

**BAZI SÜBSTİTÜE KLORİNLERİN
BAZI FENOLLERİN OKSİDASYONUNDA
KATALİTİK ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Burcu ERDEM
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı
Mart-2010

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Burcu Erdem'in “**Bazı Sübstitüe Klorinlerin Bazı Fenollerin Oksidasyonunda Katalitik Etkilerinin İncelenmesi**” başlıklı **Kimya** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 30.03.2010 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı):	Yard.Doç.Dr. HÜSEYİN BERBER	
Üye	: Prof.Dr. HAYRETTİN TÜRK	
Üye	: Prof.Dr. H. MEHTAP KUTLU	

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI SÜBSTİTÜE KLORİNLERİN BAZI FENOLLERİN OKSİDASYONUNDA KATALİTİK ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Burcu ERDEM

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

**Danışman: Yard. Doç. Dr. Hüseyin BERBER
2010, 142 sayfa**

Bu çalışmada, bazı fenol bileşiklerinin, 5,10,20-tris(nikotinik asit) klorin A-mangan (chA1), klorin B-mangan (chB1), klorofil A (chA2), 5,10,20-tris(guanin) klorin A-mangan (chA3), 5,10,20-tris(4-metil benzon) klorin A-magnezyum (chA4) ve klorin A-mangan (chA5) katalizörlüğünde ve potasyum peroksimonosülfat ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, okzon) oksidantı varlığında oksidasyonlarında katalizörün etkinliği araştırılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda substrat olarak kullanılan 2,4,6-triklorofenol (TKF) ve 2,3,6-trimetilfenol (TMF); amonyum asetat, okzon, asetonitril, saf su ve katalizör içeren bir reaksiyon ortamında karıştırılmıştır.

Farklı katalizörler kullanılarak yapılan çalışmalarda, oda sıcaklığında ve gün ışığında; 40°C sıcaklıkta ve gün ışığında ve 40°C sıcaklıkta ve UV lambası varlığında olmak üzere 3 farklı ortamdaki katalizör etkinliği incelenmiştir. Reaksiyon karışımlarının ürün bileşimleri, GC-MS kullanılarak belirlenmiş ve nicel analizleri GC kullanılarak yapılmıştır. Kullanılan klorofil türevi katalizörler içinde 5,10,20-tris(nikotinik asit) klorin A-mangan (chA1), iki fenolün (TKF ve TMF) oksidasyonunda en yüksek katalitik aktiviteyi gösteren katalizör olmuştur. Bu katalizörün kullanıldığı reaksiyonlarda, genellikle birkaç dakikada yüksek yüzdede fenol dönüşümleri gerçekleşmiştir. Benzer koşullarda diğer katalizörlerin kullanıldığı reaksiyonlarda fenol dönüşümleri genellikle birkaç günde gerçekleştirebilmiştir.

Anahtar kelimeler: Oksidasyon, Katalizör, 2,4,6-triklorofenol, 2,3,6-trimetilfenol, Sübstitüe klorinler

ABSTRACT**Master of Science Thesis****INVESTIGATION OF THE CATALYTIC ACTIVITIES OF SOME
SUBSTITUTED CHLORINS IN THE OXIDATION OF SOME PHENOLS****Burcu ERDEM****Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemistry Program****Supervisor: Asst. Prof. Dr. Hüseyin BERBER
2010, 142 pages**

In this study, the catalytic activities of 5,10,20-tris(nicotinic acid) chlorine A-manganese (chA1), chlorine B-manganese (chB1), chlorophyll A (chA2), 5,10,20-tris(guanine) chlorine A-manganese (chA3), 5,10,20-tris(4-methyl benzene) chlorine A-magnesium (chA4) and chlorine A-manganese (chA5) has been investigated in the oxidation of some phenols by potassium peroxymonosulfate ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, oxone) oxidant. In the experimental works, 2,4,6-trichlorophenol (TCP) or 2,3,6-trimethylphenol (TMP) used as a substrate was mixed with ammonium acetate, oxone, acetonitrile, pure water, and the catalyst.

In the studies the activities of the catalysts were investigated in the three different reaction conditions: at room temperature and daylight, at 40°C and daylight, and at 40°C and in the presence of UV radiation. The product compositions of the reaction mixtures were identified using GC-MS and the amount of the products were quantitatively determined using GC chromatograms. 5,10,20-Tris(nicotinic acid) chlorine A-manganese (chA1) was found to be the most effective catalyst in the oxidation of the phenols (TCP and TMP) among the catalysts derived from chlorophyll. With this catalyst, high phenol conversions were generally achieved in a few minutes. Under similar conditions, high phenol conversions in the presence of other catalysts were generally obtained in a few days.

Keywords: Oxidation, Catalyst, 2,4,6-trichlorophenol, 2,3,6-trimethylphenol, Substituted chlorins

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince beni yönlendiren danışman hocam Sayın Yard. Doç. Dr. Hüseyin BERBER'e,

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

Jürimde bulunma nezaketini gösteren değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Hayrettin TÜRK ve Sayın Prof. Dr. H. Mehtap KUTLU'ya,

Bu tez çalışmasının her aşamasında büyük emeği geçen, bana her konuda destek olan, sevgi ve özverisiyle her zaman yanımda olduğunu hissettiren Yard. Doç. Dr. Yasemin ÇİMEN'e,

Tez çalışmam süresince destekleriyle yanımda olan Araş. Gör. Emel ERMİŞ ve Araş. Gör. Yasemin SÜZEN başta olmak üzere tüm değerli hocalarıma,

Dört yıl boyunca her günü birlikte geçirdiğim, yalnızca çalışma arkadaşım değil aynı zamanda dostlarım olan Seval TURHAN, Gülşen TÜRKÖĞLU ve Araş. Gör. Sultan Funda DAL başta olmak üzere, tüm sevgili arkadaşlarıma,

Sonsuz güven ve destekleri ile bana güç ve yaşama azmi veren, benim geleceğim için hiçbir özveriden kaçınmayan, her zaman sevgi, anlayış ve sabırla yanımda olan canlarım babam Gazi ERDEM ve annem Gülüstan ERDEM'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sevgi ve saygılarımla
Burcu ERDEM

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Katalizörler	1
1.1.1. Katalizör	1
1.1.2. Katalizörlerin Sınıflandırılması	3
1.1.3. Katalizörlere Ait Terimlerin Açıklanması	3
1.2. Porfirinler ve Klorofillerin Katalizör Olarak Kullanımları	4
1.3. Fenollerin Yapısı, Genel Özellikleri ve Oksidasyonu	8
1.3.1. Sağlığa Etkileri	11
1.3.2. Fenol Giderme Yöntemleri	12
1.3.3. 2,4,6-Triklorofenolün ve Bazı Klorofenollerin Çeşitli Katalizörler Varlığında Oksidasyonu	13
1.3.4. 2,3,6-Trimetilfenolün ve Bazı Metillifenollerin Çeşitli Katalizörler Varlığında Oksidasyonu	19
1.4. Fotokimya ve Fotokimyasal Olaylar	27
1.5. Katalitik Oksidasyon Reaksiyonları	30
1.6. UV Işın Kaynakları	31
1.6.1. Madde ile UV/VİS Işımanın Etkileşimi	31
2. DENEYSEL KISIM	33
2.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler	33
2.2. Analizler ve Aletli Analizler	33
2.3. 2,4,6-Triklorofenol ve 2,3,6-Trimetilfenolün Oksidasyonu	34

2.3.1. 2,4,6-Triklorofenolün Oksidasyonu İçin Genel Prosedür	35
2.3.2. 2,3,6-Trimetilfenolün Oksidasyonu İçin Genel Prosedür.....	36

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 38

3.1. 2,4,6-Triklorofenol ve 2,3,6-Trimetilfenolün Oksidasyon Reaksiyonları	38
3.2. 2,4,6-Triklorofenolün (TKF) Oksidasyon Reaksiyonları.....	39

3.2.1. TKF'nin Oda Sıcaklığında (27°C) ve Gün Işığında Yapılan Oksidasyonu.....	41
3.2.1.1. TKF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında 5,10,20-tris(nikotinik asit) klorin A-mangan (chA1) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu	41
3.2.1.2. TKF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında klorin B-mangan (chB1) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu	43
3.2.1.3. TKF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında klorofil A (chA2) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu.	44
3.2.1.4. TKF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında 5,10,20-tris(guanin) klorin A-mangan (chA3) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu	46
3.2.1.5. TKF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında 5,10,20-tris(4-metil benzon) klorin A-magnezyum (chA4) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu	48
3.2.1.6. TKF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında klorin A-mangan (chA5) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu	50
3.2.2. TKF'nin 40°C Sıcaklıkta ve Gün Işığında Yapılan Oksidasyonu.....	52
3.2.2.1. TKF'nin 40°C sıcaklıkta ve gün ışığında 5,10,20-tris(nikotinik asit) klorin A-mangan (chA1) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu	52

3.2.2.2.	TKF'nin 40°C sıcaklık ve gün ışığında klorin B-mangan (chB1) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu	54
3.2.2.3.	TKF'nin 40°C sıcaklık ve gün ışığında klorofil A (chA2) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu	56
3.2.2.4.	TKF'nin 40°C sıcaklık ve gün ışığında 5,10,20-tris(guanin) klorin A-mangan (chA3) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu	58
3.2.2.5.	TKF'nin 40°C sıcaklık ve gün ışığında 5,10,20-tris(4-metil benzon) klorin A-magnezyum (chA4) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu	60
3.2.2.6.	TKF'nin 40°C sıcaklık ve gün ışığında klorin A-mangan (chA5) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu	62
3.2.3.	TKF'nin 40°C Sıcaklıkta ve UV Işığında Yapılan Oksidasyonu.....	64
3.2.3.1.	TKF'nin 40°C sıcaklıkta ve UV ışığında 5,10,20-tris(nikotinik asit) klorin A-mangan (chA1) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu	64
3.2.3.2.	TKF'nin 40°C sıcaklık ve UV ışığında klorin B-mangan (chB1) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu	66
3.2.3.3.	TKF'nin 40°C sıcaklık ve UV ışığında klorofil A (chA2) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu	68
3.2.3.4.	TKF'nin 40°C sıcaklık ve UV ışığında 5,10,20-tris(guanin) klorin A-mangan (chA3) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu	70
3.2.3.5.	TKF'nin 40°C sıcaklık ve UV ışığında 5,10,20-tris(4-metil benzon) klorin A-magnezyum (chA4) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu	72

3.2.3.6. TKF'nin 40°C sıcaklık ve UV ışığında klorin A-mangan (chA5) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu	74
3.3. 2,3,6-Trimetilfenolün (TMF) Oksidasyon Reaksiyonları	76
3.3.1. TMF'nin Oda Sıcaklığında (27°C) ve Gün Işığında Yapılan Oksidasyonu.....	80
3.3.1.1. TMF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında 5,10,20-tris (nikotinik asit) klorin A-mangan (chA1) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu	80
3.3.1.2. TMF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında klorin B-mangan (chB1) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu	82
3.3.1.3. TMF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında klorofil A (chA2) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu	83
3.3.1.4. TMF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında 5,10,20-tris(guanin) klorin A-mangan (chA3) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu	85
3.3.1.5. TMF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında 5,10,20-tris(4-metil benzon) klorin A-magnezyum (chA4) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu	87
3.3.1.6. TMF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında klorin A-mangan (chA5) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu	89
3.3.2. TMF'nin 40°C Sıcaklıkta ve Gün Işığında Yapılan Oksidasyonu.....	91
3.3.2.1. TMF'nin 40°C sıcaklıkta ve gün ışığında 5,10,20-tris(nikotinik asit) klorin A-mangan (chA1) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu	91

3.3.2.2.	TMF'nin 40°C sıcaklık ve gün ışığında klorin B-mangan (chB1) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu	93
3.3.2.3.	TMF'nin 40°C sıcaklık ve gün ışığında klorofil A (chA2) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu	95
3.3.2.4.	TMF'nin 40°C sıcaklık ve gün ışığında 5,10,20-tris(guanin) klorin A-mangan (chA3) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu	97
3.3.2.5.	TMF'nin 40°C sıcaklık ve gün ışığında 5,10,20-tris(4-metil benzon) klorin A-magnezyum (chA4) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu	99
3.3.2.6.	TMF'nin 40°C sıcaklık ve gün ışığında klorin A-mangan (chA5) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu	101
3.3.3.	TMF'nin 40°C Sıcaklıkta ve UV Işığında Yapılan Oksidasyonu.....	103
3.3.3.1.	TMF'nin 40°C sıcaklıkta ve UV ışığında 5,10,20-tris(nikotinik asit) klorin A-mangan (chA1) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu	103
3.3.3.2.	TMF'nin 40°C sıcaklık ve UV ışığında klorin B-mangan (chB1) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu	105
3.3.3.3.	TMF'nin 40°C sıcaklık ve UV ışığında klorofil A (chA2) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu ..	107
3.3.3.4.	TMF'nin 40°C sıcaklık ve UV ışığında 5,10,20-tris(guanin) klorin A-mangan (chA3) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu	109
3.3.3.5.	TMF'nin 40°C sıcaklık ve UV ışığında 5,10,20-tris(4-metil benzon) klorin A-magnezyum (chA4) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu ..	111

3.3.3.6. TMF'nin 40°C sıcaklık ve UV ışığında klorin A-mangan (chA5) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu	113
4. SONUÇ	116
4.1. Farklı Ortamlarda Gerçekleştirilen Oksidasyon Reaksiyonları	116
4.1.1. Oda Sıcaklığında (27°C) ve Gün Işığında Gerçekleştirilen Oksidasyon Reaksiyonları.....	116
4.1.2. 40°C sıcaklık ve Gün Işığında Gerçekleştirilen Oksidasyon Reaksiyonları	118
4.1.3. 40°C sıcaklık ve UV Işığında Gerçekleştirilen Oksidasyon Reaksiyonları	119
4.2. Katalizörlerin Farklı Ortamlardaki Oksidasyon Reaksiyonları.....	121
4.2.1. 5,10,20-tris(nikotinik asit) klorin A-mangan (chA1) Katalizörü ile Farklı Ortamlardaki Oksidasyon Reaksiyonları	121
4.2.2. Klorin B-mangan (chB1) Katalizörü ile Farklı Ortamlardaki Oksidasyon Reaksiyonları.....	123
4.2.3. Klorofil A (chA2) Katalizörü ile Farklı Ortamlardaki Oksidasyon Reaksiyonları.....	125
4.2.4. 5,10,20-tris(guanin) klorin A-mangan (chA3) Katalizörü ile Farklı Ortamlardaki Oksidasyon Reaksiyonları.....	127
4.2.5. 5,10,20-tris(4-metil benzon) klorin A-magnezyum (chA4) Katalizörü ile Farklı Ortamlardaki Oksidasyon Reaksiyonları	129
4.2.6. Klorin A-mangan (chA5) Katalizörü ile Farklı Ortamlardaki Oksidasyon Reaksiyonları.....	131
KAYNAKLAR	137

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1.	Kimyasal katalizörlerin kullanım alanları	1
Şekil 1.2.	Katalizle aktivasyon enerjilerindeki düşme	3
Şekil 1.3.	Katalizörlerin sınıflandırılması	3
Şekil 1.4.	Tez çalışmasında kullanılan katalizörler	5
Şekil 1.5.	Porfirin ve Hem yapıları.....	6
Şekil 1.6.	Fenollerin genel yapısı	9
Şekil 1.7.	Bazı klorofenollerin kimyasal yapısı.....	14
Şekil 1.8.	(U- ¹⁴ C)-TKF'nin [FePcTS]-H ₂ O ₂ ile oksidatif parçalanması reaksiyonlarındaki ürünler ve verimleri	15
Şekil 1.9.	[FePcTS] katalizörlüğünde H ₂ O ₂ ile TKF oksidasyon ürün dağılımı	16
Şekil 1.10.	Klorlu fenollerin Fe ^{III} (BDPMA) katalizörlüğünde oksidasyonu	17
Şekil 1.11.	2,3,6-Trimetilfenolün kimyasal yapısı	20
Şekil 1.12.	TMK ve BF'nin kimyasal yapıları	21
Şekil 1.13.	İki ftalosiyanın molekülünün kovalent bağlanmasıyla oluşturulmuş yapının şematik gösterimi	22
Şekil 3.1.	2,4,6-Triklorofenol ve 2,3,6-trimetilfenolün şekilleri	38
Şekil 3.2.	TKF'nin oksidasyonu için örnek bir GC Kromotogramı	39
Şekil 3.3.	TKF'nin oksidasyonu sonucu elde edilen GC-MS Kromotogramı.....	40
Şekil 3.4.	Ürün A'nın GC-MS Spektrumu	40
Şekil 3.5.	Ürün B'nin GC-MS Spektrumu	41
Şekil 3.6.	TKF'nin (0,51 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA1 (1,13 µmol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, oda sıcaklığı (27°C) ve gün ışığı.....	42
Şekil 3.7.	TKF'nin (0,51 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chB1 (0,41 µmol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, oda sıcaklığı (27°C) ve gün ışığı.....	44

- Şekil 3.8. TKF'nin (0,51 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA2 (0,42 µmol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, oda sıcaklığı (27°C) ve gün ışığı..... 46
- Şekil 3.9. TKF'nin (0,51 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA3 (0,36 µmol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, oda sıcaklığı (27°C) ve gün ışığı..... 48
- Şekil 3.10. TKF'nin (0,51 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA4 (2,11 µmol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, oda sıcaklığı (27°C) ve gün ışığı..... 50
- Şekil 3.11. TKF'nin (0,51 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA5 (0,42 µmol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, oda sıcaklığı (27°C) ve gün ışığı..... 52
- Şekil 3.12. TKF'nin (0,51 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA1 (1,13 µmol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve gün ışığı 54
- Şekil 3.13. TKF'nin (0,51 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chB1 (0,41 µmol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve gün ışığı 56
- Şekil 3.14. TKF'nin (0,51 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA2 (0,42 µmol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve gün ışığı 58
- Şekil 3.15. TKF'nin (0,51 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA3 (0,36 µmol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve gün ışığı 60

- Şekil 3.16. TKF'nin (0,51 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA4 (2,11 µmol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve gün ışığı 62
- Şekil 3.17. TKF'nin (0,51 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA5 (0,42 µmol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve gün ışığı 64
- Şekil 3.18. TKF'nin (0,51 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA1 (1,13 µmol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve UV ışığı..... 66
- Şekil 3.19. TKF'nin (0,51 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chB1 (0,41 µmol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve UV ışığı..... 68
- Şekil 3.20. TKF'nin (0,51 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA2 (0,42 µmol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve UV ışığı..... 70
- Şekil 3.21. TKF'nin (0,51 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA3 (0,36 µmol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve UV ışığı..... 72
- Şekil 3.22. TKF'nin (0,51 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA4 (2,11 µmol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve UV ışığı..... 74
- Şekil 3.23. TKF'nin (0,51 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA5 (0,42 µmol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve UV ışığı..... 76

Şekil 3.24. TMF'nin oksidasyonu için örnek bir GC Kromotogramı	77
Şekil 3.25. TMF'nin oksidasyonu sonucu elde edilen GC-MS Kromotogramı ...	77
Şekil 3.26. TMK'nin GC-MS Spektrumu	79
Şekil 3.27. FF'nin GC-MS Spektrumu.....	79
Şekil 3.28. BF'nin GC-MS Spektrumu	80
Şekil 3.29. TMK, FF ve BF'nin kimyasal yapıları.....	80
Şekil 3.30. TMF'nin (0,71 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA1 (1,13 µmol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, oda sıcaklığı (27°C) ve gün ışığı.....	82
Şekil 3.31. TMF'nin (0,71 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chB1 (0,41 µmol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, oda sıcaklığı (27°C) ve gün ışığı.....	83
Şekil 3.32. TMF'nin (0,72 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA2 (0,42 µmol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, oda sıcaklığı (27°C) ve gün ışığı.....	85
Şekil 3.33. TMF'nin (0,72 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA3 (0,36 µmol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, oda sıcaklığı (27°C) ve gün ışığı.....	87
Şekil 3.34. TMF'nin (0,71 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA4 (2,11 µmol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, oda sıcaklığı (27°C) ve gün ışığı.....	89
Şekil 3.35. TMF'nin (0,72 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA5 (0,42 µmol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, oda sıcaklığı (27°C) ve gün ışığı.....	91
Şekil 3.36. TMF'nin (0,72 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA1 (1,13 µmol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam	

verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağıllılığı, 3:4:3 (v:v:v)	
asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve gün ışığı	93
Şekil 3.37. TMF'nin (0,71 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chB1 (0,41 µmol)	
katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam	
verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağıllılığı, 3:4:3 (v:v:v)	
asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve gün ışığı	95
Şekil 3.38. TMF'nin (0,71 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA2 (0,42 µmol)	
katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam	
verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağıllılığı, 3:4:3 (v:v:v)	
asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve gün ışığı	97
Şekil 3.39. TMF'nin (0,71 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA3 (0,36 µmol)	
katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam	
verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağıllılığı, 3:4:3 (v:v:v)	
asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve gün ışığı	99
Şekil 3.40. TMF'nin (0,71 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA4 (2,11 µmol)	
katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam	
verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağıllılığı, 3:4:3 (v:v:v)	
asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve gün ışığı	101
Şekil 3.41. TMF'nin (0,71 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA5 (0,42 µmol)	
katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam	
verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağıllılığı, 3:4:3 (v:v:v)	
asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve gün ışığı	103
Şekil 3.42. TMF'nin (0,71 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA1 (1,13 µmol)	
katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam	
verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağıllılığı, 3:4:3 (v:v:v)	
asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve UV ışığı.....	105
Şekil 3.43. TMF'nin (0,71 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chB1 (0,41 µmol)	
katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam	
verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağıllılığı, 3:4:3 (v:v:v)	
asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve UV ışığı.....	107
Şekil 3.44. TMF'nin (0,71 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA2 (0,42 µmol)	
katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam	

verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v)	
asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve UV ışığı.....	109
Şekil 3.45. TMF'nin (0,71 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA3 (0,36 µmol)	
katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam	
verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v)	
asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve UV ışığı.....	111
Şekil 3.46. TMF'nin (0,71 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA4 (2,11 µmol)	
katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam	
verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v)	
asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve UV ışığı.....	113
Şekil 3.47. TMF'nin (0,71 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA5 (0,42 µmol)	
katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam	
verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v)	
asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve UV ışığı.....	115
Şekil 4.1. 5,10,20-tris(nikotinik asit) klorin A-mangan (chA1) katalizörü	
ile katalizlenmiş TKF'nin okzon ile oksidasyonunda oluşan	
ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana	
bağlılığı	122
Şekil 4.2. 5,10,20-tris(nikotinik asit) klorin A-mangan (chA1) katalizörü	
ile katalizlenmiş TMF'nin okzon ile oksidasyonunda oluşan	
ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana	
bağlılığı	123
Şekil 4.3. Klorin B-mangan (chB1) katalizörü ile katalizlenmiş TKF'nin	
okzon ile oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait	
yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı.....	124
Şekil 4.4. Klorin B-mangan (chB1) katalizörü ile katalizlenmiş TMF'nin	
okzon ile oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait	
yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı.....	125
Şekil 4.5. Klorofil A (chA2) katalizörü ile katalizlenmiş TKF'nin okzon	
ile oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde	
pik alanlarının zamana bağlılığı	126

Şekil 4.6. Klorofil A (chA2) katalizörü ile katalizlenmiş TMF'nin okzon ile oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı	127
Şekil 4.7. 5,10,20-tris(guanin) klorin A-mangan (chA3) katalizörü ile katalizlenmiş TKF'nin okzon ile oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı	128
Şekil 4.8. 5,10,20-tris(guanin) klorin A-mangan (chA3) katalizörü ile katalizlenmiş TMF'nin okzon ile oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı	129
Şekil 4.9. 5,10,20-tris(4-metil benzon) klorin A-magnezyum (chA4) katalizörü ile katalizlenmiş TKF'nin okzon ile oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı	130
Şekil 4.10. 5,10,20-tris(4-metil benzon) klorin A-magnezyum (chA4) katalizörü ile katalizlenmiş TMF'nin okzon ile oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı	131
Şekil 4.11. Klorin A-mangan (chA5) katalizörü ile katalizlenmiş TKF'nin okzon ile oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı.....	132
Şekil 4.12. Klorin A-mangan (chA5) katalizörü ile katalizlenmiş TMF'nin okzon ile oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı.....	133

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1.1.	Bazı fenol bileşiklerinin ham suda ve içme suyunda bulunabileceği maksimum miktarları ve zehirli ve/veya kanser yapıcı miktarları	11
Çizelge 1.2.	(U- ¹⁴ C)-TKF'nin [FePcTS] katalizörlüğünde H ₂ O ₂ ile oksidasyon reaksiyonlarında 90 dk sonunda oluşan ürünler ve verimleri	15
Çizelge 1.3.	Klorlu fenollerin [FeIII(BDPMA)](NO ₃) ₃ katalizörlüğünde oksidasyonu	17
Çizelge 1.4.	Çeşitli ftalosiyanınlerin katalizörlüğünde <i>t</i> -BuOOH ile 1,2-dikloroetan içerisinde 30°C'de gerçekleştirilen TMF oksidasyonunda 2 saat sonunda elde edilen TMF dönüşümleri ve TMK verimleri.....	21
Çizelge 1.5.	Çeşitli ftalosiyanınlerin katalizörlüğünde <i>t</i> -BuOOH ile 1,2-dikloroetan içerisinde 30°C'de gerçekleştirilen TMF oksidasyonunda 2 saat sonunda elde edilen TMF dönüşümleri ve TMK verimleri.....	23
Çizelge 1.6.	KHSO ₅ oksidantı ile [CoPcTS] katalizörlüğünde gerçekleştirilen TMF oksidasyonunda 15 dk sonunda elde edilen TMF dönüşümleri ve TMK verimleri; KHSO ₅ , TMF ve [FePcTS] derişiminin ürün çeşitliliğine ve seçiciliğe etkileri.....	24
Çizelge 1.7.	KHSO ₅ oksidantı ile [FePcTS] katalizörlüğünde gerçekleştirilen TMF oksidasyonunda 5 dk sonunda elde edilen TMF dönüşümleri ve TMK verimleri; KHSO ₅ , TMF ve [FePcTS] derişiminin ürün çeşitliliğine ve seçiciliğe etkileri.....	25
Çizelge 1.8.	KHSO ₅ oksidantı ile [FePcTS] katalizörlüğünde gerçekleştirilen TMF oksidasyonunda 30 dk sonunda elde edilen TMF dönüşümleri ve TMK verimleri; KHSO ₅ , TMF	

ve [FePcTS] derişiminin ürün çeşitliliğine ve seçiciliğe etkileri.....	26
Çizelge 1.9. <i>t</i> -BuOOH oksidantı ile asetillenmiş tetraaza [FePc] kompleksinin katalizörlüğünde gerçekleştirilen TMF oksidasyonunda 2 saat sonunda elde edilen TMF dönüşümleri ve TMK verimleri.....	27
Çizelge 2.1. Katalizörler ve Derişimleri.....	37
Çizelge 3.1. TKF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, chA1 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları	42
Çizelge 3.2. TKF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, chB1 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları	43
Çizelge 3.3. TKF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, chA2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları	45
Çizelge 3.4. TKF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, chA3 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları	47
Çizelge 3.5. TKF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, chA4 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları	49
Çizelge 3.6. TKF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, chA5 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları	51
Çizelge 3.7. TKF'nin 40°C sıcaklıkta ve gün ışığında, chA1 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları	53
Çizelge 3.8. TKF'nin 40°C sıcaklıkta ve gün ışığında, chB1 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları	55

Çizelge 3.9. TKF'nin 40°C sıcaklıkta ve gün ışığında, chA2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları	57
Çizelge 3.10. TKF'nin 40°C sıcaklıkta ve gün ışığında, chA3 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları	59
Çizelge 3.11. TKF'nin 40°C sıcaklık ve gün ışığında, chA4 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları	61
Çizelge 3.12. TKF'nin 40°C sıcaklık ve gün ışığında, chA5 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları	63
Çizelge 3.13. TKF'nin 40°C sıcaklıkta ve UV ışığında, chA1 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları	65
Çizelge 3.14. TKF'nin 40°C sıcaklıkta ve UV ışığında, chB1 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları	67
Çizelge 3.15. TKF'nin 40°C sıcaklıkta ve UV ışığında, chA2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları	69
Çizelge 3.16. TKF'nin 40°C sıcaklıkta ve UV ışığında, chA3 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları	71
Çizelge 3.17. TKF'nin 40°C sıcaklık ve UV ışığında, chA4 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları	73
Çizelge 3.18. TKF'nin 40°C sıcaklık ve UV ışığında, chA5 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları	75

Çizelge 3.19. TMF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, chA1 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları.....	81
Çizelge 3.20. TMF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, chB1 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları.....	82
Çizelge 3.21. TMF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, chA2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları.....	84
Çizelge 3.22. TMF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, chA3 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları.....	86
Çizelge 3.23. TMF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, chA4 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları.....	88
Çizelge 3.24. TMF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, chA5 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları.....	90
Çizelge 3.25. TMF'nin 40°C sıcaklıkta ve gün ışığında, chA1 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları.....	92
Çizelge 3.26. TMF'nin 40°C sıcaklıkta ve gün ışığında, chB1 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları.....	94
Çizelge 3.27. TMF'nin 40°C sıcaklıkta ve gün ışığında, chA2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları.....	96
Çizelge 3.28. TMF'nin 40°C sıcaklıkta ve gün ışığında, chA3 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları.....	98

Çizelge 3.29. TMF'nin 40°C sıcaklık ve gün ışığında, chA4 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları.....	100
Çizelge 3.30. TMF'nin 40°C sıcaklık ve gün ışığında, chA5 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları.....	102
Çizelge 3.31. TMF'nin 40°C sıcaklıkta ve UV ışığında, chA1 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları.....	104
Çizelge 3.32. TMF'nin 40°C sıcaklıkta ve UV ışığında, chB1 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları.....	106
Çizelge 3.33. TMF'nin 40°C sıcaklıkta ve UV ışığında, chA2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları.....	108
Çizelge 3.34. TMF'nin 40°C sıcaklıkta ve UV ışığında, chA3 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları.....	110
Çizelge 3.35. TMF'nin 40°C sıcaklık ve UV ışığında, chA4 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları.....	112
Çizelge 3.36. TMF'nin 40°C sıcaklık ve UV ışığında, chA5 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları.....	114
Çizelge 4.1. TKF'nin oda sıcaklığı (27°C) ve gün ışığında, bütün katalizörler varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları.....	117
Çizelge 4.2. TMF'nin oda sıcaklığı (27°C) ve gün ışığında, bütün katalizörler varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları	118

Çizelge 4.3.	TKF'nin 40°C sıcaklık ve gün ışığında, bütün katalizörler varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları	118
Çizelge 4.4.	TMF'nin 40°C sıcaklık ve gün ışığında, bütün katalizörler varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları.....	119
Çizelge 4.5.	TKF'nin 40°C sıcaklık ve UV ışığında, bütün katalizörler varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları	120
Çizelge 4.6.	TMF'nin 40°C sıcaklık ve UV ışığında, bütün katalizörler varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları.....	121

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

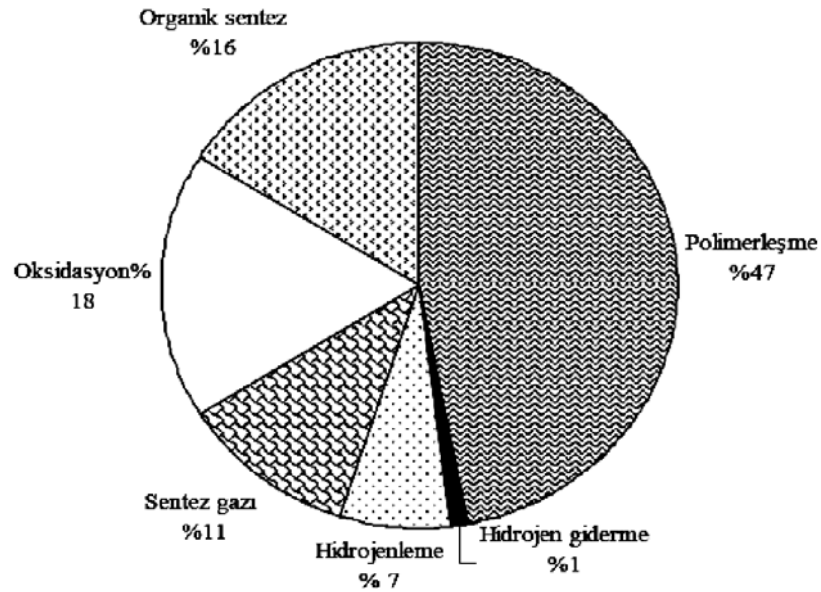
[FePcTS]	: Demir-ftalosiyenin tetrasülfonat
BDPMA	: Bis(di-2-piridilmetil)amin
BF	: 2,2',3,3',5,5'-hekzametil-4,4'-bifenil
ChA1	: 5,10,20-tris(nikotinik asit) klorin A-mangan
ChA2	: Klorofil A
ChA3	: 5,10,20-tris(guanin) klorin A-mangan
ChA4	: 5,10,20-tris(4-metil benzon) klorin A-magnezyum
ChA5	: Klorin A-mangan
ChB1	: Klorin B-mangan
dk	: Dakika
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
EtOH	: Etanol
FF	: 2,3,6-trimetil-4-(2,3,6-trimetilfenoksi)fenol
GC	: Gaz kromatografisi
GC-MS	: Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi
TKF	: 2,4,6-triklorofenol
TMF	: 2,3,6-trimetilfenol
TMK	: 2,3,6-trimetil-1,4-benzokinon

1. GİRİŞ

1.1. Katalizörler

Üretimde verimlilik ve tasarruf açısından, katalizörler kimya sanayisinin vazgeçilmez endüstriyel maddeleri olarak hemen hemen her alanda kullanılmaktadırlar. Katalizörler; hammaddenin korunması ve safsızlıkların azaltılmasıyla yüksek seçicilik ve yüksek verimlilik elde edilmesini sağlar, kimyasal reaksiyonların hammadde ve enerji gereksinimlerini azaltır. Bir katalizörün kullanışlı olması için aktivite, seçicilik ve kullanım süresi yönünden yeterli olması gerekir (Gürel, 2001).

Şekil 1.1.'de kimyasal katalizörlerin kullanım alanlarının yüzde değerleri şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1.1. Kimyasal katalizörlerin kullanım alanları (Erdemir, 2007)

1.1.1. Katalizör

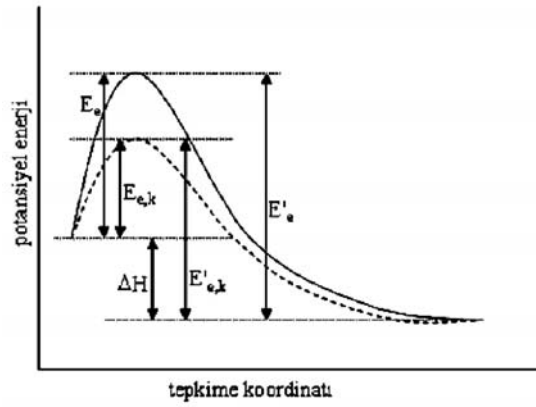
Bir kimyasal reaksiyonun genel olarak hızlandırılması işlemine kataliz, bu işlemde kullanılan maddelere de katalizör adı verilir.

Bazı reaktant ve ürünler, yüksek sıcaklıklarda bozunmaya uğrayabilirler. Bu gibi durumlarda reaksiyon hızı katalizör kullanılarak artırılır.

Katalizör, bir kimyasal reaksiyona katılıp reaksiyonun hızını değiştirdiği halde, kendisi reaksiyon sonunda değişmeden kalan madde olarak tanımlanır. Katalizör bir reaksiyonun termodinamiğini değiştirmez. Yani termodinamik olarak gerçekleşmesi mümkün olmayan bir reaksiyonu gerçekleştir hale getirmez. Katalizör, termodinamik olarak dengenin ürünler yönünde olduğu bir reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürerek onun daha hızlı yürümesini sağlar.

Katalizör; bir reaksiyonu bir başka yoldan yürüterek hızlandırır. Katalizle reaksiyonun izlediği yol değiştiğinden katalizlenmiş bir reaksiyonun mekanizması katalizlenmemiş reaksiyonun mekanizmasından farklı olur. Katalizlenmiş reaksiyonlarda izlenen yolun aktivasyon enerjisi, katalizlenmemiş reaksiyonlarda izlenen yolun aktivasyon enerjisinden küçük olduğundan reaksiyon daha hızlanır. Şekil 1.2’de bu durum şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 1.2’nin incelenmesinden iki ek saptama yapılabilir. Birincisi, katalizlenmiş ve katalizlenmemiş reaksiyonlar için ΔH reaksiyon entalpisi aynıdır. İkincisi, ileri ve geri yürüyen reaksiyonların sırayla E_e ve E'_e şeklinde simgelenen aktivasyon enerjileri katalizle aynı ölçüde düşer. Öyleyse, katalizin her iki yöndeki reaksiyonu de aynı ölçüde etkilediğini söyleyebiliriz. Eğer, bir katalizör ileriye yürüyen reaksiyonun hızını iki kez yükseltiyorsa, geriye yürüyen reaksiyonun hızını da iki kez yükseltir (Erdik, 1993).

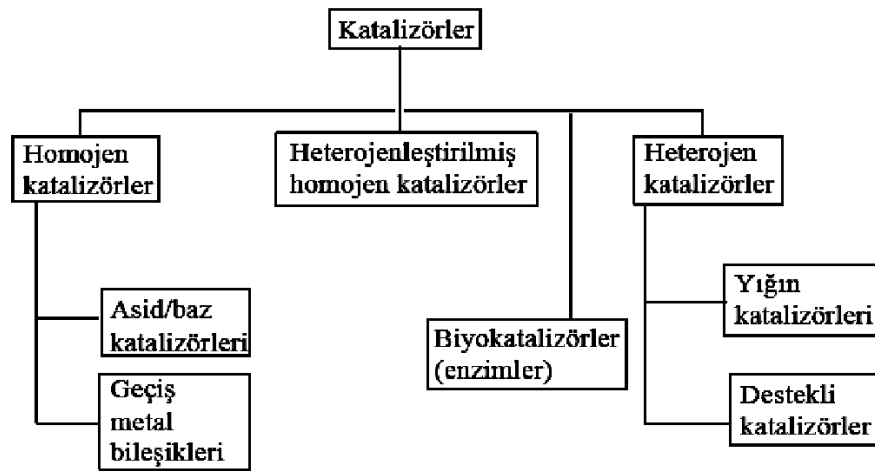
Bir reaksiyonun aktivasyon enerjisinin katalizör kullanılmasıyla düşmesinin nedenini anlayabilmek için, katalizör ile reaksiyona giren maddeler arasındaki etkileşimi incelemek gerekir. Katalitik reaksiyonlarda reaksiyona giren maddelerin katalizör olarak kullanılan bileşikteki metale genellikle koordine olduğu deneysel gözlemlerden bilinmektedir. Bu koordinasyon bağları incelendiğinde ligand olarak bağlanan maddedeki bağların nasıl etkilendiği rahatlıkla görülmektedir (Özkar ve Tunali, 1993).



Şekil 1.2. Katalizle aktivasyon enerjilerindeki düşme

1.1.2. Katalizörlerin Sınıflandırılması

Katalizörler gaz, sıvı veya katı halde olabilirler. Çoğu endüstriyel katalizör sıvı veya katı haldedir. Aşağıda katalizörlerin genel bir sınıflandırılması şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 1.3. Katalizörlerin sınıflandırılması (Hagen, 1999)

1.1.3. Katalizörlere Ait Terimlerin Açıklanması

Aktivite: Bir katalizörün performansı, aktivite, seçimlilik ve kararlılığıyla ortaya konulabilir. Aktivite genellikle belirli koşullarda katalizörün birim ağırlık,

hacim ya da alanındaki dönüşüm oranı olarak adlandırılır. Aktivite, reaksiyon için gerekli olan yüzey alana, yüzeydeki veya aktif merkezdeki atomların konfigürasyonuna ve katalizörün kimyasal yapısına bağlıdır. Bir katalizörün aktivitesinin artma ya da azalmasının belirli koşulları yoktur. Her bir katalizör için ayrı denemeler sonucu ortaya konulur (Koç, 1997).

Seçicilik: Katalizörün aranan ürünü çok yüksek, yan ürünleri ise en az düzeyde vermesi olayıdır (Atkins ve Shriver, 1999).

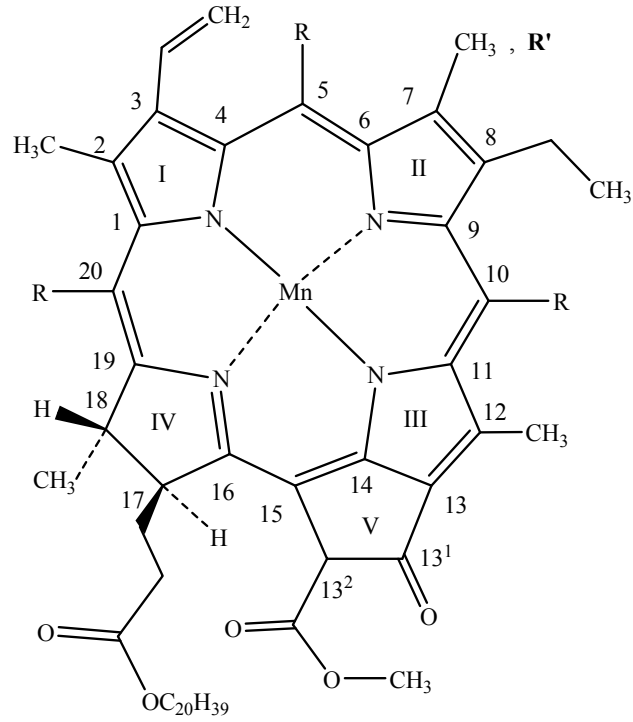
Katalizör Ömrü: Ekonomik yönden çekici olabilmesi için, katalizörün küçük miktarları çok sayıdaki çevrimden sonra varlığını sürdürebilmelidir.

Katalizörler, asıl katalitik çevrim sırasındaki yan reaksiyonlarla veya başlangıç maddelerinde (besleme) bulunan küçük miktardaki safsızlıklarla reaksiyonları sonucunda yok olabilirler. Örneğin, çoğu alken polimerleşme katalizörleri oksijenle yok olur. Dolayısıyla polietilen ve polipropilen sentezinde eten veya propilen beslemesindeki O₂ derişimi birkaç ppb'nin üzerinde olmamalıdır (Atkins ve Shriver, 1999).

1.2. Porfirinler ve Klorofillerin Katalizör Olarak Kullanımları

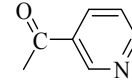
Klorofiller; bitkilerde, alglerde ve bakterilerde fotosentezden sorumlu (18)-diannulenin, 18 π -elektron sistemine sahip aromatik yapıdan oluşmuş 17-18-dihidroporfirin yapısında makrosiklik bileşiklerdir (Nymon ve Hynninen, 2004 ve Heleja ve ark., 1999). Porfirin ve klorinlerin (süstitüye klorofiller) (Şekil 1.4.) birçok elektronik ve spektroskopik özelliklerinden düzlemsel aromatik π -elektron sistemi sorumludur (Heleja ve ark., 2000). Porfirin ve klorinler endüstriyel alanda gittikçe önem kazanmaktadır; örneğin, ışık yayıcı diyodlar, fotodinamik terapi, moleküler termometreler, magnetler, ışığa hassas aletler, sensörler, p-tipi foto kondüktörler, solar hücre uygulamaları ve oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak uygulamaları verebilir (Berber ve Yurdakal 2006 ve Kondo ve ark., 2007).

Klorinler oksidasyon sırasında bozunmaktadır. Bu bozunma reaksiyonları öncelikle metalin çıkması, fitol zincirinin ve metil asetat gruplarının hidrolizi ve en sonunda klorin molekülünün parçalandığı gözlenmiştir (Uosaki ve ark., 1997).



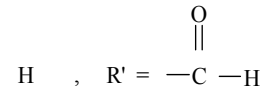
5,10,20-tris(nikotinik asit) klorin A-mangan
(chA1)

R=



Klorin B-mangan
(chB1)

R=



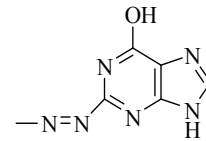
Klorofil A
(chA2)

R=

H , Mn = Mg

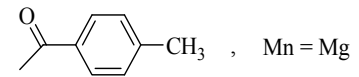
5,10,20-tris(guanin) klorin A-mangan
(chA3)

R=



5,10,20-tris(4-metil benzon) klorin A-magnezyum
(chA4)

R=



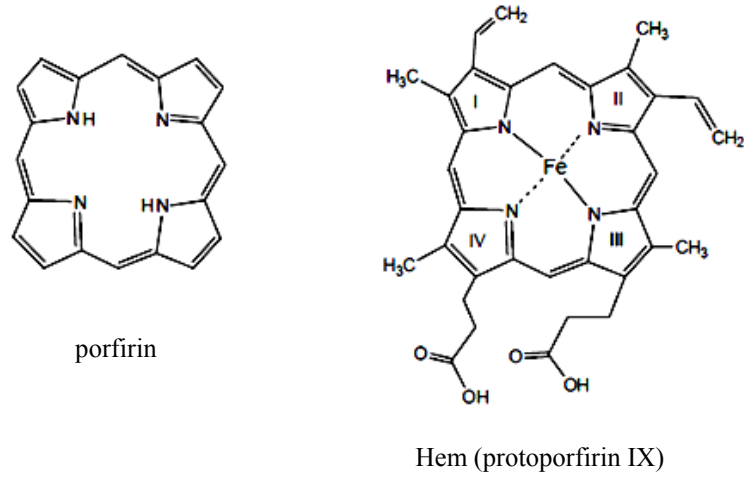
Klorin A-mangan
(chA5)

R=

H

Şekil 1.4. Tez çalışmasında kullanılan katalizörler

Katalizörler, endüstriyel kimyasal proseslerin yanı sıra 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 (Çimen, 2007). Bir enzim sınıfı olan Sitokrom P-450 canlı sistemlerde dioksijen ve elektron kullanarak hidroksilasyonlara, epoksidasyonlara ve diğer oksidasyonlara etkin ve çok hızlı bir şekilde aracılık eder. Sitokrom P-450'nin aktiflik gösteren merkezinde dioksijeni bağlayan, indirgeyen ve aktif hale getiren demir(III) protoporfirin IX prostetik grup bulunur (M.d'A ve ark., 2000).



Şekil 1.5. Porfirin ve Hem yapıları

Genelde demir(III) ve mangan(III) metal iyonu içeren metallo-porfirinler, aktif merkez olarak demir(III) protoporfirin içeren sitokrom P-450 monooksijenaz enzimini taklit ederek (mimik etmek= biyomimetik) oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmaktadır. Klorofil doğada bol bulunan, tetra pirol yapı merkezinde Mg metali bulunan oksidatif özellikli kompleks bir maddedir. Yapısal benzerlikler göz önünde bulundurulduğunda, porfirin türevi maddeler bitki hücresi veya dokusunda doğal katalizörler olarak sekonder metabolitlerin sentezinde rol oynarken, insanlarda ve memelilerde daha birçok biyokimyasal reaksiyonda ve madde taşınmasında yer alan moleküllerdir (Demirci ve ark., 2008 ve Kondo ve ark., 2007).

Son yıllarda birçok çalışma Sitokrom P-450'nin taklit edilerek özellikle hidrokarbonların oksidasyonunda metallo-porfirin kompleksleri üzerinde çalışmaktadır (Yurdakal, 2003). Yapılan çalışmalar ile metallo-porfirinlerin endüstriyel uygulamalarda kullanılabilirliği de araştırılmaktadır. Ancak metallo-porfirinlerin oksidantlara karşı yapı kararlılıkları, yapıdaki sübstütientlere göre farklılık gösterse de, çok yüksek değildir.

Doymuş ve doymamış hidrokarbonların laboratuvar ölçekli oksidasyonu için literatürde değişik metal ve sübstitüentli aromatik gruplar içeren metallo-porfirinler hazırlanmıştır. Farklı metal ve sübstitüentli porfirinlerin hazırlanmasının nedeni iyi bir kimyasal seçicilik sağlanması, porfirin oksidanta karşı kararlı bir yapı oluşturması ve aksiyel konum için halkaya bağlı serbest olmayan ligand oluşturmasını sağlamaktır (Sezgin, 2006). Bu çalışmalarda mangan, demir, kobalt ve benzeri metaller içeren ve aril grupları ile pirol kalıntılarının β - konumlarında çeşitli sübstitüentler içeren metallo-porfirinler sentezlenmiş ve bu metallo-porfirinler alkenler ile alkanların çeşitli oksidantlar ile oksidasyonlarında katalizör olarak kullanılmışlardır (Meunier, 1992). Kimyasal sistemlerde seçicilik olası tüm farklı metallerin ve ligandların arasından seçimle elde edilebilir. Porfirinlerin alkan hidroksilasyonu ve olefin epoksidasyonu yanında kirletici madde oksidasyonları, ilaç metabolizasyonu ve DNA yarılımı gibi çok farklı alanlarda oksidasyon katalizörü olarak kullanıldığı çalışmalar da mevcuttur (Feiters ve ark., 2000). Bunun dışında çok çeşitli reaksiyon koşullarında çeşitli desteklere bağlanmış metallo-porfirinlerde kullanılmıştır. Metallo-porfirin katalizörlüğünde oksidant olarak hipoklorit, iodozilbenzen, hidrojen peroksit, alkil peroksit, persülfat, perklorat, periyodat, ozon, amin N-oksit, indirgeyici bir ajanla birlikte dioksijen gibi oksidantlar kullanılmıştır (Meunier, 1992). Ancak bu oksidantlar metallo-porfirin yapısına bağlı olarak metallo-porfirini az veya çok parçalamaktadır.

Porfirinlerin oksidant tarafından parçalanmaları, fenil gruplarının özellikle orto-konumlarına elektron çekici ve/veya büyük yapılı sübstitüentler yerleştirilerek kısmen de olsa engellenebilmiştir. Ayrıca büyük gruplar parçalanmayı güçleştirmenin yanında metallo-porfirini deaktive hale getiren μ -

okzo dimerlerin oluşumunu ve pirol halkasının N-alkilasyonu da engellenmektedirler (Meunier, 1992).

Porfirinlerin sentezi pahalı ve uzun zaman gerektirmektedir. Ayrıca porfirin sentezi sırasında zararlı kimyasal atıkların olması çevreyi kirletmektedir. Porfirinlerin bu zor sentezi ve pahalı olması ayrıca oksidant varlığında porfirinlerin kararsız olması nedeniyle endüstride kullanımı verimli olamamaktadır (Demirci ve ark., 2008).

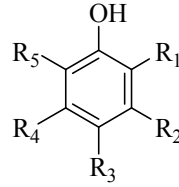
Katalizörler yardımıyla gerçekleştirilen sentezler, konvansiyonel sentezlere oranla daha çevre dostu ve daha ekonomik olmakla birlikte son elli yılda biyokatalizörlerin hızlı gelişimi nedeniyle birçok açıdan tercih edilmektedir. Biyokatalizörler ve biyomimetik katalizörler endüstriyel alanda yeşil kimya/biyoteknolojik üretim kategorisinde kullanılmaktadır. Çeşitli mikroorganizma, bitki, doku ve hücre kültürleri ve enzimler biyokatalizör olarak endüstriyel ürün ve üretimlerde alternatif sağlamıştır (Demirci ve ark., 2008).

Daha kolay ve ucuz katalizör sentezi sanayi için oldukça önemlidir. Yaptığımız çalışmada doğal ortamdan çevreyi kirletmeden daha kolay ve daha ucuz ekstre edilen klorofil türevlerinin laboratuvar ortamında fazla kimyasal işleme gerek kalmadan hazırlanmasıyla, oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılabilmesi (Demirci ve ark., 2008) ve oksidasyon reaksiyonu sırasında kararlı ortamı araştırılmaktadır.

1.3. Fenollerin Yapısı, Genel Özellikleri ve Oksidasyonu

Fenoller, aromatik halkaya doğrudan bağlı hidroksil grubu içeren bileşiklerdir (Şekil 1.6) (Patai 1966). Fenolün kimyasal formülü C_6H_5OH olup, yoğunluğu $1,05 \text{ g/cm}^3$, molekül kütlesi $94,11 \text{ g/mol}$, erime noktası $40,89^\circ\text{C}$ ve kaynama noktası ise $181,87^\circ\text{C}$ 'dir. (CRC Handbook, 2005). Fenollerin suda çözünürlüğü $68,4^\circ\text{C}$ 'nin altında sınırlı olup bu sıcaklığın üzerinde tamamen çözünebilmektedirler. Fenollerin sudaki çözünürlüğü substitüentlerin yapısına ve miktarına bağlıdır. Örneğin; 0°C 'de 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. Fenollerde anyonik formun çözünürlüğü

moleküler formun çözünürlüğünden yüksektir. Pentaklorofenolün pKa değeri 4,75 ve sudaki çözünürlüğü 14 mg/L iken sodyum pentaklorofenoksitin suda çözünürlüğü 330 g/L'dir (Watts, 1996).



Şekil 1.6. Fenollerin genel yapısı (R'ler H, alkil, halojen olabilir)

Fenollerin sudaki çözeltileri, demir(III) klorür çözeltisi ile mavi renk meydana getirir. Fenolün sudaki çözeltisine brom suyu damlatılırsa, 2,4,6-tribrom-fenolden ibaret renksiz, kristal yapılu bir çökelek meydana gelir. Bu ayırım fenol için hassastır.

Basit fenoller maden kömürü katranından elde edilirse de bugün ucuz olarak benzenden sentezlenmektedir. Saf halde renksizdir. Sıvı ve buhar halinde iken özel kokuya sahip zehirli bir maddedir. Deri ile temas ederse deriyi yakar ve zehirlidir. Fenoller aromatik bileşikler arasında en önemlisi olarak bilinir. Başlıca 3 tipte bulunabilirler.

Monohidroksifenoller: Aromatik bileşikler arasında en önemli organik bileşikler olarak bilinirler. Tek (OH) içeren bir grubun genel adı olan bu gruptan en çok fenol ile karşılaşırız. Fenol, içerdiği (OH) nedeniyle ilk bakışta alkol izlenimi verse de suda çok sınırlı olan ($K_a=1,2 \cdot 10^{-10}$) hidrolizi sırasında az miktarda H^+ ve fenoksit iyonlarına ayrışır ve bu nedenle zayıf bir asit gibi davranır. Derişik çözeltilerde bakteriler için şiddetli zehir olduğundan, eskiden böcek öldürücü ve dezenfektan maddelerin öldürücü gücü fenole kıyasla verilmekteydi.

Kresoller: Fenollerin diğer homolog serisi kresollerdir. Kömür katranında bulunurlar ve böcek öldürücü özellikleri vardır. Kresollerin 3 türü mevcuttur; *o*-, *m*- ve *p*-kresol. Bazı kresollerin karışımı olan lizol, dezenfeksiyon maddesi olarak satılır.

Polihidroksifenoller: Dihidroksifenollerin 3 izomer şekli vardır. Hepsinin de fenole alıştırılmış aktif çamur tesislerinde kolaylıkla okside edildikleri gösterilmiştir. Trihidroksifenollere örnek olarak ise, pirogallol (1,2,3-trihidroksibenzen) verilebilir. Pirigallol, alkali çözeltilerdeki oksijeni absorbladığı için gaz veya su içindeki oksijen derişimini belirlemede kullanılır. Ayrıca tabakhane atık suları ile fotoğraf sanayi atık sularında pirogallol bulunur (Anonim, 2010).

Klorofenoller ise fenil halkasına bağlı bir ya da daha fazla klor içeren fenol yapısındaki renksiz, zayıf asidik ve zehirli organik bileşiklerdir. Bakteri, böcek ve zararlı ot öldürücü olarak kullanılan bu bileşiklerin büyük bir bölümü fenolün klorla reaksiyona sokulmasıyla, bazıları da poliklorlu benzenin hidrolizi ile elde edilir.

Kullanılışı: Plastiklerin en önemli bileşenlerinden olan fenoller, dünyada ve Türkiye'de en çok fenolik reçine üretiminde, kauçuk işleme, izolasyon ve yüksek sürtünmeye dayanıklı malzemelerin imalinde kullanılmaktadır. Fenoller ayrıca ilaç, boya ve pestisidlerde de hammadde olarak kullanılır. Boya ve ilaç endüstrilerinde kullanılan klorofenoller, reçine, antioksidan ve plastikleştiricilerde kullanılan alkil fenoller, yüzey aktif maddeler de yine fenolden elde edilirler.

Fenoller protoplazmik zehir olduklarından tüm canlı hücre türlerine zarar verirler. Fenol varlığı suda tat ve koku olarak anlaşılabilir (0,01-0,1 mg/L). Fenol içeren suların içilmesi şiddetli böbrek bozukluklarına, ağır sarsıntılara ve hatta ölümlere neden olabilir. Klor içeren fenollerin zehirleyici etkisi ise izomere bağlı olarak değişim gösterir. Klorlu fenollerin çoğu deride ve gözde oldukça yıpratıcı özelliğe sahiptir ve yine zehirleyici miktarları deriden adsorplanabilir.

Endüstriyel atık sularda fenol ve fenol türevlerine sıkça rastlanmaktadır. Özellikle kömür işletmelerinin kömür destilasyon ve organik sentezlerin atık sularda bol miktarda fenol ve türevlerinin kirliliğini içermektedir. Fenolik bileşenler ayrıca kağıt hamuru ve kağıt ağartma tesisleri, çözücü endüstrileri atık sularında da yer almaktadır. Fenol içeren atık suların dezenfekte amacıyla klorlanması ise klorofenollerin oluşumuna neden olur (Yener ve Aksu, 1999).

Bunlara ilaveten deterjan imalatında kullanılan alkil fenoller de, fenolden elde edilirler. Fenol tüketiminin büyük bir kısmı naylon imalatında kullanılan sikloheksanol ve epoksi reçinelerinin hammaddesi olan bifenol-A için olmaktadır.

Bilhassa eskiden fenolun %1-2'lik çözeltileri tıpta kaşıntı ilacı olarak kullanılırdı. Ancak zehirli bir madde olduğu anlaşıldıktan sonra, bu maksatla olan kullanımı hemen hemen yok olmuş gibidir (Anonim, 2010).

1.3.1. Sağlığa Etkileri

Çizelge 1.1 bazı fenol bileşiklerinin ham suda ve içme suyunda bulunabileceği maksimum miktarları ve zehirli ve/veya kanser yapıcı miktarları göstermektedir.

Çizelge 1.1. Bazı fenol bileşiklerinin ham suda ve içme suyunda bulunabileceği maksimum miktarları ve zehirli ve/veya kanser yapıcı miktarları

Bileşikler	İzlenen Maksimum Derişim		Koku Başlangıç Derişimi (µg/L)*	Tat Başlangıç Derişimi (µg/L)*	Tipik Limitler	
	Ham Suda (µg/L)	İçme Suyunda (µg/L)			Zehir Derişimi (µg/L)	Kanser Yapıcı Derişimi (µg/L)
Fenol	100	1	1000	100	3000	-
2-klorofenol	10	1	1	1	-	-
4- klorofenol	10	1	1	1	-	-
2,4-diklorofenol	10	10	1	1	3000	-
2,6-diklorofenol	10	1	10	1	-	-
2,4,5-triklorofenol	1	<0,1	100	1	2600	(x)
2,4,6-triklorofenol	1	1	100	1	-	12
2,3,4,6-tetraklorofenol	<0,1	<0,1	1000	1	-	-
Pentaklorofenol	1	1	1000	100	21	-

Pentaklorofenol istisna kabul edilerek zehirlilik limitleri hesaplanmıştır.

(x) : Çevrede bu bileşiğin davranışı farklıdır. Ayrı tasfiye edilmelidir.

* : Literatürde başlangıç değerleri değişiklik göstermektedir.

Türk içme suyu standartlarında suda bulunabilecek fenol miktarının maksimum değeri 0,002 mg/L olarak verilmiştir (Anonim, 2010).

1.3.2. Fenol Giderme Yöntemleri

Atık sularda toksik ve kalıcı özellikteki organik maddelerin bulunması, son zamanlarda dünyada oldukça önem kazanan bir sorun olmaktadır (Çatalkaya ve ark., 2004). Bu tür organik maddeler atık sulardan, fiziksel, kimyasal ve/veya biyolojik yöntemlerle giderilebilir. Arıtım için kullanılacak yöntem, organik bileşiklerin tipine ve derişimine bağılı olarak saptanır.

Fiziksel yöntemler; atık suyun içediğı askıda kolloidal partikülleri ve diğeri iri maddeleri sudan ayırarak, ileriki proseslere arıtmak üzere hazırlayan yöntemlerdir.

Biyolojik yöntemler; atık su içindeki çözünmüş ya da asılı organik maddelerin mikroorganizmalarla parçalanarak kararlı anorganik bileşiklere dönüştürülmesi ve çökebilan mikroorganizmaların oluşturulmasıdır. Organik kirleticilerin parçalanarak zararsız maddelere dönüştürülmesi çok sayıda mikroorganizma tarafından gerçekleştirilmektedir. Bu mikroorganizmalar aerobik, anaerobik ve fakültatif olarak sınıflandırılabilirler.

Kimyasal yöntemler; atık sudaki bileşiklerin kimyasal yapısını değıştirerek onları sağığa zararsız hale dönüştürür. Adsorpsiyon ve kimyasal oksidasyon bu yöntemlere örnek olarak verilebilir (Akpınar, 1998).

Organik maddelerin oksidasyonunun hem sentetik önemi hem de çevre kirletici olduklarından çevre açısından önemi vardır. Fenol oksidasyon ürünleri genellikle kinonlar olup kinonlar arasında çeşitli endüstriyel ürün olarak veya bu ürünlerin öncüsü olarak kullanılanları vardır. 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 (Rodgers ve ark. 1999).

Bu tür suların arıtımında, kirleticilerin biyolojik olarak parçalanmaması nedeni ile klasik biyolojik arıtma yöntemleri çok etkili olmamaktadır.

Fizikokimyasal yöntemler (koagülasyon-floklaştırma, filtrasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, hava ile sıyırma) ise etkili olabilmesine rağmen, kirleticilerin bir ortamdan diğer bir ortama geçirilmesinden dolayı pek tercih edilmemektedir.

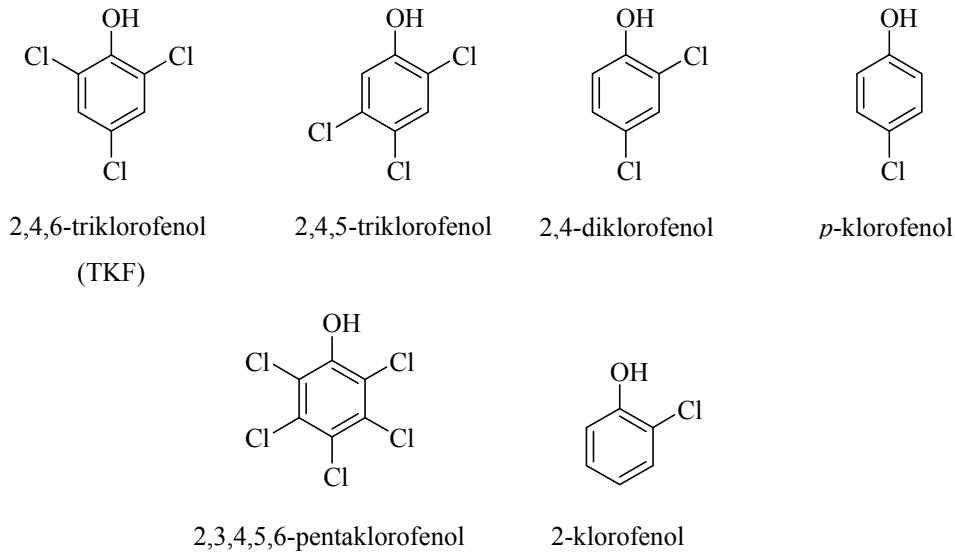
Son yıllarda ileri oksidasyon prosesleri (İOP), bu tür atık suların arıtımında oldukça etkili yöntemler olarak önem kazanmaktadır. İOP yöntemleri oldukça etkili hidroksil radikallerin ($\cdot\text{OH}$) oluşumuna dayalı bir yöntem olup, toksik ve kalıcı özellikteki organik maddeleri sağlığa zararsız ürünlere dönüştürebilmektedir (Çatalkaya ve ark., 2004). Hidroksil radikalleri, oksidasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesine, kirletici organik maddenin tamamen mineralizasyona uğramasına, CO_2 ve H_2O gibi ürünlerin oluşmasına neden olmaktadır (Legrini ve ark., 1993).

İOP prosesleri çeşitli kombinasyonlarda bulunmaktadır. Bunlar, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ (Fenton prosesi) ya da direk UV ışığı kullanılan prosesler olabileceği gibi, UV ışığı yanında bir katalizörün bulunduğu fotokatalitik prosesler ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ (Foto-fenton prosesi) de olabilir (Çatalkaya ve ark., 2004).

Bu tez çalışmasında, 5,10,20-tris(nikotinik asit) klorin A-mangan (chA1), klorin B-mangan (chB1), klorofil A (chA2), 5,10,20-tris(guanin) klorin A-mangan (chA3), 5,10,20-tris(4-metil benzon) klorin A-magnezyum (chA4) ve klorin A-mangan (chA5) (Şekil 1.4) katalizörlüğünde, çalışılacak fenol oksidasyonu için örnek fenoller olarak 2,4,6-triklorofenol (TKF) ve 2,3,6-trimetilfenol (TMF) seçilmiştir.

1.3.3. 2,4,6-Triklorofenolün ve Bazı Klorofenollerin Çeşitli Katalizörler Varlığında Oksidasyonu

Literatürde üç klorlu fenoller 2,4,6-triklorofenol (TKF) ve 2,4,5-triklorofenolün (2,4,5-TKF) yanı sıra, 2,4-diklorofenol, *p*-klorofenol, 2,3,4,5,6-pentaklorofenol ve 2-klorofenolün (Şekil 1.7) çeşitli katalizörler ile çeşitli koşullarda özellikle parçalanmaları amaçlanarak oksidasyonu çalışılmıştır. Bu tür fenoller kağıt endüstrisi tarafından da çevreye atık sularla atılmaktadır.

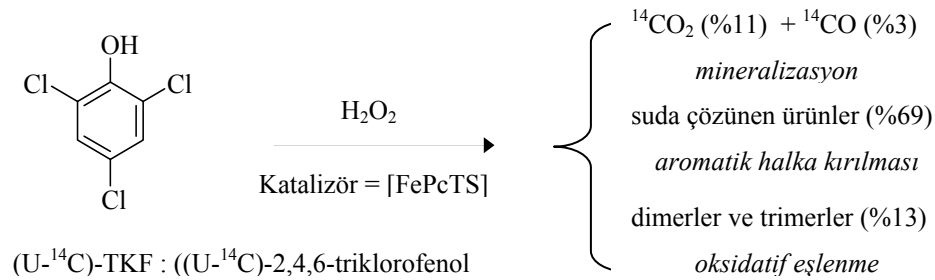


Şekil 1.7. Bazı klorofenollerin kimyasal yapısı

Sorokin ve ark. (1996), katalitik bir sistem kullanarak, TKF'nin ve anorganik bileşiklere oksidatif mineralizasyonunun mümkün olup olmadığını belirlemek için, radyoaktif ($U-^{14}C$)-TKF bileşiği kullanmışlardır. Katalitik sistemde oksidant olarak H_2O_2 , katalizör olarak ise [FePcTS] (demir-ftalosiyanın tetrasülfonat) kullanmışlardır. ($U-^{14}C$)-TKF bileşiğini, ($U-^{14}C$)-fenollerin oksidatif klorlanmasıyla elde etmişlerdir.

TKF'ye karşı sırasıyla, 0,074 ve 10 molar eşdeğeri kadar [FePcTS] ve H_2O_2 kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda, 90 dk sonunda TKF'nin dönüşümünün tamamen gerçekleştiğini belirlemişlerdir. Oksidasyon reaksiyonlarında, 40 μ mol ($U-^{14}C$)-TKF (asetonitrille hazırlanan 40 mM'lık çözeltiden 1 mL alınmıştır), 2,96 μ mol [FePcTS] (suyla hazırlanan 1,48 mM'lık çözeltiden 2 mL alınmıştır), 400 μ mol H_2O_2 , 1 mL asetonitril ve pH=7 olması için 4 mL fosfat tamponu kullanmışlardır. Reaksiyon başladıktan 10 dk sonra uçucu bileşikleri ayırmak için 0,1 M NaOH çözeltisi kullanılarak tuzak kurmuş ve uçucu bileşikler azot içeren başka bir balona alıp, reaksiyonu 80 dk daha devam ettirmişlerdir. Su fazı ve organik fazı dietileterle birbirinden ayrılmışlardır. ($U-^{14}C$)-TKF'nin [FePcTS]- H_2O_2 sistemi ile katalitik oksidasyonu reaksiyonları sonucunda, %11 $^{14}CO_2$ ve %3 ^{14}CO olmak üzere toplam miktarı %14 olan karbon oksit bileşikleri elde etmişlerdir. Bunların yanında, suda çözünen aromatik halka

kırılmasıyla ilgili ürünleri %69, organik çözücülerde çözünen oksidatif eşlenme ürünleri olan dimerler ve trimerleri ise %13 verimle elde etmişlerdir (Şekil 1.8) Reaksiyonlar sonucunda, katalizör ve oksidantın iki parça halinde ortama eklenmesinin ya da TKF derişiminin azalmasının ürün oluşumu üzerine belirgin bir etkisinin olmadığı sonucuna varmışlardır (Çizelge 1.2).



Şekil 1.8. (U-¹⁴C)-TKF'nin [FePcTS]-H₂O₂ ile oksidatif parçalanması reaksiyonlarındaki ürünler ve verimleri

Çizelge 1.2. (U-¹⁴C)-TKF'nin [FePcTS] katalizörlüğünde H₂O₂ ile oksidasyon reaksiyonlarında 90 dk sonunda oluşan ürünler ve verimleri

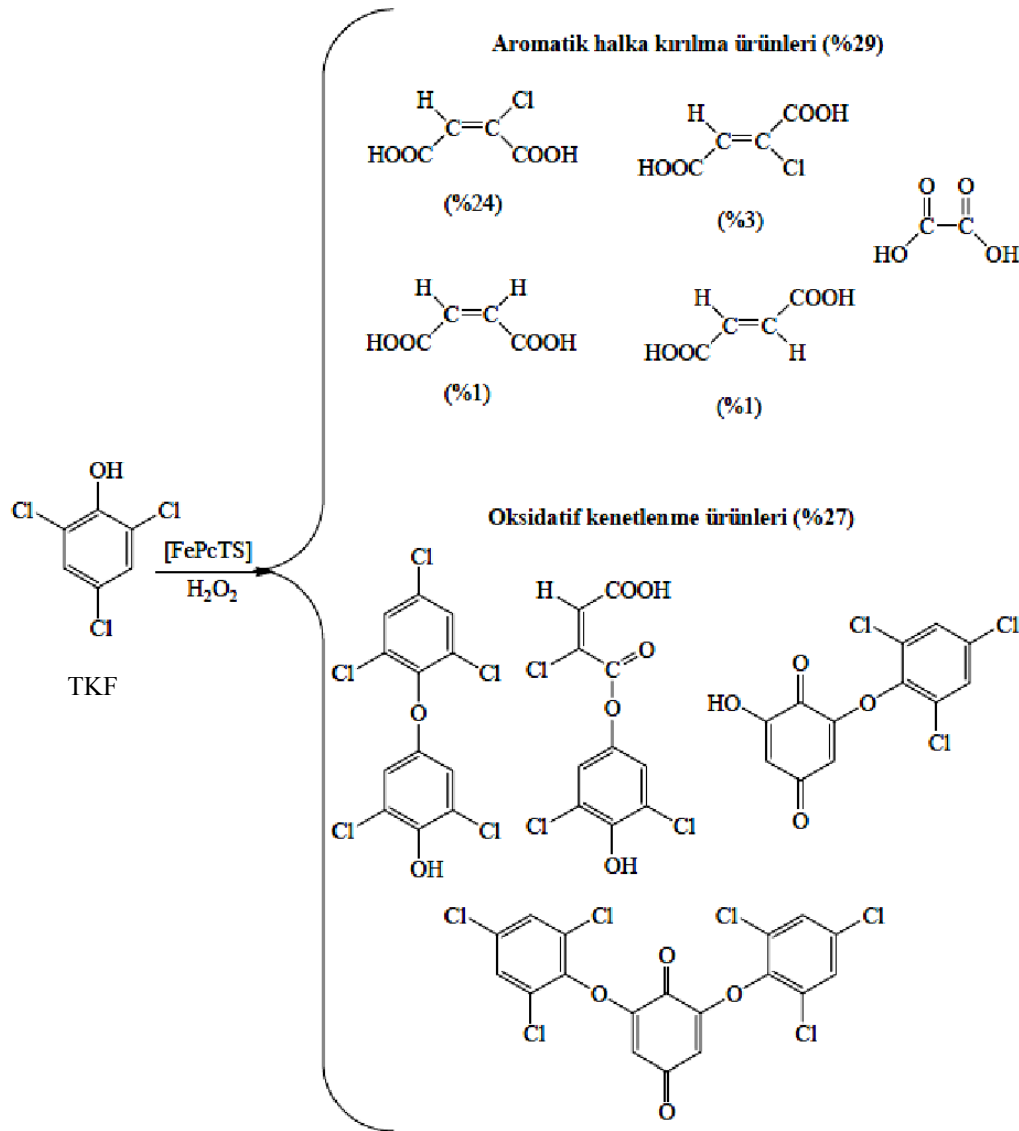
Deney	TKF derişimleri (başlangıç radyoaktivitesi)	yer değıştiren radyoaktivite (% verim)			
		Suda çözünen Ürünler	CO ₂	CO	Organik faz ürünleri
1 ^a	5 mM (2.1 mCi)	69 ± 2	11 ± 2	3 ± 1	13 ± 1
2 ^b	2,5 mM (1.0 mCi)	74	10	4	11

^aDeney 1: Yer değıştiren radyoaktivitenin toplam verimi: %96 ± %6 (deneysel hatalar birbirinden bağımsız üç deneye belirlenmiştir.)

^bDeney 1: Toplam verim (bir deney socunda belirlenmiştir) : %99

Meunier ve Sorokin (1997), TKF'ye göre %3,7 mol demir-ftalosiyanın tetrasülfonat (FePcTS) ve 5 eşdeğer gram H₂O₂ kullanılarak ve pH 7,0 de, asetonitril/tampon çözelti oranı 1/3 (v/v) olan bir ortamda, oda sıcaklığında yürütülen reaksiyonda, TKF'nin birkaç dakika içinde ürünlere dönüştüğünü gözlemişlerdir. Ürünlerin analiz edilmesiyle, iki tipte ürün oluştuğunu görmüşlerdir. Oksidatif kenetlenme ürünleri (4 ürün) ve aromatik halka kırılma

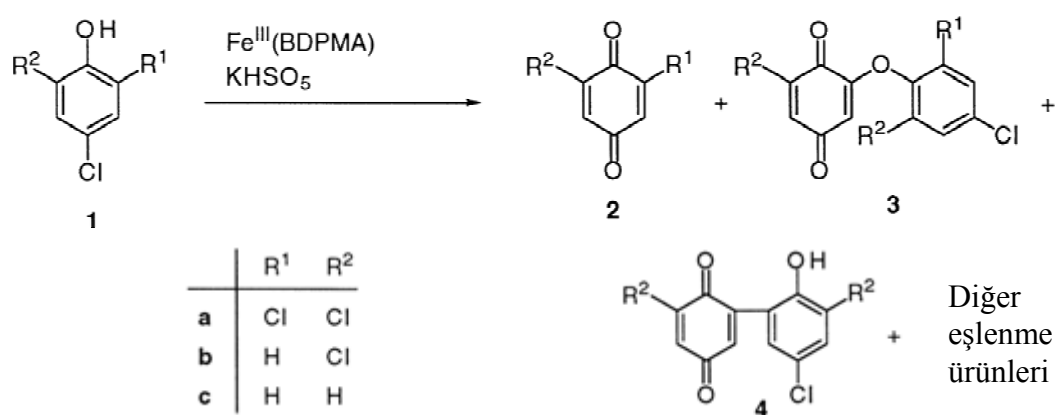
ürünleri (5 ürün) (Şekil 1.9). Ana ürün olarak %24 verimle kloromaleik asit oluşmuştur.



Şekil 1.9. $[FePcTS]$ katalizörlüğünde H_2O_2 ile TKF oksidasyon ürün dağılımı

Hemmert ve ark. (1999), hem grubu içermeyen tek çekirdekli kompleksleri klorlu fenollerin oksidasyonlarında kullanmışlardır. Bu amaçla, asetonitril-metanol karışımında, bis(di-2-piridilmetil)amin (BDPMA) ve $Fe(III)$ kullanarak, hem içermeyen tek çekirdekli $[Fe^{III}(BDPMA)](NO_3)_3$ kompleksini (kompleks A) sentezlediler ve bu kompleksin makrosiklik benzerleriyle karşılaştırdılar. Kompleks A'nın oksidasyon reaksiyonlarındaki aktivitesini, TKF, 2,4-

diklorofenol (DKF) ve para-klorofenol (*p*-KF) ile KHSO_5 varlığında incelemişlerdir. Deneyleri, 10 mmol substrat, 0,37 mmol katalizör (kompleks A) (katalizör/substrat oranı: %3,7) ve 50 mmol oksidant (KHSO_5 , potasyum peroksi monosülfat) (substratın 5 eşdeğer gramına denk gelecek kadar), asetonitril-su karışımı (1/3) ortamında ve pH=2’de yapmışlardır. 30 dk sonunda üç poliklorofenolün oksidasyonunda da yüksek dönüşüm gözlemişlerdir. 30 dk sonundaki çevrim hızlarını TKF, DKF ve *p*-KF için sırasıyla 27, 22 ve 23 olarak belirlemişlerdir.



Şekil 1.10. Klorlu fenollerin $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BDPMA})$ katalizörlüğünde oksidasyonu

Çizelge 1.3. Klorlu fenollerin $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BDPMA})](\text{NO}_3)_3$ katalizörlüğünde oksidasyonu

Deney	Substrat	Dönüşüm (%) ^a	2'nin verimi (%)
1	1a	>95	63
2	1b	80	25
3	1c	86	15

^a30 dk sonra

Ayrıca bu çalışmada, TKF'nin oksidasyonunda $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BDPMA})/\text{H}_2\text{O}_2$ sisteminin aktivitesini iki farklı pH’da test etmişlerdir (pH=7 ve 2). Ortam şartları KHSO_5 kullanılarak yapılan deneylerdeki şartlara çok benzemektedir, sadece pH=2 olması için, H_3PO_4 tamponu kullanmışlardır. Her iki pH içinde 30 dk sonunda dönüşüm gözlememişlerdir. TKF'nin oksidatif parçalanması için, demir(III) sülfotalsiyanin katalizörü kullanıldığında ($\text{FePcS}/\text{KHSO}_5$ sistemi) ise,

pH 7’de de 5 dk içinde substratın tamamen diklorokinona (DKK) dönüştüğünü gözlemişlerdir.

Agboola ve ark. (2005) tarafından yapılan bir çalışmada 2,4,5-triklorofenolün (2,4,5-TKF) ve 2-klorofenolün kobalt-ftalosiyantetrasülfonat [CoPcTS] katalizörlüğünde H_2O_2 ile oksidasyonu incelenmiştir. Bu klorofenollerin bu katalizör-oksident sistemi ile oksidasyonunda, çözücü türüne bağlı olarak farklı türde ürünlerin oluştuğunu belirlemişlerdir. 2,4,5-TKF’nin (1×10^{-2} M) H_2O_2 (1×10^{-2} M) ile oksidasyonunda, reaksiyonlar sonucu, [CoPcTS]’nin monomerik halde bulunduğu ve fenolün iyonlaşmamış formda bulundukları su-metanol (pH 3,4) sisteminde ana oksidasyon ürünleri; fenol, 2,5 dikloro-1,4-benzokinon, *p*-hidrokinon ve maleik asittir. [CoPcTS]’nin dimerik halde bulunduğu ve fenolün iyonlaşmış formda bulundukları pH 7’de ana ürün olarak 2,5-dikloro-1,4-benzokinon oluşumu gözlemişlerdir. Merkez atomun etkisini incelemek için, reaksiyonları aynı şartlar altında, [CoPcTS] yerine [AlPcTS], [CuPcTS] veya [NiPcTS] ile yürüttükleri zaman bir katalitik etki tespit edemediklerini belirtmişlerdir. Ayrıca bu çalışmada, uygun katalizör yüklemesini belirlemek amacıyla substrata göre %0,1-2,5 olacak şekilde [CoPcTS] katalizörlüğünde reaksiyonlar gerçekleştirmiş ve maksimum 2,4,5-TKF dönüşümü yaklaşık %67 olarak %1 katalizör yüklemesiyle elde etmişlerdir.

Chaliha ve Bhattacharyya (2008), katalitik ıslak oksidasyon (catalytic wet oxidation) yöntemini kullanarak, H_2O_2 ’li ve H_2O_2 ’siz ortamda, Mn(II)-emdirilmiş MCM41 katalizörü kullanarak, 2-klorofenol (2-KF), 2,4-diklorofenol (2,4-DKF) ve TKF’nin su içerisinde oksidasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Katalizörü, doğrudan hidrotermal sentez ve moleküler eleklerle emdirmek gibi iki yöntem kullanarak sentezlemişlerdir.

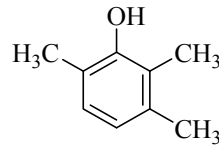
Reaksiyonlarda, 2-KF (10^{-3} M), 2,4-DKF (10^{-3} M) ve TKF’den (2×10^{-3} M) 25’er mL ve H_2O_2 ’den 2-KF ve 2,4-DKF için 10^{-3} M, TKF için 2×10^{-3} M kullanmışlar, katalizörden ise [Mn(II)-MCM41] 2 g/L almışlar ve pH:3-9 aralığında çalışmışlardır. Yüksek basınçlı (0,2 MPa) ve karıştırma özelliğine sahip (karıştırma hızı 180 rpm) bir reaktör kullanmışlar ve sıcaklığı 353 K’de tutarak gerçekleştirdikleri reaksiyonları 5 saat boyunca devam ettirmişlerdir.

Doğrudan hidrotermal sentez yöntemini kullanılarak elde ettikleri Mn(II)-MCM41 katalizörü kullandıklarında ve reaktant:H₂O₂ mol oranı 1:1 olduğunda, 5 saat sonunda 2-KF, 2,4-DK ve TKF için sırasıyla %90,3, %55,1 ve %50,8 dönüşüm elde etmişler, H₂O₂'siz ortamda ise sırasıyla, %85,5, %60,6 ve %60,2 dönüşüm elde etmişlerdir. Moleküler eleklerle emdirilerek elde ettikleri Mn(II)-MCM41 katalizörü kullandıklarında ve reaktant:H₂O₂ mol oranı 1:1 olduğunda, 5 saat sonunda 2-KF, 2,4-DK ve TKF için sırasıyla %90,3, %78,0 ve %75,0 dönüşüm elde etmişler, H₂O₂'siz ortamda ise sırasıyla, %91,1, %85,0 ve %79,7 dönüşüm elde etmişlerdir.

Fukushima ve ark. (2009), kirlenmiş topraktaki pentaklorofenol (PKF) ve TKF'nin oksidatif oksidasyonunda, formaldehit polikondenzasyonu yoluyla sentezledikleri supramoleküler bir katalizör olan 5,10,15,20-tetrakis(*p*-hidroksifenil)porfirin-demir(III) [(FeTPP(OH)₄] bağlı hümik asiti (resol) kullanmışlardır. Katalitik sistemde oksijen donörü olarak KHSO₅ kullanılmış ve katalizör, KHSO₅, substrat derişimi gibi optimum şartları belirlemişlerdir, pH'ın 4 olması için 0,02 M fosfat tamponu (2 mL) kullanmışlardır. Hem FeTPP(OH)₄ hem de resol katalitik sistemi kullanıldığında, pH 4'de, %95'den daha fazla TKF (100 µM) ve PKF (25 µM) parçalandığını belirlemişlerdir (katalizör derişimi 20 µM, KHSO₅ derişimi 1 mM). TKF'nin başlangıç derişimi 200 µM'a, PKF'nin başlangıç derişimi ise 50 µM'a kadar artırıldığında, resol katalitik sistemindeki klorosuzlaştırma seviyesi ve klorofenollerin parçalanma yüzdelerinin, FeTPP(OH)₄ katalitik sistemine göre belirgin bir şekilde fazla olduğunu belirlemişlerdir.

1.3.4. 2,3,6-Trimetilfenolün ve Bazı Metillifenollerin Çeşitli Katalizörler Varlığında Oksidasyonu

Üç metilli fenoller 2,3,6-trimetilfenolün (TMF) çeşitli katalizörler ile oksidasyonu çalışmaları literatürde mevcuttur. TMF'nin kimyasal yapısı Şekil 1.11'de verilmiştir. Bu fenollerin oksidasyonu sonucu oluşan 2,3,6-trimetil-1,4-benzokinon (TMK) vitamin E sentezinde kullanılmakta olup literatürdeki çalışmaların amacı, bu reaksiyon için etkin katalitik sistemler geliştirilmesidir.



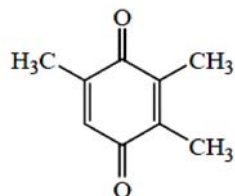
TMF

Şekil 1.11. 2,3,6-Trimetilfenolün kimyasal yapısı

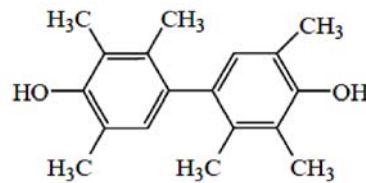
Sorokin ve Tuel (2000) TMF'nin oksidasyonunda kullanmak üzere, hibrit heterojen moleküller hazırlamışlardır. Bu molekülleri, metallo-ftalosiyanınların, mezogözenekli MCM-41 ve amorf silikalar üzerine kovalent bağlarla bağlanmasıyla hazırlamışlardır. Sorokin ve Tuel, mezogözenekli MCM-41 ve amorf silika yüzeyine bağlandıkları demir (monomerik ve dimerik), mangan ve kobalt ftalosiyanınları, TMF'nin H_2O_2 ve tersiyer bütillhidroperoksit (*t*-BuOOH) ile 30°C'de 1,2-dikloroetandaki oksidasyonunda katalizör olarak kullanmışlardır.

Bu reaksiyonlarda, demir ftalosiyanınlar, diğer metalik komplekslerle ve onlarla ilişkili homojen katalizörlerle karşılaştırıldıklarında üstün bir aktivite göstermişlerdir. Reaksiyonlarda demir için hem homojen [FePcTS], hem de SiO_2 ve MCM-41 üzerine monomerik [FePcTS] (m-[FePcTS]) ve dimerik [FePcTS] (d-[FePcTS]) bağlanan katalizörler kullanmışlardır. Ayrıca mangan metali ile SiO_2 ve MCM-41 üzerine bağlanan [MnPcTS] katalizörleri kullanmışlardır. Bu katalizörlerin TMF'nin oksidasyonuna etkileri Çizelge 1.4'de verilmiştir. Silika yüzeyine tutturulan [FePcTS]'lerden dimerik formda bulunan [FePcTS]'nin, TMF'nin TMK'ye dönüşümünde daha yararlı olduğunu ve oksidasyon veriminin kullanılan çözücüye bağlı olduğunu belirlemişlerdir. TMF'nin dönüşümü ve TMK'nin veriminin, asetik asit<asetonitril<1,2-dikloroetan sırasıyla azaldığını görmüşlerdir. Ayrıca katalizör kullanılmadan aynı reaksiyon koşullarında yürütülen reaksiyonlar sonucunda, 2 saat sonunda %10'dan daha az TMF dönüşümü gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Homojen ve m-[FePcTS] destekli katalizörler kullandıkları reaksiyonlarda TMK veriminin %21'den 47'ye değiştiğini, amorf SiO_2 üzerine tutuklanmış dimerik katalizör ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise, TMK veriminin %77-80'e çıktığını belirlemişlerdir. Buna karşılık, MCM-41 üzerine bağlanmış dimerik-[FePcTS] (d-[FePcTS]-MCM-41) katalizörünün, homojen veya monomerik heterojen katalizörler ile gerçekleştirilen

reaksiyonlara göre daha az seçicilik gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Seçiciliğin düşük olmasının nedenini, reaksiyonda 2,3,6-trimetil-1,4-benzokinin (TMK) ile birlikte yüksek miktarda 2,2',3,3',5,5'-hekzametil-4,4'-bifenil (BF) oluşmasıyla açıklamışlardır. TMK ve BF'nin yapıları Şekil 1.12'de verilmiştir.



2,3,6-trimetil-1,4-benzokinin (TMK)



2,2',3,3',5,5'-hekzametil-4,4'-bifenil (BF)

Şekil 1.12. TMK ve BF'nin kimyasal yapıları

Çizelge 1.4. Çeşitli ftalosiyanınların katalizörlüğünde *t*-BuOOH ile 1,2-dikloroetan içerisinde 30°C'de gerçekleştirilen TMF oksidasyonunda 2 saat sonunda elde edilen TMF dönüşümleri ve TMK verimleri (Sorokin ve Tuel, 2000)

Katalizör ^a	TMF dönüşümü (%)	TMK ^b verimi (%)
Homojen [FePcTS]	96	47
m-[FePcTS]-MCM-41	98	21
m-[FePcTS]-SiO ₂	95	42
d-[FePcTS]-MCM-41	98	24
d-[FePcTS]-SiO ₂	96	77
d-[FePcTS]-SiO ₂ ^c	96	80
[MnPcTS]-MCM-41	96	40
[MnPcTS]-SiO ₂	65	22
[MnPcTS]-SiO ₂ ^d	94	47
d-[FePcTS]-MCM-41 ^e	96	16

^a m: monomerik; d: dimerik.

^b TMK verimi için TMF dönüşüm miktarı baz alınmıştır.

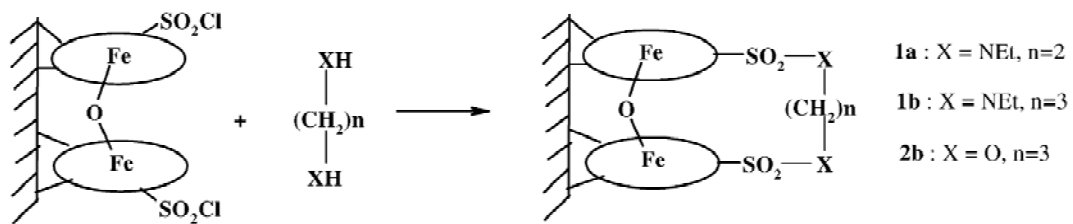
^c Reaksiyonda 40 µmol substrat kullanılmıştır, diğer reaksiyon koşulları aynıdır.

^d reaksiyon süresi 19 saattir.

^e Reaksiyon 20°C'de asetonyitril içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Sorokin ve grubu bu çalışmalarından sonra, TMF oksidasyonunda demir ftalosiyanınin ([FePcTS]) daha aktif ve seçici olan dimerik formunu stabilize

etmek için, iki demir ftalosiyanın molekülünü N,N'-dietil-1,3-propandiamin arakolu aracılığıyla birbirlerine kovalent olarak bağlamışlardır (Şekil 1.13) (Pergrale ve Sorokin, 2000). Aynı katalizörü bir silika desteğe bağlamış ve katalitik etkisini incelemek için 2,3,6-TMF'nin oksidasyonunda kullanmışlardır. [FePcTS] molekülü başına sırasıyla 0,5, 1, 2 ve 3 diamin molekülü içeren dört tane N,N'-dietil-1,3-propandiaminle modifiye edilmiş destek katalizör hazırlamışlardır (N,N'-dietil-1,3-propandiamin (1) molekülünün gramı başına, sırasıyla 25, 50, 100 ve 150 μmol diamin vardır) [1a-0,5, 1a-1, 1a-2, 1a-3].



Şekil 1.13. İki ftalosiyanın molekülünün kovalent bağlanmasıyla oluşturulmuş yapının şematik gösterimi (Elips şekli ftalosiyanın makrohalkasını ifade etmektedir.)

Bütün destekli katalizörlerin TMF'nin oksidasyonunda çok aktif olduklarını ve 1 saat sonunda %96-100 dönüşüm sağladıklarını belirlemişlerdir. 1a-0,5 katalizörü ile gerçekleştirilen reaksiyonda 30 dakika sonunda %100 TMF dönüşümü gerçekleşirken, 1a-1, 1a-2 ve 1a-3 katalizörleri ile %84-90 TMF dönüşümü gerçekleştiğinden, 1a-0,5 katalizörünün en aktif katalizör olduğunu belirtmişlerdir. Ancak, 1a-1 katalizörü 1 saat sonunda %84 TMK verimi sağladığından, bu katalizörün en seçici katalizör olduğu ve diğer katalizörler ile 30 dk sonunda elde edilen TMK verimlerinin ise %55-57 arasında olduğunu belirlemişlerdir.

Sorokin ve ark. (2002) bu çalışmanın devamı olan bir diğer çalışmalarında, TMF'nin oksidasyonunda m-[FePcTS]-SiO₂ ve d-[FePcTS]-SiO₂ gibi SiO₂ desteklere bağlanmış katalizörlerin yanında, [FePcTS]'nin iki molekülün N,N'-dietil-1,3-propandiaminle birbirine kovalent bağlanmasıyla oluşturulmuş ve SiO₂ desteklere tutturulmuş 1a, 1b, 2b katalizörleri de kullanmışlardır (Şekil 1.13). Bunlara ek olarak, [MnPcTS]'i, SiO₂ desteğe tutturulmuş ve N,N'-dietil-1,3-

propandiamin ile kovalent olarak bağlayarak destekli katalizör 3b'yi elde etmişlerdir. TMF'nin (160 μ mol) oksidasyon reaksiyonunu, 30-35 mg desteğe bağlanmış $1,6 \times 10^{-3}$ mmol demir ftalosiyanın katalizörü ile 8 ml 1,2-dikloroetan içinde 30°C'de 3,7 M'lık *t*-BuOOH'nin klorobenzendeki çözeltisinden reaksiyonun 0., 0,5., 1. ve 1,5. saatlerinde 59,7 μ l ilavesiyle 2 saatte gerçekleştirmişlerdir. Çizelge 1.5'de TMP'nin bu katalizörler ile gerçekleştirilen oksidasyon reaksiyonlarının sonuçları verilmiştir.

Çizelge 1.5. Çeşitli ftalosiyanınların katalizörlüğünde *t*-BuOOH ile 1,2-dikloroetan içerisinde 30°C'de gerçekleştirilen TMF oksidasyonunda 2 saat sonunda elde edilen TMF dönüşümleri ve TMK verimleri (Sorokin ve ark., 2002)

Katalizör	TMF dönüşümü (%)	TMK ^a verimi (%)
m-[FePcTS]-SiO ₂	95	42
d-[FePcTS]-SiO ₂	96	77
1a ^b	91	82
1b ^b	97	87
2b ^b	95	56
[MnPcTS]-SiO ₂	36	26
3b ^b	98	23

^aTMK verimi için TMF dönüşüm miktarı baz alınmıştır.

^bŞekil 1.13 (Bir önceki çalışma)

Türk ve Çimen (2008), TMF'nin okzon (KHSO₅) oksidantı varlığında hem [FePcTS] hem de [CoPcTS] katalizörlüğünde, su-metanol karışımı içerisinde oksidasyonunu araştırmışlardır. [FePcTS] katalizörü kullanıldığında, oksidant/substrat molar oranı 1'den 4'e değiştiğinde ve substrat/katalizör molar oranı 300 olarak sabit tutulduğunda, 8:1 (v/v) metanol-su karışımında, oda sıcaklığında yapılan reaksiyonlarda 5 dk sonunda %43,2-100 aralığında değişen TMF dönüşümü ve %60,5-100 aralığında değişen TMK seçiciliği elde etmişlerdir. Reaksiyon süresi 30 dk'ya uzatıldığında daha yüksek TMF dönüşümü ve TMK seçiciliği belirlemişlerdir. Oksidant/substrat molar oranı 3 ya da daha az olduğunda, reaksiyonlarda ikincil ürün olarak 2,2',3,3',5,5'-hekzametil-4,4'-bifenil (BF) oluştuğunu gözlemişlerdir (Şekil 1.12). Katalizör olarak [FePcTS] yerine

[CoPcTS] kullanıldığında, TMF'nin oksidasyon reaksiyonunun daha yavaş gerçekleştiğini ve ürün çeşitliliğinin [FePcTS] ile hemen hemen aynı olduğu ve (Çizelge 1.6) reaksiyonların sonucunda katalizör:substrat:oksidant mol oranının 1:300:600 olduğu durumda sistemin en etkili sistem olduğunu belirlemişlerdir.

Çizelge 1.6. KHSO₅ oksidantı ile [CoPcTS] katalizörlüğünde gerçekleştirilen TMF oksidasyonunda 15 dk sonunda elde edilen TMF dönüşümleri ve TMK verimleri; KHSO₅, TMF ve [FePcTS] derişiminin ürün çeşitliliğine ve seçiciliğe etkileri^a (Türk ve Çimen, 2008)

Deney	TMF (mmol)	KHSO ₅ (mmol)	[CoPcTS] ($\times 10^{-3}$ mmol)	Zaman = 15 dk			
				TMF dönüşümü(%)	TMK (%)	BF (%) ^b	TMK seçiciliği(%) ^c
1	0,300	0,600	1,0	69,2	48,9	18,4	72,6
2	0,300	0,525	1,0	61,7	40,5	20,4	66,5
3	0,300	0,450	1,0	51,2	36,5	18,8	66,0

^aReaksiyon koşulları: TMF'nin $7,5 \times 10^{-3}$ M metanoldeki stok çözeltisinden kullanıldı. Çözelti ortamı, 4,5 mL 8:1 metanol-su karışı içermektedir.

^bBF oluşumu için TMF mol yüzdesi baz alınmıştır.

^c $[(\text{mol TMK})/(\text{mol TMK} + \text{mol BF})] \times 100$.

[FePcTS] katalizörü kullanıldığında reaksiyonun dikkat çekici bir şekilde hızlı olduğunu görmüşlerdir. Çizelge 1.7 ve 1.8'de katalizör:substrat:oksidant mol oranlarının yanında, reaksiyon süresi 5 ve 30 dk olduğunda, TMF'nin dönüşüm miktarı ve TMK'nin seçiliği verilmiştir. TMF'nin dönüşüm miktarının ve TMK'nin seçiliğinin KHSO₅/TMF molar oranına bağlı olduğunu ve [FePcTS]:TMF:KHSO₅ molar oranı 1:300:1200 olduğunda, 5 dk sonunda TMF'nin tamamı TMK'ye dönüştüğünden, bu durumda TMK'nin seçiciliğini %100 olarak belirlemişlerdir. Ancak, KHSO₅/TMF oranı 3 ya da daha az olduğunda, TMK seçiliğinin azaldığını ve reaksiyonlarda ikincil ürün olarak BF oluştuğunu ve bu oran düştükçe BF yüzdesinin arttığını gözlemlemişlerdir. Reaksiyonların sonucunda katalizör:substrat:oksidant mol oranının 1:300:1200 olduğu sistemin en etkili sistem olduğunu belirtmişlerdir.

Çizelge 1.7. KHSO₅ oksidantı ile [FePcTS] katalizörlüğünde gerçekleştirilen TMF oksidasyonunda 5 dk sonunda elde edilen TMF dönüşümleri ve TMK verimleri; KHSO₅, TMF ve [FePcTS] derişiminin ürün çeşitliliğine ve seçiciliğe etkileri^a (Türk ve Çimen, 2008)

Deney	TMF (mmol)	KHSO ₅ (mmol)	[FePcTS] (×10 ⁻³ mmol)	Zaman = 5 dk			
				TMF dönüşümü(%)	TMK (%)	BF (%) ^b	TMK seçiciliği(%) ^c
1	0,300	1,200	1,0	100	100	0	100
2	0,300	0,900	1,0	88,5	70,0	8,8	88,8
3	0,300	0,600	1,0	77,8	58,2	13,6	81,1
4	0,300	0,525	1,0	74,1	53,6	14,2	79,1
5	0,300	0,450	1,0	65,4	47,3	16,0	74,7
6	0,300	0,375	1,0	54,0	36,3	19,4	65,2
7	0,300	0,300	1,0	43,2	26,3	17,2	60,5
8	0,600	0,600	1,0	45,6	30,0	17,8	62,8
9	0,600	1,200	1,0	83,8	63,3	19,8	76,2
10	1,000	2,000	1,0	81,0	55,5	13,6	80,3
11	1,000	0,600	1,0	24,5	16,1	12,0	57,3
12	0,300	1,200	0,5	98,6	82,2	3,8	95,6
13	0,300	0,600	0,5	81,3	59,9	15,2	79,8
14	0,300	0,600	0,33	68,6	45,9	17,2	72,7

^aReaksiyon koşulları: TMF'nin 7,5×10⁻³ M metanoldeki stok çözeltisinden kullanıldı. Çözelti ortamı, 4,5 mL 8:1 metanol-su karışı içermektedir.

^bBF oluşumu için TMF mol yüzdesi baz alınmıştır.

^c[(mol TMK)/(mol TMK + mol BF)] × 100.

Çizelge 1.8. KHSO₅ oksidantı ile [FePcTS] katalizörlüğünde gerçekleştirilen TMF oksidasyonunda 30 dk sonunda elde edilen TMF dönüşümleri ve TMK verimleri; KHSO₅, TMF ve [FePcTS] derişiminin ürün çeşitliliğine ve seçiciliğe etkileri^a (Türk ve Çimen, 2008)

Deney	TMF (mmol)	KHSO ₅ (mmol)	[FePcTS] (×10 ⁻³ mmol)	Zaman = 30 dk			
				TMF dönüşümü(%)	TMK (%)	BF (%) ^b	TMK seçiciliği(%) ^c
1	0,300	1,200	1,0	-	-	-	-
2	0,300	0,900	1,0	100	97,6	2,2	97,8
3	0,300	0,600	1,0	98,5	79,6	8,0	90,9
4	0,300	0,525	1,0	92,3	71,2	16,0	81,7
5	0,300	0,450	1,0	80,9	62,1	16,0	79,4
6	0,300	0,375	1,0	71,8	45,2	19,0	70,4
7	0,300	0,300	1,0	55,5	42,6	18,0	70,2
8	0,600	0,600	1,0	55,7	41,0	19,6	67,7
9	0,600	1,200	1,0	99,5	83,7	7,0	92,3
10	1,000	2,000	1,0	99,7	83,0	5,0	94,3
11	1,000	0,600	1,0	36,3	23,9	14,0	63,1
12	0,300	1,200	0,5	-	-	-	-
13	0,300	0,600	0,5	92,1	72,0	13,0	84,7
14	0,300	0,600	0,33	87,0	68,4	14,6	82,4

^aReaksiyon koşulları: TMF'nin 7,5×10⁻³ M metanoldeki stok çözeltisinden kullanıldı. Çözelti ortamı, 4,5 mL 8:1 metanol-su karışı içermektedir.

^bBF oluşumu için TMF mol yüzdesi baz alınmıştır.

^c[(mol TMK)/(mol TMK + mol BF)] × 100.

İşçi ve ark. (2009), *N,N,N',N''*-tetrakis(*p*-tolilsülfonil) trietilentetraamin ve 1,2-dibromo-4,5-bis(bromometil) benzen molekülünden yola çıkılarak, dört tane kaynaşmış tetraazamakro halkalı [FePcTS] molekülü sentezlemişlerdir. Elde ettikleri [FePcTS]'nin etkinliğini test etmek için, farklı reaksiyon şartlarında, TMF'nin *t*-BuOOH ile oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanmışlardır.

TMF'nin oksidasyon reaksiyonunu, 20 veya 40°C'de 4 mL 0,2 mM katalizör çözeltisi içine 80 µmol TMF ekleyerek, 3,7 M'lık *t*-BuOOH'nin klorobenzendeki çözeltisinden reaksiyonun 0., 0,5., 1. ve 1,5. saatlerinde 58 µl

ilavesiyle 2 saatte gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon sonundaki katalizör:substrat:oksidant oranı 1:100:400'dür.

TMF'nin *t*-BuOOH varlığında homojen oksidasyonu için, asetillenmiş tetraaza [FePc] kompleksinin katalitik miktarını belirlemişlerdir (DMF ve DMSO ile 20 ve 40°C'de). DMSO çözücüsü varlığında genellikle daha yüksek TMF dönüşümü ve TMK verimi elde etmişlerdir (%61 kadar yüksek bir değer). Ancak bu oksidasyon reaksiyonlarında çok yüksek TMK verimi elde edememişlerdir. En iyi TMK verimini %14, seçiciliği ise %23 olarak belirlemişlerdir. Bunun nedenini, reaksiyon ortamında TMK'ye paralel olarak BF gibi oksidatif eşlenme ürünlerinin de oluşmuş olabileceği olarak düşünmüşlerdir. Katalizör/oksidant oranı değiştirilerek, TMK oksidasyonunun seçiciliğinin değiştirilebileceğini belirtmişlerdir. Çizelge 1.9'da *t*-BuOOH oksidantı kullanılarak asetillenmiş tetraaza [FePc] kompleksinin varlığında gerçekleştirilen TMF oksidasyon reaksiyonlarındaki TMF dönüşüm miktarları ve TMK verim miktarları verilmiştir.

Çizelge 1.9. *t*-BuOOH oksidantı ile asetillenmiş tetraaza [FePc] kompleksinin katalizörlüğünde gerçekleştirilen TMF oksidasyonunda 2 saat sonunda elde edilen TMF dönüşümleri ve TMK verimleri (İşçi ve ark., 2009)

Çözücü	Sıcaklık (°C)	TMF dönüşümü (%)	TMK verimi (%)
DMF	20	37	6
DMF	40	58	11
DMSO	20	44	10
DMSO	40	61	14

1.4. Fotokimya ve Fotokimyasal Olaylar

10^{-7} - 10^{-6} m dalga boyu aralığındaki ışınların neden olduğu kimyasal olayların incelendiği bilim dalına fotokimya, meydana gelen kimyasal reaksiyonlara da fotokimyasal reaksiyon denir (Koltuksuz, 2002).

Bir başka deyişle, bazı durumlarda, uyarılmış haldeki bir molekül, temel halde iken veremediği bir kimyasal reaksiyonu verebilir. Eğer uyarılmış hale

doğrudan ya da dolaylı olarak ışıma ile gelmişse, meydana gelen reaksiyona **fotokimyasal reaksiyon** denir.

Fotokimyasal reaksiyonların çoğu **Stark-Einstein fotokimya yasasına** göre gerçekleşir. Bu yasaya göre, bir fotonun soğurulması bir molekülün reaksiyonuna neden olabilir. Yasa, spektroskopinin Bohr frekans kuralına benzer. Bohr kuralı da “Tek bir fotonun soğurulması ya da yayılması atomik ya da moleküler enerji seviyeleri arasında bir geçişe neden olur” şeklinde ifade edilmişti.

Stark-Einstein yasası mutlaka her fotonun molekülde reaksiyon yapacağı anlamına gelmez. Çünkü bazı uyarılmış moleküller iç dönüşüm, sistemler içi çaprazlama, floresans ve fosforesans vererek etkin olmayan hale dönüşebilir. Ayrıca, bir molekül reaksiyonunun başka bir molekülün reaksiyonuna neden olduğu, daha fazla ışıma soğurması gerektirmeyen **zincir reaksiyonlar** da meydana gelebilir.

Fotokimyasal reaksiyonun **kuantum verimi**, Φ , şöyle tanımlanır:

$$\Phi = \frac{\text{Reaksiyona giren molekül sayısı}}{\text{Soğurulan foton sayısı}}$$

zincir reaksiyon varlığında, Φ değeri bir değerini geçer, zincir reaksiyon yoksa en büyük değer birdir.

Yukarıdaki eşitlik, reaksiyona giren maddenin ve fotonun molları cinsinden yazılabilir. Bir mol foton bir Einstein dir. Buna göre,

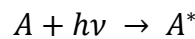
$$\Phi = \frac{\text{Reaksiyona giren mol sayısı}}{\text{Soğurulan fotonun einstein miktarı}} \quad (\text{Mortimer, 2004}).$$

Bazı özel fotokimyasal reaksiyonlara özel adlar verilmiştir. Örneğin; moleküllerin ayrışması ile sonuçlanan reaksiyonlara fotoliz, izomerleşme ile sonuçlananlara foto izomerizasyon, bitkiler tarafından güneş ışınları etkisiyle CO₂ ve sudan karbonhidratların sentezlenmesine ise fotosentez denir.

Bir ışın demeti çok sayıdaki tanecikten meydana gelir. Bu taneciklere foton, enerji paketleri veya enerji kuantumları denir. Elektromanyetik ışıma; fotonların akışı olarak düşünülebilir. Elektromanyetik ışıma, dalga niteliğinin yanı sıra parçacık niteliği de gösterir. Parçacık (foton) kütleye sahip değildir. Ancak, $h\nu$ kadar bir enerjiye sahiptir ve ışının frekansı ile artar. Buradan, frekans ile dalga boyu arasındaki ilişkinin $\nu=c/\lambda$ olduğu düşünülürse, ışının enerjisinin dalga boyu ile ters orantılı olduğu görülür. Burada; h , Planck sabiti olarak bilinen ve doğanın temel sabitlerinden biri olan $6,626 \cdot 10^{-34}$ js sayısı, c ışık hızı olup değeri $3 \cdot 10^{10}$ cm/s dir. Radyo dalgaları gibi düşük frekanslı elektromanyetik ışın türlerinde foton enerjisi çok küçüktür (Legrini ve ark, 1993). Örneğin; 1 Mhz için $6,6 \cdot 10^{-28}$ J = $4 \cdot 10^{-9}$ eV'dur. Bu nedenle, ışının enerjisi etkili değildir, fotonların madde yapısıyla etkileşimi önemsizdir. 10^{-7} - 10^{-6} m arasındaki ışınlar için ise foton enerjisi $1,99 \cdot 10^{-18}$ J (11,2 eV) - $1,99 \cdot 10^{-19}$ J (1,12 eV) arasındadır. Avogadro sayısı kadar ışının enerjisi 10^{-7} m için $1,99 \cdot 10^{-18}$ J $\times$ $6,02 \cdot 10^{23}$ =1198 kJ (286 kcal), 10^{-6} m için ise 119,8 kJ (28,6 kcal) değerindedir.

Kimyasal bir bağın koparılması için örneğin; Br_2 molekülünde Br-Br bağı için 190 kJmol^{-1} , CH_4 molekülünde C-H bağı için 416 kJmol^{-1} olduğu düşünülürse 10^{-7} - 10^{-6} m dalga boyu aralığı fotokimyasal reaksiyonlar için yeterlidir. Bu nedenle, fotokimya alanında bağ enerjisini veya bir molekülde atomlar arasındaki bir bağı koparmak için gereken enerji $3 \cdot 10^{15}$ - $3 \cdot 10^{14}$ Hz frekans bölgesine karşılık gelen 10^{-7} - 10^{-6} m dalga boyu aralığındaki ışınlardan sağlanır. Fotokimyasal değişim, moleküller içindeki bağların gerçekten koparılmasına veya esas itibariyle bağların gevşetilmesine neden olur.

Işık madde üzerine farklı şekillerde etki edebilir. Madde ile ışığın etkileşme olayı kırılma, yansıma, dağılma ve absorplama şeklinde olur. Kırılma, yansıma ve dağılma etkileşimlerinde ışının enerjisi korunur ve moleküllere aktarılmaz. Absorplama olarak ise ışının enerjisi moleküllere aktarılır. Moleküllerle ışığın etkileşimi genellikle bir fotonla bir molekülün etkileşimi şeklindedir. Bu etkileşim, genel olarak aşağıdaki gibi gösterilir (Toğrul ve ark., 2004).



Burada, A temel enerji seviyesindeki molekülü, hv absorplanan fotonu ve A* uyarılmış molekülü gösterir. Bir molekül temel elektronik seviyeden uyarılmış seviyeye hv foton enerjisini alarak geçer. Bu enerjiye temel hal ile uyarılmış hal arasındaki boşluk (geçiş) enerjisi denir. Bu boşluk enerjisi, genellikle organik ve anorganik moleküller için görünür ve ultraviyole bölgesindeki ışınlarla karşılık gelmektedir. Uyarılan bir molekül 10^{-8} s gibi çok kısa bir süre kaldıktan sonra temel haline döner (Malliou ve ark., 1992).

Fotokimyasal reaksiyonlar, foto katalizörler kullanılarak hızlandırılabilir (Merta ve Stenius, 1999). Eğer bir molekül ışığı absorplayamıyorsa veya uyarılmış hali reaksiyona giremeyecek kadar kısa ömürlü ise fotokimyasal prosese aracılık yapması için foto uyarıcı olarak adlandırılan maddeler ortama ilave edilir. Işın enerjisini doğrudan alamayan molekül kolay uyarılabilen foto uyarıcı molekülün aldığı enerji ile aktifleşerek reaksiyona girer. Foto uyarıcılar absorplanan ışının etkilerini artırır ve ışın enerjisinin kimyasal enerjiye dönüşümünde etkin rol oynar (Liou ve ark., 2004). Foto katalizörlerin bu özelliğinin, örneğin kömürlerin fotokimyasal sıvılaştırılması işleminde sıvı ürün verimini arttırabileceği düşüncesiyle, foto uyarıcı olarak adlandırılan yarı iletken maddeler TiO₂, ZnO vb. kömürün fotokimyasal reaksiyon ortamında katalizör olarak kullanılmıştır.

Literatürdeki fotokimyasal çalışmalar genellikle endüstriyel atık sularındaki organik maddelerin giderilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Tarım ilaçları, petrokimya tesisleri, tekstil, kağıt gibi endüstri dallarının atıkları, toksik maddelerin kaza sonucu dökülmesi ya da bu maddelerin depolandığı alanların yetersiz koşullarda olması sebebiyle kirlilikler oluşmaktadır. Biyolojik yollarla bozunması güç olan bu kimyasallardan bazıları ekolojik sistemde uzun süre bozunmadan kalmakta ve insan sağlığı ile suda yaşayan canlıları olumsuz yönde etkilemektedir (Naumczyk ve ark., 1996).

1.5. Katalitik Oksidasyon Reaksiyonları

Katalitik oksidasyon reaksiyonları en eski ve ticari olarak en önemli reaksiyonlar arasındadır. Ticari katalitik proseslerde üretilen maddelerin

yarısından fazlası sentezlerinin bir parçası olarak katalitik oksidasyon sürecine maruz kalmaktadır. Oksidasyon reaksiyonları, dünya üretiminin 3 trilyonluk dolarlık bütçesine sahip olan kimyasal ve petrol endüstrilerinin gelişiminde kilit rol oynamakta ve oynamaya da devam etmektedir (Sağlam, 2008).

Çevre ve su kirliliğinin kontrolünde katalitik oksidasyon reaksiyonları gittikçe artan bir öneme sahip olmaktadır (Farrauto ve Bartholomew, 2005).

Elyaf, plastik ve diğer polimer ürünlerinin üretiminde kullanılan monomerlerin çoğu hidrokarbonların seçici oksidasyonu ile üretilmektedir (Sağlam, 2008).

Fotokatalitik proses, bir katalizör eşliğinde ortamda fotonların bulunmasıyla fotoreaksiyonun hızlandırılmasıdır. Bu tanımın içinde ışık kaynağı, katalizör ve de başlatıcı madde kapsamaktadır (Shaul ve ark., 1991).

1.6. UV Işın Kaynakları

Fotokatalitik proseslerde en yaygın kullanılan ve en etkin olduğu bilenen ışın kaynağı UV ışınlarıdır. UV ışınlarının esas kaynağı güneştir. Güneş elektromanyetik dalga uzunluğunda geniş bir enerji spektrumunu yayar. Güneş ışınları başlıca kızıl ötesi ışınlar (infrared) (IR), görünür ışınlar ve morötesi (ultra viyole) (UV) ışınlar olarak sınıflandırılır. UV ışınları da kendi içinde dalga boylarına göre, UV-A ($\lambda=315-400$ nm), UV-B ($\lambda=280-315$ nm) ve UV-C ($\lambda=200-280$ nm) olmak üzere üçe ayrılır (Meshko ve ark., 2001).

1.6.1. Madde ile UV/VİS Işımanın Etkileşimi

UV/Vis ışımayla maddenin etkileşimi atom ya da molekülün elektron orbital kabuğuyla ilişkilidir (Chu ve ark., 2004). Atomun ya da molekülün kendi yörüngesinde hareket eden elektron (e^-), ışımının etkisiyle kendi yörüngesinden ayrılacak kadar bir enerji kazanır; bu enerjisiyle birlikte molekül orbital kuramına göre elektron (e^-) bir üst kademeye (karşıt bağ orbitali) geçerek atomun yada molekülün aktif hale yani radikal hale gelmesini sağlar (Slokar ve Marechal, 1998). Sonuçta karşıt bağ orbitaline geçmiş olan elektron (e^-) belli bir süre sonra

ışışına yaparak eski yerine geri döner. (Nogueira ve ark., 2002). Elektro magnetik ışıışına foton akımı olarak düşünülebilir (Hamlin ve ark., 1999).

Elektronik sabit durum $\longrightarrow$ elektronik olarak etkilenmiş durum
 Uyarılmamış molekül + foton $\longrightarrow$ Uyarılmış molekül

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Fotokimyasal} \\ \text{Fotofiziksel} \\ \text{Fotobiyolojik} \end{array} \right\} \text{proseslerin sonucu} \longrightarrow \text{uyarılmış molekül oluşur.}$

Elektromagnetik spektrumun fotokimyasal aktivite bölgesi 5 bant aralığına bölünmüştür. Bunlar; vakum UV(VUV) ($\lambda < 200$ nm), UV-C ($\lambda = 200-280$ nm), UV-B ($\lambda = 280-315$ nm), UV-A ($\lambda = 315-400$ nm), ve VİS ($\lambda = 400-800$ nm) bölgeleridir. Her bir UV spektral bölgesinin farklı etki alanları bulunmaktadır. γ -ışışması, X-ray, VUV iyonlaşmanın elektromagnetik ışıışması yüksek enerjilidir. Gaz formundaki moleküller VUV bölgesine denk gelen 200 nm'den daha küçük dalgaboyundaki ışıışmayı absorplayamazlar fakat çözeltideki organik moleküller tarafından VUV ışıışması absorplanır ve bu organik maddeler için seçicidir. UV-C ışıışmasını absorplayan organizmadaki hücreler ciddi mutasyona uğrar ya da ölür. UV-C bakterilerin, mikroorganizmaların, virüslerin yaşamsal faaliyetlerini engellediğinden dezenfeksiyon için yaygın kullanılır. Oksijen ve ozonun absorplama etkisiyle UV-C ve VUV ışıışması yeryüzüne ulaşmaz, UV-B ve UV-A ışıışması yeryüzüne ulaşarak cilt kanserlerine ve güneş yanıklarına sebep olmaktadır. VİS bölge ise fotosentezin ve biyolojik reaksiyonların gerçekleştiği bölgedir. (Onur, 2007).

2. DENEYSEL KISIM

2.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler

Diklorometan (Riedel de Haën, min %99), metanol (LabKim, min %99,8), etanol (Riedel de Haën, min %99,8), aseton (Riedel de Haën, min %99,5), asetonitril (Merck, >%99), okzon (potasyum peroksimonosülfat, $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, %99-99,5 Aldrich), H_2O_2 (Riedel de Haën), amonyum asetat ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, Carlo Erba, min %97), 2,4,6-triklorofenol (Fluka) 2,3,6-trimetilfenol (Fluka, %97) firmalardan sağlandıkları şekilde kullanılmışlardır. Deneylerde katalizör olarak kullanılan 5,10,20-tris(nikotinic asit) klorin A-mangan (chA1), klorin B-mangan (chB1), klorofil A (chA2), 5,10,20-tris(guanin) klorin A-mangan (chA3), 5,10,20-tris(4-metil benzon) klorin A-magnezyum (chA4) ve klorin A-mangan (chA5), Yrd. Doç. Dr. Hüseyin Berber tarafından sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir (Şekil 1.4). Deneyler sırasında gereken işlemlerde saf su kullanılmıştır.

2.2. Analizler ve Aletli Analizler

Sentezlenen klorofillerin λ_{maks} 'daki absorbans şiddetleri uygun çözücülerde oda sıcaklığında Shimadzu UV-2450 UV-Görünür Bölge Taramalı Spektrofotometre kullanılarak alınmıştır. Oksidasyon reaksiyonları, teflon kapaklı deney tüplerinde ağızları kapalı olarak çalışılmıştır. Reaksiyonlar, manyetik ısıtıcı karıştırıcıda (Heidolph MR Hei-Standart) karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. 40°C sıcaklıkta yapılan çalışmalarda sıcaklığı sabit tutmak için su banyosu kullanılmış ve sıcaklık dijital termometre (Heidolph EKT Hei-Con) ile kontrol edilmiştir. Ayrıca bazı çalışmalarda UV lambası (UVP Pen-Ray Lamp, 230 V, 100 Watt, ~50/60 Hz, UVP Pen-Ray Power ile birlikte) kullanılmıştır. Reaksiyon karışımı analizleri FID dedektörüne sahip Thermo Elektron Ultra Trace GC'de 30 m. uzunluğunda 0,32 mm. ID ve 0,25 μm . film kalınlığına sahip Zebron ZB-5 (Phenomenex) kapiler kolon kullanılarak yapılmıştır. Deneylerin her aşamasında laboratuvarında bulunan diğer araç-gereç ve cam malzemeler kullanılmıştır.

2.3. 2,4,6-Triklorofenol ve 2,3,6-Trimetilfenolün Oksidasyonu

Yapılan çalışmada, öncelikle oksidasyon için uygun substrat seçimi araştırılmıştır. Bunun için fenol, stiren, disiklopentadien, siklooktadien, benzil alkol, limonen, hidrokinon, 2,4,6-triklorofenol ve 2,3,6-trimetilfenol bileşiklerin oksidasyonları incelenmiş ve uygun substratların 2,4,6-triklorofenol ve 2,3,6-trimetilfenol olduğu belirlenmiştir.

Deneysel çalışmalarda, oksidasyon için uygun çözücü ortamı da araştırılmıştır. Bunun için CH_2Cl_2 , MeOH, EtOH, asetonitril, su çözücülerinin tek başlarına bulundukları ortamların yanı sıra, 1:1:0, 1:2:0, 1:3:0, 1:1:2, 1:2:1, 2:1:1, 1:3:1, 3:1:1, 1:1:3 (v:v:v) gibi farklı oranlarda ki karışımları kullanılarak yapılan deneylerde, en uygun çözücü ortamının su, asetonitril ve metanolün 1:3:3 (v:v:v) karışımıyla sağlandığı belirlenmiştir. Daha sonra uygun oksidant seçimi için, sübstitüye klorinlerin oksidasyon reaksiyonlarında en çok kullanılan oksidantlardan olan H_2O_2 ve okzon kullanılmış ve uygun oksidantın okzon olduğuna karar verilmiştir. Çalışmalarda kokatalizör olarak amonyum asetat kullanılmıştır.

Yapılan deneysel çalışmalarda substrat olarak kullanılan 2,4,6-triklorofenol ve 2,3,6-trimetilfenol, amonyum asetat, okzon, metanol, asetonitril, saf su ve katalizör içeren bir reaksiyon ortamında karıştırılmıştır. Reaksiyon karışımının toplam hacmi 10 mL'dir. Farklı katalizörler kullanılarak yapılan çalışmalarda, oda sıcaklığı ve gün ışığı; 40°C sıcaklık ve gün ışığı ve 40°C ve UV lambası varlığında olmak üzere 3 farklı ortamdaki katalizör etkinliği incelenmiştir. Reaksiyon süresince ortamdaki oksidant varlığı iyodometri yöntemiyle, katalizör varlığı ise UV spektrumu alınarak kontrol edilmiştir. Tüm ortamlardaki deneysel çalışmalarda toplam süre 5 gün olup, bu süre boyunca belli zaman aralıklarında reaksiyon karışımından 300 μL alınarak bir deney tüpüne aktarılmış, üzerine 1 mL CH_2Cl_2 ve 1 mL saf su eklenmiş ve deney tüpü uygun bir şekilde çalkalanarak ekstre işlemi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon karışımından CH_2Cl_2 fazı (alt faz) bir Pasteur pipeti yardımıyla diğer bir deney tüpüne aktarılmıştır. Bu ekstre işlemi reaksiyon karışımında organik madde kalmayınca kadar tekrarlanmıştır. Bu kısmın GC cihazı kullanılarak kromotogramı alınmış,

kromotogramdaki zamana bağlı oluşan pikler incelenerek değerleri kaydedilmiş ve böylece reaksiyon takibi yapılmıştır. Her iki substrat için de GC’de kullanılan sıcaklık programı şu şekildedir:

Enjeksiyon ünitesi sıcaklığı: 200 °C

Dedektör ünitesi sıcaklığı: 250 °C

40°C → 30°C/dk ile 170°C’ye çık, 0,5 dk bekle → 20°C/dk ile 280°C’ye çık, 1 dk bekle → 20°C/dk ile 300°C’ye çık 2 dk bekle.

Taşıyıcı gaz: Helyum

Taşıyıcı gaz akış hızı: 1,5 mL/dk

Örnek hacmi: 1 µL

Split oranı: 1/20

2.3.1. 2,4,6-Triklorofenolün Oksidasyonu İçin Genel Prosedür

15 mL’lik kapaklı deney tüpüne 2,4,6-triklorofenol (0,10 g, 0,51 mmol), amonyum asetat (0,23 g, 3,00 mmol) konulmuş, ardından karışıma bir mikropipet yardımıyla okzon (0,4 mmol, 2 mL, 0,2 M), asetonitril (3 mL), saf su (1 mL), MeOH (3,7 mL) ve katalizör (300 µL) eklenmiştir. Oksidant olarak kullanılan okzon çözeltisi suyla hazırlandığından ve katalizörlerin çözeltileri ise MeOH ile hazırlandığından, reaksiyonlarda kullanılan çözelti ortamı 3 mL asetonitril, 3 mL saf su ve 4 mL MeOH içermektedir. Reaksiyon karışımı manyetik karıştırıcı yardımıyla 5 gün boyunca karıştırılmıştır. Bu süre boyunca belli zaman aralıklarında reaksiyon karışımından 300 µL, alınmış, üzerine 1 mL CH₂Cl₂ ve 1 mL saf su eklenerek ekstraksiyon yapılmıştır. Alt kısımda kalan organik fazdan bir miktar alınarak başka bir deney tüpüne aktarılmış ve GC analizlerinde bu kısım kullanılmıştır. Bu çalışmalarda farklı katalizörler kullanılarak, oda sıcaklığında ve gün ışığında; 40°C sıcaklıkta ve gün ışığında ve 40°C ve UV lambası varlığında olmak üzere 3 farklı ortamdaki katalizör etkinliği incelenmiştir.

40°C sıcaklık ve gün ışığında yapılan örnek bir çalışma şu şekildedir: Yaklaşık 15 mL’lik kapaklı deney tüpüne 0,10 g 2,4,6-triklorofenol (TKF), 0,23

g, amonyum asetat konulmuş, üzerine bir mikropipet yardımıyla 1 mL saf su, 3 mL asetonitril, 3,7 mL MeOH eklenerek katı maddelerin iyice çözünüp homojen bir karışım elde ettikten sonra bu karışım 40°C'deki su banyosunda sıcaklığın sabit olması için 2-3 dk. bekletilmiştir. Daha sonra üzerine 2 mL (0,2 M) okzon ve 300 μ L ($3,76 \cdot 10^{-3}$ M) 5,10,20-tris(nikotinik asit) klorin A-mangan katalizörü eklenmiştir. Katalizörün eklendiği an kaydedilmiş ve bu an t=0 olarak kabul edilmiştir. Hemen sonrasında karışım manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır ve bu işlem toplam 5 gün sürmüştür. Bu süre boyunca belli zaman aralıklarında reaksiyon karışımından 300 μ L, alınmış, üzerine 1 mL CH_2Cl_2 ve 1 mL saf su eklenerek ekstraksiyon yapılmıştır. Alt kısımda kalan organik fazdan bir miktar alınarak başka bir deney tüpüne aktarılmış ve GC analizlerinde bu kısım kullanılmıştır.

2.3.2. 2,3,6-Trimetilfenolün Oksidasyonu İçin Genel Prosedür

15 mL'lik kapaklı deney tüpüne 2,3,6-trimetilfenol (0,10 g, 0,71 mmol), amonyum asetat (0,23 g, 3,00 mmol) konulmuş, ardından karışıma bir mikropipet yardımıyla okzon (0,4 mmol, 2 mL, 0,2 M), asetonitril (3 mL), saf su (1 mL), MeOH (3,7 mL) ve katalizör (300 μ L) eklenmiştir. Oksidant olarak kullanılan okzon çözeltisi suyla hazırlandığından ve katalizörlerin çözeltileri ise MeOH ile hazırlandığından, reaksiyonlarda kullanılan çözelti ortamı 3 mL asetonitril, 3 mL saf su ve 4 mL MeOH içermektedir. Reaksiyon karışımı manyetik karıştırıcı yardımıyla 5 gün boyunca karıştırılmıştır. Bu süre boyunca belli zaman aralıklarında reaksiyon karışımından 300 μ L, alınmış, üzerine 1 mL CH_2Cl_2 ve 1 mL saf su eklenerek ekstraksiyon yapılmıştır. Alt kısımda kalan organik fazdan bir miktar alınarak başka bir deney tüpüne aktarılmış ve GC analizlerinde bu kısım kullanılmıştır. Bu çalışmalarda farklı katalizörler kullanılarak, oda sıcaklığında ve gün ışığında; 40°C sıcaklıkta ve günışığında ve 40°C ve UV lambası varlığında olmak üzere 3 farklı ortamdaki katalizör etkinliği incelenmiştir.

40°C sıcaklıkta ve UV lambasıyla yapılan örnek bir çalışma şu şekildedir: 0,10 g 2,3,6-trimetilfenol (TMF), 0,23 g, amonyum asetat konulmuş, üzerine bir

mikropipet yardımıyla 1 mL saf su, 3 mL asetonitril, 3,7 mL MeOH eklenerek katı maddelerin iyice çözünüp homojen bir karışım elde ettikten sonra bu karışım 40°C'deki su banyosunda sıcaklığın sabit olması için 2-3 dk. bekletilmiştir. Daha sonra üzerine 2 mL okzon (0,2 M) ve 300 μ L ($1,20 \cdot 10^{-3}$ M) 5,10,20-tris(guanin) klorin A-mangan katalizörü eklenmiştir. Katalizörün eklendiği an kaydedilmiş ve bu an $t=0$ olarak kabul edilmiştir. Hemen sonrasında karışım manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır ve bu işlem toplam 5 gün sürmüştür. Bu süre boyunca belli zaman aralıklarında reaksiyon karışımından 300 μ L, alınmış, üzerine 1 ml CH_2Cl_2 ve 1 ml saf su eklenerek ekstraksiyon yapılmıştır. Alt kısımda kalan organik fazdan bir miktar alınarak başka bir deney tüpüne aktarılmış ve GC analizlerinde bu kısım kullanılmıştır.

Çizelge 2.1. Katalizörler ve Derişimleri

Katalizörler		Derişimleri
5,10,20-tris(nikotinic asit) klorin A-mangan	chA1	$3,76 \cdot 10^{-3}$ M
Klorin B-mangan	chB1	$1,38 \cdot 10^{-3}$ M
Klorofil A	chA2	$1,40 \cdot 10^{-3}$ M
5,10,20-tris(guanin) klorin A-mangan	chA3	$1,20 \cdot 10^{-3}$ M
5,10,20-tris(4-metil benzon) klorin A-magnezyum	chA4	$7,04 \cdot 10^{-3}$ M
Klorin A-mangan	chA5	$1,40 \cdot 10^{-3}$ M

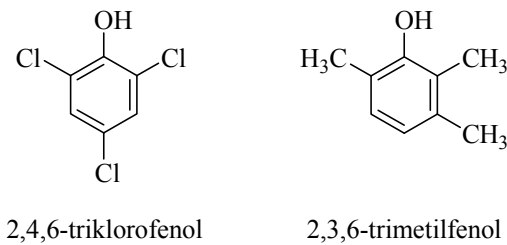
GC analizlerinde elde edilen kromotogramlarda başlangıç maddesine ve oluşan ürünlere ait pikler işaretlenerek, cihazın yazılımında olan programlar kullanılmış ve piklerin alanı hesaplanmıştır. Bu alan değerleri kaydedilerek reaksiyon takip edilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. 2,4,6-Triklorofenol ve 2,3,6-Trimetilfenolün Oksidasyon Reaksiyonları

Daha kolay ve ucuz katalizör sentezi sanayi için oldukça önemlidir. Yapılan çalışmada doğal ortamdan çevreyi kirletmeden daha kolay ve daha ucuz ekstre edilen klorofil türevlerinin laboratuvar ortamında fazla kimyasal işleme gerek kalmadan hazırlanmasıyla oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılabilmesi (Demirci ve ark., 2008) ve oksidasyon reaksiyonu sırasında kararlı ortamı araştırılmaktadır.

Yapılan çalışmada, öncelikle oksidasyon için uygun substrat seçimi araştırılmıştır. Bunun için fenol, stiren, disiklopentadien, siklooktadien, benzil alkol, limonen, hidrokinon, 2,4,6-triklorofenol ve 2,3,6-trimetilfenol bileşiklerin oksidasyonları incelenmiş ve daha kolay oksitlendiklerinden oksidasyon reaksiyonu için en uygun substratların 2,4,6-triklorofenol ve 2,3,6-trimetilfenol olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. 2,4,6-Triklorofenol ve 2,3,6-Trimetilfenolün şekilleri

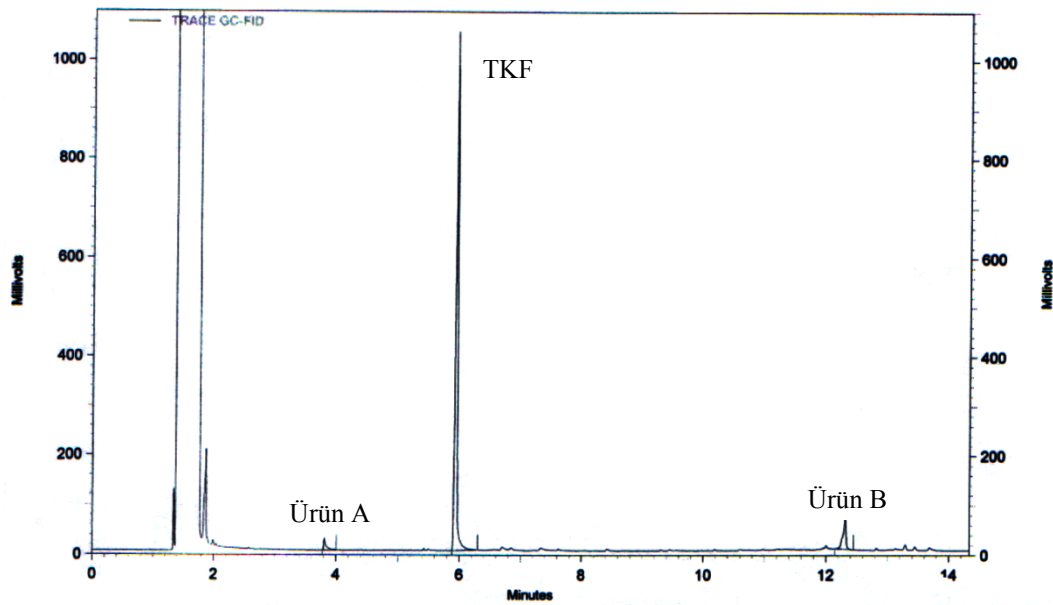
Deneylerde katalizör olarak kullanılan 5,10,20-tris(nikotinik asit) klorin A-mangan (chA1), klorin B-mangan (chB1), klorofil A (chA2), 5,10,20-tris(guanin) klorin A-mangan (chA3), 5,10,20-tris(4-metil benzon) klorin A-magnezyum (chA4) ve klorin A-mangan (chA5), Yrd. Doç. Dr. Hüseyin Berber tarafından sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir (Şekil 1.4).

Bu çalışmada, 2,4,6-triklorofenol ve 2,3,6-trimetilfenolün, yukarıda adı geçen katalizörler kullanılarak, **(i)** oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında; **(ii)** 40°C sıcaklıkta ve günışığında ve **(iii)** 40°C ve UV lambası varlığında olmak

üzere 3 farklı ortamdaki oksidasyon reaksiyonları incelenerek, katalizör etkinliği araştırılmıştır.

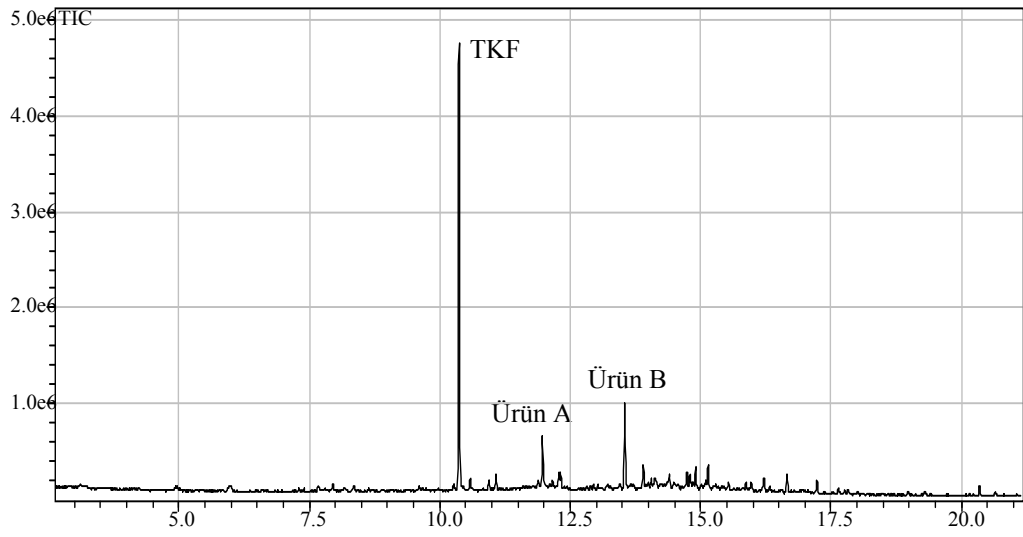
3.2. 2,4,6-Triklorofenolün (TKF) Oksidasyon Reaksiyonları

TKF'nin oksidasyonu sonucu, çalışılan her üç ortamda da 2 ürün oluşturduğu belirlenmiş ve Şekil 3.2'de bu reaksiyon için örnek bir GC kromatogramı verilmiştir.

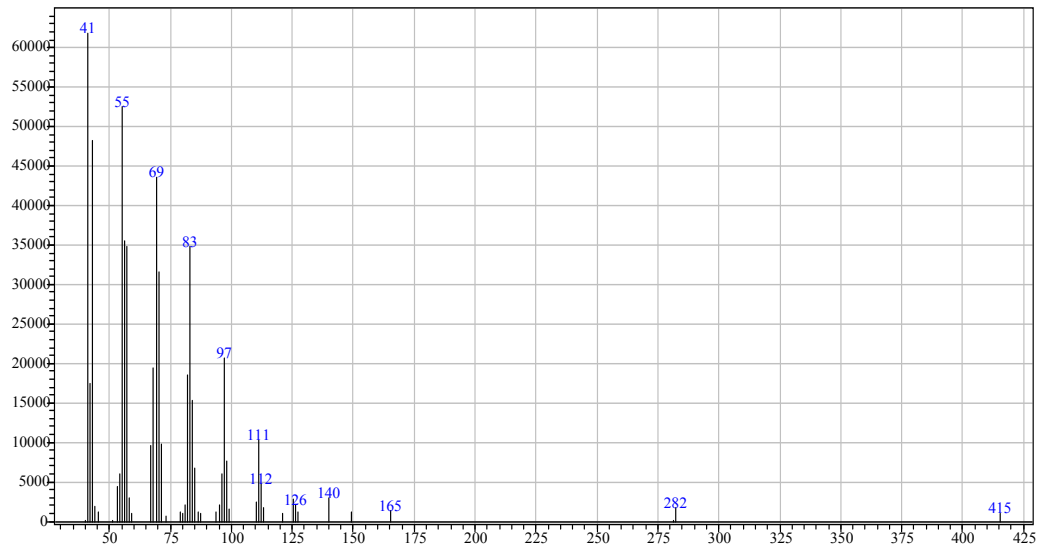


Şekil 3.2. TKF'nin oksidasyonu için örnek bir GC Kromotogramı

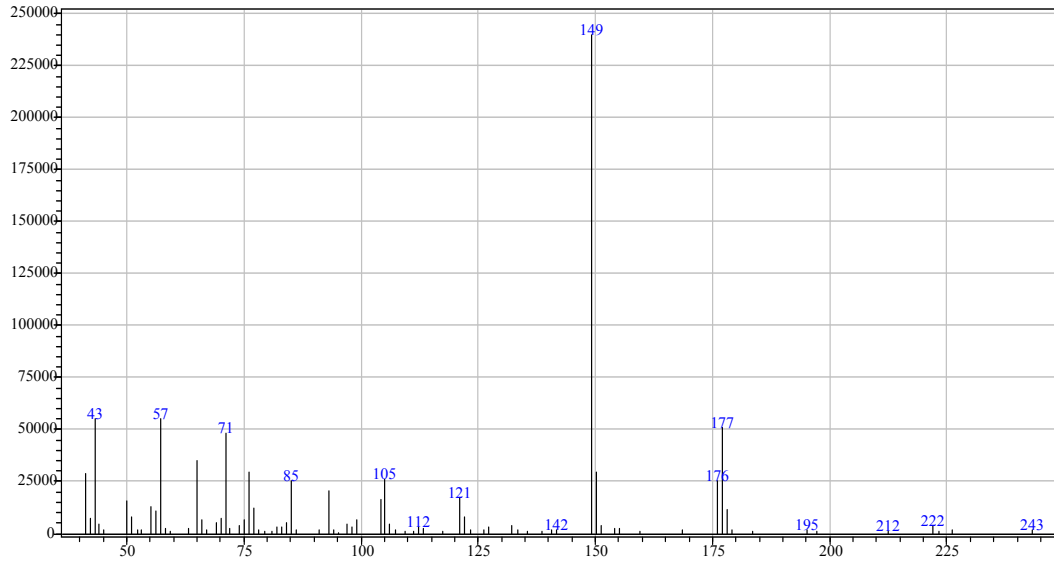
Kromatogram üzerinde TKF ve ürünlere ait pikler işaretlenmiştir. Reaksiyon sonucu oluşan ürünleri belirlemek amacıyla reaksiyon karışımının GC-MS kromatogramları alınmıştır (Şekil 3.3). Oksidasyon sonucu oluşan 2 ürünün kütle spektrumları Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'de verilmiştir. Bu iki ürün içinde GC-MS spektrumlarından tam bir tanımlama yapılamamıştır.



Şekil 3.3. TKF'nin oksidasyonu sonucu elde edilen GC-MS Kromotogramı



Şekil 3.4. Ürün A'nın GC-MS Spektrumu



Şekil 3.5. Ürün B'nin GC-MS Spektrumu

3.2.1. TKF'nin Oda Sıcaklığında (27°C) ve Gün Işığında Yapılan Oksidasyonu

3.2.1.1. TKF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında 5,10,20-tris(nikotinik asit) klorin A-mangan (chA1) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu

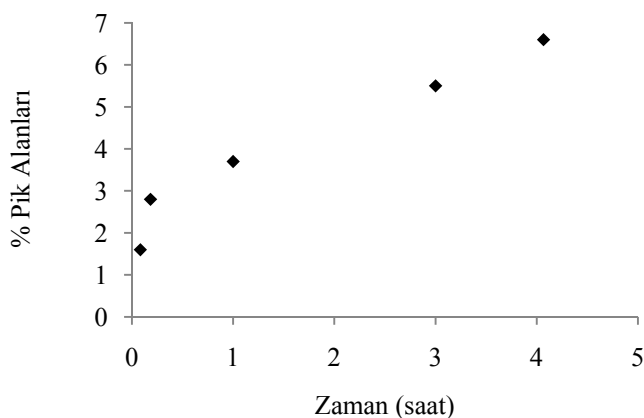
Oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0,51 mmol (0,10 g) TKF, 1,13 µmol (300 µL) chA1, 0,40 mmol (2 mL, 0,2 M) okzon ve 3,00 mmol (0,23 g) amonyum asetat kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan çözücü ortamı; 3 mL asetonitril, 4 mL metanol, 3 mL su içermektedir.

TKF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, chA1 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün verimleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. TKF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, chA1 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (saat)	Geriye Kalan TKF (%)	Ürün A (%)	Ürün B (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TKF	chA1	0,1	98,4	1,0	0,6	1,6
		0,2	97,2	1,2	1,6	2,8
		1,0	96,3	1,3	2,4	3,7
		3,0	94,5	3,1	2,4	5,5
		4,1	93,4	4,1	2,5	6,6

ChA1 ile katalizlenmiş TKF'nin GC kromatogramındaki yüzde pik alanlarının zamana göre değişimi grafik olarak Şekil 3.6'da verilmiştir. Bu verilere bakıldığında, 0,1 saat (5 dk) sonunda ortamda bulunan TKF miktarı %98,4 ve toplam ürün verimi %1,6 iken, 4,1 saat sonunda TKF miktarı %93,4'e düşmüştür ve %4,1'i A, %2,5'i B ürünü olmak üzere toplam ürün verimi %6,6'ya ulaşmıştır. Ayrıca bu süre sonunda elde edilen ürün verimi bu reaksiyon için maksimum ürün verimidir. Reaksiyonlar 5 gün boyunca takip edilmiştir, ancak 4,1 saat sonra ortamdaki katalizör tükendiğinden reaksiyona son verilmiştir.



Şekil 3.6. TKF'nin (0,51 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA1 (1,13 μ mol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, oda sıcaklığı (27°C) ve gün ışığı

3.2.1.2. TKF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında klorin B-mangan (chB1) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu

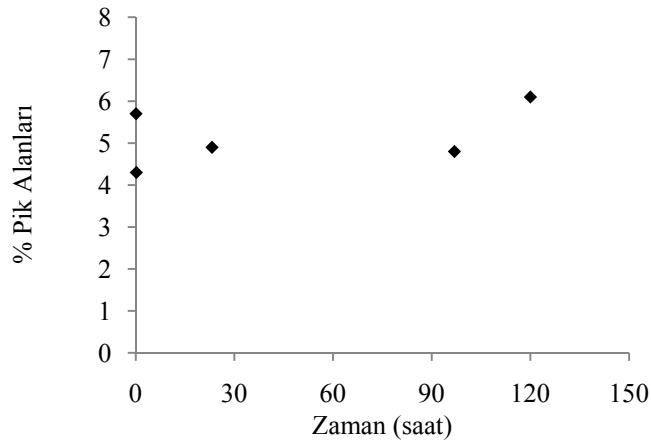
Oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0,51 mmol (0,10 g) TKF, 0,41 μ mol (300 μ L) chB1, 0,40 mmol (2 mL, 0,2 M) okzon ve 3,00 mmol (0,23 g) amonyum asetat kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan çözücü ortamı; 3 mL asetonitril, 4 mL metanol, 3 mL su içermektedir.

TKF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, chB1 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün verimleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. TKF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, chB1 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (saat)	Geriye Kalan TKF (%)	Ürün A (%)	Ürün B (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TKF	chB1	0,1	94,3	4,1	1,6	5,7
		0,2	95,7	2,7	1,6	4,3
		23,2	95,1	3,9	1,0	4,9
		96,9	95,2	2,1	2,7	4,8
		120,0	93,9	2,5	3,6	6,1

ChB1 ile katalizlenmiş TKF'nin GC kromotogramındaki yüzde pik alanlarının zamana göre değişimi grafik olarak Şekil 3.7'de verilmiştir. Bu verilere bakıldığında, 0,1 saat (4 dk) sonunda ortamda bulunan TKF miktarı %94,3 ve toplam ürün verimi %5,8 iken, 120 saat sonunda TKF miktarı %93,9'a düşmüştür ve toplam ürün verimi ise %6,1'e ulaşmıştır. Reaksiyon başlangıcındaki ürün verimi ile reaksiyon sonundaki ürün veriminin neredeyse aynı olduğu görülmektedir (Çizelge 3.2). Bu nedenle bu reaksiyon için, ilk 0,1 saat (4 dk) içinde elde edilen ürün verimi, reaksiyonun verimi olarak kabul edilebilir. Ancak, 120,0 saat sonunda maksimum ürün verimine ulaşılmıştır ve %2,5'i A, %3,6'sı B ürünü olmak üzere toplam ürün verimi %6,1'dir.



Şekil 3.7. TKF'nin (0,51 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chB1 (0,41 μ mol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, oda sıcaklığı (27°C) ve gün ışığı

3.2.1.3. TKF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında klorofil A (chA2) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu

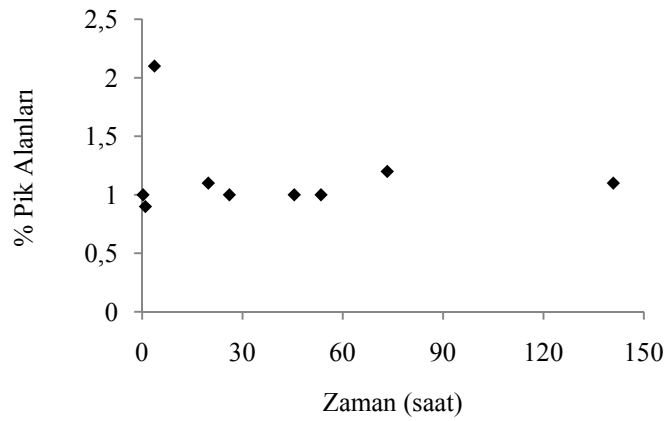
Oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0,51 mmol (0,10 g) TKF, 0,42 μ mol (300 μ L) chA2, 0,40 mmol (2 mL, 0,2 M) okzon ve 3,10 mmol (0,24 g) amonyum asetat kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan çözücü ortamı; 3 mL asetonitril, 4 mL metanol, 3 mL su içermektedir.

TKF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, chA2 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün verimleri Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. TKF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, chA2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (saat)	Geriye Kalan TKF (%)	Ürün A (%)	Ürün B (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TKF	chA2	0,3	99,0	1,0	-	1,0
		1,0	99,1	0,9	-	0,9
		3,7	97,9	0,8	1,3	2,1
		19,8	98,9	1,1	-	1,1
		26,1	99,0	1,0	-	1,0
		45,5	99,0	1,0	-	1,0
		53,5	99,0	1,0	-	1,0
		73,3	98,8	1,2	-	1,2
		140,9	98,9	1,0	0,1	1,1

ChA2 ile katalizlenmiş TKF'nin GC kromotogramındaki yüzde pik alanlarının zamana göre değişimi grafik olarak Şekil 3.8'de verilmiştir. Bu verilere bakıldığında, 0,3 saat (16 dk) sonunda ortamda bulunan TKF miktarı %99,0 ve toplam ürün verimi, ortamda ürün B oluşmadığından, yalnızca ürün A'dan kaynaklanır ve %1,0'dir. 140,9 saat sonunda TKF miktarı %98,9'a düşmüştür ve bu süre sonunda ortamda çok az da olsa ürün B (%0,1) oluşmuştur. Ürün A'nın verimi ise %1,0'dir ve toplam ürün verimi %1,1'e ulaşmıştır. Reaksiyon başlangıcında ortamda bulunmayan B ürününün 3,7 saat sonra ortamda bulunduğu, ancak, 19,8 saat sonra ortamda bulunmadığı, reaksiyonun sonlandırıldığı 140,9 saat sonunda %0,1 kadar oluştuğu belirlenmiştir (Çizelge 3.3). Bunun yanı sıra, reaksiyonun başlangıcındaki ürün verimi ile reaksiyon sonundaki ürün veriminin neredeyse aynı olduğu görülmektedir. Bu nedenle bu reaksiyon için, ilk 0,3 saat (16 dk) içinde elde edilen ürün verimi, reaksiyonun verimi olarak kabul edilebilir. Ancak, 3,7 saat sonunda maksimum ürün verimine ulaşılmıştır ve %0,8'i A, %1,3'ü B ürünü olmak üzere toplam ürün verimi %2,1'dir.



Şekil 3.8. TKF'nin (0,51 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA2 (0,42 μ mol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, oda sıcaklığı (27°C) ve gün ışığı

3.2.1.4. TKF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında 5,10,20-tris(guanin) klorin A-mangan (chA3) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu

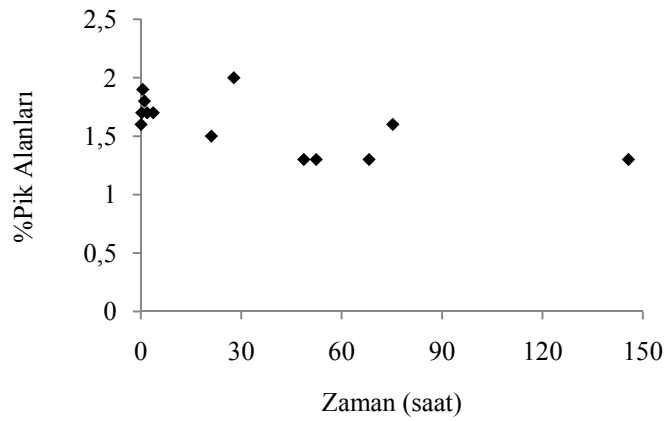
Oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0,51 mmol (0,10 g) TKF, 0,36 μ mol (300 μ L) chA3, 0,40 mmol (2 mL, 0,2 M) okzon ve 4,50 mmol (0,35 g) amonyum asetat kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan çözücü ortamı; 3 mL asetonitril, 4 mL metanol, 3 mL su içermektedir.

TKF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, chA3 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün verimleri Çizelge 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.4. TKF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, chA3 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (saat)	Geriye Kalan TKF (%)	Ürün A (%)	Ürün B (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TKF	chA3	0,1	98,4	1,0	0,6	1,6
		0,3	98,3	1,0	0,7	1,7
		0,6	98,1	1,2	0,7	1,9
		1,1	98,2	1,3	0,5	1,8
		1,9	98,3	1,1	0,6	1,7
		3,7	98,3	1,1	0,6	1,7
		21,1	98,5	1,1	0,4	1,5
		27,8	98,0	1,7	0,3	2,0
		48,7	98,7	1,0	0,3	1,3
		52,4	98,7	1,0	0,3	1,3
		68,2	98,7	1,0	0,3	1,3
		75,3	98,4	1,3	0,3	1,6
		145,7	98,7	1,0	0,3	1,3

ChA3 ile katalizlenmiş TKF'nin GC kromotogramındaki yüzde pik alanlarının zamana göre değişimi grafik olarak Şekil 3.9'da verilmiştir. Bu verilere bakıldığında, 0,1 saat (5 dk) sonunda ortamda bulunan TKF miktarı %98,4 ve toplam ürün verimi %1,6 iken, 145,7 saat sonunda TKF miktarı %98,7 ve toplam ürün verimi %1,3'dür. Reaksiyon başlangıcındaki ürün verimi ile reaksiyon sonundaki ürün veriminin neredeyse aynı olduğu görülmektedir (Çizelge 3.4). Bu nedenle bu reaksiyon için, ilk 0,1 saat (5 dk) içinde elde edilen ürün verimi, reaksiyonun verimi olarak kabul edilebilir. Ancak, 27,8 saat sonunda maksimum ürün verimine ulaşılmıştır ve %1,7'si A, %0,3'ü B ürünü olmak üzere toplam ürün verimi %2,0'dir.



Şekil 3.9. TKF'nin (0,51 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA3 (0,36 μ mol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, oda sıcaklığı (27°C) ve gün ışığı

3.2.1.5. TKF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında 5,10,20-tris(4-metil benzon) klorin A-magnezyum (chA4) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu

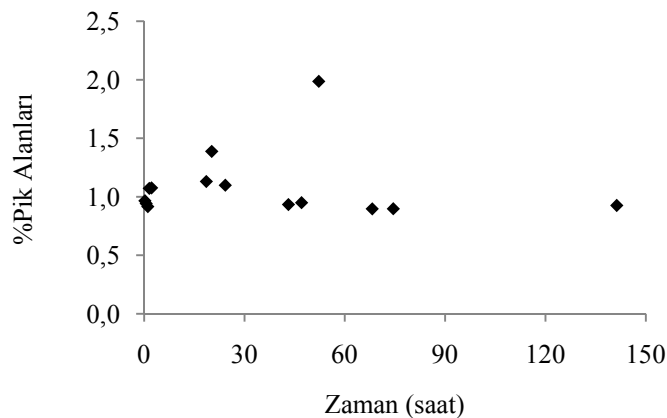
Oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0,51 mmol (0,10 g) TKF, 2,11 μ mol (300 μ L) chA4, 0,40 mmol (2 mL, 0,2 M) okzon ve 3,18 mmol (0,25 g) amonyum asetat kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan çözücü ortamı; 3 mL asetonitril, 4 mL metanol, 3 mL su içermektedir.

TKF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, chA4 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün verimleri Çizelge 3.5'de verilmiştir.

Çizelge 3.5. TKF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, chA4 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (saat)	Geriye Kalan TKF (%)	Ürün A (%)	Ürün B (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TKF	chA4	0,2	99,0	1,0	-	1,0
		0,6	99,1	0,9	-	0,9
		1,1	99,1	0,9	-	0,9
		1,6	98,9	1,1	-	1,1
		2,2	98,9	1,1	-	1,1
		18,6	98,9	1,1	-	1,1
		20,2	98,6	1,4	-	1,4
		24,3	98,9	1,1	-	1,1
		43,2	99,1	0,9	-	0,9
		47,1	99,1	1,0	-	1,0
		52,2	98,0	2,0	-	2,0
		68,2	99,1	0,9	-	0,9
		74,5	99,1	0,9	-	0,9
		141,3	99,1	0,9	-	0,9

ChA4 ile katalizlenmiş TKF'nin GC kromotogramındaki yüzde pik alanlarının zamana göre değişimi grafik olarak Şekil 3.10'da verilmiştir. Bu verilere bakıldığında, 0,2 saat (14 dk) sonunda ortamda bulunan TKF miktarı %99,0 ve toplam ürün verimi, reaksiyon boyunca ortamda ürün B oluşmadığından, yalnızca ürün A'dan kaynaklanır ve %1,0'dir. 141,3 saat sonunda TKF miktarı %99,1 ve yalnızca A'dan kaynaklanan toplam ürün verimi %0,9'dur. Reaksiyon başlangıcındaki ürün verimi ile reaksiyon sonundaki ürün veriminin hemen hemen aynı olduğu görülmektedir (Çizelge 3.5). Bu nedenle bu reaksiyon için, ilk 0,2 saat (14 dk) içinde elde edilen ürün verimi, reaksiyonun verimi olarak kabul edilebilir. Ancak, 52,2 saat sonunda maksimum ürün verimine ulaşılmıştır ve bu süre sonunda ortamda yalnızca A ürünü bulunduğundan, toplam ürün verimi yalnızca A ürününden kaynaklanır ve %2,0'dir.



Şekil 3.10. TKF'nin (0,51 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA4 (2,11 μ mol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, oda sıcaklığı (27°C) ve gün ışığı

3.2.1.6. TKF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında klorin A-mangan (chA5) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu

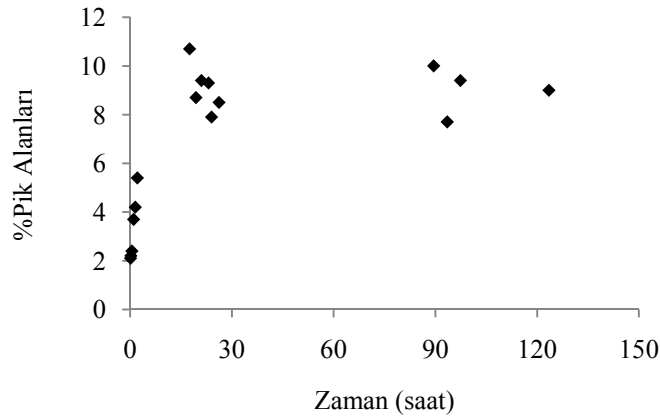
Oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0,51 mmol (0,10 g) TKF, 0,42 μ mol (300 μ L) chA5, 0,40 mmol (2 mL, 0,2 M) okzon ve 3,05 mmol (0,23 g) amonyum asetat kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan çözücü ortamı; 3 mL asetonitril, 4 mL metanol, 3 mL su içermektedir.

TKF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, chA5 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün verimleri Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6. TKF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, chA5 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (saat)	Geriye Kalan TKF (%)	Ürün A (%)	Ürün B (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TKF	chA5	0,1	97,9	1,0	1,1	2,1
		0,2	97,8	1,0	1,2	2,2
		0,5	97,6	1,1	1,3	2,4
		1,0	96,3	1,3	2,4	3,7
		1,5	95,8	1,4	2,8	4,2
		2,1	94,6	1,7	3,8	5,4
		17,5	89,3	4,6	6,1	10,7
		19,4	91,3	3,5	5,2	8,7
		21,0	90,6	2,5	6,8	9,4
		23,1	90,7	2,4	7,0	9,3
		24,0	92,1	2,2	5,7	7,9
		26,2	91,5	2,6	5,9	8,5
		89,5	90,0	2,1	7,9	10,0
		93,5	92,3	2,3	5,5	7,7
		97,4	90,6	2,4	7,0	9,4
		123,5	91,0	2,6	6,4	9,0

ChA5 ile katalizlenmiş TKF'nin GC kromotogramındaki yüzde pik alanlarının zamana göre değişimi grafik olarak Şekil 3.11'de verilmiştir. Bu verilere bakıldığında, 0,1 saat (3 dk) sonunda ortamda bulunan TKF miktarı %97,9 ve toplam ürün verimi %2,1 iken, 123,5 saat sonunda TKF miktarı %91,0'e düşmüştür ve toplam ürün verimi ise %9,0'a ulaşmıştır. Reaksiyon başlangıcındaki ürün verimi ile reaksiyon sonundaki ürün veriminin birbirinden farklı olduğu görülmektedir (Çizelge 3.6). Bu reaksiyonda, bu ortamda gerçekleştirilen diğer reaksiyonlardan farklı olarak, ürün verimi zamanla artmıştır. Ancak, 17,5 saat sonunda maksimum ürün verimine ulaşılmıştır ve %4,6'sı A, %6,1'i B ürünü olmak üzere toplam ürün verimi %10,7'dir.



Şekil 3.11. TKF'nin (0,51 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA5 (0,42 μ mol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, oda sıcaklığı (27°C) ve gün ışığı

3.2.2. TKF'nin 40°C Sıcaklıkta ve Gün Işığında Yapılan Oksidasyonu

3.2.2.1. TKF'nin 40°C sıcaklıkta ve gün ışığında 5,10,20-tris(nikotinik asit) klorin A-mangan (chA1) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu

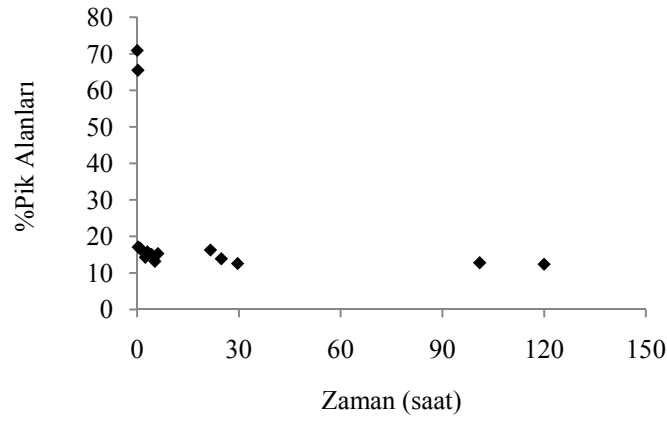
40°C sıcaklıkta ve gün ışığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0,51 mmol (0,10 g) TKF, 1,13 μ mol (300 μ L) chA1, 0,40 mmol (2 mL, 0,2 M) okzon ve 3,01 mmol (0,23 g) amonyum asetat kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan çözücü ortamı; 3 mL asetonitril, 4 mL metanol, 3 mL su içermektedir.

TKF'nin 40°C sıcaklıkta ve gün ışığında, chA1 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün verimleri Çizelge 3.7'de verilmiştir.

Çizelge 3.7. TKF'nin 40°C sıcaklıkta ve gün ışığında, chA1 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (saat)	Geriye Kalan TKF (%)	Ürün A (%)	Ürün B (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TKF	chA1	0,03	29,1	10,2	60,7	70,9
		0,2	34,5	10,1	55,4	65,5
		0,3	82,9	3,2	13,9	17,1
		0,8	83,2	2,7	14,1	16,8
		1,0	83,5	2,7	13,8	16,5
		2,4	85,7	2,7	11,6	14,3
		3,0	84,2	3,1	12,7	15,8
		4,2	84,9	3,5	11,6	15,1
		5,2	86,8	2,5	10,7	13,2
		6,1	84,7	3,9	11,4	15,3
		21,6	83,7	2,6	13,7	16,3
		24,8	86,1	2,6	11,3	13,9
		29,6	87,4	2,6	10,0	12,6
		101,0	87,2	2,4	10,4	12,8
		120,0	87,6	2,4	10,0	12,4

ChA1 ile katalizlenmiş TKF'nin GC kromatogramındaki yüzde pik alanlarının zamana göre değişimi grafik olarak için Şekil 3.12'de verilmiştir. Bu verilere bakıldığında, 0,03 saat (2 dk) sonunda ortamda bulunan TKF miktarı %29,1 ve toplam ürün verimi %70,9 iken, 120,0 saat sonunda TKF miktarı %87,6'ya yükselmiştir ve toplam ürün verimi ise %12,4'e düşmüştür. Şekil 3.12'de verilen grafikten de görüldüğü gibi, reaksiyondaki ürün verimi zamanla azalmış ve toplam verim yaklaşık %12'de sabitlenmiştir. Bu nedenle, reaksiyonun bir denge reaksiyonu olduğu ve oluşan ürünlerin zamanla substrata dönüşmüş olabileceği düşünülmektedir (Çizelge 3.7). Bu reaksiyonda, katalizörün reaksiyon boyunca azaldığı düşünülmektedir. Bu reaksiyon için, ilk 0,03 saat (2 dk) içinde elde edilen ürün verimi, reaksiyonun verimi olarak kabul edilebilir. Bu süre sonunda maksimum ürün verimine ulaşılmıştır ve %10,2'si A, %60,7'si B ürünü olmak üzere toplam ürün verimi %70,9'dur.



Şekil 3.12. TKF'nin (0,51 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA1 (1,13 μ mol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve gün ışığı

3.2.2.2. TKF'nin 40°C sıcaklık ve gün ışığında klorin B-mangan (chB1) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu

40°C sıcaklıkta ve gün ışığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0,51 mmol (0,10 g) TKF, 0,41 μ mol (300 μ L) chB1, 0,40 mmol (2 mL, 0,2 M) okzon ve 3,33 mmol (0,26 g) amonyum asetat kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan çözücü ortamı; 3 mL asetonitril, 4 mL metanol, 3 mL su içermektedir.

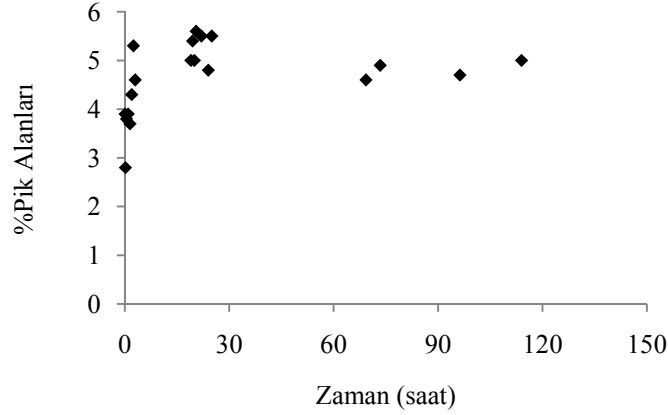
TKF'nin 40°C sıcaklıkta ve gün ışığında, chB1 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün verimleri Çizelge 3.8'de verilmiştir.

Çizelge 3.8. TKF'nin 40°C sıcaklıkta ve gün ışığında, chB1 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (saat)	Geriye Kalan TKF (%)	Ürün A (%)	Ürün B (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TKF	chB1	0,1	96,1	1,3	2,6	3,9
		0,2	97,2	1,2	1,6	2,8
		0,5	96,2	1,5	2,4	3,8
		1,0	96,1	1,6	2,3	3,9
		1,5	96,3	1,4	2,2	3,7
		2,0	95,7	1,8	2,5	4,3
		2,5	94,7	2,1	3,2	5,3
		3,0	95,4	1,7	2,9	4,6
		19,0	95,0	1,3	3,7	5,0
		19,5	94,6	2,1	3,3	5,4
		20,0	95,0	1,4	3,6	5,0
		20,5	94,4	1,5	4,1	5,6
		22,0	94,5	1,5	4,0	5,5
		24,0	95,2	1,4	3,4	4,8
		25,0	94,5	1,5	4,1	5,5
		69,3	95,4	1,3	3,3	4,6
		73,4	95,1	1,7	3,2	4,9
		96,3	95,3	2,0	2,7	4,7
		114,0	95,0	1,2	3,8	5,0

ChB1 ile katalizlenmiş TKF'nin GC kromotogramındaki yüzde pik alanlarının zamana göre değişimi grafik olarak Şekil 3.13'de verilmiştir. Bu verilere bakıldığında, 0,1 saat (3 dk) sonunda ortamda bulunan TKF miktarı %96,1 ve toplam ürün verimi %3,9 iken, 114,0 saat sonunda TKF miktarı %95,0'e düşmüştür ve toplam ürün verimi ise %5,0'e ulaşmıştır. Reaksiyon başlangıcından 2,5 saat geçtikten sonra, reaksiyon hemen hemen dengeye ulaşmış ve ürün verimi sabit kalmıştır (Çizelge 3.8). Bu reaksiyon için, ilk 0,1 saat (3 dk) içinde elde edilen ürün verimi, reaksiyonun verimi olarak kabul edilebilir. Ancak, 2,5 saat sonunda maksimum ürün verimine ulaşılmıştır ve %2,1'i A, %3,2'si B ürünü olmak üzere toplam ürün verimi %5,3'dür. Bu sürenin sonunda toplam ürün

veriminde fazla bir değişim olmamıştır, yalnızca ürün A'nın ürün B'ye dönüşümü gerçekleşmiştir.



Şekil 3.13. TKF'nin (0,51 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chB1 (0,41 μ mol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve gün ışığı

3.2.2.3. TKF'nin 40°C sıcaklık ve gün ışığında klorofil A (chA2) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu

40°C sıcaklıkta ve gün ışığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0,51 mmol (0,10 g) TKF, 0,42 μ mol (300 μ L) chA2, 0,40 mmol (2 mL, 0,2 M) okzon ve 3,11 mmol (0,24 g) amonyum asetat kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan çözücü ortamı; 3 mL asetonitril, 4 mL metanol, 3 mL su içermektedir.

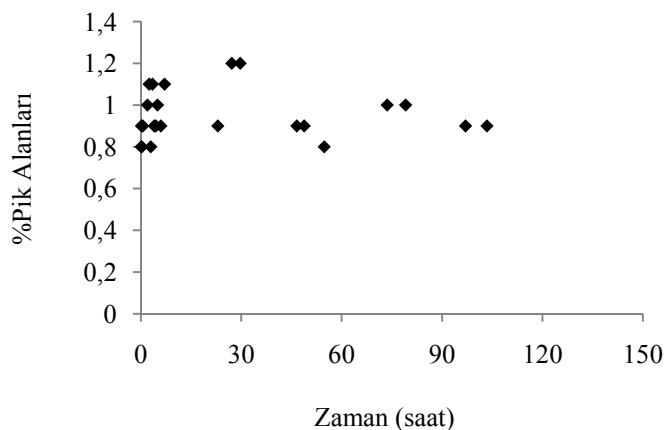
TKF'nin 40°C sıcaklıkta ve gün ışığında, chA2 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün verimleri Çizelge 3.9'da verilmiştir.

Çizelge 3.9. TKF'nin 40°C sıcaklıkta ve gün ışığında, chA2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (saat)	Geriye Kalan TKF (%)	Ürün A (%)	Ürün B (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TKF	chA2	0,1	99,2	0,8	-	0,8
		0,2	99,1	0,9	-	0,9
		0,3	99,2	0,8	-	0,8
		0,6	99,1	0,9	-	0,9
		2,0	99,0	1,0	-	1,0
		2,5	98,9	1,1	-	1,1
		3,0	99,2	0,8	-	0,8
		3,5	98,9	1,1	-	1,1
		4,0	99,1	0,9	-	0,9
		4,5	99,1	0,9	-	0,9
		5,0	99,0	1,0	-	1,0
		6,0	99,1	0,9	-	0,9
		7,1	99,0	1,1	-	1,1
		23,0	99,1	0,9	-	0,9
		27,2	98,8	1,2	-	1,2
		29,7	98,8	1,2	-	1,2
		46,6	99,1	0,9	-	0,9
		48,8	99,1	0,9	-	0,9
		54,8	99,2	0,8	-	0,8
		73,6	99,0	1,0	-	1,0
		79,1	99,0	1,0	-	1,0
		97,0	99,1	0,9	-	0,9
		103,4	99,1	0,9	-	0,9

ChA2 ile katalizlenmiş TKF'nin GC kromatogramındaki yüzde pik alanlarının zamana göre değişimi grafik olarak Şekil 3.14'de verilmiştir. Bu verilere bakıldığında, 0,1 saat (4 dk) sonunda ortamda bulunan TKF miktarı %99,2 ve toplam ürün verimi, reaksiyon boyunca ortamda ürün B oluşmadığından, yalnızca ürün A'dan kaynaklanır ve %0,8'dir. 103,4 saat sonunda TKF miktarı %99,1 ve yalnızca A'dan kaynaklanan toplam ürün verimi %0,9'dur. Şekil 3.14'de verilen grafikten de görüldüğü gibi, reaksiyondaki ürün

verimi hemen hemen sabit kalmıştır (Çizelge 3.9). Bu nedenle bu reaksiyon için, ilk 0,1 saat (4 dk) içinde elde edilen ürün verimi, reaksiyonun verimi olarak kabul edilebilir. Ancak, 2,5 saat sonunda maksimum ürün verimine ulaşılmıştır ve bu süre sonunda ortamda yalnızca A ürünü bulunduğundan, toplam ürün verimi yalnızca A ürününden kaynaklanır ve %1,1'dir. Bu süreden sonra ürün veriminin sabit kaldığını söyleyebiliriz.



Şekil 3.14. TKF'nin (0,51 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA2 (0,42 μ mol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve gün ışığı

3.2.2.4. TKF'nin 40°C sıcaklık ve gün ışığında 5,10,20-tris(guanin) klorin A-mangan (chA3) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu

40°C sıcaklıkta ve gün ışığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0,51 mmol (0,10 g) TKF, 0,36 μ mol (300 μ L) chA3, 0,40 mmol (2 mL, 0,2 M) okzon ve 3,20 mmol (0,25 g) amonyum asetat kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan çözücü ortamı; 3 mL asetonitril, 4 mL metanol, 3 mL su içermektedir.

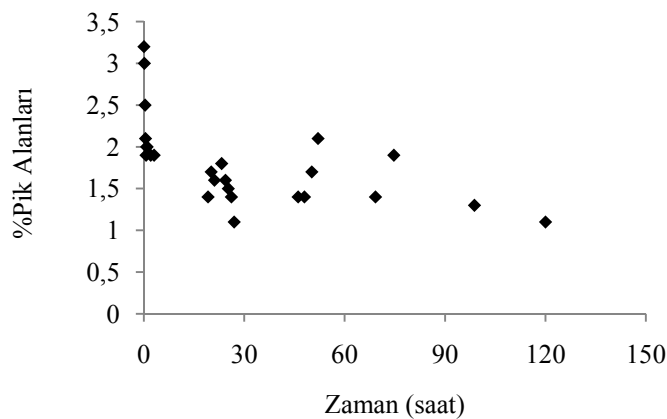
TKF'nin 40°C sıcaklıkta ve gün ışığında, chA3 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün verimleri Çizelge 3.10'da verilmiştir.

Çizelge 3.10. TKF'nin 40°C sıcaklıkta ve gün ışığında, chA3 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (saat)	Geriye Kalan TKF (%)	Ürün A (%)	Ürün B (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TKF	chA3	0,03	96,8	1,3	1,9	3,2
		0,2	97,0	1,3	1,7	3,0
		0,4	97,5	1,2	1,3	2,5
		0,5	97,9	1,2	0,9	2,1
		0,7	98,1	1,0	0,8	1,9
		0,8	98,0	1,1	0,9	2,0
		1,0	98,0	1,0	1,0	2,0
		2,1	98,1	1,2	0,7	1,9
		3,1	98,1	1,2	0,7	1,9
		19,2	98,6	1,1	0,3	1,4
		20,1	98,3	1,3	0,4	1,7
		21,1	98,4	1,2	0,4	1,6
		23,3	98,2	1,4	0,4	1,8
		24,4	98,4	1,1	0,5	1,6
		25,3	98,5	1,2	0,3	1,5
		26,2	98,6	1,2	0,3	1,4
		27,0	98,9	1,0	0,1	1,1
		46,1	98,6	1,1	0,3	1,4
		48,0	98,6	1,3	0,1	1,4
		50,2	98,3	1,3	0,4	1,7
		52,1	97,9	1,7	0,4	2,1
		69,2	98,6	1,1	0,3	1,4
		74,7	98,1	1,6	0,3	1,9
		98,8	98,7	1,0	0,3	1,3
		120,0	98,9	0,8	0,3	1,1

ChA3 ile katalizlenmiş TKF'nin GC kromotogramındaki yüzde pik alanlarının zamana göre değişimi grafik olarak Şekil 3.15'de verilmiştir. Bu verilere bakıldığında, 0,03 saat (2 dk) sonunda ortamda bulunan TKF miktarı %96,8 ve toplam ürün verimi %3,2 iken, 120,0 saat sonunda TKF miktarı %98,9'a yükselmiştir ve toplam ürün verimi ise %1,1'e düşmüştür. Reaksiyon başlangıcındaki ürün verimi ile reaksiyon sonundaki ürün veriminin birbirinden

farklı olduğu görülmektedir (Çizelge 3.10). Bu reaksiyonda, katalizörün reaksiyon boyunca azaldığı düşünülmektedir. Bu reaksiyon için, ilk 0,03 saat (2 dk) içinde elde edilen ürün verimi, reaksiyonun verimi olarak kabul edilebilir. Bu süre sonunda maksimum ürün verimine ulaşılmıştır ve %1,3'ü A, %1,9'u B ürünü olmak üzere toplam ürün verimi %3,2'dir. Ayrıca, 0,5 saat sonunda toplam verimin hemen hemen sabit kaldığı düşünülmektedir.



Şekil 3.15. TKF'nin (0,51 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA3 (0,36 μ mol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve gün ışığı

3.2.2.5. TKF'nin 40°C sıcaklık ve gün ışığında 5,10,20-tris(4-metil benzon) klorin A-magnezyum (chA4) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu

40°C sıcaklık ve gün ışığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0,51 mmol (0,10 g) TKF, 2,11 μ mol (300 μ L) chA4, 0,40 mmol (2 mL, 0,2 M) okzon ve 3,07 mmol (0,24 g) amonyum asetat kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan çözücü ortamı; 3 mL asetonitril, 4 mL metanol, 3 mL su içermektedir.

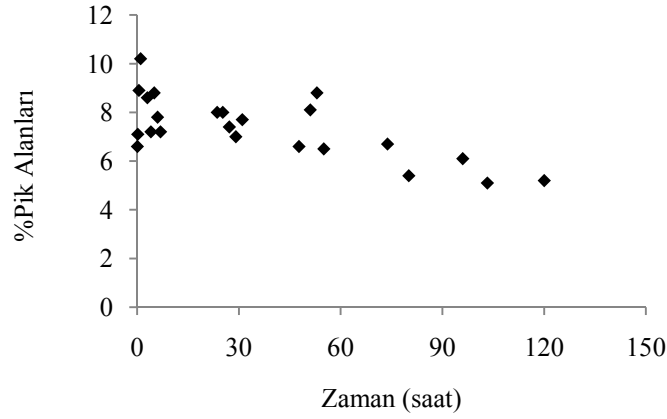
TKF'nin 40°C sıcaklık ve gün ışığında, chA4 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün verimleri Çizelge 3.11'de verilmiştir.

Çizelge 3.11. TKF'nin 40°C sıcaklık ve gün ışığında, chA4 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (saat)	Geriye Kalan TKF (%)	Ürün A (%)	Ürün B (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TKF	chA4	0,1	93,4	1,8	4,8	6,6
		0,2	92,9	2,1	5,0	7,1
		0,5	91,1	2,2	6,7	8,9
		1,0	89,8	2,7	7,5	10,2
		3,0	91,4	3,1	5,5	8,6
		4,1	92,8	3,0	4,2	7,2
		5,0	91,2	2,7	6,1	8,8
		6,0	92,2	2,5	5,3	7,8
		6,9	92,8	2,2	5,0	7,2
		23,6	92,0	2,5	5,5	8,0
		25,2	92,0	2,2	5,8	8,0
		27,2	92,6	2,6	4,8	7,4
		29,1	93,0	2,1	4,9	7,0
		31,0	92,3	2,0	5,7	7,7
		47,7	93,4	2,4	4,2	6,6
		51,0	91,9	2,9	5,2	8,1
		53,0	91,2	2,7	6,1	8,8
		55,0	93,5	2,1	4,4	6,5
		73,8	93,3	1,9	4,8	6,7
		80,1	94,6	1,8	3,6	5,4
		96,0	93,9	1,8	4,3	6,1
		103,3	94,9	1,8	3,3	5,1
		120,0	94,8	1,7	3,5	5,2

ChA4 ile katalizlenmiş TKF'nin GC kromotogramındaki yüzde pik alanlarının zamana göre değişimi grafik olarak Şekil 3.16'da verilmiştir. Bu verilere bakıldığında, 0,1 saat (3 dk) sonunda ortamda bulunan TKF miktarı %93,4 ve toplam ürün verimi %6,6 iken, 120,0 saat sonunda TKF miktarı %94,8'e yükselmiştir ve toplam ürün verimi ise %5,2'ye düşmüştür. Reaksiyon başlangıcındaki ürün verimi ile reaksiyon sonundaki ürün veriminin birbirine yakın olduğu görülmektedir (Çizelge 3.11). Bu reaksiyon için, ilk 0,1 saat (3 dk) içinde elde edilen ürün verimi, reaksiyonun verimi olarak kabul edilebilir. Ancak,

1,0 saat sonunda maksimum ürün verimine ulaşılmıştır ve %2,7'si A, %7,5'i B ürünü olmak üzere toplam ürün verimi %10,2'dir. Ayrıca, bu sürenin sonunda toplam verimin hemen hemen sabit kaldığı düşünülmektedir.



Şekil 3.16. TKF'nin (0,51 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA4 (2,11 μ mol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve gün ışığı

3.2.2.6. TKF'nin 40°C sıcaklık ve gün ışığında klorin A-mangan (chA5) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu

40°C sıcaklık ve gün ışığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0,51 mmol (0,10 g) TKF, 0,42 μ mol (300 μ L) chA5, 0,40 mmol (2 mL, 0,2 M) okzon ve 3,00 mmol (0,23 g) amonyum asetat kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan çözücü ortamı; 3 mL asetonitril, 4 mL metanol, 3 mL su içermektedir.

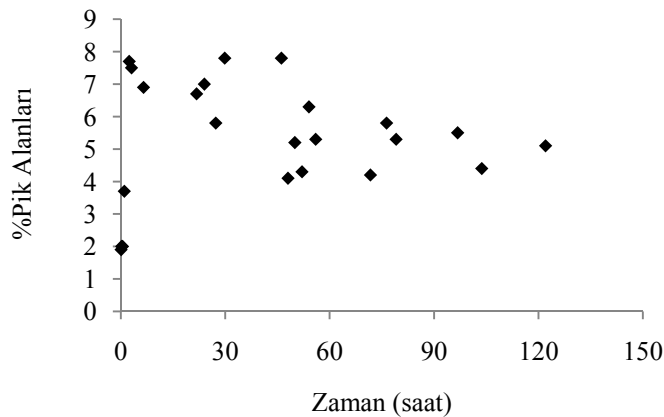
TKF'nin 40°C sıcaklık ve gün ışığında, chA5 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün verimleri Çizelge 3.12'de verilmiştir.

Çizelge 3.12. TKF'nin 40°C sıcaklık ve gün ışığında, chA5 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (saat)	Geriye Kalan TKF (%)	Ürün A (%)	Ürün B (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TKF	chA5	0,1	98,1	1,0	0,9	1,9
		0,3	98,0	0,9	1,1	2,0
		0,5	98,0	1,0	1,0	2,0
		1,0	96,3	1,3	2,4	3,7
		2,4	92,3	2,4	5,3	7,7
		3,1	92,5	2,1	5,4	7,5
		6,5	93,1	2,2	4,7	6,9
		21,8	93,3	2,0	4,7	6,7
		24,0	93,0	3,1	3,9	7,0
		27,3	94,2	1,9	3,9	5,8
		29,9	92,2	2,0	5,8	7,8
		46,1	92,2	3,9	3,9	7,8
		48,0	95,9	0,7	3,4	4,1
		50,0	94,8	0,6	4,6	5,2
		52,1	95,7	0,8	3,5	4,3
		54,1	93,7	0,9	5,4	6,3
		56,0	94,7	0,8	4,5	5,3
		71,7	95,8	0,7	3,5	4,2
		76,4	94,2	0,7	5,1	5,8
		79,1	94,7	0,9	4,4	5,3
		96,8	94,5	0,6	4,9	5,5
		103,7	95,6	0,7	3,7	4,4
		122,0	94,9	0,6	4,5	5,1

ChA5 ile katalizlenmiş TKF'nin GC kromatogramındaki yüzde pik alanlarının zamana göre değişimi grafik olarak Şekil 3.17'de verilmiştir. Bu verilere bakıldığında, 0,1 saat (5 dk) sonunda ortamda bulunan TKF miktarı %98,1 ve toplam ürün verimi %1,9 iken, 122,0 saat sonunda TKF miktarı %94,9'a düşmüştür ve toplam ürün verimi ise %5,1'e ulaşmıştır. Reaksiyon başlangıcındaki ürün verimi ile reaksiyon sonundaki ürün veriminin birbirinden farklı olduğu görülmektedir (Çizelge 3.12). Bu reaksiyon için, 2,4 saat sonunda

elde edilen ürün verimi, reaksiyonun verimi olarak kabul edilebilir ve bu süre sonunda maksimum ürün verimine ulaşılmıştır. %2,4'ü A, %5,3'ü B ürünü olmak üzere toplam ürün verimi %7,7'dir ve bu süreden sonra verim fazla değişmemiştir.



Şekil 3.17. TKF'nin (0,51 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA5 (0,42 μ mol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve gün ışığı

3.2.3. TKF'nin 40°C Sıcaklıkta ve UV Işığında Yapılan Oksidasyonu

3.2.3.1. TKF'nin 40°C sıcaklıkta ve UV ışığında 5,10,20-tris(nikotinik asit) klorin A-mangan (chA1) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu

40°C sıcaklıkta ve UV ışığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0,51 mmol (0,10 g) TKF, 1,13 μ mol (300 μ L) chA1, 0,40 mmol (2 mL, 0,2 M) okzon ve 3,03 mmol (0,23 g) amonyum asetat kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan çözücü ortamı; 3 mL asetonitril, 4 mL metanol, 3 mL su içermektedir.

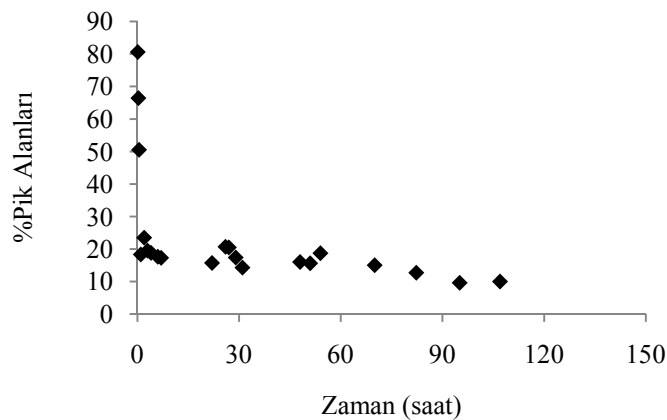
TKF'nin 40°C sıcaklıkta ve UV ışığında, chA1 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün verimleri Çizelge 3.13'de verilmiştir.

Çizelge 3.13. TKF'nin 40°C sıcaklıkta ve UV ışığında, chA1 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (saat)	Geriye Kalan TKF (%)	Ürün A (%)	Ürün B (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TKF	chA1	0,1	19,4	-	80,6	80,6
		0,3	33,6	-	66,4	66,4
		0,5	49,5	-	50,5	50,5
		1,0	81,7	1,8	16,5	18,3
		2,0	76,5	2,3	21,2	23,5
		3,0	80,5	2,1	17,4	19,5
		4,0	81,2	2,5	16,3	18,8
		6,0	82,4	0,5	17,1	17,6
		7,0	82,7	0,6	16,7	17,3
		22,0	84,3	0,4	15,3	15,7
		26,0	79,3	0,2	20,5	20,7
		27,0	79,5	-	20,5	20,5
		29,0	82,6	-	17,4	17,4
		31,0	85,7	-	14,3	14,3
		48,0	84,0	-	16,0	16,0
		51,0	84,4	-	15,6	15,6
		54,0	81,3	-	18,7	18,7
		70,0	85,0	-	15,0	15,0
		82,3	87,3	-	12,7	12,7
		95,1	90,4	-	9,6	9,6
		107,0	90,0	-	10,0	10,0

ChA1 ile katalizlenmiş TKF'nin GC kromotogramındaki yüzde pik alanlarının zamana göre değişimi grafik olarak için Şekil 3.18'de verilmiştir. Bu verilere bakıldığında, 0,1 saat (5 dk) sonunda ortamda bulunan TKF miktarı %19,4 ve toplam ürün verimi, ortamda ürün A oluşmadığından, yalnızca ürün B'den kaynaklanır ve %80,6'dır. 107,0 saat sonunda TKF miktarı %90,0'a yükselmiştir ve yalnızca B'den kaynaklanan toplam ürün verimi %10,0'a düşmüştür. Şekil 3.18'de verilen grafikten de görüldüğü gibi, reaksiyondaki ürün B verimi zamanla azalmıştır. Bu nedenle, reaksiyonun bir denge reaksiyonu olduğu ve oluşan ürün B'nin zamanla substrata dönüştüğü düşünülmektedir.

Ayrıca, reaksiyonun başlangıcında ortamda bulunmayan A ürününün 1,0 saat sonunda oluşmaya başladığı, ancak 26,0 saat sonunda ortamda bulunmadığı belirlenmiştir. Reaksiyon başlangıcındaki ürün verimi ile reaksiyon sonundaki ürün veriminin birbirinden oldukça farklı olduğu görülmektedir (Çizelge 3.13). Bu nedenle, bu reaksiyon için, katalizörün reaksiyonun ilk dakikalarında azaldığı düşünülmektedir. Bu reaksiyon için, ilk 0,1 saat (5 dk) içinde elde edilen ürün verimi, reaksiyonun verimi olarak kabul edilebilir. Bu süre sonunda maksimum ürün verimine ulaşılmıştır ve bu süre sonunda ortamda yalnızca B ürünü bulunduğundan, toplam ürün verimi yalnızca B ürününden kaynaklanır ve %80,6'dır.



Şekil 3.18. TKF'nin (0,51 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA1 (1,13 μ mol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve UV ışığı

3.2.3.2. TKF'nin 40°C sıcaklık ve UV ışığında klorin B-mangan (chB1) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu

40°C sıcaklıkta ve UV ışığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0,51 mmol (0,10 g) TKF, 0,41 μ mol (300 μ L) chB1, 0,40 mmol (2 mL, 0,2 M) okzon ve 3,24 mmol (0,25 g) amonyum asetat kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan çözücü ortamı; 3 mL asetonitril, 4 mL metanol, 3 mL su içermektedir.

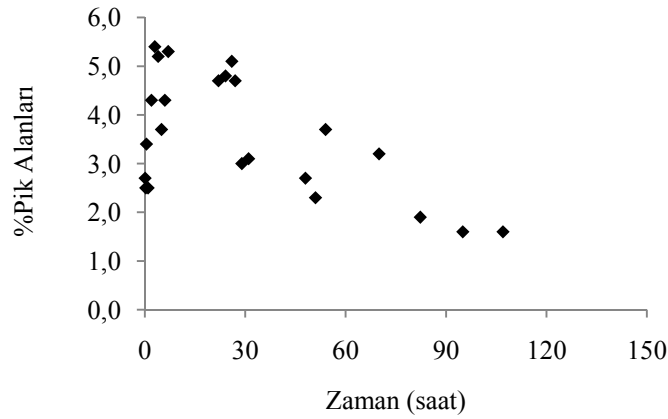
TKF'nin 40°C sıcaklıkta ve UV ışığında, chB1 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün verimleri Çizelge 3.14'de verilmiştir.

Çizelge 3.14. TKF'nin 40°C sıcaklıkta ve UV ışığında, chB1 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (saat)	Geriye Kalan TKF (%)	Ürün A (%)	Ürün B (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TKF	chB1	0,1	97,3	0,5	2,2	2,7
		0,3	97,5	0,5	2,0	2,5
		0,5	96,6	-	3,4	3,4
		1,0	97,5	-	2,5	2,5
		2,0	95,7	-	4,3	4,3
		3,0	94,6	-	5,4	5,4
		4,0	94,8	0,7	4,5	5,2
		5,0	96,3	-	3,7	3,7
		6,0	95,7	-	4,3	4,3
		7,0	94,7	-	5,3	5,3
		22,0	95,3	-	4,7	4,7
		24,1	95,2	-	4,8	4,8
		26,0	94,9	-	5,1	5,1
		27,0	95,3	-	4,7	4,7
		29,0	97,0	-	3,0	3,0
		31,0	96,9	-	3,1	3,1
		48,0	97,3	-	2,7	2,7
		51,0	97,7	-	2,3	2,3
		54,0	96,3	-	3,7	3,7
		70,0	96,8	-	3,2	3,2
		82,3	98,1	-	1,9	1,9
		95,0	98,4	-	1,6	1,6
		107,0	98,4	-	1,6	1,6

ChB1 ile katalizlenmiş TKF'nin GC kromotogramındaki yüzde pik alanlarının zamana göre değişimi grafik olarak Şekil 3.19'da verilmiştir. Bu verilere bakıldığında, 0,1 saat (5 dk) sonunda ortamda bulunan TKF miktarı

%97,3 ve toplam ürün verimi %2,7 iken, 107,0 saat sonunda TKF miktarı %98,4'e yükselmiştir ve toplam ürün verimi ise ortamda A ürünü bulunmadığından yalnızca ürün B'den kaynaklanır ve %1,6'dır. Reaksiyonun başlangıcında ortamda bulunan A ürününün 0,5 saat sonunda ortamda bulunmadığı, 4,0 saat sonunda ortamda yeniden oluştuğu, ancak, bu süreden sonra ortamda bulunmadığı belirlenmiştir (Çizelge 3.14). Bu reaksiyon için, ilk 0,1 saat (5 dk) içinde elde edilen ürün verimi, reaksiyonun verimi olarak kabul edilebilir. Ancak, 3,0 saat sonunda maksimum ürün verimine ulaşılmıştır ve bu süre sonunda ortamda yalnızca B ürünü bulunduğundan, toplam ürün verimi yalnızca B ürününden kaynaklanır ve %5,4'dür.



Şekil 3.19. TKF'nin (0,51 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chB1 (0,41 μ mol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve UV ışığı

3.2.3.3. TKF'nin 40°C sıcaklık ve UV ışığında klorofil A (chA2) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu

40°C sıcaklıkta ve UV ışığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0,51 mmol (0,10 g) TKF, 0,42 μ mol (300 μ L) chA2, 0,40 mmol (2 mL, 0,2 M) okzon ve 3,11 mmol (0,24 g) amonyum asetat kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan çözücü ortamı; 3 mL asetonitril, 4 mL metanol, 3 mL su içermektedir.

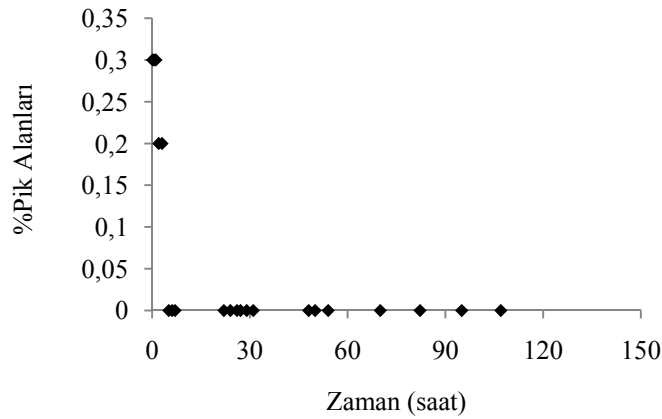
TKF'nin 40°C sıcaklıkta ve UV ışığında, chA2 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün verimleri Çizelge 3.15'de verilmiştir.

Çizelge 3.15. TKF'nin 40°C sıcaklıkta ve UV ışığında, chA2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (saat)	Geriye Kalan TKF (%)	Ürün A (%)	Ürün B (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TKF	chA2	0,1	99,7	0,3	-	0,3
		0,5	99,7	0,3	-	0,3
		1,1	99,7	0,3	-	0,3
		2,0	99,8	0,2	-	0,2
		3,0	99,8	0,2	-	0,2
		5,1	100,0	-	-	-
		6,1	100,0	-	-	-
		7,0	100,0	-	-	-
		22,0	100,0	-	-	-
		24,0	100,0	-	-	-
		26,0	100,0	-	-	-
		27,1	100,0	-	-	-
		29,0	100,0	-	-	-
		31,0	100,0	-	-	-
		48,0	100,0	-	-	-
		50,0	100,0	-	-	-
		54,0	100,0	-	-	-
		70,0	100,0	-	-	-
		82,2	100,0	-	-	-
		95,0	100,0	-	-	-
		107,0	100,0	-	-	-

ChA2 ile katalizlenmiş TKF'nin GC kromotogramındaki yüzde pik alanlarının zamana göre değişimi grafik olarak Şekil 3.20'de verilmiştir. Bu verilere bakıldığında, 0,1 saat (8 dk) sonunda ortamda bulunan TKF miktarı %99,7 ve toplam ürün verimi, reaksiyon boyunca ortamda ürün B oluşmadığından, yalnızca ürün A'dan kaynaklanır ve toplam verim %0,3'dir.

Daha sonra reaksiyon hızı zamanla sabit kalmıştır. Hatta 5,1 saatten sonra 107,0 saate sonuna kadar hiçbir ürün oluşmamıştır. Reaksiyonda ilk dakikalarda ürün oluşumu gözlenmiş ve reaksiyonun başlamasından 5,1 saat sonra ortamda yalnızca substrat olduğu belirlenmiştir. Ortamdaki katalizör 3,0 saat sonunda tamamen tükendiğinden, oluşan ürün A'nın substrata dönüştüğü görülmektedir. (Çizelge 3.15). Bu reaksiyon için, ilk 0,1 saat (8 dk) içinde elde edilen ürün verimi, reaksiyonun verimi olarak kabul edilebilir. Bu süre sonunda maksimum ürün verimine ulaşılmıştır ve ortamda yalnızca A ürünü bulunduğundan, toplam ürün verimi yalnızca A ürününden kaynaklanır ve %0,3'dür.



Şekil 3.20. TKF'nin (0,51 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA2 (0,42 µmol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve UV ışığı

3.2.3.4. TKF'nin 40°C sıcaklık ve UV ışığında 5,10,20-tris(guanin) klorin A-mangan (chA3) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu

40°C sıcaklıkta ve UV ışığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0,51 mmol (0,10 g) TKF, 0,36 µmol (300 µL) chA3, 0,40 mmol (2 mL, 0,2 M) okzon ve 3,30 mmol (0,25 g) amonyum asetat kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan çözücü ortamı; 3 mL asetonitril, 4 mL metanol, 3 mL su içermektedir.

TKF'nin 40°C sıcaklıkta ve UV ışığında, chA3 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün verimleri Çizelge 3.16'da verilmiştir.

Çizelge 3.16. TKF'nin 40°C sıcaklıkta ve UV ışığında, chA3 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (saat)	Geriye Kalan TKF (%)	Ürün A (%)	Ürün B (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TKF	chA3	0,1	98,4	0,4	1,2	1,6
		0,3	98,6	0,2	1,2	1,4
		1,0	98,7	0,3	1,0	1,3
		2,0	98,6	0,4	1,0	1,4
		3,0	98,7	0,4	0,9	1,3
		4,0	99,0	0,4	0,6	1,0
		5,0	99,5	-	0,5	0,5
		6,0	99,3	-	0,7	0,7
		7,0	99,5	-	0,5	0,5
		22,0	99,6	-	0,4	0,4
		24,0	99,6	-	0,4	0,4
		26,2	99,6	-	0,4	0,4
		27,0	99,6	-	0,4	0,4
		31,0	99,6	-	0,4	0,4
		48,0	99,6	-	0,4	0,4
		51,0	99,8	-	0,2	0,2
		54,0	99,8	-	0,2	0,2
		70,0	99,7	-	0,3	0,3
		82,0	99,8	-	0,2	0,2
		95,2	99,9	-	0,1	0,1
		106,5	99,9	-	0,1	0,1

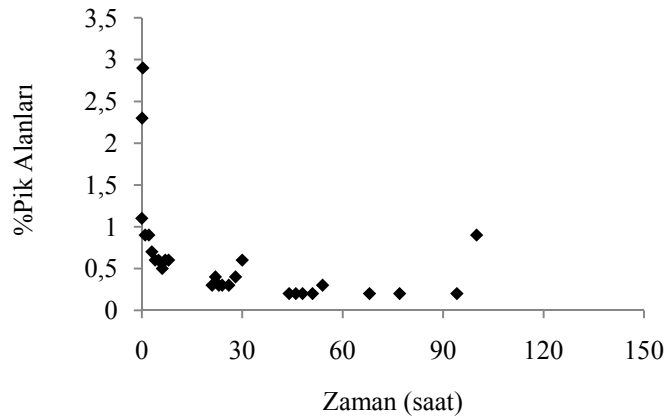
ChA3 ile katalizlenmiş TKF'nin GC kromotogramındaki yüzde pik alanlarının zamana göre değişimi grafik olarak Şekil 3.21'de verilmiştir. Bu verilere bakıldığında, 0,1 saat (4 dk) sonunda ortamda bulunan TKF miktarı %98,4 ve toplam ürün verimi %1,6'dır. 106,5 saat sonunda TKF miktarı %99,9'a yükselmiştir ve toplam ürün verimi ise ortamda A ürünü bulunmadığından yalnızca ürün B'den kaynaklanır ve %0,1'dir. Şekil 3.21'de verilen grafikten de görüldüğü gibi, ortamdaki katalizörün azalması nedeniyle oluşan ürünlerin substrata dönüşmüş olabileceğini düşünülmektedir. Ayrıca, reaksiyonun başlangıcında ortamda bulunan A ürününün 5,0 saat sonunda ortamda

Çizelge 3.17. TKF'nin 40°C sıcaklık ve UV ışığında, chA4 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (saat)	Geriye Kalan TKF (%)	Ürün A (%)	Ürün B (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TKF	chA4	0,02	98,9	-	1,1	1,1
		0,1	97,7	-	2,3	2,3
		0,3	97,1	-	2,9	2,9
		1,0	99,1	-	0,9	0,9
		2,1	99,1	-	0,9	0,9
		3,0	99,3	-	0,7	0,7
		4,0	99,4	-	0,6	0,6
		5,0	99,4	-	0,6	0,6
		6,1	99,5	-	0,5	0,5
		7,0	99,4	-	0,6	0,6
		8,0	99,4	-	0,6	0,6
		21,0	99,7	-	0,3	0,3
		22,0	99,6	-	0,4	0,4
		23,0	99,7	-	0,3	0,3
		24,0	99,7	-	0,3	0,3
		26,0	99,7	-	0,3	0,3
		28,0	99,6	-	0,4	0,4
		30,0	99,4	-	0,6	0,6
		44,0	99,8	-	0,2	0,2
		46,0	99,8	-	0,2	0,2
		48,0	99,8	-	0,2	0,2
		51,0	99,8	-	0,2	0,2
		54,0	99,7	-	0,3	0,3
		68,0	99,8	-	0,2	0,2
		77,0	99,8	-	0,2	0,2
		94,1	99,8	-	0,2	0,2
		100,0	99,1	-	0,9	0,9

ChA4 ile katalizlenmiş TKF'nin GC kromotogramındaki yüzde pik alanlarının zamana göre değişimi grafik olarak Şekil 3.22'de verilmiştir. Bu verilere bakıldığında, 0,02 saat (1 dk) sonunda ortamda bulunan TKF miktarı %98,9 ve toplam ürün verimi, reaksiyon boyunca ortamda ürün A

oluşmadığından, yalnızca ürün B'den kaynaklanır ve %1,1'dir. 100,0 saat sonunda TKF miktarı %99,1 ve yalnızca B'den kaynaklanan toplam ürün verimi %0,9'dur. Şekil 3.22'de verilen grafikten de görüldüğü gibi, reaksiyondaki ürün verimi 0,3 saat (15 dk) içinde artmış, bu süreden sonra sürekli azalmıştır. Bu nedenle, reaksiyonun bir denge reaksiyonu olduğu, katalizörün 15 dk'da çok hızlı azaldığı ve oluşan ürün B'nin zamanla substrata dönüştüğü düşünülmektedir. Ayrıca, reaksiyon başlangıcındaki ürün verimi ile reaksiyon sonundaki ürün veriminin nerdeyse aynı olduğu görülmektedir (Çizelge 3.17). Bu reaksiyon için, 0,3 saat (15 dk) sonunda elde edilen ürün verimi reaksiyonun verimi olarak kabul edilebilir. Ayrıca, bu süre sonunda maksimum ürün verimine ulaşılmıştır ve ortamda yalnızca B ürünü bulunduğundan, toplam ürün verimi yalnızca B ürününden kaynaklanır ve %2,9'dur.



Şekil 3.22. TKF'nin (0,51 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA4 (2,11 µmol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve UV ışığı

3.2.3.6. TKF'nin 40°C sıcaklık ve UV ışığında klorin A-mangan (chA5) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu

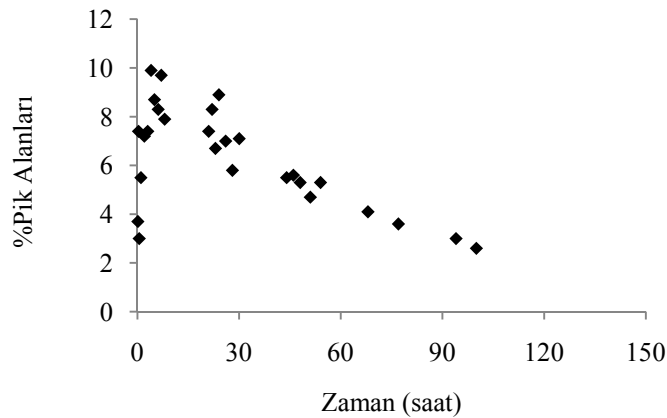
40°C sıcaklık ve UV ışığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0,51 mmol (0,10 g) TKF, 0,42 µmol (300 µL) chA5, 0,40 mmol (2 mL, 0,2 M) okzon ve 3,04 mmol (0,23 g) amonyum asetat kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan çözücü ortamı; 3 mL asetonitril, 4 mL metanol, 3 mL su içermektedir.

TKF'nin 40°C sıcaklık ve UV ışığında, chA5 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün verimleri Çizelge 3.18'de verilmiştir.

Çizelge 3.18. TKF'nin 40°C sıcaklık ve UV ışığında, chA5 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (saat)	Geriye Kalan TKF (%)	Ürün A (%)	Ürün B (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TKF	chA5	0,1	96,3	-	3,7	3,7
		0,3	92,6	-	7,4	7,4
		0,5	97,0	-	3,0	3,0
		1,0	94,5	-	5,5	5,5
		2,0	92,8	-	7,2	7,2
		3,0	92,6	-	7,4	7,4
		4,0	90,1	-	9,9	9,9
		5,0	91,3	-	8,7	8,7
		6,1	91,7	-	8,3	8,3
		7,0	90,3	-	9,7	9,7
		8,0	92,1	-	7,9	7,9
		21,0	92,6	-	7,4	7,4
		22,0	91,7	-	8,3	8,3
		23,0	93,3	-	6,7	6,7
		24,0	91,1	-	8,9	8,9
		26,0	93,0	-	7,0	7,0
		28,0	94,2	-	5,8	5,8
		30,0	92,9	-	7,1	7,1
		44,0	94,5	-	5,5	5,5
		46,0	94,4	-	5,6	5,6
		48,0	94,7	-	5,3	5,3
		51,0	95,3	-	4,7	4,7
		54,0	94,7	-	5,3	5,3
		68,0	95,9	-	4,1	4,1
		77,0	96,4	-	3,6	3,6
		94,0	97,0	-	3,0	3,0
		100,0	97,4	-	2,6	2,6

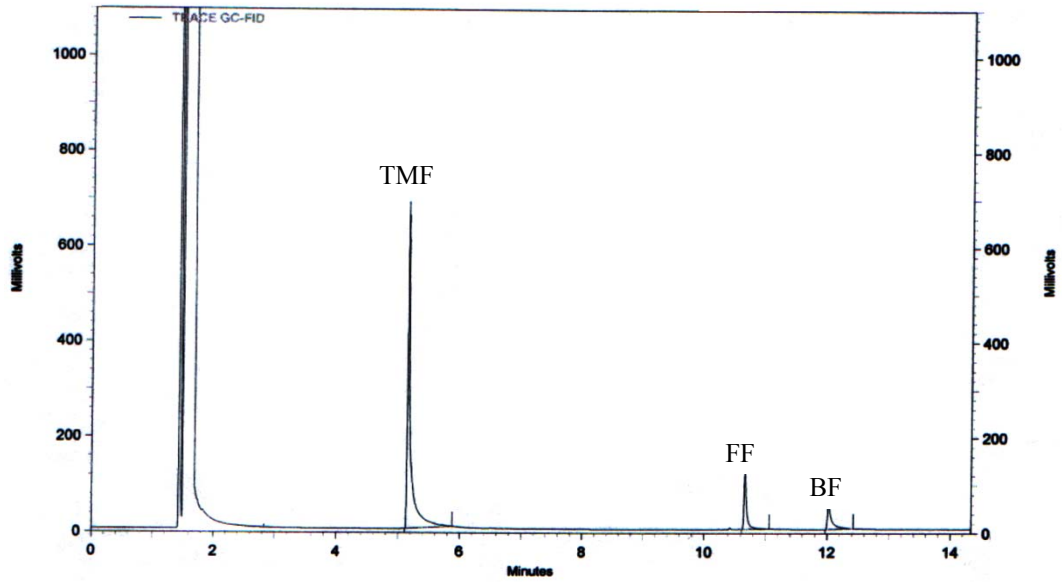
ChA5 ile katalizlenmiş TKF'nin GC kromatogramındaki yüzde pik alanlarının zamana göre değişimi grafik olarak Şekil 3.23'de verilmiştir. Bu verilere bakıldığında, 0,1 saat (5 dk) sonunda ortamda bulunan TKF miktarı %96,3 ve toplam ürün verimi, reaksiyon boyunca ortamda ürün A oluşmadığından, yalnızca ürün B'den kaynaklanır ve %3,7'dir. 100,0 saat sonunda TKF miktarı %97,4 ve yalnızca B'den kaynaklanan toplam ürün verimi %2,6'dır. Reaksiyon başlangıcından 4,0 saat sonuna kadar ürün veriminin arttığı, bu sürenin sonunda ürün veriminin azaldığı, reaktant miktarının attığı görülmektedir. Bu reaksiyon için, 4,0 saat sonunda elde edilen ürün verimi, reaksiyonun verimi olarak kabul edilebilir. Ayrıca, bu süre sonunda maksimum ürün verimine ulaşılmıştır ve bu süre sonunda ortamda yalnızca B ürünü bulunduğundan, toplam ürün verimi yalnızca B ürününden kaynaklanır ve %9,9'dur.



Şekil 3.23. TKF'nin (0,51 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA5 (0,42 μ mol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve UV ışığı

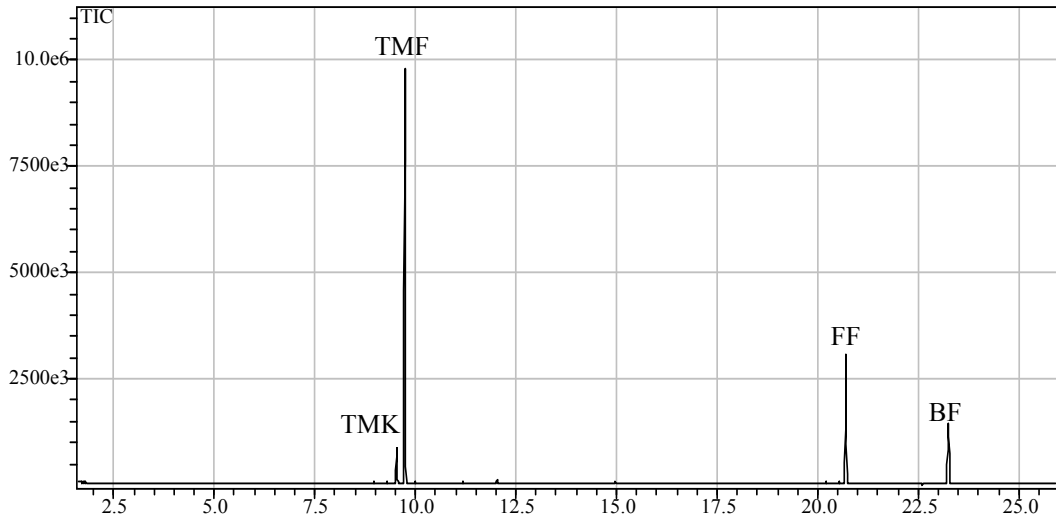
3.3. 2,3,6-Trimetilfenolün (TMF) Oksidasyon Reaksiyonları

TMF'nin oksidasyonu sonucu, çalışılan her üç ortamda da 2 ürün oluşturduğu belirlenmiş ve Şekil 3.24'de bu reaksiyon için örnek bir GC kromatogramı verilmiştir.



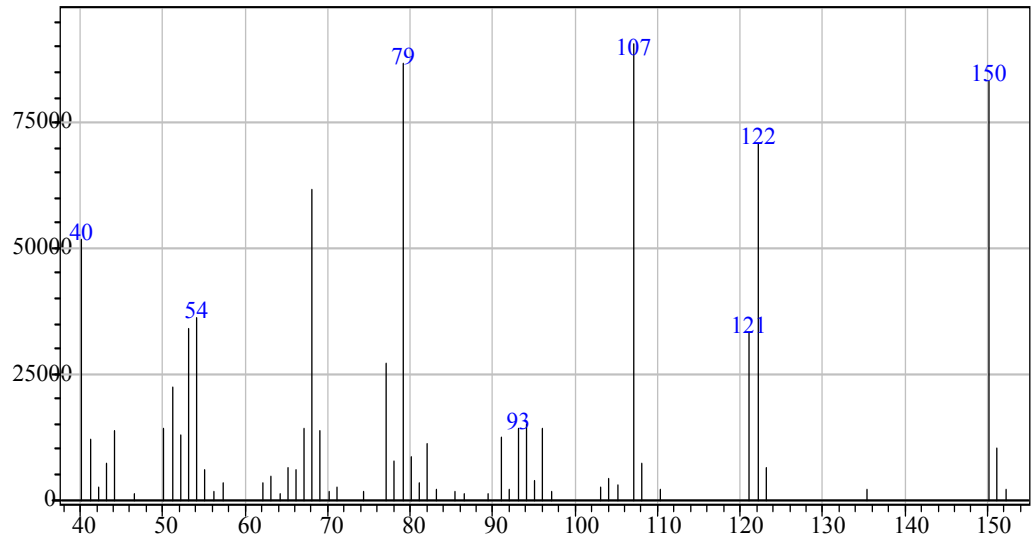
Şekil 3.24. TMF'nin oksidasyonu için örnek bir GC Kromotogramı

Kromatogram üzerinde TMF ve ürünlere ait pikler işaretlenmiştir. Ancak, bu GC kromatogramında 2,3,6-trimetil-1,4-benzokinon (TMK) piki görülmemektedir. TMF'ye ait pikin altında kaldığı düşünülmektedir. Reaksiyon sonucu oluşan ürünleri belirlemek amacıyla ekstre edilen reaksiyon karışımının GC-MS analizi yapılmıştır ve elde edilen kromotogram Şekil 3.25'de verilmiştir.

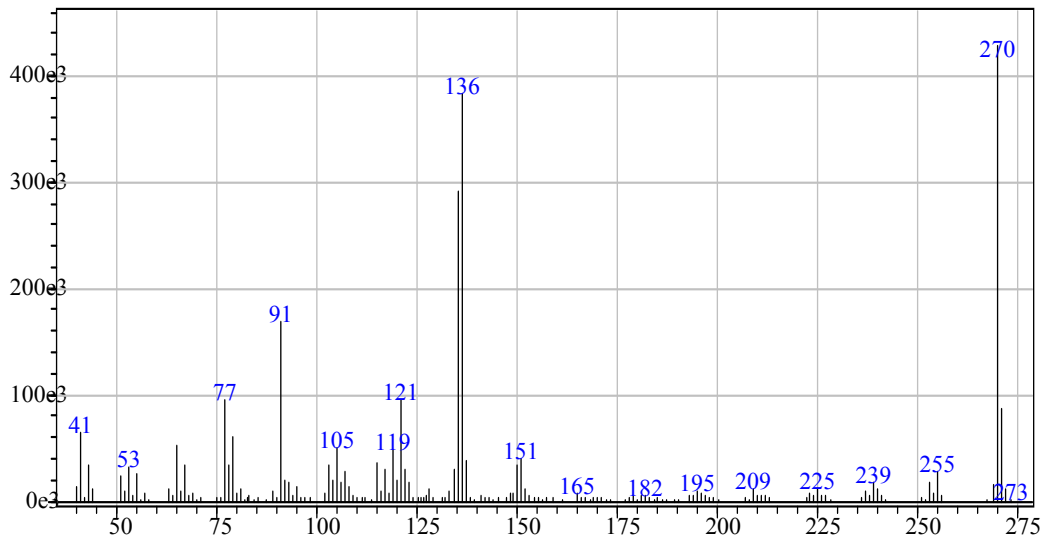


Şekil 3.25. TMF'nin oksidasyonu sonucu elde edilen GC-MS Kromotogramı

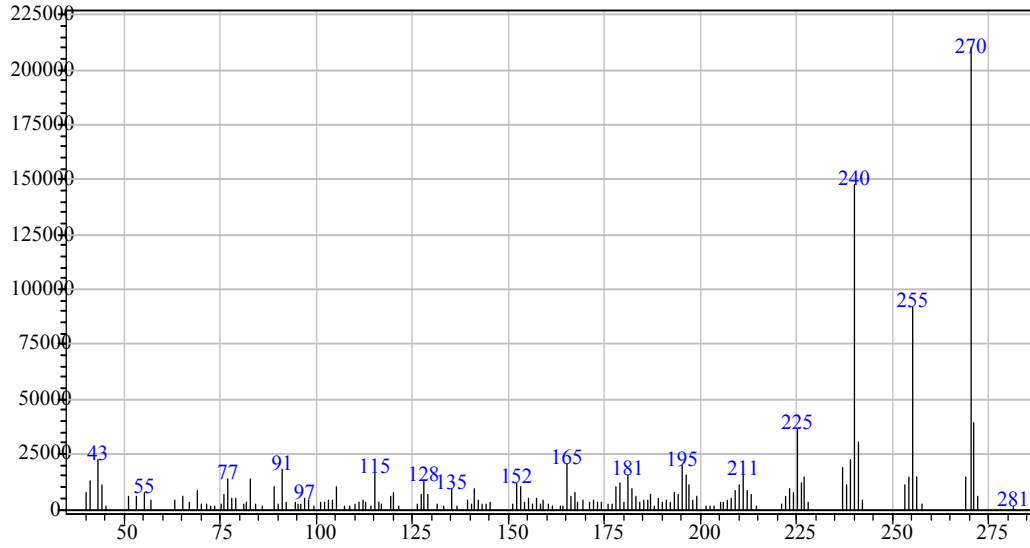
Reaksiyon ürünleri olarak beklenmedik şekilde iki dimerik yapı 2,3,6-trimetil-4-(2,3,6-trimetilfenoksi)fenol (FF) ve 2,2',3,3',5,5'-hekzametil-4,4'-bifenil (BF) oluşmuş ve bazı reaksiyonlarda az miktarda hedeflenen ürün 2,3,6-trimetil-1,4-benzokinon (TMK) oluşumu gözlenmiştir. GC-MS kromatogramında alıkonma zamanı yaklaşık 9,5 dakika olan ürünün 2,3,6-trimetil-1,4-benzokinon (TMK) olduğu belirlenmiş ve kütle spektrumu Şekil 3.26'da verilmiştir. Ancak bu ürünün varlığı GC analizlerinde belirlenememiştir. GC kromatogramında TMK'ye ait pik görülmemesi nedeniyle, TMF'ye ait pikin altında kaldığı düşünülmektedir. Alıkonma zamanları yaklaşık 20,75 ve 23,75 dakika olan iki dimerik ürününde molekül iyon piki değerlerinin (m/z) 270 olduğu GC-MS analizi sonucu belirlenmiştir (Şekil 3.27 ve 3.28). Bunlar 2,3,6-trimetil-4-(2,3,6-trimetilfenoksi)fenol (FF) ürünü ve 2,2',3,3',5,5'-hekzametil-4,4'-bifenil (BF)'dir. (Şekil 3.29). Bu ürünlere ait GC-MS spektrumları Şekil 3.27 ve 3.28'de verilmiştir. Bu bileşiklerden alıkonma zamanı 23,75 dakika civarında olan ürünün kütle spektrumunda gözlenen 270, 255, 240 ve 225 m/z değerleri (Şekil 3.28) Sorokin ve ark. (2000) tarafından yapılan bir çalışmada BF olarak tanımladıkları bileşik için verdikleri m/z değerleri ile aynıdır. Buradan yola çıkarak GC-MS kromatogramında alıkonma zamanı yaklaşık 23,75 dakika olan ürünün BF olduğu belirlenmiştir. Diğer ürünün (FF) ise m/z molekül iyon piki değerine göre bir kenetlenme ürünü yani dimerik ürün olduğu GC-MS spektrumundan ve spektrumdaki parçalanma piklerinin aromatik eter fragmentasyonu göstermesi nedeniyle de bir C-O kenetlenme ürünü olduğu belirlenmiştir. Trukhan ve Kholdeeva (2003), TiO_2-SiO_2 arojeli varlığında TMF'nin H_2O_2 (%30) ile asetonitril çözücüsünde 45-75°C'de yürüttükleri oksidasyonunda TMK ve BF'nin yanında az miktarda C-O kenetlenme ürününde oluştuğunu bildirmişlerdir. TMK'nin karakterizasyonu ise GC-MS spektrumundan ve bu spektrumun cihazdaki MS kütüphanesi ile karşılaştırılması sonucu yapılmıştır.



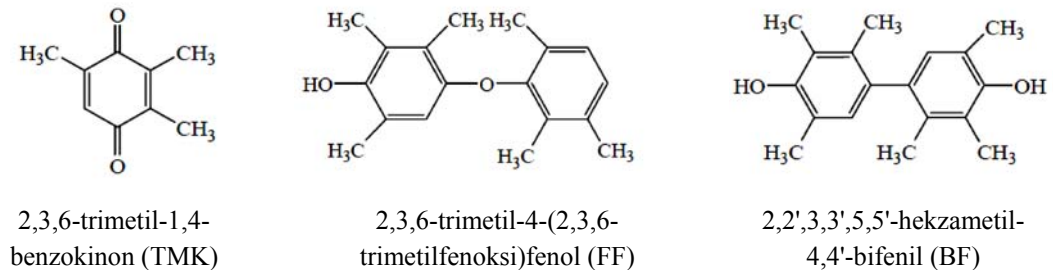
Şekil 3.26. TMK'nin GC-MS Spektrumu



Şekil 3.27. FF'nin GC-MS Spektrumu



Şekil 3.28. BF'nin GC-MS Spektrumu



Şekil 3.29. TMK, FF ve BF'nin kimyasal yapıları

3.3.1. TMF'nin Oda Sıcaklığında (27°C) ve Gün Işığında Yapılan Oksidasyonu

3.3.1.1. TMF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında 5,10,20-tris (nikotinik asit) klorin A-mangan (chA1) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu

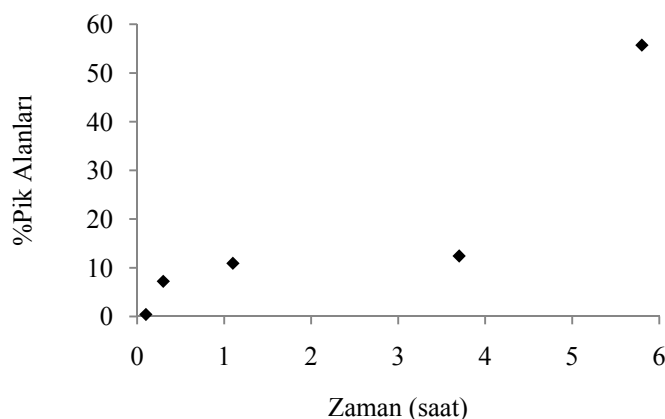
Oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0,71 mmol (0,10 g) TMF, 1,13 µmol (300 µL) chA1, 0,40 mmol (2 mL, 0,2 M) okzon ve 3,04 mmol (0,23 g) amonyum asetat kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan çözücü ortamı; 3 mL asetonitril, 4 mL metanol, 3 mL su içermektedir.

TMF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, chA1 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün verimleri Çizelge 3.19'da verilmiştir.

Çizelge 3.19. TMF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, chA1 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (saat)	Geriye Kalan TMF (%)	FF (%)	BF (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TMF	chA1	0,1	99,6	-	0,4	0,4
		0,3	92,8	-	7,2	7,2
		1,1	89,1	-	10,9	10,9
		3,7	87,6	-	12,4	12,4
		5,8	44,3	-	55,7	55,7

ChA1 ile katalizlenmiş TMF'nin GC kromotogramındaki yüzde pik alanlarının zamana göre değişimi grafik olarak Şekil 3.30'da verilmiştir. Bu verilere bakıldığında, 0,1 saat (3 dk) sonunda ortamda bulunan TMF miktarı %99,6 ve toplam ürün verimi, ortamda ürün FF oluşmadığından, yalnızca ürün BF'den kaynaklanır ve %0,4'dür. 5,8 saat sonunda TMF miktarı %44,3'e düşmüştür ve yalnızca BF'den kaynaklanan toplam ürün verimi %55,7'dir. Ayrıca bu süre sonunda elde edilen ürün verimi bu reaksiyon için maksimum ürün verimidir. Reaksiyonlar 5 gün boyunca takip edilmiştir, ancak 5,8 saat sonra ortamdaki katalizör tükendiğinden reaksiyona son verilmiştir.



Şekil 3.30. TMF'nin (0,71 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA1 (1,13 μ mol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, oda sıcaklığı (27°C) ve gün ışığı

3.3.1.2. TMF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında klorin B-mangan (chB1) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu

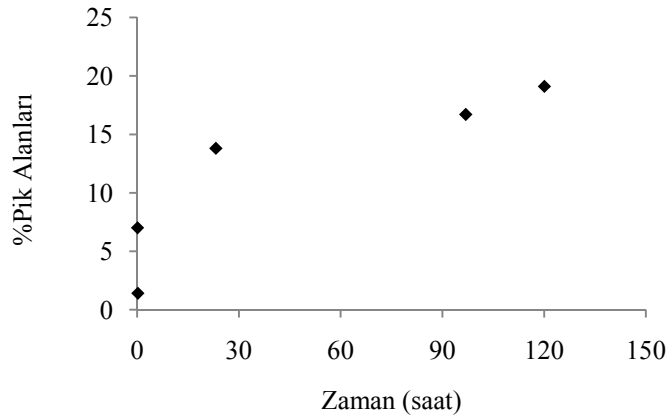
Oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0,71 mmol (0,10 g) TMF, 0,41 μ mol (300 μ L) chB1, 0,40 mmol (2 mL, 0,2 M) okzon ve 3,02 mmol (0,23 g) amonyum asetat kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan çözücü ortamı; 3 mL asetonitril, 4 mL metanol, 3 mL su içermektedir.

TMF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, chB1 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün verimleri Çizelge 3.20'de verilmiştir.

Çizelge 3.20. TMF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, chB1 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (saat)	Geriye Kalan TMF (%)	FF (%)	BF (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TMF	chB1	0,1	93,0	4,7	2,3	7,0
		0,2	98,6	-	1,4	1,4
		23,2	86,2	6,5	7,3	13,8
		96,9	83,3	6,7	10,0	16,7
		120,1	80,9	8,3	10,8	19,1

ChB1 ile katalizlenmiş TMF'nin GC kromatogramındaki yüzde pik alanlarının zamana göre değişimi grafik olarak Şekil 3.31'de verilmiştir. Bu verilere bakıldığında, 0,1 saat (4 dk) sonunda ortamda bulunan TMF miktarı %93,0 ve toplam ürün verimi %7,0 iken, 120,1 saat sonunda TMF miktarı %80,9'a düşmüştür ve toplam ürün verimi ise %19,1'e ulaşmıştır. Şekil 3.31'de görüldüğü gibi, reaksiyondaki ürün verimi zamanla artmıştır (Çizelge 3.20). Bu reaksiyon için, 120,1 saat sonunda elde edilen ürün verimi, reaksiyonun verimi olarak kabul edilebilir. Bununla birlikte, bu süre sonunda maksimum ürün verimine ulaşılmıştır ve %8,3'ü FF, %10,8'i BF olmak üzere toplam %19,1 ürün verimi elde edilmiştir.



Şekil 3.31. TMF'nin (0,71 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chB1 (0,41 μ mol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, oda sıcaklığı (27°C) ve gün ışığı

3.3.1.3. TMF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında klorofil A (chA2) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu

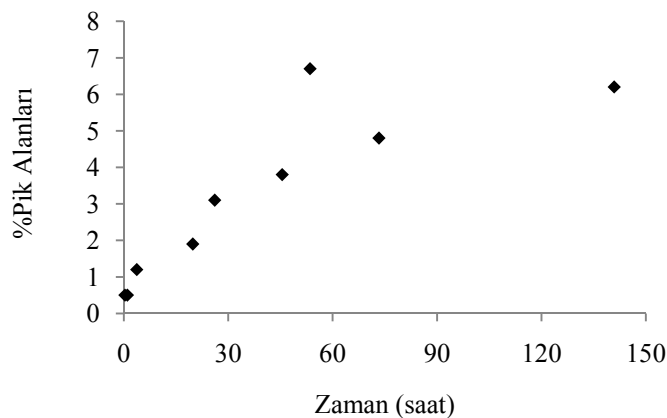
Oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0,72 mmol (0,10 g) TMF, 0,42 μ mol (300 μ L) chA2, 0,40 mmol (2 mL, 0,2 M) okzon ve 3,17 mmol (0,24 g) amonyum asetat kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan çözücü ortamı; 3 mL asetonitril, 4 mL metanol, 3 mL su içermektedir.

TMF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, chA2 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün verimleri Çizelge 3.21'de verilmiştir.

Çizelge 3.21. TMF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, chA2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (saat)	Geriye Kalan TMF (%)	FF (%)	BF (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TMF	chA2	0,3	99,5	0,1	0,4	0,5
		1,0	99,5	0,2	0,3	0,5
		3,7	98,8	0,3	0,9	1,2
		19,8	98,1	0,4	1,5	1,9
		26,1	96,9	0,9	2,2	3,1
		45,5	96,2	0,9	2,9	3,8
		53,5	93,3	2,8	3,9	6,7
		73,3	95,2	1,5	3,3	4,8
		140,9	93,8	2,1	4,1	6,2

ChA2 ile katalizlenmiş TMF'nin GC kromotogramındaki yüzde pik alanlarının zamana göre değişimi grafik olarak Şekil 3.32'de verilmiştir. Bu verilere bakıldığında, 0,3 saat (16 dk) sonunda ortamda bulunan TMF miktarı %99,5 ve toplam ürün verimi %0,5 iken, 140,9 saat sonunda TMF miktarı %93,8'e düşmüştür ve toplam ürün verimi ise %6,2'ye ulaşmıştır. Şekil 3.32'de verilen grafikten de görüldüğü gibi, reaksiyondaki ürün verimi zamanla artmıştır (Çizelge 3.21). Bu reaksiyon için, 140,9 saat sonunda elde edilen ürün verimi, reaksiyonun verimi olarak kabul edilebilir. Ancak, 53,5 saat sonunda maksimum ürün verimine ulaşılmıştır ve %2,8'i FF, %3,9'u BF olmak üzere toplam %6,7 ürün verimi elde edilmiştir.



Şekil 3.32. TMF'nin (0,72 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA2 (0,42 μ mol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, oda sıcaklığı (27°C) ve gün ışığı

3.3.1.4. TMF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında 5,10,20-tris(guanin) klorin A-mangan (chA3) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu

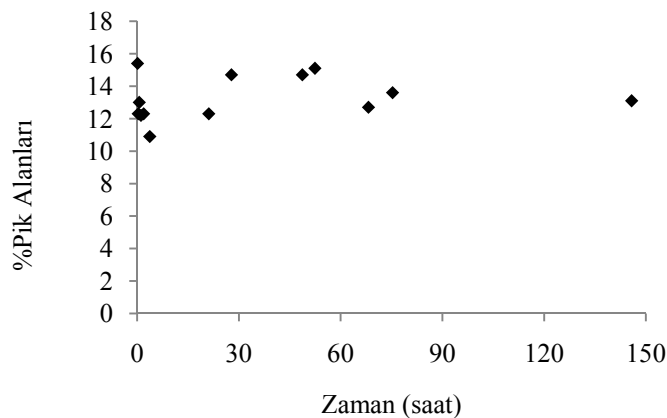
Oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0,72 mmol (0,10 g) TMF, 0,36 μ mol (300 μ L) chA3, 0,40 mmol (2 mL, 0,2 M) okzon ve 4,06 mmol (0,31 g) amonyum asetat kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan çözücü ortamı; 3 mL asetonitril, 4 mL metanol, 3 mL su içermektedir.

TMF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, chA3 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün verimleri Çizelge 3.22'de verilmiştir.

Çizelge 3.22. TMF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, chA3 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (saat)	Geriye Kalan TMF (%)	FF (%)	BF (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TMF	chA3	0,1	84,6	13,0	2,4	15,4
		0,3	87,7	9,9	2,4	12,3
		0,6	87,0	10,6	2,4	13,0
		1,1	87,8	9,3	2,9	12,2
		1,9	87,7	9,7	2,6	12,3
		3,7	89,1	8,1	2,8	10,9
		21,1	87,7	9,2	3,1	12,3
		27,8	85,3	10,6	4,1	14,7
		48,7	85,3	10,6	4,1	14,7
		52,4	84,9	11,1	4,0	15,1
		68,2	87,3	9,4	3,3	12,7
		75,3	86,4	9,8	3,8	13,6
		145,8	86,9	8,2	4,9	13,1

ChA3 ile katalizlenmiş TMF'nin GC kromotogramındaki yüzde pik alanlarının zamana göre değişimi grafik olarak Şekil 3.33'de verilmiştir. Bu verilere bakıldığında, 0,1 saat (5 dk) sonunda ortamda bulunan TMF miktarı %84,6 ve toplam ürün verimi %15,4 iken, 145,8 saat sonunda TMF miktarı %86,9 ve toplam ürün verimi %13,1'dir. Reaksiyon başlangıcında 0,1 saat sonunda oluşan ürün veriminin 145,8 saat sonunda hemen hemen değişmediği görülmektedir (Çizelge 3.22). Bu reaksiyonda, katalizörün azaldığı ve ürünlerin az da olsa substrata dönüştüğü görülmektedir. Bu reaksiyon için, ilk 0,1 saat (5 dk) içinde elde edilen ürün verimi, reaksiyonun verimi olarak kabul edilebilir. Ayrıca, bu süre sonunda maksimum ürün verimine ulaşılmıştır ve %13,0'ü FF, %2,4'ü BF ürünü olmak üzere toplam %15,4 ürün verimi elde edilmiştir.



Şekil 3.33. TMF'nin (0,72 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA3 (0,36 μ mol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, oda sıcaklığı (27°C) ve gün ışığı

3.3.1.5. TMF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında 5,10,20-tris(4-metil benzon) klorin A-magnezyum (chA4) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu

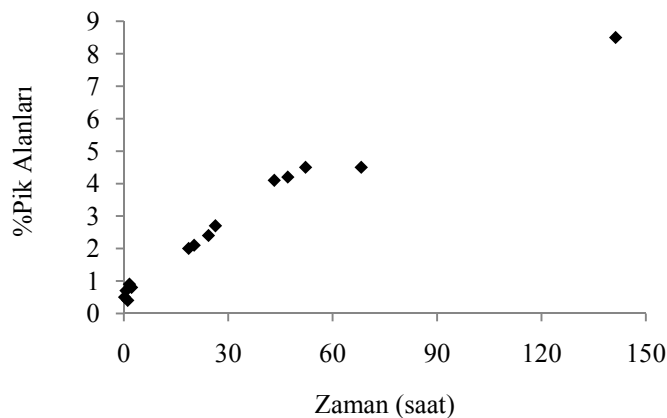
Oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0,71 mmol (0,10 g) TMF, 2,11 μ mol (300 μ L) chA4, 0,40 mmol (2 mL, 0,2 M) okzon ve 3,01 mmol (0,23 g) amonyum asetat kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan çözücü ortamı; 3 mL asetonitril, 4 mL metanol, 3 mL su içermektedir.

TMF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, chA4 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün verimleri Çizelge 3.23'de verilmiştir.

Çizelge 3.23. TMF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, chA4 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (saat)	Geriye Kalan TMF (%)	FF (%)	BF (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TMF	chA4	0,2	99,5	0,2	0,3	0,5
		0,6	99,3	0,2	0,5	0,7
		1,1	99,6	0,1	0,3	0,4
		1,6	99,1	0,2	0,7	0,9
		2,2	99,2	0,2	0,6	0,8
		18,6	98,0	0,4	1,6	2,0
		20,2	97,9	0,4	1,7	2,1
		24,3	97,6	0,5	1,9	2,4
		26,3	97,3	0,6	2,1	2,7
		43,2	95,9	1,2	2,9	4,1
		47,1	95,8	1,1	3,1	4,2
		52,2	95,5	1,4	3,1	4,5
		68,2	95,5	1,5	3,0	4,5
		141,3	91,5	3,5	5,0	8,5

ChA4 ile katalizlenmiş TMF'nin GC kromotogramındaki yüzde pik alanlarının zamana göre değişimi grafik olarak Şekil 3.34'de verilmiştir. Bu verilere bakıldığında, 0,2 saat (14 dk) sonunda ortamda bulunan TMF miktarı %99,5 ve toplam ürün verimi %0,5 iken, 141,3 saat sonunda TMF miktarı %91,5 ve toplam ürün verimi %8,5'dir. Şekil 3.34'de verilen grafikten de görüldüğü gibi, reaksiyondaki ürün verimi zamanla artmıştır (Çizelge 3.23). Bu reaksiyon için, 141,3 saat sonunda elde edilen ürün verimi, reaksiyonun verimi olarak kabul edilebilir. Bununla birlikte, bu süre sonunda maksimum ürün verimine ulaşılmıştır ve %3,5'i FF, %5,0'i BF olmak üzere toplam %8,5 ürün verimi elde edilmiştir.



Şekil 3.34. TMF'nin (0,71 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA4 (2,11 μ mol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, oda sıcaklığı (27°C) ve gün ışığı

3.3.1.6. TMF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında klorin A-mangan (chA5) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu

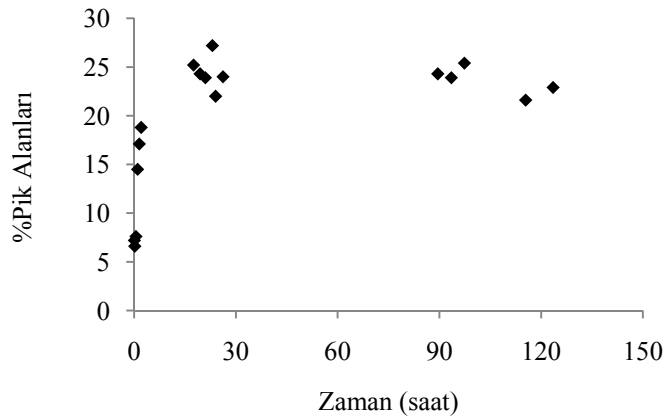
Oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0,72 mmol (0,10 g) TMF, 0,42 μ mol (300 μ L) chA5, 0,40 mmol (2 mL, 0,2 M) okzon ve 3,02 mmol (0,23 g) amonyum asetat kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan çözücü ortamı; 3 mL asetonitril, 4 mL metanol, 3 mL su içermektedir.

TMF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, chA5 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün verimleri Çizelge 3.24'de verilmiştir.

Çizelge 3.24. TMF'nin oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, chA5 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (saat)	Geriye Kalan TMF (%)	FF (%)	BF (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TMF	chA5	0,1	92,8	2,1	5,1	7,2
		0,2	93,4	2,4	4,2	6,6
		0,5	92,4	3,5	4,1	7,6
		1,0	85,6	8,3	6,2	14,5
		1,5	82,9	10,3	6,8	17,1
		2,1	81,2	11,4	7,4	18,8
		17,5	74,8	13,0	12,2	25,2
		19,4	75,7	10,8	13,5	24,3
		21,0	76,1	10,9	13,0	23,9
		23,1	72,7	17,0	10,2	27,2
		24,0	78,1	11,2	10,8	22,0
		26,2	76,0	12,4	11,6	24,0
		89,5	75,7	12,1	12,2	24,3
		93,5	76,1	7,9	16,0	23,9
		97,4	74,6	13,2	12,2	25,4
		115,4	78,4	6,6	15,0	21,6
		123,5	77,1	7,8	15,1	22,9

ChA5 ile katalizlenmiş TMF'nin GC kromotogramındaki yüzde pik alanlarının zamana göre değişimi grafik olarak Şekil 3.35'de verilmiştir. Bu verilere bakıldığında, 0,1 saat (3 dk) sonunda ortamda bulunan TMF miktarı %92,8 ve toplam ürün verimi %7,2 iken, 123,5 saat sonunda TMF miktarı %77,1 ve toplam ürün verimi %22,9'dur. Şekil 3.35'de verilen grafikten de görüldüğü gibi, reaksiyondaki ürün verimi zamanla bazen azalmış bazen de çok az artmıştır. Bu nedenle, reaksiyonun bir denge reaksiyonu olduğu ve oluşan ürünlerin zamanla substrata dönüşmüş olabileceği düşünülmektedir (Çizelge 3.24). Bu reaksiyon için, 23,1 saat sonunda elde edilen ürün verimi, reaksiyonun verimi olarak kabul edilebilir. Bununla birlikte, bu süre sonunda maksimum ürün verimine ulaşılmıştır ve %17,0'si FF, %10,2'si BF olmak üzere toplam %27,2 ürün verimi elde edilmiştir. Bu süre sonunda ürün verimi hemen hemen sabit kalmıştır.



Şekil 3.35. TMF'nin (0,72 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA5 (0,42 μ mol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, oda sıcaklığı (27°C) ve gün ışığı

3.3.2. TMF'nin 40°C Sıcaklıkta ve Gün Işığında Yapılan Oksidasyonu

3.3.2.1. TMF'nin 40°C sıcaklıkta ve gün ışığında 5,10,20-tris(nikotinik asit) klorin A-mangan (chA1) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu

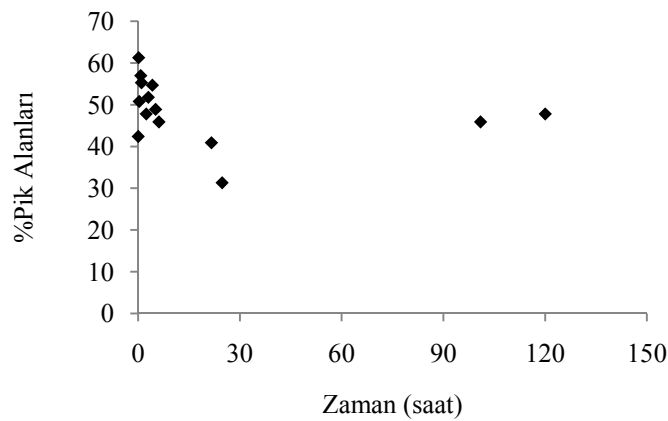
40°C sıcaklıkta ve gün ışığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0,72 mmol (0,10 g) TMF, 1,13 μ mol (300 μ L) chA1, 0,40 mmol (2 mL, 0,2 M) okzon ve 3,33 mmol (0,26 g) amonyum asetat kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan çözücü ortamı; 3 mL asetonitril, 4 mL metanol, 3 mL su içermektedir.

TMF'nin 40°C sıcaklıkta ve gün ışığında, chA1 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün verimleri Çizelge 3.25'de verilmiştir.

Çizelge 3.25. TMF'nin 40°C sıcaklıkta ve gün ışığında, chA1 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (saat)	Geriye Kalan TMF (%)	FF (%)	BF (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TMF	chA1	0,03	57,6	19,4	23,0	42,4
		0,2	38,7	4,9	56,4	61,3
		0,3	49,2	11,9	38,9	50,8
		0,8	43,0	6,0	51,0	57,0
		1,0	44,7	5,6	49,7	55,3
		2,4	52,2	10,1	37,7	47,8
		3,0	48,2	8,4	43,4	51,8
		4,2	45,3	7,9	46,8	54,7
		5,2	51,1	7,4	41,5	48,9
		6,1	54,1	12,3	33,6	45,9
		21,6	59,1	13,0	27,9	40,9
		24,8	68,7	14,6	16,7	31,3
		101,0	54,1	8,5	37,4	45,9
		120,0	52,2	5,8	42,0	47,8

ChA1 ile katalizlenmiş TMF'nin GC kromotogramındaki yüzde pik alanlarının zamana göre değişimi grafik olarak Şekil 3.36'da verilmiştir. Bu verilere bakıldığında, 0,03 saat (2 dk) sonunda ortamda bulunan TMF miktarı %57,6 ve toplam ürün verimi %42,4 iken, 120,0 saat sonunda TMF miktarı %52,2'ye düşmüştür ve toplam ürün verimi ise %47,8'e yükselmiştir. Şekil 3.36'da verilen grafikten de görüldüğü gibi, reaksiyondaki ürün verimi zamanla bazen çok az azalmış bazen de çok az artmıştır. Bu nedenle, reaksiyonun bir denge reaksiyonu olduğu ve oluşan ürünlerin zamanla substrata dönüşmüş olabileceği düşünülmektedir (Çizelge 3.25). Bu reaksiyon için, katalizörün reaksiyonun ilk 30 dakikasında hızlı, daha sonra yavaş yavaş azaldığı düşünülmektedir. Bu nedenle, bu reaksiyon için, ilk 0,2 saat içinde elde edilen ürün verimi, reaksiyonun verimi olarak kabul edilebilir. Bu süre sonunda maksimum ürün verimine ulaşılmıştır ve %4,9'u FF, %56,4'ü BF olmak üzere toplam ürün verimi %61,3'dür.



Şekil 3.36. TMF'nin (0,72 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA1 (1,13 μ mol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve gün ışığı

3.3.2.2. TMF'nin 40°C sıcaklık ve gün ışığında klorin B-mangan (chB1) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu

40°C sıcaklıkta ve gün ışığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0,71 mmol (0,10 g) TMF, 0,41 μ mol (300 μ L) chB1, 0,40 mmol (2 mL, 0,2 M) okzon ve 3,17 mmol (0,24 g) amonyum asetat kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan çözücü ortamı; 3 mL asetonitril, 4 mL metanol, 3 mL su içermektedir.

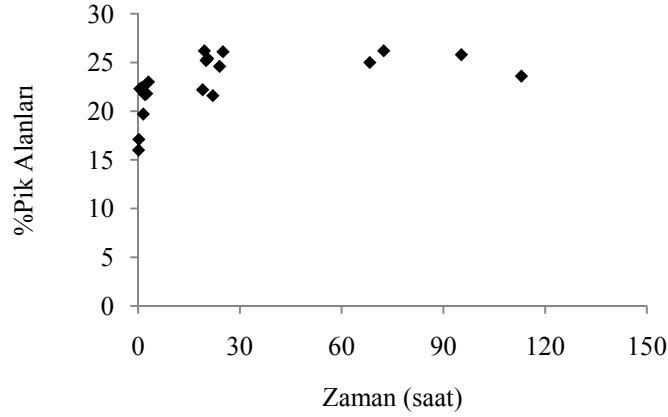
TMF'nin 40°C sıcaklıkta ve gün ışığında, chB1 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün verimleri Çizelge 3.26'da verilmiştir.

Çizelge 3.26. TMF'nin 40°C sıcaklıkta ve gün ışığında, chB1 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (saat)	Geriye Kalan TMF (%)	FF (%)	BF (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TMF	chB1	0,1	84,0	9,4	6,6	16,0
		0,2	82,9	11,2	5,9	17,1
		0,5	77,7	14,0	8,3	22,3
		1,0	77,6	13,4	9,0	22,4
		1,5	80,3	10,6	9,1	19,7
		2,0	78,3	12,3	9,4	21,7
		2,5	78,2	11,7	10,1	21,8
		3,0	77,0	12,8	10,2	23,0
		19,0	77,8	11,3	10,9	22,2
		19,5	73,8	13,5	12,7	26,2
		20,0	74,8	13,5	11,7	25,2
		20,5	74,6	14,7	10,7	25,4
		22,0	78,4	12,5	9,1	21,6
		24,0	75,4	13,8	10,8	24,6
		25,0	73,9	14,2	11,9	26,1
		68,3	75,0	11,2	13,8	25,0
		72,4	73,8	15,7	10,5	26,2
		95,3	74,2	10,6	15,2	25,8
		113,0	76,4	11,9	11,7	23,6

ChB1 ile katalizlenmiş TMF'nin GC kromotogramındaki yüzde pik alanlarının zamana göre değişimi grafik olarak Şekil 3.37'de verilmiştir. Bu verilere bakıldığında, 0,1 saat (3 dk) sonunda ortamda bulunan TMF miktarı %84,0 ve toplam ürün verimi %16,0 iken, 113,0 saat sonunda TMF miktarı %76,4'e düşmüştür ve toplam ürün verimi ise %23,6'ya ulaşmıştır. Şekil 3.37'de verilen grafikten de görüldüğü gibi, reaksiyondaki ürün verimi zamanla bazen azalmış bazen de artmıştır. Bu nedenle, reaksiyonun bir denge reaksiyonu olduğu ve oluşan ürünlerin zamanla substrata dönüşmüş olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, reaksiyon başlangıcındaki ürün verimi ile reaksiyon sonundaki ürün veriminin birbirinden farklı olduğu görülmektedir (Çizelge 3.26). Bu reaksiyon için, 19,5 saat sonunda elde edilen ürün verimi, reaksiyon verimi olarak kabul

edilebilir. Bu süre sonunda maksimum ürün verimine ulaşılmıştır ve %13,5'i FF, %12,7'si BF ürünü olmak üzere toplam %26,2 ürün verimi elde edilmiştir.



Şekil 3.37. TMF'nin (0,71 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chB1 (0,41 μ mol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve gün ışığı

3.3.2.3. TMF'nin 40°C sıcaklık ve gün ışığında klorofil A (chA2) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu

40°C sıcaklıkta ve gün ışığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0,71 mmol (0,10 g) TMF, 0,42 μ mol (300 μ L) chA2, 0,40 mmol (2 mL, 0,2 M) okzon ve 3,11 mmol (0,24 g) amonyum asetat kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan çözücü ortamı; 3 mL asetonitril, 4 mL metanol, 3 mL su içermektedir.

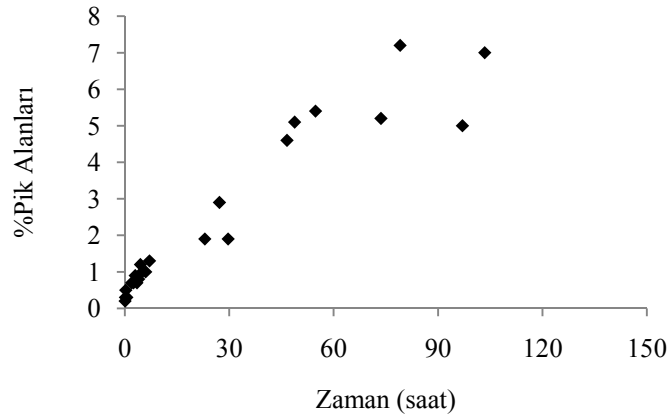
TMF'nin 40°C sıcaklıkta ve gün ışığında, chA2 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün verimleri Çizelge 3.27'de verilmiştir.

Çizelge 3.27. TMF'nin 40°C sıcaklıkta ve gün ışığında, chA2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (saat)	Geriye Kalan TMF (%)	FF (%)	BF (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TMF	chA2	0,1	99,8	0,1	0,1	0,2
		0,2	99,7	0,1	0,2	0,3
		0,3	99,5	0,2	0,3	0,5
		0,6	99,7	0,1	0,2	0,3
		2,0	99,3	0,2	0,5	0,7
		2,5	99,3	0,2	0,5	0,7
		3,0	99,1	0,2	0,7	0,9
		3,5	99,3	0,2	0,5	0,7
		4,0	99,2	0,1	0,7	0,8
		4,5	98,8	0,3	0,9	1,2
		5,0	99,0	0,2	0,8	1,0
		6,0	99,0	0,2	0,8	1,0
		7,1	98,7	0,2	1,1	1,3
		23,0	98,1	0,4	1,5	1,9
		27,2	97,1	0,8	2,1	2,9
		29,7	98,1	0,5	1,4	1,9
		46,6	95,4	1,5	3,1	4,6
		48,8	94,9	1,7	3,4	5,1
		54,8	94,6	1,8	3,6	5,4
		73,6	94,8	2,0	3,2	5,2
		79,1	92,8	2,8	4,4	7,2
		97,0	95,0	2,2	2,8	5,0
		103,4	93,0	2,7	4,3	7,0

ChA2 ile katalizlenmiş TMF'nin GC kromotogramındaki yüzde pik alanlarının zamana göre değişimi grafik olarak Şekil 3.38'de verilmiştir. Bu verilere bakıldığında, 0,1 saat (4 dk) sonunda ortamda bulunan TMF miktarı %99,8 ve toplam ürün verimi %0,2 iken, 103,4 saat sonunda TMF miktarı %93,0'e düşmüştür ve toplam ürün verimi ise %7,0'ye yükselmiştir. Şekil 3.38'de verilen grafikten de görüldüğü gibi, reaksiyondaki ürün verimi 29,7 saat sonuna kadar hemen hemen sabit kalmıştır. Bu sürenin sonundan, 79,1 saat sonuna kadar

ise ürün veriminde zamanla artış gözlenmiştir (Çizelge 3.27). Bu reaksiyon için, 79,1 saat sonunda elde edilen ürün verimi reaksiyon verimi olarak kabul edilebilir. Ayrıca, bu süre sonunda maksimum ürün verimine ulaşılmıştır ve %2,8'i FF, %4,4'ü BF olmak üzere toplam %7,2 ürün verimi elde edilmiştir.



Şekil 3.38. TMF'nin (0,71 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA2 (0,42 μ mol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve gün ışığı

3.3.2.4. TMF'nin 40°C sıcaklık ve gün ışığında 5,10,20-tris(guanin) klorin A-mangan (chA3) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu

40°C sıcaklıkta ve gün ışığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0,71 mmol (0,10 g) TMF, 0,36 μ mol (300 μ L) chA3, 0,40 mmol (2 mL, 0,2 M) okzon ve 3,30 mmol (0,25 g) amonyum asetat kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan çözücü ortamı; 3 mL asetonitril, 4 mL metanol, 3 mL su içermektedir.

TMF'nin 40°C sıcaklıkta ve gün ışığında, chA3 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün verimleri Çizelge 3.28'de verilmiştir.

Çizelge 3.28. TMF'nin 40°C sıcaklıkta ve gün ışığında, chA3 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (saat)	Geriye Kalan TMF (%)	FF (%)	BF (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TMF	chA3	0,1	84,7	13,2	2,1	15,3
		0,2	78,4	18,1	3,5	21,6
		0,4	78,4	16,7	4,9	21,6
		0,5	81,0	14,1	4,9	19,0
		0,7	82,0	14,4	3,6	18,0
		0,9	85,2	12,6	2,2	14,8
		1,0	84,1	12,9	3,0	15,9
		2,1	81,6	14,8	3,6	18,4
		3,1	83,0	13,2	3,8	17,0
		19,2	88,6	9,1	2,3	11,4
		20,2	84,4	11,7	3,9	15,6
		21,1	86,2	9,9	3,9	13,8
		23,3	83,8	11,8	4,4	16,2
		24,4	83,0	13,3	3,7	17,0
		25,3	91,9	5,8	2,3	8,1
		26,2	87,4	9,0	3,6	12,6
		27,0	87,2	8,3	4,5	12,8
		46,1	93,6	4,9	1,5	6,4
		48,0	83,8	12,0	4,2	16,2
		50,2	83,0	12,1	4,9	17,0
		52,1	85,1	10,8	4,1	14,9
		69,2	90,2	6,7	3,1	9,8
		74,7	81,7	13,4	4,9	18,3
		98,8	83,0	11,2	5,8	17,0
		120,1	82,3	12,3	5,4	17,7

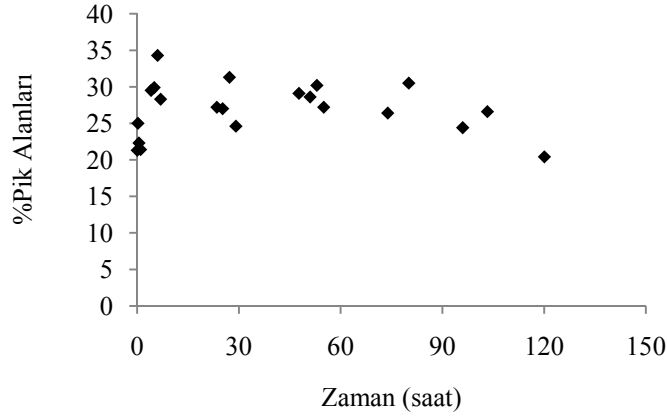
ChA3 ile katalizlenmiş TMF'nin GC kromotogramındaki yüzde pik alanlarının zamana göre değişimi grafik olarak Şekil 3.39'da verilmiştir. Bu verilere bakıldığında, 0,1 saat (3 dk) sonunda ortamda bulunan TMF miktarı %84,7 ve toplam ürün verimi %15,3 iken, 120,1 saat sonunda TMF miktarı %82,3'e düşmüştür ve toplam ürün verimi ise %17,7'ye yükselmiştir. Reaksiyonun bir denge reaksiyonu olduğu ve oluşan ürünlerin zamanla substrata

Çizelge 3.29. TMF'nin 40°C sıcaklık ve gün ışığında, chA4 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (saat)	Geriye Kalan TMF (%)	FF (%)	BF (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TMF	chA4	0,03	78,7	18,7	2,6	21,3
		0,2	75,0	19,5	5,5	25,0
		0,5	77,7	11,6	10,7	22,3
		1,0	78,6	8,4	13,0	21,4
		4,1	70,5	17,4	12,1	29,5
		5,0	70,1	13,8	16,1	29,9
		6,0	65,7	18,7	15,6	34,3
		6,9	71,7	16,5	11,8	28,3
		23,5	72,8	13,1	14,1	27,2
		25,2	73,0	16,8	10,2	27,0
		27,2	68,7	15,8	15,5	31,3
		29,1	75,4	7,4	17,2	24,6
		47,7	70,9	14,3	14,8	29,1
		51,0	71,4	13,6	15,0	28,6
		53,0	69,8	17,2	13,0	30,2
		55,0	72,8	15,1	12,1	27,2
		73,9	73,5	15,9	10,6	26,4
		80,1	69,5	17,7	12,8	30,5
		96,0	75,6	12,6	11,8	24,4
		103,3	73,4	11,1	15,5	26,6
		120,1	79,6	2,4	18,0	20,4

ChA4 ile katalizlenmiş TMF'nin GC kromotogramındaki yüzde pik alanlarının zamana göre değişimi grafik olarak Şekil 3.40'da verilmiştir. Bu verilere bakıldığında, 0,03 saat (2 dk) sonunda ortamda bulunan TMF miktarı %78,7 ve toplam ürün verimi %21,3 iken, 120,1 saat sonunda TMF miktarı %79,6'ya yükselmiştir ve toplam ürün verimi ise %20,4'e düşmüştür. Reaksiyon başlangıcındaki ürün verimi ile reaksiyon sonundaki ürün veriminin birbirine yakın olduğu görülmektedir (Çizelge 3.29). Bu reaksiyon için, 0,03 saat (2 dk) içinde elde edilen ürün verimi, reaksiyonun verimi olarak kabul edilebilir. Ancak,

6,0 saat sonunda maksimum ürün verimine ulaşılmıştır ve %18,7'si FF, %15,6'sı BF olmak üzere toplam %34,3 ürün verimi elde edilmiştir.



Şekil 3.40. TMF'nin (0,71 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA4 (2,11 μ mol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve gün ışığı

3.3.2.6. TMF'nin 40°C sıcaklık ve gün ışığında klorin A-mangan (chA5) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu

40°C sıcaklık ve gün ışığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0,71 mmol (0,10 g) TMF, 0,42 μ mol (300 μ L) chA5, 0,40 mmol (2 mL, 0,2 M) okzon ve 3,02 mmol (0,23 g) amonyum asetat kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan çözücü ortamı; 3 mL asetonitril, 4 mL metanol, 3 mL su içermektedir.

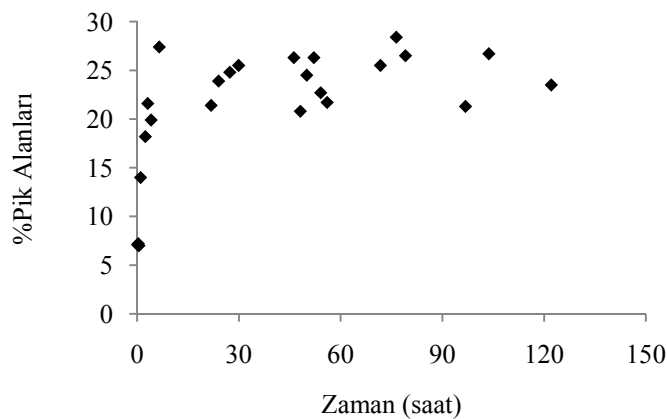
TMF'nin 40°C sıcaklık ve gün ışığında, chA5 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün verimleri Çizelge 3.30'da verilmiştir.

Çizelge 3.30. TMF'nin 40°C sıcaklık ve gün ışığında, chA5 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (saat)	Geriye Kalan TMF (%)	FF (%)	BF (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TMF	chA5	0,1	92,9	2,8	4,3	7,1
		0,3	92,8	3,4	3,8	7,2
		0,5	93,0	4,7	2,3	7,0
		1,0	86,0	9,3	4,7	14,0
		2,4	81,8	8,9	9,3	18,2
		3,1	78,4	11,0	10,6	21,6
		4,1	80,1	10,0	9,9	19,9
		6,5	72,6	15,6	11,8	27,4
		21,8	78,6	11,4	10,0	21,4
		24,0	76,1	12,9	11,0	23,9
		27,3	75,2	14,9	9,9	24,8
		29,9	74,5	14,8	10,7	25,5
		46,2	73,7	14,2	12,1	26,3
		48,1	79,2	9,5	11,3	20,8
		50,0	75,5	12,4	12,1	24,5
		52,1	73,7	11,7	14,6	26,3
		54,1	77,3	9,0	13,7	22,7
		56,0	78,3	10,9	10,8	21,7
		71,7	74,5	15,0	10,5	25,5
		76,4	71,6	15,4	13,0	28,4
		79,1	73,5	13,1	13,4	26,5
		96,8	78,7	11,0	10,3	21,3
		103,7	73,3	14,0	12,7	26,7
		122,1	76,5	10,0	13,5	23,5

ChA5 ile katalizlenmiş TMF'nin GC kromotogramındaki yüzde pik alanlarının zamana göre değişimi grafik olarak Şekil 3.41'de verilmiştir. Bu verilere bakıldığında, 0,1 saat (6 dk) sonunda ortamda bulunan TMF miktarı %92,9 ve toplam ürün verimi %7,1 iken, 122,1 saat sonunda TMF miktarı %76,5'e düşmüştür ve toplam ürün verimi ise %23,5'e ulaşmıştır. Şekil 3.41'de verilen grafikten de görüldüğü gibi, reaksiyondaki ürün verimi zamanla bazen azalmış bazen de artmıştır. Ancak, 3,1 saat sonunda toplam %21,6 ürün verimi

elde edilmiştir ve bu süreden sonra ürün verimi çok fazla değişmemiştir. Bu nedenle, reaksiyonun bir denge reaksiyonu olduğu ve oluşan ürünlerin zamanla substrata dönüşmüş olabileceği düşünülmektedir (Çizelge 3.30). Bu reaksiyon için, 76,4 saat sonunda elde edilen ürün verimi, reaksiyonun verimi olarak kabul edilebilir. Ayrıca, bu süre sonunda maksimum ürün verimine ulaşılmıştır ve %15,4'ü FF, %13,0'ü BF olmak üzere toplam %28,4 ürün verimi elde edilmiştir.



Şekil 3.41. TMF'nin (0,71 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA5 (0,42 μ mol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve gün ışığı

3.3.3. TMF'nin 40°C Sıcaklıkta ve UV Işığında Yapılan Oksidasyonu

3.3.3.1. TMF'nin 40°C sıcaklıkta ve UV ışığında 5,10,20-tris(nikotinik asit) klorin A-mangan (chA1) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu

40°C sıcaklıkta ve UV ışığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0,71 mmol (0,10 g) TMF, 1,13 μ mol (300 μ L) chA1, 0,40 mmol (2 mL, 0,2 M) okzon ve 3,24 mmol (0,25 g) amonyum asetat kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan çözücü ortamı; 3 mL asetonitril, 4 mL metanol, 3 mL su içermektedir.

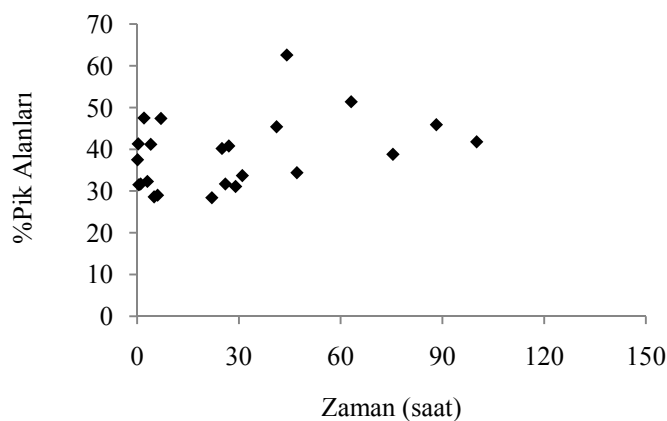
TMF'nin 40°C sıcaklıkta ve UV ışığında, chA1 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün verimleri Çizelge 3.31'de verilmiştir.

Çizelge 3.31. TMF'nin 40°C sıcaklıkta ve UV ışığında, chA1 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (saat)	Geriye Kalan TMF (%)	FF (%)	BF (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TMF	chA1	0,1	62,5	27,1	10,4	37,5
		0,3	58,7	13,1	28,2	41,3
		0,5	68,5	4,6	26,9	31,5
		1,0	68,3	23,2	8,5	31,7
		2,0	52,5	8,0	39,5	47,5
		3,0	67,7	21,8	10,5	32,3
		4,0	58,8	3,9	37,3	41,2
		5,0	71,4	15,9	12,7	28,6
		6,0	71,0	16,6	12,4	29,0
		7,0	52,6	13,0	34,4	47,4
		22,0	71,6	20,0	8,4	28,4
		25,0	59,8	21,3	18,9	40,2
		26,0	68,3	18,8	12,9	31,7
		27,0	59,2	22,6	18,2	40,8
		29,0	68,9	22,6	8,5	31,1
		31,0	66,3	13,4	20,3	33,7
		41,1	54,6	28,0	17,4	45,4
		44,1	37,4	22,5	40,1	62,6
		47,1	65,6	15,4	19,0	34,4
		63,1	48,6	21,8	29,6	51,4
		75,4	61,2	19,8	19,0	38,8
		88,2	54,1	19,1	26,8	45,9
		100,1	58,2	24,4	17,4	41,8

ChA1 ile katalizlenmiş TMF'nin GC kromotogramındaki yüzde pik alanlarının zamana göre değişimi grafik olarak için Şekil 3.42'de verilmiştir. Bu verilere bakıldığında, 0,1 saat (5 dk) sonunda ortamda bulunan TMF miktarı %62,5 ve toplam ürün verimi %37,5 iken, 100,1 saat sonunda TMF miktarı

%58,2'ye düşmüştür ve toplam ürün verimi ise %41,8'e ulaşmıştır. Şekil 3.42'de verilen grafikten de görüldüğü gibi, reaksiyondaki ürün verimi zamanla bazen azalmış bazen de artmıştır. Bu nedenle, reaksiyonun bir denge reaksiyonu olduğu, oluşan ürünlerin zamanla substrata ve FF'nin de BF'ye dönüşmüş olabileceği düşünülmektedir (Çizelge 3.31). Bu reaksiyon için, 44,1 saat sonunda elde edilen ürün verimi, reaksiyonun verimi olarak kabul edilebilir. Ayrıca, bu süre sonunda maksimum ürün verimine ulaşılmıştır ve %22,5'i FF, %40,1'i BF olmak üzere toplam %62,6 ürün verimi elde edilmiştir.



Şekil 3.42. TMF'nin (0,71 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA1 (1,13 μ mol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve UV ışığı

3.3.3.2. TMF'nin 40°C sıcaklık ve UV ışığında klorin B-mangan (chB1) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu

40°C sıcaklıkta ve UV ışığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0,71 mmol (0,10 g) TMF, 0,41 μ mol (300 μ L) chB1, 0,40 mmol (2 mL, 0,2 M) okzon ve 3,89 mmol (0,30 g) amonyum asetat kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan çözücü ortamı; 3 mL asetonitril, 4 mL metanol, 3 mL su içermektedir.

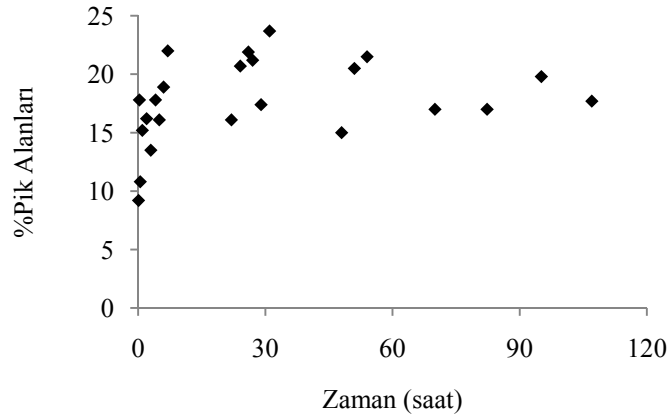
TMF'nin 40°C sıcaklıkta ve UV ışığında, chB1 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün verimleri Çizelge 3.32'de verilmiştir.

Çizelge 3.32. TMF'nin 40°C sıcaklıkta ve UV ışığında, chB1 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (saat)	Geriye Kalan TMF (%)	FF (%)	BF (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TMF	chB1	0,1	90,8	6,9	2,3	9,2
		0,3	82,2	14,2	3,6	17,8
		0,5	89,2	8,0	2,8	10,8
		1,0	84,8	10,4	4,8	15,2
		2,0	83,8	12,4	3,8	16,2
		3,0	86,5	9,0	4,5	13,5
		4,1	82,2	12,7	5,1	17,8
		5,0	83,9	10,8	5,3	16,1
		6,0	81,1	14,3	4,6	18,9
		7,0	78,0	15,2	6,8	22,0
		22,0	83,9	10,5	5,6	16,1
		24,1	79,3	13,3	7,4	20,7
		26,0	78,1	15,8	6,1	21,9
		27,0	78,8	14,0	7,2	21,2
		29,0	82,6	10,6	6,8	17,4
		31,0	76,3	15,2	8,5	23,7
		48,0	85,0	10,6	4,4	15,0
		51,0	79,5	14,2	6,3	20,5
		54,0	78,5	14,1	7,4	21,5
		70,0	83,0	11,6	5,4	17,0
		82,3	83,0	10,9	6,1	17,0
		95,1	80,2	10,3	9,5	19,8
		107,0	82,3	8,0	9,7	17,7

ChB1 ile katalizlenmiş TMF'nin GC kromotogramındaki yüzde pik alanlarının zamana göre değişimi grafik olarak Şekil 3.43'de verilmiştir. Bu verilere bakıldığında, 0,1 saat (5 dk) sonunda ortamda bulunan TMF miktarı %90,8 ve toplam ürün verimi %9,2 iken, 107,0 saat sonunda TMF miktarı %82,3'e düşmüştür ve toplam ürün verimi ise %17,7'ye ulaşmıştır. Reaksiyonun bir denge reaksiyonu olduğu ve oluşan ürünlerin zamanla substrata dönüşmüş olabileceği düşünülmektedir (Çizelge 3.32). Bu reaksiyon için, 31,0 saat sonunda elde edilen ürün verimi, reaksiyonun verimi olarak kabul edilebilir. Bu süre

sonunda maksimum ürün verimine ulaşılmıştır ve %15,2'si FF, %8,5'i BF olmak üzere toplam %23,7 ürün verimi elde edilmiştir.



Şekil 3.43. TMF'nin (0,71 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chB1 (0,41 μ mol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve UV ışığı

3.3.3.3. TMF'nin 40°C sıcaklık ve UV ışığında klorofil A (chA2) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu

40°C sıcaklıkta ve UV ışığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0,71 mmol (0,10 g) TMF, 0,42 μ mol (300 μ L) chA2, 0,40 mmol (2 mL, 0,2 M) okzon ve 3,18 mmol (0,25 g) amonyum asetat kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan çözücü ortamı; 3 mL asetonitril, 4 mL metanol, 3 mL su içermektedir.

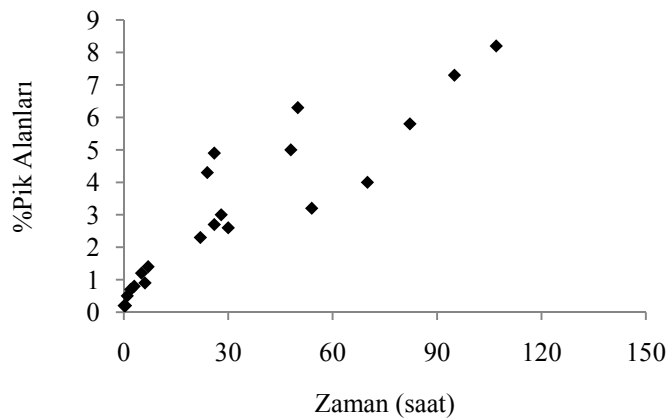
TMF'nin 40°C sıcaklıkta ve UV ışığında, chA2 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün verimleri Çizelge 3.33'de verilmiştir.

Çizelge 3.33. TMF'nin 40°C sıcaklıkta ve UV ışığında, chA2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (saat)	Geriye Kalan TMF (%)	FF (%)	BF (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TMF	chA2	0,1	99,8	0,1	0,1	0,2
		0,5	99,8	0,1	0,1	0,2
		1,0	99,5	0,2	0,3	0,5
		2,0	99,3	0,2	0,5	0,7
		3,0	99,2	0,2	0,6	0,8
		5,1	98,8	0,3	0,9	1,2
		6,1	99,1	0,3	0,6	0,9
		7,0	98,6	0,3	1,1	1,4
		22,0	97,7	0,7	1,6	2,3
		24,0	95,7	1,0	3,3	4,3
		26,0	95,1	1,4	3,5	4,9
		26,0	97,3	0,8	1,9	2,7
		28,0	97,0	0,7	2,3	3,0
		30,0	97,4	0,6	2,0	2,6
		48,0	95,0	1,2	3,8	5,0
		50,0	93,7	1,7	4,6	6,3
		54,0	96,8	0,9	2,3	3,2
		70,0	96,0	1,2	2,8	4,0
		82,2	94,2	1,8	4,0	5,8
		95,0	92,7	2,2	5,1	7,3
		107,0	91,8	2,4	5,8	8,2

ChA2 ile katalizlenmiş TMF'nin GC kromotogramındaki yüzde pik alanlarının zamana göre değişimi grafik olarak Şekil 3.44'de verilmiştir. Bu verilere bakıldığında, 0,1 saat (8 dk) sonunda ortamda bulunan TMF miktarı %99,8 ve toplam ürün verimi %0,2 iken, 107,0 saat sonunda TMF miktarı %91,8'e düşmüştür ve toplam ürün verimi ise %8,2'ye ulaşmıştır. Şekil 3.44'de verilen grafikten de görüldüğü gibi, reaksiyondaki ürün verimi zamanla bazen artmış bazen azalmıştır. Bu nedenle, reaksiyonun bir denge reaksiyonu olduğu ve oluşan ürünlerin zamanla substrata dönüşmüş olabileceği düşünülmektedir (Çizelge 3.33). Bu reaksiyon için, 107,0 saat sonunda elde edilen ürün verimi,

reaksiyonun verimi olarak kabul edilebilir. Bununla birlikte, bu süre sonunda maksimum ürün verimine ulaşılmıştır ve %2,4'ü FF, %5,8'i BF olmak üzere toplam %8,2 ürün verimi elde edilmiştir.



Şekil 3.44. TMF'nin (0,71 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA2 (0,42 μ mol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve UV ışığı

3.3.3.4. TMF'nin 40°C sıcaklık ve UV ışığında 5,10,20-tris(guanin) klorin A-mangan (chA3) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu

40°C sıcaklıkta ve UV ışığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0,71 mmol (0,10 g) TMF, 0,36 μ mol (300 μ L) chA3, 0,40 mmol (2 mL, 0,2 M) okzon ve 2,99 mmol (0,23 g) amonyum asetat kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan çözücü ortamı; 3 mL asetonitril, 4 mL metanol, 3 mL su içermektedir.

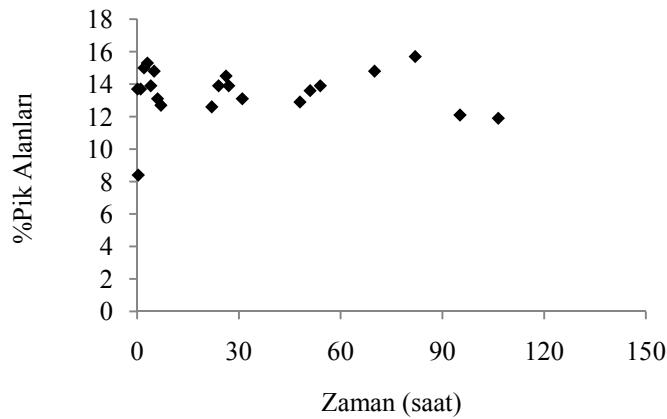
TMF'nin 40°C sıcaklıkta ve UV ışığında, chA3 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün verimleri Çizelge 3.34'de verilmiştir.

Çizelge 3.34. TMF'nin 40°C sıcaklıkta ve UV ışığında, chA3 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (saat)	Geriye Kalan TMF (%)	FF (%)	BF (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TMF	chA3	0,1	86,3	11,9	1,8	13,7
		0,3	91,6	7,1	1,3	8,4
		1,0	86,3	9,8	3,9	13,7
		2,0	85,0	12,1	2,9	15,0
		3,0	84,7	11,3	4,0	15,3
		4,0	86,1	11,3	2,6	13,9
		5,0	85,2	11,3	3,5	14,8
		6,0	86,9	10,1	3,0	13,1
		7,0	87,3	9,4	3,3	12,7
		22,0	87,4	9,0	3,6	12,6
		24,0	86,1	9,2	4,7	13,9
		26,2	85,5	9,7	4,8	14,5
		27,0	86,1	9,1	4,8	13,9
		31,0	86,9	9,3	3,8	13,1
		48,0	87,1	8,5	4,4	12,9
		51,0	86,4	8,6	5,0	13,6
		54,0	86,1	9,3	4,6	13,9
		70,0	85,2	10,0	4,8	14,8
		82,0	84,3	9,7	6,0	15,7
		95,2	87,9	7,6	4,5	12,1
		106,5	88,1	7,6	4,3	11,9

ChA3 ile katalizlenmiş TMF'nin GC kromotogramındaki yüzde pik alanlarının zamana göre değişimi grafik olarak Şekil 3.45'de verilmiştir. Bu verilere bakıldığında, 0,1 saat (4 dk) sonunda ortamda bulunan TMF miktarı %86,3 ve toplam ürün verimi %13,7 iken, 106,5 saat sonunda TMF miktarı %88,1'e yükselmiştir ve toplam ürün verimi ise %11,9'a düşmüştür. Şekil 3.45'de verilen grafikten de görüldüğü gibi, reaksiyondaki ürün verimi zamanla bazen çok az artmış bazen çok az azalmıştır. Bu nedenle, reaksiyonun bir denge reaksiyonu olduğu ve oluşan ürünlerin zamanla substrata dönüşmüş olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, reaksiyonda ilk 0,1 saat (4 dk) içinde elde edilen ürün

verimi daha sonra çok değişmemiştir (Çizelge 3.34). Bu reaksiyon için, ilk 0,1 saat (4 dk) içinde elde edilen ürün verimi, reaksiyonun verimi olarak kabul edilebilir. Ancak, 82,0 saat sonunda maksimum ürün verimine ulaşılmıştır ve %9,7'si FF, %6,0'sı BF olmak üzere toplam %15,7 ürün verimi elde edilmiştir.



Şekil 3.45. TMF'nin (0,71 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA3 (0,36 μ mol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve UV ışığı

3.3.3.5. TMF'nin 40°C sıcaklık ve UV ışığında 5,10,20-tris(4-metil benzon) klorin A-magnezyum (chA4) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu

40°C sıcaklık ve UV ışığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0,71 mmol (0,10 g) TMF, 2,11 μ mol (300 μ L) chA4, 0,40 mmol (2 mL, 0,2 M) okzon ve 3,15 mmol (0,24 g) amonyum asetat kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan çözücü ortamı; 3 mL asetonitril, 4 mL metanol, 3 mL su içermektedir.

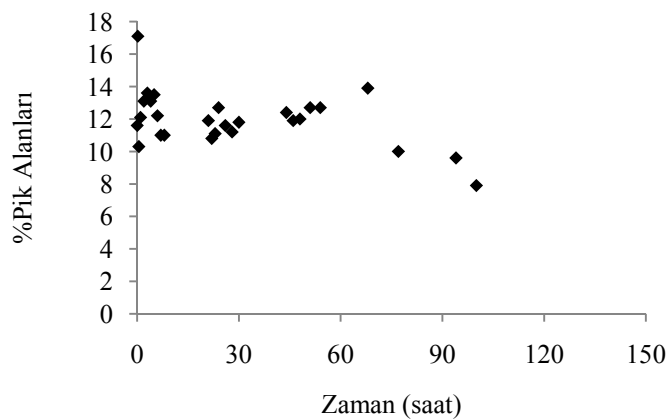
TMF'nin 40°C sıcaklık ve UV ışığında, chA4 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün verimleri Çizelge 3.35'de verilmiştir.

Çizelge 3.35. TMF'nin 40°C sıcaklık ve UV ışığında, chA4 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (saat)	Geriye Kalan TMF (%)	FF (%)	BF (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TMF	chA4	0,03	88,4	8,6	3,0	11,6
		0,2	82,9	13,6	3,5	17,1
		0,5	89,7	8,5	1,8	10,3
		1,0	87,9	9,7	2,4	12,1
		2,0	86,9	10,2	2,9	13,1
		3,0	86,4	10,0	3,6	13,6
		4,0	86,9	9,2	3,9	13,1
		5,0	86,5	9,5	4,0	13,5
		6,0	87,8	8,8	3,4	12,2
		7,0	89,0	8,1	2,9	11,0
		8,0	89,0	8,0	3,0	11,0
		21,0	88,1	7,4	4,5	11,9
		22,0	89,2	7,0	3,8	10,8
		23,0	88,9	7,1	4,0	11,1
		24,0	87,3	8,1	4,6	12,7
		26,0	88,4	6,9	4,7	11,6
		28,0	88,8	6,9	4,3	11,2
		30,0	88,2	7,7	4,1	11,8
		44,0	87,6	7,4	5,0	12,4
		46,0	88,1	7,2	4,7	11,9
		48,0	88,0	7,4	4,6	12,0
		51,0	87,3	7,7	5,0	12,7
		54,0	87,3	7,5	5,2	12,7
		68,0	86,1	7,4	6,5	13,9
		77,0	90,0	5,9	4,1	10,0
		94,0	90,4	5,1	4,5	9,6
		100,0	92,1	4,7	3,2	7,9

ChA4 ile katalizlenmiş TMF'nin GC kromotogramındaki yüzde pik alanlarının zamana göre değişimi grafik olarak Şekil 3.46'da verilmiştir. Bu verilere bakıldığında, 0,03 saat (2 dk) sonunda ortamda bulunan TMF miktarı %88,4 ve toplam ürün verimi %11,6 iken, 100,0 saat sonunda TMF miktarı

%92,1'e yükselmiştir ve toplam ürün verimi ise %7,9'a düşmüştür. Reaksiyonun bir denge reaksiyonu olduğu ve oluşan ürünlerin zamanla substrata dönüşmüş olabileceği düşünülmektedir (Çizelge 3.35). Bu reaksiyon için, 0,2 saat (12 dk) içinde elde edilen ürün verimi, reaksiyonun verimi olarak kabul edilebilir. Ayrıca, bu süre sonunda maksimum ürün verimine ulaşılmıştır ve %13,6'sı FF, %3,5'i BF olmak üzere toplam %17,1 ürün verimi elde edilmiştir.



Şekil 3.46. TMF'nin (0,71 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA4 (2,11 μ mol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve UV ışığı

3.3.3.6. TMF'nin 40°C sıcaklık ve UV ışığında klorin A-mangan (chA5) katalizörlüğünde yapılan oksidasyonu

40°C sıcaklık ve UV ışığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0,71 mmol (0,10 g) TMF, 0,42 μ mol (300 μ L) chA5, 0,40 mmol (2 mL, 0,2 M) okzon ve 3,07 mmol (0,24 g) amonyum asetat kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan çözücü ortamı; 3 mL asetonitril, 4 mL metanol, 3 mL su içermektedir.

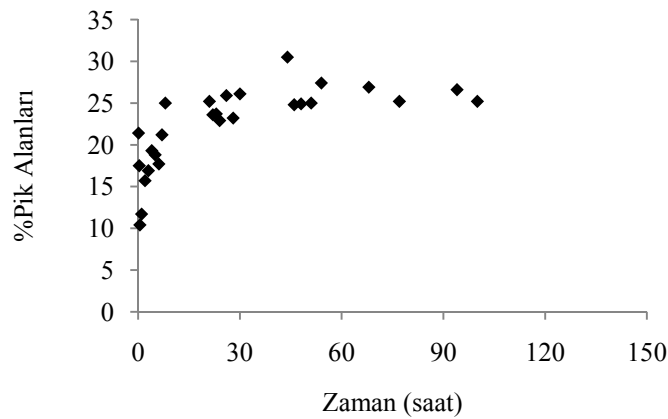
TMF'nin 40°C sıcaklık ve UV ışığında, chA5 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün verimleri Çizelge 3.36'de verilmiştir.

Çizelge 3.36. TMF'nin 40°C sıcaklık ve UV ışığında, chA5 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyona ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (saat)	Geriye Kalan TMF (%)	FF (%)	BF (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TMF	chA5	0,1	78,6	12,1	9,3	21,4
		0,3	82,5	10,8	6,7	17,5
		0,5	89,6	6,2	4,2	10,4
		1,0	88,3	7,5	4,2	11,7
		2,0	84,3	10,3	5,4	15,7
		3,0	83,1	9,6	7,3	16,9
		4,0	80,7	10,8	8,5	19,3
		5,0	81,2	10,3	8,5	18,8
		6,1	82,3	10,6	7,1	17,7
		7,0	78,8	11,7	9,5	21,2
		8,0	75,0	13,7	11,3	25,0
		21,0	74,8	14,2	11,0	25,2
		22,0	76,4	13,3	10,3	23,6
		23,0	76,3	13,0	10,7	23,7
		24,0	77,1	13,0	9,9	22,9
		26,0	74,1	14,6	11,3	25,9
		28,0	76,8	12,8	10,4	23,2
		30,0	73,9	14,9	11,2	26,1
		44,0	69,5	10,1	20,4	30,5
		46,0	75,2	12,7	12,1	24,8
		48,0	75,1	14,8	10,1	24,9
		51,0	75,0	13,2	11,8	25,0
		54,0	72,6	15,9	11,5	27,4
		68,0	73,1	14,5	12,4	26,9
		77,0	74,8	12,2	13,0	25,2
		94,0	73,4	13,0	13,6	26,6
		100,0	74,8	15,2	10,0	25,2

ChA5 ile katalizlenmiş TMF'nin GC kromotogramındaki yüzde pik alanlarının zamana göre değişimi grafik olarak Şekil 3.47'de verilmiştir. Bu verilere bakıldığında, 0,1 saat (5 dk) sonunda ortamda bulunan TMF miktarı %78,6 ve toplam ürün verimi %21,4 iken, 100,0 saat sonunda TMF miktarı

%74,8'e düşmüştür ve toplam ürün verimi ise %25,2'ye yükselmiştir. Reaksiyonun bir denge reaksiyonu olduğu ve oluşan ürünlerin zamanla substrata dönüşmüş olabileceği düşünülmektedir (Çizelge 3.36). Bu reaksiyon için, 44,0 saat sonunda elde edilen ürün verimi, reaksiyonun verimi olarak kabul edilebilir. Ayrıca, bu süre sonunda maksimum ürün verimine ulaşılmıştır ve %10,1'i FF, %20,4'ü BF olmak üzere toplam %30,5 ürün verimi elde edilmiştir.



Şekil 3.47. TMF'nin (0,71 mmol) okzon (0,40 mmol) ile chA5 (0,42 µmol) katalizörlüğünde oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı, 3:4:3 (v:v:v) asetonitril-metanol-su, 40°C sıcaklık ve UV ışığı

4. SONUÇ

Deneylerde, 5,10,20-tris(nikotinik asit) klorin A-mangan (chA1), klorin B-mangan (chB1), klorofil A (chA2), 5,10,20-tris(guanin) klorin A-mangan (chA3), 5,10,20-tris(4-metil benzon) klorin A-magnezyum (chA4) ve klorin A-mangan (chA5) katalizörlerinin, asetonitril:saf su:metanol [3:3:4 (v:v:v)] içeren çözelti karışımının kullanıldığı ortamda, süstitüent içeren fenollerin oksidasyonunu etkin bir şekilde katalizledikleri bir katalizör-reaksiyon ortamı oluşturulması amaçlanmıştır.

Model bileşik olarak 2,4,6-triklorofenol (TKF) ve 2,3,6-trimetilfenol (TMF) oksidasyonları chA1, chB1, chA2, chA3, chA4 ve chA5 katalizörlüklerinde oksidant olarak KHSO₅ kullanılarak araştırılmıştır.

Bu çalışmada, (i) oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında; (ii) 40°C sıcaklıkta ve gün ışığında ve (iii) 40°C ve UV lambası varlığında olmak üzere 3 farklı ortamdaki oksidasyon reaksiyonları incelenerek, katalizör etkinliği araştırılmıştır.

4.1. Farklı Ortamlarda Gerçekleştirilen Oksidasyon Reaksiyonları

4.1.1. Oda Sıcaklığında (27°C) ve Gün Işığında Gerçekleştirilen Oksidasyon Reaksiyonları

TKF'nin, KHSO₅ ile oksidasyonunda, her üç ortamda da reaksiyon ürünleri olarak ürün A ve ürün B oluştuğu tespit edilmiştir.

TKF'nin, oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında yapılan oksidasyon çalışmaları sonunda, bulunan sonuçlar karşılaştırıldığında, chA1, chB1, chA2, chA3, chA4 ve chA5 katalizörleri varlığında gerçekleştirilen reaksiyonların sonucunda, en kısa sürede en fazla dönüşüm gerçekleştiren katalizörün klorin B-mangan (chB1) olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3.37). Ancak, chA2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonda, yalnızca 3,7 saat ve 140,9 saat sonunda ürün B oluşumu gözlenmiştir, bunun dışında reaksiyon süresi (140,9 saat) boyunca ürün B oluşmamıştır (Çizelge 3.3). ChA4 katalizörü varlığında

gerçekleştirilen reaksiyonda ise, reaksiyon süresi (141,3 saat) boyunca ürün B oluşumu gözlenmemiştir (Çizelge 3.5).

Çizelge 4.1. TKF'nin oda sıcaklığı (27°C) ve gün ışığında, bütün katalizörler varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (dk)	Geriye Kalan TKF (%)	Ürün A (%)	Ürün B (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TKF	chA1	5	98,4	1,0	0,6	1,6
	chB1	4	94,3	4,1	1,6	5,7
	chA2	16	99,0	1,0	-	1,0
	chA3	5	98,4	1,0	0,6	1,6
	chA4	14	99,0	1,0	-	1,0
	chA5	3	97,9	1,0	1,1	2,1

TMF'nin, KHSO₅ ile oksidasyonunda, her üç ortamda da reaksiyon ürünleri olarak FF ve BF olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.29).

TMF'nin, oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında yapılan oksidasyon çalışmaları sonunda, bulunan sonuçlar karşılaştırıldığında, chA1, chB1, chA2, chA3, chA4 ve chA5 katalizörleri varlığında gerçekleştirilen reaksiyonların sonucunda, en kısa sürede en fazla dönüşüm gerçekleştiren katalizörün 5,10,20-tris(guanin) klorin A-mangan (chA3) olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3.38). Ancak, chA1 katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonda, reaksiyon süresi (5,8 saat) boyunca FF ürünü oluşumu gözlenmemiştir (Çizelge 3.19)

Çizelge 4.2. TMF'nin oda sıcaklığı (27°C) ve gün ışığında, bütün katalizörler varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (dk)	Geriye Kalan TMF (%)	FF (%)	BF (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TMF	chA1	3	99,6	-	0,4	0,4
	chB1	4	93,0	4,7	2,3	7,0
	chA2	16	99,5	0,1	0,4	0,5
	chA3	5	84,6	13,0	2,4	15,4
	chA4	14	99,5	0,2	0,3	0,5
	chA5	3	92,8	2,1	5,1	7,2

4.1.2. 40°C sıcaklık ve Gün Işığında Gerçekleştirilen Oksidasyon Reaksiyonları

TKF'nin, 40°C sıcaklık ve gün ışığında yapılan oksidasyon çalışmaları sonunda, bulunan sonuçlar karşılaştırıldığında, chA1, chB1, chA2, chA3, chA4 ve chA5 katalizörleri varlığında gerçekleştirilen reaksiyonların sonucunda, en kısa sürede en fazla dönüşüm gerçekleştiren katalizörün 5,10,20-tris(nikotinik asit) klorin A-mangan (chA1) olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3.39). Ancak, chA2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonda, reaksiyon süresi (103,4 saat) boyunca ürün B oluşumu gözlenmemiştir (Çizelge 3.9)

Çizelge 4.3. TKF'nin 40°C sıcaklık ve gün ışığında, bütün katalizörler varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (dk)	Geriye Kalan TKF (%)	Ürün A (%)	Ürün B (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TKF	chA1	2	29,1	10,2	60,7	70,9
	chB1	3	96,1	1,3	2,6	3,9
	chA2	4	99,2	0,8	-	0,8
	chA3	2	96,8	1,3	1,9	3,2
	chA4	3	93,4	1,8	4,8	6,6
	chA5	5	98,1	1,0	0,9	1,9

TMF'nin, 40°C sıcaklık ve gün ışığında yapılan oksidasyon çalışmaları sonunda, bulunan sonuçlar karşılaştırıldığında, chA1, chB1, chA2, chA3, chA4 ve chA5 katalizörleri varlığında gerçekleştirilen reaksiyonların sonucunda, en kısa sürede en fazla dönüşüm gerçekleştiren katalizörün 5,10,20-tris(nikotinik asit) klorin A-mangan (chA1) olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3.40).

Çizelge 4.4. TMF'nin 40°C sıcaklık ve gün ışığında, bütün katalizörler varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (dk)	Geriye Kalan TMF (%)	FF (%)	BF (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TMF	chA1	2	57,6	19,4	23,0	42,4
	chB1	3	84,0	9,4	6,6	16,0
	chA2	4	99,8	0,1	0,1	0,2
	chA3	3	84,7	13,2	2,1	15,3
	chA4	2	78,7	18,7	2,6	21,3
	chA5	6	92,9	2,8	4,3	7,1

4.1.3. 40°C sıcaklık ve UV Işığında Gerçekleştirilen Oksidasyon Reaksiyonları

TKF'nin, 40°C sıcaklık ve UV ışığında yapılan oksidasyon çalışmaları sonunda, bulunan sonuçlar karşılaştırıldığında, chA1, chB1, chA2, chA3, chA4 ve chA5 katalizörleri varlığında gerçekleştirilen reaksiyonların sonucunda, en kısa sürede en fazla dönüşüm gerçekleştiren katalizörün 5,10,20-tris(nikotinik asit) klorin A-mangan (chA1) olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3.41). Ancak, chA1 katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonda, reaksiyonun 1,0-26,0 saat arasında ürün A oluşumu gözlenmiş, bu sürenin dışında reaksiyon süresi (107,0 saat) boyunca ürün A oluşumu gözlenmemiştir (Çizelge 3.13). ChB1 katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonda, reaksiyonun başlangıcından 0,3 saat geçtikten sonra, reaksiyonun 4. saati hariç, reaksiyon süresi (107,0 saat) boyunca ürün A oluşumu gözlenmemiştir (Çizelge 3.14). ChA2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonda, reaksiyon süresi boyunca (107,0 saat) ürün B oluşumu gözlenmemiştir. Reaksiyonda ilk 3,0 saat içinde ürün A oluşumu

gözlenmiş, ancak bu süreden sonra reaksiyon süresi boyunca ürün A oluşumu gözlenmemiştir (Çizelge 3.15). ChA3 katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonda, reaksiyonda ilk 4,0 saat içinde ürün A oluşumu gözlenmiş, ancak bu süreden sonra reaksiyon süresi (106,5 saat) boyunca ürün A oluşumu gözlenmemiştir (Çizelge 3.16). ChA4 katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonda, reaksiyon süresi (100,0 saat) boyunca ürün A oluşumu gözlenmemiştir (Çizelge 3.17). ChA5 katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonda, reaksiyon süresi (100,0 saat) boyunca ürün A oluşumu gözlenmemiştir (Çizelge 3.18).

Çizelge 4.5. TKF'nin 40°C sıcaklık ve UV ışığında, bütün katalizörler varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TKF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (dk)	Geriye Kalan TKF (%)	Ürün A (%)	Ürün B (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TKF	chA1	5	19,4	-	80,6	80,6
	chB1	5	97,3	0,5	2,2	2,7
	chA2	8	99,7	0,3	-	0,3
	chA3	4	98,4	0,4	1,2	1,6
	chA4	5	97,7	-	2,3	2,3
	chA5	5	96,3	-	3,7	3,7

TMF'nin, 40°C sıcaklık ve UV ışığında yapılan oksidasyon çalışmaları sonunda, bulunan sonuçlar karşılaştırıldığında, chA1, chB1, chA2, chA3, chA4 ve chA5 katalizörleri varlığında gerçekleştirilen reaksiyonların sonucunda, en kısa sürede en fazla dönüşüm gerçekleştiren katalizörün 5,10,20-tris(nikotinik asit) klorin A-mangan (chA1) olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3.42).

Çizelge 4.6. TMF'nin 40°C sıcaklık ve UV ışığında, bütün katalizörler varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlara ait reaksiyon zamanı, TMF dönüşümü ve ürün miktarları

Substrat	Katalizör	Zaman (dk)	Geriye Kalan TMF (%)	FF (%)	BF (%)	Toplam Ürün Verimi (%)
TMF	chA1	5	62,5	27,1	10,4	37,5
	chB1	5	90,8	6,9	2,3	9,2
	chA2	8	99,8	0,1	0,1	0,2
	chA3	4	86,3	11,9	1,8	13,7
	chA4	2	88,4	8,6	3,0	11,6
	chA5	5	78,6	12,1	9,3	21,4

4.2. Katalizörlerin Farklı Ortamlardaki Oksidasyon Reaksiyonları

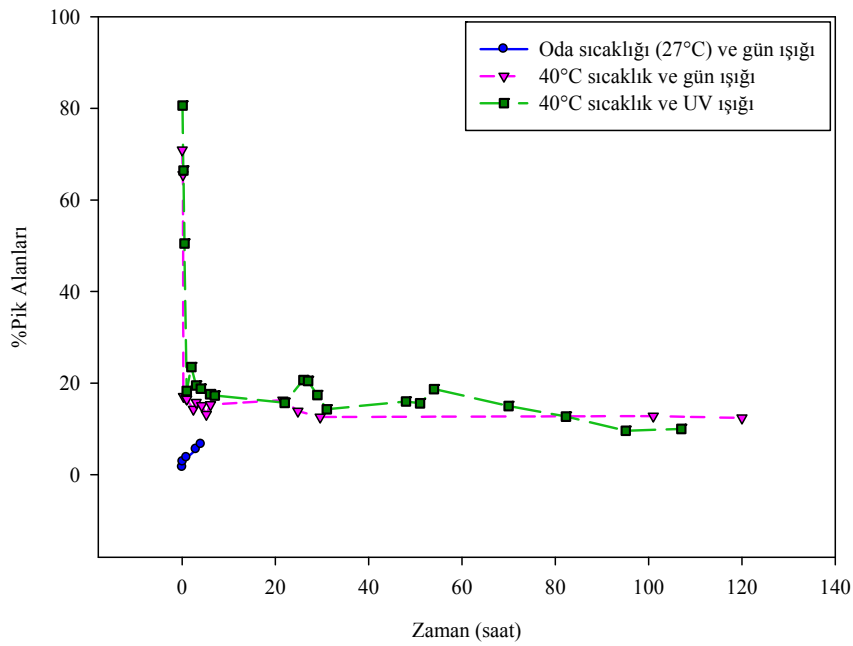
Oksidasyon reaksiyonlarında kullanılan altı katalizörün etkinliğini belirlemek için, çalışılan üç ortamdaki ((i) oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında; (ii) 40°C sıcaklıkta ve gün ışığında ve (iii) 40°C ve UV lambası) substrat dönüşüm yüzdesi ve elde edilen ürün verimleri karşılaştırılmıştır.

4.2.1. 5,10,20-tris(nikotinik asit) klorin A-mangan (chA1) Katalizörü ile Farklı Ortamlardaki Oksidasyon Reaksiyonları

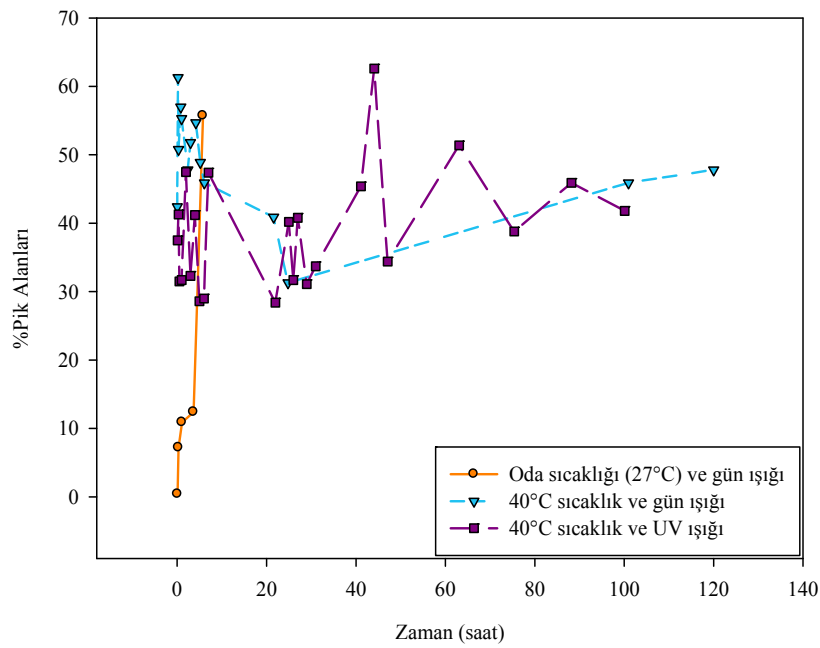
Substrat olarak TKF kullanıldığında, chA1 katalizörü oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, reaksiyonun başlangıcından 4,1 saat geçtikten sonra maksimum TKF dönüşümü elde edilmiştir ve ürün verimi %6,6'dır. 40°C sıcaklık ve gün ışığında, reaksiyonun başlangıcından 0,03 saat (2 dk) geçtikten sonra maksimum TKF dönüşümü elde edilmiştir ve ürün verimi %70,9'dur. 40°C sıcaklık ve UV ışığında, reaksiyonun başlangıcından 0,1 saat (5 dk) geçtikten sonra maksimum TKF dönüşümü elde edilmiştir ve ürün verimi %80,6'dır. Bu sonuçlara göre, 5,10,20-tris(nikotinik asit) klorin A-mangan (chA1) katalizörünün en etkin çalıştığı reaksiyon ortamının 40°C sıcaklık ve UV ışığı ortamı olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3.1, 3.7, 3.13 ve Şekil 4.1).

Substrat olarak TMF kullanıldığında, chA1 katalizörü oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, reaksiyonun başlangıcından 5,8 saat geçtikten sonra

maksimum TMF dönüşümü elde edilmiştir ve ürün verimi %55,7'dir. 40°C sıcaklık ve gün ışığında, reaksiyonun başlangıcından 0,2 saat (10 dk) geçtikten sonra maksimum TMF dönüşümü elde edilmiştir ve ürün verimi %61,3'dür. 40°C sıcaklık ve UV ışığında, reaksiyonun başlangıcından 44,1 saat geçtikten sonra maksimum TMF dönüşümü elde edilmiştir ve ürün verimi %62,6'dır. Bu sonuçlara göre, 5,10,20-tris(nikotinik asit) klorin A-mangan (chA1) katalizörünün en etkin çalıştığı reaksiyon ortamının 40°C sıcaklık ve gün ışığı ortamı olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3.19, 3.25, 3.31 ve Şekil 4.2).



Şekil 4.1. 5,10,20-tris(nikotinik asit) klorin A-mangan (chA1) katalizörü ile katalizlenmiş TKF'nin okzon ile oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı



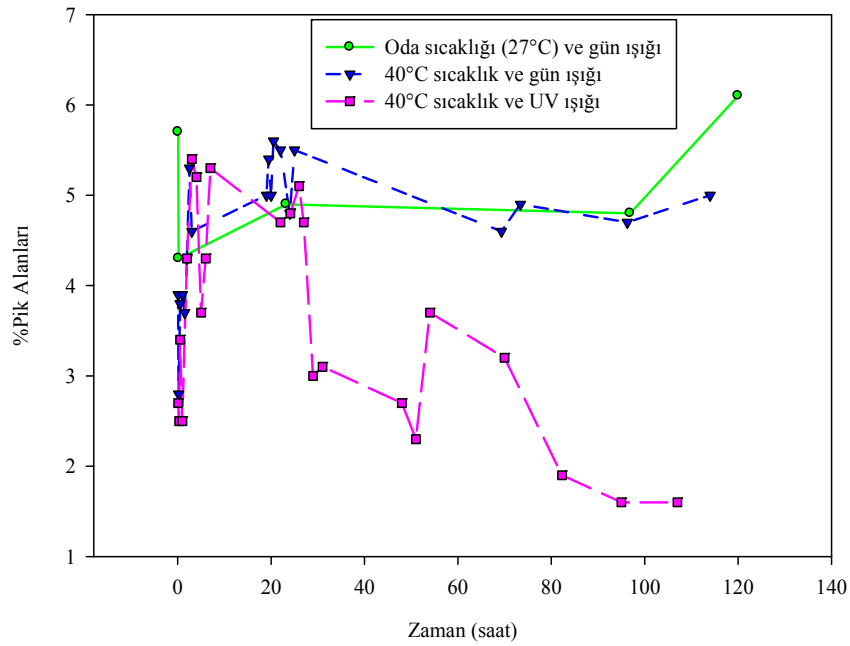
Şekil 4.2. 5,10,20-tris(nikotinik asit) klorin A-mangan (chA1) katalizörü ile katalizlenmiş TMF'nin okzon ile oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı

4.2.2. Klorin B-mangan (chB1) Katalizörü ile Farklı Ortamlardaki Oksidasyon Reaksiyonları

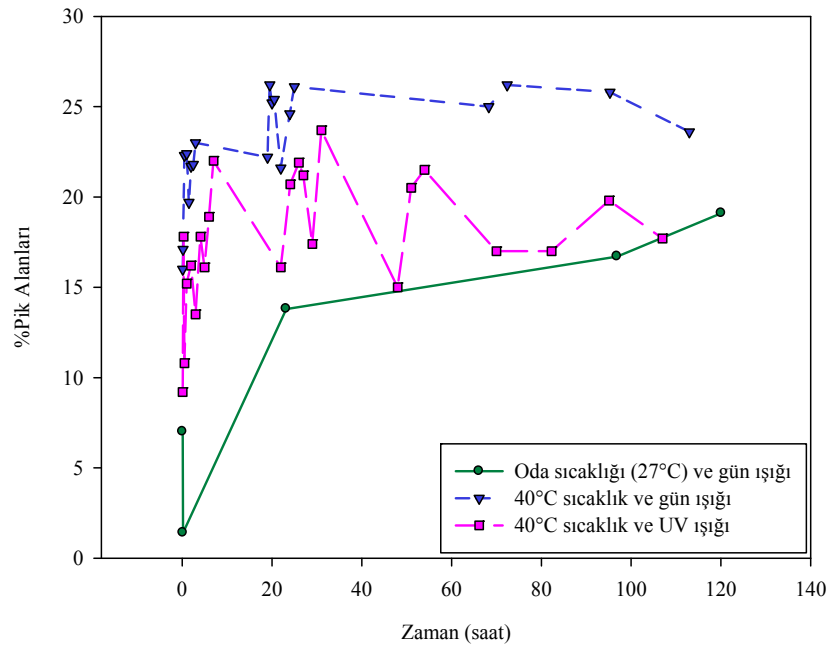
Substrat olarak TKF kullanıldığında, chB1 katalizörü oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, reaksiyonun başlangıcından 120,0 saat geçtikten sonra maksimum TKF dönüşümü elde edilmiştir ve ürün verimi %6,1'dir. 40°C sıcaklık ve gün ışığında, reaksiyonun başlangıcından 20,5 saat geçtikten sonra maksimum TKF dönüşümü elde edilmiştir ve ürün verimi %5,6'dır. 40°C sıcaklık ve UV ışığında, reaksiyonun başlangıcından 3,0 saat geçtikten sonra maksimum TKF dönüşümü elde edilmiştir ve ürün verimi %5,4'dür. Bu sonuçlara göre, klorin B-mangan (chB1) katalizörünün en etkin çalıştığı reaksiyon ortamının 40°C sıcaklık ve UV ışığı ortamı olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3.2, 3.8, 3.14 ve Şekil 4.3).

Substrat olarak TMF kullanıldığında, chB1 katalizörü oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, reaksiyonun başlangıcından 120,1 saat geçtikten sonra maksimum TMF dönüşümü elde edilmiştir ve ürün verimi %19,1'dir. 40°C sıcaklık ve gün ışığında, reaksiyonun başlangıcından 19,5 saat geçtikten sonra

maksimum TMF dönüşümü elde edilmiştir ve ürün verimi %26,2'dir. 40°C sıcaklık ve UV ışığında, reaksiyonun başlangıcından 31,0 saat geçtikten sonra maksimum TMF dönüşümü elde edilmiştir ve ürün verimi %23,7'dir. Bu sonuçlara göre, klorin B-mangan (chB1) katalizörünün en etkin çalıştığı reaksiyon ortamının 40°C sıcaklık ve gün ışığı ortamı olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3.20, 3.26, 3.32 ve Şekil 4.4).



Şekil 4.3. Klorin B-mangan (chB1) katalizörü ile katalizlenmiş TKF'nin okzon ile oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı



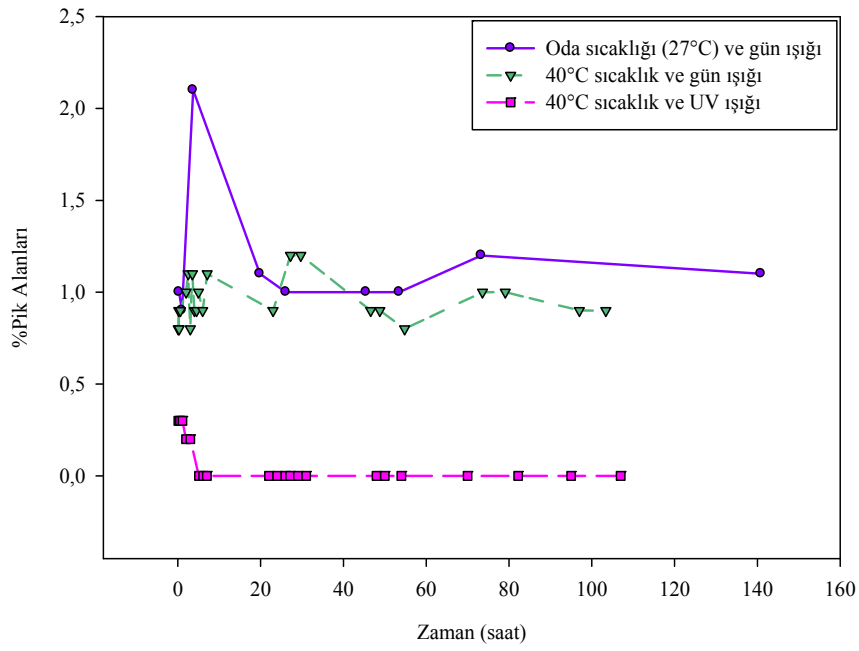
Şekil 4.4. Klorin B-mangan (chB1) katalizörü ile katalizlenmiş TMF'nin okzon ile oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı

4.2.3. Klorofil A (chA2) Katalizörü ile Farklı Ortamlardaki Oksidasyon Reaksiyonları

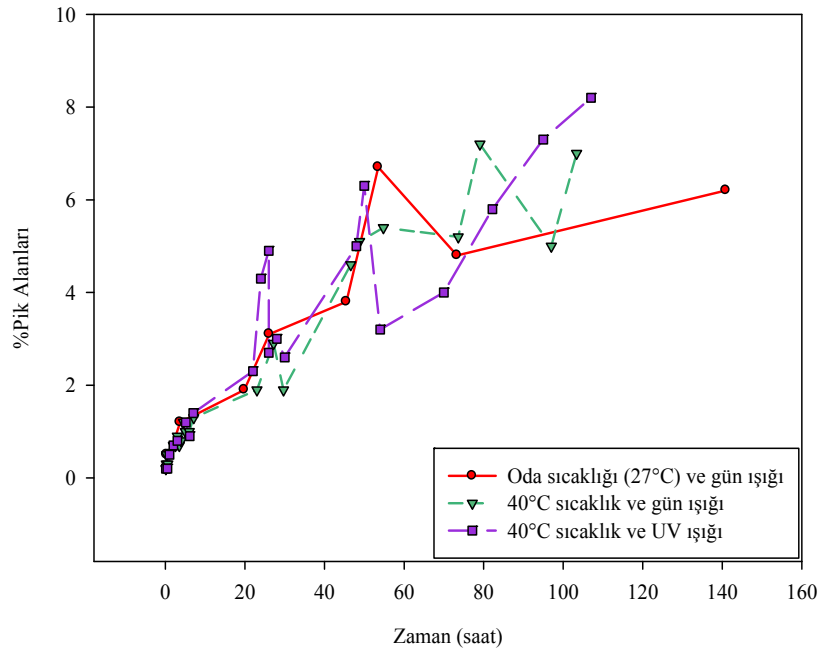
Substrat olarak TKF kullanıldığında, chA2 katalizörü oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, reaksiyonun başlangıcından 3,7 saat geçtikten sonra maksimum TKF dönüşümü elde edilmiştir ve ürün verimi %2,1'dir. 40°C sıcaklık ve gün ışığında, reaksiyonun başlangıcından 2,5 saat geçtikten sonra maksimum TKF dönüşümü elde edilmiştir ve ürün verimi %1,1'dir. 40°C sıcaklık ve UV ışığında, reaksiyonun başlangıcından 0,1 saat (8 dk) geçtikten sonra maksimum TKF dönüşümü elde edilmiştir ve ürün verimi %0,3'dür. Bu sonuçlara göre, klorofil A (chA2) katalizörünün en etkin çalıştığı reaksiyon ortamının oda sıcaklığı (27°C) ve gün ışığı ortamı olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3.3, 3.9, 3.15 ve Şekil 4.5).

Substrat olarak TMF kullanıldığında, chA2 katalizörü oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, reaksiyonun başlangıcından 53,5 saat geçtikten sonra maksimum TMF dönüşümü elde edilmiştir ve ürün verimi %6,7'dir. 40°C sıcaklık

ve gün ışığında, reaksiyonun başlangıcından 79,1 saat geçtikten sonra maksimum TMF dönüşümü elde edilmiştir ve ürün verimi %7,2'dir. 40°C sıcaklık ve UV ışığında, reaksiyonun başlangıcından 107,0 saat geçtikten sonra maksimum TMF dönüşümü elde edilmiştir ve ürün verimi %8,2'dir. Bu sonuçlara göre, klorofil A (chA2) katalizörünün en etkin çalıştığı reaksiyon ortamının oda sıcaklığı (27°C) ve gün ışığı ortamı olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3.21, 3.27, 3.33 ve Şekil 4.6).



Şekil 4.5. Klorofil A (chA2) katalizörü ile katalizlenmiş TKF'nin okzon ile oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı



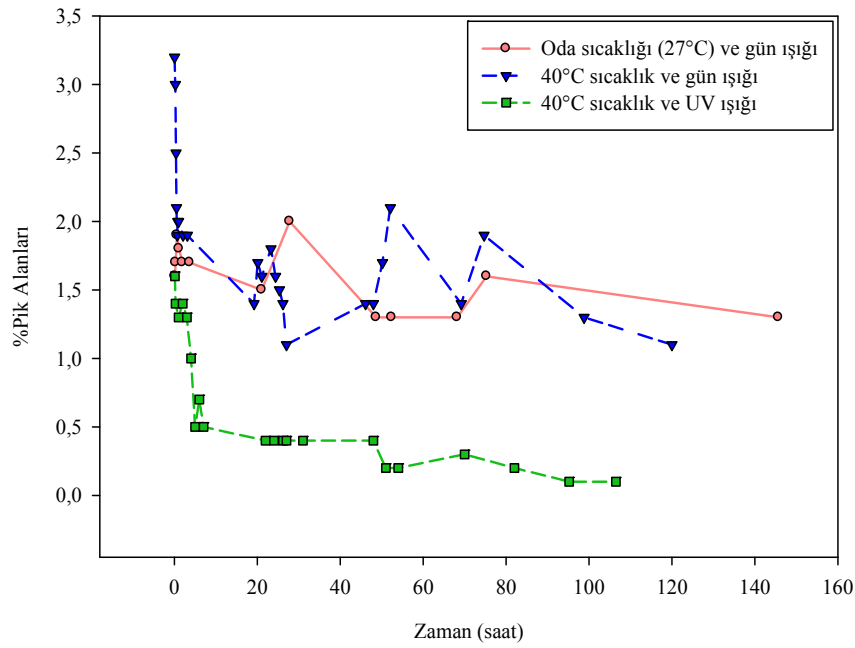
Şekil 4.6. Klorofil A (chA2) katalizörü ile katalizlenmiş TMF'nin okzon ile oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı

4.2.4. 5,10,20-tris(guanin) klorin A-mangan (chA3) Katalizörü ile Farklı Ortamlardaki Oksidasyon Reaksiyonları

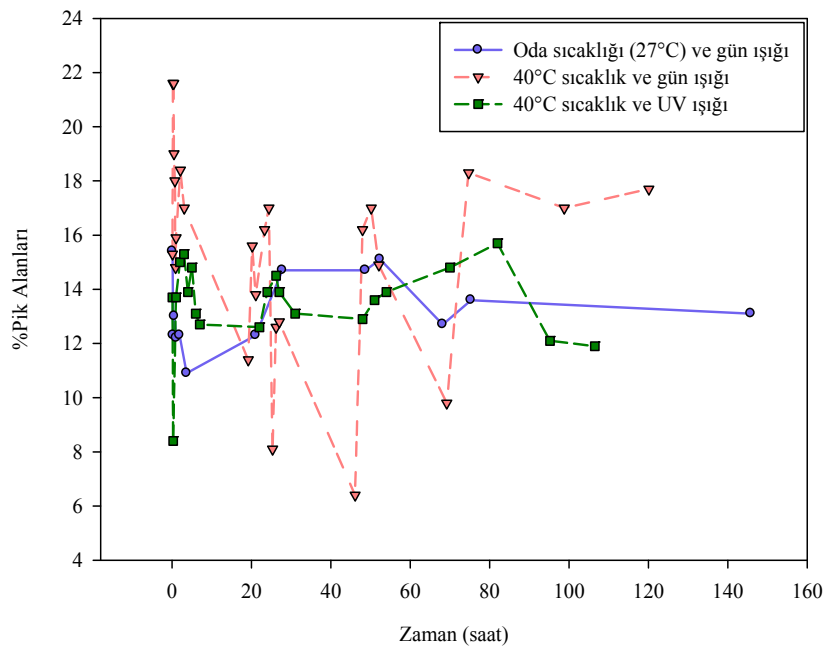
Substrat olarak TKF kullanıldığında, chA3 katalizörü oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, reaksiyonun başlangıcından 0,6 saat (37 dk) geçtikten sonra maksimum TKF dönüşümü elde edilmiştir ve ürün verimi %1,9'dur. 40°C sıcaklık ve gün ışığında, reaksiyonun başlangıcından 0,03 saat (2 dk) geçtikten sonra maksimum TKF dönüşümü elde edilmiştir ve ürün verimi %3,2'dir. 40°C sıcaklık ve UV ışığında, reaksiyonun başlangıcından 0,1 saat (4 dk) geçtikten sonra maksimum TKF dönüşümü elde edilmiştir ve ürün verimi %1,6'dır. Bu sonuçlara göre, 5,10,20-tris(guanin) klorin A-mangan (chA3) katalizörünün en etkin çalıştığı reaksiyon ortamının 40°C sıcaklık ve gün ışığı ortamı olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3.4, 3.10, 3.16 ve Şekil 4.7).

Substrat olarak TMF kullanıldığında, chA3 katalizörü oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, reaksiyonun başlangıcından 0,1 saat (5 dk) geçtikten sonra maksimum TMF dönüşümü elde edilmiştir ve ürün verimi %15,4'dür. 40°C

sıcaklık ve gün ışığında, reaksiyonun başlangıcından 0,2 saat (11 dk) geçtikten sonra maksimum TMF dönüşümü elde edilmiştir ve ürün verimi %21,6'dır. 40°C sıcaklık ve UV ışığında, reaksiyonun başlangıcından 3,0 saat geçtikten sonra maksimum TMF dönüşümü elde edilmiştir ve ürün verimi %15,3'dür. Bu sonuçlara göre, 5,10,20-tris(guanin) klorin A-mangan (chA3) katalizörünün en etkin çalıştığı reaksiyon ortamının 40°C sıcaklık ve gün ışığı ortamı olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3.22, 3.28, 3.34 ve Şekil 4.8).



Şekil 4.7. 5,10,20-tris(guanin) klorin A-mangan (chA3) katalizörü ile katalizlenmiş TKF'nin okzon ile oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı



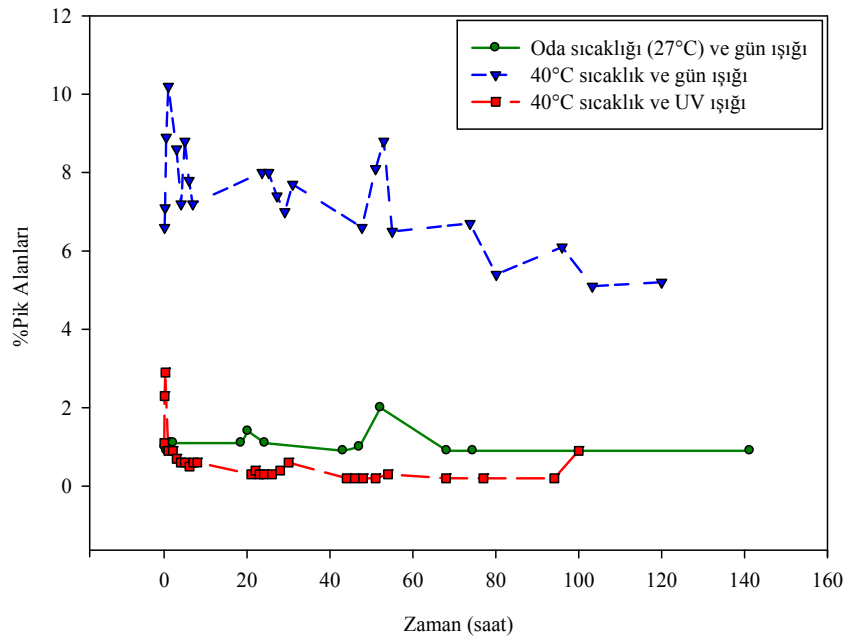
Şekil 4.8. 5,10,20-tris(guanin) klorin A-mangan (chA3) katalizörü ile katalizlenmiş TMF'nin okzon ile oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı

4.2.5. 5,10,20-tris(4-metil benzon) klorin A-magnezyum (chA4) Katalizörü ile Farklı Ortamlardaki Oksidasyon Reaksiyonları

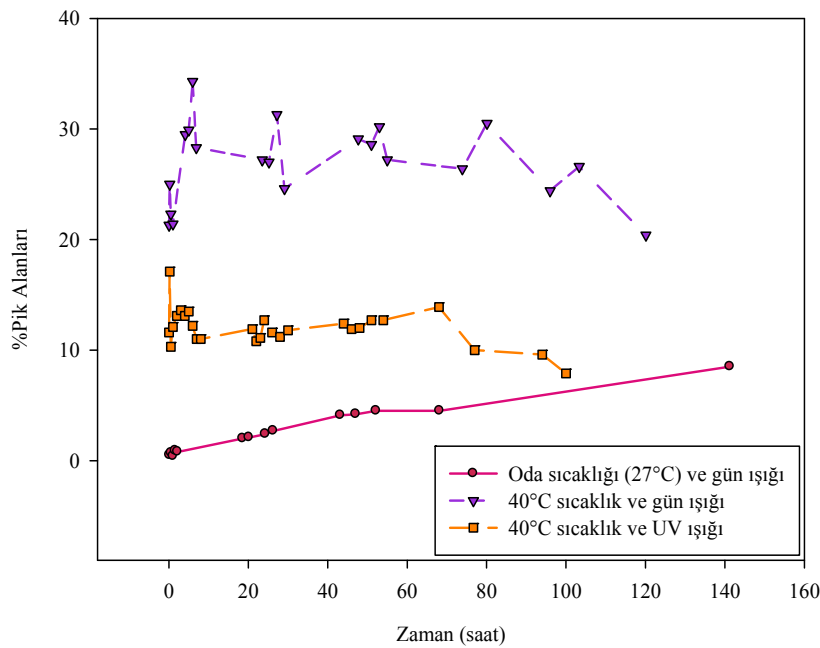
Substrat olarak TKF kullanıldığında, chA4 katalizörü oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, reaksiyonun başlangıcından 52,2 saat geçtikten sonra maksimum TKF dönüşümü elde edilmiştir ve ürün verimi %2,0'dir. 40°C sıcaklık ve gün ışığında, reaksiyonun başlangıcından 1,0 saat geçtikten sonra maksimum TKF dönüşümü elde edilmiştir ve ürün verimi %10,2'dir. 40°C sıcaklık ve UV ışığında, reaksiyonun başlangıcından 0,3 saat (15 dk) geçtikten sonra maksimum TKF dönüşümü elde edilmiştir ve ürün verimi %2,9'dur. Bu sonuçlara göre, 5,10,20-tris(4-metil benzon) klorin A-magnezyum (chA4) katalizörünün en etkin çalıştığı reaksiyon ortamının 40°C sıcaklık ve gün ışığı ortamı olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3.5, 3.11, 3.17 ve Şekil 4.9).

Substrat olarak TMF kullanıldığında, chA4 katalizörü oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, reaksiyonun başlangıcından 141,3 saat geçtikten sonra maksimum TMF dönüşümü elde edilmiştir ve ürün verimi %8,5'dir. 40°C sıcaklık

ve gün ışığında, reaksiyonun başlangıcından 6,0 saat geçtikten sonra maksimum TMF dönüşümü elde edilmiştir ve ürün verimi %34,3'dür. 40°C sıcaklık ve UV ışığında, reaksiyonun başlangıcından 0,2 saat (12 dk) geçtikten sonra maksimum TMF dönüşümü elde edilmiştir ve ürün verimi %17,1'dir. Bu sonuçlara göre, 5,10,20-tris(4-metil benzon) klorin A-magnezyum (chA4) katalizörünün en etkin çalıştığı reaksiyon ortamının 40°C sıcaklık ve UV ışığı ortamı olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3.23, 3.29, 3.35 ve Şekil 4.10).



Şekil 4.9. 5,10,20-tris(4-metil benzon) klorin A-magnezyum (chA4) katalizörü ile katalizlenmiş TKF'nin okzon ile oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı



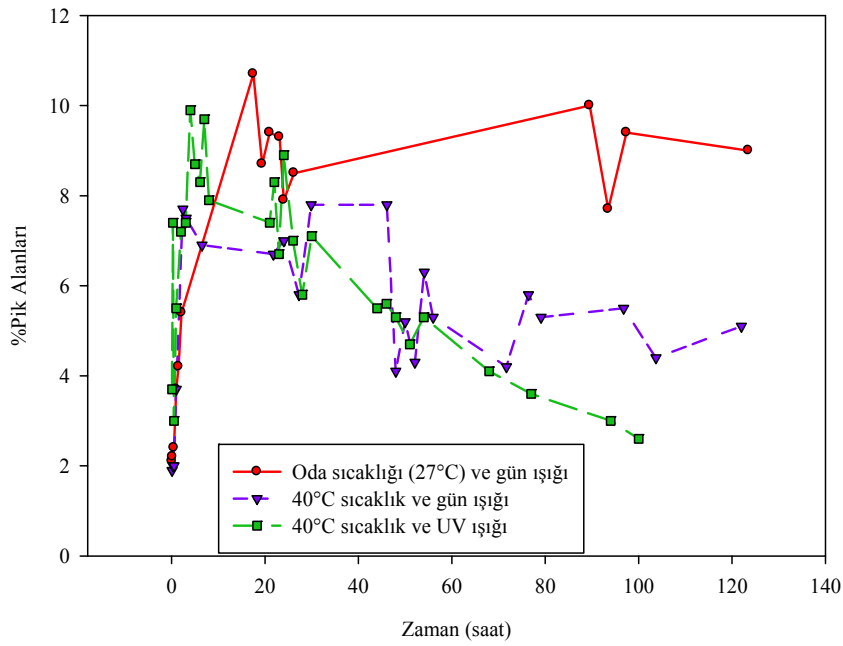
Şekil 4.10. 5,10,20-tris(4-metil benzon) klorin A-magnezyum (chA4) katalizörü ile katalizlenmiş TMF'nin okzon ile oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı

4.2.6. Klorin A-mangan (chA5) Katalizörü ile Farklı Ortamlardaki Oksidasyon Reaksiyonları

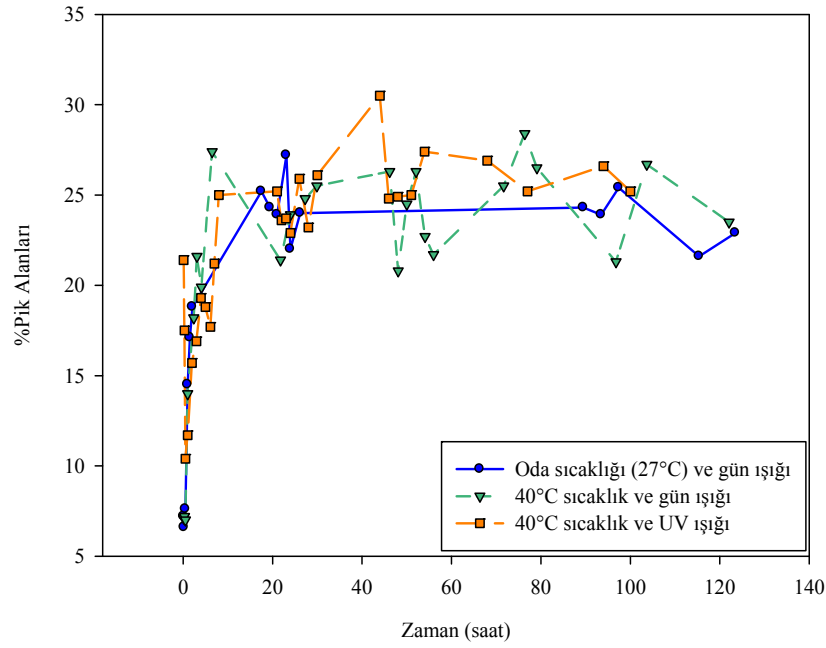
Substrat olarak TKF kullanıldığında, chA5 katalizörü oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, reaksiyonun başlangıcından 17,5 saat geçtikten sonra maksimum TKF dönüşümü elde edilmiştir ve ürün verimi %10,7'dir. 40°C sıcaklık ve gün ışığında, reaksiyonun başlangıcından 2,4 saat geçtikten sonra maksimum TKF dönüşümü elde edilmiştir ve ürün verimi %7,7'dir. 40°C sıcaklık ve UV ışığında, reaksiyonun başlangıcından 4,0 saat geçtikten sonra maksimum TKF dönüşümü elde edilmiştir ve ürün verimi %9,9'dur. Bu sonuçlara göre, klorin A-mangan (chA5) katalizörünün en etkin çalıştığı reaksiyon ortamının 40°C sıcaklık ve gün ışığı ortamı olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3.6, 3.12, 3.18 ve Şekil 4.11).

Substrat olarak TMF kullanıldığında, chA5 katalizörü oda sıcaklığında (27°C) ve gün ışığında, reaksiyonun başlangıcından 23,1 saat geçtikten sonra maksimum TMF dönüşümü elde edilmiştir ve ürün verimi %27,2'dir. 40°C

sıcaklık ve gün ışığında, reaksiyonun başlangıcından 6,5 saat geçtikten sonra maksimum TMF dönüşümü elde edilmiştir ve ürün verimi %27,4'dür. 40°C sıcaklık ve UV ışığında, reaksiyonun başlangıcından 44,0 saat geçtikten sonra maksimum TMF dönüşümü elde edilmiştir ve ürün verimi %30,5'dir. Bu sonuçlara göre, klorin A-mangan (chA5) katalizörünün en etkin çalıştığı reaksiyon ortamının 40°C sıcaklık ve gün ışığı ortamı olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3.24, 3.30, 3.36 ve Şekil 4.12).



Şekil 4.11. Klorin A-mangan (chA5) katalizörü ile katalizlenmiş TKF'nin okzon ile oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı



Şekil 4.12. Klorin A-mangan (chA5) katalizörü ile katalizlenmiş TMF'nin okzon ile oksidasyonunda oluşan ürünlerin toplam verimine ait yüzde pik alanlarının zamana bağlılığı

Deneysel çalışmalar sonucunda, 5,10,20-tris(nikotinik asit) klorin A-mangan (chA1) katalizörünün hem TKF hem de TMF substratları varlığında, sıcaklık artışından ve UV ışığından pek fazla etkilenmediği, zamanla ürün veriminin arttığı belirlenmiştir. Bu durumda, chA1 katalizörünün kararlılığının sıcaklıktan ve UV ışığından fazla etkilenmediği söylenebilir. Klorin B-mangan (chB1) katalizörünün, hem TKF hem de TMF substratları varlığında ürün veriminin sıcaklık artışından fazla etkilenmediği, ürün verimi hemen hemen aynı olduğu belirlenmiştir. UV ışığı varlığında oda sıcaklığına göre ürün veriminde artış görüldüğü, ancak, 40°C ve gün ışığı ortamına göre daha az ürün verimi elde edildiği belirlenmiştir. Bu durumda, chB1 katalizörünün kararlılığının UV ışığından etkilendiğini, sıcaklığın ise etkili olmadığı görülmektedir. Klorofil A (chA2) katalizörünün, TKF substratı varlığında, sıcaklık artışından çok fazla etkilenmediği, ancak UV ışığından çok fazla etkilendiği, hatta 3,0 saat sonunda ortamda hiçbir ürün oluşumunun gerçekleşmediği belirlenmiştir. TMF substratı kullanıldığında ise, ürün veriminin sıcaklık artışından ve UV ışığından, TKF substratı varlığına göre biraz daha az etkilendiği görülmektedir. Bu durumda,

chA2 katalizörünün kararlılığının özellikle TKF substratı kullanıldığında, UV ışığından etkilendiğini ve kararlılığının azaldığını söylenebilir. 5,10,20-tris(guanin) klorin A-mangan (chA3) katalizörünün, TKF substratı varlığında, sıcaklık artışından çok fazla etkilenmediği, ürün veriminin reaksiyonun ilk dakikalarında biraz arttığı, onun dışında hemen hemen aynı olduğu belirlenmiştir. UV ışığı varlığında da ürün verimi pek fazla değişmemiştir, ancak, ürün veriminde zamanla düzenli bir azalma olduğu gözlenmiştir. TMF substratı kullanıldığında ise, ürün veriminin sıcaklık artışından biraz etkilendiği ve ürün veriminin biraz arttığı gözlemlenmiştir. Ancak, UV ışığı varlığında ürün verimi olumsuz yönde etkilenmiş ve 40°C sıcaklıkta elde edilen ürün veriminde daha az verim elde edilmiştir ve bu ortamda elde edilen verim, oda sıcaklığını ortamında elde edilen verimle neredeyse aynıdır. Bu durumda, chA3 katalizörünün kararlılığının UV ışığından etkilendiğini, sıcaklığın ise etkili olmadığı söylenebilir. 5,10,20-tris(4-metil benzon) klorin A-magnezyum (chA4) katalizörünün, TKF ve TMF substratları varlığında, sıcaklık artışı ile ürün veriminde belirgin bir artış olduğu belirlenmiştir. Ancak, TKF substratı, UV ışığı varlığında ürün verimi olumsuz yönde etkilenmiş ve 40°C sıcaklıkta elde edilen ürün veriminden daha az verim elde edilmiştir ve bu ortamda elde edilen verim, oda sıcaklığını ortamında elde edilen verimle neredeyse aynıdır. TMF substratı varlığında, UV ışığı ortamında, ürün verimi olumlu yönde etkilenmiş ve oda sıcaklığına göre daha fazla ürün verimi elde edilmiştir. Ancak, UV ışığı ortamında elde edilen bu verim, 40°C sıcaklıkta elde edilen ürün verimine göre daha düşüktür. Bu durumda, chA4 katalizörünün kararlılığının sıcaklık artışı ve UV ışığı varlığında arttığı, sıcaklığın bu katalizörün kararlılığına etkisi olmadığı söylenebilir. Klorin A-mangan (chA5) katalizörünün, TKF substratı varlığında, sıcaklık artışı ve UV ışığından olumsuz yönde etkilenmiş ve elde edilen ürün verimi biraz azalmıştır. TMF substratı kullanıldığında ise, ürün veriminin sıcaklık artışından etkilenmediği ve ürün veriminin hemen hemen aynı olduğu belirlenmiştir. UV ışığı varlığında ise, ürün verimi biraz artmış ve oda sıcaklığında ve 40°C sıcaklıkta elde edilen ürün verimine göre biraz daha fazla ürün verimi elde edilmiştir. Bu durumda, chA5 katalizörünün kararlılığının UV

ışığı varlığında azaldığı, sıcaklığın bu katalizörün kararlılığını biraz azalttığını söylenebilir.

Deneyisel çalışmalar sonucunda, klorin A-mangan (chA5) ve klorin B-mangan (chB1) katalizörlerinin incelendiğinde, tüm ortam koşullarında chB1'e göre daha fazla ürün verimi elde edildiğinden, chA5'in, chB1'e göre daha etkin bir katalizör olduğu sonucuna varılmıştır.

Klorin A-mangan (chA5) ve klorofil A (chA2) katalizörlerinin etkinlikleri karşılaştırıldığında ise, tüm ortam koşullarında chA2'ye göre daha fazla ürün verimi elde edildiğinden, chA5'in, chA2'ye göre daha etkin bir katalizör olduğu sonucuna varılmıştır.

5,10,20-tris(nikotinik asit) klorin A-mangan (chA1) ve 5,10,20-tris(guanin) klorin A-mangan (chA3) katalizörlerinin etkinlikleri karşılaştırıldığında ise, tüm ortam koşullarında chA3'e göre daha fazla ürün verimi elde edildiğinden, chA1'in, chA3'e göre daha etkin bir katalizör olduğu sonucuna varılmıştır.

5,10,20-tris(nikotinik asit) klorin A-mangan (chA1) ve 5,10,20-tris(4-metil benzon) klorin A-magnezyum (chA4) katalizörlerinin etkinlikleri karşılaştırıldığında ise, tüm ortam koşullarında chA4'e göre daha fazla ürün verimi elde edildiğinden, chA1'in, chA4'e göre daha etkin bir katalizör olduğu sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak, tüm ortam koşulları karşılaştırıldığında, en fazla verim elde edilmesini sağlayan ve en kararlı katalizörün 5,10,20-tris(nikotinik asit) klorin A-mangan (chA1) katalizörü olduğu belirlenmiştir.

Yapılan deneyler sonunda, 2,4,6-triklorofenol (TKF) ve 2,3,6-trimetilfenol (TMF) bileşiklerinin oksidasyonunun düşük olduğu, oluşan ara ürün ile kenetlenme reaksiyonları verdikleri sonucuna varılmıştır. Daha kolay ve ucuz katalizör sentezi sanayi için oldukça önemlidir. Yapılacak buna benzer laboratuvar ölçekli çalışmaların endüstriyel uygulamalara geçilmesinde önemli katkısı olacağı düşünülmektedir. Yaptığımız çalışmada doğal ortamdan çevreyi kirletmeden daha kolay ve daha ucuz ekstre edilen klorofil türevlerinin laboratuvar ortamında fazla kimyasal işleme gerek kalmadan hazırlanmasıyla,

daha polar ortam ve oksidant olarak H_2O_2 denenmesi durumunda, oksidasyon ürünleri elde edilebilir.

İlerleyen çalışmalarda, farklı ışık şiddetine sahip lambaların kullanılması, sıcaklık, çözücü ortamı, substrat, katalizör ve oksidant miktarları gibi sisteme etki eden farklı parametrelerin incelenmesiyle, daha iyi oksidasyon koşullarının oluşturulabileceğini düşünmekteyiz.

Bununla birlikte, daha farklı modifiye katalizörlerin hazırlanması ve bu katalizörlerin oksidasyon reaksiyonlarındaki etkinliklerinin incelenmesiyle daha iyi sonuçlar elde edilebileceği düşünülmektedir. Ayrıca, bu çalışmalara benzer laboratuvar ölçekli çalışmaların endüstriyel uygulamalara geçilmesinde önemli katkısı olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- 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.
- Akpınar, D. (1998), *Endüstriyel Atık Sulardaki Fenol ve Ağır Metal İyon Karışımlarının Adsorpsiyon/Biyosorpsiyonunun Karşılaştırmalı İncelenmesi*, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Anonim (2010), *YTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Kimyası 2 Laboratuvarı* Föyü. http://www.cem.yildiz.edu.tr/5-belgeler/ders_notlari/0412022-CK2/ck2-df10.pdf.
- Atkins, P.W. ve Shriver, D.F. (1999), *Inorganic Chemistry*, Third Edition, Oxford University Press, New York, p 485-508.
- Bartholomew, C.H. ve Farrauto, R.J. (2005), *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, Second Edition, Wiley, John & Sons Hoboken, NJ, p.561-627.
- Berber, H. ve Yurdakal, S. (2006), "Klorin A ve B Türevlerinin Farklı pH'larda H₂O₂, *t*-BuOOH ve NaOCl Oksidantlarına Karşı Yapısal Kararlılığı," *Çankaya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Journal of Arts and Sciences*, **6**, 1-19.
- Chaliha, S. ve Bhattacharyya, K.G. (2008), "Catalytic wet oxidation of 2-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol in water with Mn(II)-MCM41," *Chem. Eng. J.*, **139**, 575-588.
- Chu, W., Chan, K.H., Kwan, C.Y. ve Lee, C.K. (2004), "The system design of UV-assisted catalytic oxidation process-degradation of 2,4-D," *Chemosphere*, **57**, 171-178.
- Çatalkaya, E.Ç., Bali, U. ve Şengül, F. (2004), "Fenolün Fotokimyasal Yöntemlerle Parçalanması ve Mineralizasyonu," *Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi*, Cilt: **14**, Sayı: 3, 31-41.

- Çimen, Y. (2007), *Fenol Türü Bazı Bileşiklerin Homojen ve Heterojen Kobalt, Demir- ve Bakır-Ftalosiyanın Tetrasülfonat Katalizörleri İçeren Ortamlardaki Oksidasyonu*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Çimen, Y. ve Türk, H. (2008), "Oxidation of 2,3,6-trimethylphenol with potassium peroxymonosulfate catalyzed by iron and cobalt phthalocyanine tetrasulfonates in a methanol–water mixture," *Appl. Catal., A*, **340**, 52-58.
- Demirci, F., Berber, H. ve İşcan, G. (2008), *Biyokatalizörler Yardımıyla p-Simen'den Timokinon ve Benzeri Biyoaktif Metabolitlerin Üretimi*, Temel Bilimler Araştırma Grubu (TBAG), Tübitak Proje No: 106T117, Eskişehir.
- Erdemir, S. (2007), *Schiff Bazı ve Polimerlerinin Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi Karakterizasyonu ve Oksidasyon Katalizörü Olarak Etkilerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Erdik, E. (1993), *Temel Üniversite Kimyası*, Cilt I. Gazi Büro yayını, Ankara, s 352.
- Feiters, M.C., Rowan, A.E. ve Nolte, R.J.M. (2000), "From simple to supramolecular cytochrome P450 mimics," *Chem. Soc. Rev.*, **29**, 375-384.
- Fukushima, M., Shigematsu, S. ve Nagao, S. (2009), "Oxidative degradation of 2,4,6-trichlorophenol and pentachlorophenol in contaminated soil suspensions using a supramolecular catalyst of 5,10,15,20-tetrakis(*p*-hydroxyphenyl) porphine-iron(III) bound to humic acid via formaldehyde polycondensation," *J. Environ. Sci. Health., Part A*, **44**, 1088-1097.
- Gürel, Z. (2001), *Katalizörlerin Hazırlanması ve Endüstrideki Kullanışları*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Hagen, J. (1999), *Industrial Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim.

- Hamlin, J.D., Phillips, D.A.S. ve Whiting, A. (1999), "UV/Visible Spectroscopic Studies of the Effects of Common Salt and Urea upon Reactive Dye Solutions," *Dyes Pigm*, **41**, 137-142.
- Helaja, J., Montforts, F.P., Kilpeläinen, I. ve Hynninen, P.H. (1999), "NH Tautomerism in the Dimethyl Ester of Bonellin, a Natural Chlorin," *J. Org. Chem.*, **64**, 432-437.
- Helaja, J., Stapelbroek-Möllmann, M., Kilpeläinen, I. ve Hynninen, P.H. (2000), "NH Tautomerism in the Natural Chlorin Derivatives," *J. Org. Chem.*, **65**, 3700-3707.
- Hemmert, C., Renz, M. ve Meunier, B. (1999), "Oxidative degradation of chlorinated phenols catalyzed by a non-heme iron(III) complex," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **137**, 205-212.
- İşçi, Ü., Gürek, A.G., Ahsen, V. ve Sorokin, A.B. (2009), "Preparation of iron phthalocyanine complex bearing four tetraazamacrocycles as a precursor for oxidation catalyst with two catalytic sites," *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **13**, 747-752.
- Koç, S.N. (1997), *Bakır/Zirkonyum Oksit Esaslı Katalizörlerin Hazırlanması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Koltuksuz, G. (2002), *Removal of Hydrocarbons from wastewaters*, Yüksek lisans tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Kondo, M., Mitsui, T., Ito, S., Kondo, Y., Ishigure, S., Dewa, T., Yamashita, K., Nakamura, J., Oura, R. ve Nango, M. (2007), "Efficient peroxide decoloration of azo dye catalyzed by polyethylene glycol-linked manganese chlorin derivative," *J. Colloid Interface Sci.*, **310**, 686-689.
- Legrini, O., Oliveros, E. ve Braun, A.M. (1993), "Photochemical processes for water treatment," *Chem Rev.*, **93**, 671-698.
- Lide, D.R. (2005), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Internet version. (<http://hbcnpnetbase.com>), CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
- Liou, M.J., Lu, M.C. ve Chen, J.N. (2004), "Oxidation of TNT by photo-Fenton process," *Chemosphere*, **57**, 1107-1114.

- M.d'A., A., Gonsalves, R. ve Serra, A.C. (2000), "Metalloporphyrin catalytic oxidations of hydrocarbons by H_2O_2 ," *J. Porphyrines Phthalocyanines*, **4** (6), 598-604.
- Malliou, E., Malamis, M. ve Sakellarides, P.O. (1992), "Lead and cadmium removal by ion exchange," *Water Sci. Technol.*, **25**, 133-138.
- Merta, J. ve Stenius, P. (1999), "Interactions between cationic starch and mixed anionic surfactants," *Colloids Surf. A*, **149**, 367-377.
- Meshko, V., Markovska, L., Mincheva, M. ve Rodrigues A.E. (2001), "Adsorption of Basic Dyes on Granular Activated Carbon and Natural Zeolite," *Water Res.*, **35** (14), 3357-3366,.
- Meunier, B. (1992), "Metalloporphyrins as versatile catalysts for oxidation reactions and oxidative dna cleavage," *J. Am. Chem. Soc., Chem. Rev.*, **92**, 1411-1456.
- Meunier, B. ve Sorokin, A. (1997), "Oxidation of pollutants catalyzed by metallophthalocyanines," *Acc. Chem. Res.*, **30**, 470-476.
- Mortimer, R.G. (2004), *Fizikokimya*, Cilt II, Çeviri Editörleri: Prof. Dr. Oya Şanlı, Prof. Dr. Halil İbrahim Ünal, Palme Yayıncılık, Ankara.
- Naumczyk, J., Szyprkiewicz, L. ve Zilio-Grandi, F. (1996), "Electrochemical Treatment of Textile Wastewaters," *Water Sci. Technol.*, **34**(11), 17-24.
- Nogueira, R.F.P., Trovó, A.G. ve Modé, D.F. (2002), "Solar photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol using an enhanced photo-Fenton process," *Chemosphere*, **48**, 385-391.
- Nymon, E.S. ve Hynninen, P.H. (2004), "Research advances in the use of tetrapyrrolic photosensitizers for photodynamic therapy," *J. Photochem. Photobiol., B*, **73**, 1-28.
- Onur, M. (2007), *Demir (Fe^{3+}) İyonu İle Modifiye Edilmiş Zeolit Katalizi Eşliğinde Pestisit Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Özkar, S. ve Tunalı, N.K. (1993), *Anorganik Kimya*, 7. Baskı, Gazi Yayın Evi, s. 442-443, Ankara.
- Patai, S. (Ed.) (1966), *The Chemistry of the Carbonyl Group*, Wiley, London, United Kingdom.

- 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.
- Rodgers, J.D., Jedral, W. ve Bunce, N.I. (1999), Electrochemical oxidation of chlorinated phenols" *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1453-1457.
- Sağlam, Ç.Ş. (2008), *Boyar Madde İçeren Atık Suların Arıtımında Farklı Fotokatalitik Oksidasyon Parametrelerinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Sezgin, İ.V. (2006), *Lignin için Model Bir Bileşik Olan 3,4-Dimetoksibenzil Alkolün Demir Porfirin Katalizörlüğünde Oksidasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Ağustos.
- Shaul, G.M., Holdsworth, T.J., Dempsey, C.R. ve Dostall, K.A. (1991), "Fate of Water Soluble Azo Dyes in the Activated Sludge Process," *Chemosphere*, **22**, 107-119.
- Slokar, Y.M., ve Marechal, A.M.L. (1998), "Methods of Decoloration of Textile Wastewaters," *Dyes Pigm.*, **37** (4), 335-356.
- Sorokin, A., Suzzoni-Dezard, S., Poullain, D., Noël, J.P. ve Meunier, B. (1996), "CO₂ as the Ultimate Degradation Product in the H₂O₂ Oxidation of 2,4,6 Trichlorophenol Catalyzed by Iron Tetrasulfophthalocyanine," *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7410-7411.
- 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., 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.
- Toğrul, T., Şimşek, E.H. ve Karacan F. (2004), *Katalizörlü Ortamda Uv Işınlının Kömür Sıvılaşmasına Etkisi*, T.C. Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Kesin Raporu, Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Ankara.

- Uosaki, K., Kondo, T., Zhang, X.Q. ve Yanagida, M. (1997), “Very effcient visible-light-induced uphill electron transfer at a self-assembled monolayer with a porphyrin-ferrocene-thiol linked molecule,” *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8367-8368.
- Watts, R.J. (1996), *Hazardous Wastes, Sources, Pathways, Receptors*, Wiley, New York.
- Yener, J. ve Aksu, Z.(1999), “Adsorption of Phenols and Chlorophenols in Wastewaters on Activated Carbon and Dried Activated Sludge,” *Turk. J. Eng. Environ. Sci.*, **23**, 93-104.
- Yurdakal, S. (2003), *Klorofil a ve b ile Feofitin a ve b’nin Yapı Kararlılıklarının İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.