SiO₂) gibi farklı türdeki katalizörler ile araştırmışlardır.

TMP'nin (0,160 mmol) oksidasyon reaksiyonu, 30-35 mg desteğe bağlanmış 1,6x10⁻³ mmol demir ftalosiyanın katalizörü ile 8 ml 1,2-dikloroetan içinde 30 °C'de 3,7 M'lık Bu'OOH'nin klorobenzen çözeltisinden reaksiyonun 0., 0,5., 1. ve 1,5. saatlerinde 59,7 µl ilavesiyle 2 saatte gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 1.8'de TMP'nin bu katalizörler ile gerçekleştirilen oksidasyon reaksiyonlarının sonuçları verilmiştir. Bu destekli katalizörlerin TMP oksidasyonunda oldukça aktif oldukları görülmüş olup diaminler ile modifiye edilmiş destekli katalizörler k_d-[FePcTS]-SiO₂-**a** ve **-b**'nin sırasıyla %87 ve 82 TMQ verimine ulaşan yüksek seçiciliği sağladığı görülmüştür.

Çizelge 1.8. Çeşitli ftalosiyanınların katalizörlüğünde Bu'OOH ile 1,2-dikloroetan içerisinde 30 °C'de gerçekleştirilen TMP oksidasyonda 2 saat sonunda elde edilen TMP dönüşümleri ve TMQ verimleri (Sorokin ve ark. 2002)

Katalizör	TMP dönüşümü (%)	TMQ ^a (%)
m-[FePcTS]-SiO ₂	95	42
d-[FePcTS]-SiO ₂	96	77
k _d -[FePcTS]-SiO ₂ ^b -a	97	87
k _d -[FePcTS]-SiO ₂ ^b -b	91	82
k _d -[FePcTS]-SiO ₂ ^b -c	95	56
[MnPcTS]-SiO ₂	36	26
k _d -[MnPcTS]-SiO ₂	98	23

^a TMQ verimi için TMP dönüşüm miktarı baz alınmıştır.

^b Şekil 1.16.

Sorokin ve ark.'nın (2001) başka bir çalışmasında ise çeşitli sol-jel yapıların içine hapsedilmiş [FePcTS]'nin katalitik performansını TMP'nin oksidasyonunda incelemişlerdir. TMP'nin (0,160 mmol) oksidasyon reaksiyonu, 30 mg sol-jel katalizörü ile 8 ml 1,2-dikloroetan içinde 30 °C'de 3,7 M'lık Bu'OOH'nin klorobenzen çözeltilisinden reaksiyonun 0., 0,5., 1. ve 1,5. saatlerinde 59,7 µl ilavesiyle 2 saatte gerçekleştirilmiştir. Sol-jel malzemenin hazırlanışına ve yapısına bağlı olarak yukarıdaki koşullarda TMP'nin %40-95 aralığında dönüşümü gerçekleşmiş, buna karşılık TMQ oluşumu %8-43 aralığında olmuştur.

Sorokin ve ark.'nın silika üzerine [FePcTS]'yi kovalent olarak bağlayarak hazırladıkları katalizörlerin TMP oksidasyonundaki sonuçları ile burada elde sonuçlar karşılaştırıldığında sol-jel katalizörlerin daha az etkin oldukları görülmektedir.

Literatürde metaloftalosiyanın katalizörlerden başka katalizörlerde TMP oksidasyonunda kullanılmıştır. Bu çalışmalardan özellikle son yıllarda yapılanlar aşağıda özetlenmiştir.

Meng ve ark. (2002) tarafından yapılan bir çalışmada bakır hidroksifosfat (Cu₂(OH)PO₄) katalizörlüğünde TMP'nin H₂O₂ ile oksidasyonu araştırılmıştır. Reaksiyon 2,5 ml asetonitril içinde 7,3 mmol TMP, 50 mg katalizör ve 2,78 mmol

H₂O₂ kullanılarak 80 °C'de 2 saatte gerçekleştirilmiştir. 2 saat sonunda %40,2 TMP dönüşümü gerçekleşmiş, bu dönüşümün sonunda %72,2 trimetil-1,4-dihidrokinon (TMHQ), %17,7 TMQ ve %10,1 diğer ürünler oluşmuştur. Reaksiyonun özellikle TMHQ'ya seçici olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu oksidasyon reaksiyonu üzerine başka katalizörlerin (Çizelge 1.9), sıcaklığın, oksidant miktarının ve çözücü türünün etkileri araştırılmıştır. Reaksiyon sıcaklığının artırılmasıyla TMP dönüşümü ve TMQ veriminin arttığı TMHQ veriminin ise azaldığı, kullanılan oksidant miktarının da TMP dönüşümünü ve ürün seçiciliğini etkilediği görülmüştür. Çözücü türünün reaksiyon üzerine etkisini incelemek üzere reaksiyonlar aseton, metanol, su ve asetonitrilde yürütülmüş ve en yüksek TMP dönüşümü çözücü olarak asetonitril kullanıldığında sağlanmıştır.

Çizelge 1.9. Çeşitli katalizörler varlığında H₂O₂ ile TMP oksidasyonunda 2 saat sonunda elde edilen TMP dönüşümleri ve ürün seçicilikleri^a (Meng ve ark. 2002)

Katalizör	TMP dönüşümü (% mol)	TOF (sa ⁻¹) ^b	ürün seçiciliği (%)		
			TMHQ	TMQ	Diğer ürünler
Cu ₂ (OH)PO ₄	40,2	373	72,2	17,7	10,1
Na ₃ PO ₄	-	-	-	-	-
CuO	-	-	-	-	-
Cu ₄ O(PO ₄) ₂	11,4	106	-	84,7	15,3
Titanosilikalit	3,6	0,3	71,1	17,6	11,3
Ti-MCM-41	12,3	1,4	25,5	69,8	4,6

^a Reaksiyon TMP/H₂O₂ mol oranı 3, katalizör/TMP kütle oranı 0,5 olan 2,5 ml asetonitril içinde 353 K'de 2 saat süre ile gerçekleştirilmiştir.

^b Katalitik döngü frekansı.

Mastrorilli ve ark. (2001) metal asetilasetonat ([M(acac)_n])/3-metilbutanal/O₂ katalitik sistemi ile substitüe fenollerden DTBP, 2,6-dimetilfenol yanında TMP'nin de oksidasyonunu incelemişlerdir. Katalizörlerde metal olarak kobalt, mangan, demir, bakır ve paladyum kullanılmıştır. TMP'nin (1,21 mmol)

oksidasyonu, metal katalizör (0,040 mmol metal asetilasetonat) ve 3-metilbutanal varlığında 1,2-dikloroetanda (4,5 ml) 1 atm O₂ altında 21 °C’de 48 saatte gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon ana ürünü olarak BP, yan ürünler olarak da TMQ ve az miktarda TMP ile fenoksi radikalının kenetlenme ürünü olan 2,3,6-trimetil-4-(2,3,6-trimetilfenoksi)fenolün oluştuğu belirlenmiştir. Katalizörün içerdiği metalin türüne göre TMP’nin dönüşüm miktarı değişmiştir. Demirli katalizör ile gerçekleştirilen reaksiyonda en yüksek TMP dönüşümü (%100) elde edilmiştir (Çizelge 1.10). Reaksiyon 40 °C’de gerçekleştirildiğinde ise seçicilikteki azalma ile birlikte reaksiyon hızının arttığı gözlenmiştir. 40 °C’de katalizör olarak Co(acac)₂ kullanıldığı reaksiyonda 22 saat sonunda %71 TMP dönüşümü ve %11 BP oluşumu, Mn(acac)₃ kullanıldığında ise 22 saat sonunda %97 TMP dönüşümü ve %15 BP oluşumu gözlenmiştir.

Çizelge 1.10. Çeşitli metal asetilasetonatlar katalizörlüğünde O₂ ile gerçekleştirilen TMP oksidasyonda 48 saat sonunda elde edilen TMP dönüşümleri ve BP verimleri^a (Mastrorilli ve ark. 2001)

Katalizör	TMP dönüşümü (%)	BP (%)
-	26	4
Co(acac) ₂	66	34
Mn(acac) ₃	85	32
Fe(acac) ₃	100	6
Cu(acac) ₂	29	8
Pd(acac) ₂	32	8

^a Reaksiyon 1,21 mmol TMP, 0,040 mmol metalasetilasetonat katalizörlüğünde 4,5 ml 1,2-dikloroetan içinde 21 °C’de 1 atm O₂ basıncı altında yürütülmüştür.

Takehira ve ark. (1989) bakır(II) klorür/amin hidroklorür katalizörlüğünde O₂ ile TMP’nin oksidasyonunu araştırmışlardır. TMP’nin (2 mmol) oksidasyonu CuCl₂·2H₂O (0,20 mmol) ve 0,2 mmol katkı maddesi (alkilamonyum halojenür) katalizörlüğünde 2 ml hekzanol içinde 1 atm O₂ basıncı altında 60 °C’de 45 saatte gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon ürünleri olarak TMQ, 4-kloro-2,3,6-trimetilfenol ve BP oluşmuştur. Katkı maddesi kullanılmadan gerçekleştirilen reaksiyon sonucu

%24,9 TMP dönüşümü, %8,9 TMQ verimi elde edilmiş iken etilamonyum klorür ve benzeri bir katkı maddesinin ilavesi ile katkı maddesinin türüne göre TMP dönüşümünün (%90-%100 arasında) ve TMQ seçiciliğinin (%26,0-%84,2 arasında) oldukça arttığı görülmüştür.

Kholdeeva ve ark. (1992) heteropoli asitler ($H_{3+n}PMo_{12-n}V_nO_{40}$, HPA-n) varlığında O_2 (1 atm) ile TMP'nin (0,01-0,2 M) oksidasyonunu asetik asit-su ($AcOH-H_2O$) karışımlarında incelemişlerdir. Reaksiyon sonucu TMQ ve BP oluştuğu belirlenmiştir. $AcOH-H_2O$ karışımında $AcOH$ 'nin hacimce miktarı %40 ve daha fazla olduğu zaman 0,2 M TMP'nin, 0,01 M HPA-4 katalizörlüğünde 1 atm O_2 basıncı altında 50 °C'de 2 saatte %100 dönüşümü gerçekleşmiştir. Buna paralel olarak $AcOH$ oranı karışımda arttıkça oluşan TMQ oranı artmış BP oranı ise azalmıştır. Reaksiyonlar $AcOH-H_2O$ çözücü sistemi yerine farklı çözücü sistemlerinde de gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar 95/5 (v/v) oranında metanol, DMF, asetonitril veya aseton ve su içeren çözücü sistemlerinde yürütülmüş ve bu çözücü sistemlerinde TMP dönüşümü, $AcOH-H_2O$ çözücü sistemi ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen %100 dönüşüm değerine göre azalmış (sırasıyla %64, %0, %3 ve %23) ve TMQ verimi de %4 veya daha az olmuştur. Bunlara ilaveten, HPA-2 ve HPA-6 heteropoliasitleri ile de reaksiyonlar gerçekleştirilmiş ve TMQ verimlerinin aynı koşullarda HPA-4 katalizörü ile elde edilen değerlerden daha düşük olduğu görülmüştür. Ayrıca reaksiyon üzerine sıcaklığın etkisi HPA-4 heteropoliasiti varlığında $AcOH-H_2O$ (75:25 v/v) sisteminde incelenmiş ve sıcaklık artışının reaksiyonu hızlandırdığı ancak ürün dağılımını pek değiştirmedeği görülmüştür.

2,3,5-TMP'nin sol-jel yöntemiyle hazırlanmış $CuCo_2O_4$ katalizörlüğünde H_2O_2 ile oksidasyonu Li ve ark. (2007) tarafından araştırılmıştır. İki tür metal içeren $CuCo_2O_4$ (0,01 mmol) katalizörü kullanıldığında 6 saatte 25 °C'de 1,00 mmol 2,3,5-TMP'nin %32,9'unun ürünlere dönüştüğü ve TMQ seçiciliğinin %87,6 olduğu görülmüştür. Aynı şartlarda tek tür metal içeren CuO , $CuCl_2$ ve Co_3O_4 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu sırasıyla %1,7, %2,4 ve %4,6 2,3,5-TMP dönüşümleri ve yine sırasıyla %24,0, %21,1 ve %10,5 TMQ seçicilikleri elde edilmiştir. Bu sonuçlara bakıldığında bu katalizörler içerisinde hem 2,3,5-TMP dönüşümü hem de TMQ seçiciliği açısından en etkili katalizörün

CuCo_2O_4 olduğu görülmektedir. Ayrıca CuCo_2O_4 katalizörlüğünde H_2O_2 ile gerçekleştirilen 2,3,5-TMP oksidasyonunda reaksiyon ortamına H_2O_2 'nin ilave şeklinin de dönüşüm ve ürün dağılımını etkilediği görülmüştür. H_2O_2 reaksiyon ortamına bir defada konduğu zaman daha az 2,3,5-TMP dönüşümü (%32,9) (TMQ seçiciliği %87,6) elde edilmesine karşın H_2O_2 reaksiyon ortamına damla damla ilave edildiği zaman %100 2,3,5-TMP dönüşümü ve %80,0 TMQ seçiciliği sağlanmıştır. Bu çalışmada ayrıca TMP dönüşümüne çözücünün etkisi de incelenmiştir. Reaksiyon ortamına farklı miktarlarda asetik asit ilave edildiği zaman 2,3,5-TMP dönüşümü (>%99) pek değişmezken TMQ seçiciliği %87,2-%87,4 değerine yükselmiştir. Reaksiyon ortamına belli miktarda etanol ilave edildiği zamanda gerek 2,3,5-TMP dönüşümü gerek TMQ seçiciliği pek etkilenmemiş olup asetonitril ve aseton ilavesinde ise 2,3,5-TMP dönüşüm yüzdesi oldukça düşmüştür. Bunlara ilaveten 5-65 °C sıcaklık değerleri arasında reaksiyon gerçekleştirildiğinde 25 °C'deki reaksiyonun en yüksek 2,3,5-TMP dönüşümü ve TMQ seçiciliğini sağladığı gözlenmiştir.

Tsai ve ark. (2001) Cu-MCM-41 katalizörünün katalitik etkinliğini çeşitli oksidantlar ile TMP oksidasyonunda araştırmışlardır. 1 g TMP içeren çözeltiye 0,2 g katalizör (%2 Cu, %2 Al-MCM-41) ilave edilerek 60 °C'de H_2O_2 , $\text{Bu}'\text{OOH}$ veya O_2 oksidantlarından biri ile TMP oksidasyonları asetonitrilde gerçekleştirilmiştir. Örneğin TMP: H_2O_2 : CH_3CN oranının 1:1:3 olduğu reaksiyonda, 20 dakikada %64 TMP dönüşümü ve %47 TMQ verimi (%73 seçicilikle) elde edilmiştir. Bu katalizör ve H_2O_2 oksidantı ile etanol, asetaldehit, asetonitril ve benzaldehit çözücülerinde gerçekleştirilen 20 dakikalık reaksiyonlarda en yüksek TMP dönüşümü (%87) ve TMQ seçiciliği (%79) benzaldehit çözücüsü ile yürütülen reaksiyonda elde edilmiştir. Etanol ve asetaldehit ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda sadece sırasıyla %0 ve %1,3 TMQ verimleri gerçekleşmiştir. Oksidant olarak H_2O_2 yerine $\text{Bu}'\text{OOH}$ kullanıldığında ise hem asetonitril hem de benzaldehit çözücülerinde yürütülen reaksiyonlarda 20 dakikada TMP dönüşümü %98, TMQ seçiciliği \geq %83 olarak gerçekleşmiştir. Oksidant olarak O_2 kullanıldığında ise benzer koşullarda diğer oksidantlara göre hem TMP dönüşümü hem de TMQ seçiciliği daha düşük olmuştur.

Titanyum içeren mezogözenekli silika malzemeler katalizörlüğünde H_2O_2 ile TMP'nin oksidasyonu Kholdeeva ve ark. (2002) tarafından incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucu Ti yüklemesi benzer olan örnekler içerisinde hem katalitik aktivite hem de TMQ veriminin TiO_2-SiO_2 aerojel>Ti-mezogözenekli mezofaz materyal> TiO_2-SiO_2 xerojel sırasında arttığı bulunmuştur. %1,68-6,52 Ti içeren TiO_2-SiO_2 aerjelleri ile en iyi katalitik sonuçlar elde edilmiştir. Örneğin %1,68 Ti içeren TiO_2-SiO_2 aerjelinin 37 mg'ının katalizör olarak kullanıldığı 3 ml asetonitrilde 0,1 M TMP'nin 0,35 M H_2O_2 ile 80 °C'deki oksidasyonunda 18 dakikada %99 TMP dönüşümüne ve %96 TMQ seçiciliğine ulaşılmıştır. Benzer reaksiyonda %6,52 Ti içeren 51 mg aerojel katalizörlüğünde 10 dakikada %100 TMP dönüşümü %98 TMQ seçiciliği elde edilmiştir.

Kholdeeva grubu TMP oksidasyonu için benzer çalışmaları vanadyum içeren mezogözenekli silikat katalizörlerle ve SBA-15 tipi mezogözenekli titanosilikatlarla da yürütmüşlerdir (Trukhan ve ark., 2003).

Li ve Liu (2004 ve 2005) demir tuzları katalizörlüğünde metanolde O_2 ile TMP oksidasyonunu araştırmışlardır. Bu çalışmada TMP'nin oksidasyonu sonucu ana ürün olarak 3,5-dimetil-4-hidroksibenzaldehit (DMHB) oluşmuş ve kullanılan demir tuzlarının katalitik aktiviteleri ve ürün seçicilikleri $FeCl_2 > FeBr_3 > FeCl_3 \gg FeF_2 > FeI_2$ sırasında azalmıştır. $FeCl_2$ katalizörlüğünde çözücü olarak 1-6 karbonlu alkoller içerisinde en iyi sonuçlar metanol içerisinde gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilmiştir. 30 mmol $FeCl_2$ ile 60 mmol TMP'nin 60 ml metanolde 10 atm O_2 basıncı altında 70 °C'de 10 saatte TMP dönüşümü %90,1, TMQ ve DMHB verimleri sırasıyla %3,3 ve 74,1 olmuştur. Ayrıca $FeCl_2$ katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyon ortamına asetoksim ($(CH_3)_2C=NOH$) ilavesinin etkisi de incelenmiş ve asetoksim ilavesi reaksiyon hızında önemli bir artışa neden olmuştur.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler

2,6-Di-*tert*-butilfenol (Merck), 2,4,6-triklorofenol (Fluka), 2,3,6-trimetilfenol (Fluka), *tert*-butilhidroperoksit (Bu'OOH, 70%, Merck), okzon (potasyum peroksimonosülfat, Aldrich), metanol (Merck), diklorometan (Merck), Amberlite IRA-900 Cl (20-50 mesh, Fluka) reçinesi firmalardan sağlandıkları şekilde kullanılmıştır. Kobalt-, demir- ve bakır-ftalosiyenin tetrasülfonatlar Weber yöntemine göre daha önceki bir çalışmada sentezlenmiştir (Weber ve Bush, 1965; Afyon, 1993). Kolon kromatografisi için 50x2 cm ebatında cam kolon ve 63-200 µm parçaçık boyutlu Silika Jel 60 (Merck) kolon kromatografisi adsorbanı kullanılmıştır. Diğer çözücü ve maddeler sentez veya analitik saflıkta olup gereken işlemlerde saf su kullanılmıştır.

2.2. Aletler ve Analizler

Oksidasyon reaksiyonları, 10 veya 25 ml'lik balonlarda manyetik ısıtıcı karıştırıcı (Ikamag RCT) veya platform çalkalayıcıda (Edmund Bühler GmbH, KS-15 Control) karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon karışımı analizleri FID dedektörüne sahip Fisons 8560 HRGC veya Thermo Elektron Ultra Trace gaz kromatografilerinde 30 m uzunluklarında 0,32 mm ID ve 0,25 µm film kalınlıklarına sahip Permabond SE-54 (Macherey-Nagel) veya Zebron ZB-5 (Phenomenex) veya TRB-5MS (Teknochroma) kapiler kolonlar kullanılarak yapılmıştır. Reaksiyon ürünlerinin analizi HP 6890 GC-MS veya Thermo Finnigan PolarisQ GC-MS/MS cihazlarıyla HP-5 (Hewlett-Packard) veya TRB-5MS (Teknochroma) kolonları kullanılarak yapılmıştır. ¹H NMR spektrumları JEOL JNM-EX90A ve Bruker500 MHz Ultrashield FT-NMR kullanılarak alınmıştır. UV-görünür bölge spektrumları Shimadzu UV-2450 UV-Görünür Bölge Taramalı Spektrofotometre kullanılarak elde edilmiştir. Deneyler için ayrıca laboratuvarda bulunan diğer araç ve gereçler kullanılmıştır.

2.3. 2,6-Di-*tert*-butilfenolün (DTBP) Oksidasyonu

2.3.1. DTBP'nin homojen katalizör varlığında Bu'OOH ile oksidasyonu için genel yöntem

2.3.1.1. DTBP'nin [FePcTS] katalizörüyle Bu'OOH ile oksidasyonu için genel yöntem

10 ml'lik bir balona $3,0 \times 10^{-3}$ mmol [FePcTS] (0,5 ml sulu çözelti, $6,0 \times 10^{-3}$ M), 1,21 mmol DTBP (4,0 ml metanol çözeltisi, 0,3025 M) konulup, bu karışıma 1,52 mmol Bu'OOH (0,21 ml) eklenmiş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında, azot atmosferi altında manyetik olarak belli bir süre karıştırılmıştır. Farklı miktarda substrat ve katalizör içeren çalışmalar için uygun derişimlerde stok çözeltiler hazırlanarak oksidasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Bu'OOH reaksiyon ortamına mikropipet yardımıyla konulmuştur.

2.3.1.2. DTBP'nin [CoPcTS] katalizörüyle Bu'OOH ile oksidasyonu için genel yöntem

DTBP'nin [CoPcTS] varlığında Bu'OOH ile oksidasyonu Kısım 2.3.1.1'de verilen [FePcTS] katalizörlü reaksiyona benzer şekilde yürütülmüştür. [CoPcTS] katalizörlüğünde standart bir reaksiyonda $3,0 \times 10^{-3}$ mmol [CoPcTS] (1,0 ml sulu çözelti, $3,0 \times 10^{-3}$ M), 0,300 mmol DTBP (4,0 ml metanol çözeltisi, 0,075 M) ve 1,52 mmol Bu'OOH (0,21 ml) kullanılmıştır.

2.3.2. DTBP oksidasyon karışımlarının ekstraksiyonu ve analizleri

Reaksiyon 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 tekrarlanmıştır. Bu ekstre işlemi sayısı homojen katalizör sistemi için 5, heterojen katalizörlü sistem için de 8'dir.

Reaksiyon karışımının analizi gaz kromatografisi ile uygun bir sıcaklık programı kullanılarak yapılmıştır. Analiz edilecek çözeltiyeye iç standart olarak belli bir kütlede naftalin konulmuştur. Aşağıda verilen sıcaklık programı uygulanarak analiz SE-54 kapiler kolonda 20 dakikada gerçekleştirilmiştir (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. DTBP oksidasyon analizleri için kullanılan sıcaklık programı

Enjeksiyon ünitesi sıcaklığı: 200 °C

Dedektör ünitesi sıcaklığı: 250 °C

Sıcaklık programı:

120 °C $\xrightarrow{5\text{ °C/dk}}$ 175 °C $\xrightarrow{30\text{ °C/dk}}$ 275 °C $\xrightarrow{5\text{ °C/dk}}$ 280 °C $\xrightarrow{1\text{ °C/dk}}$ 281 °C $\xrightarrow{0,5\text{ °C/dk}}$ 282 °C $\xrightarrow{2\text{ dk}}$ 282 °C

Taşıyıcı gaz: Azot veya Helyum

Taşıyıcı gaz akış hızı: 1,5 ml/dk

Örnek hacmi: 1 µl

Split oranı: 1/20

Reaksiyon sonucu 2,6-di-*tert*-bütilbenzokinon (BQ) ve 3,3',5,5'-tetra-*tert*-bütil-4,4'-difenokinon (DPQ) ve 4,4'-dihidroksi-3,3',5,5'-tetra-*tert*-bütilbifenol (H₂DPQ) ürünlerinin oluştuğu GC-MS ve NMR analizleri ile belirlenmiştir. DTBP ve oluşan ürünlerden BQ, DPQ ve H₂DPQ için dedektör respons faktörleri belirlenmiş ve bu faktörler ile pik alanları ve iç standartın pik alanı kullanılarak substrat dönüşüm ve ürün oluşum yüzdeleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda DPQ ve H₂DPQ için aynı dedektör respons faktörü kullanılmıştır. DTBP ve oluşan ürünlerden BQ, DPQ ve H₂DPQ'ya ait dedektör respons faktörleri (*F*) (Eşitlik 2.1) kullanılarak sırasıyla 0,76, 0,54, 0,67 ve 0,67 olarak belirlenmiştir. Bu respons faktörlerini belirlemek için gerekli olan saf BQ reaksiyon

karışımından kolon kromatografisi, DPQ ise kristallendirme ile saflaştırılarak elde edilmiştir. BQ için 2:1 (v/v) oranında CH₂Cl₂:petrol eteri çözücü karışımı kullanılmıştır. DPQ ise BQ'nun oluşmadığı bir reaksiyon karışımından CH₂Cl₂-metanol çözücü sistemi kullanılarak kristallendirme ile ayrılmıştır. Yürütülen bir reaksiyon karışımının nicel analizinde reaksiyona girmeden kalan DTBP ve oluşan ürünlerin miktarı (Eşitlik 2.2) kullanılarak hesaplanmıştır. Bu eşitliklerde alan, pik alanı; m, kütledir.

$$F = \frac{Alan / m}{Alan_{std} / m_{std}} \quad (2.1)$$

$$m = \frac{Alan \times m_{std}}{F \times Alan_{std}} \quad (2.2)$$

2.3.3. DTBP'nin [FePcTS]-IRA heterojen katalizörü varlığında Bu'OOH ile oksidasyonu

2.3.3.1. [FePcTS]-IRA heterojen katalizörün hazırlanması

Heterojen [FePcTS] katalizörü hazırlamak amacıyla öncelikle destek olarak kullanılacak Amberlite IRA-900 anyon değiştirici reçinesinin nem içeriği belirlenmiştir. Nem içeriği %57,5 olarak belirlenen IRA-900 reçinesini daha aktif hale getirebilmek için 5,88 g reçine 50 ml 1 M HCl çözeltisi içerisinde 6 gün bekletilmiş, sonra süzülerek ortamdan alınmış ve saf su ile yıkanmıştır. Bu reçinenin üzerine 25 ml su ve parça parça olarak toplam 76 mg [FePcTS] ilave edilip platform çalkalayıcıda 200 rpm karıştırma hızında 2 hafta karıştırılmıştır. Bu süre sonunda sıvı fazın tamamen renksiz hale gelmesinden ilave edilen [FePcTS]'nin tamamının reçineye bağlandığı anlaşılmıştır. Daha sonra hazırlanan bu heterojen katalizör süzülüp saf su ile yıkanmıştır. Yıkama suyunda hiç renklenme olmamasından bağlanan [FePcTS]'nin sızma yapmadığı anlaşılmıştır. 100 mg'ında 3×10^{-3} mmol [FePcTS] içerecek şekilde hazırlanan bu heterojen

katalizör ([FePcTS]-IRA) oda sıcaklığında kurutularak oksidasyon deneylerine hazır hale getirilmiştir.

Ayrıca 100 mg [FePcTS]-IRA'da $1,5 \times 10^{-3}$ mmol [FePcTS] içerecek şekilde bir heterojen katalizör de hazırlanmıştır. Bunun için önce 0,94 g Amberlite IRA-900 reçinesi alınarak 50 ml 1 M HCl çözeltisi içerisinde 1 gün bekletilmiş, sonra süzülüp su ile yıkanmıştır. Daha sonra üzerine 10 ml su ve 6 mg [FePcTS] ilave edilip platform çalkalayıcıda 200 rpm karıştırma hızında 1 gün karıştırılmıştır. Bu süre sonunda [FePcTS]'nin tamamının reçineye bağlandığı görülmüştür. 100 mg'ında $1,5 \times 10^{-3}$ mmol [FePcTS] içerecek şekilde hazırlanan bu [FePcTS]-IRA katalizörü süzülüp saf su ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurutulmuştur.

2.3.3.2. DTBP'nin [FePcTS]-IRA katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonu için genel yöntem

25 ml'lik bir balona 0,300 mmol DTBP (4,0 ml metanol çözeltisi, 0,075 M), 0,5 ml su ve [FePcTS]-IRA ($3,0 \times 10^{-3}$ mmol [FePcTS] içeren 100 mg heterojen katalizör) konulup bu karışıma Bu'OOH (0,21 ml, 1,52 mmol) eklenmiştir. Bu reaksiyon karışımı oda sıcaklığında, azot atmosferi altında, platform çalkalayıcıda 200 rpm karıştırma hızında karıştırılmıştır. Belli süre sonra katalizör ortamdan süzülerek ayrılmış, geriye kalan reaksiyon karışımından organik maddeler Kısım 2.3.2'de anlatıldığı gibi diklorometan ile ekstre edilmiş ve miktar analizleri yapılmıştır.

2.3.4. DTBP oksidasyonunda homojen [FePcTS] ve [CoPcTS] ile heterojen [FePcTS]-IRA katalizörlerinin tekrar kullanılabilirlik deneyleri

2.3.4.1. DTBP oksidasyonunda [FePcTS] katalizörünün tekrar kullanılabilirlik deneyleri

Homojen katalizör tekrar kullanılabilirlik deneylerinde, 10,0 ml'lik bir balona $3,0 \times 10^{-3}$ mmol [FePcTS] (0,5 ml sulu çözelti, $6,0 \times 10^{-3}$ M), 1,21 mmol DTBP (4,0 ml metanol çözeltisi, 0,3025 M) konulup, bu karışıma Bu'OOH (0,21 ml, 1,52 mmol) eklenmiş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında, azot atmosferi altında manyetik olarak 5 dakika karıştırılmıştır. Ardından reaksiyon karışımının diklorometan ile ekstre edilmesiyle DTBP ve oksidasyon ürünleri reaksiyon ortamından alınmış ve böylece ilk çevrim tamamlanmıştır. Reaksiyon ortamını tekrar 4,5 ml yapmak için CH₂Cl₂ ile ekstraksiyon sonucu azalan miktar kadar ortama metanol ilavesi yapılmıştır. Daha sonra reaksiyon ortamına 1,21 mmol DTBP ve 1,52 mmol Bu'OOH eklenip reaksiyon tekrar 5 dakika yürütülerek ikinci çevrim gerçekleştirilmiş ve organik maddeler yukarıda anlatıldığı gibi ortamdaki ekstre ile ayrılmıştır. Benzer şekilde 3. ve 4. katalizör tekrar kullanılabilirlik deneyleri yürütülmüştür. Her bir çevrimdeki DTBP dönüşümü GLC analizi ile belirlenmiştir.

2.3.4.2. DTBP oksidasyonunda [CoPcTS] katalizörünün tekrar kullanılabilirlik deneyleri

Bu deneylerde Kısım 2.3.4.1'de verilen [FePcTS] katalizörünün tekrar kullanılabilirlik deneyleri gibi yürütülmüştür. [CoPcTS] tekrar kullanılabilirlik deneylerinde 10,0 ml'lik bir balona $3,0 \times 10^{-3}$ mmol [FePcTS] (1,0 ml sulu çözelti, $3,0 \times 10^{-3}$ M), 0,30 mmol DTBP (4,0 ml metanol çözeltisi, 0,075 M) konulup, bu karışıma Bu'OOH (0,21 ml, 1,52 mmol) eklenmiş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında, azot atmosferi altında manyetik olarak 8 saat karıştırılmıştır. Ardından reaksiyon karışımının diklorometan ile ekstre edilmesiyle DTBP ve oksidasyon ürünleri reaksiyon ortamından alınmış ve böylece ilk çevrim

tamamlanmıştır. Daha sonra reaksiyon ortamına 0,30 mmol DTBP ve 1,52 mmol Bu'OOH eklenip reaksiyon tekrar 8 saat yürütülerek ikinci çevrim gerçekleştirilmiş ve organik maddeler yukarıda anlatıldığı gibi ortamdan ekstre ile ayrılmıştır.

2.3.4.3. DTBP oksidasyonunda [FePcTS]-IRA heterojen katalizörünün tekrar kullanılabilirlik deneyleri

Heterojen katalizörün tekrar kullanılabilirlik deneylerinde 25 ml'lik bir balona Amberlite IRA-900 reçinesine bağlanmış $3,0 \times 10^{-3}$ mol [FePcTS] içeren 100 mg katalizör, 0,300 mmol DTBP (4,0 ml metanol çözeltisi, 0,075 M) ve 0,5 ml su konulmuş ve bu karışıma 1,52 mmol Bu'OOH (0,21 ml) eklendikten sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığında, azot atmosferi altında, platform çalkalayıcıda 200 rpm karıştırma hızında 4 saat karıştırılmıştır. Her 4 saat sonunda katalizör reaksiyon ortamından süzülerek ayrılmış ve bu katalizör DTBP (0,300 mmol) ve Bu'OOH'nin (1,52 mmol) içeren 4 ml metanol-0,5 ml su ortamına konularak reaksiyon yürütülmüştür. Katalizörün tekrar kullanılabilirliğini belirlemek için 6 oksidasyon reaksiyonu yürütülmüştür.

2.3.5. DTBP oksidasyonunda homojen [CoPcTS] ve [FePcTS] katalizörlerinin bozunma deneyleri

2.3.5.1. DTBP oksidasyonunda [FePcTS] katalizörünün bozunma deneyleri

50 ml'lik bir balona $9,0 \times 10^{-3}$ mmol [FePcTS] (1,5 ml sulu çözelti, $6,0 \times 10^{-3}$ M), 3,63 mmol DTBP (12,0 ml metanol çözeltisi, 0,3025 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 [FePcTS]'nin ortamda dimerik mi yoksa monomerik yapıda mı olduğu belirlenmiştir. Daha sonra geriye kalmış olan karışıma 4,56 mmol Bu'OOH (0,63 ml) eklenmiş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında, azot

atmosferi altında manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bu karışımdan belli zamanlarda (1 dk, 5 dk, 15 dk, 30 dk, 1 sa, 3 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.

Reaksiyon ortamında bulunan substrat miktarının katalizörün bozunması üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 50 ml'lik bir balona bu sefer $9,0 \times 10^{-3}$ mmol [FePcTS] (1,5 ml sulu çözeltisi, $6,0 \times 10^{-3}$ M), 0,900 mmol DTBP (12,0 ml metanol çözeltisi, 0,075 M) konulup karıştırılmıştır. Bu karışımdan hemen 0,5 ml alınarak 8:1 (v/v) metanol-su karışımında 10 kez seyreltilmiş ve UV-görünür bölge spektrumu alınmıştır. Daha sonra bu karışıma 4,56 mmol Bu'OOH (0,63 ml) eklenmiş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında, azot atmosferi altında manyetik olarak karıştırılmıştır. Bu karışımdan belli zamanlarda (1 dk, 5 dk, 15 dk, 30 dk, 1 sa, 3 sa) alınan 0,5 ml'lik örneklerin 8:1 (v/v) metanol-su karışımı ile 10 kez seyreltilerek UV-görünür bölge spektrumları alınmıştır.

2.3.5.2. DTBP oksidasyonunda [CoPcTS] katalizörünün bozunma deneyleri

50 ml'lik bir balona $1,2 \times 10^{-3}$ mmol [CoPcTS] (4,0 ml sulu çözelti, $3,0 \times 10^{-3}$ M), 1,20 mmol DTBP (16,0 ml metanol çözeltisi, 0,075 M) konulup bu karışımın 1 ml'si CH₂Cl₂ ile ekstre edilip, UV-görünür bölge spektrumu alınmıştır. Daha sonra geriye kalmış olan karışıma 6,08 mmol Bu'OOH (0,84 ml) eklenmiş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında, azot atmosferi altında manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bu karışımdan belli zamanlarda (1 sa, 3 sa, 5 sa, 8 sa) alınan 1 ml'lik örnekler CH₂Cl₂ ile ekstre edilip su ile 7 kez seyreltilerek UV-görünür bölge spektrumları alınmıştır.

2.4. 2,4,6-Triklorofenolün (TCP) Oksidasyonu

2.4.1. TCP'nin homojen katalizör varlığında Bu'OOH ile oksidasyonu için genel yöntem

2.4.1.1. TCP'nin [FePcTS] katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonu için genel yöntem

25 ml'lik bir balona $1,0 \times 10^{-3}$ mmol [FePcTS] (1,0 ml sulu çözelti, $1,0 \times 10^{-3}$ M), 0,200 mmol TCP (4,0 ml metanol çözeltisi, 0,05 M) konulup bu karışıma 0,200 mmol Bu'OOH (27,7 μ l) eklendikten sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığında, azot atmosferi altında manyetik olarak karıştırılmıştır. Belli bir süre sonra reaksiyon ortamındaki organik maddeler diklorometan ekstraksiyonu ile organik faza alınmış ve GLC ile analiz edilmiştir. Farklı TCP ve katalizör miktarlarında yürütülen reaksiyonlar için stok çözeltiler hazırlanıp oksidasyon reaksiyonlarında kullanılmışlardır.

2.4.1.2. TCP'nin [CoPcTS] veya [CuPcTS] katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonu

25 ml'lik bir balona $1,0 \times 10^{-3}$ mmol [CoPcTS] (0,5 ml sulu çözelti, $2,0 \times 10^{-3}$ M), 0,20 mmol TCP (4,0 ml metanol çözeltisi, 0,05 M) konulup, bu karışıma 0,20 mmol Bu'OOH (27,7 μ l) eklendikten sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığında, azot atmosferi altında manyetik olarak 1 saat karıştırılmıştır. Bu süre sonunda reaksiyon ortamındaki organik maddeler diklorometan ekstraksiyonu ile organik faza alınmış ve GLC ile analiz edilmiştir.

TCP'nin [CuPcTS] katalizörlüğündeki oksidasyonu yukarıda anlatılan [CoPcTS] katalizörlü reaksiyona benzer şekilde $1,0 \times 10^{-3}$ mmol [CuPcTS] (0,5 ml sulu çözelti, $2,0 \times 10^{-3}$ M) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.4.2. 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 tekrarlanmıştır. Bu ekstre işlemi sayısı 5'dir.

Reaksiyon karışımının analizi gaz kromatografisi ile yapılmıştır. Analiz edilecek çözeltiliye iç standart olarak belli miktarda klorobenzen konulmuştur. Aşağıda verilmiş olan sıcaklık programı uygulanarak ve TRB-5MS kapiler kolon kullanılarak analiz 11 dakikada gerçekleştirilmiştir (Çizelge 2.2). Reaksiyon sonucu 4 oksidasyon ürününün oluştuğu belirlenmiştir. Bu oksidasyon ürünlerinin GC-MS analizi yapılmış ve ürünlerden birinin 2,6-diklorobenzokinon olduğu belirlenmiştir. TCP'ye ait dedektör respons faktörü kullanılarak reaksiyon sonucu TCP dönüşüm miktarları Eşitlik 2.2 kullanılarak hesaplanmıştır. TCP'ye ait dedektör respons faktörü 0,54 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 2.2. TCP oksidasyon analizleri için kullanılan sıcaklık programı

Enjeksiyon ünitesi sıcaklığı: 200 °C

Dedektör ünitesi sıcaklığı: 250 °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 $\xrightarrow{3 \text{ dk}}$ 300 °C

Taşıyıcı gaz: Helyum

Taşıyıcı gaz akış hızı: 1,5 ml/dk

Örnek hacmi: 1 µl

Split oranı: 1/20

2.4.3. TCP oksidasyonunda [FePcTS] katalizörünün tekrar kullanılabilirlik deneyleri

[FePcTS]'nin TCP oksidasyonunda tekrar kullanılabilirlik deneylerinde $1,0 \times 10^{-3}$ mmol [FePcTS] (1,0 ml sulu çözelti, $1,0 \times 10^{-3}$ M), 0,200 mmol TCP (4,0 ml metanol çözeltisi, 0,05 M) konulup, bu karışıma 0,200 mmol Bu'OOH (27,7 μ l) eklenmiş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında, azot atmosferi altında manyetik olarak 30 dakika karıştırılmıştır. Ardından reaksiyon karışımındaki organik maddelerin diklorometan ile ekstre edilmesiyle TCP ve oksidasyon ürünleri reaksiyon ortamından alınmış ve böylece ilk çevrim tamamlanmıştır. Ardından reaksiyon ortamını tekrar 5 ml yapmak için CH₂Cl₂ ile ekstraksiyon sonucu azalan miktar kadar reaksiyon ortamına metanol ilavesi yapılmıştır. Daha sonra reaksiyon ortamına 0,200 mmol TCP ve 0,200 mmol Bu'OOH eklenip reaksiyon tekrar 30 dakika yürütülerek ikinci çevrim gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde [FePcTS]'nin tekrar kullanılabilirliği 3 kez tekrarlanan oksidasyon reaksiyonlarında belirlenmiştir.

2.4.4. TCP oksidasyonunda [FePcTS] katalizörünün bozunma deneyleri

50 ml'lik bir balona $2,0 \times 10^{-3}$ mmol [FePcTS] (2,0 ml sulu çözelti, $1,0 \times 10^{-3}$ M), 0,400 mmol TCP (8,0 ml metanol çözeltisi, 0,05 M) konulmuş ve bu karışımdan 0,5 ml alınarak 4:1 (v/v) metanol-su karışımı ile 10 kez seyreltilmiştir. Daha sonra bu çözeltinin UV-görünür bölge spektrumu alınmıştır. Geriye kalan karışıma 0,400 mmol Bu'OOH (55,4 μ l) eklenmiş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırılmıştır. Bu karışımdan belli zamanlarda (1 dk, 5 dk, 15 dk, 30 dk, 1 sa, 3 sa) alınan 0,5 ml'lik örneklerin 4:1 (v/v) metanol-su karışımı ile 10 kez seyreltilerek UV-görünür bölge spektrumları alınmıştır.

2.5. 2,3,6-Trimetilfenolün (TMP) Oksidasyonu

2.5.1. TMP'nin homojen katalizör varlığında Bu'OOH veya okzon ile oksidasyonu için genel yöntem

2.5.1.1. TMP'nin [FePcTS] katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonu için genel yöntem

25 ml'lik bir balona $1,0 \times 10^{-3}$ mmol [FePcTS] (0,5 ml sulu çözelti, $2,0 \times 10^{-3}$ M), 0,300 mmol TMP (4,0 ml metanol çözeltisi, 0,075 M) konulup, bu karışıma 0,600 mmol Bu'OOH (83,0 μ l) eklenmiş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında, azot atmosferi altında manyetik olarak karıştırılmıştır. Belli bir süre sonra reaksiyon ortamındaki organik maddeler diklorometan ekstraksiyonu ile organik faza alınmış ve GLC ile analiz edilmiştir. Farklı substrat ve katalizör miktarlarında reaksiyonlar yürütmek için stok çözeltiler hazırlanıp TMP oksidasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

2.5.1.2. TMP'nin [CoPcTS] veya [CuPcTS] katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonu için genel yöntem

TMP'nin [CoPcTS] veya [CuPcTS] katalizörlüğündeki oksidasyonları da Kısım 2.5.1.1'de anlatılan [FePcTS] katalizörlü reaksiyona benzer şekilde $1,0 \times 10^{-3}$ mmol [CoPcTS] (0,5 ml sulu çözelti, $2,0 \times 10^{-3}$ M) veya $1,0 \times 10^{-3}$ mmol [CuPcTS] (0,5 ml sulu çözelti, $2,0 \times 10^{-3}$ M) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.5.1.3. TMP'nin [FePcTS] katalizörlüğünde okzon (potasyum peroksimonosülfat) ile oksidasyonu için genel yöntem

25 ml'lik bir balona $1,0 \times 10^{-3}$ mmol [FePcTS] (0,5 ml sulu çözelti, $2,0 \times 10^{-3}$ M), 0,300 mmol TMP (4,0 ml metanol çözeltisi, 0,075 M) konulmuş, bu karışıma 0,600 mmol KHSO₅ içeren 0,1844 g okzon eklenmiş ve reaksiyon

karışımı oda sıcaklığında, azot atmosferi altında manyetik olarak karıştırılmıştır. Belli bir süre sonra reaksiyon ortamındaki organik maddeler diklorometan ekstraksiyonu ile organik faza alınmış ve GLC ile analiz edilmiştir. Farklı substrat ve katalizör miktarlarında reaksiyonlar yürütmek için stok çözeltiler hazırlanıp TMP oksidasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

2.5.1.4. TMP'nin [CoPcTS] katalizörlüğünde okzon (potasyum peroksimonosülfat) ile oksidasyonu için genel yöntem

TMP'nin [CoPcTS] katalizörlüğündeki oksidasyonları da Kısım 2.5.1.3'de anlatılan [FePcTS] katalizörlü reaksiyona benzer şekilde $1,0 \times 10^{-3}$ mmol [CoPcTS] (0,5 ml sulu çözelti, $2,0 \times 10^{-3}$ M) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.5.2. TMP oksidasyon karışımlarının ekstraksiyonu ve analizleri

Reaksiyon 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 tekrarlanmıştır. Bu ekstre işlemi sayısı her bir deney için 6'dır.

Reaksiyon karışımının analizi gaz kromatografisi ile uygun bir sıcaklık programı kullanılarak yapılmıştır. Analiz edilecek çözeltilere iç standart olarak belli miktar naftalin konulmuştur. Aşağıda verilen sıcaklık programı ve ZB-5 kapiler kolonu kullanılarak analiz 12 dakikada gerçekleştirilmiştir (Çizelge 2.3).

TMP'nin Bu'OOH ile oksidasyonu sonucu iki kenetlenme ürününün olduğu GC-MS analizi ile belirlenmiştir. TMP ve oluşan ürünlerin dedektör respons faktörleri, pik alanları ve iç standartın pik alanı kullanılarak reaksiyon sonucu TMP dönüşüm ve ürün oluşum yüzdeleri Eşitlik 2.2 kullanılarak

hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda kenetlenme ürünleri için aynı dedektör respons faktörü kullanılmıştır. TMP ve oluşan ürünlerin dedektör respons faktörleri sırasıyla 0,75 ve 0,69 olarak belirlenmiştir.

TMP'nin okzon ile oksidasyonu sonucu iki ürününün oluştuğu ve GC-MS analizi ile bu yapılardan birinin trimetil-1,4-benzokinon (TMQ) diğerinin ise kenetlenme ürünü 2,2',3,3',5,5'-hekzametil-4,4'-bifenol (BP) olduğu belirlenmiştir. TMP ve oluşan ürünlerden TMQ ve BP'ye ait dedektör respons faktörleri, pik alanları ve iç standartın pik alanı kullanılarak kullanılarak reaksiyon sonucu TMP dönüşüm ve ürün oluşum yüzdeleri Eşitlik 2.2 kullanılarak hesaplanmıştır. TMQ'ya ait dedektör respons faktörü 0,60 olarak belirlenmiştir. Bu respons faktörlerini belirlemek için gerekli olan saf TMQ ve BP reaksiyon karışımından kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edilmiştir. Kromatografide 9:1 (v/v) oranında petrol eteri:etil asetat çözücü karışımı kullanılmıştır.

Çizelge 2.3. TMP oksidasyon analizleri için kullanılan sıcaklık programı

Enjeksiyon ünitesi sıcaklığı: 200 °C

Dedektör ünitesi sıcaklığı: 250 °C

Sıcaklık programı:

100 °C $\xrightarrow{1 \text{ dk}}$ 100 °C $\xrightarrow{5 \text{ °C/dk}}$ 110 °C $\xrightarrow{1 \text{ dk}}$ 110 °C $\xrightarrow{40 \text{ °C/dk}}$ 300 °C $\xrightarrow{3 \text{ dk}}$ 300 °C

Taşıyıcı gaz: Helyum

Taşıyıcı gaz akış hızı: 1,5 ml/dk

Örnek hacmi: 1 µl

Split oranı: 1/20

2.5.3. TMP oksidasyonunda [FePcTS] katalizörünün tekrar kullanılabilirlik deneyleri

2.5.3.1. TMP oksidasyonunda [FePcTS] katalizörünün Bu'OOH ile tekrar kullanılabilirlik deneyleri

Katalizörün tekrar kullanılabilirlik deneylerinde $1,0 \times 10^{-3}$ mmol [FePcTS] ($0,5$ ml sulu çözelti, $2,0 \times 10^{-3}$ M), $0,300$ mmol TMP ($4,0$ ml metanol çözeltisi, $0,075$ M) konulmuş, bu karışıma $0,600$ mmol Bu'OOH ($83,0$ μ l) eklenmiştir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında, azot atmosferi altında manyetik olarak 30 dakika karıştırılmıştır. Ardından reaksiyon karışımının diklorometan ile ekstre edilmesiyle TMP ve oksidasyon ürünleri reaksiyon ortamından alınmış ve böylece ilk çevrim tamamlanmıştır. Ardından reaksiyon ortamını tekrar $4,5$ ml yapmak için CH_2Cl_2 ile ekstraksiyon sonucu azalan miktar kadar reaksiyon ortamına metanol ilavesi yapılmıştır. Daha sonra reaksiyon ortamına $0,300$ mmol TMP ve $0,600$ mmol Bu'OOH eklenip reaksiyon tekrar 30 dakika yürütülerek ikinci çevrim gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde [FePcTS]'nin tekrar kullanılabilirliği 4 kez tekrarlanan oksidasyon reaksiyonlarında belirlenmiştir.

2.5.3.2. TMP oksidasyonunda [FePcTS] katalizörünün okzon (potasyum peroksimonosülfat) ile tekrar kullanılabilirlik deneyleri

Katalizörün tekrar kullanılabilirlik deneylerinde $1,0 \times 10^{-3}$ mmol [FePcTS] ($0,5$ ml sulu çözelti, $2,0 \times 10^{-3}$ M), $0,300$ mmol TMP ($4,0$ ml metanol çözeltisi, $0,075$ M) konulup, bu karışıma $0,600$ mmol KHSO_5 içeren $0,1844$ g okzon eklenmiştir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında, azot atmosferi altında manyetik olarak 30 dakika karıştırılmıştır. Ardından reaksiyon karışımının diklorometan ile ekstre edilmesiyle TMP ve oksidasyon ürünleri reaksiyon ortamından alınmış ve böylece ilk çevrim tamamlanmıştır. Ardından reaksiyon ortamını tekrar $4,5$ ml yapmak için CH_2Cl_2 ile ekstraksiyon sonucu azalan miktar kadar reaksiyon ortamına metanol ilavesi yapılmıştır. Daha sonra reaksiyon ortamına $0,300$ mmol TMP ve $0,600$ mmol okzon eklenip reaksiyon tekrar 30 dakika yürütülerek ikinci

çevrim gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde [FePcTS]'nin tekrar kullanılabilirliği 3 kez tekrarlanan oksidasyon reaksiyonlarında belirlenmiştir.

2.5.4. TMP oksidasyonunda [FePcTS] katalizörünün bozunma deneyleri

2.5.4.1. TMP oksidasyonunda [FePcTS] katalizörünün Bu'OOH ile bozunma deneyleri

25 ml'lik bir balona $1,0 \times 10^{-3}$ mmol [FePcTS] (0,5 ml sulu çözelti, $2,0 \times 10^{-3}$ M), 0,300 mmol TMP (4,0 ml metanol çözeltisi, 0,075 M) konulmuş ve bu karışımdan alınan 0,5 ml örnek 8:1 (v/v) metanol-su karışımı ile 10 kez seyreltilerek UV-görünür bölge spektrumu alınmıştır. Daha sonra bu karışıma 0,600 mmol Bu'OOH (83,0 µl) eklenmiş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırılmıştır. Bu karışımdan belli zamanlarda (0 dk, 1 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.

2.5.4.2. TMP oksidasyonunda [FePcTS] katalizörünün okzon (potasyum peroksimonosülfat) ile bozunma deneyleri

50 ml'lik bir balona $3,0 \times 10^{-3}$ mmol [FePcTS] (1,5 ml sulu çözelti, $2,0 \times 10^{-3}$ M), 0,900 mmol TMP (12,0 ml metanol çözeltisi, 0,075 M) konulmuş ve bu karışımdan 0,5 ml örnek alınarak 8:1 (v/v) metanol-su karışımı ile 10 kez seyreltilerek UV-görünür bölge spektrumu alınmıştır. Daha sonra bu karışıma 1,800 mmol KHSO₅ içeren 0,5534 g okzon eklenmiş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırılmıştır. Bu karışımdan belli zamanlarda (1 dk, 5 dk, 15 dk, 30 dk, 1 sa, 3 sa) alınan 0,5 ml'lik örneklerin 8:1 (v/v) metanol-su karışımı ile 10 kez seyreltilerek UV-görünür bölge spektrumları alınmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

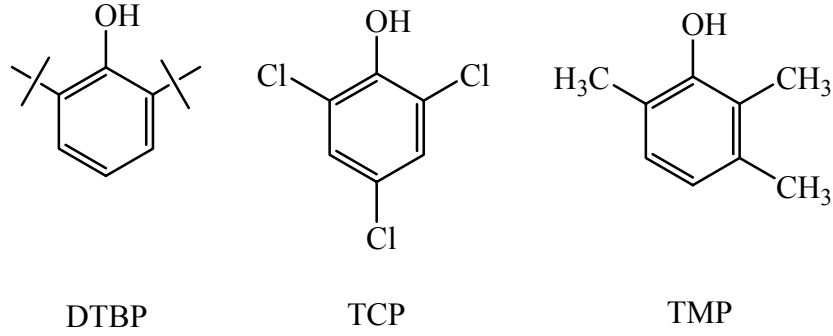
Fenol türevlerinin oksidasyonu iki açıdan önemli ve günceldir:

1. Birçoğu çevre kirleticisi olan fenol türevlerinin oksidasyonu sonucu oluşan ürünlerin daha kolay biyoparçalanabilir yapılar olması, dolayısıyla çevre kirleticisi fenol türevlerinin oksidasyon sonucu daha kolay çevreden uzaklaştırılabilmeleri,

2. Bazı fenol türevlerinin oksidasyon ürünlerinin ekonomik değerinin olmasıdır.

Bu çalışmada oksidasyonu araştırılan 2,6-di-*tert*-butilfenol (DTBP) ve 2,4,6-triklorofenol (TCP) çevre kirleticisi olan fenollere model madde olarak, 2,3,6-trimetilfenol (TMP) ise oksidasyon ürününün ekonomik değeri olan fenollere model madde olarak çalışılmıştır.

Bu üç fenolün (Şekil 3.1) kobalt-ftalosiyanın tetrasülfonat ([CoPcTS]), demir-ftalosiyanın tetrasülfonat ([FePcTS]) ve bakır-ftalosiyanın tetrasülfonat ([CuPcTS]) katalizörlüğünde, *tert*-butilhidroperoksit (Bu'OOH) veya potasyum peroksimonosülfat (2KHSO₅.KHSO₄.K₂SO₄, Okzon) oksidantları ile oksidasyonları hacimce % 10-20 civarında su içeren metanollü ortamda araştırılmıştır. Homojen reaksiyonlarda bu orandaki metanol-su karışımı hem fenolü hem de katalizörü çözünür halde tutmaktadır. Katalizör etkinliği açısından, homojen reaksiyon ortamında [FePcTS], [CoPcTS]'den daha iyi bir etkinlik göstermiştir. Fenol oksidasyonlarında [CoPcTS]'nin [FePcTS]'ye göre genellikle daha aktif olduğu çeşitli çalışmalarda verilmiştir. Ancak sözkonusu çalışmalardaki reaksiyon ortamları, koşulları ve oksidantları bu çalışmadakilerden oldukça farklıdır. Ayrıca, DTBP oksidasyonu heterojen [FePcTS]-IRA katalizörlüğünde *tert*-butilhidroperoksit (Bu'OOH) ile de incelenmiştir.



Şekil 3.1. DTBP, TCP ve TMP'nin kimyasal yapıları

3.1. 2,6-Di-*tert*-bütilfenolün (DTBP) Oksidasyonu

DTBP'nin kobalt-ftalosiyenin tetrasülfonat ([CoPcTS]) ve demir-ftalosiyenin tetrasülfonat ([FePcTS]) homojen katalizörleri ile anyon iyon değiştirici reçine Amberlite IRA-900'e bağlanmış [FePcTS] ([FePcTS]-IRA) heterojen katalizörü varlıklarında oksidasyonu Bu'OOH oksidantı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonda [CoPcTS], [FePcTS] ve [FePcTS]-IRA katalizörünün katalitik etkinliği farklı substrat, katalizör ve oksidant miktarlarında gerçekleştirilen reaksiyonlar ile belirlenmiştir. DTBP'nin oksidasyonunda katalizör, substrat ve oksidant mol oranlarından ikisi sabit tutulmuş biri ise reaksiyon üzerine katalizör, substrat veya oksidantın etkisini görmek amacıyla sistematik olarak azaltılmış veya arttırılmıştır.

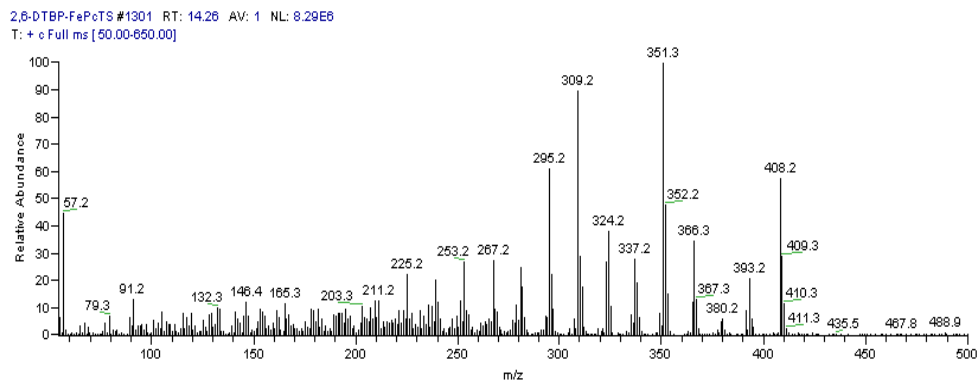
Ayrıca herhangi bir katalizör olmadan Bu'OOH ile DTBP oksitlenmeye çalışıldığında hiçbir oksidasyon ürünü gözlenmemiştir. Bu durum oksidasyon sürecinde katalizörün gerekli olduğunu göstermektedir. Ayrıca katalizör [CoPcTS] veya [FePcTS] reaksiyon ortamında bulunurken Bu'OOH'nin ortamda yokluğunda da oksidasyon gerçekleşmemiş ve oksidasyon ürünlerinden herhangi birinin belirlenebilir miktarı elde edilememiştir.

[CoPcTS], [FePcTS] veya [FePcTS]-IRA katalizörlüğünde, Bu'OOH ile DTBP'nin oksidasyonunda başlıca oksidasyon ürünleri olarak elde edilen 3,3',5,5'-tetra-*tert*-bütil-4,4'-difenokinon (DPQ) ve 4,4'-dihidroksi-3,3',5,5'-tetra-*tert*-bütilbifenolün (H₂DPQ) yanısıra bazı reaksiyonlarda bunlara ek olarak 2,6-di-*tert*-bütil-1,4-benzokinon (BQ) (Şekil 1.6) ve bazı tanımlanamayan oksidasyon

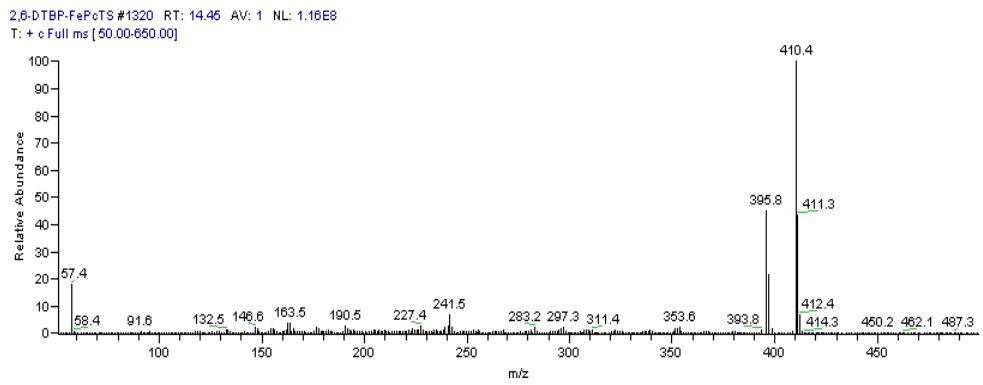
ürünlerinin oluşumu da gözlenmiştir. DPQ ve H₂DPQ'nun karakterizasyonları GC-MS spektrumlarındaki moleküler iyon (408 ve 410) ve parçalanma pikleri kullanılarak yapılmıştır. DPQ ve H₂DPQ ile BQ'ya ait GC-MS spektrumları Şekil 3.2-4'de verilmiştir. Ayrıca DPQ ve H₂DPQ'nun tanımlanması için ¹H NMR spektrumlarından da yararlanılmıştır. Diğer taraftan BQ, ticari olarak sağlanmış BQ yardımıyla reaksiyon karışımının GLC kromatogramındaki alıkonma zamanından ve GC-MS ile alınan MS spektrumundan faydalanılarak tanımlanmıştır.

DTBP'nin oksidasyonuna yönelik literatürde verilen çalışmalardan ikisi hariç hepsinde bu reaksiyonun ürünleri olarak sadece BQ ve DPQ oluştuğunu bildirilmektedir (Kısım 1.3.3'de bu çalışmalar derlenmiştir). H₂DPQ'nun ancak bir ara ürün olarak oluştuğu yine bu yayınlarda verilen reaksiyon mekanizmalarında gösterilmekte, ayrıca yeterince kararlı bir ürün olmadığı ve DPQ'ya dönüştüğü ifade edilmektedir. Tsuruya grubu, 1 atm ve 313 K'de bakır içeren mezogözenekli silika MCM-41'in kullanıldığı bir çalışmada DTBP'nin oksidasyon ürünleri arasında üçüncü ürün olarak H₂DPQ oluşumu rapor etmişlerdir (Şekil 1.6) (Fujiyama ve ark. 1999; Kohara ve ark. 2000). Kharasch ve Joshi'de (1957) potasyum ferrisiyanür ile gerçekleştirdikleri DTBP'nin oksidasyonunda da aynı ürün oluşumunu rapor etmişlerdir. Bu tez çalışması ile bu iki katalitik sistemin yanında ilk kez farklı bir katalizör olan metaloftalosiyanın tetrasülfonatlar ile DTBP'nin oksidasyonunda da H₂DPQ'nun oluştuğu bulunmuştur. Ayrıca bu ürün bu çalışmada bazı koşullarda ana ürün olarak elde edilmiştir.

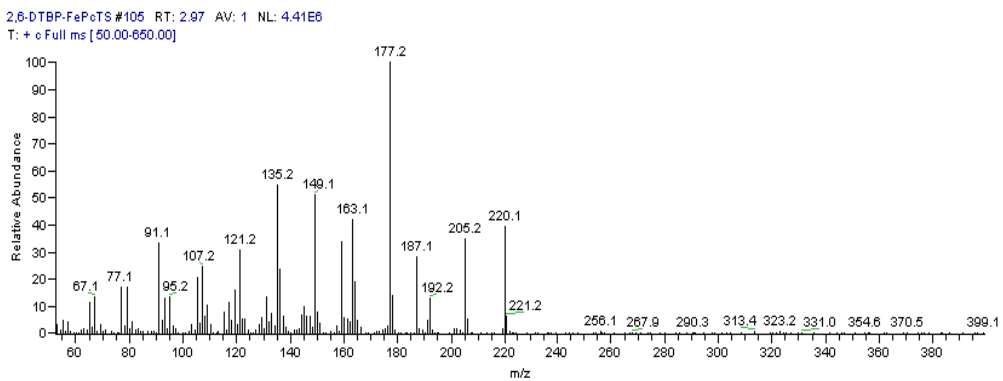
Reaksiyonlardaki oluşan ürün miktarları ve geriye kalan başlangıç madde miktarı GLC kromatogramlarındaki pik alanları yardımıyla belirlenmiştir. Bu amaçla DTBP, DPQ ve BQ için dedektör respons faktörleri belirlenmiş, DPQ için belirlenen dedektör respons faktörü H₂DPQ için de kullanılmıştır. Substratın ve ürünlerin analizleri GLC kromatogramlarındaki pik alanlarından, respons faktörleri ile iç standart olarak kullanılan naftalinin pik alanı kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.2. DPQ'nun GC-MS spektrumu



Şekil 3.3. H₂DPQ'nun GC-MS spektrumu

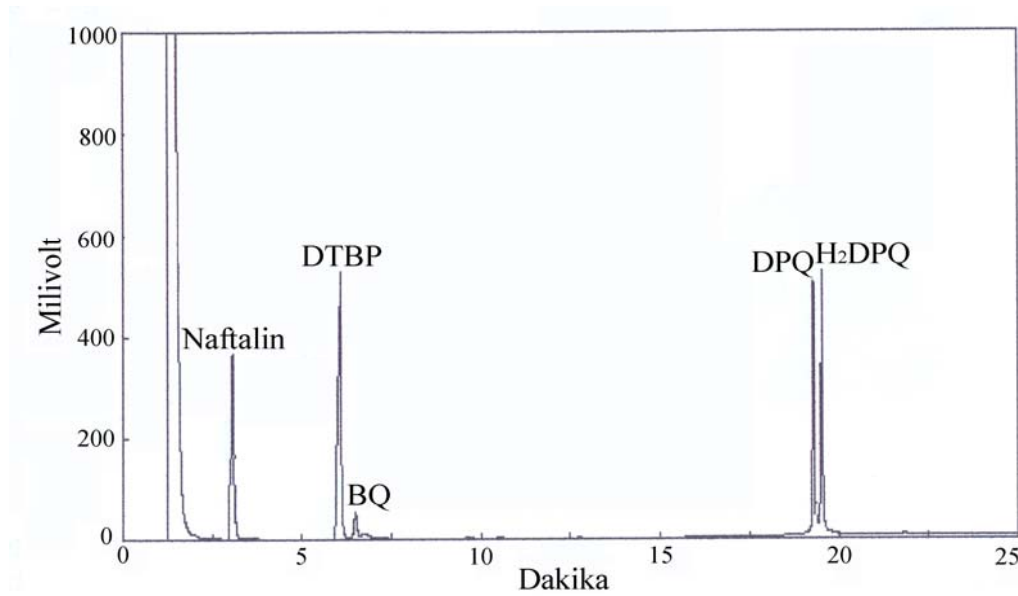


Şekil 3.4. BQ'nun GC-MS spektrumu

3.1.1. DTBP'nin kobalt ftalosiyanın tetrasülfonat ([CoPcTS]) katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonu

3.1.1.1. DTBP oksidasyonuna substrat, oksidant ve katalizör miktarının etkisi

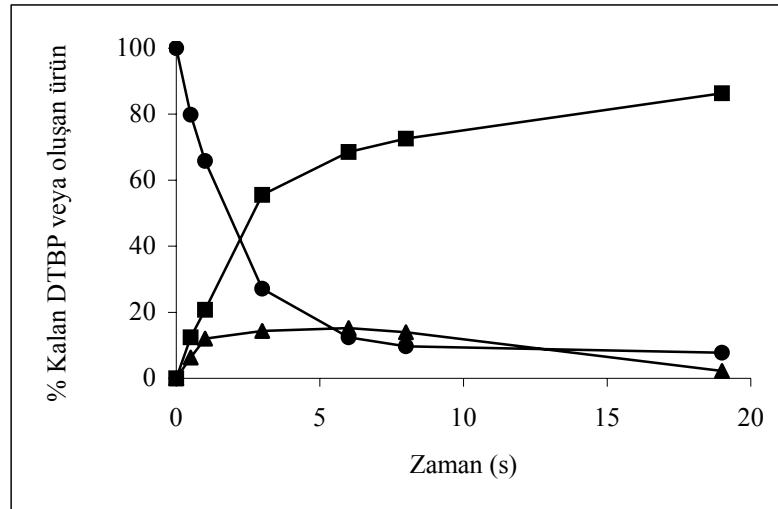
DTBP'nin [CoPcTS] katalizörü varlığında oksidant olarak Bu'OOH kullanılarak yürütülen oksidasyonuna ait bir reaksiyonun GLC kromatogramı Şekil 3.5'de verilmiştir. Kromatogramda üç oksidasyon ürünü (BQ, DPQ, H₂DPQ), DTBP ve iç standart naftaline ait pikler işaretlenmiştir.



Şekil 3.5. [CoPcTS] ile katalizlenmiş Bu'OOH ile DTBP oksidasyon reaksiyon karışımının GLC kromatogramı

[CoPcTS] ile katalizlenmiş DTBP'nin Bu'OOH ile oksidasyonunda ürünlerin ve kalan DTBP mol yüzdelерinin zamana göre değişimi katalizör:substrat:oksidant mol oranları 1:100:500 olan reaksiyon için Şekil 3.6'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 DTBP'nin

ürünlere dönüşümünün reaksiyonun ilk 3 saatinde %70'lere ulaştığı daha sonra reaksiyon hızının zamanla azalması nedeniyle dönüşümün neredeyse sabitlendiği görülmüştür. DTBP'nin 8 saat sonraki dönüşümünün %85'in üzerinde olduğu belirlenmiştir. Şekil 3.6'da verilen reaksiyon grafiği DPQ veriminin ilk 3 saatte hızlı (yaklaşık %56) daha sonra ise artan reaksiyon zamanıyla yavaş arttığını göstermektedir. 8 saat sonra DPQ verimi %73 olarak belirlenmiştir. H₂DPQ verimi ise oksidasyonun yaklaşık ilk 1 saatinde hızlı artmakta, 1 ile 6 saat reaksiyon zamanı arasında neredeyse sabitlenmekte ve reaksiyona daha fazla devam edildiği takdirde yavaş yavaş azalmaktadır. H₂DPQ için elde edilen en yüksek verim %15 olarak belirlenmiştir. Bu reaksiyonda BQ oluşumu gözlenmemiştir.



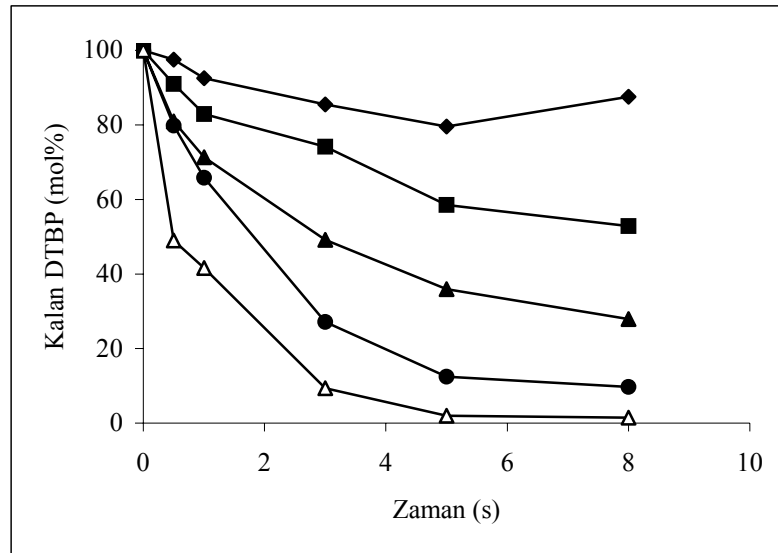
Şekil 3.6. DTBP'nin (0,300 mmol), Bu^tOOH (1,52 mmol) ile [CoPcTS] ($3,0 \times 10^{-3}$ mmol) katalizörü varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan DTBP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağlılığı. Hacim 5 ml, 9:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. (●) DTBP; (■) DPQ; (▲) H₂DPQ (DPQ ve H₂DPQ mol yüzdeleri bu maddeleri oluşturmak için gerekli DTBP mol yüzdesi cinsindedir.)

Bu çalışmaya benzer şekilde çalışmalar yürütülerek [CoPcTS]/Bu^tOOH katalizör-oksüdant sistemiyle DTBP'nin oksidasyonunun substrat, katalizör ve oksüdant derişimleri ile nasıl etkilendiği araştırılmış (Şekil 3.7-3.9) ve her deney

için ürün dağılımı belirlenmiştir. 8 saatlik reaksiyonlardan sonra oluşan ürün dağılımları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

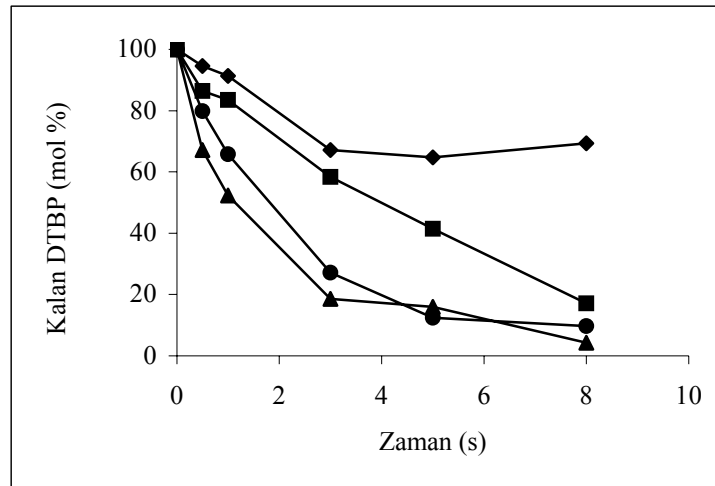
Sabit substrat ve oksidant derişimlerinde katalizör [CoPcTS] miktarının DTBP’nin dönüşümüne etkisinin zamana bağıllığı Şekil 3.7’de verilmiş olup bütün katalizör derişimlerinde DTBP dönüşümü, DPQ ve H₂DPQ verimleri katalizör derişiminin artmasıyla artmıştır (Çizelge 3.1, reaksiyon I-V). [CoPcTS] derişimi standart reaksiyondakinin 2 katı olduğu zaman DTBP dönüşümü 5 saatte %96’nın üzerinde gerçekleşmiştir. Bu reaksiyonda az da olsa BQ ürün oluşumu (%2’den az) gözlenmiştir.

Oksidant olarak Bu’OOH kullanılmayıp 0,300 mmol DTBP’nin oksidasyonu atmosferik basınçtaki hava altında oda sıcaklığında [CoPcTS] ($3,0 \times 10^{-3}$ mmol) ile katalizlendiği zaman reaksiyonun çok yavaş ilerlediği ve 8 saat sonra DTBP dönüşümünün sadece %3,5 olduğu görülmüştür. Hava altında gerçekleşen bu yavaş reaksiyon hızının nedeni olarak katalizörün oksijeni yeterince aktive edemediği ve reaksiyon ortamındaki oksijenin düşük derişiminden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.7. Katalizör [CoPcTS] miktarının DTBP’nin (0,300 mmol) Bu’OOH (1,52 mmol) ile oksidasyonuna etkisi. Hacim 5 ml 9:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. [CoPcTS] miktarları: (◆) $3,0 \times 10^{-4}$ mmol; (■) $7,5 \times 10^{-4}$ mmol; (▲) $1,5 \times 10^{-3}$ mmol; (●) $3,0 \times 10^{-3}$ mmol; (△) $6,0 \times 10^{-3}$ mmol

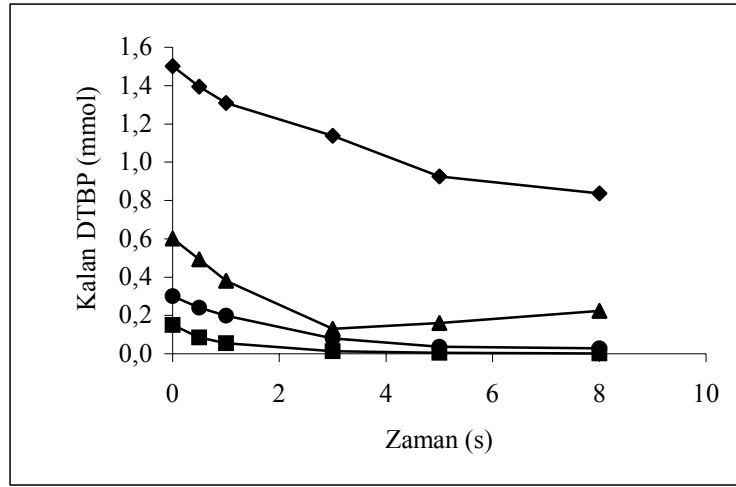
Oksidant Bu'OOH derişiminin DTBP oksidasyonuna etkisine bakıldığında, artan Bu'OOH derişimi ile DTBP dönüşümünde artış gözlenmiştir (Şekil 3.8). Dolayısıyla bu dönüşümdeki artış ürünlerin miktarına da artış olarak yansımıştır (Çizelge 3.1, reaksiyonlar I,VI-VIII). Ayrıca Bu'OOH derişimindeki değişme ürün bileşimine de etki etmiştir. Örneğin Bu'OOH miktarı 1,52 mmolden 3 katı olan 4,55 mmole yükseltildiği zaman DPQ'nun yanında yan ürün olarak oluşan H₂DPQ'nun hiç oluşmadığı, buna karşılık genelde 0,300 mmol DTBP ve 1,52 mmol Bu'OOH kullanılan reaksiyonlarda gözlenmeyen ürün BQ'nun %32,4 gibi oldukça yüksek bir değerde oluştuğu gözlenmiştir. Buna karşılık Bu'OOH miktarı 1,52 mmolden yarısı olan 0,76 mmole düşürüldüğü zaman genel olarak yan ürün olarak oluşan H₂DPQ'nun ana ürün haline geldiği görülmektedir. Bu da oksidant miktarı ile ürün bileşiminin kontrol edilebileceğini göstermektedir.



Şekil 3.8. Oksidant Bu'OOH miktarının DTBP'nin (0,300 mmol) [CoPcTS] ($3,0 \times 10^{-3}$ mmol) ile oksidasyonuna etkisi. Hacim 5 ml 9:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. Bu'OOH miktarları: (♦) 0,15 mmol; (■) 0,76 mmol; (●) 1,52 mmol; (▲) 4,55 mmol

Şekil 3.9'da ise substrat DTBP'nin farklı miktarlarının $3,0 \times 10^{-3}$ mmol [CoPcTS] katalizörlüğünde 1,52 mmol Bu'OOH ile oksidasyonunda zamana göre DTBP dönüşüm yüzdesinin değişimi verilmektedir. Ürün analizinde DPQ ve H₂DPQ ürünlerinin yüksek verimle elde edildiğini göstermektedir (Çizelge 3.1, reaksiyonlar I, IX-XI). Bu'OOH'nin DTBP'ye oranının yaklaşık 1 olduğu

durumda (Çizelge 3.1, reaksiyon IX) oluşan H₂DPQ miktarının DPQ miktarından fazla olduğu görülmüştür. Ayrıca, Bu^oOOH/DTBP mol oranı yaklaşık 10 olduğu durumda (Çizelge 3.1, reaksiyon XI) ise önemli miktarda (%11,9) BQ oluşumu gözlenmiştir. Çizelge 3.1'deki reaksiyon VI'da olduğu gibi burada da (reaksiyon XI) H₂DPQ oluşumu gözlenmemiştir. Bu reaksiyonda yüksek oksidant/substrat oranının (yaklaşık 10 veya daha fazla) önemli miktarda BQ oluşumuna ve H₂DPQ'nun oluşmamasına neden olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3.1).



Şekil 3.9. DTBP başlangıç derişiminin [CoPcTS] ($3,0 \times 10^{-3}$ mmol) ve Bu^oOOH (1,52 mmol) ile oksidasyona etkisi. Hacim 5 ml 9:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. DTBP miktarları: (◆) 1,500 mmol; (▲) 0,600 mmol; (●) 0,300 mmol; (■) 0,150 mmol

Çizelge 3.1. [CoPcTS] katalizörü varlığında Bu'OOH ile DTBP oksidasyonunun 8 saat sonunda reaksiyona girmemiş DTBP miktarı ve ürün dağılımı^a

Reak. No	DTBP (mmol)	Bu'OOH (mmol)	[CoPcTS] (mmol)	Reak. Girmemiş DTBP (%)	DPQ ^b (%)	H ₂ DPQ ^b (%)	BQ (%)
I.	0,300	1,52	3,0x10 ⁻³	9,7	72,6	14,0	-
II.	0,300	1,52	6,0x10 ⁻³	1,5	69,6	34,9	<2
III.	0,300	1,52	1,5x10 ⁻³	27,9	41,6	27,6	-
IV.	0,300	1,52	0,75x10 ⁻³	52,9	20,2	14,9	-
V.	0,300	1,52	0,3x10 ⁻³	87,5	7,0	3,0	-
VI.	0,300	4,55	3,0x10 ⁻³	4,3	57,6	-	32,4
VII.	0,300	0,76	3,0x10 ⁻³	17,1	31,5	49,4	-
VIII.	0,300	0,15	3,0x10 ⁻³	69,3	13,5	15,1	-
IX.	1,500	1,52	3,0x10 ⁻³	55,7	16,4	23,8	-
X.	0,600	1,52	3,0x10 ⁻³	37,1	35,5	23,5	-
XI.	0,150	1,52	3,0x10 ⁻³	0,6	83,7	-	11,9

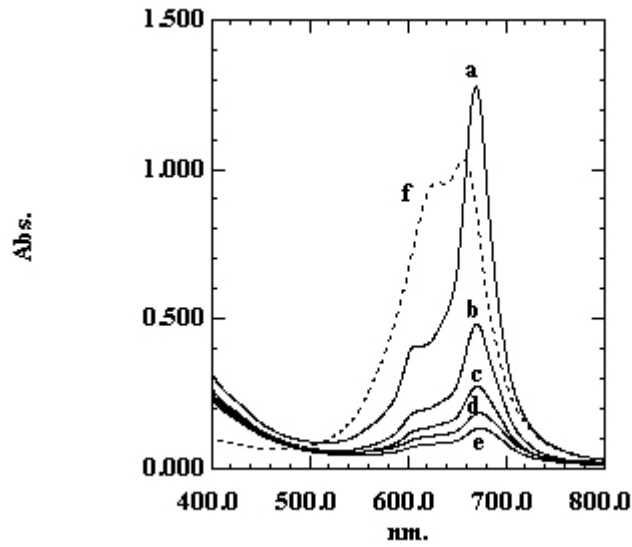
^a Hacim 5 ml metanol-su, 9:1 (v/v), oda sıcaklığı.

^b Verilen mol yüzdeleri için DPQ veya H₂DPQ'yu oluşturmak için gerekli DTBP miktarı baz alınmıştır.

3.1.1.2. [CoPcTS]'nin tekrar kullanılabilirliği ve bozunması

Tekrar kullanılabilirlik deneylerinde, Çizelge 3.1'de Reaksiyon I'de verilen miktarlarda DTBP, Bu'OOH ve [CoPcTS] kullanılarak 5 ml'lik 9:1 (v/v) metanol-su ortamında reaksiyon 8 saat yürütülmüştür. Ardından reaksiyon karışımının diklorometan ile ekstre edilmesiyle DTBP ve oksidasyon ürünleri reaksiyon ortamından alınmış ve böylece ilk çevrim tamamlanmıştır. Daha sonra reaksiyon ortamına 0,300 mmol DTBP ve 1,52 mmol Bu'OOH eklenip reaksiyon tekrar 8 saat yürütülerek ikinci çevrim gerçekleştirilmiştir. GLC analizi ikinci çevrim için DTBP dönüşümünün %5'den az olduğunu göstermiştir. DTBP'nin Bu'OOH ile oksidasyonunda [CoPcTS]'nin katalitik aktivitesindeki bu önemli azalmanın katalizörün oksidant tarafından parçalanmasından dolayı olduğu bulunmuştur. Şekil 3.10 diklorometan ile ekstraksiyon sonrası ortamda kalan [CoPcTS]'nin absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. Çizelge 3.1'deki

Reaksiyon I'in şartlarında yürütülen reaksiyonun ilk saatinde katalizör [CoPcTS]'nin dörtte üçünün bozunduğu belirlenmiştir. Zamanla reaksiyon ortamında kalan [CoPcTS] yüzdeleri şu şekildedir: 1 saat sonra %24, 2 saat sonra %8,6, 3 saat sonra %4,7, 5 saat sonra %2,8 ve 8 saat sonra %2,1'dir. Bu sonuçlar [CoPcTS]'nin DTBP oksidasyonunda etkin bir katalizör olduğunu göstermekte ancak katalizörün Bu'OOH tarafından hızlı bir şekilde parçalanması katalizörün tekrar kullanılabilirliğini ortadan kaldırmaktadır.



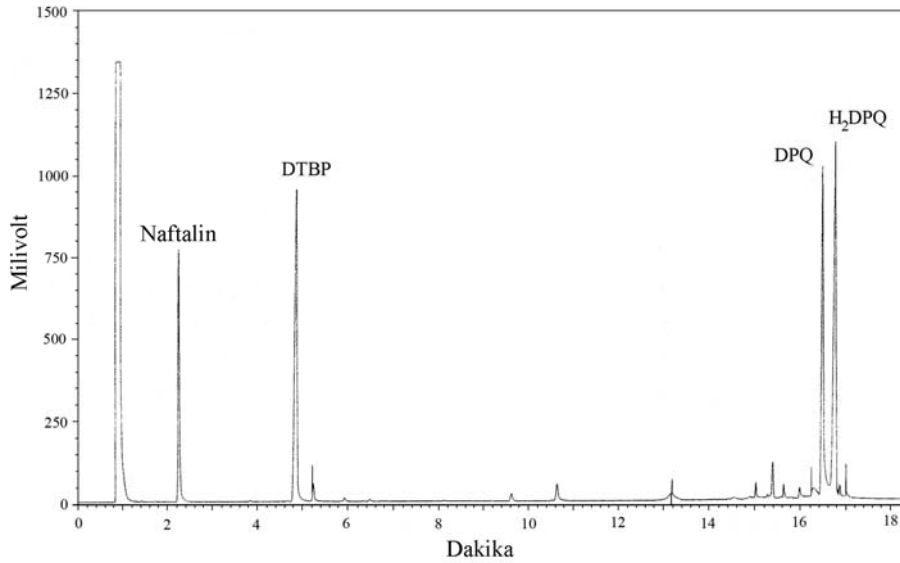
Şekil 3.10. 0,300 mmol DTBP ve $3,0 \times 10^{-3}$ mmol [CoPcTS] katalizörü içeren 5 ml reaksiyon karışımına Bu'OOH oksidantı (0,21 ml, 1,52 mmol) eklenmesiyle gözlenen oksitlenmiş [CoPcTS]'nin görünür bölge spektrumunda zamana bağlı değişimler: Bu'OOH eklenmesinden (a) 1 sa, (b) 2 sa, (c) 3 sa, (d) 5 sa, (e) 8 sa sonra, (f) Oksitlenmemiş [CoPcTS]'nin görünür bölge spektrumu. (Oksitlenmiş [CoPcTS] için bütün spektrumlar su ile 7 kez seyreltilerek alınmıştır.)

3.1.2. DTBP'nin demir ftalosiyanın tetrasülfonat ([FePcTS]) katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonu

3.1.2.1. DTBP oksidasyonuna substrat, oksidant ve katalizör miktarının etkisi

DTBP'nin [FePcTS] katalizörlüğünde oksidasyonu da [CoPcTS] katalizör kullanılarak gerçekleştirilen oksidasyonunda olduğu gibi Bu'OOH kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar azot atmosferinde, oda sıcaklığında, metanol-su (8:1 v/v) karışımlarında yürütülmüş olup hacim olarak 8'e 1 metanol-su oranının katalizör, substrat ve oksidant için homojen bir reaksiyon ortamı sağladığı belirlenmiştir. Bu çalışmada standart reaksiyon olarak kabul edilen deneyde katalizör:substrat:oksidant mol oranları 1:400:500'dür. Öncelikle ftalosiyanın tetrasülfonat makrohalkasındaki merkez metal atomu kobalt yerine demir olduğu zaman bu DTBP oksidasyonunun reaksiyon sonuçlarında önemli değişikliklere neden olmuştur. Reaksiyon, [CoPcTS] ile katalizlenene göre çok daha kısa sürede gerçekleşmiş ve daha kompleks ürün bileşimi vermiştir.

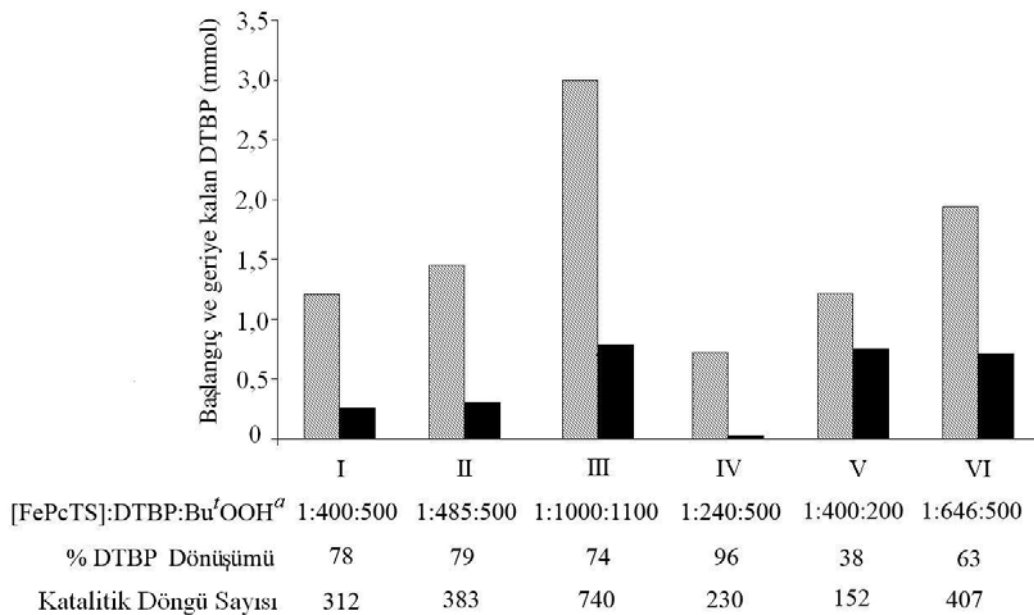
[FePcTS] ile katalizlenmiş reaksiyonda DTBP'nin %70-80 dönüşümü 3 dakika gibi kısa bir sürede gerçekleşirken [CoPcTS] ile katalizlenmiş reaksiyonda bu yüzde de dönüşüm yaklaşık 3 saatte elde edilmiştir. Ayrıca, bu katalizörün kullanıldığı çalışmalarda substrat/katalizör mol oranı [CoPcTS] ile katalizlenmiş reaksiyondakilerin 4 katıdır. Ayrıca [FePcTS] ile katalizlenmiş DTBP oksidasyonunda, biri DTBP oksidasyonunun temel ürünlerinden olan BQ olmak üzere az miktarlarda da olsalar 9 yan ürün ve bunların yanısıra daha fazla miktarlarda DPQ ve H₂DPQ oluşmuştur. Şekil 3.11'de [FePcTS] ile katalizlenmiş DTBP oksidasyonuna ait standart bir reaksiyon karışımının GLC kromatogramı verilmektedir. Şekil 3.11 ile Şekil 3.5 karşılaştırıldığında, her iki katalizörde aynı ana ürünlerin oluşmasını sağlamış olsalar bile [FePcTS]'nin katalizlediği reaksiyon da birçok yan ürün oluştuğu görülmüştür.



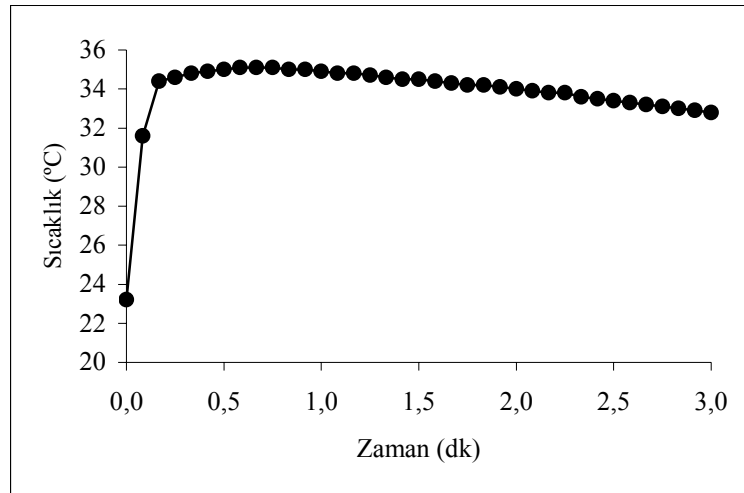
Şekil 3.11. [FePcTS] ile katalizlenmiş Bu'OOH ile DTBP oksidasyon reaksiyon karışımının GLC kromatogramı

[FePcTS] ile katalizlenen DTBP'nin Bu'OOH ile oksidasyonun çok hızlı gerçekleşmesi nedeniyle reaksiyondaki DTBP dönüşümünün ve ürün oluşumlarının zamana bağlılığı araştırılamamış ve 3 dakikalık reaksiyonlar yürütülerek sonuçlar değerlendirilmiştir. Şekil 3.12'de farklı oranlarda DTBP, Bu'OOH ve [FePcTS]'nin kullanıldığı reaksiyonların başlangıçtaki ve 3 dakikalık reaksiyon süresi sonrasında geriye kalan DTBP miktarları gösterilmektedir. DTBP'nin molce miktarına göre oksidant olarak kullanılan Bu'OOH'nin molce miktarı biraz fazla kullanıldığı zaman (Şekil 3.12, Çizelge 3.2, reaksiyonlar I, II ve III) DTBP dönüşümü %73,8 ile %79,0 arasında değişmektedir. Diğer yandan, Bu'OOH miktarı DTBP miktarının yaklaşık 2 katı olduğu zaman (Şekil 3.12, Çizelge 3.2, reaksiyon IV) DTBP dönüşümü yaklaşık %96 olarak belirlenmiştir. Bu'OOH'nin sınırlayıcı bileşen olarak kullanıldığı deneylerde (Şekil 3.12, Çizelge 3.2, reaksiyonlar V ve VI) ortamda DTBP'nin %38,1'i ve %63,1'i ürünlere dönüşmüştür. Bu değerler, DTBP'nin her molü için 1 mol oksidant tüketildiği gözönüne alınırsa oksitlenebilir DTBP'nin yaklaşık %76 ve %81'ine karşılık gelmektedir. En yüksek katalitik döngü (turnover) sayısı olan 740, DTBP/[FePcTS] mol oranı 1000:1 olduğu zaman (Şekil 3.12, Çizelge 3.2, reaksiyon III) 3 dakika yürütülen reaksiyon için elde edilmiştir. Katalitik döngü

(turnover) sayısı, reaksiyona giren DTBP mol sayısının katalizör mol sayısına oranlanmasından hesaplanmıştır. Diğer reaksiyonlar için hesaplanan katalitik döngü (turnover) sayıları da Şekil 3.12’de verilmiştir. 3 dakikalık reaksiyonlar için büyük sayılabilecek bu katalitik döngü (turnover) sayıları reaksiyonun oldukça hızlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca hızlı reaksiyon, reaksiyonun ekzotermik olması nedeniyle reaksiyon ortamının ısınmasına neden olmuştur. Reaksiyon ortamındaki sıcaklık değişimini takip etmek için reaksiyon ortamının sıcaklık değişimi 5 saniye aralıklarla 3 dakika için ölçülmüş (Şekil 3.13) ve elde edilen sıcaklık-zaman grafiğinden, bu reaksiyonun, 3 dakikadan çok daha az bir sürede yaklaşık 10-20 saniye gibi bir sürede gerçekleştiği anlaşılmıştır. Sıcaklık ölçümleri esnasında reaksiyon balonu çevreden izole edilmemiştir. [FePcTS]’nin katalizör olarak kullanıldığı bir reaksiyon içinde benzer bir gözlem Grootboom ve Nykong tarafından da bildirilmiştir. Grootboom ve Nykong (2002) [FePcTS] ile katalizlenmiş Bu’OOH ile sikloheksanın oksidasyonu esnasında reaksiyon ortamının ısındığını ve reaksiyon karışımının sıcaklığının 40 °C’ye arttığını rapor etmişlerdir.

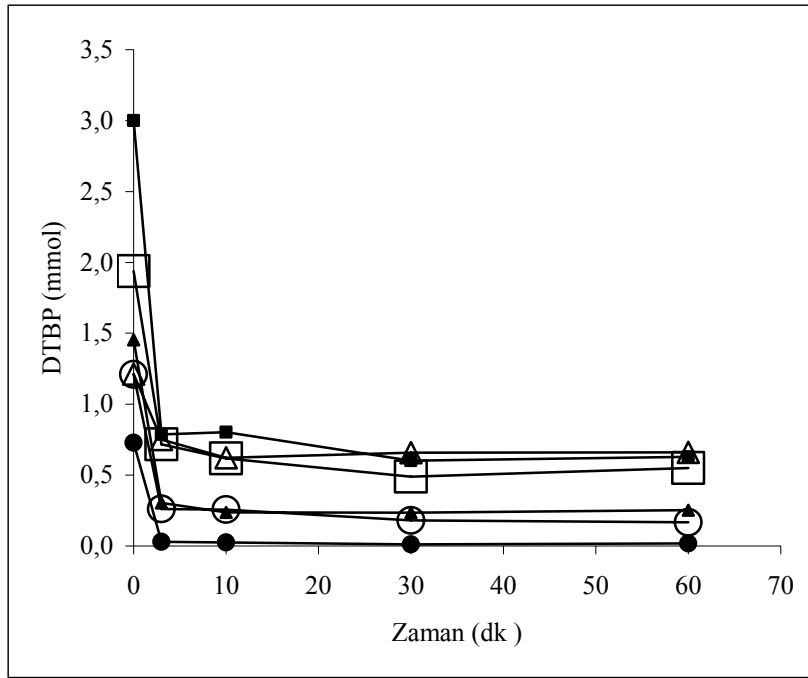


Şekil 3.12. Oda sıcaklığında [FePcTS] katalizörü varlığında Bu'OOH ile DTBP oksidasyonunda başlangıçta ve reaksiyonun 3 dakika sonrasında geriye kalan DTBP miktarı (^a mol oranları)



Şekil 3.13. [FePcTS] ile katalizlenmiş Bu'OOH ile DTBP'nin oksidasyonunda reaksiyon karışımının sıcaklığının zamanla değişimi

[FePcTS] katalizörü ile DTBP'nin Bu'OOH ile oksidasyonunun çok hızlı gerçekleştiği gözlenmiş olmasına rağmen yine de reaksiyonlar 1 saate kadar yürütülerek DTBP dönüşümü takip edilmiş ve buna ilişkin grafik Şekil 3.14'de verilmiştir. Beklenildiği gibi DTBP'nin dönüşümü farklı oksidant, substrat ve katalizör oranlarında 3 dakikadan sonra çok yavaş ilerlemiştir.



Şekil 3.14. [FePcTS] ile katalizlenmiş DTBP'nin Bu'OOH ile oksidasyonunun zamana bağlılığı. Hacim 4,5 ml, 8:1 (v/v) metanol-su karışımında. Bu reaksiyonlardaki DTBP, Bu'OOH ve [FePcTS] miktarları Çizelge 3.2'de verilmiştir: (○) I, (▲) II, (■) III, (●) IV, (△) V, (□) VI

Çizelge 3.2 farklı DTBP, Bu'OOH ve [FePcTS] oranları kullanılarak yürütülen DTBP oksidasyonları için 3 dakikalık reaksiyonlar sonrasında geriye kalan DTBP, DPQ ve H₂DPQ ürünlerinin mol yüzdelерini özetlemektedir. Geriye kalan DTBP, oluşan DPQ ve H₂DPQ ürünlerinin miktarlarının toplamı başlangıçtaki DTBP miktarının mol olarak %72,4-92,4'üne karşılık gelmektedir. Bu reaksiyonlarda geriye kalan yüzde miktarının (sayılmayan DTBP miktarının) tanımlanamamış ürünlerin oluşumuna harcadığı düşünülmektedir. Çok az oluşan ve yapıları tam olarak aydınlatılamamış ürünlerin GC-MS/MS spektrumları MS kütüphanesindeki spektrumlar ile karşılaştırıldığında, az miktarda oluşan ürünlerden 5 tanesi için 2,6-di-*tert*-bütilbenzokinon, 2,6-di-*tert*-bütilhidrokinon, 3,5-di-*tert*-bütil-4-hidroksibenzoquinon, 2,6-bis-(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol ve 2,6-bis-(1,1-dimetiletil)-4-metoksimetilfenol yapılarının muhtemel ürünler olduğu görülmüştür. Bu ürünlerin MS spektrumları ile MS kütüphanesinde verilen spektrumların doğrudan kıyaslama (direct matching), ters kıyaslama (reverse

matching) ve olasılık faktörleri yüksek olmasına rağmen oluşan ürünlerin kesin olarak bu maddeler olduğunu söylemek konusunda ihtiyatlı davranılması gerekmektedir. Çünkü bu bileşiklerin karakterizasyonu için başka bir çalışma yapılmamıştır. Bunun yanısıra, az miktarda oluşan diğer 4 ürün için hiçbir anlamlı yapı MS analizi sonucu önerilememektedir.

Çizelge 3.2. [FePcTS] katalizörü varlığında Bu'OOH ile DTBP oksidasyonunun 8:1 (v/v) metanol-su karışımında 3 dakika sonunda ürün dağılımı^a

Reak. No	DTBP (mmol)	Bu'OOH (mmol)	[FePcTS] (mmol)	Reak. girmemiş DTBP (%)	DPQ (%) ^b	H ₂ DPQ (%) ^b	Sayılabilen DTBP(%) ^c
I	1,21	1,50	3,0x10 ⁻³	21,6	30,8 (15,4)	27,4 (13,7)	79,8
II	1,45	1,50	3,0x10 ⁻³	21,0	23,4 (11,7)	28,0 (14,0)	72,4
III	3,00	3,30	3,0x10 ⁻³	26,2	36,8 (18,4)	29,4 (14,7)	92,4
IV	0,73	1,50	3,0x10 ⁻³	4,0	43,2 (21,6)	33,2 (16,6)	80,4
V	1,21	0,60	3,0x10 ⁻³	61,9	9,0 (4,5)	14,4 (7,2)	85,3
VI	1,94	1,50	3,0x10 ⁻³	36,9	24,8 (12,4)	26,6 (13,3)	88,3

^a Hacim 4,5 ml, oda sıcaklığı.

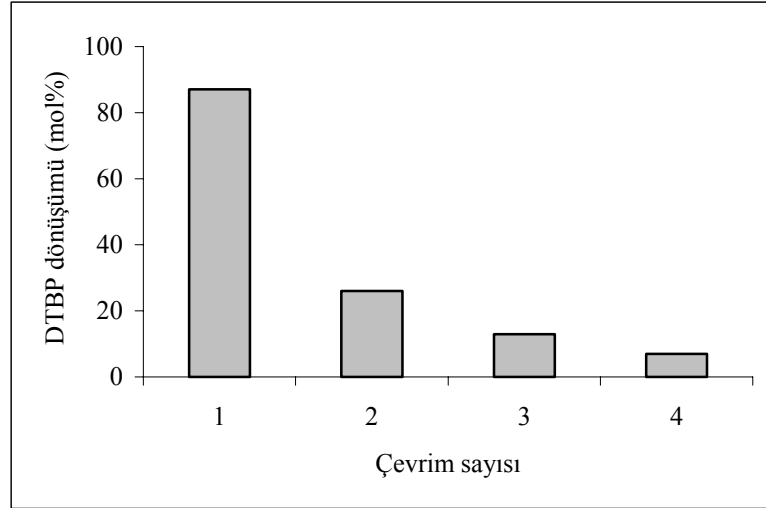
^bDPQ veya H₂DPQ üretmek için harcanan DTBP mol yüzdesi. Parantez içinde verilen değerler DPQ ve H₂DPQ miktarlarına bağlı mol yüzdeleri.

^cDPQ ve H₂DPQ üretmek için kullanılan DTBP ve geriye kalan DTBP'nin mol sayılarından hesaplanmıştır.

3.1.2.2. [FePcTS]'nin tekrar kullanılabilirliği ve bozunması

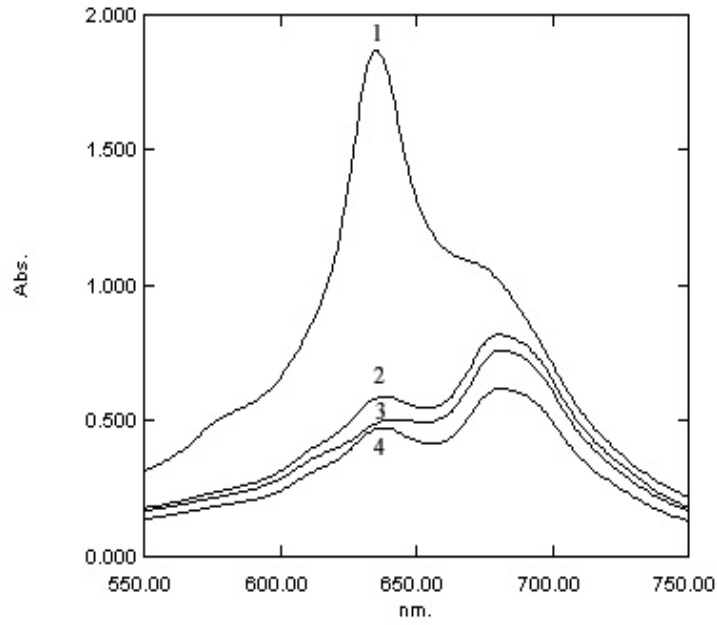
Katalizörün tekrar kullanılabilirlik deneylerinde, 3,0x10⁻³ mol [FePcTS] katalizör içeren reaksiyon ortamında deneyler 5'er dakika yürütülmüş ve her deneyin ardından DTBP (1,21 mmol) ve Bu'OOH'nin (1,50 mmol) yeni miktarları ortama ilave edilmiştir. Yeni substrat ve Bu'OOH ilavesinden önce ilk olarak reaksiyon ortamındaki organik maddeler GLC analizi için CH₂Cl₂ ile ekstraksiyon edilmiş, ardından reaksiyon ortamını tekrar 4,5 ml yapmak için CH₂Cl₂ ile ekstraksiyon sonucu azalan miktar kadar reaksiyon ortamına metanol ilavesi yapılmıştır. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği 4 kez tekrarlanan oksidasyon

reaksiyonlarında belirlenmiştir. Her deney sonucu elde edilen DTBP'nin dönüşüm yüzdesi Şekil 3.15'de verilmiştir. Her çevrimden sonra DTBP dönüşüm yüzdesi azalmıştır. İlk çevrimde DTBP dönüşüm yüzdesi % 87 iken dördüncü çevrim sonunda bu değer sadece %7 olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.15. $3,0 \times 10^{-3}$ mol [FePcTS] ile katalizlenmiş DTBP'nin (1,21 mmol) Bu'OOH (1,50 mmol) ile oksidasyonunda katalizörün 4 tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonucunda elde edilen DTBP'nin dönüşümleri

DTBP dönüşümünün her çevrimden sonra hızlı bir şekilde düşmesi, [FePcTS] katalizörü için de [CoPcTS] katalizörü için olduğu gibi oksidant tarafından parçalanması nedeniyle olmuştur. Her çevrimden sonra reaksiyon ortamındaki organik maddeler ekstre edildikten katalizörün absorpsiyon spektrumu alınmıştır (Şekil 3.16). Katalizörün absorpsiyon spektrumu her çevrimden sonra katalizörün kısmen kaybolduğunu (bozunduğunu) göstermektedir. Her çevrimden sonra DTBP dönüşümlerindeki azalma ile katalizörün kaybolması arasında paralellik görünmektedir.

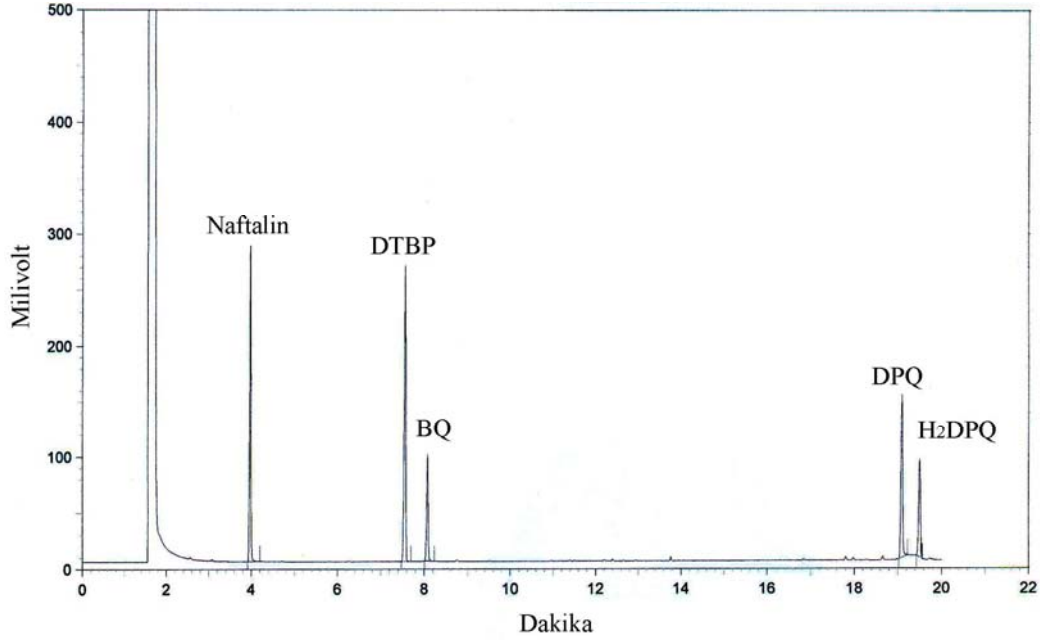


Şekil 3.16. Tekrar kullanılabilirlik deneylerinden sonra [FePcTS] katalizörünün alınan görünür bölge spektrumları. Spektrumların üzerindeki sayılar tekrar kullanılabilirlik deney sayısını ifade etmektedir. (Spektrum 1 7 kez, spektrum 2-4 5 kez 8:1 (v/v) metanol-su çözeltisiyle seyreltilerek alınmıştır.)

3.1.3. DTBP'nin [FePcTS]-IRA katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonu

3.1.3.1. DTBP oksidasyonuna substrat, oksidant ve katalizör miktarının etkisi

DTBP'nin [FePcTS]-IRA katalizörü varlığında oksidant olarak Bu'OOH kullanılarak yürütülen oksidasyonuna ait bir reaksiyonun GLC kromatogramı Şekil 3.17'de verilmiştir. Kromatogramda üç oksidasyon ürünü (BQ, DPQ, H₂DPQ), DTBP ve iç standart naftaline ait pikler işaretlenmiştir.

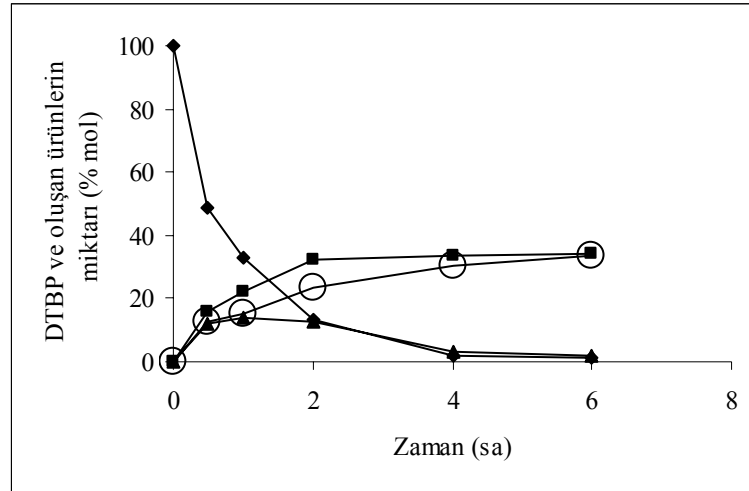


Şekil 3.17. [FePcTS]-IRA ile katalizlenmiş Bu'OOH ile DTBP oksidasyon reaksiyon karışımının GLC kromatogramı

Reaksiyonlar oda sıcaklığında, metanol-su (8:1 v/v) karışımlarında yürütülmüştür. Bu çalışmada standart reaksiyon olarak kabul edilen deneyde, katalizör olarak $3,0 \times 10^{-3}$ mmol [FePcTS] içeren 100 mg [FePcTS]-IRA heterojen katalizör kullanılmıştır. Bu iyon değiştirici reçineye bağlanmış [FePcTS] katalizörü ile yürütülen reaksiyon, homojen [FePcTS] ile yürütülen reaksiyona göre çok daha yavaş gerçekleşmiş ve ürün dağılımı değişmiştir.

[FePcTS]-IRA ile katalizlenmiş DTBP'nin Bu'OOH ile oksidasyonunda ürünlerin ve kalan DTBP mol yüzdelерinin zamana göre değişimi katalizör:substrat:oksidant mol oranlarının 1:100:500 olduğu reaksiyon için Şekil 3.18'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 DTBP'nin ürünlere dönüşümü reaksiyonun 1. ve 2. saatinin sonunda sırasıyla %67,1 ve %87,0 olarak gerçekleşmiş, daha sonra reaksiyon hızı zamanla azalmış ve dönüşüm 4 saat sonunda %98,2 olarak gerçekleşmiştir. Bu süreden sonra reaksiyonun durduğu görülmüştür (Çizelge 3.3, 3.4). Şekil 3.18'de verilen

reaksiyon grafiği DPQ veriminin, ilk 2 saatte hızlı arttığını (yaklaşık %32) daha sonra ise artan reaksiyon zamanıyla bu verimin neredeyse sabitlendiğini göstermektedir. 6 saat sonra DPQ verimi %33,6 olarak belirlenmiştir. H₂DPQ verimi ise oksidasyonun yaklaşık ilk 1 saatinde hızlı artmakta, 1 ile 6 saat reaksiyon zamanı arasında yavaş yavaş azalmaktadır. H₂DPQ için elde edilen en yüksek verim %13,7 olarak birinci saatin sonunda belirlenmiştir. Bu reaksiyonda BQ oluşumu ise reaksiyon zamanının artması ile birlikte ilk 2 saatte hızlı daha sonra ise yavaş bir şekilde artmaktadır. BQ verimi 4. ve 6. saatin sonunda sırasıyla %30,7 ve %33,6 olarak gerçekleşmiştir. Sonuç olarak [FePcTS]-IRA katalizörü ile yürütülen DTBP oksidasyonu homojen [FePcTS] ile yürütülen reaksiyonlara göre çok daha yavaş gerçekleşmiştir. Ayrıca hem [CoPcTS] hem de [FePcTS] ile gerçekleştirilen reaksiyonların bazılarında BQ hiç oluşmaz veya çok az miktarda oluşurken [FePcTS]-IRA ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda ana ürünlerden biri olarak BQ oluştuğu görülmüştür.

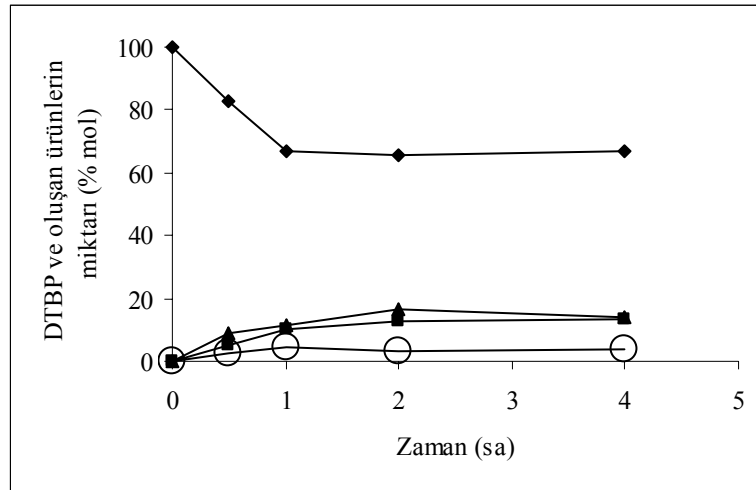


Şekil 3.18. DTBP'nin (0,300 mmol) Bu'OOH (1,50 mmol) ile [FePcTS]-IRA ($3,0 \times 10^{-3}$ mmol [FePcTS] içeren 100 mg katalizör) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan DTBP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağlılığı. Hacim 4,5 ml, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. (◆) DTBP, (○) BQ, (■) DPQ; (▲) H₂DPQ

Bu çalışmaya benzer şekilde çalışmalar yürütülerek [FePcTS]-IRA/Bu'OOH katalizör-oksидant sistemiyle DTBP'nin oksidasyonunun substrat,

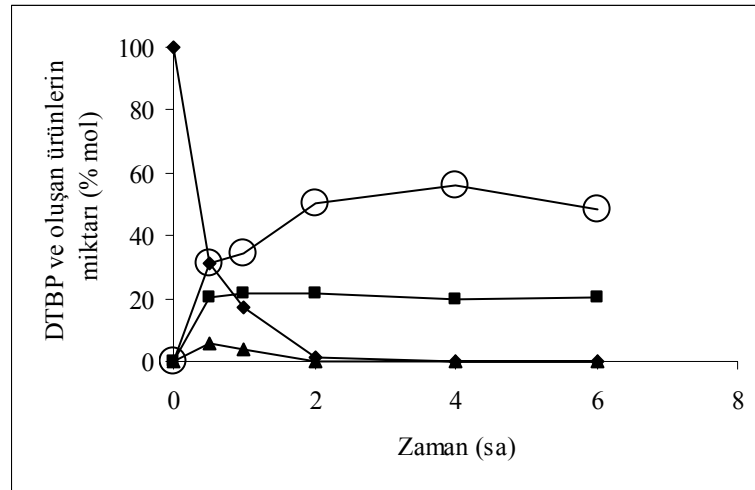
katalizör ve oksidant derişimleri ile nasıl değiştiği araştırılmış (şekil 3.18-3.22) ve her deney için ürün dağılımı belirlenmiştir. 1 saatlik ve 4 saatlik reaksiyonlardan sonra oluşan ürün dağılımları Çizelge 3.3 ve 3.4’de verilmiştir.

şekil 3.19’da ise substrat DTBP’nin 1,21 mmolünün $3,0 \times 10^{-3}$ mmol [FePcTS] içeren 100 mg [FePcTS]-IRA katalizörlüğünde 1,50 mmol Bu’OOH ile oksidasyonunda zamana göre DTBP ve oluşan ürün miktarlarının değişimi verilmektedir. DTBP oksidasyonunda kullanılan substrat miktarı arttırıldığında DTBP dönüşüm yüzdesi 1 saat sonunda standart reaksiyondaki DTBP dönüşümünün neredeyse yarısı olan %32,9 gibi değerde gerekleşişmiş olmasına rağmen reaksiyona giren DTBP mol sayısı 0,398 mmol olarak standart reaksiyondaki aynı sürede reaksiyona giren DTBP miktarlarından (0,201 mmol) yaklaşık 2 kat fazla olmuştur. DTBP’nin bu oksidasyonunda ayrıca ürün bileşimi de değişmiştir. Standart reaksiyon ana ürünlerinden biri olarak oluşan BQ, bu reaksiyonda oldukça az miktarda oluşmuş, ayrıca standart reaksiyon da zamanla H₂DPQ miktarında azalma görölmüşken substrat miktarı arttırıldığında H₂DPQ miktarı zamanla artmıştır.



şekil 3.19. DTBP’nin (1,210 mmol) Bu’OOH (1,500 mmol) ile [FePcTS]-IRA ($3,0 \times 10^{-3}$ mmol [FePcTS] içeren 100 mg katalizör) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan DTBP ve ürün oluşum mol yüzdelерinin zamana bağlılığı. Hacim 4,5 ml, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. (◆) DTBP, (○) BQ, (■) DPQ; (▲) H₂DPQ

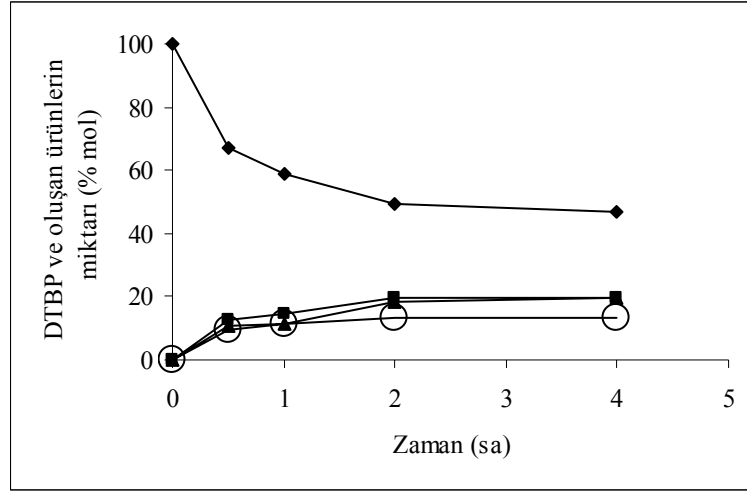
Oksidant Bu'OOH derişiminin DTBP oksidasyonuna etkisine bakıldığında, artan Bu'OOH derişimi ile DTBP dönüşümünün daha yüksek gerçekleştiği gözlenmiştir (Şekil 3.20, Çizelge 3.3, reaksiyonlar III). Standart reaksiyonda 4 saat sonunda %98,2 DTBP dönüşümü sağlanmış iken oksidant miktarının 2 kat kullanıldığı reaksiyonda 2 saat sonunda %99,0 DTBP dönüşümü elde edilmiştir. Ayrıca Bu'OOH derişimindeki değişme ürün bileşimine de etki etmiştir. Bu'OOH miktarı 1,50 mmolden 2 katı olan 3,00 mmole yükseltildiği zaman uygulanan sistemler içinde H₂DPQ'nun başlangıçta en az miktarda oluştuğu reaksiyon olmuş ve 2 saat sonunda oluşan H₂DPQ'nun tamamen BQ'ya dönüştüğü dolayısıyla reaksiyonda BQ seçiciliğinin oldukça arttığı görülmüştür. Bu da [CoPcTS] ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda olduğu gibi oksidant miktarı ile ürün bileşiminin kontrol edilebileceğini göstermektedir.



Şekil 3.20. DTBP'nin (0,300 mmol) Bu'OOH (3,00 mmol) ile [FePcTS]-IRA ($3,0 \times 10^{-3}$ mmol [FePcTS] içeren 100 mg katalizör) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan DTBP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağıllığı. Hacim 4,5 ml, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. (◆) DTBP, (○) BQ, (■) DPQ; (▲) H₂DPQ

Sabit substrat ve oksidant derişimlerinde katalizör miktarının DTBP'nin dönüşümüne etkisi zamana bağılı olarak hem standart deneyde kullanılan [FePcTS]-IRA ($1,5 \times 10^{-3}$ mmol [FePcTS] içeren 50 mg heterojen katalizör) miktarının yarısı kullanılarak hem de standart deneyde kullanılan ile aynı

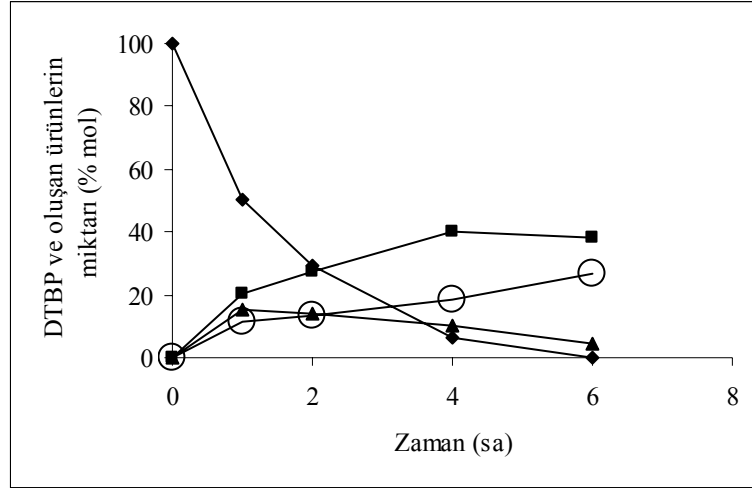
miktarda destek üzerine bağlanmış $1,5 \times 10^{-3}$ mmol katalizör ($1,5 \times 10^{-3}$ mmol [FePcTS] içeren 100 mg heterojen katalizör) ile incelenmiştir. Şekil 3.21 ve 3.22’de bu sistemler ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda zamana bağlı olarak DTBP ve oluşan ürünlerin miktarlarındaki değişimler verilmektedir. Standart deneyde kullanılan katalizör miktarının hem [FePcTS] hem de IRA olarak yarısı kullanıldığı zaman (Çizelge 3.3, reaksiyon IV) reaksiyonun ilk 2 saatinde DTBP dönüşümünün ve ürünlerin oluşumunun arttığı görülmüş ve bu zamandan sonra reaksiyon durmuş görünmektedir. Standart deneyde görüldüğü gibi burada H₂DPQ miktarında zamanla azalma olmamıştır ve 4 saat sonunda %53,1 DTBP dönüşümü sağlanmıştır.



Şekil 3.21. DTBP’nin (0,300 mmol) Bu’OOH (1,50 mmol) ile [FePcTS]-IRA ($1,5 \times 10^{-3}$ mmol [FePcTS] içeren 50 mg katalizör) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan DTBP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağlılığı. Hacim 4,5 ml, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. (◆) DTBP, (○) BQ, (■) DPQ; (▲) H₂DPQ

Diğer deney ise desteğin yüzey alanının reaksiyon üzerine etkisini görmek açısından önemlidir (Şekil 3.22, Çizelge 3.3, reaksiyon V). Standart reaksiyona göre yüzey alanının aynı kalmasına ve [FePcTS] miktarının yarıya düşmesine rağmen gerçekleştirilen reaksiyon sonunda, standart reaksiyondaki DTBP dönüşümü daha yavaş da olsa daha uzun reaksiyon süresinde elde edilmiştir. Standart reaksiyondaki gibi bu reaksiyonda da H₂DPQ miktarında zamanla

azalma BQ ve DPQ miktarında artma gözlenmiştir. Daha az miktarda destek üzerine aynı miktarda [FePcTS] bağlandığı reaksiyonda (Çizelge 3.3, reaksiyon IV) katalizörün destek üzerine üst üste yığılarak bağlanmasından dolayı bu heterojen katalizör DTBP oksidasyonunda daha az katalitik etkinlik göstermiştir.



Şekil 3.22. DTBP'nin (0,300 mmol) Bu'OOH (1,50 mmol) ile [FePcTS]-IRA ($1,5 \times 10^{-3}$ mmol [FePcTS] içeren 100 mg katalizör) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan DTBP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağlılığı. Hacim 4,5 ml, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. (◆) DTBP, (○) BQ, (■) DPQ; (▲) H₂DPQ

Çizelge 3.3. [FePcTS]-IRA katalizörü varlığında Bu'OOH ile DTBP oksidasyonunun 8:1 (v/v) metanol-su karışımında 1 saat sonunda ürün dağılımı^a

Reak. No	DTBP (mmol)	Bu'OOH (mmol)	[FePcTS] (mmol)	Reak. girmemiş DTBP (%)	DPQ (%) ^b	H ₂ DPQ (%) ^b	BQ (%) ^b
I	0,300	1,50	3,0x10 ⁻³	32,9	22,0 (11,0)	13,8 (6,9)	15,2
II	1,210	1,50	3,0x10 ⁻³	67,1	10,2 (5,1)	11,2 (5,6)	4,3
III	0,300	3,00	3,0x10 ⁻³	17,5	21,8 (10,9)	4,0 (2,0)	34,6
IV ^c	0,300	1,50	1,5x10 ⁻³	59,2	14,2 (7,1)	11,4 (5,7)	11,4
V ^d	0,300	1,50	1,5x10 ⁻³	50,4	20,2 (10,1)	15,0 (7,5)	11,7

^a Hacim 4,5 ml, oda sıcaklığı.

^b DPQ veya H₂DPQ üretmek için harcanan DTBP mol yüzdesi. Parantez içinde verilen değerler DPQ ve H₂DPQ miktarlarına bağlı mol yüzdeleri.

^c 1,5x10⁻³ mmol [FePcTS] içeren 50 mg katalizör.

^d 1,5x10⁻³ mmol [FePcTS] içeren 100 mg katalizör.

Çizelge 3.4. [FePcTS]-IRA katalizörü varlığında Bu'OOH ile DTBP oksidasyonunun 8:1 (v/v) metanol-su karışımında 4 saat sonunda ürün dağılımı^a

Reak. No	DTBP (mmol)	Bu'OOH (mmol)	[FePcTS] (mmol)	Reak. girmemiş DTBP (%)	DPQ (%) ^b	H ₂ DPQ (%) ^b	BQ (%) ^b
I	0,300	1,50	3,0x10 ⁻³	1,8	33,6 (16,8)	3,0 (1,5)	30,7
II	1,210	1,50	3,0x10 ⁻³	66,7	13,0 (6,5)	14,0 (7,0)	3,7
III	0,300	3,00	3,0x10 ⁻³	0	19,6 (9,8)	0	56,3
IV ^c	0,300	1,50	1,5x10 ⁻³	46,9	19,8 (9,9)	19,8 (9,9)	13,1
V ^d	0,300	1,50	1,5x10 ⁻³	6,4	40,2 (20,1)	10,4 (5,2)	18,6

^a Hacim 4,5 ml, oda sıcaklığı.

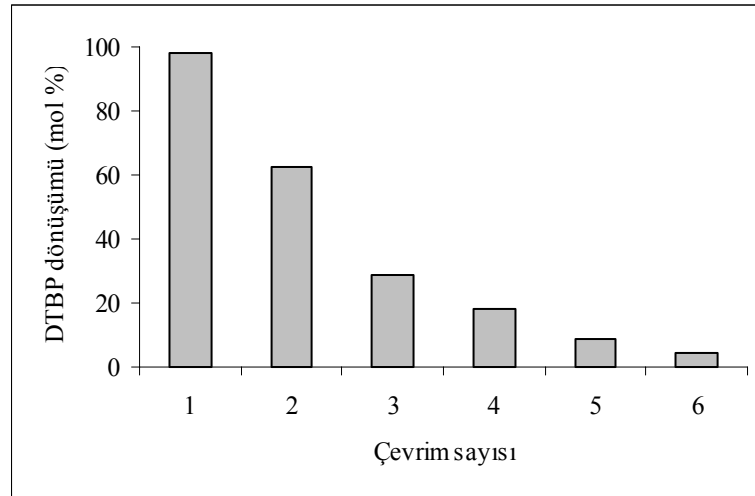
^b DPQ veya H₂DPQ üretmek için harcanan DTBP mol yüzdesi. Parantez içinde verilen değerler DPQ ve H₂DPQ miktarlarına bağlı mol yüzdeleri.

^c 1,5x10⁻³ mmol [FePcTS] içeren 50 mg katalizör.

^d 1,5x10⁻³ mmol [FePcTS] içeren 100 mg katalizör.

3.1.3.2. [FePcTS]-IRA katalizörünün tekrar kullanılabilirliği

Bu heterojen katalizörün tekrar kullanılabilirlik deneylerinde katalitik aktivite Amberlite IRA-900 reçinesine bağlanmış $3,0 \times 10^{-3}$ mol [FePcTS] içeren 100 mg katalizör ile 4 saatte tekrarlanan deneyler ile yürütülmüştür. Her 4 saat sonunda katalizör reaksiyon ortamından ayrılmış ve bu katalizör, DTBP (0,300 mmol) ve Bu'OOH (1,50 mmol) içeren yeni bir reaksiyon ortamına konularak tekrar kullanılmıştır. Katalizörün tekrar kullanılabilirliğini belirlemek için 6 oksidasyon reaksiyonu yürütülmüş ve DTBP dönüşümü mol yüzdeleri belirlenmiştir. Her deney sonucu elde edilen DTBP'nin dönüşüm yüzdesi Şekil 3.23'de verilmiştir. Her çevrimden sonra DTBP dönüşüm yüzdesi azalmış olup ilk çevrimde DTBP dönüşüm yüzdesi % 98,2 iken altıncı çevrim sonunda bu değer sadece %4,1 olarak gerçekleşmiştir. Ancak destekli [FePcTS]'nin katalitik aktivitesi homojen [FePcTS]'nin katalitik aktivitesine göre daha uzun süre korunmuştur.



Şekil 3.23. Amberlite IRA 900'e bağlanmış $3,0 \times 10^{-3}$ mol [FePcTS] içeren 100 mg katalizör ile katalizlenmiş DTBP'nin (0,300 mmol) Bu'OOH (1,50 mmol) ile oksidasyonunda katalizörün 6 tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonucunda elde edilen DTBP'nin dönüşümleri

3.1.4. Reaksiyon mekanizması

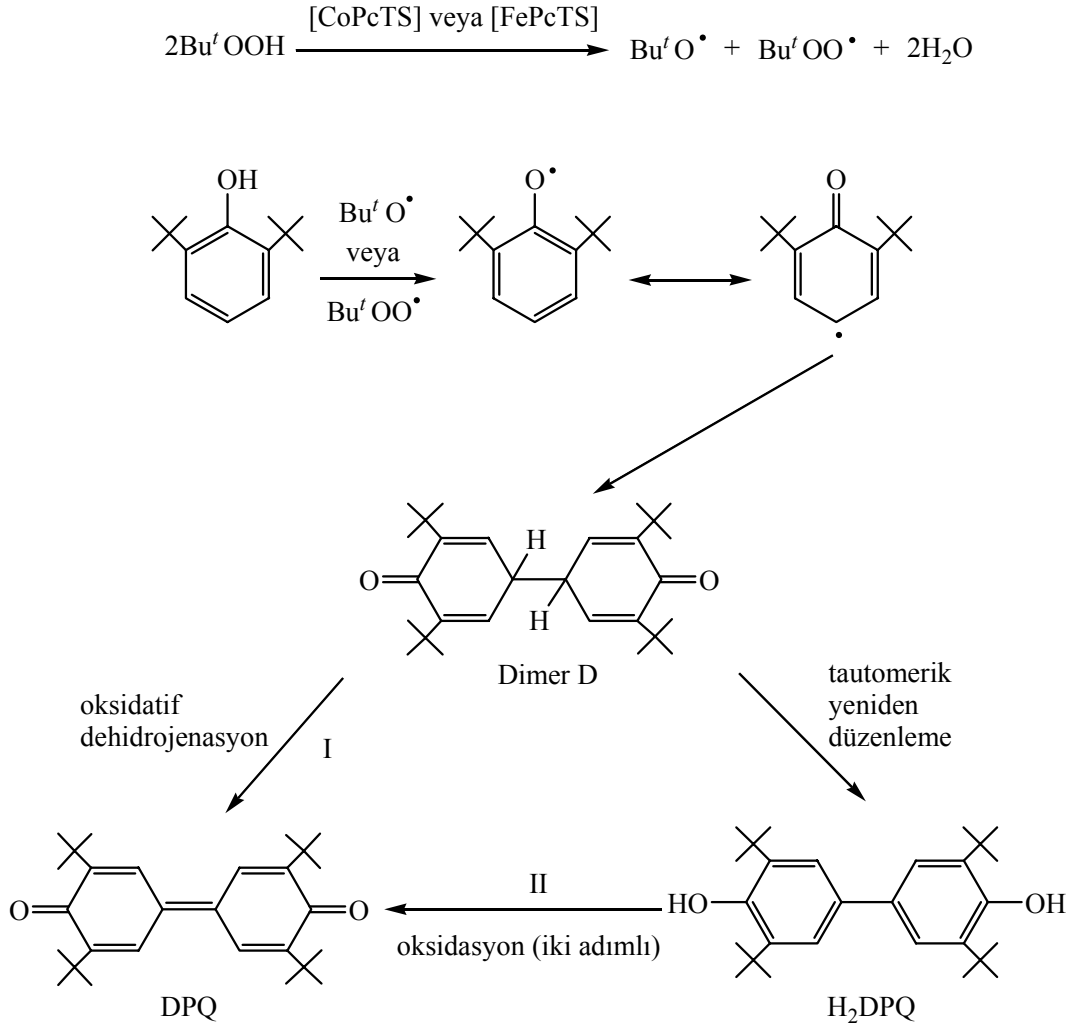
Birçok çalışmada DTBP oksidasyonundan dimerik ürünlerin oluşumuna ilişkin reaksiyon mekanizmaları önerilmiştir (Bedell ve Martell 1983 ve 1985; Mamalis ve ark. 1988; Tadokoro ve ark. 1992; Fujiyama ve ark. 1999; Kohara ve ark. 2000; Comuzzi ve ark. 2003; Kothari ve Tazuma 1976; Kharasch ve Joshi 1957). Bu[•]OOH'in oksidant olarak kullanıldığı reaksiyonlarda katalizör ile oksidantın etkileşiminin Bu[•]O ve Bu[•]OO radikallerini oluşturduğu, ardından bu radikallerin DTBP'deki fenolik hidrojeni kopararak 2,6-di-*tert*-bütilfenoksi radikallerini oluşturduğu mekanistik olarak önerilmektedir (Şekil 3.24). Bu radikallerden, radikalın para konumunda olduğu 2,6-di-*tert*-bütilfenoksi rezonans yapısı H₂DPQ ve DPQ ürünlerine şu şekilde dönüşmektedir:

H₂DPQ oluşumunda, bu 2,6-di-*tert*-bütilfenoksi radikalleri arasında C-C kenetlenmesi olmakta, bu kenetlenme sonucu oluşan kararsız kenetlenme ürünü (Şekil 3.24, Dimer D) kendi kendine daha kararlı tautomerik form olan H₂DPQ'ya yeniden düzenlemektedir. Kharasch ve Joshi'ye (1957) göre Dimer D'de susuz ortamda ve apolar çözücülerde kararlı bir bileşiktir, ancak polar çözücülerde hızla H₂DPQ'ya dönüşmektedir. Ayrıca birçok araştırmacı DTBP oksidasyonu için reaksiyon mekanizması önerilerinde H₂DPQ'yu da bir ara ürün veya kararsız ürün olarak göstermekte ve H₂DPQ'nun daha ileri oksidasyonunun DPQ'yu oluşturduğunu önermektedirler.

DPQ oluşumu için ise literatürde biri doğrudan diğeri ise H₂DPQ üzerinden iki yol önerilmiştir (Fujiyama ve ark. 1999; Kohara ve ark. 2000). Doğrudan DPQ oluşumunu sağlayan ilk yol (Şekil 3.24, yol I) kararsız dimer D'nin (C-C kenetlenme ürünü) oksidatif dehidrojenasyonu aracılığıyla gerçekleşmektedir. İkinci yolda (Şekil 3.24, yol II) ise Dimer D'den önce H₂DPQ oluşmakta ve ardından H₂DPQ üzerinden oksidasyon ile DPQ oluşumu gerçekleşmektedir. Bu durumda, DPQ, H₂DPQ'nun ardışık oksidasyon adımları yoluyla oluşmaktadır.

Sonuçta DTBP oksidasyonundan gerek DPQ gerek H₂DPQ oluşumunun bu mekanizma ile gerçekleştiği kabul edilmektedir. Bu çalışmada da gerek

katalizör-oksidant gerek substrat-oksidant oranlarındaki değişimler ürün bileşimine bu mekanizmada beklenildiği şekilde etki etmektedirler.



Şekil 3.24. [CoPcTS] veya [FePcTS] ile katalizlenmiş Bu'OOH ile DTBP oksidasyonunda H₂DPQ ve DPQ oluşumu için önerilen mekanizma

3.1.5. [FePcTS] / Bu'OOH sisteminde katalitik aktif yapı

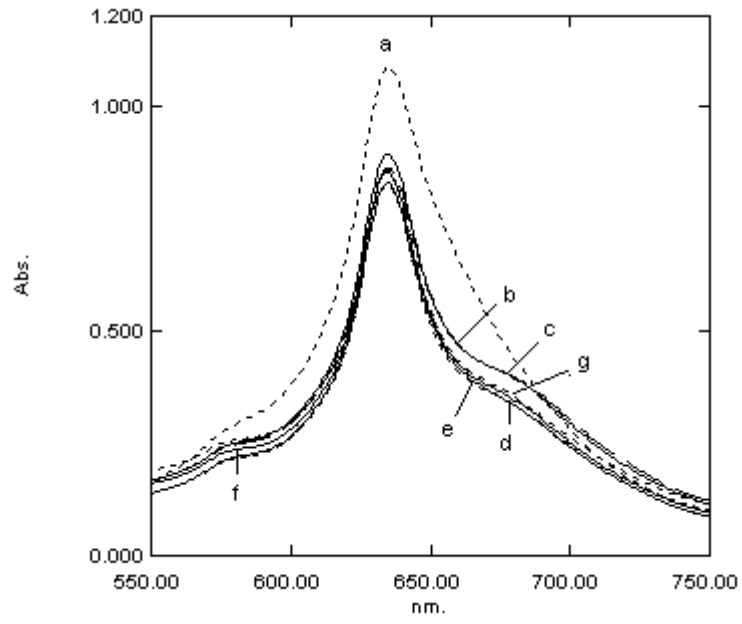
Bu'OOH ile katalizörün etkileşimi sonucu oluşan ve sonuçta Bu'O· ve Bu'OO· radikallerini oluşturan katalitik aktif yapının belirlenmesine yönelik çalışmalar [FePcTS] için yapılmıştır. Bu yapının belirlenmesinde [FePcTS]'nin görünür bölge spektrumları kullanılmıştır. [FePcTS]'nin sulu çözeltilerinde dimerik (veya daha yüksek sayıda istiflenmeler) ve monomerik formlarının

absorbans bantlarının maksimumları sırasıyla 630 nm ve 670 nm civarında görülmektedir. Sulu çözeltilerde herhangi bir metaloftalosiyanın tetrasülfonatın monomer ve dimer formları arasındaki denge pH, sıcaklık, iyonik kuvvet ve derişime bağı olarak değışmektedir (Hadasch ve ark. 1998; Grootboom ve Nyokong 2002). 10^{-5} M'den 10^{-7} M'ye değışen derişim aralığında metaloftalosiyanın tetrasülfonatların sulu çözeltilerinde dimer form genellikle baskın yapı olmaktadır. Dimerik [FePcTS]'nin sulu çözeltilisine asetonitril, aseton, etanol ve metanol gibi organik çözücüler eklendiğı zaman denge, ftalosiyanın düzlemleri arasındaki hidrofobik etkileşimlerin azalmasından dolayı, [FePcTS]'nin monomerik formuna doğıu kaymaktadır (Hadasch ve ark. 1998; Grootboom ve Nyokong 2002). Bu çalışmada 1,21 mmol DTBP içeren 4 ml metanol çözeltilisi ile [FePcTS]'nin 0,5 ml 6×10^{-3} M sulu çözeltilisi karıştırıldıktan kısa bir süre sonra karışımın görünür bölge spektrumu alınmış ve 636 nm'de maksimum absorbans bantına sahip, [FePcTS]'nin dimerik formunun spektrumuna benzer, bir spektrum elde edilmiştir. Bu spektrumda monomerik forma ait bir absorbans bantı gözlenmemiştir (Şekil 3.25 a). Karışım 5 saat bekletildikten sonra tekrar spektrumu alınmış ve spektrumda hiçbir değışiklik gözlenmemiştir. Hadasch ve ark. (1998) [FePcTS]'nin bu formunu [FePcTS]'nin üst üste yığılmış (istiflenmiş) yapısı olarak belirtmişlerdir ($n[\text{Fe}^{\text{III}}\text{PcTS}(\text{H}_2\text{O})]^+$ veya $n[\text{Fe}^{\text{III}}\text{PcTS}(\text{OH})]$). Organik çözücülerin, metaloftalosiyanın tetrasülfonatların sulu çözeltilerinde monomerik yapının oluşumunu kolaştırdığını belirten genel gözlemlerin aksine bu çalışmada elde edilen sonuçlar, DTBP'nin [FePcTS]'nin monomer-dimer dengesinin monomer yönüne kaymasını engellediğı yani metanolün monomer oluşumuna yönelik etkisini engellediğı gözlenmiştir. Çünkü DTBP içermeyen 8:1 metanol-su karışımında [FePcTS]'nin görünür bölge spektrumu, [FePcTS]'nin hem dimerik (veya daha yüksek sayıda istiflenmeler) hem de monomerik formlarının ortamda bulunduğunu göstermektedir. Başlangıçta taze hazırlanan [FePcTS]'nin metanol-su (8:1) çözeltilisinde dimerik form (veya daha yüksek sayıda istiflenmeler) baskın yapı olarak ortamda bulunurken bu karışımın 4 saat sonra alınan spektrumunda monomerik yapının baskın yapı haline geçtiğı görülmüştür. [FePcTS]'nin su-metanol çözeltilisi için ortama daha az DTBP (1,21 mmol yerine 0,30 mmol)

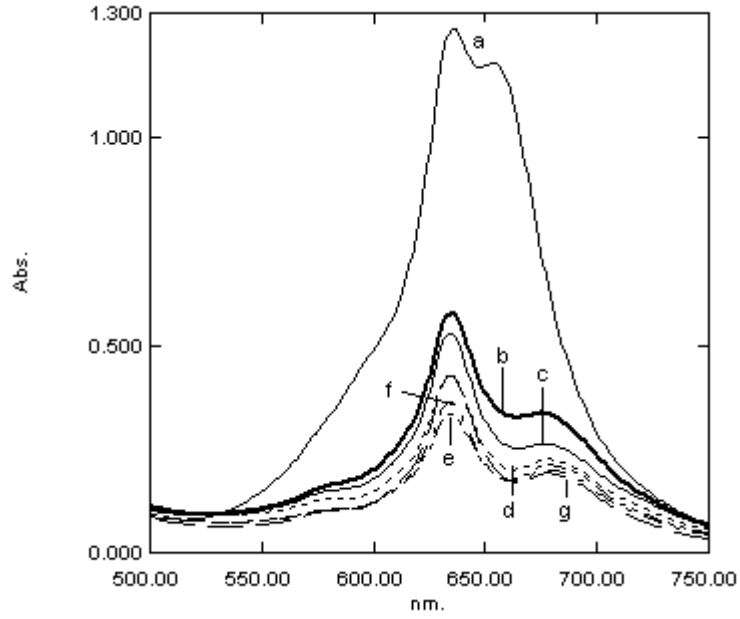
katıldığı zamanda [FePcTS]'nin dimerik formunun baskın olduğu ancak monomerik yapısında ortamda var olduğunu gösteren iki bantlı bir görünür bölge spektrumu elde edilmiştir (Şekil 3.26 a). Ayrıca bu spektrumda monomerik formun varlığından dolayı gözlenen 663 nm'deki bantın absorpsiyon şiddeti 4 saat içinde azalmış ve sonuçta spektrum [FePcTS]'nin dimerik (veya daha yüksek sayıda istiflenmeler) formunun spektrumuna dönüşmüştür (λ_{max} 636 nm). Bu gözlemler ortamda aşırı miktarda organik çözücünün varlığında bile beklenen aksine DTBP'nin [FePcTS]'yi dimerik veya üstüste yığılmış formda kalmaya zorladığı açıkça anlaşılmaktadır. Sonuç olarak DTBP'nin bu çalışmadaki oksidasyon reaksiyonlarında, ortama Bu'OOH oksidantı eklenmeden önce, [FePcTS]'nin baskın yapısının [FePcTS]'nin dimerik veya yüksek yığılma (yüksek stacking monomerler olarak da bilinen) yapısı olduğu belirlenmiştir.

[FePcTS]'nin yüksek yığılı yapısını içeren metanol-su çözeltisine oksidant Bu'OOH'nin eklenmesiyle 636 nm'deki bantın şiddeti azalmış ve buna karşılık düşük absorpsiyon şiddetinde 678 nm'de yeni bir bant görülmüştür (Şekil 3.25 b ve c, Şekil 3.26 b-g). Grootboom ve Nykong (2002) monomerik [FePcTS]'yi 9:1 metanol-su karışımında Bu'OOH ile muamele ettikleri zaman Q bantlarından birinde 678 nm'ye kayma gözlemişler ve bu bandın [(Bu'OO)Fe^{III}PcTS] yapısına ait olduğunu bildirmişlerdir. Bu çalışmada Bu'O· veya Bu'OO· radikallerini oluşturan aktif yapısında bu yapı olduğu sanılmaktadır (Şekil 3.27).

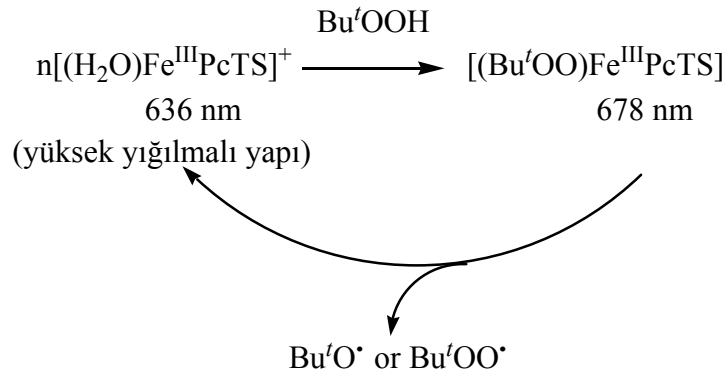
DTBP'nin oksidasyonu esnasında Bu'OOH sağlandığı sürece [(Bu'OO)Fe^{III}PcTS] türü yapı reaksiyon ortamında sürekli oluşmaktadır. Buna kanıt olarak da 1,21:1,50 DTBP-Bu'OOH mol oranıyla (Şekil 3.25 b ve c) oluşturulan reaksiyonun bir ve beşinci dakikasında ve 0,30:1,50 DTBP-Bu'OOH mol oranıyla (Şekil 3.26 b-g) oluşturulan reaksiyonun 3. saatinden sonra bile alınmış görünür bölge spektrumlarında bu yapıya ait 678 nm'de bir omuz görülmüştür. Ancak Bu'OOH katalizör tarafından radikalleri oluşturularak tüketildiği zaman [FePcTS]'nin yüksek yığılmış yapısı zamanla giderek daha baskın tür olmakta ve spektrum yavaş yavaş [FePcTS]'nin yüksek yığılmış yapının spektrumuna geri dönmektedir (Şekil 3.25 d-g). Aynı gözlemler Grootboom ve Nykong (2002) tarafından da rapor edilmiştir.



Şekil 3.25. $3,0 \times 10^{-3}$ mmol [FePcTS]'nin 1,21 mmol DTBP içeren 4,5 ml 8:1 (v/v) metanol-su karışımındaki görünür bölge spektrumu. (a) Bu'OOH eklenmeden önce ve reaksiyon başlatıldıktan sonra (b) 1 dk, (c) 5 dk, (d) 15 dk, (e) 30 dk, (f) 1 sa, (g) 3 sa. (Spektrumlar 8:1 metanol-su çözeltisi ile 10 kez seyreltikten sonra alınmıştır.)



Şekil 3.26. $3,0 \times 10^{-3}$ mmol [FePcTS]'nin ve 0,30 mmol DTBP içeren 4,5 ml 8:1 (v/v) metanol-su karışımındaki görünür bölge spektrumu. (a) Bu'OOH eklenmeden önce ve reaksiyon başlatıldıktan sonra (b) 1 dk, (c) 5 dk, (d) 15 dk, (e) 30 dk, (f) 1 sa, (g) 3 sa. (Spektrumlar 8:1 metanol-su çözeltisi ile 10 kez seyreltikten sonra alınmıştır.)



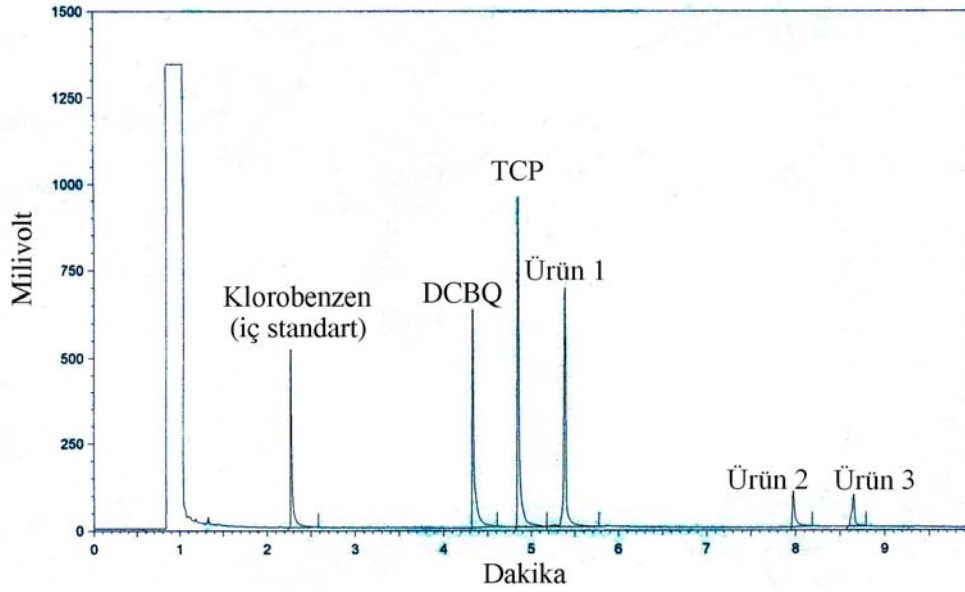
Şekil 3.27. [FePcTS] aracılığıyla Bu'OOH'dan Bu'O[•] veya Bu'OO[•] radikallerinin oluşumu

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

2,4,6-Triklorofenolün (TCP) [FePcTS], [CoPcTS] ve [CuPcTS] katalizörlüğünde oksidasyonu Bu'OOH oksidantı kullanılarak araştırılmıştır. Katalizörlerden [FePcTS]'nin TCP'nin oksidasyonunu katalizlediği, diğer iki katalizörün ise katalitik aktivite göstermedikleri gözlenmiştir. [CoPcTS] veya [CuPcTS] katalizörü varlığında Bu'OOH oksidantı ile yürütülen 1'er saatlik reaksiyon sonucu TCP'nin oksidasyona uğramadığı görülmüştür. Bu reaksiyonda etkin olan [FePcTS] katalizörünün katalitik etkinliği farklı substrat, katalizör ve oksidant miktarlarında gerçekleştirilen reaksiyonlar ile belirlenmiş olup reaksiyonda katalizör, substrat ve oksidant mol oranlarından ikisi sabit tutulmuş birinin ise miktarı sistematik olarak azaltılmış veya artırılmıştır.

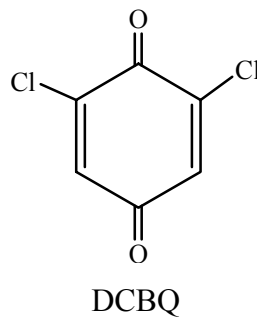
3.2.1. TCP'nin [FePcTS] katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonuna substrat, oksidant ve katalizör miktarının etkisi

Reaksiyon ortamı olarak hacimce 4:1 oranında 5 ml metanol-su karışımı kullanılmış ve reaksiyonlar oda sıcaklığında yürütülmüştür. TCP'nin oksidasyon sonucu 4 ürün oluşturduğu belirlenmiş ve Şekil 3.28'de bu reaksiyon için örnek bir GLC kromatogramı verilmiştir.

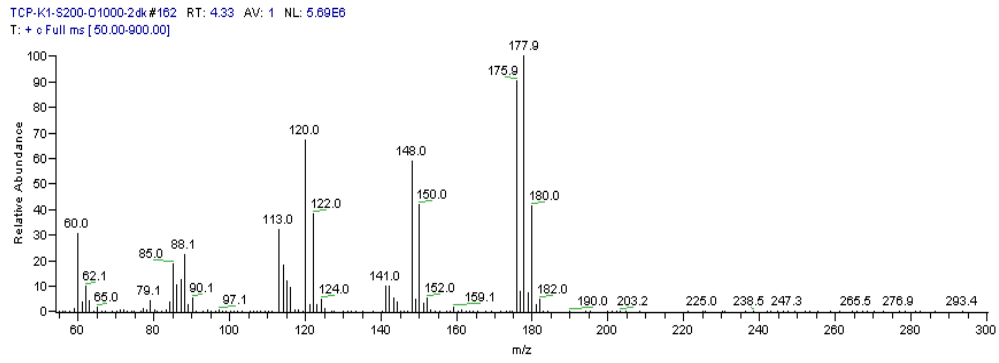


Şekil 3.28. TCP'nin Bu'OOH ile [FePcTS] varlığında oksidasyonunun reaksiyon karışımının GLC kromatogramı

Kromatogram üzerinde TCP, 2,6-dikloro-1,4-benzokininon (DCBQ), diğer ürünler ve iç standart klorobenzene ait pikler işaretlenmiştir. Reaksiyon sonucu oluşan ürünleri belirlemek amacıyla reaksiyon karışımının GC-MS analizi yapılmıştır. GLC kromatogramında alıkonma zamanı yaklaşık 4,5 dakika olan ürünün 2,6-dikloro-1,4-benzokininon (DCBQ, Şekil 3.29) olduğu belirlenmiş ve kütle spektrumu Şekil 3.30'da verilmiştir.

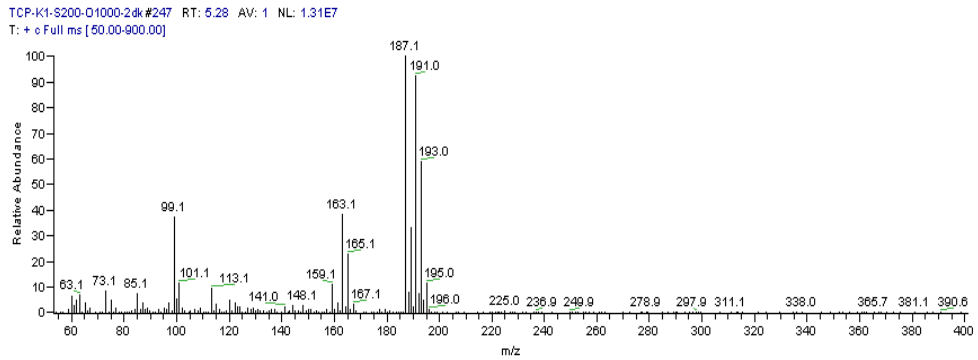


Şekil 3.29. TCP'nin oksidasyon ürünlerinden DCBQ'nun kimyasal yapısı

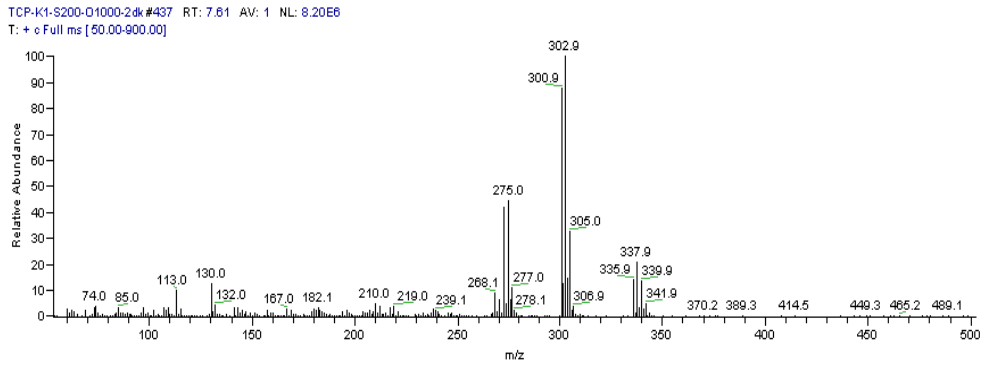


Şekil 3.30. DCBQ'nun GC-MS spektrumu

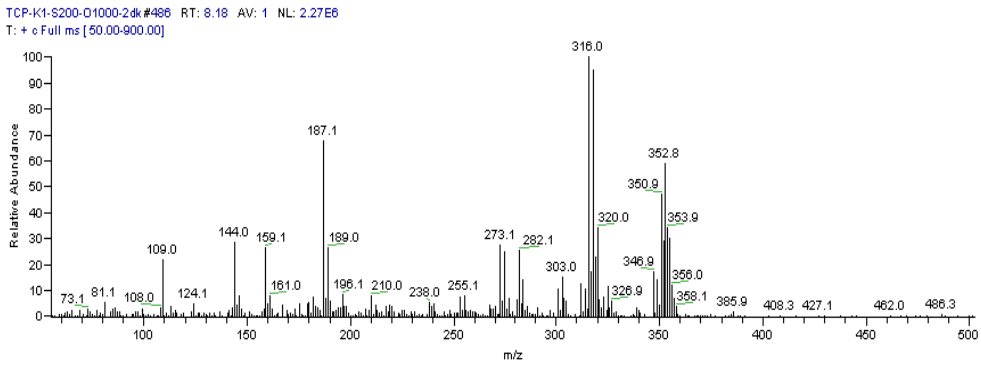
Oksidasyon sonucu oluşan diğer 3 ürünün kütle spektrumları ise Şekil 3.31-3.33'de verilmiştir. Bu üç ürün içinde GC-MS spektrumlarından tam bir tanımlama yapılamamıştır. Ancak moleküler iyon piklerinden ve GC kromatogramlarındaki alıkonma zamanlarının yüksekliğinden Ürün 2 ve Ürün 3'ün kenetlenme ürünleri oldukları anlaşılmıştır. Bu ürünler, literatürde verilen TCP oksidasyon ürünlerinin özellikleri ve yapıları ile karşılaştırarak tanımlanmaya çalışılmıştır.



Şekil 3.31. Ürün 1'in GC-MS spektrumu

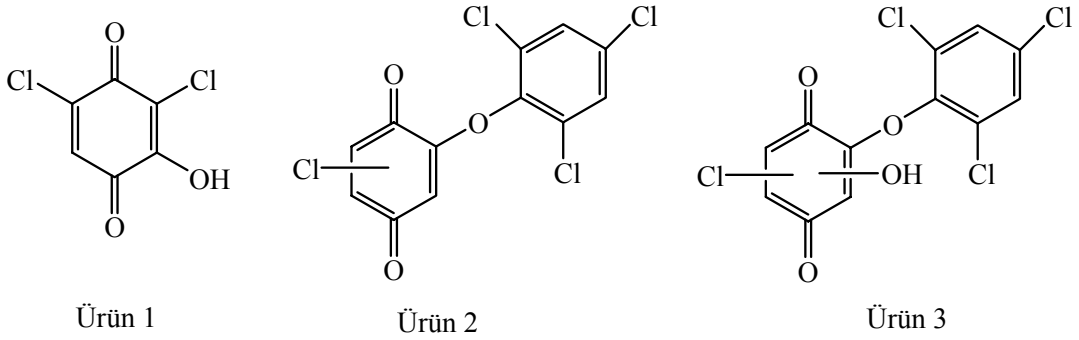


Şekil 3.32. Ürün 2'nin GC-MS spektrumu



Şekil 3.33. Ürün 3'ün GC-MS spektrumu

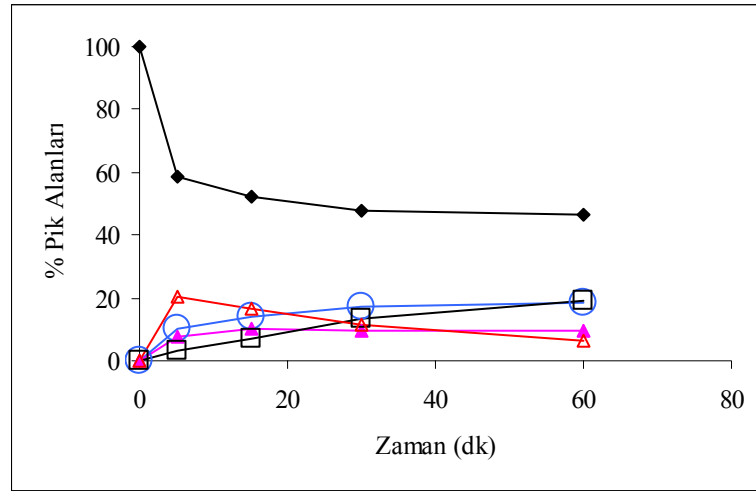
Meunier ve Sorokin (1997) tarafından yapılan bir çalışmada TCP'nin oksidasyon ürünleri olarak önerilen yapılar (Şekil 1.8) ile bu çalışmadaki reaksiyon karışımındaki ürünlerin elde edilen kütle spektrumlarındaki m/z piklerinin birlikte değerlendirilmesi sonucu, GLC kromatogramında alıkonma zamanları yaklaşık 5,5 dk (Ürün 1), 8,0 dk (Ürün 2) ve 8,7 dk (Ürün 3) olan ürünler için Şekil 3.34'de verilen yapıların muhtemel yapılar olduğu düşünülmektedir. Reaksiyon karışımı çeşitli ayırma yöntemleri uygulanmasına rağmen oluşan bu ürünlerin izolasyonu gerçekleştirilememiştir. Bu nedenle reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin yapı analizleri için başka yöntemler kullanılamamıştır.



Şekil 3.34. TCP'nin oksidasyon ürünlerinden Ürün 1, Ürün 2 ve Ürün 3 için önerilen bileşiklerin kimyasal yapıları

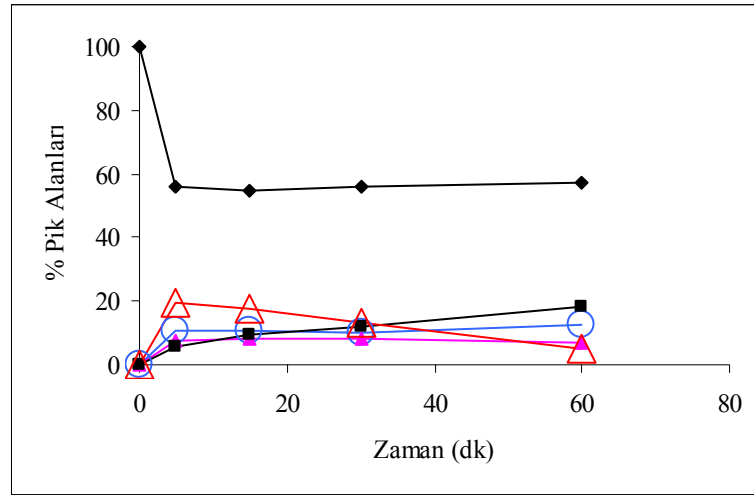
Ürünlerin saf olarak elde edilememeleri ve tam olarak tanımlanamamaları nedeniyle sadece TCP için dedektör respons faktörü belirlenmiştir ve yürütülen reaksiyonlar için reaksiyona girmemiş TCP miktar analizleri GLC kromatogramlarındaki pik alanlarından, respons faktörleri ile iç standart olarak kullanılan klorobenzenin pik alanları kullanılarak yapılmıştır.

[FePcTS] ile katalizlenmiş TCP'nin Bu^oOOH ile oksidasyonunda ürünlerin ve kalan TCP'nin GLC kromatogramındaki % pik alanlarının zamana göre değişimi katalizör:substrat:oksidant mol oranlarının 1:200:200 olduğu reaksiyon için Şekil 3.35'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 o faktörün reaksiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Bu standart reaksiyonda, TCP'nin ürünlere dönüşümünün reaksiyonun ilk 5 dakikasında %64,1 gibi bir değere ulaştığı daha sonra reaksiyon hızının zamanla azalması nedeniyle dönüşümün 60 dakika sonrasında neredeyse sabitlendiği ve dönüşüm değerinin yaklaşık %74,5 olduğu görülmüştür (Çizelge 3.5, Şekil 3.35 ve 3.38). DCBQ verimi ise Şekil 3.35'de verilen reaksiyon grafiğinde de görüldüğü gibi reaksiyonun ilk 5 dakikada hızlı (yaklaşık %10) daha sonra ise artan reaksiyon zamanıyla yavaş olarak artmaktadır. 60 dakika sonra DCBQ verimi %18 olarak belirlenmiştir.

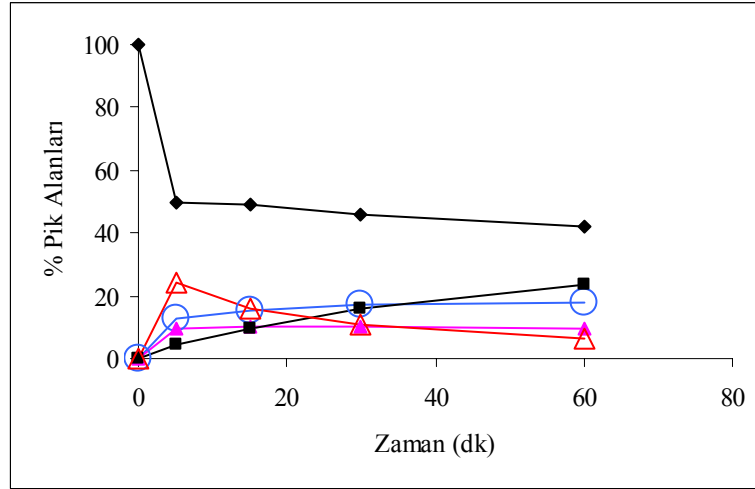


Şekil 3.35. TCP'nin (0,200 mmol) Bu'OOH (0,200 mmol) ile [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TCP ve oluşan ürünlerin % pik alanlarının zamana bağlılığı. Hacim 5 ml, 4:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. (◆) TCP; (○) DCBQ; (▲) Ürün 1, (□) Ürün 2, (△) Ürün 3

TCP/[FePcTS] mol oranı 200 olarak tutularak farklı oksidant miktarları ile yürütülen reaksiyonlarda (Şekil 3.35-3.38 ve Çizelge 3.5, reaksiyon I-III) TCP dönüşümü oksidant miktarı arttıkça az da olsa artmıştır ve bu artışa paralel olarak oluşan ürünlerden DCBQ, Ürün 1 ve Ürün 2 oluşum yüzdeleri genelde artmış ancak Ürün 3 en yüksek miktarda oluşan ürün olmuştur. Oksidant substrat mol oranının 1,25 ve 2,00 olarak kullanıldığı reaksiyonlarda da (Çizelge 3.5 ve 3.6, reaksiyon II, III) benzer davranış gözlenmiş ve bunların zamana karşı TCP dönüşümünü ve ürün oluşumunu gösteren grafikler Şekil 3.36 ve 3.37'de; 5 dakikalık reaksiyon süreleri sonunda geriye kalan TCP ve oluşan ürünlerin %'leri Çizelge 3.5 ve 3.6'da verilmiştir.



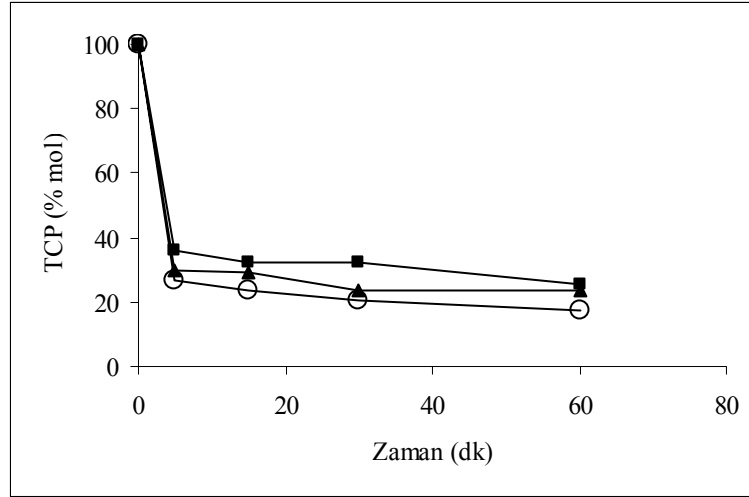
Şekil 3.36. TCP'nin (0,200 mmol) Bu'OOH (0,250 mmol) ile [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TCP ve oluşan ürünlerin % pik alanlarının zamana bağlılığı. Hacim 5 ml, 4:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. (◆) TCP, (○) DCBQ, (▲) Ürün 1, (■) Ürün 2, (△) Ürün 3



Şekil 3.37. TCP'nin (0,200 mmol) Bu'OOH (0,400 mmol) ile [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TCP ve oluşan ürünlerin % pik alanlarının zamana bağlılığı. Hacim 5 ml, 4:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. (◆) TCP; (○) DCBQ; (▲) Ürün 1, (■) Ürün 2, (△) Ürün 3

Sonuçta oksidant miktarına bağlı olarak 5 dakikalık reaksiyon süresi sonunda TCP dönüşümü yaklaşık mol % si olarak %64,1-%73,3 arasında değişmiş buna karşılık pik alanları cinsinden DCBQ oluşumu %10,5-12,4, Ürün 1

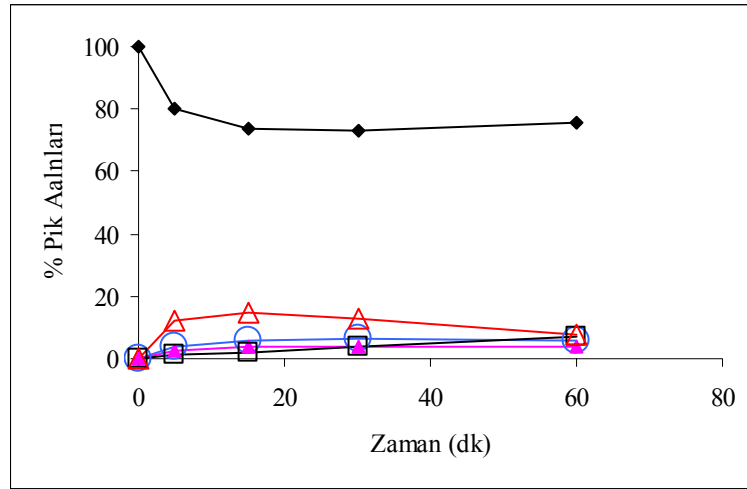
oluşumu %7,8-9,3, Ürün 2 oluşumu %3,1-5,7 ve Ürün 3 oluşumu %19,7-24,1 yüzdelinde gerçekleşmiştir. Şekil 3.38'den görüldüğü gibi TCP oksidasyonunda TCP dönüşümü oksidant miktarına bağlı olarak çok değişiklik göstermemektedir.



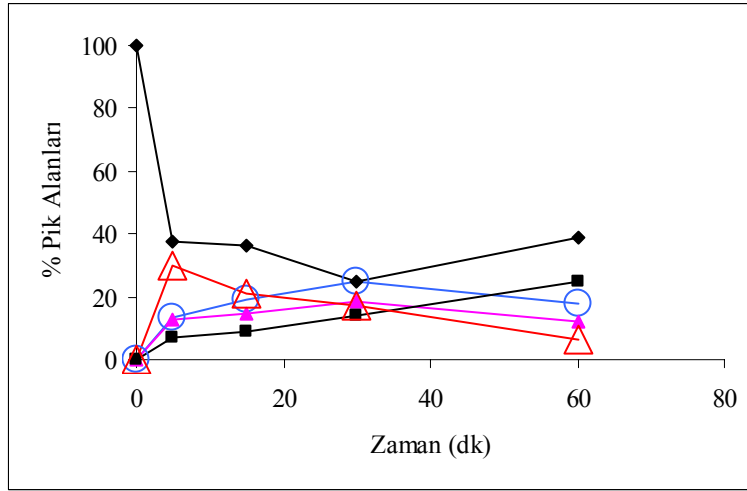
Şekil 3.38. Oksidant Bu'OOH miktarının TCP'nin (0,200 mmol) [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) ile oksidasyonuna etkisi. Hacim 5 ml 4:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. Bu'OOH miktarları: (■) 0,200 mmol; (▲) 0,250 mmol, (○) 0,400 mmol

TCP'nin oksidasyonuna katalizör miktarının etkisi Bu'OOH/TCP mol oranı 1,25 olacak şekilde yürütülen reaksiyonlar ile araştırılmıştır. Burada da Çizelge 3.5 reaksiyon II standart reaksiyon olarak kabul edilmiş ve bu reaksiyondaki katalizör miktarının yarısının ve iki katının kullanıldığı iki reaksiyon yürütülmüştür (Şekil 3.39 ve 3.40).

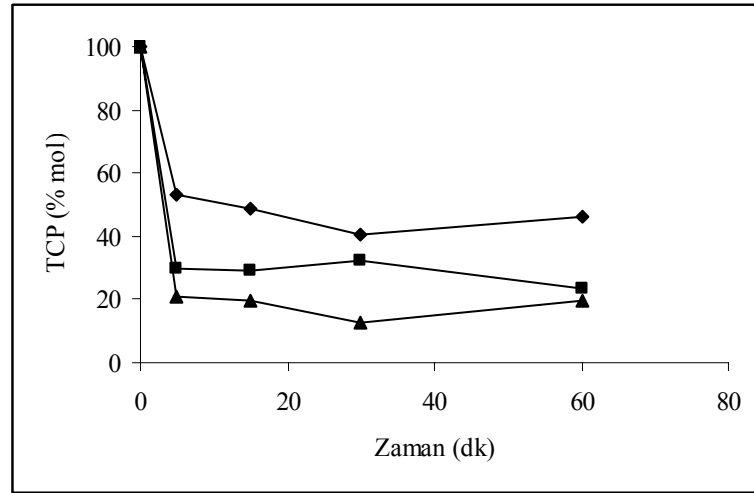
[FePcTS] derişiminin artmasıyla TCP dönüşümü (Çizelge 3.5) ve oluşan ürünlerin hepsinin verimleri (Çizelge 3.6) artmıştır. Katalizör derişimi standart reaksiyondaki değerinin yarısına düşürüldüğü zaman (Çizelge 3.5, reaksiyon IV) TCP dönüşümü 5 dakika sonunda %46,7, katalizör derişimi iki katına çıkarıldığı zaman ise (Çizelge 3.5, reaksiyon V) bu dönüşümün %79,3 olduğu belirlenmiştir. 60 dakika sonunda bu değerler sırasıyla %53,8 ve %80,2'ye ulaşmıştır. Şekil 3.41'de katalizör miktarının Bu'OOH ile TCP'nin oksidasyonuna etkisi verilmektedir.



Şekil 3.39. TCP'nin (0,200 mmol) Bu'OOH (0,250 mmol) ile [FePcTS] ($5,0 \times 10^{-4}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TCP ve oluşan ürünlerin % pik alanlarının zamana bağlılığı. Hacim 5 ml, 4:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. (◆) TCP, (○) DCBQ, (▲) Ürün 1, (□) Ürün 2, (△) Ürün 3

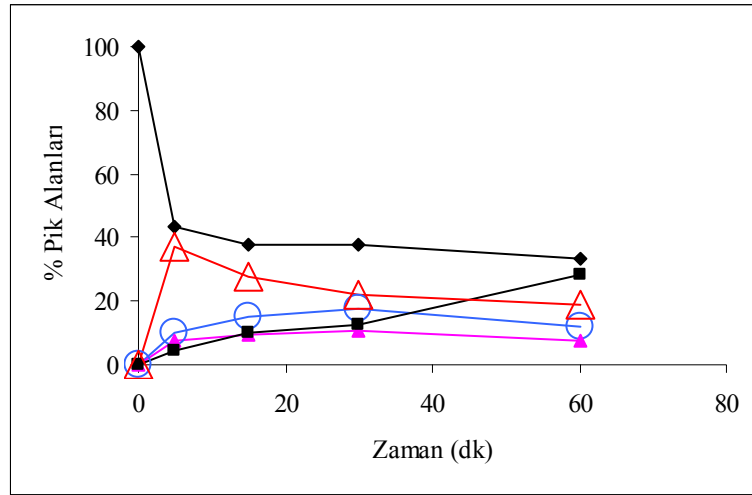


Şekil 3.40. TCP'nin (0,200 mmol) Bu'OOH (0,250 mmol) ile [FePcTS] ($2,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TCP ve oluşan ürünlerin % pik alanlarının zamana bağlılığı. Hacim 5 ml, 4:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. (◆) TCP; (○) DCBQ; (▲) Ürün 1, (■) Ürün 2, (△) Ürün 3

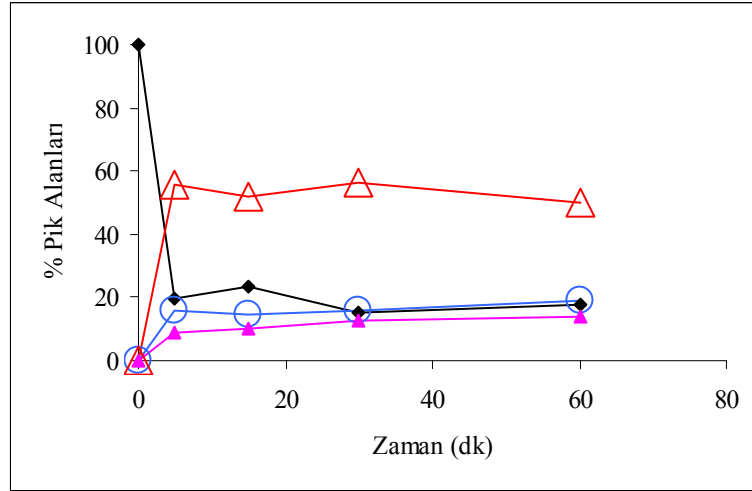


Şekil 3.41. Katalizör [FePcTS] miktarının TCP'nin (0,200 mmol) Bu'OOH (0,250 mmol) ile oksidasyonuna etkisi. Hacim 5 ml 4:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. [FePcTS] miktarları: (◆) $5,0 \times 10^{-4}$ mmol; (■) $1,0 \times 10^{-3}$ mmol; (▲) $2,0 \times 10^{-3}$ mmol

Katalizörün oksidant derişimleri mol oranının 1/200 olarak korunduğu ancak katalizör ve substrat derişimlerinin mol oranlarının 1/200'den 1/100 ve 1/50'ye değiştirildiği iki reaksiyon yürütölmüş ve bu reaksiyonların TCP dönüşümü ve ürün oluşumunun zamana bağlılıkları Şekil 3.42 ve 3.43'de verilmiştir. Katalizörün ve oksidantın aynı derişimleri için kullanılan substrat miktarı katalizöre göre 200/1 oranından 50/1 oranına azaldıkça 5 dakika sonunda elde edilen TCP dönüşümü mol %'si olarak 64,1'den % 94,9'a, Ürün 3 verimi %20,0'dan %55,9'a artmış iken diğer ürün Ürün 1'in veriminde pek bir değişiklik olmamıştır. Bunlara karşılık Ürün 2 TCP/[FePcTS] oranının 50 olduğu reaksiyonda hiç oluşmamıştır.

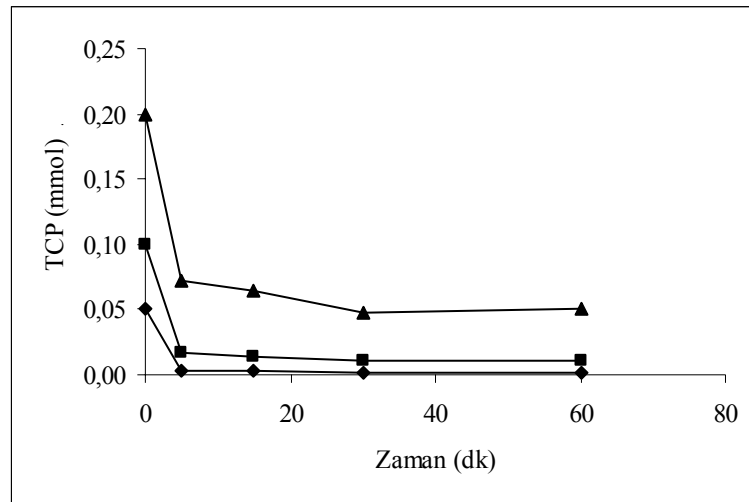


Şekil 3.42. TCP'nin (0,100 mmol) Bu'OOH (0,200 mmol) ile [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TCP ve oluşan ürünlerin % pik alanlarının zamana bağlılığı. Hacim 5 ml, 4:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. (◆) TCP; (○) DCBQ; (▲) Ürün 1, (■) Ürün 2, (△) Ürün 3



Şekil 3.43. TCP'nin (0,050 mmol) Bu'OOH (0,200 mmol) ile [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TCP ve oluşan ürünlerin % pik alanlarının zamana bağlılığı. Hacim 5 ml, 4:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. (◆) TCP; (○) DCBQ; (▲) Ürün 1, (△) Ürün 3

Her üç reaksiyon içinde TCP dönüşümünün TCP miktarına bağlı değişimi Şekil 3.44'de verilmiştir. TCP miktarı azaldıkça beklenildiği gibi TCP dönüşüm yüzdesi artmıştır.



Şekil 3.44. TCP başlangıç derişiminin [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) ve Bu'OOH (0,200 mmol) ile oksidasyona etkisi. Hacim 5 ml 4:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. TCP miktarları: (▲) 0,200 mmol; (■) 0,100 mmol; (◆) 0,050 mmol

Bu oksidasyon reaksiyonlarında 5 ve 60 dakika sonunda reaksiyona girmeden geriye kalan TCP mol %leri Çizelge 3.5'de ve 5 dakika sonunda oluşan ürünlerin miktarları % pik alanı olarak Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.5. [FePcTS] katalizörü varlığında Bu'OOH ile oda sıcaklığında, 4:1 (v/v) metanol-su karışımında TCP oksidasyonunda geriye kalan TCP miktarları

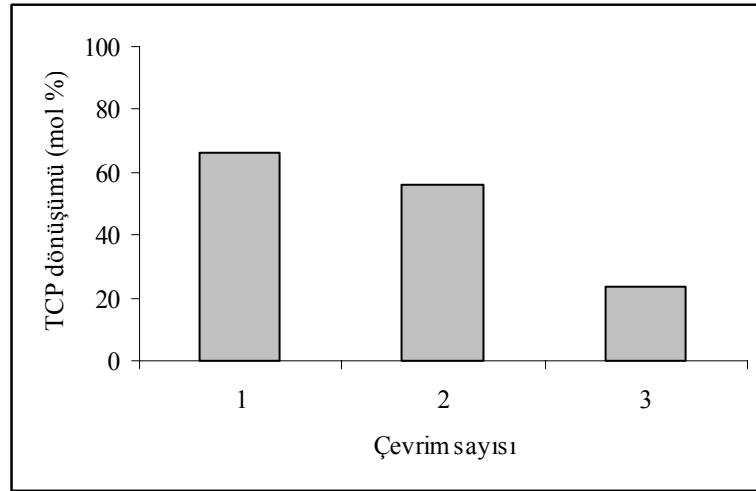
Reaksiyon	[FePcTS] (mmol)	TCP (mmol)	Bu'OOH (mmol)	Zaman : 5 dk	Zaman : 60 dk
				% TCP Dönüşümü (%mol)	% TCP Dönüşümü (%mol)
I.	$1,0 \times 10^{-3}$	0,200	0,200	64,1	74,5
II.	$1,0 \times 10^{-3}$	0,200	0,250	70,1	76,7
III.	$1,0 \times 10^{-3}$	0,200	0,400	73,3	82,4
IV.	$0,5 \times 10^{-3}$	0,200	0,250	46,7	53,8
V.	$2,0 \times 10^{-3}$	0,200	0,250	79,3	80,2
VI.	$1,0 \times 10^{-3}$	0,100	0,200	83,1	90,0
VII.	$1,0 \times 10^{-3}$	0,050	0,200	94,9	97,0

Çizelge 3.6. [FePcTS] katalizörü varlığında Bu'OOH ile oda sıcaklığında, 5 dakika sonunda, 4:1 (v/v) metanol-su karışımında TCP oksidasyonunun ürün dağılımı

Reak.	TCP (mmol)	Bu'OOH (mmol)	[FePcTS] (mmol)	DCBQ (% Alan)	Ürün 1 (% Alan)	Ürün 2 (% Alan)	Ürün 3 (% Alan)
I	0,200	0,200	$1,0 \times 10^{-3}$	10,5	7,8	3,1	20,0
II	0,200	0,250	$1,0 \times 10^{-3}$	10,9	7,8	5,7	19,7
III	0,200	0,400	$1,0 \times 10^{-3}$	12,4	9,3	4,2	24,1
IV	0,200	0,250	$0,5 \times 10^{-3}$	4,0	2,7	1,2	12,2
V	0,200	0,250	$2,0 \times 10^{-3}$	13,2	12,8	6,9	29,8
VI	0,100	0,200	$1,0 \times 10^{-3}$	10,2	7,8	4,4	37,2
VII	0,050	0,200	$1,0 \times 10^{-3}$	15,9	8,9	-	55,9

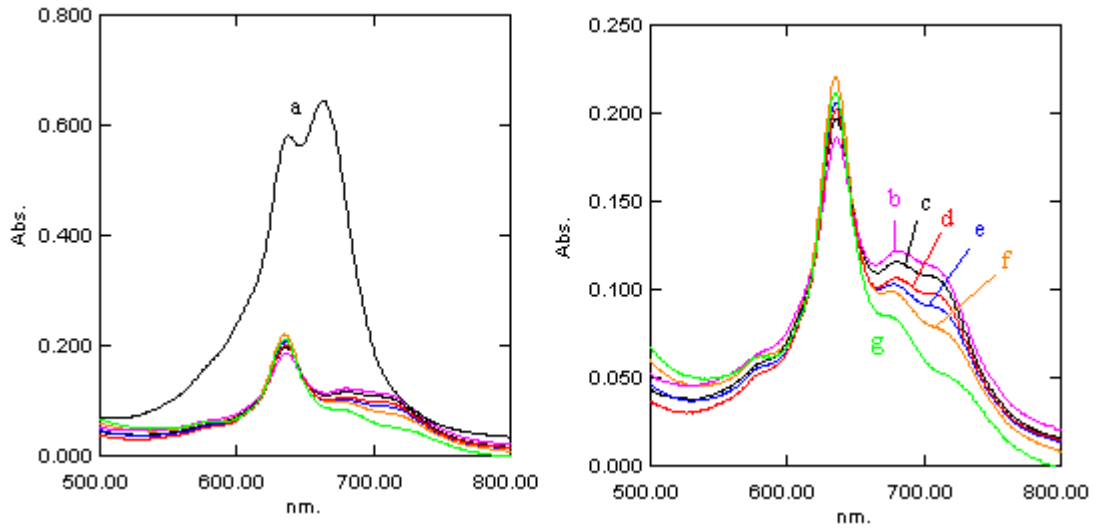
3.2.2. [FePcTS] katalizörünün TCP oksidasyonunda tekrar kullanılabilirliği ve bozunması

Katalizörün tekrar kullanılabilirlik deneylerinde [FePcTS]'nin katalitik aktivitesi $1,0 \times 10^{-3}$ mmol [FePcTS] başlangıç miktarına sahip reaksiyon ortamında 30 dakika yürütülmüş deneylerin ardından, TCP (0,200 mmol) ve Bu'OOH'nin (0,200 mmol) yeni miktarlarının eklenmesinden sonra belirlenmiştir. Yeni substrat ve Bu'OOH ilavesinden önce reaksiyon ortamındaki organik maddeler GLC analizi için CH_2Cl_2 ile ekstre edilmiş, ardından reaksiyon ortamını tekrar 5,0 ml yapmak için CH_2Cl_2 ile ekstraksiyonu sonucu azalan miktar kadar reaksiyon ortamına metanol ilavesi yapılmıştır. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği 3 kez tekrarlanan oksidasyon reaksiyonlarında belirlenmiştir. Her deney sonucu elde edilen TCP'nin dönüşüm yüzdesi Şekil 3.45'de verilmiştir. Her çevrimden sonra TCP dönüşüm yüzdesi azalmıştır. İlk çevrimde TCP dönüşüm yüzdesi % 66,3 iken üçüncü çevrim sonunda bu değer %23,8 olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.45. $1,0 \times 10^{-3}$ mol [FePcTS] ile katalizlenmiş TCP'nin (0,200 mmol) Bu'OOH (0,200 mmol) ile oksidasyonunda katalizörün 3 tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonucunda elde edilen TCP'nin dönüşümleri

TCP'nin Bu'OOH ile oksidasyonunda [FePcTS]'nin katalitik aktivitesindeki bu önemli azalma katalizörün oksidant tarafından parçalanmasından dolayı olmuştur. Şekil 3.46 reaksiyondan önce ve reaksiyon esnasında ortamda kalan [FePcTS]'nin absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. [FePcTS] oksidant ilavesinden önce ortamda hem dimerik hem de monomerik yapıda bulunmaktadır. Monomerik yapının ortamdaki hakim yapı olduğu görünür bölge spektrumundan anlaşılmaktadır. Çizelge 3.5'deki reaksiyon I'in şartlarında yürütülen reaksiyonda reaksiyon ortamına oksidant ilave edilmez [FePcTS]'nin absorpsiyon şiddetinde önemli azalma gözlenmiştir ve [FePcTS]'nin oksitlenmiş yapısına ait pik oluşmuştur. Ancak zamanla oksitlenmiş [FePcTS]'nin miktarında daha öncede açıklandığı gibi parçalanma nedeniyle azalma gözlenmiştir.



Şekil 3.46. 1×10^{-3} mmol [FePcTS]'nin ve 0,200 mmol TCP içeren 5,0 ml 4:1 (v/v) metanol-su karışımındaki görünür bölge spektrumu. (a) Bu'OOH eklenmeden önce ve reaksiyon başlatıldıktan sonra (b) 1 dk, (c) 5 dk, (d) 15 dk, (e) 30 dk, (f) 1 sa, (g) 3 sa (Spektrumlar 9:1 metanol-su çözeltisi ile 10 kez seyreltikten sonra alınmıştır.)

3.3. 2,3,6-Trimetilfenol (TMP) Oksidasyonu

2,3,6-Trimetilfenolün (TMP) [FePcTS], [CoPcTS] ve [CuPcTS] katalizörlüğünde oksidasyonu Bu'OOH ve okzon oksidantları kullanılarak araştırılmıştır. Okzon, $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ kimyasal bileşimine sahip olup içerdiği KHSO_5 aktif yapı nedeniyle potasyum peroksimonosülfat ya da potasyum monopersülfat olarak da isimlendirilmektedir. Oksidasyonda kullanılan katalizörlerden [CuPcTS] kayda değer bir katalitik aktivite göstermediğinden aktivitesi detaylı olarak araştırılmamıştır. Bu katalizör varlığında yürütülen bir deneyde, 0,300 mmol TMP'nin 0,600 mmol Bu'OOH ile 8:1 metanol-su ortamında oda sıcaklığında 1 saatte yaklaşık % 5 dönüşümü gerçekleşmiştir.

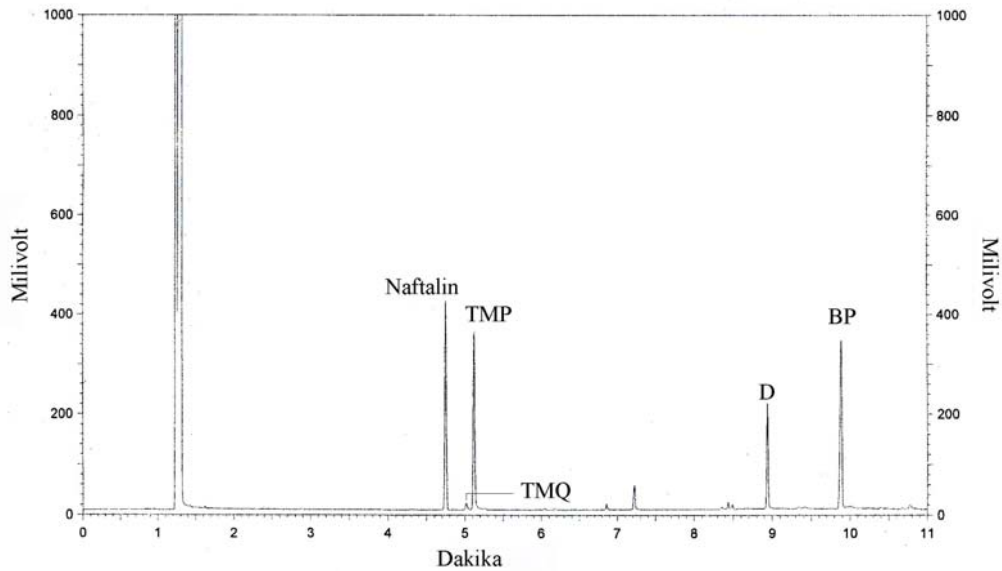
TMP'nin oksidasyon ürünlerine yönelik literatür araştırmasından Sorokin ve ark. (2002) TMP'nin ile demir ftalosiyenin ile fonksiyonelleştirilmiş silika katalizörlüğünde Bu'OOH oksidasyonunda ürün olarak trimetil-1,4-benzokinon (TMQ) ve 2,2',3,3',5,5'-hekzametil-4,4'-bifenol (4,4'-dihidroksi-2,2',3,3',5,5'-hekzametilbifenil, BP) (Şekil 1.15) oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca bu iki ürünün oluşumu başka çalışmalarda da rapor edilmiştir (Kholdeeva ve ark. 2002;

Mastrorilli ve ark. 2001; Takehira ve ark. 1989; Trukhan 2003). Bu çalışmada TMP'nin oksidasyon reaksiyonlarındaki TMP, TMQ ve BP'nin analizleri GLC kromatogramlarındaki pik alanlarından, respons faktörleri ile iç standart naftalinin pik alanı kullanılarak yapılmıştır.

3.3.1. TMP'nin Bu'OOH ile oksidasyonu

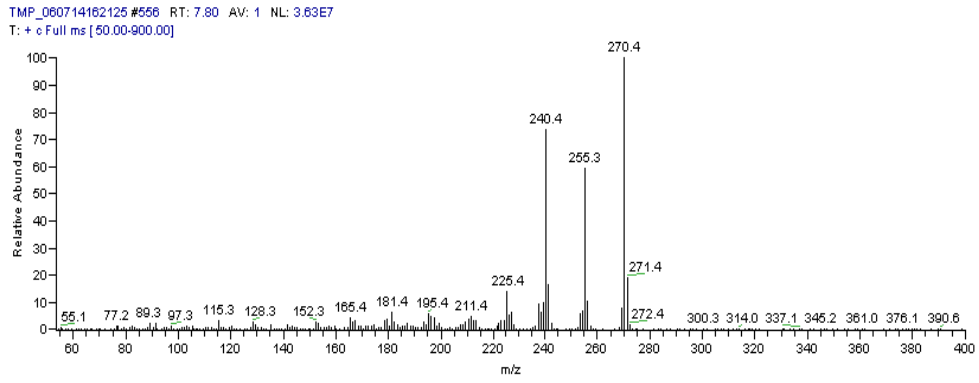
3.3.1.1. TMP'nin [FePcTS] katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonu

[FePcTS]/Bu'OOH katalizör-oksüdant sistemi ile gerçekleştirilen TMP oksidasyonunda reaksiyona katalizör, oksüdant ve substrat miktarlarının etkilerini görmek için bunlardan ikisi sabit tutulup diğerinin miktarı değiştirilerek deneyler yürütülmüştür. Deney ortamı olarak metanol-su (hacimce 8:1) kullanılmış ve reaksiyonlar oda sıcaklığında yürütülmüştür. Şekil 3.47'de TMP'nin [FePcTS] katalizörlüğünde Bu'OOH ile gerçekleştirilen oksidasyon reaksiyonuna ait örnek bir GLC kromatogramı verilmiştir.

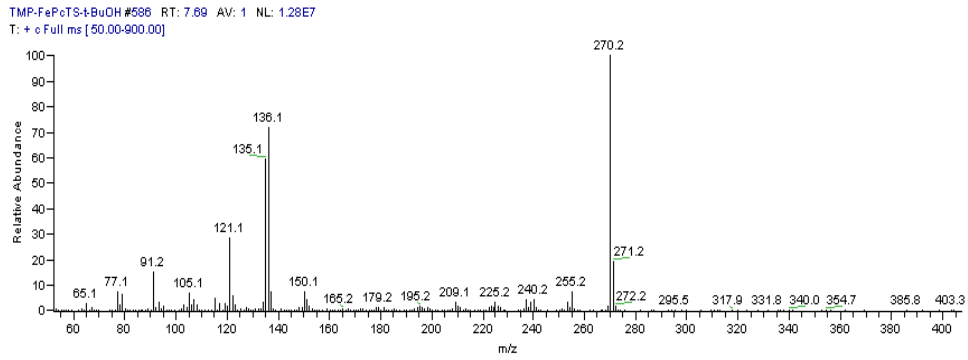


Şekil 3.47. [FePcTS] ile katalizlenmiş Bu'OOH ile TMP oksidasyon reaksiyon karışımının GLC kromatogramı

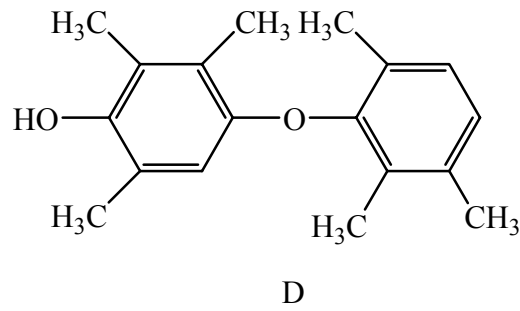
Reaksiyon ürünleri olarak beklenmedik şekilde iki dimerik yapı BP ve D oluşmuş ve bazı reaksiyonlarda az miktarda hedeflenen ürün TMQ oluşumu gözlenmiştir. Reaksiyon karışımının GLC kromatogramında alıkonma zamanları yaklaşık 10 ve 9 dakika olan iki dimerik ürününde molekül iyon piki değerlerinin (m/z) 270 olduğu GC-MS analizi sonucu belirlenmiştir (Şekil 3.48 ve 3.49). Bu bileşiklerden alıkonma zamanı 10 dakika civarında olan ürünün kütle spektrumunda gözlenen 270, 255, 240 ve 225 m/z değerleri (Şekil 3.48) Sorokin ve ark. (2002) tarafından yapılan bir çalışmada BP olarak tanımladıkları bileşik için verdikleri m/z değerleri ile aynıdır. Buradan yola çıkarak GLC kromatogramında alıkonma zamanı yaklaşık 10 dakika olan ürünün BP olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.49). Diğer ürünün (D) ise m/z molekül iyon piki değerine göre bir kenetlenme ürünü yani dimerik ürün olduğu GC-MS spektrumundan ve spektrumdaki parçalanma piklerinin aromatik eter fragmantasyonu göstermesi nedeniyle de bir C-O kenetlenme ürünü olduğu belirlenmiştir. Trukhan ve Kholdeeva (2003) TMP'nin %30 H₂O₂ ile TiO₂-SiO₂ aerogeli varlığında asetonitrilde 45-75 °C'de yürüttükleri oksidasyonunda TMQ ve BP'nin yanında az miktarda C-O kenetlenme ürününde (Şekil 3.50) oluştuğunu bildirmiştir. Ayrıca TMP oksidasyonunda aynı C-O kenetlenme ürününün oluştuğu Mastrorilli ve ark. (2001) tarafından da belirtilmiştir. TMQ'nun karakterizasyonu ise ¹H NMR spektrumundan, GC-MS spektrumundan ve bu spektrumun cihazdaki MS kütüphanesi ile karşılaştırılması sonucu yapılmıştır. BP, D ve TMQ bileşiklerine ait GC-MS spektrumları Şekil 3.48, 3.49 ve 3.51'de verilmiştir. Ayrıca D kenetlenme bileşiği saf olarak izole edilemediğinden BP için hesaplanan dedektör respons faktörü bu bileşiğin miktarının hesaplanmasında da kullanılmıştır.



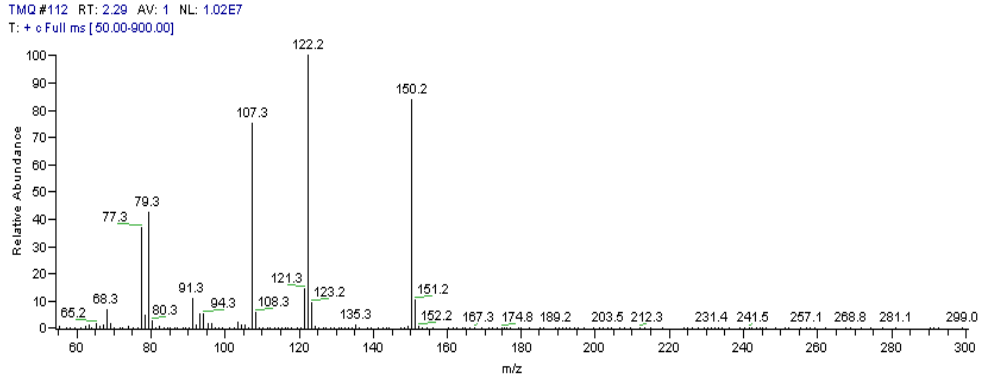
Şekil 3.48. BP'nin GC-MS spektrumu



Şekil 3.49. Dimerik D'nin GC-MS spektrumu

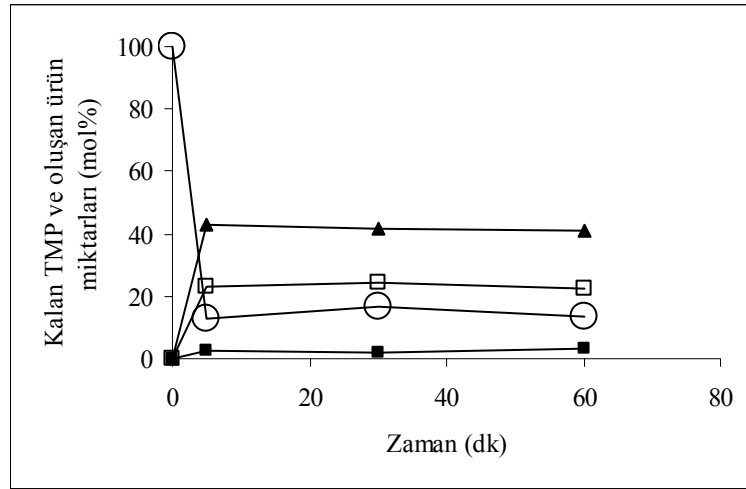


Şekil 3.50. Dimerik D'nin kimyasal yapısı



Şekil 3.51. TMQ'nun GC-MS spektrumu

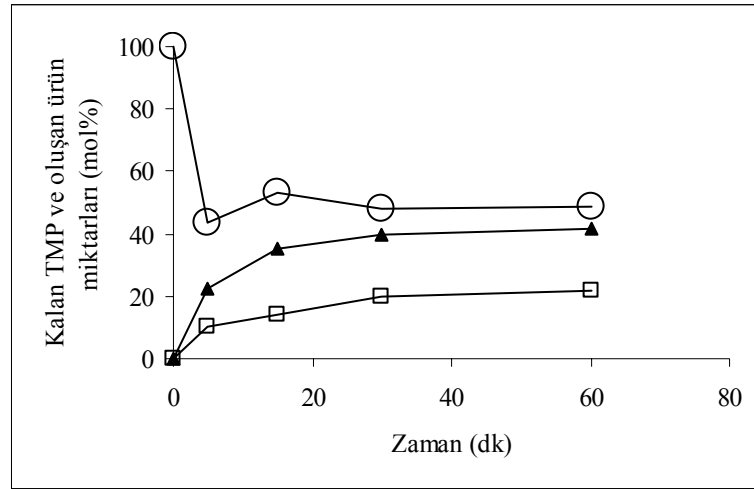
[FePcTS] ile katalizlenmiş TMP'nin Bu^tOOH ile oksidasyonunda ürünlerin ve kalan TMP mol yüzdelerinin zamana göre değişimi katalizör:substrat:oksidant mol oranlarının 1:300:600 olduğu reaksiyon için Şekil 3.52'de verilmiştir. Bu reaksiyondaki katalizör, substrat ve oksidant mol oranları ve bunların miktarları standart reaksiyon değerleri olarak kabul edilmiş ve diğer reaksiyonlarda bu katalizör, substrat ve oksidant miktarından biri değiştirilerek reaksiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Bu standart reaksiyonda TMP'nin ürünlere dönüşümünün reaksiyonun ilk 5 dakikasında %87,2'ye ulaştığı daha sonra reaksiyon hızının zamanla azalması nedeniyle dönüşümün neredeyse sabitlendiği görülmüştür. TMP'nin 3 saat sonraki dönüşümünün %91,8 olduğu belirlenmiştir. Şekil 3.52'de verilen reaksiyon grafiği D ve BP oluşumlarının ilk 5 dakikada hızlı olduğunu göstermektedir. Bu ürünlerin verimleri ilk 5 dakikada sırasıyla %23,0 ve %43,0 olarak belirlenmiştir. Bu reaksiyonda ilk 5 dakikada oluşan TMQ mol % si ise sadece %2,3'dür.



Şekil 3.52. TMP'nin (0,300 mmol) Bu'OOH (0,600 mmol) ile [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağlılığı. Hacim 4,5 ml, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. (○) TMP; (■) TMQ; (□) D, (▲) BP

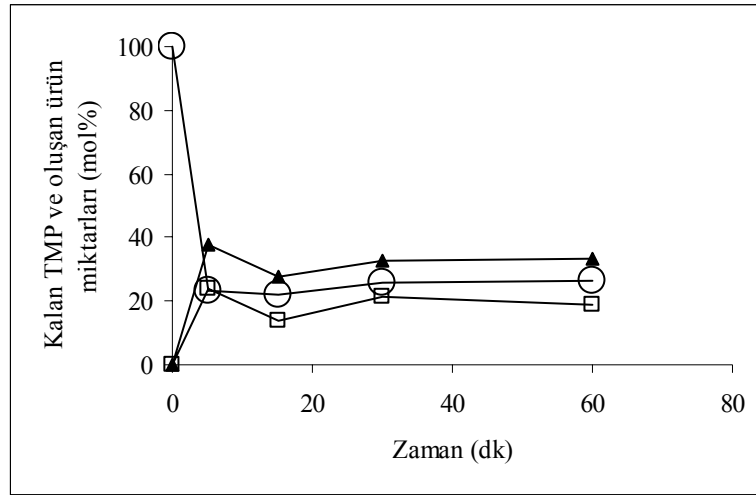
Yukarıda verilen örnek reaksiyonun yanında TMP oksidasyonunun farklı substrat veya oksidant derişimlerine bağılıklarına ilişkin grafikler Şekil 3.52-3.56'da verilmiş olup her deney için ürün bileşim ve miktarları belirlenmiştir. Bu oksidasyon reaksiyonu için 5 dakika sonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve oluşan D ve BP miktarları ise Çizelge 3.7'de verilmiştir.

TMP/[FePcTS] mol oranının 300 olduğu durumda farklı oksidant miktarları ile yürütülen reaksiyonlarda (Çizelge 3.7, reaksiyon I-III) oksidant miktarı arttıkça TMP dönüşümü ile D ve BP oluşumları artmıştır. Ortama konulan Bu'OOH miktarının substrat miktarıyla aynı olduğu durumda (Şekil 3.53, Çizelge 3.7, reaksiyon II) TMP dönüşümü, D ve BP oluşumları reaksiyonun ilk 5 dakikası içerisinde hızlı bir şekilde gerçekleşmekte daha sonrasında neredeyse sabitlenmektedirler. Katalizör:substrat:oksidant mol oranlarının 1:300:300 olduğu bu sistemde ilk 5 dakikada %56,1 TMP dönüşümü, %10,2 D verimi ve %22,2 BP verimi elde edilmiştir. Bu reaksiyonda TMQ oluşumu gözlenmemiştir.



Şekil 3.53. TMP'nin (0,300 mmol) Bu'OOH (0,300 mmol) ile [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağlılığı. Hacim 4,5 ml, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. (○) TMP; (□) D, (▲) BP

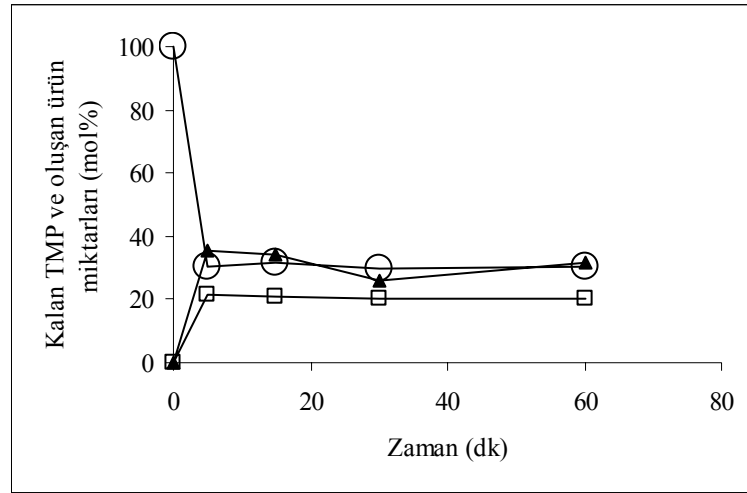
Oksidant substrat mol oranının 1,50 olarak kullanıldığı reaksiyonda da (Çizelge 3.7, reaksiyon III) benzer davranış gözlenmiş ve bu reaksiyonda TMP dönüşümünü ve ürün oluşumunu gösteren grafik Şekil 3.54'de; 5 dakikalık reaksiyon süresi sonunda geriye kalan TMP ve oluşan ürünlerin mol %'leri Çizelge 3.7'de verilmiştir.



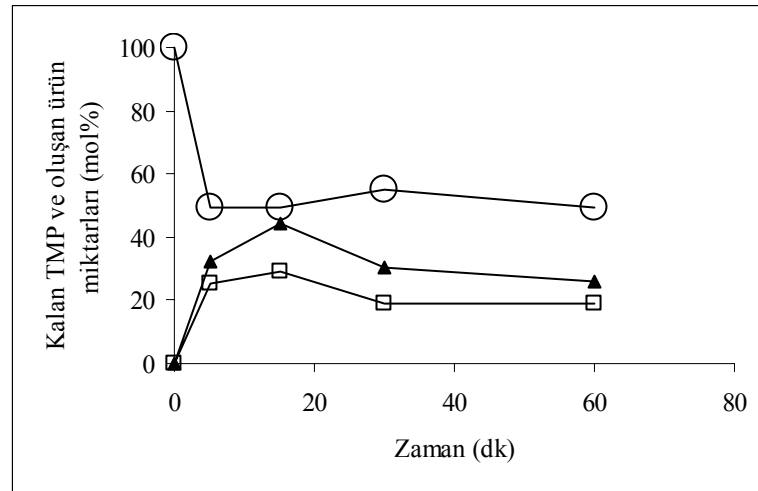
Şekil 3.54. TMP'nin (0,300 mmol) Bu'OOH (0,450 mmol) ile [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelерinin zamana bağlılığı. Hacim 4,5 ml, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. (○) TMP, (□) D, (▲) BP

Katalizörü içermeyen ortamda Bu'OOH ile TMP oksitlenmeye çalışıldığında ise hiçbir oksidasyon ürünü gözlenmemiştir. Bu durum oksidasyon prosesinde katalizörün gerekli olduğu sonucu çıkmaktadır.

Katalizörün ve oksidant derişimleri mol oranının 1/600 olarak korunduğu ancak katalizör ve substrat derişimlerinin mol oranlarının 1/300'den 1/600 ve 1/1000 olarak değiştirildiği iki reaksiyon (Çizelge 3.7, reaksiyon IV ve V) yürütülmüş ve bu reaksiyonları TMP dönüşümü ve ürün oluşumunun zamana bağlılığı Şekil 3.55 ve 3.56'da verilmiştir. Katalizörün ve oksidantın aynı derişimleri için kullanılan substrat miktarı arttıkça 5 dakika sonunda elde edilen TMP dönüşümü %87,2'den (reaksiyon I) %50,5'e düştüğü ancak dönüşen TMP miktarının arttığı (reaksiyon V), D veriminin ise pek değişmediği ve BP veriminin %43,0'dan %32,6'ya düştüğü gözlenmiştir. Reaksiyon V'de oksidant sınırlayıcı ajandır.



Şekil 3.55. TMP'nin (0,600 mmol) Bu'OOH (0,600 mmol) ile [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelерinin zamana bağlılığı. Hacim 4,5 ml, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. (○) TMP; (□) D, (▲) BP



Şekil 3.56. TMP'nin (1,000 mmol) Bu'OOH (0,600 mmol) ile [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelерinin zamana bağlılığı. Hacim 4,5 ml, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. (○) TMP; (□) D, (▲) BP

Sonuç olarak farklı TMP ve Bu'OOH miktarlarında [FePcTS] katalizörü varlığında yürütülen reaksiyonlar hedeflenen ürün TMQ'yu oluşturmamış veya

çok az oluşturmuştur. Bu nedenle TMP'nin Bu'OOH ile bu katalizör varlığında oksidasyon reaksiyonları daha ayrıntılı incelenmemiştir.

Çizelge 3.7. [FePcTS] katalizörü varlığında Bu'OOH ile TMP oksidasyonunun 8:1 (v/v) metanol-su karışımında 5 dakikalık reaksiyon sonunda TMP dönüşümü ve ürün dağılımı

Reak.	TMP (mmol)	Bu'OOH (mmol)	[FePcTS] (mmol)	Geriye kalan TMP (%)	D (%) ^{b,c}	BP (%) ^{b,c}
I	0,300	0,600	1,0x10 ⁻³	12,8	23,0 (11,5)	43,0 (21,5)
II	0,300	0,300	1,0x10 ⁻³	43,9	10,2 (5,1)	22,2 (11,1)
III	0,300	0,450	1,0x10 ⁻³	23,1	23,6 (11,8)	37,8 (18,9)
IV	0,600	0,600	1,0x10 ⁻³	30,4	21,4 (10,7)	35,6 (17,8)
V	1,000	0,600	1,0x10 ⁻³	49,5	25,6 (12,8)	32,6 (16,3)

^aHacim 4,5 ml, oda sıcaklığı.

^b D ve BP üretmek için harcanan TMP mol yüzdesi.

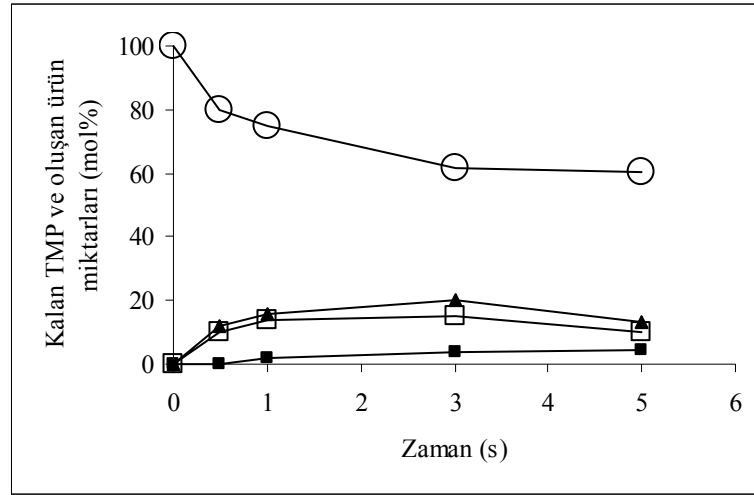
^cParantez içinde verilen değerler D ve BP miktarına bağlı mol yüzdeleri.

Literatürde Bu'OOH ile [FePcTS]'nin özellikle destekli halinin katalizörlüğünde TMP'nin oksidasyonuna yönelik yapılan çalışmada (Sorokin ve Tuel 1999), 0,160 mmol TMP'nin 1,6x10⁻³ mmol homojen [FePcTS] katalizörlüğünde (substrat/katalizör mol oranı 100) Bu'OOH ile 8 ml 1,2-dikloroetandaki oksidasyonunda 30 °C'de 2 saat sonunda %96 TMP dönüşümü ve %47 TMQ verimi elde edilmiştir. Bu çalışma koşullarında TMP/[FePcTS] mol oranının 300 olduğu durumda 5 dakikada TMP dönüşümü %87,2 olarak gerçekleşmiştir. Ancak hedeflenen ürün TMQ'nun verimi ise sadece %2,3 olmuştur. Bu çalışmadaki TMP oksidasyonu literatürdeki çalışmadan daha hızlı gerçekleşmesine rağmen TMQ seçiciliği çok düşük olmuştur.

3.3.1.2. TMP'nin [CoPcTS] katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonu

TMP'nin Bu'OOH ile oksidasyonu [FePcTS] yerine [CoPcTS] kullanılarak da araştırılmıştır. Katalizör, substrat ve oksidant mol oranları 1:300:600 olarak seçilmiştir. Reaksiyonun ilk 30 dakikası sonunda TMP dönüşümü %20,1, D ve BP

verimleri sırasıyla %10,2 ve %12,0 olarak belirlenmiştir. Reaksiyon 5 saat boyunca takip edilmiş ve bu süre sonunda TMP dönüşümü %39,6, D ve BP verimleri sırasıyla %10,1 ve %13,1 olarak belirlenmiştir. Ayrıca reaksiyon süresi ilerledikçe reaksiyonda bir üçüncü ürün olarak az miktarda da olsa TMQ oluşumu gözlenmiştir. 5 saat sonunda elde edilen TMQ verimi ise sadece %4,6'dır (Şekil 3.57).



Şekil 3.57. TMP'nin (0,300 mmol) Bu'OOH (0,600 mmol) ile [CoPcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelерinin zamana bağlılığı. Hacim 4,5 ml, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. (○) TMP; (□) Dimer, (▲) BP

[CoPcTS] katalizörlüğünde Bu'OOH ile gerçekleştirilen TMP oksidasyon reaksiyonunun, [FePcTS] katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona göre çok yavaş olması ve hedeflenen ürün TMQ'yu çok az miktarda oluşturması nedeniyle bu katalizör varlığında TMP'nin Bu'OOH ile oksidasyonu ayrıntılı olarak incelenmemiştir.

3.3.2. TMP'nin okzon (potasyum peroksimonosülfat) ile oksidasyonu

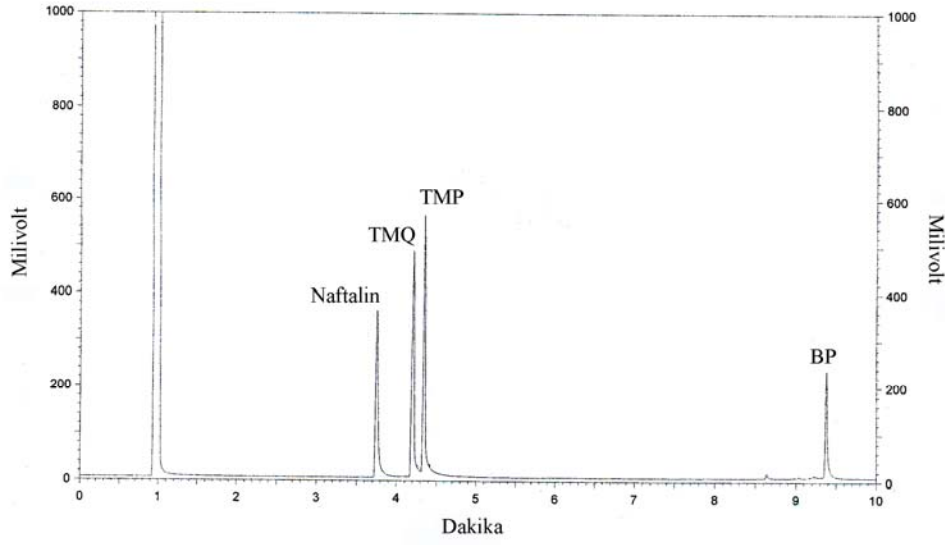
TMP'nin [FePcTS] ve [CoPcTS] katalizörlüğünde Bu'OOH ile oksidasyonu amaçlanan ürün TMQ'yu hemen hemen hiç oluşturmaması nedeniyle

başka bir oksidant (KHSO_5) ile TMP'nin oksidasyonu bu katalizörler varlığında araştırılmıştır. Reaksiyon koşulları da $\text{Bu}'\text{OOH}$ oksidantı ile katalizlenen reaksiyonlardaki koşullara benzer şekilde oluşturulmuştur. Metalofталosiyanın katalizörleri varlığında KHSO_5 içeren okzon ile çeşitli substratların oksidasyonu araştırılmış olmasına rağmen bugüne kadar TMP'nin oksidasyonuna yönelik bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Metalofталosiyanın/okzon sistemi ile oksidasyonu araştırılan substratlar 2,4,6-triklorofenol (Sanchez ve ark. 2001), pentaklorofenol (Fukushima ve Tatsumi 2006), orange II (Rismayani ve ark. 2004), timol (Milos 2001), karvakrol (Milos 2001), aromatik hidrokarbonlar (Sorokin ve Meunier 1998) ve 3,4-dimetoksibenzil alkoldür (Hampton ve Ford 1996).

Okzonun suda çözünürlüğü (256 g/L, 20 °C) oldukça yüksek olmasına rağmen metanolde oldukça düşüktür. Bu nedenle bu çalışmada kullanılan hacimce 8:1 metanol:su çözücü ortamında okzon kısmen çözünmektedir. Okzonun içinde aktif oksidant potasyum peroksimonosülfattır (KHSO_5) ve bu yapı okzonun her formül biriminde iki mol olarak bulunmaktadır. Bu çalışmada çizelgelerde verilen KHSO_5 miktarı ortama konulan KHSO_5 miktarını vermektedir. Standart bir reaksiyon için ortama konulan 0,600 mmol KHSO_5 içeren 0,1844 g okzondaki KHSO_5 'in 0,310 mmolünün sıvı faza geçtiği yapılan analiz sonucu belirlenmiştir. Bu da sıvı fazda oksidasyon için gerekli KHSO_5 'in olduğunu göstermektedir.

3.3.2.1. TMP'nin [FePcTS] katalizörlüğünde okzon (potasyum peroksimonosülfat) ile oksidasyonu

TMP oksidasyonu oksidant olarak okzon kullanılarak [FePcTS] katalizörlüğünde, oda sıcaklığında, metanol-su (8:1 v/v) karışımlarında yürütülmüştür. Hacim olarak 8:1 metanol-su oranı katalizör ve substrat için homojen bir reaksiyon ortamı sağlamaktadır. Şekil 3.58'de TMP'nin [FePcTS] katalizörlüğünde okzon ile gerçekleştirilen oksidasyon reaksiyonuna ait örnek bir GLC kromatogramı verilmiştir.

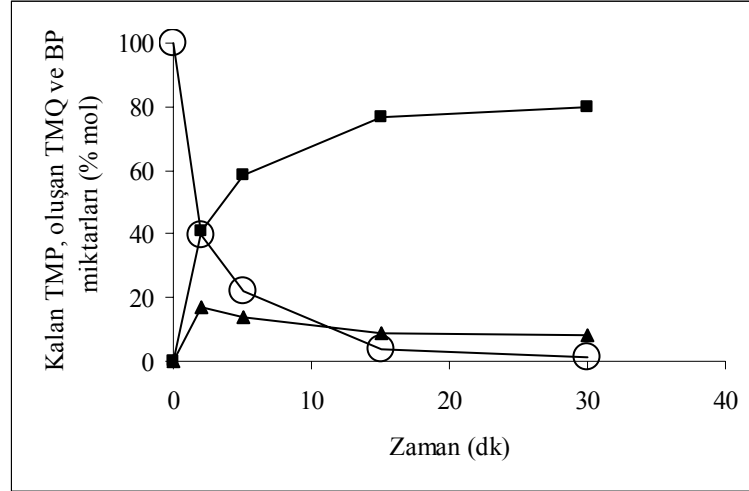


Şekil 3.58. [FePcTS] ile katalizlenmiş KHSO₅ ile TMP oksidasyon reaksiyon karışımının GLC kromatogramı

Reaksiyon ürünleri olarak TMQ ve BP (Şekil 1.15) oluşmuş ve daha da önemlisi ticari öneme sahip ve vitamin E öncüsü TMQ ana ürün olarak elde edilmiştir. Ayrıca oksidant olarak Bu^oOOH'ın kullanıldığı reaksiyonlarda oluşan dimer D (Şekil 3.50), okzonun oksidant olarak kullanıldığı reaksiyonlarda oluşmamıştır.

Örnek bir reaksiyon için [FePcTS] ile katalizlenmiş KHSO₅ ile TMP'nin oksidasyonunda kalan TMP miktarının ve oluşan ürünlerin miktarının zamana bağlılığını veren bir grafik Şekil 3.59'da verilmiştir. Bu reaksiyonda TMP:KHSO₅:[FePcTS] mol oranları 300:600:1 olarak kullanılmıştır. TMP dönüşümünün %77,8'e ulaştığı reaksiyonun ilk 5 dakikasından sonra reaksiyonun yavaş bir şekilde devam ettiği ve 30 dakika sonunda kullanılan TMP'nin neredeyse tamamının tükendiği belirlenmiştir. Aynı şekilde TMQ veriminin de ilk 5 dakikada yaklaşık %58,2, 30 dakika sonunda %79,6 değerine ulaştığı görülmüştür. TMP oksidasyonunun bir diğer ürünü olan BP ise reaksiyonun ilk anlarında (2 dakika) en yüksek verimle oluşmakta (%16,7) daha sonra artan reaksiyon zamanıyla miktarı azalmakta ve 30 dakika sonunda %8,0 değerine düşmektedir. Literatürde BP'nin TMP oksidasyonun ileri aşamalarında TMQ'ya

dönüştüğü bildirilmektedir (Trukhan ve Kholdeeva 2003). Burada da gözlenen BP veriminde zamanla azalışın bu nedenden kaynaklandığı düşünülmektedir.

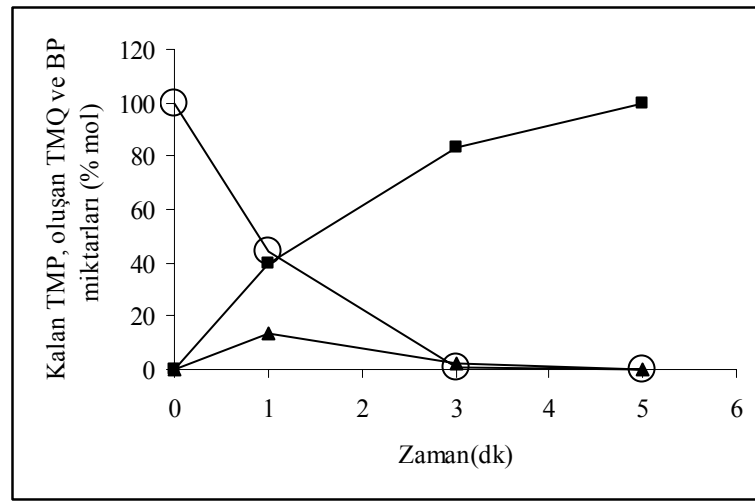


Şekil 3.59. TMP'nin (0,300 mmol) KHSO_5 (0,600 mmol) ile $[\text{FePcTS}]$ ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelерinin zamana bağlılığı. Hacim 4,5 ml, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. (○) TMP; (■) TMQ; (▲) BP

Yukarıda verilen örnek reaksiyonun yanında TMP oksidasyonunun substrat, $[\text{FePcTS}]$ ve KHSO_5 derişimlerine bağlılığı incelenmiş (Şekil 3.59-3.64) ve her deneyde ürün bileşimi ve miktarları belirlenmiştir. Bu oksidasyon reaksiyonu için 5 dakika ve 30 dakika sonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve oluşan TMQ ve BP miktarları ile ürünlerden TMQ için seçicilik Çizelge 3.8 ve 3.9'da verilmiştir.

TMP/ $[\text{FePcTS}]$ mol oranının 300 olduğu durumda farklı oksidant miktarları ile yürütölen reaksiyonlarda (Çizelge 3.8, reaksiyon I-VII) TMP dönüşümünün oksidant miktarı arttıkça artığı ve bu artışa paralel olarak TMQ oluşum yüzdesinin de arttığı ancak BP oluşum yüzdesinin KHSO_5/TMP mol oranının ≤ 2 olduğu reaksiyonlarda pek değişmediğı %14-19 arasında kaldığı görölmüştür. KHSO_5/TMP mol oranının 3 ve 4 olduğu durumda ise (Çizelge 3.8, reaksiyon II, III) TMP oksidasyonu daha hızlı gerçekleşmiş ve ürün seçiciliğı artmıştır. TMP/ $[\text{FePcTS}]$ mol oranının 300 olduğu reaksiyonlar içinde en yüksek

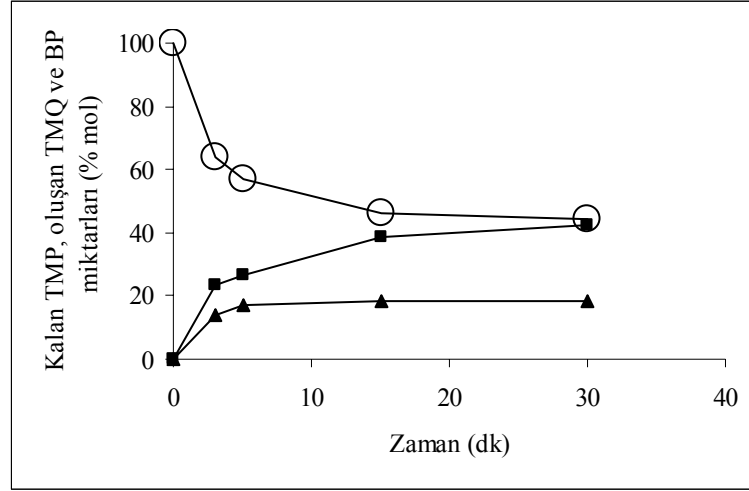
oksidant miktarının kullanıldığı reaksiyon II’de (Çizelge 3.8, Şekil 3.60) 1 dakika sonunda TMP dönüşümü %55,6, TMQ ve BP verimleri sırasıyla %39,8 ve %13,8 olarak gerçekleşmiş, 3 dakika sonunda neredeyse %100 TMP dönüşümü gerçekleşirken TMQ verimi %83,6 olarak elde edilmiştir. Bu reaksiyonda 5 dakika sonunda %100 TMP dönüşümü ve TMQ verimi elde edilmiştir. [FePcTS]:[TMP]:[KHSO₅] mol oranlarının 1:300:900 olarak kullanıldığı reaksiyonda ise 5 dakika sonunda % 88,5 TMP dönüşümü, sırasıyla %70,0 ve %8,8 TMQ ve BP verimleri elde edilmiştir.



Şekil 3.60. TMP'nin (0,300 mmol) KHSO₅ (1,200 mmol) ile [FePcTS] (1,0x10⁻³ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelilerinin zamana bağlılığı. Hacim 4,5 ml, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. (○) TMP; (■) TMQ; (▲) BP

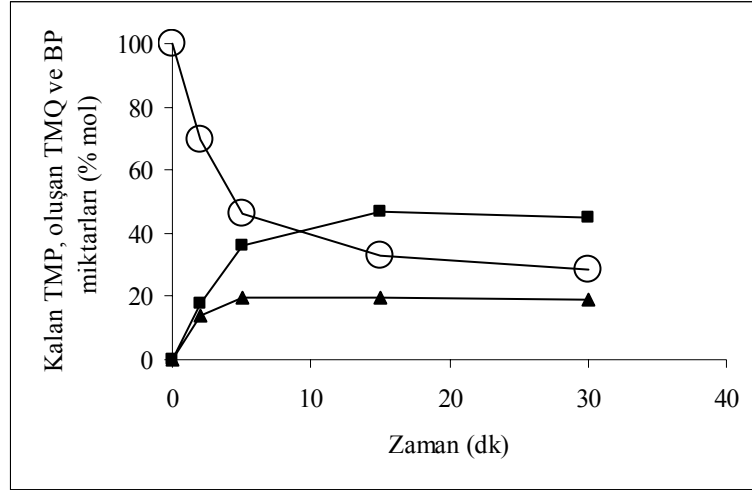
Ortama konulan KHSO₅ miktarının substrat miktarıyla aynı olduğu durumda ise (Şekil 3.61, Çizelge 3.8, reaksiyon IV) TMP dönüşümü, TMQ ve BP verimleri reaksiyonun ilk 2 dakikası içerisinde hızlı, daha sonrasında yavaş olarak artmakta ve aşağı-yukarı 15 dakika sonunda sabitlenmektedirler. Katalizör:substrat:oksidant mol oranlarının 1:300:300 olduğu bu sistemde ilk 5 dakika sonunda TMP dönüşümü yaklaşık %43,2 iken 30 dakika sonunda %55,5 olarak belirlenmiştir. TMQ ve BP verimleri ise ilk 5 dakika sonunda sırasıyla

yaklaşık %26,3 ve %17,2 iken 30 dakika sonunda % 42,6 ve %18,0 olarak belirlenmiştir.

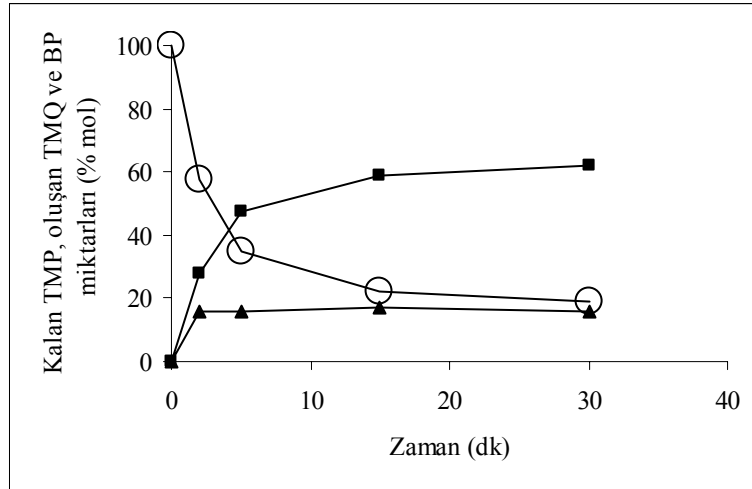


Şekil 3.61. TMP'nin (0,300 mmol) KHSO_5 (0,300 mmol) ile $[\text{FePcTS}]$ ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağlılığı. Hacim 4,5 ml, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. (○) TMP; (■) TMQ; (▲) BP

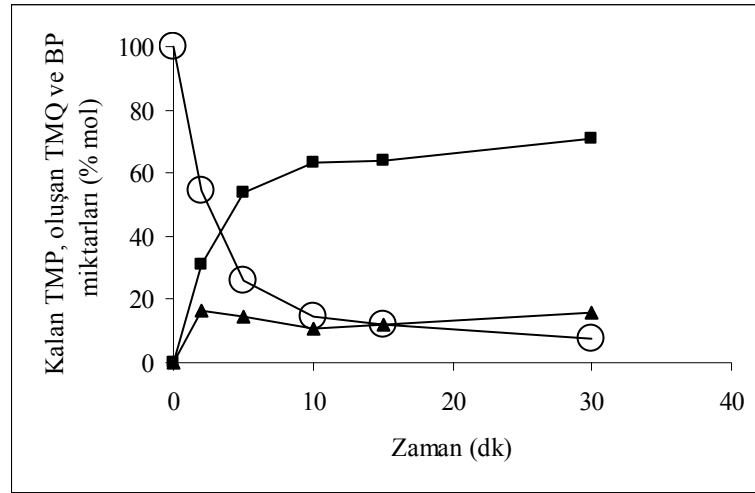
Oksidant substrat mol oranının 1,25, 1,50 ve 1,75 olarak kullanıldığı reaksiyonlarda da (Çizelge 3.8, reaksiyon V-VII) benzer davranış gözlenmiş ve bunların zamana karşı TMP dönüşümünü ve ürün oluşumunu gösteren grafikler Şekil 3.62-3.64'de; 5 ve 30 dakikalık reaksiyon süreleri sonunda geriye kalan TMP ve oluşan ürünlerin mol %'leri Çizelge 3.8 ve 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.62. TMP'nin (0,300 mmol) KHSO_5 (0,375 mmol) ile $[\text{FePcTS}]$ ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelерinin zamana bağılılığı. Hacim 4,5 ml, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. (○) TMP; (■) TMQ; (▲) BP



Şekil 3.63. TMP'nin (0,300 mmol) KHSO_5 (0,450 mmol) ile $[\text{FePcTS}]$ ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelерinin zamana bağılılığı. Hacim 4,5 ml, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. (○) TMP; (■) TMQ; (▲) BP



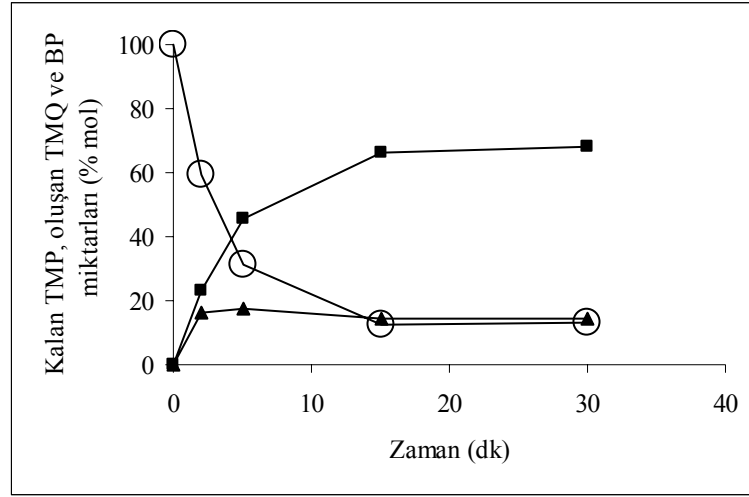
Şekil 3.64. TMP'nin (0,300 mmol) KHSO_5 (0,525 mmol) ile $[\text{FePcTS}]$ ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelерinin zamana bağıllığı. Hacim 4,5 ml, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. (○) TMP; (■) TMQ; (▲) BP

TMP'nin oksidasyonuna katalizör miktarının etkisi KHSO_5/TMP mol oranı 2 ve 4 olacak şekilde yürütölen reaksiyonlar ile araştırılmıştır. Burada da Çizelge 3.8 reaksiyon I standart reaksiyon olarak kabul edilmiş ve bu reaksiyondaki katalizör miktarının yarısının ve üçte birinin kullanıldığı reaksiyonlar yürütölmüştür.

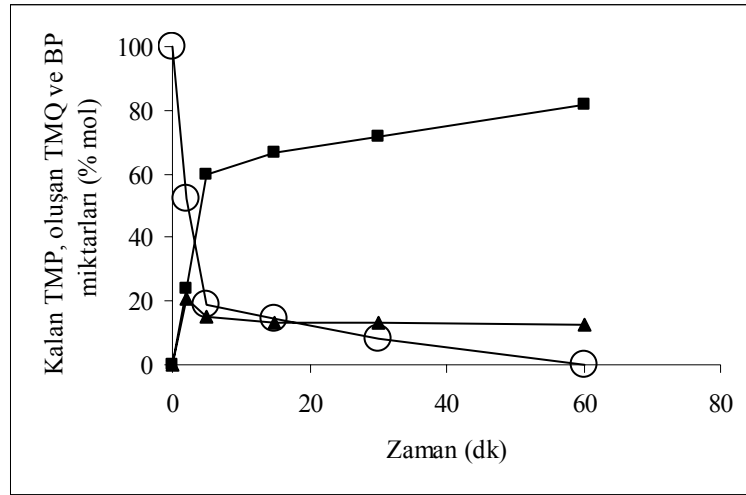
KHSO_5/TMP mol oranı 2 olacak şekilde yürütölen reaksiyonlarda (Çizelge 3.8 ve 3.9, reaksiyon VIII ve IX) $[\text{FePcTS}]$ derişiminin azalmasıyla TMQ verimi azalmış, BP verimi az da olsa artmıştır. KHSO_5/TMP mol oranı 2 olacak şekilde yürütölen reaksiyonlarda katalizör derişimi standart reaksiyondaki değerin üçte birine düşüröldüğü zaman (Çizelge 3.8, reaksiyon IX) TMP dönüşümü 5 dakika sonunda % 68,6, katalizör derişimi yarıya düşüröldüğü zaman ise (Çizelge 3.8, reaksiyon VIII) bu dönüşümün %81,3 olduğı belirlenmiştir. BP verimi ise reaksiyon IX ve VIII'de reaksiyonun 15. dakikasından sonra neredeyse sabitlenmişken (Şekil 3.65 ve 3.66) katalizör miktarının en yüksek miktarda kullanıldığı reaksiyonda (Şekil 3.59) ise BP zamanla azalmıştır. KHSO_5/TMP mol oranı 4 olacak şekilde yürütölen bir reaksiyonda katalizör derişimi standart reaksiyondaki değerin yarısına düşüröldüğü zaman (Çizelge 3.8, reaksiyon X) ise

1 dakika sonunda TMP dönüşümü %48,7, TMQ ve BP verimleri sırasıyla %32,5 ve %9,4 gerçekleşmiş, 5 dakika sonunda ise TMP dönüşümünün % 98,6, TMQ ve BP verimlerinin sırasıyla %82,2 ve %3,8 olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.67, Çizelge 3.8, reaksiyon X). Reaksiyon ortamına aşırı miktarda oksidant konulduğu zaman daha az katalizör kullanılsa bile reaksiyonun daha etkin şekilde gerçekleştiği görülmüştür.

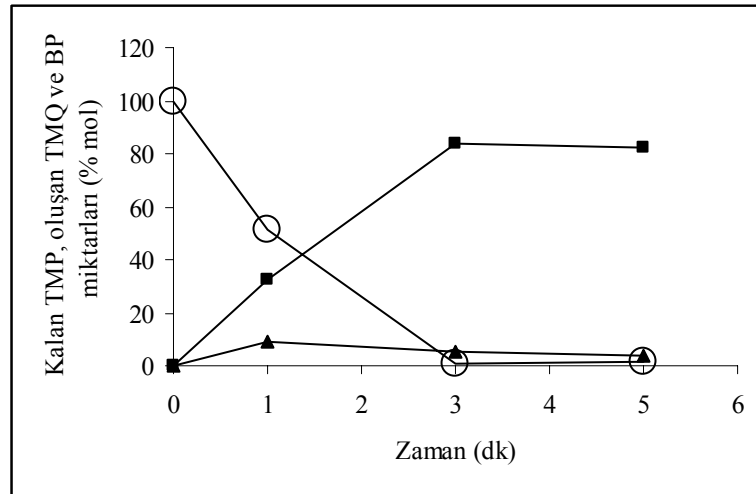
[FePcTS] katalizörü içermeyen ortamda KHSO_5 ile TMP oksitlenmeye çalışıldığında ise hiçbir oksidasyon ürünü gözlenmemiştir. Bu durum oksidasyon prosesinde katalizörün gerekli olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.65. TMP'nin (0,300 mmol) KHSO_5 (0,600 mmol) ile [FePcTS] ($3,3 \times 10^{-4}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağlılığı. Hacim 4,5 ml, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. (○) TMP; (■) TMQ; (▲) BP



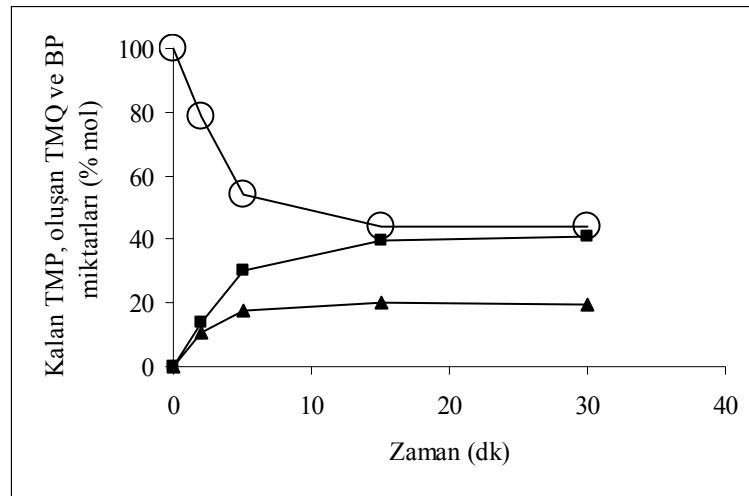
Şekil 3.66. TMP'nin (0,300 mmol) KHSO₅ (0,600 mmol) ile [FePcTS] ($5,0 \times 10^{-4}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelерinin zamana bağılılığı. Hacim 4,5 ml, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. (○) TMP; (■) TMQ; (▲) BP



Şekil 3.67. TMP'nin (0,300 mmol) KHSO₅ (1,200 mmol) ile [FePcTS] ($5,0 \times 10^{-4}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelерinin zamana bağılılığı. Hacim 4,5 ml, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. (○) TMP; (■) TMQ; (▲) BP

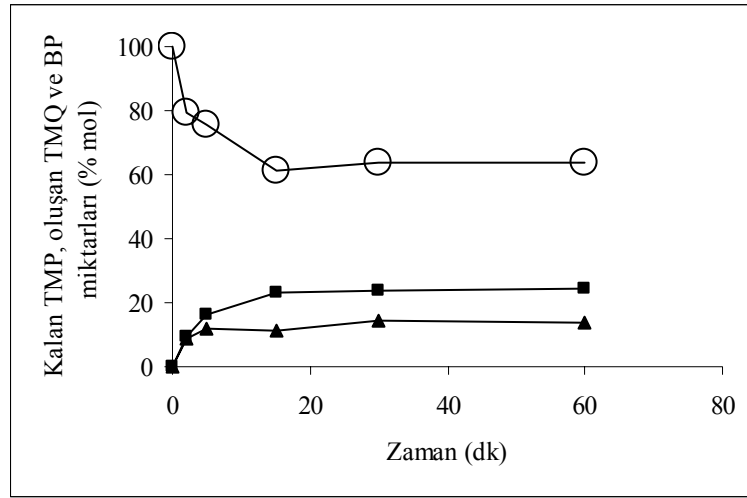
Katalizör ve oksidant derişimleri mol oranının 1/600 olarak korunduğu ancak katalizör ve substrat derişimlerinin mol oranlarının 1/300'den 1/600 ve

1/1000 olarak değiştirildiği iki reaksiyon (Çizelge 3.8, reaksiyon XI ve XII) yürütülmüş ve bu reaksiyonları TMP dönüşümü ve ürün oluşumunun zamana bağlılığı Şekil 3.68 ve 3.69'da verilmiştir. Katalizörün ve oksidantın aynı derişimleri için kullanılan substrat miktarı arttıkça 30 dakika sonunda elde edilen TMP dönüşüm yüzdesi ve TMQ verimi yüzdesi düşmüş olmasına rağmen TMP dönüşüm miktarı 0,296 mmolden (reaksiyon I), reaksiyon XI'de 0,334 mmole ve reaksiyon XII'de 0,366 mmole yükselmiştir. Buna karşılık TMQ verimi ise 0,239 mmolden (reaksiyon I) 0,246 mmole (reaksiyon XI) ve 0,239 mmole (reaksiyon XII) değişen miktarda gerçekleşmiştir. TMQ miktarının substrat miktarının artışına paralel artış göstermemesi yüksek TMP derişiminin kenetlenme ürünü BP'nin verimini arttırmasından kaynaklanmıştır. Reaksiyon XII'de oksidant sınırlayıcı ajandır. BP oluşumu reaksiyon XI ve XII'de reaksiyonun ilk 5 dakikasında hızlı bir şekilde sonra yavaşça artıp 15 dakika sonunda sabitlenmiştir.



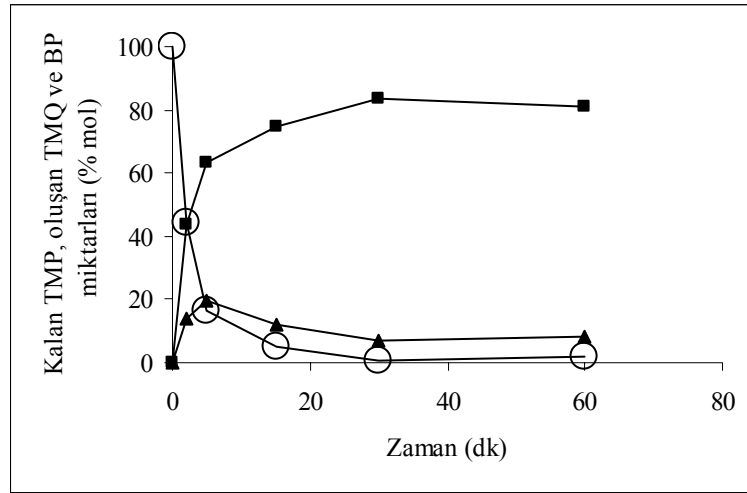
Şekil 3.68. TMP'nin (0,600 mmol) KHSO_5 (0,600 mmol) ile $[\text{FePcTS}]$ ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelilerinin zamana bağlılığı. Hacim 4,5 ml, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. (○) TMP; (■) TMQ; (▲) BP

Substrat/oksidant mol oranları 1 olan reaksiyon IV ve XI karşılaştırıldığında ise reaksiyona giren TMP ve oluşan TMQ ve BP yüzde miktarlarının hemen hemen aynı olduğu gözlenmiştir.

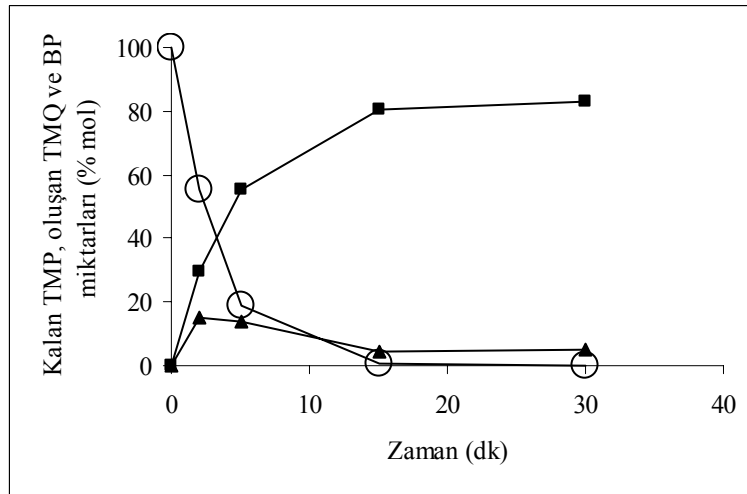


Şekil 3.69. TMP'nin (1,000 mmol) KHSO_5 (0,600 mmol) ile $[\text{FePcTS}]$ ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelерinin zamana bağlılığı. Hacim 4,5 ml, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. (○) TMP; (■) TMQ; (▲) BP

$[\text{FePcTS}]$ miktarının $1,0 \times 10^{-3}$ mmol olduğu ancak $[\text{oksidant}]/[\text{substrat}]$ mol oranının 2 olacak şekilde kullanılan substrat ve oksidant miktarları artırarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise (Şekil 3.57, 3.70 ve 3.71, Çizelge 3.8, reaksiyon I, XIII ve XIV) her üç reaksiyonun da hızlı ve verimli gerçekleştiği görülmüştür. Her üç reaksiyonda da 30 dakika sonunda kullanılan substratın neredeyse tamamı tükenmiş, TMQ verimi substrat miktarı arttıkça artmış ve her durumda da yaklaşık $>90\%$ değerlerinde TMQ için seçicilik elde edilmiştir. Reaksiyon I, XIII ve VIX'de BP verimi reaksiyonun ilk dakikalarında en yüksek değere ulaşırken zamanla bu değerlerin azaldığı görülmüştür. Ortama oksidantın aşırısı konulduğunda zamanla TMP miktarının azalmasından kaynaklanarak oksidasyon reaksiyonu sonucu oluşan BP ürününün oksitlendiği düşünülmektedir. Reaksiyon VIX için Çizelge 3.8'de verilen değerlerden anlaşılacağı üzere $[\text{oksidant}]/[\text{substrat}]$ mol oranının 2 olduğu sistemlerde katalizörün 1000 katı substrat kullanıldığı durumda bile $[\text{FePcTS}]/\text{okzon}$ sistemi TMP oksidasyonunu başarılı şekilde gerçekleştirebilmektedir. Dolayısıyla bu koşullarda katalizör döngü sayısı yaklaşık 1000 olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 3.70. TMP'nin (0,600 mmol) KHSO₅ (1,200 mmol) ile [FePcTS] (1,0x10⁻³ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelерinin zamana bağıllığı. Hacim 4,5 ml, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. (○) TMP; (■) TMQ; (▲) BP



Şekil 3.71. TMP'nin (1,000 mmol) KHSO₅ (2,000 mmol) ile [FePcTS] (1,0x10⁻³ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelерinin zamana bağıllığı. Hacim 4,5 ml, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. (○) TMP; (■) TMQ; (▲) BP

Çizelge 3.8. [FePcTS] katalizörü varlığında KHSO₅ ile TMP oksidasyonunun 8:1 (v/v) metanol-su karışımında 5 dakikalık reaksiyon sonunda TMP dönüşümü ve ürün dağılımı

Reak.	TMP (mmol)	KHSO ₅ (mmol)	[FePcTS] (mmol)	Geriye kalan TMP (%)	TMQ (%) ^{b,c}	BP (%) ^{b,c}	% TMQ Seçiciliği ^d
I	0,300	0,600	1,0x10 ⁻³	22,2	58,2	13,6 (6,8)	81,1
II	0,300	1,200	1,0x10 ⁻³	0	100	0	100
III	0,300	0,900	1,0x10 ⁻³	11,5	70,0	8,8 (4,4)	88,8
IV	0,300	0,300	1,0x10 ⁻³	56,8	26,3	17,2 (8,6)	60,5
V	0,300	0,375	1,0x10 ⁻³	46,0	36,3	19,4 (9,7)	65,2
VI	0,300	0,450	1,0x10 ⁻³	34,6	47,3	16,0 (8,0)	74,7
VII	0,300	0,525	1,0x10 ⁻³	25,9	53,6	14,2 (7,1)	79,1
VIII	0,300	0,600	0,5x10 ⁻³	18,7	59,9	15,2 (7,6)	79,8
IX	0,300	0,600	0,33x10 ⁻³	31,4	45,9	17,2 (8,6)	72,7
X	0,300	1,200	0,5x10 ⁻³	1,4	82,2	3,8 (1,9)	95,6
XI	0,600	0,600	1,0x10 ⁻³	54,4	30,0	17,8 (8,9)	62,8
XII	1,000	0,600	1,0x10 ⁻³	75,5	16,1	12,0 (6,0)	57,3
XIII	0,600	1,200	1,0x10 ⁻³	16,2	63,3	19,8 (9,9)	76,2
XIV	1,000	2,000	1,0x10 ⁻³	19,0	55,5	13,6 (6,8)	80,3

^a Hacim 4,5 ml, oda sıcaklığı.

^b TMQ ve BP üretmek için harcanan TMP mol yüzdesi.

^c Parantez içinde verilen değerler BP miktarına bağlı mol yüzdeleri.

^d [(mol TMQ) / (mol TMQ + mol BP)]x100.

Çizelge 3.9. [FePcTS] katalizörü varlığında KHSO₅ ile TMP oksidasyonunun 8:1 (v/v) metanol-su karışımında 30 dakikalık reaksiyon sonunda TMP dönüşümü ve ürün dağılımı

Reak.	TMP (mmol)	KHSO ₅ (mmol)	[FePcTS] (mmol)	Geriye kalan TMP (%)	TMQ (%) ^{b,c}	BP (%) ^{b,c}	% TMQ Seçiciliği ^d
I	0,300	0,600	1,0x10 ⁻³	1,5	79,6	8,0 (4,0)	90,9
II	0,300	1,200	1,0x10 ⁻³	0	100	0	100
III	0,300	0,900	1,0x10 ⁻³	0	97,6	2,2 (1,1)	97,8
IV	0,300	0,300	1,0x10 ⁻³	44,5	42,6	18,0 (9,0)	70,2
V	0,300	0,375	1,0x10 ⁻³	28,2	45,2	19,0 (9,5)	70,4
VI	0,300	0,450	1,0x10 ⁻³	19,1	62,1	16,0 (8,0)	79,4
VII	0,300	0,525	1,0x10 ⁻³	7,7	71,2	16,0 (8,0)	81,7
VIII	0,300	0,600	0,5x10 ⁻³	7,9	72,0	13,0 (6,5)	84,7
IX	0,300	0,600	0,33x10 ⁻³	13,0	68,4	14,6 (7,3)	82,4
X	0,300	1,200	0,5x10 ⁻³	-	-	-	-
XI	0,600	0,600	1,0x10 ⁻³	44,3	41,0	19,6 (9,8)	67,7
XII	1,000	0,600	1,0x10 ⁻³	63,7	23,9	14,0 (7,0)	63,1
XIII	0,600	1,200	1,0x10 ⁻³	0,5	83,7	7,0 (3,5)	92,3
XIV	1,000	2,000	1,0x10 ⁻³	0,3	83,0	5,0 (2,5)	94,3

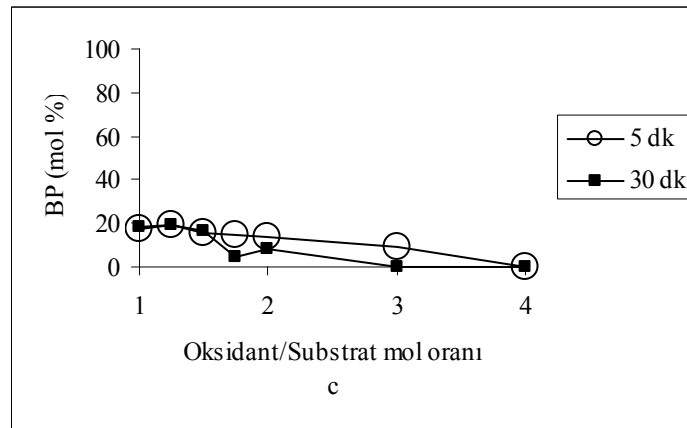
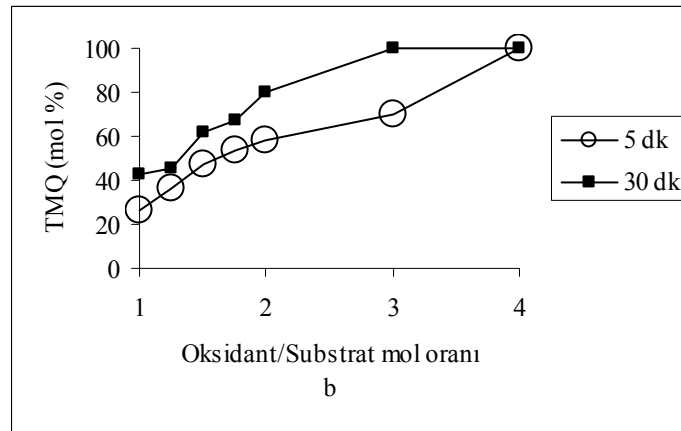
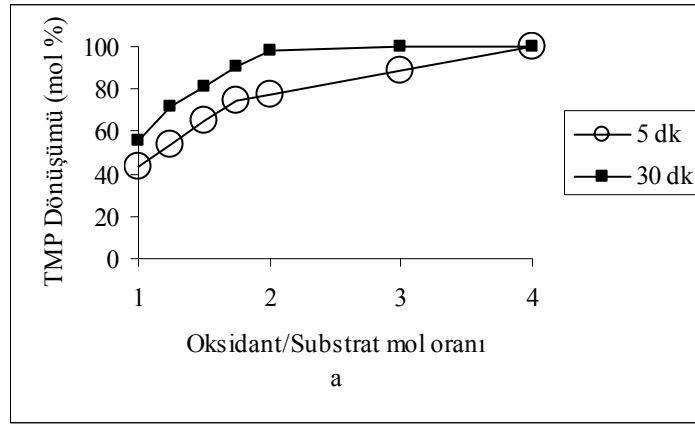
^a Hacim 4,5 ml, oda sıcaklığı.

^b TMQ ve BP üretmek için harcanan TMP mol yüzdesi.

^c Parantez içinde verilen değerler BP miktarına bağlı mol yüzdeleri.

^d [(mol TMQ) / (mol TMQ + mol BP)]x100.

[FePcTS]/[KHSO₅] katalitik sistemi ile farklı [KHSO₅]/[TMP] mol oranları için gerçekleştirilen TMP oksidasyonlarında TMP dönüşüm, TMQ ve BP oluşum yüzdelerinin zamanla değişimleri 5 ve 30 dakikalar için Şekil 3.72'deki grafiklerde verilmiştir.



Şekil 3.72. Farklı miktarlarda KHSO_5 ile TMP'nin (0,300 mmol) $[\text{FePcTS}] (1,0 \times 10^{-3})$ katalizörlüğünde oksidasyonunda 5 ve 30 dakika sonundaki TMP % dönüşümü, TMQ ve BP % verimleri. Hacim 4,5 ml 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. a: TMP, b: TMQ, c: BP

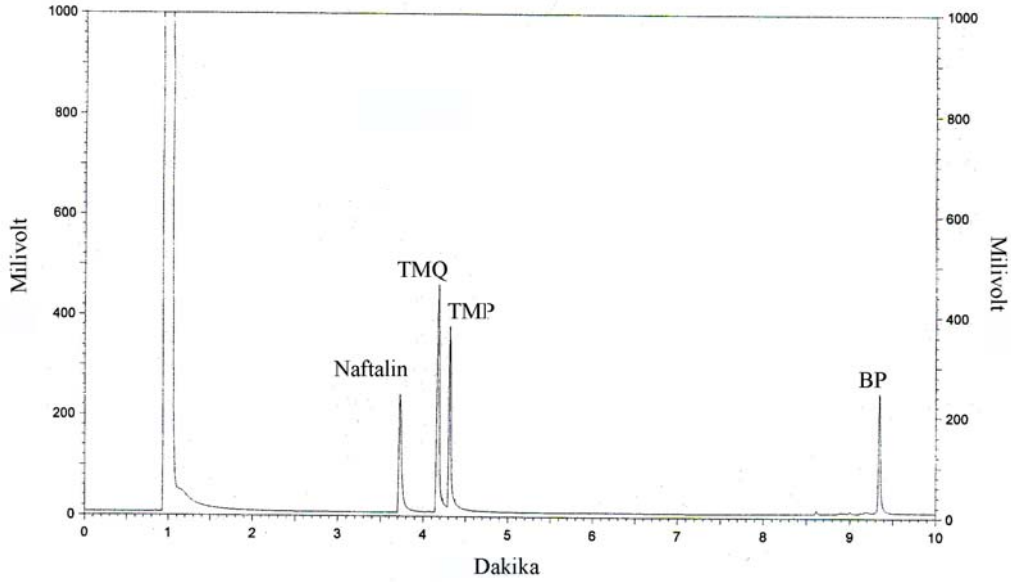
Ayrıca çözücü miktarına bağlı olarak KHSO_5 'in reaksiyon ortamındaki çözünürlüğünün reaksiyon hızına etkisini incelemek için $[\text{FePcTS}]$ ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol), TMP (0,300 mmol) ve KHSO_5 (1,200 mmol) miktarlarındaki bir reaksiyon da, metanol ve su oranı korunarak 4,5 ml yerine 9,0 ml'de gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyona ait 1 dakikalık reaksiyon süresi sonunda TMP dönüşümü ve TMQ ve BP verimleri sırasıyla %61,1, %42,1 ve %18,2 olarak gerçekleşmiştir. Kullanılan çözücü miktarı metanol-su oranı aynı kalarak artırıldığında ancak aynı katalizör, substrat ve oksidant miktarlarının kullanıldığı reaksiyona göre TMP dönüşümü ile TMQ veriminin biraz arttığı, buna karşılık BP miktarının ise daha fazla arttığı görülmüştür. Sonuçta KHSO_5 'in reaksiyon ortamında çözünme hızının reaksiyon hızı üzerinde belirleyici olmadığı belirlenmiştir.

TMP'nin $[\text{FePcTS}]$ homojen katalizörlüğünde KHSO_5 ile oksidasyonu gerek bu çalışmada oksidant olarak $\text{Bu}'\text{OOH}$ 'nin kullanıldığı zaman elde edilen sonuca göre gerek Sorokin ve Tuel'in (1999) çalışmasındaki sonuca göre hem katalitik açıdan hem de ürün bileşimi açısından çok daha etkin bir sistem olmuştur. KHSO_5 oksidant olarak kullanıldığı zaman yüksek TMP/ $[\text{FePcTS}]$ oranlarında bile %100'e yakın TMP dönüşümleri ve %90'ların üzerinde hatta %100'e varan TMQ seçicilikleri elde edilmiştir.

3.3.2.2. TMP'nin $[\text{CoPcTS}]$ katalizörlüğünde okzon (potasyum peroksimonosülfat) ile oksidasyonu

Metaloftalosiyenin katalitik etkinlikleri oksidanttan oksidanta farklılıklar göstermektedir. $\text{Bu}'\text{OOH}$ oksidantı kullanıldığında $[\text{FePcTS}]$ 'ye göre daha düşük katalitik aktivite gösteren $[\text{CoPcTS}]$ 'nin KHSO_5 oksidantı için TMP oksidasyonunda katalitik davranışını görmek için bir seri deney yürütülmüştür. TMP'nin $[\text{CoPcTS}]$ katalizörlüğünde KHSO_5 ile oksidasyonu $[\text{FePcTS}]$ katalizörünün kullanıldığı reaksiyonlarda olduğu gibi oda sıcaklığında, metanol-su (8:1 v/v) karışımlarında yürütülmüştür. Oksidasyon reaksiyonlarında kullanılan $[\text{CoPcTS}]$ katalizörünün reaksiyonlardaki katalitik etkinliği ve ürün bileşimi farklı oksidant miktarlarında, farklı zamanlarda yürütülen reaksiyonlar ile belirlenmiştir.

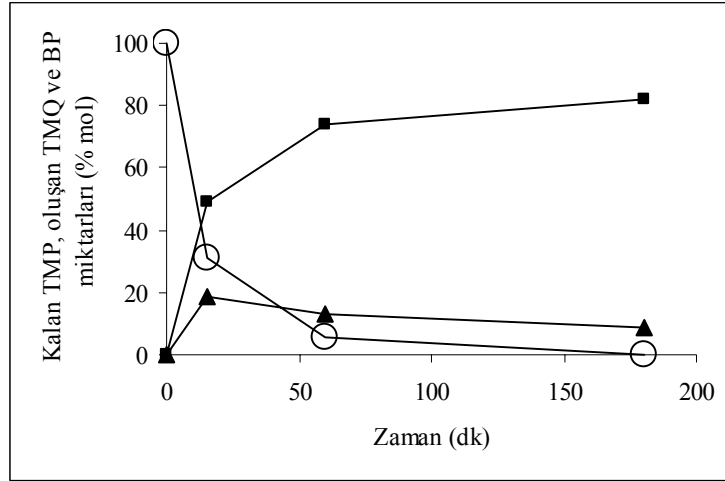
Şekil 3.73’de TMP’nin [CoPcTS] katalizörlüğünde okzon ile gerçekleştirilen oksidasyon reaksiyonuna ait örnek bir GLC kromatogramı verilmiştir. Bu katalizörde, [FePcTS] katalizörünün kullanıldığı reaksiyonlardaki gibi bir ürün bileşimi vermiştir.



Şekil 3.73. [CoPcTS] ile katalizlenmiş KHSO_5 ile TMP oksidasyon reaksiyon karışımının GLC kromatogramı

Şekil 3.74’de ise tipik bir reaksiyonda TMP’nin [CoPcTS] tarafından katalizlenmiş KHSO_5 ile oksidasyonunda reaksiyondan geriye kalan TMP’nin ve oluşan ürünlerin mol yüzdelerinin zamana bağlılığı görülmektedir. Katalizör:substrat:oksidant 1:300:600 mol oranları olarak kullanılan bu (Şekil 3.74 ve Çizelge 3.10, reaksiyon I) reaksiyonun ilk 15 dakika içinde reaksiyonun hızlı bir şekilde yürüdüğü, bu süreden sonra TMP dönüşümü ve TMQ oluşumunun ilk 15 dakikaya göre daha yavaş bir şekilde arttığı gözlenmiştir. BP veriminin zamanla az da olsa azaldığı görülmüştür. Oksidasyon reaksiyonunun ilk 15 dakikasında TMP dönüşümü % 69,2, TMQ verimi % 48,9 ve BP verimi ise % 18,4 olarak belirlenmiştir. Bu reaksiyon 3 saat boyunca devam ettirildiğinde ise ortama konulmuş olan TMP’nin tamamının tükendiği, TMQ ve BP verimlerinin ise sırasıyla % 81,8 ve % 8,8 olduğu belirlenmiştir. Reaksiyona girmeden kalan

TMP ve ürün TMQ ve BP miktarlarının toplamı gözönüne alındığında gözlenebilir miktarda başka bir ürünün oluşmadığı anlaşılmıştır. Benzer koşullarda [FePcTS] katalizörlüğünde yürütülen reaksiyonda [CoPcTS] ile yürütülen reaksiyona göre TMP dönüşümü, TMQ ve BP verimleri daha yüksek gerçekleşmiştir.

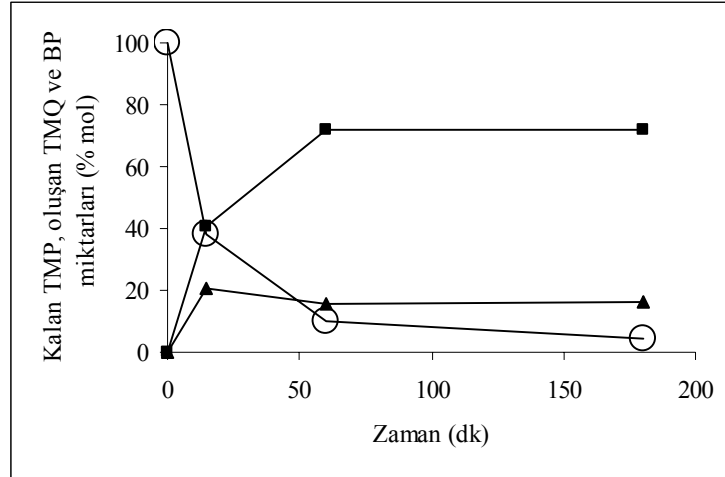


Şekil 3.74. TMP'nin (0,300 mmol) KHSO_5 (0,600 mmol) ile [CoPcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelerinin zamana bağlılığı. Hacim 4,5 ml, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. (○) TMP; (■) TMQ, (▲) BP

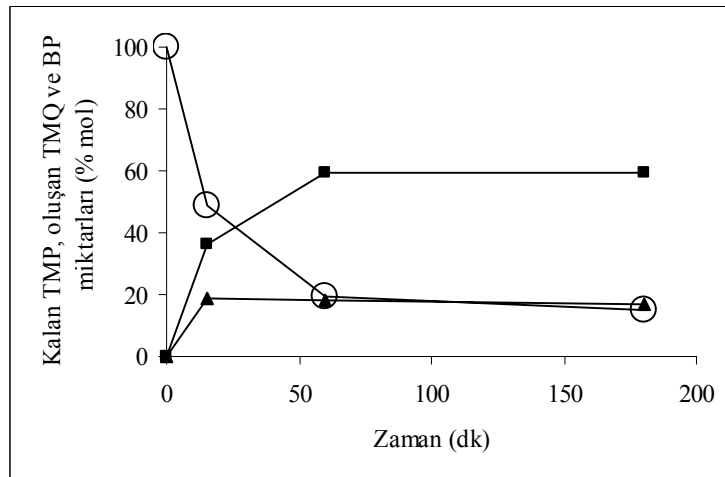
Bu nedenle [CoPcTS]/ KHSO_5 sistemiyle TMP'nin oksidasyonu oksidant miktarı değiştirilerek katalizör ve substrat miktarları sabit tutularak zamana bağlı olarak sınırlı sayıda reaksiyon için incelenmiş (Şekil 3.74-3.76) ve her deneyde ürün dağılımı belirlenmiştir. 15 dakikalık bir reaksiyon süresi sonucu kalan TMP miktarı, oluşan ürün bileşimi ve ürünlerden TMQ seçiciliği Çizelge 3.10'da verilmiştir.

Reaksiyon I'de (Çizelge 3.10) kullanılan oksidant miktarından daha az miktarda oksidant kullanıldığı reaksiyonlarda 15 dakikalık reaksiyon süresinde TMP dönüşümünün ve TMQ veriminin daha az olduğu, BP veriminin ise pek değişmediği ve TMQ için seçiciliğin yaklaşık %66 olduğu görülmüştür (Çizelge 3.10, reaksiyonlar II, III). Şekil 3.75 ve Şekil 3.76, Çizelge 3.10'daki reaksiyon II ve III için zamana bağlı olarak TMP'nin dönüşümünün ve ürünlerin bileşiminin

değişimini gösteren grafiklerdir. Bu üç farklı oksidant miktarları arasında $[KHSO_5]/[TMP]$ oranının 2 olduğu sistemin $[CoPcTS]$ katalizörlüğünde TMP'nin oksidasyonunda en etkin sistem olduğu görülmüştür.



Şekil 3.75. TMP'nin (0,300 mmol) $KHSO_5$ (0,525 mmol) ile $[CoPcTS]$ ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelерinin zamana bağlılığı. Hacim 4,5 ml, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. (○) TMP; (■) TMQ; (▲) BP



Şekil 3.76. TMP'nin (0,300 mmol) $KHSO_5$ (0,450 mmol) ile $[CoPcTS]$ ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) varlığında oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TMP ve ürün oluşum mol yüzdelерinin zamana bağlılığı. Hacim 4,5 ml, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı. (○) TMP; (■) TMQ; (▲) BP

Çizelge 3.10. [CoPcTS] katalizörü varlığında okzon ile TMP oksidasyonunun 8:1 (v/v) metanol-su karışımında 15 dakikalık reaksiyon sonunda TMP dönüşümü ve ürün dağılımı

Reak.	TMP (mmol)	KHSO ₅ (mmol)	[CoPcTS] (mmol)	Geriye kalan TMP (% mol)	TMQ (% mol)	BP (% mol)	% TMQ Seçiciliği
I	0,300	0,600	1,0x10 ⁻³	30,8	48,9	18.4 (9,2)	72,6
II	0,300	0,525	1,0x10 ⁻³	38,3	40,5	20.4 (10,2)	66,5
III	0,300	0,450	1,0x10 ⁻³	48,8	36,5	18.8 (9,4)	66,0

^a Hacim 4,5 ml, oda sıcaklığı.

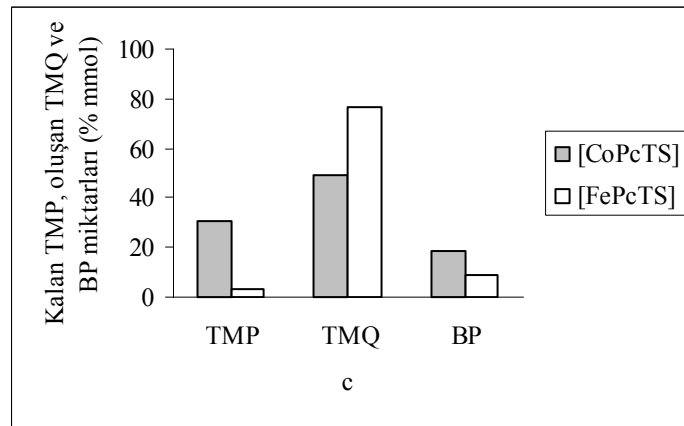
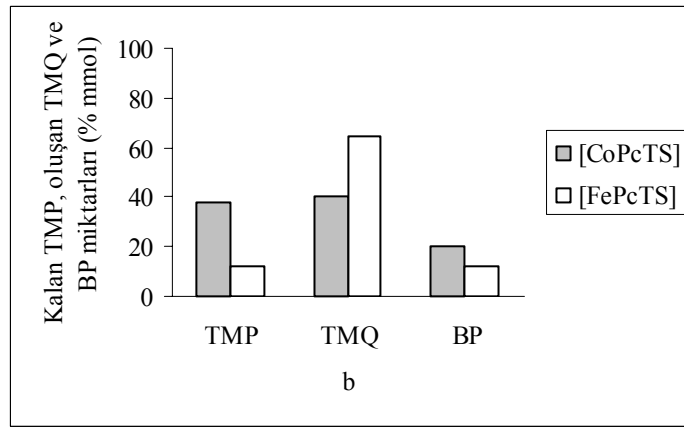
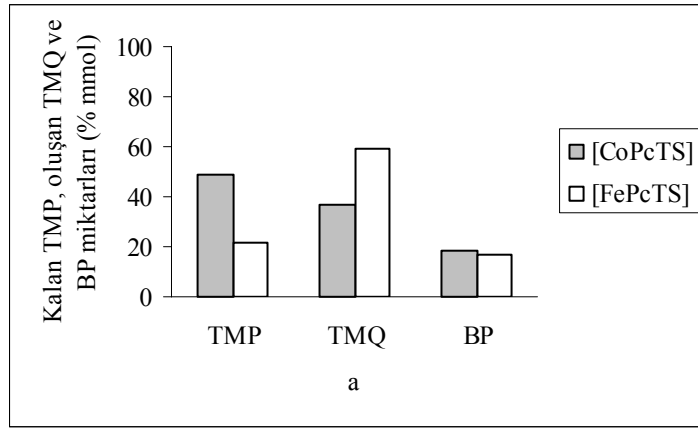
^b TMQ ve BP üretmek için harcanan TMP mol yüzdesi.

^c Parantez içinde verilen değerler BP miktarına bağlı mol yüzdeleri.

^d [(mol TMQ) / (mol TMQ + mol BP)]x100.

3.3.3. TMP'nin okzon ile oksidasyonunda [FePcTS] ve [CoPcTS] katalizörlerinin etkinliklerinin karşılaştırılması

Şekil 3.77'deki grafiklerde okzon miktarına bağlı olarak hem [FePcTS] ile hem de [CoPcTS] katalizörleri kullanılarak 15 dakika yürütülen reaksiyonlar sonunda elde edilen TMP dönüşümü ile oluşan TMQ ve BP miktarlarının yüzdeleri verilmiştir. Reaksiyonlarda kullanılan ftalosiyanın tetrasülfonat makrohalkasındaki merkez metal atomu kobalt yerine demir olduğu zaman reaksiyonların daha hızlı gerçekleştiği, TMQ veriminin daha yüksek ve BP veriminin daha az olduğu görülmüştür. Her iki katalizör içinde TMQ için seçicilik yüksektir ve karşılaştırılan 3 reaksiyona göre [CoPcTS] için bu seçicilik % 66,0-72,6, [FePcTS] için % 77,8-90,0 değerleri arasında değişmektedir.



Şekil 3.77. Farklı miktarlarda KHSO₅ ile TMP'nin (0,300 mmol) [FePcTS] veya [CoPcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) katalizörlüğünde oksidasyonunda katalizör türünün etkisi. Hacim 4.5 ml 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı, zaman 15 dakika. a: KHSO₅ (0,450 mmol), b: KHSO₅ (0,525 mmol), c: KHSO₅ (0,600 mmol)

Kullanılan oksidant miktarı arttıkça, katalizör olarak [FePcTS] kullanılan sistemin etkinliği [CoPcTS] kullanılan sistemin etkinliğine göre daha da artmaktadır. Okzon ile TMP oksidasyonunda katalizör:substrat:oksidant mol oranlarının 1:300:450 olduğu sistemde 15 dakika sonunda katalizör olarak [CoPcTS] kullanıldığında reaksiyona girmeden kalan TMP miktarının katalizör olarak [FePcTS]'nin kullanıldığı reaksiyondaki miktarına oranı yaklaşık 2,2 iken katalizör:substrat:oksidant mol oranlarının 1:300:525 olduğu sistemde bu oran 3,2 ve 1:300:600 olduğu sistemde 8,8 olarak belirlenmiştir.

Bütün bu veriler değerlendirildiğinde metanol-su karışımında (8:1 v/v) okzon ile gerçekleştirilen TMP oksidasyonunda [FePcTS]'nin [CoPcTS]'den daha etkin bir katalizör olduğu sonucu çıkmaktadır.

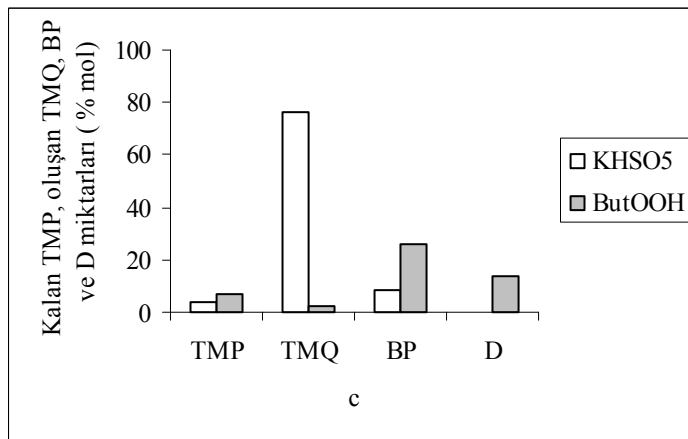
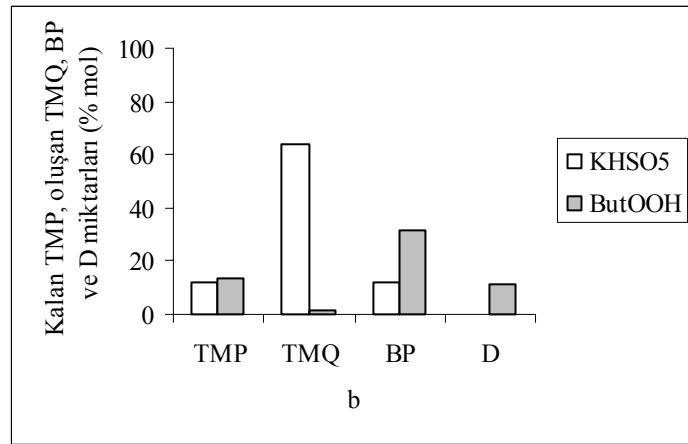
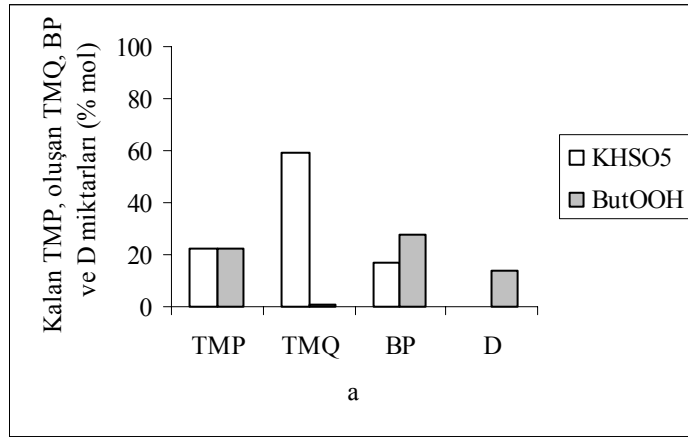
3.3.4. TMP'nin [FePcTS] katalizörlüğünde oksidasyonunda Bu'OOH ve KHSO₅ oksidantlarının etkinliklerinin karşılaştırılması

TMP'nin oksidasyonunda kullanılan oksidanta bağlı olarak TMP dönüşümünde, ürün veriminde ve türünde önemli değişiklikler meydana gelmiştir. KHSO₅ yerine Bu'OOH kullanıldığı zaman reaksiyonlar (Şekil 3.78)

- i. Çok daha az TMQ verimi
- ii. Daha kompleks ürün bileşimi

ile sonuçlanmıştır.

[FePcTS] katalizörlüğünde hem Bu'OOH hem de KHSO₅ ile 3 farklı oksidant derişiminde 15 dakika yürütülen TMP oksidasyon reaksiyonları sonunda elde edilen TMP dönüşümü, TMQ ve BP verimleri karşılaştırmalı olarak Şekil 3.78'de verilmiştir. Her iki tür oksidant kullanımında da kullanılan oksidant miktarı artarken TMP dönüşümü de artmış ve aynı katalizör:substrat:oksidant mol oranlarında 15 dakika sonunda yaklaşık aynı miktarda TMP dönüşümü gerçekleşmiştir.



Şekil 3.78. [FePcTS] ($1,0 \times 10^{-3}$ mmol) ile katalizlenmiş TMP'nin (0,300 mmol) farklı miktarlarda KHSO₅ veya Bu^tOOH ile oksidasyonunda oksidant türünün etkisi. Hacim 4.5 ml 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı, zaman 15 dakika: a: 0,450 mmol KHSO₅ veya Bu^tOOH, b: 0,525 mmol KHSO₅ veya Bu^tOOH, c: 0,600 mmol KHSO₅ veya Bu^tOOH

Grafikler incelendiğinde (Şekil 3.78, a-c) kullanılan oksidant türünün ürün dağılımı üzerinde çok önemli etkisinin olduğu görülmektedir. Oksidant olarak Bu'OOH kullanıldığında vitamin E'nin öncü maddesi olan TMQ ürünü için seçicilik %2,6-6,2 değerlerinde iken sistemde oksidant olarak okzon kullanıldığında bu değerlerin % 77,8-90,0'lara ulaştığı görülmektedir. Bu da TMP oksidasyonunda, okzon kullanılan sistemin endüstriyel değeri olan TMQ'yu oldukça seçici olarak oluşturduğunu göstermektedir. Bu'OOH kullanılan sistemde BP verimi % 26,0-31,5 değerleri arasında değişmektedir. Okzon kullanılan sistemde ise oksidant mol oranının artmasıyla BP verimi azalmakta ve % 8,5-16,8 değerleri arasında değişmektedir.

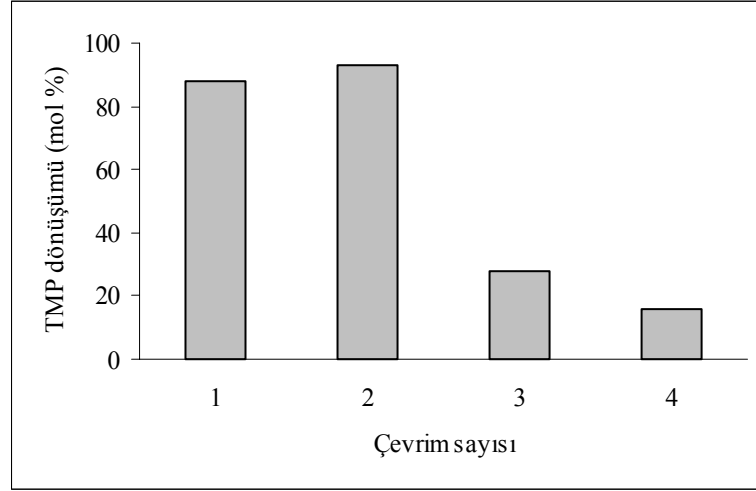
Bu sonuçlar değerlendirildiğinde; metanol-su karışımında (8:1 v/v) gerçekleştirilen TMP oksidasyonunda katalizör olarak [FePcTS] ve oksidant olarak KHSO₅ kullanılan sistemin hem daha kısa reaksiyon zamanı hem de daha fazla TMQ seçiciliği sağlamasından dolayı daha etkili sistem olduğu görülmüştür.

3.3.5. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği ve bozunması

3.3.5.1. TMP-[FePcTS]-Bu'OOH sisteminde katalizörün tekrar kullanılabilirliği ve bozunması

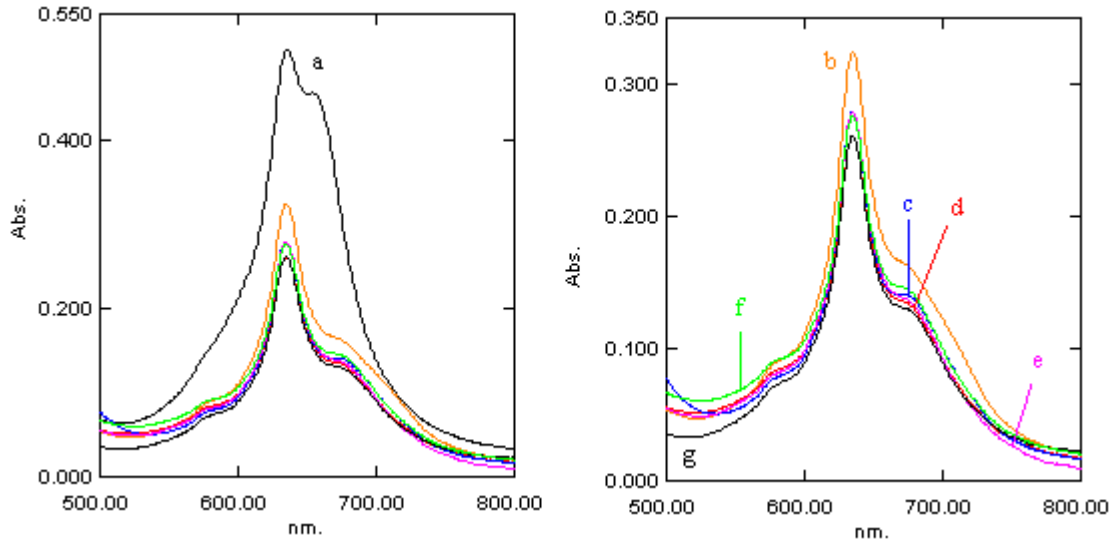
Katalizörün tekrar kullanılabilirlik deneylerinde [FePcTS]'nin katalitik aktivitesi $1,0 \times 10^{-3}$ mol [FePcTS] başlangıç miktarına sahip reaksiyon ortamında 30 dakika yürütülmüş deneylerin ardından TMP (0,300 mmol) ve Bu'OOH'nin (0,600 mmol) yeni miktarlarının eklenmesinden sonra belirlenmiştir. Yeni substrat ve Bu'OOH ilavesinden önce ilk olarak reaksiyon ortamındaki organik maddeler GLC analizi için CH₂Cl₂ ile ekstre edilmiş, ardından reaksiyon ortamını tekrar 4,5 ml yapmak için CH₂Cl₂ ile ekstraksiyon sonucu azalan miktar kadar reaksiyon ortamına metanol ilavesi yapılmıştır. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği 4 kez tekrarlanan oksidasyon reaksiyonlarında belirlenmiştir. Her deney sonucu elde edilen TMP'nin dönüşüm yüzdesi Şekil 3.79'da verilmiştir. İlk iki çevrimden sonra TMP dönüşüm yüzdesi azalmıştır. İlk iki çevrimde TMP dönüşüm yüzdesi

% 90 değerlerinde iken üçüncü çevrim sonunda bu değer %20,0, dördüncü çevrim sonunda ise %15,9 olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.79. $1,0 \times 10^{-3}$ mol [FePcTS] ile katalizlenmiş TMP'nin (0,300 mmol) Bu'OOH (0,600 mmol) ile oksidasyonunda katalizörün 4 tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonucunda elde edilen TMP'nin dönüşümleri

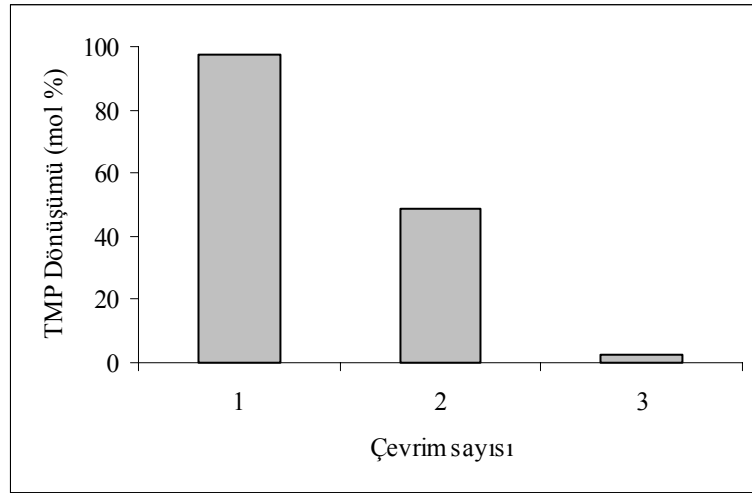
TMP'nin Bu'OOH ile oksidasyonunda [FePcTS]'nin katalitik aktivitesindeki bu önemli azalmanın katalizörün oksidant tarafından parçalanmasından dolayı olduğu bulunmuştur. Şekil 3.80 reaksiyon esnasında ortamda kalan [FePcTS]'nin absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. Çizelge 3.7'deki reaksiyon I'in şartlarında yürütülen reaksiyonda reaksiyon ortamına oksidant ilave edildiğinde [FePcTS]'nin absorpsiyon şiddetinde zamanla azalma olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar [FePcTS]'nin TMP oksidasyonunda etkin bir katalizör olduğunu göstermekte ancak katalizörün Bu'OOH tarafından hızlı bir şekilde parçalanması katalizörün tekrar kullanılabilirliğini ortadan kaldırmaktadır.



Şekil 3.80. $1,0 \times 10^{-3}$ mmol [FePcTS]'nin ve 0,300 mmol TMP içeren 4,5 ml 8:1 (v/v) metanol-su karışımındaki görünür bölge spektrumu. (a) Bu'OOH eklenmeden önce ve reaksiyon başlatıldıktan sonra (b) 0 dk, (c) 1 dk, (d) 5 dk, (e) 15 dk, (f) 30 dk, (g) 1 sa (Spektrumlar 8:1 metanol-su çözeltisi ile 10 kez seyreltildikten sonra alınmıştır.)

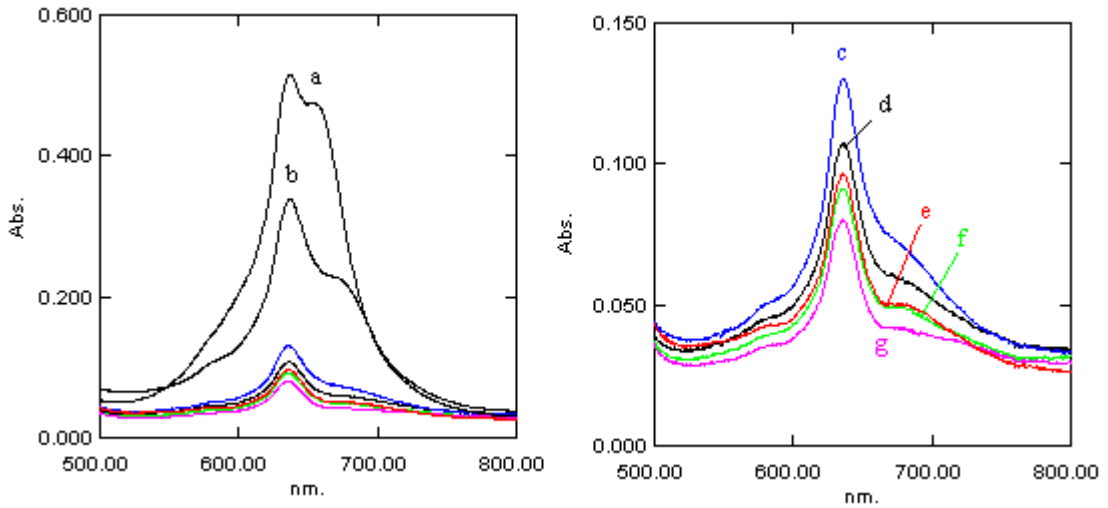
3.3.5.2. TMP-[FePcTS]-Okzon sisteminde katalizörün tekrar kullanılabilirliği ve bozunması

Katalizörün tekrar kullanılabilirlik deneylerinde [FePcTS]'nin katalitik aktivitesi $1,0 \times 10^{-3}$ mol [FePcTS] başlangıç miktarına sahip reaksiyon ortamında 30 dakika yürütülmüş deneylerin ardından TMP (0,300 mmol) ve okzonun (0,600 mmol) yeni miktarlarının eklenmesinden sonra belirlenmiştir. Yeni substrat ve okzon ilavesinden önce ilk olarak reaksiyon ortamındaki organik maddeler GLC analizi için CH_2Cl_2 ile ekstre edilmiş, ardından reaksiyon ortamını tekrar 4,5 ml yapmak için CH_2Cl_2 ile ekstraksiyon sonucu azalan miktar kadar reaksiyon ortamına metanol ilavesi yapılmıştır. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği 3 kez tekrarlanan oksidasyon reaksiyonlarında belirlenmiştir. Her deney sonucu elde edilen TMP'nin dönüşüm yüzdesi Şekil 3.81'de verilmiştir. Her çevrimden sonra TMP dönüşüm yüzdesi azalmıştır. İlk çevrimde TMP dönüşüm yüzdesi %97,3 iken üçüncü çevrim sonunda bu değer %2,7 olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.81. $1,0 \times 10^{-3}$ mol [FePcTS] ile katalizlenmiş TMP'nin (0,300 mmol) okzon (0,600 mmol) ile oksidasyonunda katalizörün 3 tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonucunda elde edilen TMP'nin dönüşümleri

TMP'nin okzon ile oksidasyonunda [FePcTS]'nin katalitik aktivitesindeki bu önemli azalma katalizörün oksidant tarafından parçalanmasından dolayıdır. Şekil 3.82 reaksiyon esnasında ortamda kalan [FePcTS]'nin absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. Çizelge 3.8'deki reaksiyon I'in şartlarında yürütülen reaksiyonda reaksiyon ortamına oksidant ilave edildiğinde [FePcTS]'nin absorpsiyon şiddetinde önemli bir azalma olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar [FePcTS]'nin TMP oksidasyonunda etkin bir katalizör olduğunu göstermekte ancak katalizörün okzon tarafından hızlı bir şekilde parçalanması katalizörün tekrar kullanılabilirliğini ortadan kaldırmaktadır.



Şekil 3.82. 1×10^{-3} mmol [FePcTS]'nin ve 0,300 mmol TMP içeren 4,5 ml 8:1 (v/v) metanol-su karışımındaki görünür bölge spektrumu. (a) Okzon eklenmeden önce ve reaksiyon başlatıldıktan sonra (b) 1 dk, (c) 5 dk, (d) 15 dk, (e) 30 dk, (f) 1 sa, (g) 3 sa (Spektrumlar 8:1 metanol-su çözeltisi ile 10 kez seyreltikten sonra alınmıştır.)

3.4. Sonuç

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

Özellikle homojen [FePcTS] ve [CoPcTS] katalizörlerinin hacimce %10-20 su içeren metanol çözeltilerinde süstitüent içeren fenollerin oksidasyonunu etkin bir şekilde katalizledikleri bir katalizör-reaksiyon ortamı sistemi oluşturulmuştur.

Model bileşik olarak 2,6-di-*tert*-butilfenol (DTBP), 2,4,6-triklorofenol (TCP) ve 2,3,6-trimetilfenol (TMP) oksidasyonları homojen [FePcTS], [CoPcTS] ve [CuPcTS] katalizörlüklerinde oksidant olarak Bu'OOH kullanılarak araştırılmıştır. Ayrıca TMP'nin [FePcTS] katalizörlüğünde oksidasyonu oksidant olarak potasyum peroksimonosülfat (KHSO₅) içeren okzon kullanılarak da araştırılmıştır.

Bu reaksiyonlarda katalizör türünün ve miktarının, substrat miktarının ve oksidant miktarının reaksiyonlardaki substrat dönüşümüne, ürün verimine ve ürün bileşimine etkileri belirlenmiştir.

[CuPcTS]'nin DTBP, TCP ve TMP oksidasyonlarında çok düşük katalitik aktivite gösterdiği, [CoPcTS]'nin DTBP ve TMP'nin, [FePcTS]'nin ise her üç fenolünde oksidasyonlarında katalitik aktivite gösterdiği ve kullanılan metaloftalosiyanın tetrasülfonatlar içinde [FePcTS]'nin en yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir.

DTBP'nin Bu'OOH ile oksidasyonunda reaksiyon ürünleri olarak BQ, DPQ ve H₂DPQ'nun oluştuğu tespit edilmiştir. [CoPcTS] katalizörü ile gerçekleştirilen DTBP oksidasyonunda yaklaşık 8 saatte yüksek yüzdede DTBP dönüşümü gerçekleşmiştir. [CoPcTS]:[DTBP]:[Bu'OOH] mol oranlarının 1:100:500 olduğu reaksiyonda 8 saat sonunda yaklaşık %90 DTBP dönüşümü, %73 DPQ ve %14 H₂DPQ verimi elde edilmiştir. [FePcTS] katalizörü varlığında gerçekleştirilen DTBP oksidasyonun [CoPcTS] katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyon ile karşılaştırıldığında çok daha hızlı gerçekleştiği, 3 dakika içinde reaksiyonun yüksek yüzdede DTBP dönüşümü sağladığı ve daha kompleks ürün bileşimi oluşturduğu belirlenmiştir. [FePcTS]:[DTBP]:[Bu'OOH] mol oranının 1:400:500 olduğu reaksiyonda 3 dakika sonunda yaklaşık %80 DTBP dönüşümü, %31 DPQ ve %27 H₂DPQ verimi elde edilmiştir.

Heterojen katalizör varlığında DTBP oksidasyonunu incelemek için anyon değiştirici Amberlite-IRA 900 reçinesine [FePcTS] bağlanarak [FePcTS]-IRA heterojen katalizörü hazırlanmış ve bu katalizörün katalitik etkinliği incelenmiştir. [FePcTS]-IRA ile katalizde homojen [FePcTS] katalizörlüğünde gerçekleştirilen DTBP oksidasyonuna göre yüksek yüzdede DTBP dönüşümü için reaksiyon süresinin uzadığı ve BQ veriminin arttığı gözlenmiştir. Homojen [FePcTS] ile 3 dakika içerisinde yüksek yüzdede DTBP dönüşümü gerçekleşirken heterojen [FePcTS]-IRA katalizörü kullanıldığında yüksek DTBP dönüşümü 2-4 saatlik sürelerde sağlanabilmiştir. Homojen katalizörlü sisteme göre substrat oranı dörtte bir oranında olmasına rağmen [FePcTS]-IRA katalizörlüğünde DTBP dönüşümü 1 saat sonunda ancak %67, 4 saat sonunda % 98 olmuştur.

TCP oksidasyonlarında da oksidant olarak Bu'OOH kullanılmıştır. [CoPcTS] ve [CuPcTS] homojen katalizörleri bu oksidasyonda katalitik aktivite göstermemiştir. [FePcTS] homojen katalizörü kullanıldığı TCP oksidasyonunda 4 ürün oluştuğu ve bunlardan birinin DCBQ olduğu belirlenmiştir. Yapılan analizler

ile diğer üç ürünün olası yapıları önerilmiştir. [FePcTS] homojen katalizörü ile TCP oksidasyon reaksiyonlarının yaklaşık 15 dakikada yüksek yüzdede substrat dönüşümü sağladığı ve [FePcTS]:[TCP]:[Bu'OOH] mol oranlarının 1:200:200 olduğu reaksiyonda 5 dakika sonunda % 64, 1 saat sonunda %75 TCP dönüşümü gerçekleştiği belirlenmiştir.

TMP oksidasyonlarında ise oksidant olarak hem Bu'OOH hem de okzon (KHSO₅) kullanılmıştır. TMP oksidasyonlarında oksidant türüne bağlı olmaksızın DTBP oksidasyonunda olduğu gibi [FePcTS] katalizörü [CoPcTS] katalizöründen daha yüksek katalitik aktivite göstermiştir. TMP oksidasyonunda kullanılan oksidant türünün ürün bileşimini çok etkilediği, Bu'OOH oksidant olarak kullanıldığında TMP'nin iki kenetlenme ürününün (D ve BP) oluştuğu, okzon kullanıldığında ise TMQ ve BP ürünlerinin oluştuğu ve hedeflenen ürün TMQ seçiciliğinin oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Katalizör.substrat:oksidant mol oranlarının 1:300:600 olduğu, oksidant olarak Bu'OOH'nin kullanıldığı sistemlerde [FePcTS] katalizörlüğünde 5 dakika sonunda %87 TMP dönüşümü, %23 D ve %43 BP verimi elde edilmişken, [CoPcTS] katalizörlüğünde 30 dakika sonunda %20 TMP dönüşümü, %10 D ve %12 BP verimi elde edilmiştir. Oksidant olarak KHSO₅ kullanıldığı aynı koşullarda gerçekleştirilen reaksiyonlarda [FePcTS] katalizörlüğünde 5 dakika sonunda %78 TMP dönüşümü, %58 TMQ ve %14 BP verimi elde edilmişken, [CoPcTS] katalizörlüğünde 15 dakika sonunda %69 TMP dönüşümü, %49 TMQ ve %18 BP verimi elde edilmiştir. [FePcTS] katalizörlüğünde gerçekleştirilen sistemde TMP:KHSO₅ mol oranı 1:4 olduğu zaman 5 dakika sonunda % 100 TMP dönüşümü ve % 100 TMQ verimi elde edilmiştir.

Bu çalışmada oksidasyonu incelenen fenollerden DTBP için elde edilen sonuçların literatürdeki çalışmaların sonuçları ile kıyaslanması Çizelge 3.11'de, benzer şekilde TCP'nin ve TMP'nin sonuçlarının literatür sonuçları ile kıyaslanmaları sırasıyla Çizelge 3.12 ve Çizelge 3.13'de verilmiştir. Çizelge 3.11, 3.12 ve 3.13 incelendiğinde, üç fenol için bu çalışmadaki katalitik sistem ile literatürde verilen katalitik sistemlere göre daha yüksek substrat/katalizör oranı ile daha kısa sürede daha yüksek fenol dönüşümlerinin elde edilebildiği görülmüştür.

Ayrıca bu çalışmada bütün sistemlerde katalizörün tekrar kullanılabilirliği incelenmiş ve homojen sistemlerde genelde 3-4 çevrim sonunda katalizörün katalitik etkinliği oldukça azalırken, heterojen [FePcTS]-IRA sisteminde katalitik etkinliğin 6 çevrim sonunda oldukça azaldığı belirlenmiştir.

Çizelge 3.11. DTBP oksidasyonu sonuçlarının literatürde verilen sonuçlar ile kıyaslanması

Katalizör	Subst./Kat. mol oranı	Oksidant	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Zaman (dk)	% DTBP dönüşümü
[CoPcTS] ^a	100	Bu ^t OOH	metanol-su	20-25	480	90
[FePcTS] ^a	400	Bu ^t OOH	metanol-su	20-25	3	78
[FePcTS] ^a	1000	Bu ^t OOH	metanol-su	20-25	3	74
[FePcTS]-IRA ^a	100	Bu ^t OOH	metanol-su	20-25	60	67
[FePcTS]-IRA ^a	100	Bu ^t OOH	metanol-su	20-25	240	98
[CoPcTS] ^b	20	O ₂	su-metanol	70	1440	66
[CoPcTS] ^b	20	O ₂	su-metanol	70	360	30
[CoPcTS]-lateks ^b	20	O ₂	su-metanol	70	120	100
[CoPcTS]-lateks ^b	20	O ₂	su-metanol	70	80	79
[CoPcTS] ^c	49	O ₂	su	75	120	7
[FePcTS] ^c	49	O ₂	su	75	120	10
[CoPcTS]-2,10-iyonen ^c	49	O ₂	su	75	120	61
[FePcTS]-2,10-iyonen ^c	49	O ₂	su	75	120	39
[CoPc] ^d	20	O ₂	DMF	22-27	180	100
[FePc] ^d	25	O ₂	DMF	23-30	120	18
Co-porfirin ^e	100	O ₂	su-metanol	40	120	100
Co(acac) ₂ ^f	30	O ₂	1,2-dikloroetan	40	2880	100
Fe(acac) ₃ ^f	30	O ₂	1,2-dikloroetan	40	2880	99
Co(trien) ^{+2g}	25	O ₂	DMSO	25	4200	65
P-MoO ₂ (salpen) ^h	30	Bu ^t OOH	asetonitril	50	60	81

^a Bu çalışma

^b Türk ve Ford (1988)

^c Kopkallı ve Türk (1996)

^d Kothari ve Tazuma (1976)

^e Hassanein ve ark. (2007)

^f Tada ve Katsu (1972)

^g Comuzzi ve ark. (2003)

^h Pathak ve Rao (1998)

Çizelge 3.12. TCP oksidasyonu sonuçlarının literatürde verilen sonuçlar ile kıyaslanması

Katalizör	Subst./Kat. mol oranı	Oksidant	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Zaman (dk)	% TCP dönüşümü
[FePcTS] ^a	100	Bu'OOH	metanol-su	20-25	5	83
[FePcTS] ^a	50	Bu'OOH	metanol-su	20-25	5	95
[FePcTS] ^b	50	H ₂ O ₂	su-fosfat tamp.	20-25	60	32
[FePcSO ₂ Cl]-IRA ^b	50	H ₂ O ₂	su-fosfat tamp.	20-25	60	28
[FePcSO ₂ Cl]-silika ^b	50	H ₂ O ₂	su-fosfat tamp.	20-25	60	29
[FePcSO ₃ H]-silika ^b	50	H ₂ O ₂	su-fosfat tamp.	20-25	60	11
[FePcSO ₃ SiPh ₃]-silika ^b	50	H ₂ O ₂	su-fosfat tamp.	20-25	60	55
[FePcSO ₂ Cl]-polimer-a ^c	50	H ₂ O ₂	su-fosfat tamp.	20-25	60	85
[FePcSO ₂ Cl]-polimer-a ^c	50	H ₂ O ₂	aseton-fosfat tamp.	20-25	30	100
[FePcSO ₂ Cl]-polimer-b ^c	50	H ₂ O ₂	su-fosfat tamp.	20-25	60	62
[FePcSO ₂ Cl]-polimer-b ^c	50	H ₂ O ₂	aseton-fosfat tamp.	20-25	30	100
[CoPcSO ₂ Cl]-polimer-b ^c	50	H ₂ O ₂	su-fosfat tamp.	20-25	60	46
[CoPcSO ₂ Cl]-polimer-b ^c	25	H ₂ O ₂	aseton-fosfat tamp.	20-25	30	100
[FePcOC] ^d	100	H ₂ O ₂	asetonitril-fosfat tamp.	25	10	6
[CoPcOC] ^d	100	H ₂ O ₂	asetonitril-fosfat tamp.	25	10	5
[FePcOC]-polimer ^d	100	H ₂ O ₂	asetonitril-fosfat tamp.	25	5	97
[CoPcOC]-polimer ^d	100	H ₂ O ₂	asetonitril-fosfat tamp.	25	5	34

^a Bu çalışma^b Sanchez ve ark. (1999)^c Sanchez ve ark. (2001)^d Ichinohe ve ark. (2000)

Çizelge 3.13. TMP oksidasyonu sonuçlarının literatürde verilen sonuçlar ile kıyaslanması

Katalizör	Subst./Kat. mol oranı	Oksidant	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Zaman (dk)	% DTBP dönüşümü	% TMQ Seçiciliği
[FePcTS] ^a	300	Bu ^t OOH	metanol-su	20-25	5	87	-
[CoPcTS] ^a	300	Bu ^t OOH	metanol-su	20-25	60	32	-
[FePcTS] ^a	300	KHSO ₅	metanol-su	20-25	5	100	100
[CoPcTS] ^a	300	KHSO ₅	metanol-su	20-25	15	69	49
[FePcTS] ^b	100	Bu ^t OOH	1,2-dikloroetan	30	120	96	47
[FePcTS]-MCM-41 ^b	100	Bu ^t OOH	1,2-dikloroetan	30	120	98	24
[FePcTS]-SiO ₂ ^b	100	Bu ^t OOH	1,2-dikloroetan	30	120	96	77
[FePcTS]-silika-Net ^c	100	Bu ^t OOH	1,2-dikloroetan	30	120	97	87
[FePcTS]-sol-jel ^d	100	Bu ^t OOH	1,2-dikloroetan	30	120	95	43
Cu ₂ (OH)PO ₄ ^e	49	H ₂ O ₂	asetonitril	80	120	40	18
Co(acac) ₂ ^f	49	O ₂	1,2-dikloroetan	21	2880	66	-
Fe(acac) ₃ ^f	20	O ₂	1,2-dikloroetan	21	2880	100	-

^a Bu çalışma^b Sorokin ve Tuel (1999 ve 2000)^c Sorokin ve ark. (2002)^d Sorokin ve ark. (2001)^e Meng ve ark. (2002)^f Mastrorilli ve ark. (2001)

KAYNAKLAR

- Afyon, N.H. (1993), *Katyonik polimer kolloidler ile suda çözünen metallo-ftalosiyaninlerin sentezi ve bu ftalosiyaninlerin kolloidal ortamda davranışı*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Agboola, B., Ozoemena, K.I. ve Nyokong, T. (2005), "Hydrogen peroxide oxidation of 2-chlorophenol and 2,4,5-trichlorophenol catalyzed by monomeric and aggregated cobalt tetrasulfophthalocyanine" *J. Mol. Catal. A:Chem.*, **227**, 209-216.
- Bedell, S.A. ve Martell, A.E. (1983), "Oxidation of 2,6-di-*tert*-butylphenol by molecular-oxygen-catalysis by tetrakis(bipyridyl) (μ -peroxo)(μ -hydroxo)dikobalt(III)" *Inorg. Chem.*, **22**, 364-367.
- Bedell, S.A. ve Martell, A.E. (1985), "Oxidation of 2,6-di-*tert*-butylphenol by molecular-oxygen. 2. Catalysis by cobaltous polyamine chelates through their (μ -peroxo)dikobalt(III) and (μ -peroxo)(μ -hydroxo)dikobalt(III) complexes" *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7909-7913.
- Bowker, M. (1998), *The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis*, Oxford University Press, New York.
- Cornils, B. ve Herrmann W.A. (Ed.) (2002), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, J. Wiley-VCH, 2. bs., Weinheim.
- Collman, J.M., Hegedus, L.S., Norton, J.R. ve Finke, R.G. (1987), *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, California, A.B.D.
- Comuzzi, C., Melchior, A., Polese, P., Portanova, R. ve Tolazzi, M. (2003), "Oxygenation reaction of Co(trien)²⁺ complex in dimethylsulfoxide and the aerobic oxidation of 2,6-di-*tert*-butylphenol catalyzed by Co(II)-amine complexes" *Inorg. Chim. Acta*, **355**, 57-63.
- Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C. A. ve Bochmann, M. (1999), *Advanced Inorganic Chemistry* (6th ed.), Wiley-Intenscience, New York.
- Cremlyn, R.J. (1991), *Agrochemical Preparation and Mode of Action*, Wiley, Chichester.

- Davi, M.L. ve Gnudi, F. (1999), "Phenolic compounds in surface water" *Water Res.*, **33**, 3213-3219.
- Ferrari, R.P., Laurenti, E. ve Trotta, F. (1999), "Oxidative 4-dechlorination of 2,4,6-trichlorophenol catalyzed by horseradish peroxidase" *J. Biol. Inorg. Chem.*, **4**, 232-237.
- Fujiyama, H., Kohara, I., Iwai, K., Nishiyama, S., Tsuruya, S. ve Masai, M. (1999) "Liquid-Phase oxidation of 2,6-di-*tert*-butylphenol with Cu-impregnated MCM-41 catalysts in the presence of alkali metals" *J. Catal.*, **188**, 417-425.
- Fukushima, M. ve Tatsumi, K. (2006), "Effects of humic substances on the oxidation of pentachlorophenol by peroxosulfate catalyzed by iron(III)-phthalocyanine tetrasulfonic acid" *Bioresour. Technol.*, **97**, 1605-1611.
- Grootboom, N. ve Nyokong, T. (2002), "Iron perchlorophthalocyanine and tetrasulfophthalocyanine catalyzed oxidation of cyclohexane using hydrogen peroxide, chloroperoxybenzoic acid and *tert*-butylhydroperoxide as oxidants" *J. Mol. Catal. A:Chem*, **179**, 113-123.
- Hadasch, A., Sorokin, A., Rabion, A. ve Meunier, B. (1998), "Sequential addition of H₂O₂, pH and solvent effects as key factors in the oxidation of 2,4,6-trichlorophenol catalyzed by iron tetrasulfophthalocyanine" *New J. Chem.*, **22**, 45-51.
- Hampton, K.W. ve Ford, W.T. (1996), "Oxidation of 3,4-dimethoxybenzyl alcohol in water catalyzed by iron tetrasulfophthalocyanine" *J. Mol. Catal. A:Chem*, **113**, 167-174.
- Hasan, S. ve Sublette K.L. (1997) "Porphyrin-catalyzed oxidation of trichlorophenol" *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **63-65**, 845-854.
- Hassanein, M., Gerges, S., Abdo, M. ve El-Khalafy, S. (2007), "Autoxidation of 2,6-di-*tert*-butylphenol catalyzed by 5,10,15,20-tetrakis[4-(diethylmethylammonio)phenyl]porphyrinatocobalt(II) tetraiodide in water" *J. Mol. Catal. A:Chem*, **268**, 24-28.
- Hileman, B. (1997), "Bisphenol A regulatory, scientific puzzle" *Chem. Eng. News*, **75**, 37-39.

- Hirvonen, A., Trapido, M., Hentunen, J. ve Tarhanen, J. (2000), "Formation of hydroxylated and dimeric intermediates during oxidation of chlorinated phenols in aqueous solution" *Chemosphere*, **41**, 1211-1218.
- 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.
- Kalliokoski, P. ve Kauppinen, T. (1990), *Complex Chlorinated Hydrocarbons: Occupational Exposure in the Sawmill Industry, in Complex Mixtures and Cancer Risk*, IARC Scientific Publication, Lion.
- Kharasch, M.S. ve Joshi, B.S. (1957), "Reactions of hindered phenols: II. Base-catalyzed oxidation of hindered phenols" *J. Org. Chem.*, **22**, 1439-1443.
- Kholdeeva, O.A., Golovin, A.V., Maksimovskaya, R.I. ve Kozhevnikov, I.V. (1992), "Oxidation of 2,3,6-trimethylphenol in the presence of molybdovanadophosphoric heteropoly acids" *J. Mol. Catal.*, **75**, 235-244.
- Kholdeeva, O.A., Trukhan, N.N., Vanina, M.P., Romannikov, V.N., Parmon, V.N., Mrowiec-Białoń, J. ve Jarzębski, A.B. (2002), "A new environmentally friendly method for the production of 2,3,5-trimethyl-*p*-benzoquinone" *Catal. Today*, **75**, 203-209.
- Kohara, I., Fujiyama, H., Iwai, K., Nishiyama, S. ve Tsuruya, S. (2000) "Catalytic activity of Cu ion-exchanged Na.MCM-41 in the liquid-phase oxidation of 2,6-di-*tert*-butylphenol" *J. Mol. Catal. A: Chem*, **153**, 93-101.
- Kontsas, H., Rosenberg, C., Pfaffli, P. ve Jappinen, P. (1995), "Gas-chromatographic mass-spectrometric determination of chlorophenols in the urine of sawmill workers with past use of chlorophenol-containing antistain agents" *Analyst*, **120**, 1745-1749.
- Kopkalli, Y.T. ve Türk, H. (1996), "Catalysis of autoxidation of 2,6-di-*tert*-butylphenol in water by metallophthalocyanine tetrasulfonates bound to polyelectrolyte supports" *Turk. J. Chem.*, **20**, 54-61.
- Kothari, V.M. ve Tazuma. J.J. (1976), "Selective autoxidation of some phenols using salcomines and metal phthalocyanines" *J. Catal.*, **41**, 180-189.

- 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.
- Lever, A.B.P. (1987), "The other periodic chart" *Chemtech*, **17**, 506-510.
- Li, K. ve Liu, P. (2004), "Oxidation of 2,4,6-trimethylphenol using iron-based catalysts" *Appl. Catal. A:Gen.*, **272**, 167-174.
- Li, K. ve Liu, P. (2005), "2,4,6-Trimethylphenol oxidation with ferrous chloride catalyst:Effect of acetoxime addition" *J. Mol. Catal. A:Chem*, **241**, 72-78.
- Li, Y., Liu, W., Wu, M., Yi, Z. ve Zhang J. (2007), "Oxidation of 2,3,5-trimethylphenol to 2,3,5-trimethylbenzoquinone with aqueous hydrogen peroxide in the presence of spinel CuCo_2O_4 " *J. Mol. Catal. A:Chem*, **261**, 73-78.
- Mamalis, I., Noels, A.F., Tihange, G., Warin, R., Teyssie, P. ve Hubert, A.J. (1988), "Activation of molecular-oxygen by copper-salts in acetic-acid and application to oxidation of 1,4-diphenylbutadiene and of 2,6-di-*tert*-butylphenol: a 2,4-diphenylfuran synthesis" *J. Mol. Catal.*, **45**, 327-333.
- 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.
- Mastrorilli, P., Muscio, F., Suranna, G.P., Nobile, C.F. ve Latronico, M. (2001). "Aerobic oxidation of substituted phenols catalysed by metal acetylacetonates in the presence of 3-methylbutanal" *J. Mol. Catal. A:Chem*, **165**, 81-87.
- McKeown, N. B. (1998), *Phthalocyanine Materials; Synthesis, Structure and Function*. Cambridge University Press: Cambridge.
- Meng, X., Sun, Z., Lin, S., Yang, M., Yang, X., Sun, J., Jiang, D., Xiao F. ve Chen, S. (2002), "Catalytic hydroxylation of 2,3,6-trimethylphenol with hydrogen peroxide over copper hydroxyphosphate ($\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$)" *Appl. Catal. A:Gen.*, **236**, 17-22.

- Meunier, B. ve Sorokin, A. (1997), "Oxidation of pollutants catalyzed by metallophthalocyanines" *Acc. Chem. Res.*, **30**, 470-476.
- 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.
- Milos, M. (2001), "A comparative study of biomimetic oxidation of oregano essential oil by H₂O₂ or KHSO₅ catalyzed by Fe(III) meso-tetraphenylporphyrin or Fe(III) phthalocyanine" *Appl. Catal. A:Gen.*, **216**, 157-161.
- Patai, S. (Ed.) (1966), *The Chemistry of the Carbonyl Group*, Wiley, London, United Kingdom.
- Pathak, R. ve Rao, G.N. (1998), "Oxidation of 2,6-di-*tert*-butylphenol with polymer anchored molybdenyl and vanadyl complexes" *J. Mol. Catal. A:Chem*, **130**, 215-220.
- Rappoport, Z. (Ed.) (2003), *The Chemistry of Phenol*, John Wiley and Sons Ltd., England.
- Pergrale, C. ve Sorokin, A.B. (2000), "Designing a dimeric phthalocyanine-supported catalyst for the selective oxidation of aromatic compounds" *C. R. Acad. Sci., Ser. IIc: Chim.*, 803-810.
- Rismayani, S., Fukushima, M., Ichikawa, H. ve Tatsumi, K. (2004), "Decolorization of orange II by catalytic oxidation using iron(III) phthalocyanine-tetrasulfonic acid" *J. Hazard. Mater.*, **B114**, 175-181.
- Rodgers, J.D., Jedral, W. ve Bunce, N.I. (1999), "Electrochemical oxidation of chlorinated phenols" *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1453-1457.
- Sanchez, M., Hadash, A., Rabion, A. ve 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.
- Sanchez, M., Chap, N., Cazaux, J. ve Meunier, B. (2001), "Metallophthalocyanines linked to organic copolymers as efficient oxidative supported catalysts" *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1775-1783.
- Sheldon R. A. ve Kochi J. K. (1981), *Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds*, Academic Press Inc., New York.

- Smith, G.V. ve Notheisz, F. (1999), *Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry*, Academic Press, San Diego, California.
- Sorokin, A. ve Meunier, B. (1998), "Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons catalyzed by iron tetrasulfophthalocyanine FePcS: Inverse isotope effects and oxygen labeling studies" *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1269-1281.
- Sorokin, A.B. ve Tuel, A. (1999), "Heterogeneous oxidation of aromatic compounds catalyzed by metallophthalocyanine functionalized silicas" *New J. Chem.*, **23**, 473-476.
- Sorokin, A.B. ve Tuel, A. (2000), "Metallophthalocyanine functionalized silicas: Catalysts for the selective oxidation of aromatic compounds" *Catal. Today*, **57**, 45-49.
- Sorokin, A.B., Buisson, P. ve Pierre, A.C. (2001), "Encapsulation of iron phthalocyanine in sol-gel materials" *Micropor. Mesopor. Mat.*, **46**, 87-98.
- Sorokin, A.B., Mangematin, S. ve Pergrale, C. (2002), "Selective oxidation of aromatic compounds with dioxygen and peroxides catalyzed by phthalocyanine supported catalysts" *J. Mol. Catal. A:Chem*, **182-183**, 267-281.
- Tada, M. ve Katsu, T. (1972), "The autoxidation phenols catalyzed by phthalocyanine-Fe(II) and salcomine-pyridine" *B. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 2558-2559.
- Tadokoro, H., Nishiyama, S., Tsuruya, S. ve Masai, M. (1992), "Catalysis of polyvinylpyridine-supported Cu(II) during 2,6-di-*tert*-butylphenol oxidation in the presence of inorganic base" *J. Catal.*, **138**, 24-37.
- Takehira, K., Shimizu, M., Watanabe, Y., Orita, H. ve Hayakawa, T. (1989), "A novel oxygenation of 2,3,6-trimethylphenol to trimethyl-*p*-benzoquinone by dioxygen with copper(II)chloride/amine hydrochloride catalyst" *Tetrahedron Lett.*, **30**, 6691-6692.

- Tarnaud, E., Gaudemer, A., Frostin-Rio, M. ve Biedcharreton, C. (1992), "Copolymerization of 5-(4'-acrylamidophenyl)-10,15,20-tritolylporphyrin with styrene, 4-vinylpyridine and 1-vinylimidazole-complexation of cobalt and copper by the copolymers and application in oxidation of 2,6-di-*t*-butylphenol by molecular-oxygen" *J. Mol. Catal.*, **72**, 181-191.
- Thurman, C. (1982), *Phenol, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3. baskı, Wiley, New York.
- Tsai, C., Chou, B., Cheng, S. ve Lee, J. (2001), "Synthesis of TMBQ using Cu(II)-substitued MCM-41 as the catalyst" *Appl. Catal. A:Gen.*, **208**, 279-289.
- Tomlin, C. (Ed) (1994), *The Pesticides Manuel*, 10. edn., Crop Protection Publ., The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Trukhan, N.N. ve Kholdeeva, O.A. (2003), "Kinetics and mechanism of 2,3,6-trimethylphenol oxidation by hydrogen peroxide in the presence of TiO₂-SiO₂ aerogel" *Kinetic and Catalysis*, **44**, 347-352.
- Türk, H. ve Ford, W.T. (1988), "Autoxidation of 2,6-di-*tert*-butylphenol in water catalyzed by cabalt phthalocyaninetetrasulfonate bound to polymer colloids" *J. Org. Chem.*, **53**, 460-462.
- Van Leeuwen, P. (2004), *Homogenous Catalysis*, Kluwer Acedemic Publishers, Netherlands.
- Watts, R.J. (1996), *Hazardous Wastes, Sources, Pathways, Receptors*, Wiley, New York.
- Weber, J.H. ve Busch D.H. (1965), "Complexes derived from strong field ligands. XIX. Magnetic properties of transition metal derivatives of 4,4',4'',4'''-tetrasulfophthalocyanine" *Inorg. Chem*, **4**, 469-471.
- Wiese, F.W., Chang, H.C., Lloyd, R.V., Freeman, J.P. ve Samokyszyn, V.M. (1998), "Peroxidase-catalyzed oxidation of 2,4,6-trichlorophenol" *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **34**, 217-222.
- Wilson, K. ve Walker, J. (Ed.) (2005), *Principles and Techniques of Biochemistry and Molecular Biology*, Cambridge University Press, Cambridge.